Univerza *v Ljubljani*
Fakulteta za *matematiko in fiziko*

Fizika kondenzirane snovi

Razcep p-orbital v ortorombskem kristalu v zunanjem magnetnem polju

---

Avtor:
Matevž Golob
Vpisna št.: 28162002

Asistent:
dr. Tomaž Rejec,

19. december 2016

1 Uvod; p-orbitale

Pri tej vaji bomo obravnavali p-orbitale. Le te lahko zapišemo kot:

- $p_x = xf(r)$,
- $p_y = yf(r)$,
- $p_z = zf(r)$,

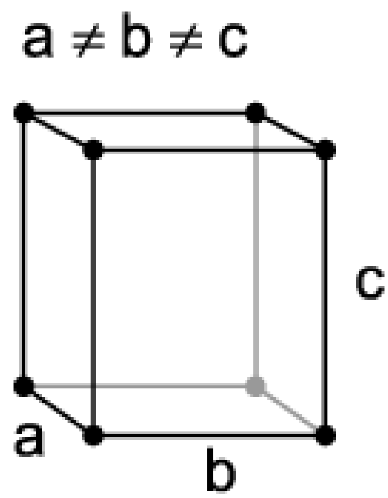
oziroma:

- $|p_x >= \frac{|1-1>-|11>}{\sqrt{2}}$,
- $|p_x >= i\frac{|1-1>+|11>}{\sqrt{2}}$,
- $|p_z >= |10>$,

v bazi $|ll_z>$, to je v bazi lastnih funkcij za kvadrat in z-komponento tirne vrtilne količine. V prvem približku, bi vzeli hamiltonian izoliranega atoma $H = H_at$ in vse p-orbitale bi imele enako energijo. V resnici se stanja razcepijo. Prva preturbacija, ki jo bomo naredili je razcep v potencialu kristalnega polja.

2 Razcep v kristalnem polju

Obravnavamo atom v ortorombskem kristalu.



Slika 1: Ortorombski kristal: osnovna celica je kvader s stranicami $a \neq b \neq c$

Ker je atom v kristalu čuti dodaten potencial $V(\vec{r})$. Ta potencial lahko okoli mesta, kjer se nahaja naš atom razvijemo v Taylorjevo vrsto. Najlaže je, če ga postavimo kar v izhodišče. Ker so vsi ostali atomi v kristalu enaki in so vzdolž osi koordinatnega sistema postavljeni simetrično okoli izhodišča so tam vsi prvi krajevni odvodi kristalnega polja enaki 0. Prvi neničelni členi razvoja bodo torej kvadratni. Potencial v okolici izhodišča ima torej obliko:

$$V(\vec{r}) = Ax^2 + By^2 + Cz^2. \tag{1}$$

V vsaki točki mora veljati Laplacejeva enačba. Parametri A, B in C torej niso neodvisni. Velja:

$$\nabla^2 V = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{1}{2}(A + B + C) = 0 \tag{2}$$
$$C = -(A + B) \tag{3}$$

Potencial kristalnega polja v okolici izhodišča je:

$$V(\vec{r}) = Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2, \tag{4}$$

Hamiltonian z vključenim kristalnim poljem pa je

$$H = H_{at} + V(\vec{r}) \tag{5}$$

Potencial $V(\vec{r})$ je soda funkcija v koordinatah x, y, z, poleg tega pa vemo: $p_x \propto x, p_y \propto y$ in $p_z \propto z$. Iz tega sklepamo, da so vsi izvendiagonalni matrični elementi potenciala enaki 0. Recimo:

$$< p_x|V(\vec{r})|p_y >= \int\int\int dxdydz(Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2)xyf^2(r) = 0, \tag{6}$$

ker imamo v koordinati x integral lihe funkcije po celem prostoru. Diagonalni elementi so:

$$\begin{aligned} < p_x|V(\vec{r})|p_x > &= \int\int\int(Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2)x^2 f^2(r)dxdydz \\ &= \int\int\int(Ax^4 + Bx^2y^2 - Ax^2z^2 - Bx^2z^2)f^2(r)dxdydz \\ &= AI_1 + BI_2 - AI_2 - BI_2 \\ &= A(I_1 - I_2), \end{aligned} \tag{7}$$

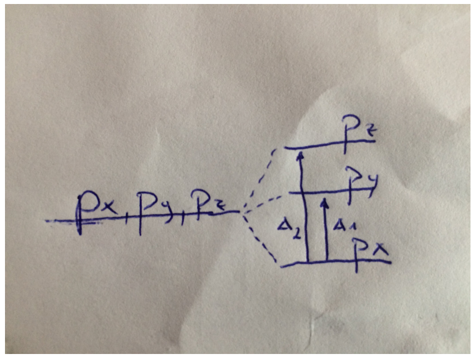
kjer smo kot I_1 in I_2 zapisali integrala

$$\begin{aligned} I_1 &= \int\int\int f^2(r)x^4 dxdydz, \\ I_2 &= \int\int\int f^2(r)x^2y^2 dxdydz = \int\int\int f^2(r)x^2z^2 dxdydz. \end{aligned} \tag{8}$$

Na enak način dobimo preostala diagonalna elementa:

$$\begin{aligned} &< p_y|V(\vec{r})|p_y >= B(I_1 + I_2) \\ &< p_z|V(\vec{r})|p_z >= (A + B)(I_1 + I_2) \end{aligned} \tag{9}$$

Vidimo, da se v ortorombskem kristalu energije orbital p_x, p_y in p_z razcepijo. V nadaljevanju bomo predpostavili, da so A, B, I_1 in I_2 taki, da ima orbitala p_x najnižjo energijo, kot kaže spodnja slika.



Slika 2: Razcep p-orbital v kristalnem polju

Energijsko razliko med p_x in p_y označimo z Δ_1, med p_x in p_z pa z Δ_2.

3 Sklopitev spinske in tirne vrtilne količine

Vsako stanje je še vedno dvakrat degenerirano zaradi spina in se v zunanjem magnetnem polju razcepi. Najprej pa moramo upoštevati še preturbacijo zaradi sklopitve tirne in spinske vrtilne količine. Ta nam da dodatek k našemu Hamiltonianu:

$$H = H_{at} + V(\vec{r}) + \lambda\vec{L}\vec{S} \tag{10}$$

Računamo preturbacijo za $|p_x \uparrow>$ in $|p_x \downarrow>$. Če bi izračunali matrične elemente sklopitve tir-spin za ti dve stanji, bi videli, da so vsi enaki 0. Zato moramo računati višji red preturbacije. Računamo z naslednjo enačbo iz teorije preturbacije:

$$|n >= |n^0 > + \sum_{m\neq n} \frac{< m^0|\lambda\vec{L}\vec{S}|n^0 >}{E_n^0 - E_m^0}|m^0 > . \tag{11}$$

Pomagali si bomo z znano zvezo iz kvantne mehanike

$$\vec{L}\vec{S} = \frac{1}{2}(L_- S_+ + L_+ S_-) + L_z S_z. \tag{12}$$

Spomnimo se še kako delujeta L_+ in L_-:

$$L_+|lm > = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}|lm+1 > \tag{13}$$

$$L_-|lm > = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m-1)}|lm-1 > \tag{14}$$

Sedaj lahko izračunamo:

$$\begin{aligned}\vec{L}\vec{S}|p_x \uparrow> &= (\frac{1}{2}(L_- S_+ + L_+ S_-) + L_z S_z)\frac{|1-1> - |11>}{\sqrt{2}}|\uparrow> \\ &= \frac{1}{2}\frac{\sqrt{2}|10>}{\sqrt{2}}|\downarrow> \hbar^2 + \frac{-\hbar|1-1> - \hbar|11>}{\sqrt{2}}\frac{\hbar}{2}|\uparrow> \\ &= \frac{\hbar^2}{2}|p_z \downarrow> - \frac{\hbar^2}{2i}|p_y \uparrow>,\end{aligned} \tag{15}$$

$$
\begin{aligned}
\vec{L}\vec{S}|p_x \downarrow> &= (\frac{1}{2}(L_-S_+ + L_+S_-) + L_zS_z)\frac{|1-1> -|11>}{\sqrt{2}}|\downarrow> \\
&= \frac{1}{2}\frac{-\sqrt{2}|10>}{\sqrt{2}}|\downarrow> \hbar^2 + \frac{\hbar|1-1> +\hbar|11>}{\sqrt{2}}\frac{\hbar}{2}|\uparrow> \\
&= -\frac{\hbar^2}{2}|p_z \uparrow> + \frac{\hbar^2}{2i}|p_y \downarrow> .
\end{aligned}
\tag{16}
$$

Vstavimo v enačbo za preturbacijo in dobimo:

$$
\begin{aligned}
|p_x \uparrow>' &= |p_x \uparrow> + \frac{< p_y \uparrow |\lambda\vec{L}\vec{S}|p_x \uparrow>}{-\Delta_1}|p_y \uparrow> + \frac{< p_z \downarrow |\lambda\vec{L}\vec{S}|p_x \uparrow>}{-\Delta_2}|p_z \downarrow> \\
&= |p_x \uparrow> + \frac{\hbar^2\lambda}{2\Delta_1}|p_y \uparrow> - \frac{\hbar^2\lambda}{2i\Delta_2}|p_z \downarrow> .
\end{aligned}
\tag{17}
$$

$$
\begin{aligned}
|p_x \downarrow>' &= |p_x \downarrow> + \frac{< p_z \uparrow |\lambda\vec{L}\vec{S}|p_x \downarrow>}{-\Delta_2}|p_z \uparrow> + \frac{< p_y \downarrow |\lambda\vec{L}\vec{S}|p_x \downarrow>}{-\Delta_1}|p_y \downarrow> \\
&= |p_x \downarrow> + \frac{\hbar^2\lambda}{2\Delta_2}|p_z \uparrow> - \frac{\hbar^2\lambda}{2i\Delta_1}|p_y \downarrow> .
\end{aligned}
\tag{18}
$$

Izvendiagonalna elementa dobljenih preturbiranih stanj sta enaka 0, diagonalna pa sta oba enaka. Preturbacija zaradi sklopitve spin-tir nam tako da rahlo preturbirana stanja, razcepa energije pa ne dobimo.

4 Zunanje magnetno polje v smeri osi z

Vključimo zunanje magnetno polje v smeri z; $\vec{B} = B_0\hat{e_z}$. Dodatek k Hamiltonki je:

$$
-\vec{\mu}\vec{B} = \frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})\vec{B} = \frac{\mu_B B_0}{\hbar}(L_z + 2S_z) \tag{19}
$$

Poračunati moramo diagonalna matrična elementa za $|p_x \uparrow>'$ in $|p_x \downarrow>'$. Izvendiagonalna sta enaka 0.

$$
' < p_x \uparrow |\frac{\mu_B B_0}{\hbar}(L_z + 2S_z)|p_x \uparrow>' = \frac{\mu_B B_0}{\hbar}[' < p_x \uparrow |L_z|p_x \uparrow>' + 2' < p_x \uparrow |S_z|p_x \uparrow>'] \tag{20}
$$

Pri tem si pomagamo z znanimi izrazi:

$$
\begin{aligned}
&L_z|p_x> = L_z\frac{|1-1> - |11>}{\sqrt{2}} = \frac{-\hbar|1-1> - \hbar|11>}{\sqrt{2}} = -i\hbar|p_y> \\
&L_z|p_y> = L_z i\frac{|11> + |1-1>}{\sqrt{2}} = i\frac{\hbar|11> - \hbar|1-1>}{\sqrt{2}} = -i\hbar|p_x> \\
&L_z|p_z> = L_z|10> = 0 \\
&<\uparrow|S_z|\uparrow> = <\uparrow|\frac{\hbar}{2}|\uparrow> = \frac{\hbar}{2} \\
&<\downarrow|S_z|\downarrow> = <\downarrow|-\frac{\hbar}{2}|\downarrow> = -\frac{\hbar}{2} \\
&<\uparrow|S_z|\downarrow> = <\downarrow|S_z|\uparrow> = 0
\end{aligned}
\tag{21}
$$

Torej:

$$
\begin{aligned}
{}'<p_x\uparrow|\frac{\mu_B B_0}{\hbar}(L_z+2S_z)|p_x\uparrow>' = \frac{\mu_B B_0}{\hbar}\Big[{}'<p_x\uparrow|\big(-i\hbar|p_y\uparrow> + \frac{\hbar^2\lambda}{2\Delta_1}(i\hbar|p_x\uparrow>) + 0\big) + \\
+ <p_x\uparrow|\frac{\hbar}{2}|p_x\uparrow> + <p_\uparrow|(\frac{\hbar^2\lambda}{2\Delta_1})^2\frac{\hbar}{2}|p_y\uparrow> + <p_z\downarrow|(\frac{\hbar^2\lambda}{2\Delta_1})^2\frac{\hbar}{2}|p_z\downarrow>\Big]
\end{aligned}
\tag{22}
$$

Iz keta (17) naredimo bra in vstavimo. Člena z λ^2 zanemarimo. Ostane nam:

$$
\begin{aligned}
{}'<p_x\uparrow|\frac{\mu_B B_0}{\hbar}(L_z+2S_z)|p_x\uparrow>' &= \mu_B B_0[-\frac{i\lambda\hbar^2}{2i\Delta_1} + \frac{\lambda\hbar^2}{2i\Delta_1}(-i) + 1] \\
&= \mu_B B_0[1 - \frac{\lambda\hbar^2}{\Delta_1}]
\end{aligned}
\tag{23}
$$

Matrični element za stanje s spinom $\downarrow$ dobimo po enakem postopku.

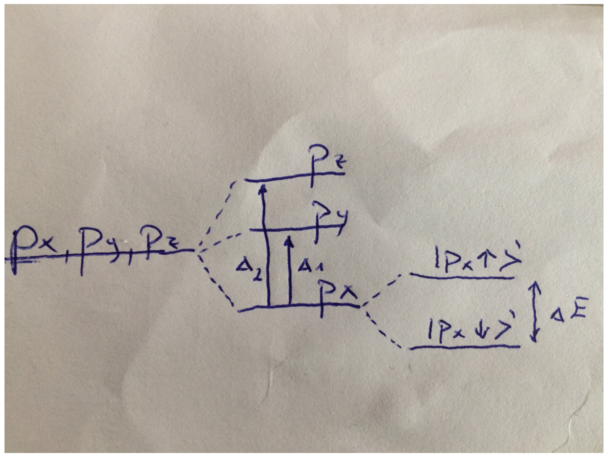
$$
{}'<p_x\downarrow|\frac{\mu_B B_0}{\hbar}(L_z+2S_z)|p_x\downarrow>' = \mu_B B_0(-[1-\frac{\lambda\hbar^2}{\Delta_1}])
\tag{24}
$$

Uvedemo spektroskopski faktor g kot

$$
g = 2[1-\frac{\lambda\hbar^2}{\Delta_1}].
\tag{25}
$$

V zunanjem magnetnem polju B_0 v z smeri v ortorombskem kristalu se spinski stanji p_x orbitale razcepita za ΔE:

$$
\Delta E = g\mu_B B_0
\tag{26}
$$



Slika 3: Razcep p-orbital v kristalnem polju in razcep p_x-orbital v zunanjem magnetnem polju.

Vidimo, da močnejša sklopitev spin tir pomeni manjšo energijsko razliko ΔE, večja energijska razlika med p_x in p_y pa večjo ΔE Na koncu bi še opozoril, da smo smer z definirali že v kristalu, zato je tu smer magnetnega polja zares pomembna.