Teilmusterlösung zur 9. Übung Quantenmechanik I

23.) Cristal-field Splitting

a.)

Die Kugelflächenfunktionen in Kugelkoordinaten können als bekannt angenommen werden. Mit

$$x = r\sin(\theta)\cos(\phi) \tag{1}$$
$$y = r\sin(\theta)\sin(\phi) \tag{2}$$
$$z = r\cos(\theta) \tag{3}$$
$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2} \tag{4}$$

können sie geschrieben werden als

Y_{lm}	l=1 (r,θ,ϕ)	l=2 (r,θ,ϕ)	l=1 (x,y,z)	l=2 (x,y,z)
m=-2		$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2(\theta)e^{-2i\phi}$		$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\frac{x^2-y^2-2ixy}{r^2}$
m=-1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin(\theta)e^{-i\phi}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin(\theta)\cos(\theta)e^{-i\phi}$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x-iy}{r}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\frac{xz-iyz}{r^2}$
m=0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos(\theta)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2(\theta)-1)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{3z^2-r^2}{r^2}$
m=1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin(\theta)e^{i\phi}$	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin(\theta)\cos(\theta)e^{i\phi}$	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x+iy}{r}$	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\frac{xz+iyz}{r^2}$
m=2		$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2(\theta)e^{2i\phi}$		$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\frac{x^2-y^2+2ixy}{r^2}$

Wir können nun die p und d Orbitale als reele Linearkombination aus Kugelflächenfunktionen darstellen. Dabei nutzen wir für die Norm die Tatsache das die Kugelflächenfunktionen orthonormiert sind. Das ergibt

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(Y_{1-1} - Y_{11}\big) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r} \tag{5}$$
$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}\big(Y_{1-1} + Y_{11}\big) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y}{r} \tag{6}$$
$$p_z = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} \tag{7}$$

$$d_{xy} = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_{2-2} - Y_{22}\right) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xy}{r^2} \tag{8}$$

$$d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_{2-1} + Y_{21}\right) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{yz}{r^2} \tag{9}$$

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{2-1} - Y_{21}\right) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xz}{r^2} \tag{10}$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{2-2} + Y_{22}\right) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2} \tag{11}$$

$$d_{z^2} = Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{3z^2-r^2}{r^2} \tag{12}$$

b.)

Gegeben sei nun ein Potential mit kubischer Symmetrie

$$V(x,y,z) = V(-x,y,z) = V(x,-y,z) = V(x,y,-z) \tag{13}$$

$$V(x,y,z) = V(y,z,x) = V(z,x,y) = V(y,x,z) = V(z,y,x) = V(x,z,y) \tag{14}$$

Zu berechnen sind die Matrixelemente des Potentials in der Basis $\{p_x, p_y, p_z\}$

$$\langle p_i|V|p_j\rangle = \int d^3x |R_{n1}(r)|^2 p_i(x,y,z)V(x,y,z)p_j(x,y,z) \tag{15}$$

Für $i \neq j$ führt das auf Integrale der Form $(k \neq i, k \neq j)$

$$\int dx_k \int dx_j\; x_j \int dx_i \underbrace{\frac{|R_{n1}(r)|^2 V(x,y,z)}{r^2}}_{\text{sym in } x_i} \underbrace{x_i}_{\text{antisym in } x_i} \stackrel{!}{=} 0 \tag{16}$$

Daher nur die diagonalen Elemente sind ungleich 0. Für die diagonalen Elemente gilt

$$\int d^3x \frac{|R_{n1}(r)|^2 V(x,y,z)x^2}{r^2} \overset{\substack{y\to x\\ x\to y}}{=} \int d^3x \frac{|R_{n1}(r)|^2 \overbrace{V(y,x,z)}^{=V(x,y,z)} y^2}{r^2} \overset{\substack{z\to y\\ y\to z}}{=} \int d^3x \frac{|R_{n1}(r)|^2 \overbrace{V(x,z,y)}^{=V(x,y,z)} z^2}{r^2} \tag{17}$$

$$\langle p_x|V|p_x\rangle = \langle p_y|V|p_y\rangle = \langle p_z|V|p_z\rangle \tag{18}$$

Da alle Elemente identisch sind gibt es kein Cristal-field Splitting.

c.)

Zu berechnen sind die Matrixelemente des Potentials in der Basis $\{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$

$$\langle d_i|V|d_j\rangle = \int d^3x |R_{n2}(r)|^2 d_i(x,y,z)V(x,y,z)d_j(x,y,z) \tag{19}$$

Für $i \neq j$ führt das auf Integrale der Form $(k \neq i, k \neq j)$

$$\int dx_k\, x_k^2 \int dx_j\, x_j \int dx_i \underbrace{\frac{|R_{n2}(r)|^2 V(x,y,z)}{r^4}}_{\text{sym in } x_i} \underbrace{x_i}_{\text{antisym in } x_i} \stackrel{!}{=} 0 \tag{20}$$

$$\int dx_k \int dx_j\, x_j^3 \int dx_i \underbrace{\frac{|R_{n2}(r)|^2 V(x,y,z)}{r^4}}_{\text{sym in } x_i} \underbrace{x_i}_{\text{antisym in } x_i} \stackrel{!}{=} 0 \tag{21}$$

$$\int dx_k \int dx_j\, x_j \int dx_i \underbrace{\frac{|R_{n2}(r)|^2 V(x,y,z)}{r^2}}_{\text{sym in } x_i} \underbrace{x_i}_{\text{antisym in } x_i} \stackrel{!}{=} 0 \tag{22}$$

$$\int dz\, \overset{r^2}{z^2} \int dxdy \frac{|R_{n2}(r)|^2 V(x,y,z)}{r^4}(x^2 - y^2)$$

$$\overset{\substack{\text{2. Summand} \\ y\to x \\ x \to y}}{=} \int dz\, \overset{r^2}{z^2} \int dxdy \frac{|R_{n2}(r)|^2 V(x,y,z)}{r^4} x^2 - \int dz\, \overset{r^2}{z^2} \int \underbrace{dydx}_{dxdy} \frac{|R_{n2}(r)|^2 \overbrace{V(y,x,z)}^{=V(x,y,z)}}{r^4} x^2 \stackrel{!}{=} 0 \tag{23}$$

Daher sind wieder nur die diagonalen Elemente ungleich 0. Für die diagonalen Element gilt

$$\begin{aligned} \int dxdydz \frac{|R_{n2}(r)|^2 V(x,y,z) x^2 y^2}{r^4} &\overset{\substack{y\to z \\ z\to y}}{=} \int \underbrace{dxdzdy}_{dxdydz} \frac{|R_{n2}(r)|^2 \overbrace{V(x,z,y)}^{=V(x,y,z)} x^2 z^2}{r^4} \\ &\overset{\substack{x\to y \\ y\to x}}{=} \int \underbrace{dydxdz}_{dxdydz} \frac{|R_{n2}(r)|^2 \overbrace{V(y,x,z)}^{=V(x,y,z)} y^2 z^2}{r^4} \end{aligned} \tag{24}$$

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

Man sieht dass in den Integralen einzeln vorkommende Faktoren von x^n, y^n, z^n beliebig ineinander umgeschrieben werden können. Kommen zwei Faktoren gemeinsam vor kann jeweils einer in den dritten Faktor umgeschrieben werden. Daher gilt weiters

$$\begin{aligned} &\int dxdydz \frac{|R_{n2}(r)|^2 V(x,y,z) \overbrace{(3z^2 - r^2)^2}^{(2z^2 - x^2 - y^2)^2}}{r^4} \\ &= \int dxdydz \frac{|R_{n2}(r)|^2 V(x,y,z)(4z^4 + x^4 + y^4 - 4z^2x^2 - 4z^2y^2 + 2x^2y^2)}{r^4} \\ &= \left| \begin{matrix} 4z^4 \to 2x^4 + 2y^4 \\ 4z^2x^2 \to 4y^2x^2 \\ 4z^2y^2 \to 4x^2y^2 \end{matrix} \right| = \int dxdydz \frac{|R_{n2}(r)|^2 V(x,y,z)(3x^4 + 3y^4 - 6x^2y^2)}{r^4} \\ &= \int dxdydz \frac{|R_{n2}(r)|^2 V(x,y,z) 3(x^2 - y^2)^2}{r^4} \end{aligned} \tag{26}$$

$$\langle d_{x^2-y^2}|V|d_{x^2-y^2}\rangle = \langle d_{z^2}|V|d_{z^2}\rangle \tag{27}$$

Man beachte in (26) den Faktor 3 im letzten Integral welcher sich mit der Differenz der Normen aus (11) und (12) wegkürzt. Da $x_i^4 \to x_i^2 x_j^2$ mit $i \neq j$ nicht erlaubt ist lassen sich die Integrale aus (26) nicht in die Integrale aus (24) umschreiben. Für die d-Orbitale gibt es daher ein Cristal-field Splitting. Die Orbitale d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} werden t_{2g} Orbitale genannt die Orbitale $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ e_g Orbitale.