Fizika kondenzirane snovi - domača naloga

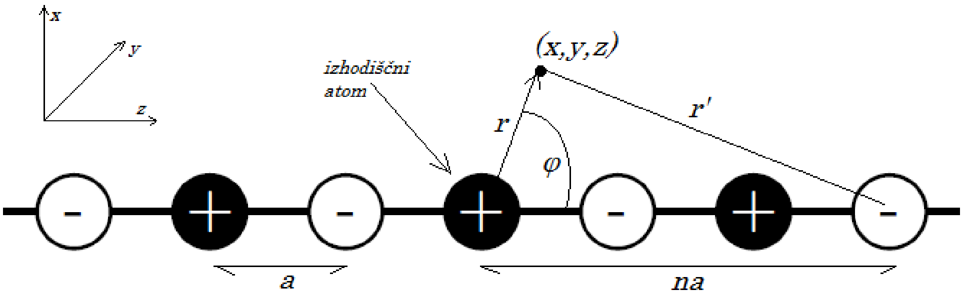
RAZCEP V KRISTALNEM POLJU

Avtor: Nika Šturm
Asistent: dr. Tomaž Rejec
Ljubljana, november 2016

Kazalo

1 NALOGA

Imamo $1D$ verigo ionov. Razdalja med sosednjima ionoma v verigi je a, naboji ionov pa alternirajo: $e_n = (-1)^n e_0$. Obravnavamo razcep orbital d na enem od ionov v kristalnem polju, ki ga ustvarijo ostali ioni v verigi.



Slika 1: Veriga ionov. Gledamo potencial v bližini izhodišča zaradi ionov v verigi (izhodiščni ion izvzamemo).

2 Krajevna odvisnost potenciala

Če imamo izoliran ion/atom so energije degenerirane; naš ion pa se nahaja v potencialu ostalih ionov, zato se energije d-orbital razcepijo.

Verigo usmerimo vzdolž osi z in takoj lahko opazimo, da sta smeri x in y ekvivalentni (simetrija problema). Gledamo en pozitiven ion in ga postavimo v izhodišče koordinatnega sistema.

Zanima nas krajevna odvisnost Coulombskega potenciala v točki (x, y, z), ki ga ustvarijo drugi ioni verige na izbrani ion blizu izhodišča (ostale ione pa obravnavamo kot točkaste):

$$V_n = \frac{e_n}{4\pi\epsilon_0 n a r'}. \tag{1}$$

Poglejmo geometrijo med izhodiščnim ionom in poljubnim drugim ionom v verigi. Z r označimo razdaljo od izhodišča, pa do točke (x, y, z) kjer gledamo potencial, z r' pa razdaljo od točke (x, y, z) pa do kateregakoli iona, ki ni izhodiščni. Razdalja med obravnavanima ionoma je na, n je pozitivno celo število. Iz skice vidimo da je:

$$\begin{gathered} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \\ \cos\phi = \frac{z}{r}. \end{gathered} \tag{2}$$

Za r' uporabimo cosinusni izrek in preoblikujemo:

$$r'^2 = r^2 + (na)^2 - 2rna\cos\phi = r^2 + (na)^2 - 2zna = x^2 + y^2 + (z - na)^2 \tag{3}$$

Ker moramo upoštevati ione na obe strani izhodišča,moramo r' zapisati za pozitivne in negativne z; zapišemo z znakom $\pm$ in preoblikujemo, da bomo lažje zapisali potencial:

$$r'_{\pm} = \sqrt{r^2 + (na)^2 \pm 2zna} = na\sqrt{1 \pm \frac{2z}{na} + (\frac{r}{na})^2} = na\sqrt{1 \pm (\frac{2z}{na} \pm (\frac{r}{na})^2)} \tag{4}$$

Zapišemo potencial (V_{desni} predstavlja prispeveh vseh ionov desno od izhodišča, V_{levi} pa levo od izhodišča):

$$V(x, y, z) = V_{desni} + V_{levi} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_n}{4\pi\epsilon_0 nar'_+} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_n}{4\pi\epsilon_0 nar'_-} \tag{5}$$

Ker gledamo potencial zelo blizu izhodišča, lahko naš račun poenostavimo; upoštevamo $r, z << na$ (kar za velike n zagotovo drži, morebitna napaka v začetnih členih pa ne pokvari kvalitativne slike) in razvijemo po Taylorju (razviti moramo do drugega člena, saj se linearni člen pokrajša). Uporabimo razvoj:

$$\frac{1}{\sqrt{1 \pm x}} \approx 1 \mp \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2. \tag{6}$$

Potencial je torej:

$$\begin{aligned} V(x, y, z) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na} \left(\left(\sqrt{1 + (\frac{2z}{na} + (\frac{r}{na})^2)} \right)^{-1} + \left(\sqrt{1 - (\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2)} \right)^{-1} \right) \\ &\approx \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na} \left(\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{2z}{na} + (\frac{r}{na})^2 \right) + \frac{3}{8}\left(\frac{2z}{na} + (\frac{r}{na})^2 \right)^2 \right] \right. \\ &\quad \left. + \left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2 \right) + \frac{3}{8}\left(\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2 \right)^2 \right] \right) = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na} \left[2 - (\frac{r}{na})^2 + \frac{6}{8}(\frac{2z}{na})^2 + \frac{6}{8}\left((\frac{r}{na})^2 \right)^2 \right]. \end{aligned} \tag{7}$$

Zadnji člen v našem razvitem potencialu je 4. reda, zato ga zanemarimo, mešani členi se odštejejo med sabo. Končno zapišemo naš potencial:

$$V(x, y, z) = 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na} + (3z^2 - r^2)\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 (na)^3}. \tag{8}$$

$V(x, y, z)$ je dodaten potencial, ki ga ustvari kristal. Označimo:

$$V(x, y, z) = C\alpha_m + \lambda(3z^2 - r^2). \tag{9}$$

V prvem členu prepoznamo madelungovo konstanto in je konstanten - orbiale se zgolj premaknejo (vse za enako vrednost) in ne povzroči razcepa. Drugi člen dodatnega potenciala pa ni odvisen samo od r (če bi bil odvisen samo od r, imamo še vedno sferno simetričen potencial in ne bi bilo razcepa), ampak tudi od z; to nam podre sferno simetrijo in dobimo razcep. Ker nas zanima samo razcep energij, bomo od tu naprej obravnavali samo ta člen in označimo:

$$\tilde{V}(x, y, z) = \lambda(3z^2 - r^2) = \lambda(2z^2 - x^2 - y^2). \tag{10}$$

Člen obravnavamo kot petrubacijsko motnjo; vidimo pa tudi, da je invarianten na vrtenje okoli osi z in na zrcaljenje preko ravnine xy.

3 Degeneracija orbital

Če je atom/ion izoliran je potencial sferno simetričen in imamo petkratno degeneracijo d orbital $(-2, -1, 0, 1, 2)$, ker pa nam dodatni potencial poruši simetrijo dobimo razcep. Spinski operator deluje v drugem prostoru kot naš potencial, zato se s tem tu ne ukvarjamo.

Zdaj pogledamo katere orbitale ostanejo degenerirane po razcepu v kristalnem polju, katere pa se res razcepijo. Če zamenjamo bazo, vemo da se lastne vrednosti ne spremenijo (smo v Hilbertovem prostoru in si lahko bazo izberemo); izberemo pač neko tako bazo, da bo v njej računanje lažje.

3.1 Zamenjava baze

Imamo d-orbitale, ki jih v bazi krogelnih funkcij $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ (spomni se obravnave Schrödingerjeve enačbe za vodikov atom) zapišemo kot:

$$|l\ l_z\rangle \in \Big\{ |2,2\rangle, |2,1\rangle, |2,0\rangle, |2,-1\rangle, |2,-2\rangle \Big\}, \tag{11}$$

to želimo prepisati v našo novo bazo (podobno kot za $|p_x\rangle$ orbitale). Nova baza je ortonormirana:

$$\begin{aligned}
|d_{xy}\rangle &= f(r)xy = \tfrac{i}{\sqrt{2}}\Big(|2,2\rangle - |2,-2\rangle \Big) \\
|d_{xz}\rangle &= f(r)xz = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\Big(|2,-1\rangle - |2,1\rangle \Big) \\
|d_{yz}\rangle &= f(r)yz = \tfrac{i}{\sqrt{2}}\Big(-|2,-1\rangle - |2,1\rangle \Big) \\
|d_{x^2-y^2}\rangle &= f(r)\tfrac{x^2-y^2}{2} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\Big(-|2,-2\rangle + |2,2\rangle \Big) \\
|d_{z^2}\rangle &= f(r)\tfrac{2z^2-x^2-y^2}{2\sqrt{3}} = |2,0\rangle
\end{aligned} \tag{12}$$

Obstaja transformacija med bazo sfernih harmonikov in bazo, ki je za naš račun primernejša, prednost nove baze je, da je realna in se račun poenostavi, saj izvendiagonalni elementi matrike odpadejo (to bazo je nekdo pač enkrat poračunal in je dobra za reševanje določenih problemov - to je stara kolokvijska naloga in imaš to bazo v navodilu podano; ne rabiš je pogruntati sam).

Začnemo z bazo sferičnih harmonikov - imaš sferike v krogelnih koordinatah, jih prepišeš v x, y, z koordinate, nato pa pobiraš skupaj, da dobiš željeno bazo glede na simetrijo problema; $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = g(r, \theta, \phi) = f(x, y, z)$. Če zapišemo enačbo za radialne fukcije:

$$R_{nl}(r) = A_{nl} r^l L_{nl}\Big(\frac{r}{nr_B}\Big) e^{-r/nr_B}, \tag{13}$$

kjer so L_{nl} polinomi in prvih nekaj sfernih harmonikov:

$$\begin{aligned}
Y_{00}(\theta, \phi) &= \sqrt{\tfrac{1}{4\pi}} \\
Y_{10}(\theta, \phi) &= \sqrt{\tfrac{3}{4\pi}} \cos\theta \\
Y_{20}(\theta, \phi) &= \sqrt{\tfrac{3}{4\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \\
Y_{1\pm1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\tfrac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi} \\
Y_{2\pm1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\tfrac{15}{8\pi}} \sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi} \\
Y_{2\pm2}(\theta, \phi) &= \sqrt{\tfrac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}
\end{aligned} \tag{14}$$

in uporabimo sferične koordinate:

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta, \end{aligned} \tag{15}$$

nam je jasno, da je ta račun dolgotrajen, zato ga tu ne bomo pisali, ampak bomo samo uporabili dano bazo.

3.2 Matrika elementov

Sestavimo matriko elementov v novi bazi (5×5 matrika):

$$\begin{pmatrix} \langle xy|V|xy\rangle & \langle xy|V|xz\rangle & \langle xy|V|yz\rangle & \langle xy|V|x^2-y^2\rangle & \langle xy|V|z^2\rangle \\ \langle xz|V|xy\rangle & \langle xz|V|xz\rangle & ... & ... & ... \\ \langle yz|V|xy\rangle & ... & & & ... \\ \langle x^2-y^2|V|xy\rangle & ... & & & ... \\ \langle z^2|V|xy\rangle & ... & ... & ... & \langle z^2|V|z^2\rangle \end{pmatrix} \tag{16}$$

Razcep energij dobimo tako, da diagonaliziramo matriko; lastne vrednosti so popravki energije (V je zgolj dodaten potencial zaradi motnje), ker smo rekli, da v naši novi bazi izvendiagonalni členi odpadejo, je matrika že diagonalna, vseeno pa preverimo, če to res drži. Spomnimo se še, da je $\tilde{V}(x,y,z) = \lambda(3z^2 - r^2)$. Tildo sem v matriki opustila, pri nadaljnem računanju pa bomo tudi opuščali konstante, saj želimo zgolj pokazati, da so integrali ničelni.

3.2.1 Izvendiagonalni členi

Pogledamo vsak člen posebej:

$$\langle xy|V|xz\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} xyf(r)\ \lambda(3z^2-r^2)\ xzf(r)\ dxdydz = 0, \tag{17}$$

saj y v r nastopa kot soda funkcija, v celem integralu pa je liha; integral lihe funkcije po celem prostoru pa je enak 0. Tudi ostali matrični elementi take oblike so ničelni:

$$\langle xy|V|yz\rangle = 0, \tag{18}$$

ta integral je enak prejšnemu, le x in y menjata vlogi (x in y enakvredni smeri, priviligirana je zgolj z smer).

Naslednji matrični element, ki ga pogledamo:

$$\begin{aligned} \langle xy|V|x^2-y^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} xyf(r)\ \lambda(3z^2-r^2)\ \frac{x^2-y^2}{2}f(r)\ dxdydz = \\ = ...\int_{-\infty}^{\infty} x^3dx\int_{-\infty}^{\infty} ydy - ...\int_{-\infty}^{\infty} xdx\int_{-\infty}^{\infty} y^3dy, \end{aligned} \tag{19}$$

spet nam pomaga argument o integriranju lihih funkcij, prav tako pri naslednjiem elementu:

$$\langle xy|\, V\, |z^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} xyf(r)\ \lambda(3z^2 - r^2)\ (3z^2 - r^2)f(r)\ dxdydz = \\ = ... \int xdx \int ydy = 0, \tag{20}$$

Za vse te štiri matrične elemente uporabili enak argument, ostane nam samo pe en, na prvi pogled problematičen člen:

$$\langle x^2 - y^2|\, V\, |z^2\rangle = \int\int\int (x^2 - y^2)f(r)\ \lambda(3z^2 - r^2)\ (3z^2 - r^2)f(r)\ dxdydz. \tag{21}$$

Če zamenjamo x in y, ki sta enakovredna, dobimo še en dodaten minus in tak integral je $I = -I = 0$ (pokazati pa se da tudi drugače; prevedeno na nove koordinate: $\langle uv|\, V\, |z^2\rangle$, pri čemer je $u = \frac{x+y}{\sqrt{2}}$ in $v = \frac{x-y}{\sqrt{2}}$ in uporabimo isti argument kot za zgornje štiri).

3.2.2 Diagonalni členi

Pokazali smo torej, da je matrika res diagonalna, lastni vektorji matrike so kar bazne funkcije:

$$\begin{pmatrix} \langle xy|\, V\, |xy\rangle & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle xz|\, V\, |xz\rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle yz|\, V\, |yz\rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle x^2 - y^2|\, V\, |x^2 - y^2\rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle z^2|\, V\, |z^2\rangle \end{pmatrix} \tag{22}$$

Poglejmo si sedaj še posamezne diagonalne člene. Takoj vidimo, da sta

$$\langle xz|\, V\, |xz\rangle = \int\int\int x^2 z^2 f^2(r)\ \lambda(3z^2 - r^2)\ dxdydz \tag{23}$$

in

$$\langle yz|\, V\, |yz\rangle = \int\int\int y^2 z^2 f^2(r)\ \lambda(3z^2 - r^2)\ dxdydz \tag{24}$$

enaka, saj integriramo po celem prostoru in sta x in y enakovredna:

$$\langle yz|\, V\, |yz\rangle = \langle xz|\, V\, |xz\rangle \tag{25}$$

Drugi in tretji matrični element sta torej enaka; $|d_{xz}\rangle$ in $|d_{yz}\rangle$ orbitali sta zarotirani za $\pi/2$ okoli osi z, pri taki rotaciji pa se potencial ne spremeni.

Pogledamo prvi in četrti matrični element:

$$
\begin{aligned}
\langle xy|\, V\, |xy\rangle &= \int\int\int x^2y^2f^2(r)\ \lambda(3z^2-r^2)\ dxdydz \\
\langle x^2-y^2|\, V\, |x^2-y^2\rangle &= \int\int\int \Big(\frac{x^2-y^2}{2}\Big)^2 f^2(r)\ \lambda(3z^2-r^2)\ dxdydz
\end{aligned}
\tag{26}
$$

Ta dva člena sta rotirana za $\pi/4$ okoli osi z, kar pokažemo z uvedbo novih spremenljivk:

$$
\begin{array}{lll}
u = \frac{x+y}{\sqrt{2}} & x = \frac{u+v}{\sqrt{2}} & x^2-y^2 = 2uv \\
v = \frac{x-y}{\sqrt{2}} & y = \frac{u-v}{\sqrt{2}} & x^2+y^2 = u^2+v^2
\end{array}
$$

$$
J = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \tag{27}
$$

$$
\begin{gathered}
dxdx = dudv|J| \\
|J| = 1
\end{gathered}
$$

Rotacija koordinatnega sistema je linearna preslikava in ohranja površinski elemet. V novih spremenljivkah se drugi integral prepriše v:

$$
\langle x^2-y^2|\, V\, |x^2-y^2\rangle = \int\int\int u^2v^2f^2(r)\ \lambda(3z^2-r^2)\ dudvdz. \tag{28}
$$

Še vedno integriramo po celem prosturu - integrala očitno enaka (le oznake druge). Torej:

$$
\langle x^2-y^2|\, V\, |x^2-y^2\rangle = \langle xy|\, V\, |xy\rangle\,. \tag{29}
$$

Napišimo še peti element matrike:

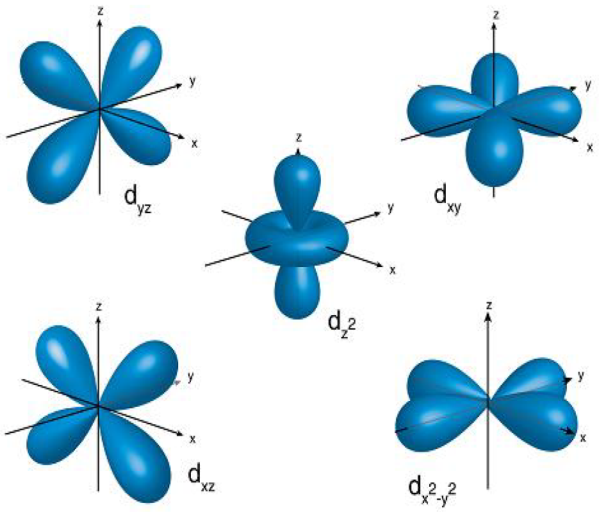
$$
\langle z^2|\, V\, |z^2\rangle = \int\int\int \frac{1}{12} f^2(r)\ \lambda(3z^2-r^2)^3\ dudvdz. \tag{30}
$$

Kristalo polje ne odpravi degeneracije popolnoma; to velja za vsak potencial, ki ima simetrijo okoli osi z, ne samo za našega. Zaradi enakosti diagonalnih matričnih elementov dve degeneraciji ostaneta. Degeneracije veljajo splošno, saj so vezane na simetrijo problema, ne na to, do katerega reda smo razvili petrubacijo. Naša končna matrika:

$$
\begin{pmatrix}
I_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & I_2 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & I_2 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & I_1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & I_3
\end{pmatrix}, \tag{31}
$$

kjer I_1 ustreza $|d_{xy}\rangle$ in $|d_{x^2-y^2}\rangle$, I_2 ustreza $|d_{yz}\rangle$ in $|d_{xz}\rangle$, ter I_3 ustreza $|d_{z^2}\rangle$.

3.2.3 Skica orbital



Slika 2: Slika d orbital. [1]

4 Razcep energij

Funkcije $f(r)$ ne poznamo, zato integralov ne moremo točno izračunati; želimo pa vsaj malce bolj jasno sliko razcepa, zato bomo izrazili matrične elemente s čim manjšim številom integralov. Najprej zapišemo in označimo posamezne integrale (x in y spet nastopata simetrično po celem prostoru):

$$
\begin{aligned}
I_1 &= \int x^2y^2f^2(r)\ \lambda(3z^2-r^2)\ dxdydz = \\
&= \lambda \int f^2(r)\ (2z^2x^2y^2 - x^4y^2 - x^2y^4)\ dxdydz = \\
&= 2\lambda \int f^2(r)\ z^2x^2y^2\ dxdydz - \lambda \int f^2(r)\ x^4y^2\ dxdydz - \lambda \int f^2(r)\ x^2y^4\ dxdydz
\end{aligned}
$$

$$I_1 = 2A - B - B = 2(A-B). \tag{32}$$

Na podoben način naredimo še za I_2:

$$I_2 = B - A. \tag{33}$$

Za I_3 pa rabimo še dodatno oznako C:

$$
\begin{aligned}
I_3 = \langle z^2 |\, V\, | z^2 \rangle &= \int \Big(\frac{2z^2-x^2-y^2}{2\sqrt{3}}\Big) f^2(r)\ \lambda(3z^2-r^2)\ dxdydz = \\
&= \tfrac{1}{12}\lambda \int (2z^2-x^2-y^2)^2 f^2(r)(3z^2-z^2-x^2-y^2)\ dxdydz = \\
&= \tfrac{1}{12}\lambda \int (2z^2-x^2-y^2)^3 f^2(r)\ dxdydz
\end{aligned} \tag{34}
$$

Poglejmo si kub znotraj integrala:

$$\begin{gathered}(2z^2-x^2-y^2)^3=\\=-x^6+8z^6-y^6-3x^4y^2+6x^4z^2-3x^2y^4-\\-12x^2z^4+6y^4z^2-12y^2z^4+12x^2y^2z^2\end{gathered}\tag{35}$$

Označimo:

$$C=\lambda\int x^6f^2(r)\;dxdydz\tag{36}$$

Ker integriramo po celem prostoru je

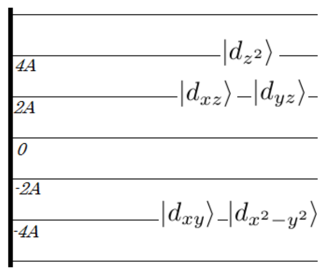
$$\int x^6f^2(r)\;dxdydz=\int y^6f^2(r)\;dxdydz=\int z^6f^2(r)\;dxdydz,\tag{37}$$

preostale člene iz kuba pa prepoznamo kot integrale A in B. Torej:

$$I_3=A-\tfrac{3}{2}B+\tfrac{1}{2}C\tag{38}$$

Nadaljno poenostavitev dosežemo, če vpeljemo novi spremenljivki in v C in A vstavimo $x=\frac{u+v}{\sqrt{2}}$ in $y=\frac{u-v}{\sqrt{2}}$, pri čemer je $xy=\frac{(u+v)(u-v)}{2}=\frac{u^2-v^2}{2}$. Dobimo zveze: $3A=B$ in $C=5B$. Spet uporabimo argument, da je integral lihe funkcije po celem prostoru enak nič. Sedaj je jasno viden razcep:

$$\begin{aligned}I_1&=-I_3=-4A\\I_2&=\tfrac{1}{2}I_3=2A\\I_3&=4A\end{aligned}\tag{39}$$



Slika 3: Skica razcepa energij v kristalnem polju. [1]

Razvili smo potencial do drugega reda; točen rezultat bi energije zgolj premaknil (številska razmerja drugačna), degeneracije pa so vezane na simetrijo problema, zato veljajo splošno.

Literatura

[1] *http://burana.ijs.si/wiki19/images/7/78/Zadnik.pdf.*
(16.11.2016)

[2] *http://burana.ijs.si/wiki19/images/6/64/Kranjc3.pdf*
(16.11.2016)

[3] *http://burana.ijs.si/wiki19/images/b/bc/VerigaIonovDN.pdf*
(16.11.2016)

[4] Čopič, M.: *zapiski pri predmetu Moderna fizika, dostopno na: http://fiz.fmf.uni-lj.si/ tine/fotonika.pdf*
(13.11.2016)

[5] Ashcroft N. W., Mermin N. D. (1976) *Solid State Physics 1st Edition.*.