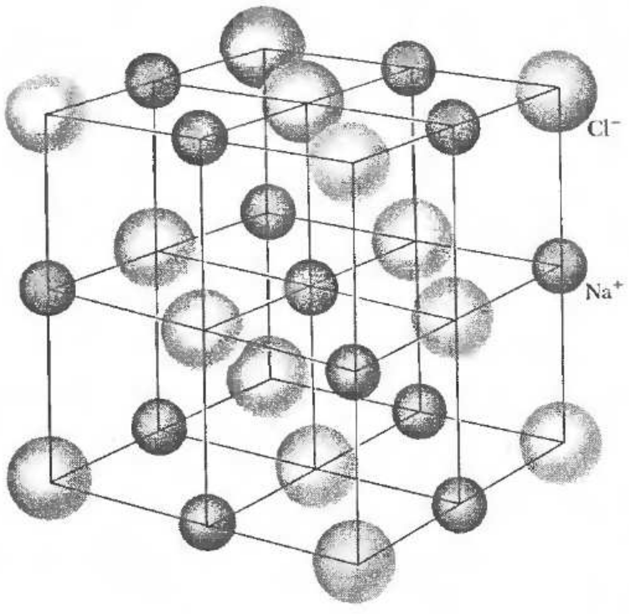
Naloga

Izračunaj razcep energij atomskih orbital iona v oktahedralnem kristalnem polju.

Rešitev

Obravnavali bomo vpliv kristalnega polja na energije valenčnih orbital iona, ki ga obkroža šest nabojev z oktahedralno simetrijo. Primer lahko najdemo v kristalu NaCl, kjer je vsak atom natrija obkrožen s šestimi atomi klora (Slika 1). Elektrostatska interakcija med šestimi naboji q na položajih $(\pm d, 0, 0)$, $(0, \pm d, 0)$, $(0, 0, \pm d)$ ter elektroni petih $3d$ orbital iona v izhodišču bo povzročila spremembo energij teh orbital, dodatno pa le-te ne bodo več degenerirane.



Slika 1: Kristal NaCl, kjer vsak atom natrija obkroža šest atomov klora z oktahedralno simetrijo [1]

Potencial naboja q v točki $(\pm d, 0, 0)$ zapišemo kot

$$V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r} \quad , \tag{1}$$

kjer je $r^2 = (x \pm d)^2 + y^2 + z^2$. V bližini izhodišča je $x, y, z \ll d$, zato lahko potencial razvijemo v vrsto:

$$
\begin{aligned}
V_\pm &\propto \frac{1}{d}\cdot\left(1\pm\frac{2x}{d}+\frac{r^2}{d^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \approx \\
&\approx \frac{1}{d}\cdot\left[1-\frac{1}{2}\left(\pm\frac{2x}{d}+\frac{r^2}{d^2}\right)+\frac{3}{8}\left(\pm\frac{2x}{d}+\frac{r^2}{d^2}\right)^2-\right. \\
&- \left.\frac{5}{16}\left(\pm\frac{2x}{d}+\frac{r^2}{d^2}\right)^3+\frac{35}{128}\left(\pm\frac{2x}{d}+\frac{r^2}{d^2}\right)^4+\mathcal{O}(r^5)\right] = \\
&= \frac{1}{d}\cdot\left[1\mp\frac{x}{d}-\frac{r^2}{2d^2}+\frac{3}{8}\left(\frac{4x^2}{d^2}\pm\frac{4xr^2}{d^3}+\frac{r^4}{d^4}\right)-\right. \\
&- \left.\frac{5}{16}\left(\pm\frac{2x^3}{d^3}+\frac{12x^2r^2}{d^4}+\mathcal{O}(r^5)\right)+\frac{35}{128}\left(\frac{16x^4}{d^4}+\mathcal{O}(r^5)\right)+\mathcal{O}(r^5)\right] = \\
&= \frac{1}{d}\cdot\left[1\mp\frac{x}{d}-\frac{r^2}{2d^2}+\frac{3x^2}{2d^2}+\frac{3r^4}{8d^4}\pm\frac{3xr^2}{2d^3}\mp\frac{15x^3}{24d^3}-\frac{15x^2r^2}{4d^4}+\frac{35x^4}{8d^4}\right]
\end{aligned}
$$

Razlogi za razvoj do $\mathcal{O}(r^5)$ bodo jasnejši kasneje, saj se bodo prispevki nižjih redov vseh nabojev pokrajšali. Potenciala nabojev v točkah $(d,0,0)$ in $(-d,0,0)$ se sedaj ob upoštevanju gornjega razvoja seštejeta v:

$$
V_+ + V_- \propto \frac{1}{d}\cdot\left[2-\frac{r^2}{d^2}+3\frac{x^2}{d^2}+\frac{3r^4}{4d^4}-\frac{15x^2r^2}{2d^4}+\frac{35x^4}{4d^4}\right] \tag{2}
$$

Enako ravnamo za potenciale v preostalih točkah, kjer dobimo podobne izraze, le da v (2) nadomestimo x z y oziroma z. Potencial vseh šestih nabojev, razvit okrog izhodišča, se tako z nekaj truda zapiše kot

$$
V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{d}\cdot\left[6+\frac{35}{4d^4}\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right)\right] \quad , \tag{3}
$$

kjer smo uporabili še zvezo $r^2 = x^2+y^2+z^2$. Vodilni člen v razvoju, $V_0 \propto 6q/d$, je zgolj konstanta, ki ne vpliva na orientacijo orbit iona v izhodišču, zato ga lahko v nadaljevanju opustimo. Najnižji člen v razvoju kristalnega polja je tako

$$
V_c = \frac{35}{4}\frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{d^5}\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right) \quad . \tag{4}
$$

Zavoljo preprostejšega računa v nadaljevanju je bolje izraziti potencial V_c kot vsoto krogelnih funkcij $Y_l^m(\vartheta,\varphi)$, tako da v enačbi (4) upoštevamo transformacijo

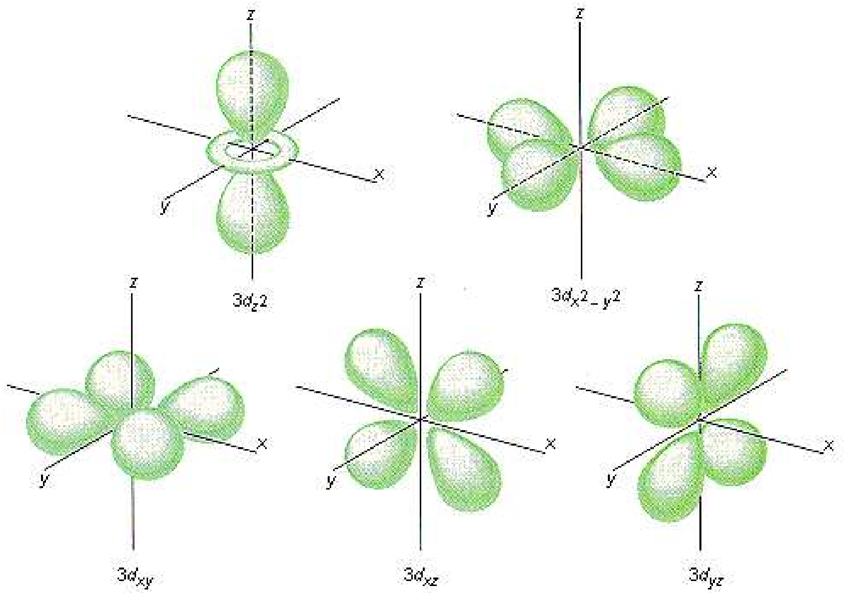
$$
\begin{aligned}
x &= r\cos\varphi\sin\vartheta \quad , \\
y &= r\sin\varphi\sin\vartheta \quad , \\
z &= r\cos\vartheta \quad .
\end{aligned}
$$

Nadaljnji račun je jasen, a dolgotrajen, zato ga bomo tu izpustili. Bralec lahko sam pokaže, da se enačba (4) ekvivalentno izraža kot

$$V_c = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \frac{r^4}{d^5} \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} \left(Y_4^4 + Y_4^{-4} \right) \right] \quad , \tag{5}$$

kjer je

$$\begin{aligned} Y_4^0(\vartheta, \varphi) &= \frac{3}{16\sqrt{\pi}} \left(3 - 30\cos^2\vartheta + 35\cos^4\vartheta \right) \quad , \\ Y_4^4(\vartheta, \varphi) &= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \sin^4\vartheta \, e^{+i4\varphi} \quad , \\ Y_4^{-4}(\vartheta, \varphi) &= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \sin^4\vartheta \, e^{-i4\varphi} \quad . \end{aligned}$$



Slika 2: Verjetnostna gostota petih neodvisnih $3d$ orbital iona [4]

Potencialna energija elektrona, ki se nahaja blizu izhodišča, je $-e_0 V_c$, od koder lahko izračunamo popravke k elektronskim orbitalam kot

$$\Delta \equiv \langle \psi | - e_0 V_c | \psi \rangle \quad , \tag{6}$$

kjer je $|\psi\rangle$ valovna funkcija posamezne orbitale. Kot je bilo že omenjeno, nas bo zanimalo pet $3d$ orbital iona v izhodišču (Slika 2), ki jih lahko izrazimo z lastnimi funkcijami za centralnosimetričen potencial $|nlm\rangle$:

$$\begin{aligned}
|3d_{z^2}\rangle &= |320\rangle \quad , \\
|3d_{x^2-y^2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|322\rangle + |32{-}2\rangle\right) \quad , \\
|3d_{xy}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|322\rangle - |32{-}2\rangle\right) \quad , \\
|3d_{yz}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|321\rangle - |32{-}1\rangle\right) \quad , \\
|3d_{zx}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|321\rangle + |32{-}1\rangle\right) \quad ,
\end{aligned}$$

v krajevni reprezentaciji pa se izražajo kot

$$\langle \mathbf{r}|nlm\rangle = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad ,$$

kjer so $R_{nl}(r)$ rešitve radialnega dela stacionarne Schrödingerjeve enačbe za sferno simetričen (atomski) potencial.

Omenimo še, da bi pri enačbi (6) morali praviloma uporabiti degenerirano teorijo motenj, saj ima vseh pet $3d$ orbital brez motnje enako energijo. V našem primeru imajo izbrane orbitale, kot smo jih zapisali zgoraj, neničelne le diagonalne matrične elemente, zato se račun poenostavi. Vkolikor bi orbital ne poznali vnaprej, bi uporabili orbitale z dobrim l in m, zaradi česar bi posledično morali izračunati celotno matriko in jo potem diagonalizirati.

Vidimo, da so radialni deli orbitalnih valovnih funkcij vedno enake oblike, edina odvisnost od radija v potencialu pa je $V_c \propto r^4$. To nas navede, da definiramo

$$\langle r^4\rangle = \int R_{32}^*(r)\, r^4\, R_{32}(r)\, r^2\, \mathrm{d}r \quad , \tag{7}$$

kjer je faktor r^2 del volumskega elementa v krogelnih koordinatah. Na ta način lahko v izrazu (6) formalno pointegriramo radialni del, ki je povsod enak, ter dobimo

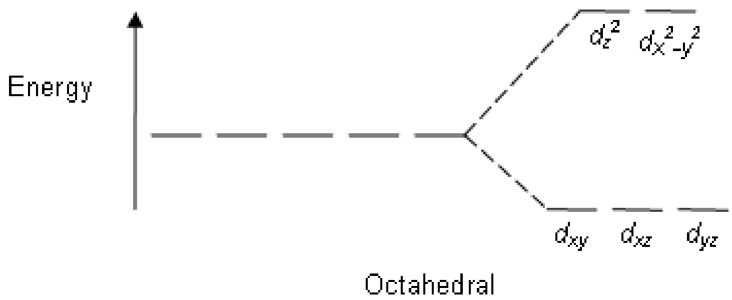
$$\Delta = -\frac{e_0 q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\langle r^4\rangle}{d^5} \cdot \langle lm|\frac{7\sqrt{\pi}}{3}\left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}\left(Y_4^4 + Y_4^{-4}\right)\right]|lm\rangle \quad . \tag{8}$$

Preostane le še integracija kotnega dela za posamezne orbitale. Tudi tega računa na tem mestu ne bomo izvajali, saj je enostavnosti navkljub ponovno dolgotrajen. Navedimo zgolj potrebne funkcije:

$$
\begin{aligned}
Y_2^2(\vartheta,\varphi) &= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\vartheta\, e^{+i2\varphi} \quad , \\
Y_2^1(\vartheta,\varphi) &= -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\vartheta\sin\vartheta\, e^{+i\varphi} \quad , \\
Y_2^0(\vartheta,\varphi) &= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\left(3\cos^2\vartheta-1\right) \quad , \\
Y_2^{-1}(\vartheta,\varphi) &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\vartheta\sin\vartheta\, e^{-i\varphi} \quad , \\
Y_2^{-2}(\vartheta,\varphi) &= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\vartheta\, e^{-i2\varphi} \quad ,
\end{aligned}
$$

ter seveda končni rezultat:

$$
\begin{aligned}
|\psi\rangle = |3d_{z^2}\rangle, |3d_{x^2-y^2}\rangle \quad &: \quad \Delta = -\frac{e_0 q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\langle r^4\rangle}{d^5} \quad , \\
|\psi\rangle = |3d_{xy}\rangle, |3d_{yz}\rangle, |3d_{zx}\rangle \quad &: \quad \Delta = -\frac{e_0 q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\langle r^4\rangle}{d^5}\cdot\left(-\frac{2}{3}\right) \quad .
\end{aligned}
$$



Slika 3: Razcep $3d$ atomskih orbital iona v oktahedralnem kristalnem polju [3]

Očitno dobimo dva nabora orbital (Slika 3), z energijsko razliko med njima

$$\Delta_o = -\frac{5 e_0 q}{12\pi\varepsilon_0}\frac{\langle r^4\rangle}{d^5} \quad . \tag{9}$$

Spremembo energij za posamezna nabora lahko izrazimo tudi z Δ_o:

$$|\psi\rangle = |3d_{z^2}\rangle, |3d_{x^2-y^2}\rangle \quad : \quad \Delta = \frac{3}{5}\Delta_o \quad , \tag{10}$$

$$|\psi\rangle = |3d_{xy}\rangle, |3d_{yz}\rangle, |3d_{zx}\rangle \quad : \quad \Delta = -\frac{2}{5}\Delta_o \quad . \tag{11}$$

Vidimo, da se energiji orbital $3d_{z^2}$ in $3d_{x^2-y^2}$, ki sta usmerjeni neposredno k obdajajočim nabojem, povečata v primerjavi z energijami orbital $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ in $3d_{zx}$, ki leže med naboji. Po dogovoru slednje tri orbitale v oktahedralnem kompleksu imenujemo t_{2g} orbitale, prvi dve pa e_g orbitali.

Literatura

[1] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., Wiley, New York 2005

[2] `http://scienceworld.wolfram.com/chemistry/CrystalFieldTheory.html`, *Eric Weisstein's World of Chemistry*, 30. 03. 2008

[3] `http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_field_theory`, *Wikipedia, the Free Encyclopedia*, 30. 03. 2008

[4] `http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch12/crystal.php`, 30. 03. 2008