Veriga ionov

{Legenda: kar je v { } so vmesni računi, komentarji, nasveti,...}

1 Uvod

Če imamo izoliran atom, se energije ne razcepijo. Naš obravnavan ion pa se nahaja v potencialu ostalih ionov, zato se bodo energije d orbital razcepile.

2 Naloga

Rešujemo 1. nalogo iz 1. kolokvija iz Fizike kondenzirane snovi (20.4.2012) .

Navodilo:
Kristal je sestavljen iz med seboj šibko sklopljenih enodimenzionalnih verig ionov. Razdalja med sosednjima ionoma v verigi je a, naboji ionov pa alternirajo, $e_n = (-1)^n e_0$. Obravnavaj razcep orbital d na enem od ionov v kristalnem polju ostalih ionov v verigi.

(a) Izračunaj krajevno odvisnost coulombskega potenciala, ki ga čuti ion zaradi ostalih ionov v verigi. Ostale ione obravnavaj kot točkaste naboje. Potencial razvij le do vodilnega člena v Taylorjevem razvoju.

(b) Katere orbitale ostanejo degenerirane po razcepu v kristalnem polju. Računaj v bazi:

$$d_{xy}(\vec{r}) = xyf(r)$$

$$d_{xz}(\vec{r}) = xzf(r)$$

$$d_{yz}(\vec{r}) = yzf(r)$$

$$d_{x^2-y^2}(\vec{r}) = \frac{x^2-y^2}{2}f(r)$$

$$d_{z^2}(\vec{r}) = \frac{2z^2-x^2-y^2}{2\sqrt{3}}f(r)$$

kjer je realna funkcija $f(r)$ odvisna le od oddaljenosti od središča iona.

(c) Kako se razcepijo energije teh orbital? Rezultat izrazi s čimmanjšim številom integralov tipa $I_1 = \int x^2y^2z^2f^2(r)dxdydz$, ...

3 (a) del naloge - razvoj potenciala

$$V = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r'}$$

$r'^2 = x^2 + y^2 + (z \pm na)^2 = x^2 \pm 2zna + (na)^2 + y^2 + z^2 = r^2 \pm 2zna + (na)^2$ $r' = \sqrt{r^2 \pm 2zna + (na)^2} = \sqrt{(na)^2(1 \pm \frac{2z}{na} + (\frac{r}{na})^2)} = na\sqrt{(1 \pm \frac{2z}{na} + (\frac{r}{na})^2)} = na\sqrt{(1 \pm [\frac{2z}{na} \pm (\frac{r}{na})^2)]}$

Vemo:

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

+ za ione, ki so v $-z$ (navzdol), - za ione, ki so v $+z$ (navzgor).

$$V_{\pm} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na} \frac{1}{\sqrt{1 \pm [\frac{2z}{na} \pm (\frac{r}{na})^2)]}}$$

$$V(x,y,z) = V_+ + V_- = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + [\frac{2z}{na} + (\frac{r}{na})^2)]}} + \frac{1}{\sqrt{1 - [\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2)]}} \right) =$$

Razvili bomo do 2. reda:

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na} \Big(1 - \frac{1}{2}\Big[\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2)\Big] + \frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2)\Big]^2 + 1 + \frac{1}{2}\Big[\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2)\Big] + \frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2)\Big]^2\Big) =$$

Razpišemo oklepaje in kvadrate:

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na} \Big(1 - \frac{1}{2}\frac{2z}{na} - \frac{1}{2}(\frac{r}{na})^2) + \frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2)\Big]^2 + 1 + \frac{1}{2}\Big[\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2)\Big] + \frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2)\Big]^2\Big) =$$

Poglejmo člen $\frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na} - (\frac{r}{na})^2)\Big]^2$:

$$\frac{3}{8}\Big[(\frac{2z}{na})^2 - 2(\frac{2z}{na})(\frac{r}{na})^2 + (\frac{r}{na})^4)\Big] \sim z^2 - zr^2 + r^4 \sim \underbrace{z^2}_{2.red} - \underbrace{zr^2}_{3.red} + \underbrace{r^4}_{4.red}$$

Kot smo že omenili bomo računali do vključno 2. reda. Torej je člen:

$$\frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na}-(\frac{r}{na})^2)\Big]^2 \sim \frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na}\Big]^2$$

$$=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na}\Big(1-\frac{1}{2}\frac{2z}{na}-\frac{1}{2}(\frac{r}{na})^2+\frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na}\Big]^2+1+\frac{1}{2}\frac{2z}{na}-\frac{1}{2}(\frac{r}{na})^2+\frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na}\Big]^2\Big)=$$

$$=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na}\Big(1-\cancel{\frac{1}{2}\frac{2z}{na}}-\frac{1}{2}(\frac{r}{na})^2+\frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na}\Big]^2+1+\cancel{\frac{1}{2}\frac{2z}{na}}-\frac{1}{2}(\frac{r}{na})^2+\frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na}\Big]^2\Big)=$$

Vidimo, da se nam je linearna odvisnost od z pokrajšala. Ker pa nas prav to zanima, razvijemo do 2. reda.

$$=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na}\Big(1-\frac{1}{2}(\frac{r}{na})^2+\frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na}\Big]^2+1-\frac{1}{2}(\frac{r}{na})^2+\frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na}\Big]^2\Big)=$$

$$=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na}\Big(2-(\frac{r}{na})^2+2\frac{3}{8}\Big[\frac{2z}{na}\Big]^2\Big)=$$

$$=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na}\Big(2-\frac{r^2-3z^2}{(na)^2}\Big)=$$

$$=\underbrace{\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 na}2}_{Mendelejeva\ konst??}-\underbrace{\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e_0(-1)^n}{4\pi\epsilon_0 (na)^3}}_{\lambda}(r^2-3z^2)$$

Mendelejeva?? konstanta nas ne zanima, saj konstanta premakne vse orbitale za enako vrednost. kar bomo v nadaljevanju uporabili je:

$$\boxed{V(x,y,z)=\lambda(3z^2-r^2)}$$

4 (b) del naloge

4.1 Baza

{ Lastne vrednosti se ne spremenijo, če spremenimo bazo. }

Imamo podano bazo. Zanima nas zakaj je ravno takšna?

Poglejmo primer na orbitalah p: $\Rightarrow l = 1 \Rightarrow m = -1, 0, 1 \Rightarrow |lm> \Rightarrow$ imamo tri možnosti:

$|1\ 1>$
$|1\ 0>$
$|1 - 1>$

ki jih lahko zapišmo s sferičnimi funkcijami kot:

$|1\ 1> \rightarrow Y_{11}(\theta, \varphi) = \sin\theta e^{i\varphi}$
$|1\ 0> \rightarrow Y_{10}(\theta, \varphi) = \cos\theta$
$|1 - 1> \rightarrow Y_{1-1}(\theta, \varphi) = \sin\theta e^{-i\varphi}$

Ker pa bi raje delali z realnimi funkcijami kot s kompleksnimi, si izmislimo novo bazo:

Ohranimo $|1\ 0> \rightarrow Y_{10}(\theta, \varphi) = \cos\theta$, ki jo označimo s $|p_z>$, ostali dve pa seštejemo oz. odštejemo in dobimo $|p_x>$ oz. $|p_y>$:

$$\frac{|1\ 1> + |1 - 1>}{\sqrt{2}} = \frac{\sin\theta e^{i\varphi} + \sin\theta e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} = \frac{\sin\theta\cos\varphi}{\sqrt{2}} \equiv |p_x>$$
$$\frac{|1\ 1> - |1 - 1>}{i\sqrt{2}} = \frac{\sin\theta e^{i\varphi} - \sin\theta e^{-i\varphi}}{i\sqrt{2}} = \frac{\sin\theta\sin\varphi}{\sqrt{2}} \equiv |p_y>$$

Dobili smo novo bazo, ki vsebuje realne funkcije:

$|p_x>$
$|p_y>$
$|p_z>$

Na podoben način dobimo tudi bazo, ki nam je pri nalogi že dana.

4.2 Degeneracija orbital

V splošnem imamo matriko 5x5:

$$\begin{bmatrix} <xy|V|xy> & <xy|V|xz> & <xy|V|yz> & <xy|V|x^2-y^2> & <xy|V|z^2> \\ <xz|V|xy> & <xz|V|xz> & <xz|V|yz> & <xz|V|x^2-y^2> & <xz|V|z^2> \\ <yz|V|xy> & <yz|V|xz> & <yz|V|yz> & <yz|V|x^2-y^2> & <yz|V|z^2> \\ <x^2-y^2|V|xy> & <x^2-y^2|V|xz> & <x^2-y^2|V|yz> & <x^2-y^2|V|x^2-y^2> & <x^2-y^2|V|z^2> \\ <z^2|V|xy> & <z^2|V|xz> & <z^2|V|yz> & <z^2|V|x^2-y^2> & <z^2|V|z^2> \end{bmatrix}$$

To matriko bi morali najprej diagonalizirati, nato pa dobiti lastne vrednsti. Pa poglejmo še prej, če so mogoče kateri elementi matrike enaki nič.

{ $|z^2>= d_{z^2}(\vec{r}) = \frac{2z^2-x^2-y^2}{2\sqrt{3}} f(\vec{r})$ lahko zapišemo tudi kot: $\frac{2z^2-x^2-y^2}{2\sqrt{3}} = \frac{3z^2-r^2}{2\sqrt{3}}$}

{ V $f(r)$ so x, y in z sode funkcije. }

V nadaljevanju bom spuščal konstante, ki so prisotne pri baznih funkcijah. Pa poglejmo:

$< xy|V|xz >= \int xyf(r)\lambda(3z^2 - r^2)xzf(r)dxdydz = -|| - \underbrace{\int ydy}_{=0} = 0$

Integral je enak nič, ker integriramo LIHO funkcijo od $-\infty$ do $+\infty$.

$< xy|V|yz >= \int xyf(r)\lambda(3z^2 - r^2)xzf(r)dxdydz = -|| - \underbrace{\int xdx}_{=0} = 0$

Ta člen je analogen prejšnjemu, saj je integral enak, le da se x in y zamenjata, kar pa je enako saj smo našo verigo obrnili v smeri z, torej je smer z priviligirana, x in y pa sta ENAKOvredno NEpriviligirani.

$< xy|V|x^2 - y^2 >= \int xyf(r)\lambda(3z^2 - r^2)(x^2 - y^2)f(r)dxdydz = -|| - \underbrace{\int x^3dx}_{=0} \underbrace{\int ydy}_{=0} -$

$- || - \underbrace{\int xdx}_{=0} \underbrace{\int y^3dy}_{=0} = 0$

$< xy|V|z^2 >=< xy|V|3z^2 - r^2 >= \int xyf(r)\lambda(3z^2 - r^2)(3z^2 - r^2)f(r)dxdydz = -|| - \underbrace{\int xdx}_{=0} \underbrace{\int ydy}_{=0} = 0$

Pri teh štirih smo uporabili enak argument.

$< x^2 - y^2|V|z^2 >= \int \underbrace{(x^2 - y^2)}_{=0} f(r)\lambda(3z^2 - r^2)(3z^2 - r^2)f(r)dxdydz$

Ker sta smeri x in y enakovredni.

Tako torej izračunamo še za vse ostale izvendiagonalne člene in ugotovimo, da so vsi enaki nič. Naša matrika se torej malo poenostavi:

$$\begin{bmatrix} < xy|V|xy > & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & < xz|V|xz > & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & < yz|V|yz > & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & < x^2-y^2|V|x^2-y^2 > & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & < z^2|V|z^2 > \end{bmatrix}$$

Torej je ne rabimo diagonalizirati, saj je že!

Poglejmo si sedaj diagonalne člene:

2. in 3. bazna funkcija:
2.: $\quad < xz|V|xz > = \int x^2z^2f(r)^2\lambda(3z^2-r^2)dxdydz$
3.: $\quad < yz|V|yz > = \int y^2z^2f(r)^2\lambda(3z^2-r^2)dxdydz$
Vidimo, da sta integrala enaka, saj smo že omenili, da sta smeri x in y enakovredni.
Torej:

$$< xz|V|xz > = < yz|V|yz >$$

---

1. in 4. bazna funkcija:
1.: $\quad < xy|V|xy > = \int x^2y^2f(r)^2\lambda(3z^2-r^2)dxdydz$
4.: $\quad < x^2-y^2|V|x^2-y^2 > = \int(\frac{x^2-y^2}{2})^2f(r)^2\lambda(3z^2-r^2)dxdydz$
Poskusimo si NARISATI funkciji x^2y^2 in $(\frac{x^2-y^2}{2})^2$.
Uvedemo u in v:

$$u = \frac{x+y}{\sqrt{2}}, \qquad v = \frac{x-y}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{u+v}{\sqrt{2}}, \qquad y = \frac{u-v}{\sqrt{2}}, \qquad dxdy = dudv$$

in v 4. bazno funkcijo vstavimo x in y in kar dobimo primerjamo s 1. bazno funkcijo:
1.: $\quad < xy|V|xy > = \int x^2y^2f(\vec{r})^2\lambda(3z^2-r^2)dxdydz$
4.: $\quad < x^2-y^2|V|x^2-y^2 > = \int u^2v^2f(\vec{r})^2\lambda(3z^2-r^2)dudvdz$
Vidimo, da sta tudi ta dva integrala enaka, le druge oznake so druge.
Torej:

$$< xy|V|xy > = < x^2-y^2|V|x^2-y^2 >$$

5. bazna funkcija:
5.: $< z^2|V|z^2 >= \int \frac{(3z^2-r^2)}{2\sqrt{3}} f(r)\lambda(3z^2-r^2)\frac{(3z^2-r^2)}{2\sqrt{3}} f(r)dxdydz = \int \frac{\lambda(3z^2-r^2)^3 f^2(r)}{12} dxdydz$

Naša matrika se je spet malo poenostavila. Shematično:

$$\begin{bmatrix} A & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C \end{bmatrix}$$

Vidimo torej, da sta "A" in "B" dvakrat degenerini, kar nas je zanimalo.

5 (c) del naloge - kako se razcepijo energije orbital?

Izračunajmo sedaj A, B in C:

$$< xz|V|xz >= \int x^2z^2f^2(\vec{r})\lambda(3z^2-r^2)dxdydz = \int x^2z^2f^2(\vec{r})\lambda(2z^2-x^2-y^2)dxdydz =$$

$$= \lambda \int 2x^2z^4f^2(\vec{r})dxdydz - \lambda \int x^4z^2f^2(\vec{r})dxdydz - \lambda \int x^2y^2z^42^2(\vec{r})dxdydz =$$

$$= \underbrace{\lambda \int 2x^2z^4f^2(\vec{r})}_{2I_1} dxdydz - \underbrace{\lambda \int x^4z^2f^2(\vec{r})dxdydz}_{I_1} - \underbrace{\lambda \int x^2y^2z^2(\vec{r})}_{I_2} dxdydz =$$

$$= 2I_1 - I_1 - I_2 = I_1 - I_2$$

Tu smo upoštevali, da sta integrala enaka, saj se oznaki x in z le zamenjata.

$$< xy|V|xy >= 2(I_2 - I_1)$$

Poglejmo, če se da izraziti I_2 z I_1:

$$I_2 = \lambda \int x^2y^2z^2(\vec{r})dxdydz =$$

Spet na enak način uvedemo u in v:
$xy = \frac{1}{2}(u+v)(u-v) = \frac{1}{2}(u^2 - v^2) \Rightarrow$

$$I_2 = \lambda \int \frac{1}{4}(u^2 - v^2)^2 z^2(\vec{r}) dxdydz = \lambda \int (\frac{1}{4}u^4 - \frac{1}{2}u^2v^2 + \frac{1}{4}v^2) z^2(\vec{r}) dxdydz =$$

$$= \frac{1}{4}I_1 - \frac{1}{2}I_2 + \frac{1}{4}I_1 = \frac{1}{2}I_1 - \frac{1}{2}I_2$$

Torej:

$$I_2 = \frac{1}{3}I_1$$

Podobno še za $z^2|V|z^2 >$, kjer dobimo nekaj podobnega: $I_3 = \lambda \int x^6 f^2(r) dxdydz$. I_3 potem spet lahko izrazimo z I_1.