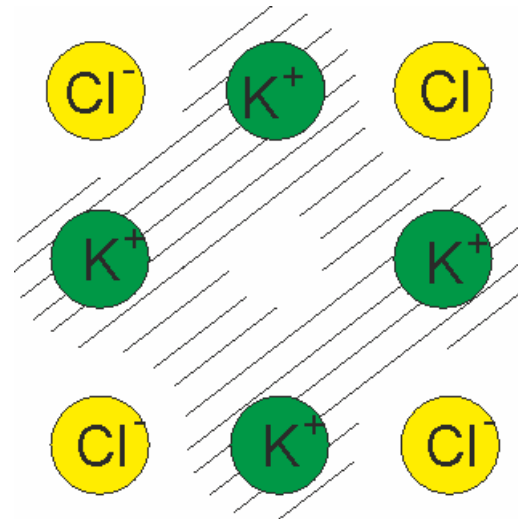
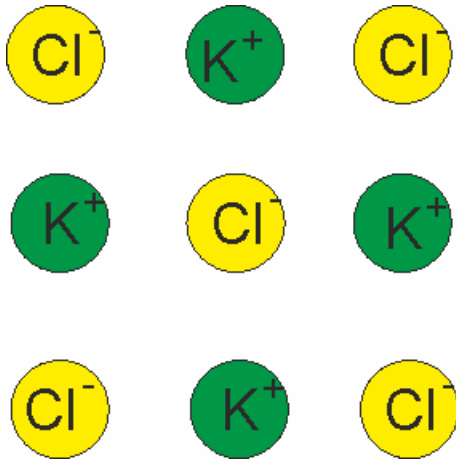


F-centrá v iónových kryštáloch a využitie EPR techniky na štúdium vlnových funkcií F-centier

F-centrá

vznikajú v kryštáloch NaCl, KCl, NaF, LiF,
keď jeden záporný ión opustí kryštál a
zanechá po sebe elektrón



Hamiltonián systému KCl (fcc)

Hamiltonián hľadáme metódou tesnej väzby

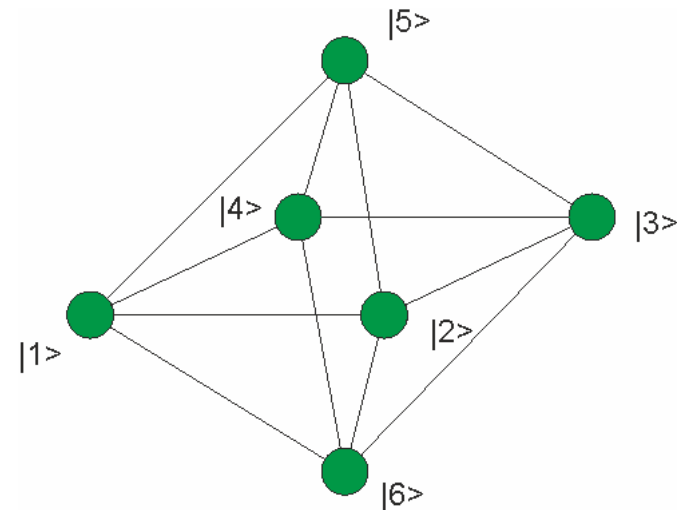
$$H|1\rangle = \Delta|1\rangle - t(|2\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle)$$

$$H|2\rangle = \Delta|2\rangle - t(|1\rangle + |3\rangle + |5\rangle + |6\rangle)$$

...

v maticovom tvare:

$$\mathbf{H} = \Delta \mathbf{1} - t \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$



Schrödingerova rovnica

Hľadáme energetické spektrum Hamiltoniánu a vlastné stavy.

$$H|\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle$$

$$(\Delta \mathbf{1} + \mathbf{T})|\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle$$

$$(\mathbf{T} + \mathbf{1}(\Delta - \varepsilon_i))|\phi_i\rangle = 0$$

Riešenie:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

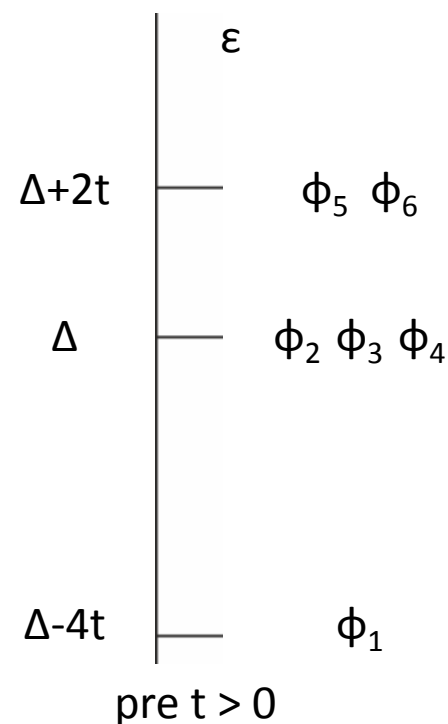
$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{482}} \begin{pmatrix} -15 \\ -4 \\ 15 \\ 4 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

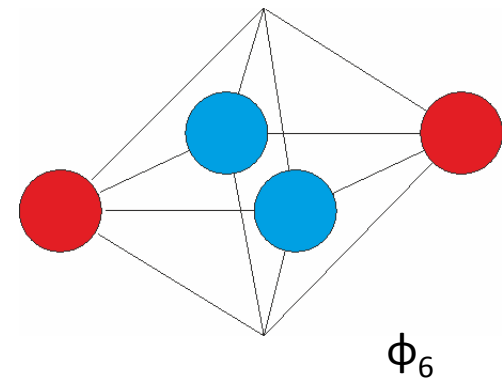
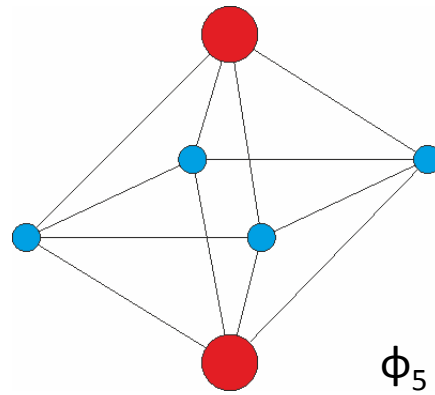
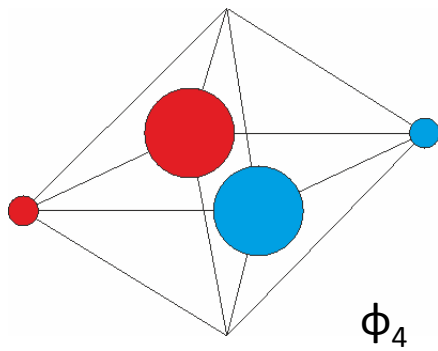
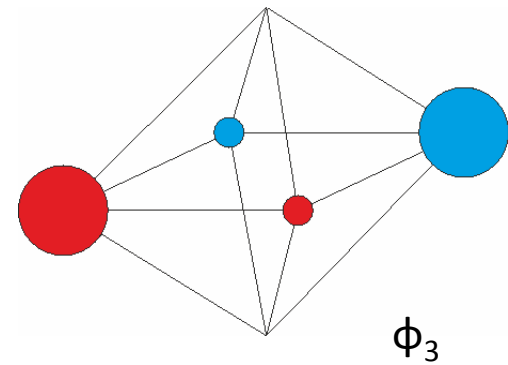
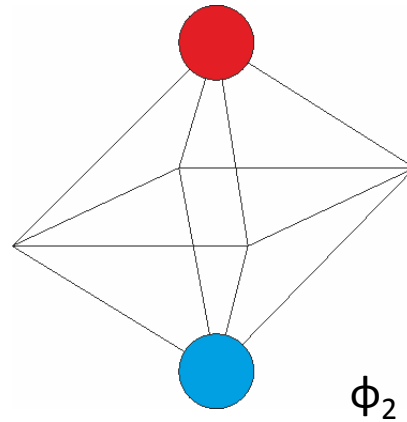
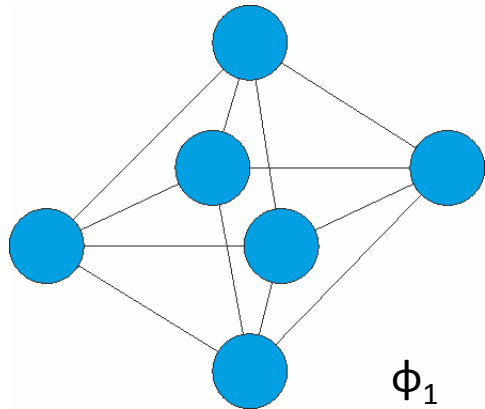
$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{482}} \begin{pmatrix} -4 \\ 15 \\ 4 \\ -15 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ -2 \\ -2 \end{pmatrix}$$

$$\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{4}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

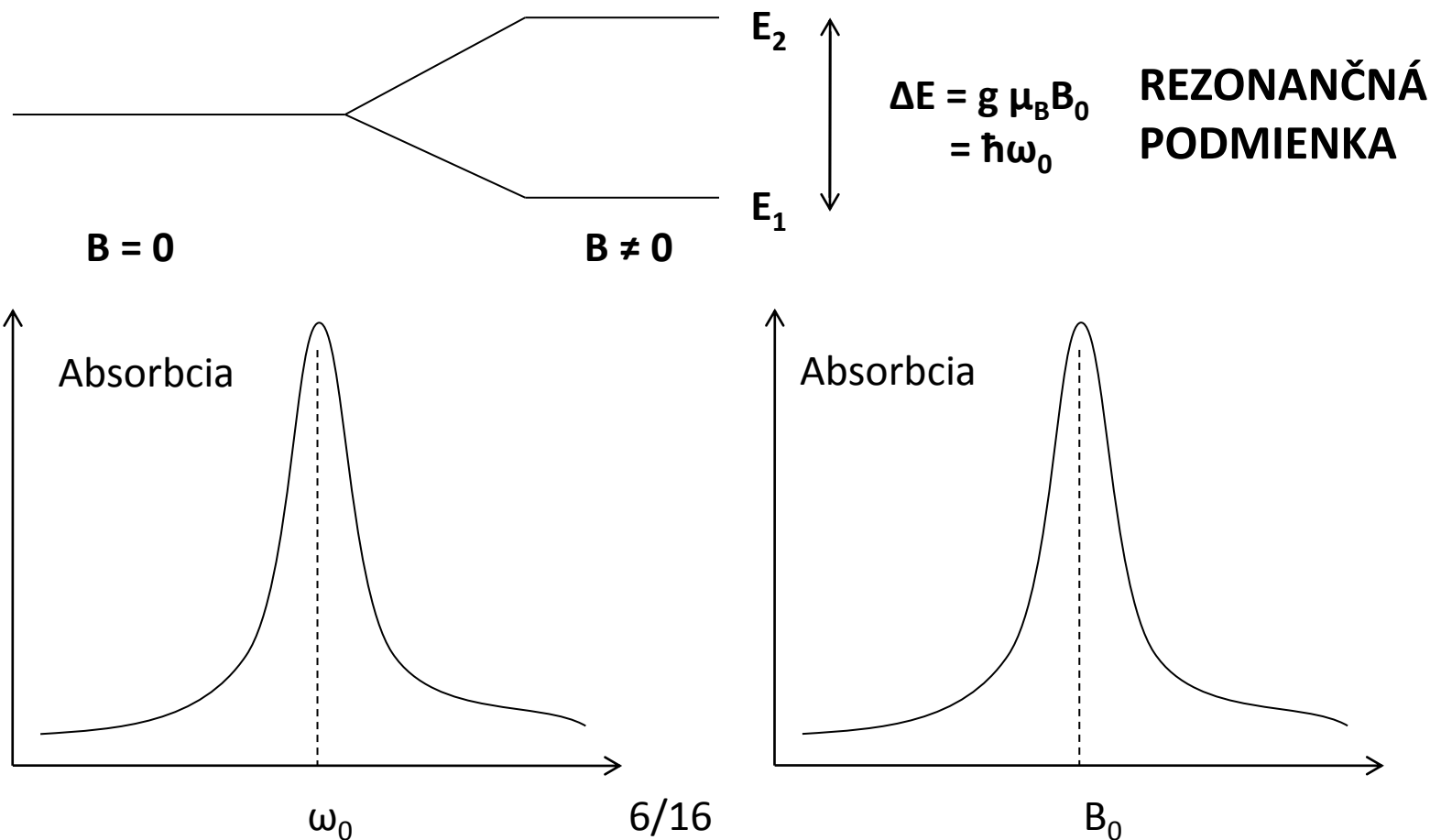


Grafické znázornenie vlnových funkcií



EPR (ESR) – Elektrónová paramagnetická (spinová) rezonancia

Princíp EPR – po aplikácii externého magnetického poľa nastáva rozštiepenie hladín



Interakcia elektrónu s jadrovými spinmi K

Magnetický moment jadra K: $I = 3/2$

a priemet do z-ového smeru: $I^{(z)} = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$

Magnetické pole, ktoré „cíti“ elektrón:

$$B = B_{ext} + \sum_{i=1}^6 B'_i c_i = B_{ext} + B_n \sum_{i=1}^6 I_i^{(z)} c_i$$

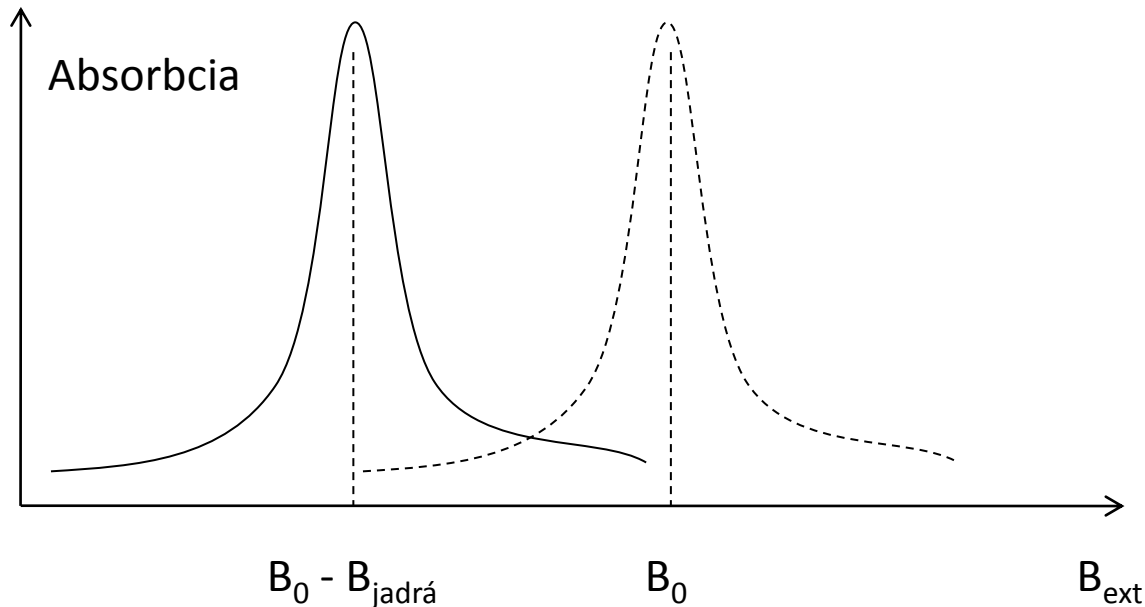
Pre degenerovaný prípad - vln. funkcie ϕ_5 a ϕ_6 :

$$B = 1B_{ext} + B_n \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^6 I_i^{(z)} \phi_5^i \phi_5^i & \sum_{i=1}^6 I_i^{(z)} \phi_5^i \phi_6^i \\ \sum_{i=1}^6 I_i^{(z)} \phi_6^i \phi_5^i & \sum_{i=1}^6 I_i^{(z)} \phi_6^i \phi_6^i \end{pmatrix}$$

Pre vlnové funkcie ϕ_2, ϕ_3 a ϕ_4 obdobne.

Interakcia elektrónu s jadrovými spinmi K

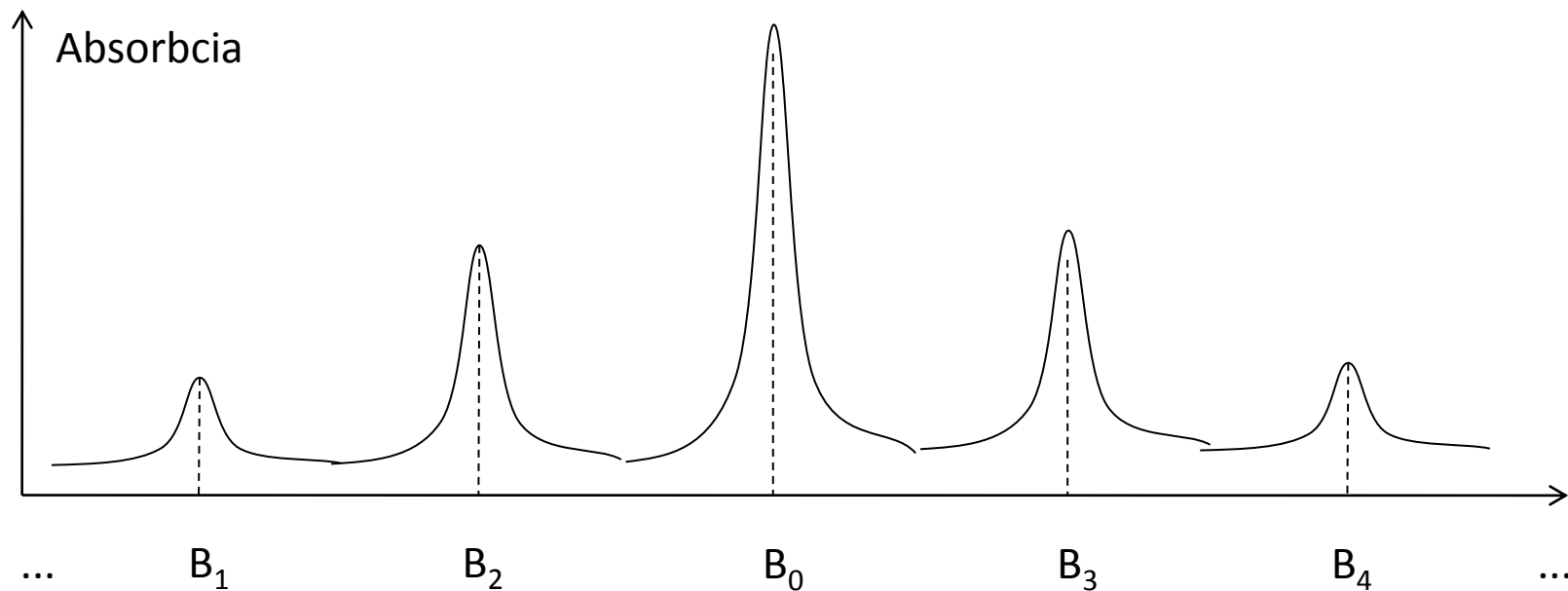
Interakcia s jadrovými spinmi akoby posúvalo rezonančné magnetické pole
Je to preto, lebo my meriame B_{ext} , ale elektrón je vystavený $B_{\text{ext}} + B_{\text{jadrá}}$.
 ω_0 – fixované (rezonančná frekvencia rezonóra so vzorkou)



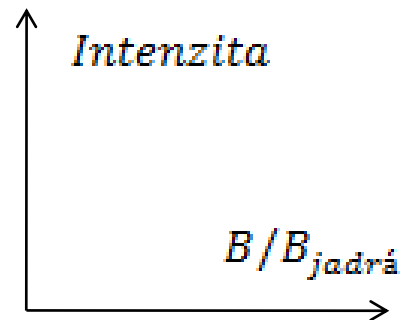
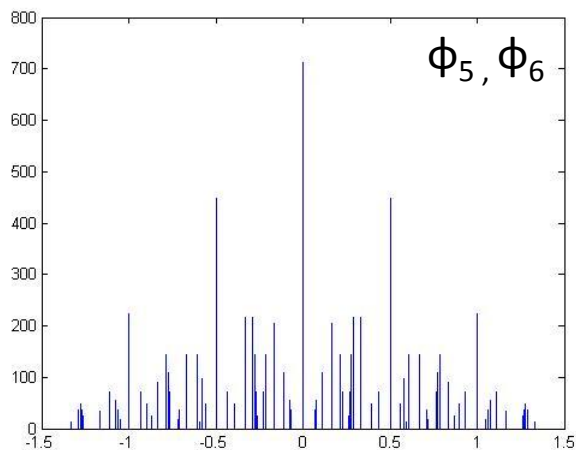
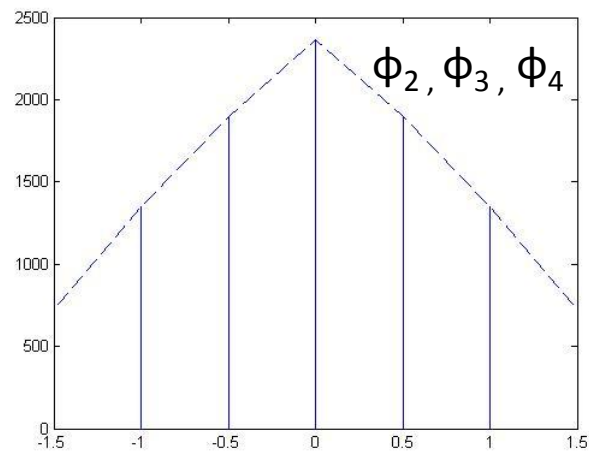
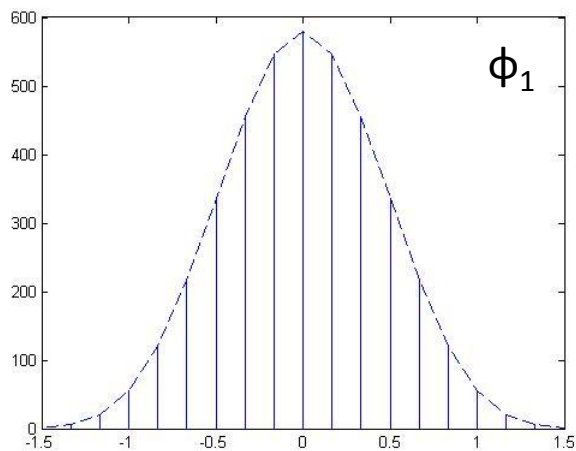
Interakcia makroskopického počtu elektrónov

Doteraz sme skúmali len jedno f – centrum

V reálnej vzorke máme makroskopický počet f – centier s náhodne usporiadanými jadrovými spinmi. To znamená, že každému f – centru vo vzorke sa dá priradiť šestica $I_i^{(z)}$, ktorá nám dá výsledné magnetické pole $B_{\text{jadrá}}$
Signál (príklad):



Výsledky simulácie - KCl



CsCl

Štruktúra – sc (KCl malo fcc)

Jadrový dipólový moment $I = 7/2$

Hamiltonián (bez Δ člena)

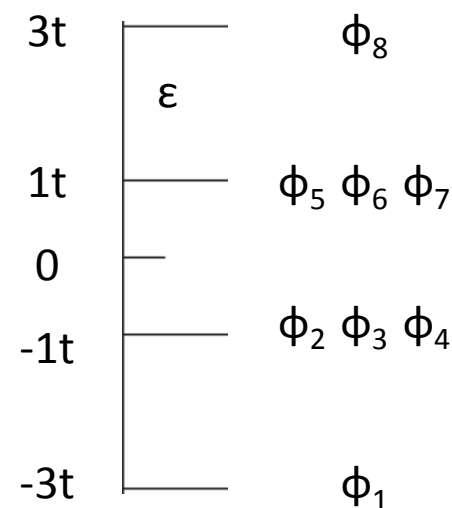
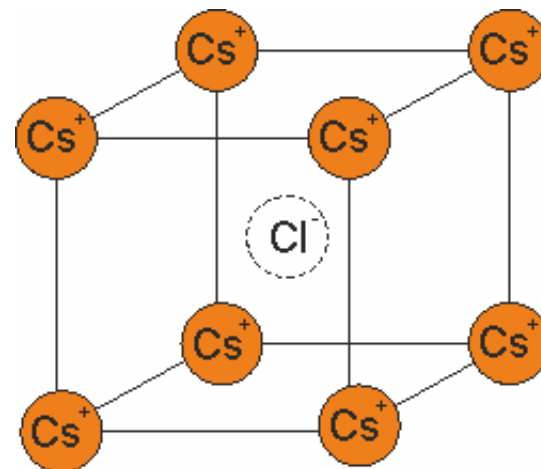
$$H = -t \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\phi_1 = 1/\sqrt{8} (1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1)^T$$

$$\phi_8 = 1/\sqrt{8} (-1 \ 1 \ -1 \ 1 \ 1 \ -1 \ 1 \ -1)^T$$

absorbčný graf (ϕ_1 aj ϕ_8) – gaussovská
obálka 57-ich čiar.

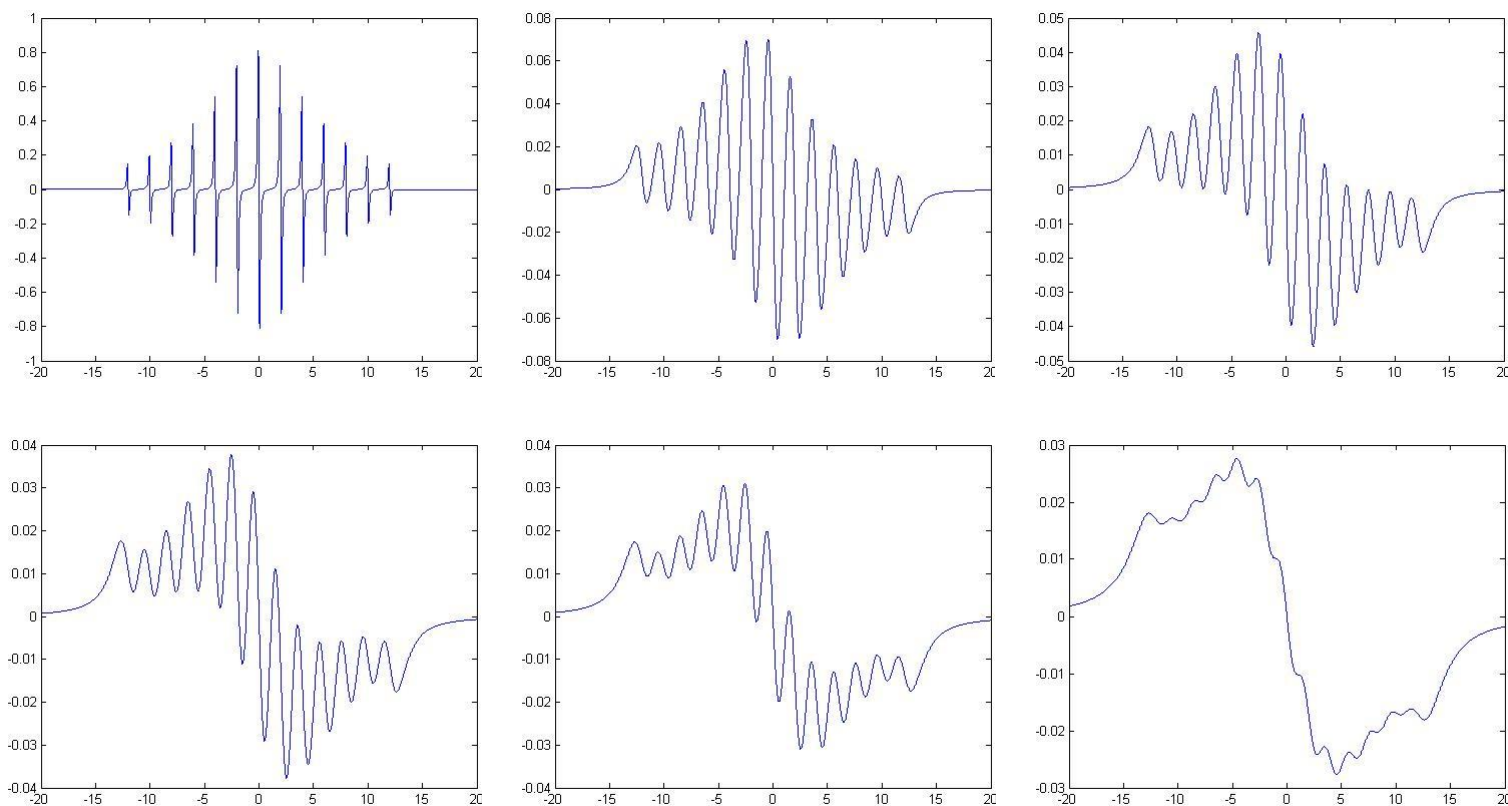
Pozn.: Výpočtová náročnosť – CsCl $8^8 = 16777216$
konfigurácií, KCl $4^6 = 4096$ konfigurácií



Diferenčné spektrum

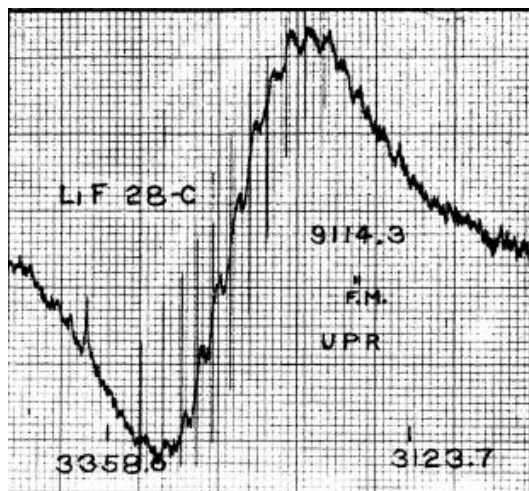
Pri experimente sa meria závislosť $\partial(\text{absorpcia})/\partial B$ vs. B

Obrázky ukazujú ako sa mení táto závislosť od šírky absorbných pík

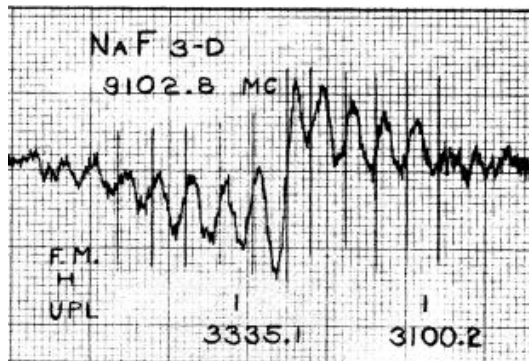
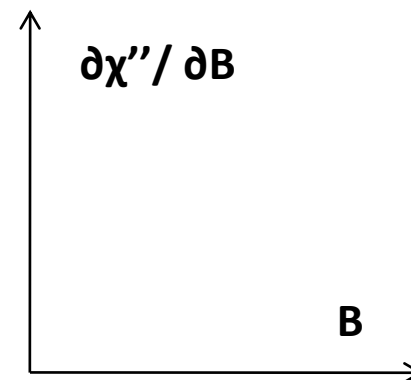


Experimentálne pozorovanie

Rozštiepenie spektra bolo pozorované na LiF, NaF, NaH, RbCl, CsCl

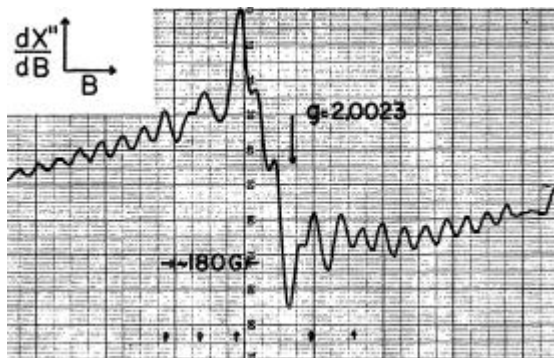


N.W.LORD (1956) – LiF
 $I(\text{Li}) = 3/2$ (92,6%) , 1 (7,4%)
fcc
pozorované 19-násobné
rozštiepenie



N.W.LORD (1956) – NaF
 $I(\text{Na}) = 3/2$ (100%)
fcc
pozorované 19-násobné
rozštiepenie

Experimentálne pozorovanie



F. HUGHES, F. G. ALLARD (1961) – CsCl

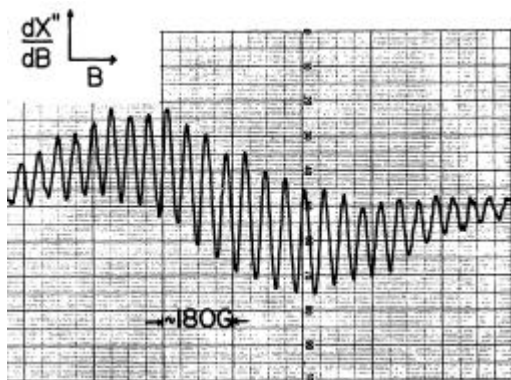
$I(\text{CsCl}) = 7/2$ (100%)

SC

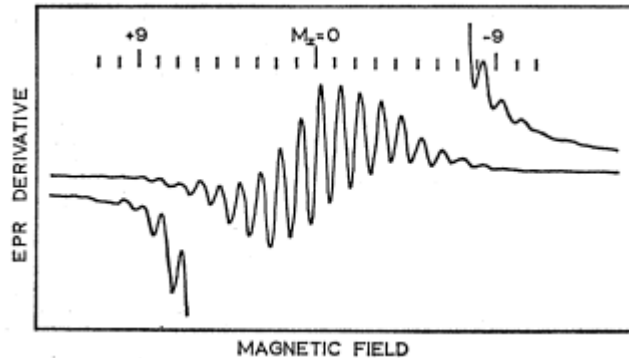
$T = 80 \text{ K}$ (horný obrázok)

$T = 230 \text{ K}$ (dolný obrázok)

pozorovaných 38 z očakávaných 57 čiar



Experimentálne pozorovanie



W.T. DOYLE (1963) – NaF

$I(\text{Na}) = 3/2$ (100%)

fcc

$T = 1.25 \text{ K}$

pozorovaných 31 čiar (naša teória dáva len 19)
vysvetľuje sa zmenou spektra interakciou so
vzdialenejšími atómami

ĎAKUJEM ZA POZORNOST