
11. Übung zur Quantenmechanik I

Wintersemester 2011/2012

TUTORIUM: Freitag, 20.01.2012.

21. Störungstheorie für Molekülschwingungen

2+2=4 Punkte

Betrachten Sie ein Molekül mit zwei Atomen, jedes mit Masse M . Wie es schon im Übungsbeispiel **8** diskutiert wurde, kann man für das Potential V als Funktion des Abstands R zwischen den zwei Atomen das sogenannte **Lennard-Jones** Potential benutzen:

$$V(R) = 2V_0 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right],$$

wobei die Dimensionen der zwei Konstanten V_0 bzw. R_0 Energie und Länge sind. Als gute Näherung für die Molekülschwingungen mit dem Lennard-Jones Potential kann man das Potential um $R = R_0$ entwickeln und die Eigenwerte/Eigenvektoren, mit denen des entsprechenden Harmonischen Oszillators, abschätzen. Natürlich ist es dann zu erwarten, dass Korrekturen durch die höheren Beiträge ($\propto (R - R_0)^n$ mit $n > 2$) der Entwicklung auftreten werden.

- Betrachten Sie den ersten Beitrag der Entwicklung, der über den harmonischen Teil hinausgeht, d.h. den $\propto (R - R_0)^3$ Term. Berechnen Sie die Korrekturen der Eigenwerten in erster und zweiter Ordnung Störungstheorie.
- Betrachten Sie den zweiten Beitrag der Entwicklung, d.h. den $\propto (R - R_0)^4$ Term. Berechnen Sie die Korrekturen der Eigenwerten der Molekülschwingungen in erster Ordnung Störungstheorie.

22. Kristallfeld Aufspaltung

2+2+1+1=6 Punkte

Der Hamilton-Operator H_0 eines einzelnen Atoms ist rotationsinvariant (Kugelsymmetrie). Die Atome eines kristallinen Festkörpers sind allerdings in einem Gitter angeordnet, so dass die Symmetrie des Problems reduziert wird. Das Gitter in einem Festkörper hat z.B. häufig eine kubische Symmetrie. In der Formulierung des Problems kann dieser Effekt mit einem zusätzlichen Term im Hamiltonian, dem sogenannten Kristallfeldoperator H_{CF} , berücksichtigt werden, dessen Beitrag häufig als kleine Störung des ursprünglichen kugelsymmetrischen Hamiltonians H_0 angenommen werden kann.

Ein Beispiel, an dem man eben diesen Kristallfeld-Effekt beobachten kann, ist das System LaTiO_3 . Das Titan hat in dieser Verbindung die Valenz +3 und besetzt damit näherungsweise

ein Elektron die fünf Orbitale der 3d-Schalen (d.h. $n = 3, l = 2$) des Titans. Um das Titan sind sechs Sauerstoff-Liganden in einem Oktaeder angeordnet - damit ist das Kristallfeld Potential für das Titan kubisch und lässt sich in Kugelkoordinaten folgendermaßen schreiben:

$$H_{CF}(\theta, \phi) = \lambda \left(\frac{21\sqrt{4\pi}}{3} \right) \left[Y_4^0(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4(\theta, \phi) + Y_4^{-4}(\theta, \phi)) \right],$$

wobei wir die Standardnotation für die Kugelflächenfunktionen benutzen, und der Parameter λ als sehr klein im Vergleich mit allen anderen Energieskalen des Problems angenommen werden kann (wir vernachlässigen hier auch alle relativistische Korrekturen wie z.B. die Spin-Bahn Kopplung, die für dieses System noch viel kleiner sind).

- a) Berechnen Sie alle Matrixelemente des Operators H_{CF} im $3d$ Unterraum, der von den fünf $Y_2^m(\theta, \phi)$ aufgespannt wird. [Bemerkungen: Überlegen Sie zunächst welche Auswahlregeln es für m gibt. Für die Integrale über die Variable θ können auch Computer oder Tabellen verwendet werden.]
- b) Berechnen Sie in erster Ordnung (entarteter) Störungstheorie die Energie-Aufspaltung der ursprünglich entarteten $3d$ Orbitale aufgrund des kubischen Kristallfeldes.
- c) Berechnen Sie nun die Eigenvektoren von H_{CF} im $3d$ Unterraum als Funktion der $Y_2^m(\theta, \phi)$.
- d) Bilden Sie dann für die noch entarteten Eigenvektoren Linearkombinationen dieser Eigenvektoren, so dass die korrespondierende Wellenfunktionen reell werden.