

Aufgabe 7.) Kristallfeld Aufspaltung

a) Die Matrixelemente der HCF im 3d Unterraum haben die Form:

$$\int d\Omega Y_2^{m'}(\theta, \phi) Y_4^{0, \pm 4}(\theta, \phi) Y_2^m(\theta, \phi) = \int d\phi e^{-i(m'-m \pm 4)\phi} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \dots$$

$\int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi$

Das Integral über ϕ wird nicht null sein, nur wenn $m' - m = 0$ (Integrale mit Y_4^0) oder $m' - m \pm 4 = 0$ (Terme mit $Y_4^{\pm 4}$) \rightarrow

Deswegen sind die einzigen Beiträge, die nicht null sind, entweder die diagonalen:

○ $m' = m \quad \frac{\sqrt{4\pi}}{3} 21 \times \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |Y_2^m(\theta, \phi)|^2 Y_4^0(\theta, \phi)$

oder

$m' = m \pm 4 \Rightarrow m' = 2, m = -2 \parallel m' = -2, m = 2$

$$\frac{\sqrt{4\pi}}{3} 21 \times \sqrt{\frac{5}{14}} \times \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi) Y_2^{\mp 2}(\theta, \phi) Y_4^{\pm 4}(\theta, \phi)$$

○ Das Integral über ϕ gibt immer 2π (Der Integrand hat

keine ϕ -abhängigkeit mehr).

Das Integral über θ gibt für die diagonalen Beiträge:

$$m = m' = \pm 2 \quad \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \times 21 \times \cancel{2\pi} \times \left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \right)^2 \times \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \times \int_0^\pi d\theta \sin^5 \theta [35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3] =$$

$$= \textcircled{1} \quad \text{''} \quad \frac{128}{315}$$

$$m = m' = \pm 1 \quad \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \times 21 \times \cancel{2\pi} \times \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \right)^2 \times \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \times \int_0^\pi d\theta \sin^3 \theta \cos^2 \theta [35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3] =$$

$$= \textcircled{-4} \quad \text{''} \quad \frac{128}{315}$$

$$m = m' = 0 \quad \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \times 21 \times 2\pi \times \left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \right)^2 \times \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \times \int_0^\pi d\theta \sin \theta (3 \cos^2 \theta - 1) \times [35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta - 3] =$$

$$= \textcircled{6} \quad \text{''} \quad \frac{128}{35}$$

und für die außerdiagonalen

$$m = 2; m' = -2 \quad \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \times 21 \times \sqrt{\frac{5}{14}} \times \cancel{2\pi} \times \left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \right)^2 \times \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta$$

(oder $m = -2; m' = 2$)

$$= \frac{1575}{256} \times \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \textcircled{5}$$

'' $\frac{256}{315}$

Alle anderen Beiträge des

H_{CF} -Operators sind null im 5×5 "3d" Unterraum.

Die Matrix, des H_{CF} Operators im χ_2^m Unterraum

ist:

$$H_{CF} = \lambda \begin{matrix} & m = -2 & -1 & 0 & 1 & 2 & m' \\ \begin{pmatrix} 1 & \emptyset & \emptyset & \emptyset & 5 \\ \emptyset & -4 & \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & 6 & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \emptyset & -4 & \emptyset \\ 5 & \emptyset & \emptyset & \emptyset & 1 \end{pmatrix} & -2 \\ & -1 \\ & 0 \\ & 1 \\ & 2 \end{matrix}$$

b) Um die Energie-Aufspaltung von H_{CF} in (entarteter) Störungstheorie zu rechnen, müssen wir der Störung-Hamilton-Operator in der 3d Unterraum diagonalisieren:

$$H_{CF} = \lambda \begin{matrix} & m = -2 & 2 & -1 & 0 & 1 & m' \\ \begin{pmatrix} 1 & 5 & \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ 5 & 1 & \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & -4 & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \emptyset & 6 & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & -4 \end{pmatrix} & -2 \\ & 2 \\ & -1 \\ & 0 \\ & 1 \end{matrix}$$

H_{CF} ist schon diagonal für die Indices $m = 0, \pm 1$; deswegen müssen wir nur im Unterraum $\{\chi_2^{+2}, \chi_2^{-2}\}$ H_{CF} diagonalisieren:

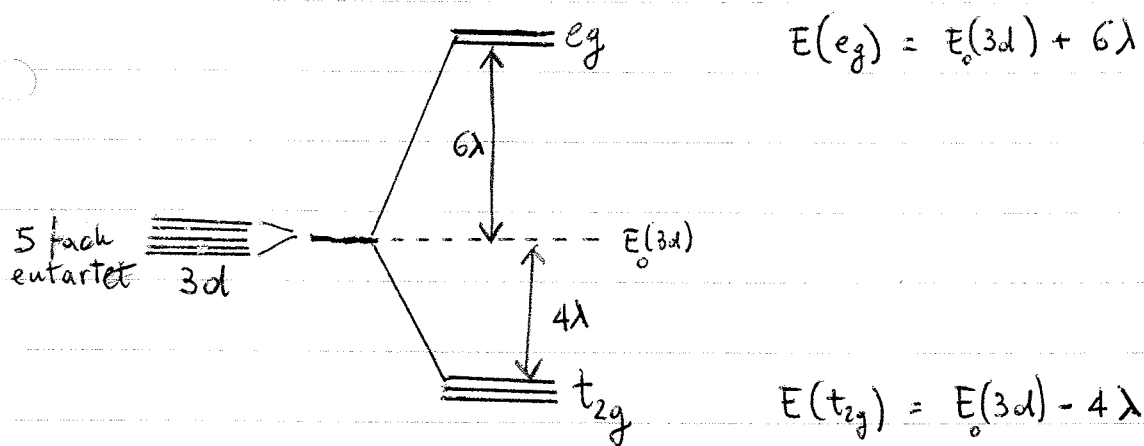
$$\det \begin{bmatrix} \lambda - \epsilon & 5\lambda \\ 5\lambda & \lambda - \epsilon \end{bmatrix} = 0 \quad (\lambda - \epsilon)^2 - 25\lambda^2 = 0$$

$$\lambda - \epsilon_{A,B} = \pm 5\lambda$$

$$\Rightarrow \epsilon_{A,B} = (1 \pm 5)\lambda = \begin{cases} 6\lambda \\ -4\lambda \end{cases}$$

Insgesamt, hat H_{CF} zwei mögliche Eigenwerte, und zwar $E_1 = E_A = 6$ (2-fach entartet); und $E_2 = E_B = 4$ (3-fach entartet).

Die Kristallfeld Aufspaltung der Energie der 3d-Schale ist folgende:



wobei wir die Standardnotation (e_g, t_{2g}) aus der Gruppentheorie für die kubische Wellenfunktionen benutzt haben

Die gesamte Aufspaltung des kubischen Kristallfelds ist

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = 10\lambda \quad (\text{Der Parameter } \lambda \text{ für das kubische System}$$

c) wird normalerweise mit " Dq " bezeichnet)

H_{CF} ist diagonal in der Indices $m = 0, \pm 1$.

(Y_2^1, Y_2^{-1} und Y_2^0 sind Eigenvektoren)

Nur müssen noch die Eigenvektoren im Unterraum $\{Y_2^2, Y_2^{-2}\}$ berechnen:

$$\begin{pmatrix} 1 - \epsilon_{A,B} & 5\lambda \\ 5\lambda & \lambda - \epsilon_{A,B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_2^{-2} \\ Y_2^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{cases} \epsilon_A = 6\lambda & -5Y_2^{-2} + 5Y_2^2 = 0 \\ \epsilon_B = -4\lambda & 5Y_2^{-2} + 5Y_2^2 = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \epsilon_A = 6\lambda & Y_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \\ \epsilon_B = -4\lambda & Y_B = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \end{cases}$$

Insgesamt

$$\begin{cases} \text{eg Unterraum} \\ (E(\text{eg}) = E_0(3d) + 6\lambda) \end{cases} \begin{cases} Y_{\text{I}}^{\text{eg}} = Y_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \\ Y_{\text{II}}^{\text{eg}} = Y_2^0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{tzg Unterraum} \\ (E(\text{tzg}) = E_0(3d) - 4\lambda) \end{cases} \begin{cases} Y_{\text{I}}^{\text{tzg}} = Y_B = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \\ Y_{\text{II}}^{\text{tzg}} = Y_1^{-1} \\ Y_{\text{III}}^{\text{tzg}} = Y_1^1 \end{cases}$$

d) $Y_{\text{II}}^{\text{eg}}(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \rightsquigarrow (3z^2 - r^2)$ - in kartesischen Koordinaten

und

$Y_{\text{I}}^{\text{tzg}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2\theta \cos 2\phi \rightsquigarrow (x^2 - y^2)$

sind schon reell.

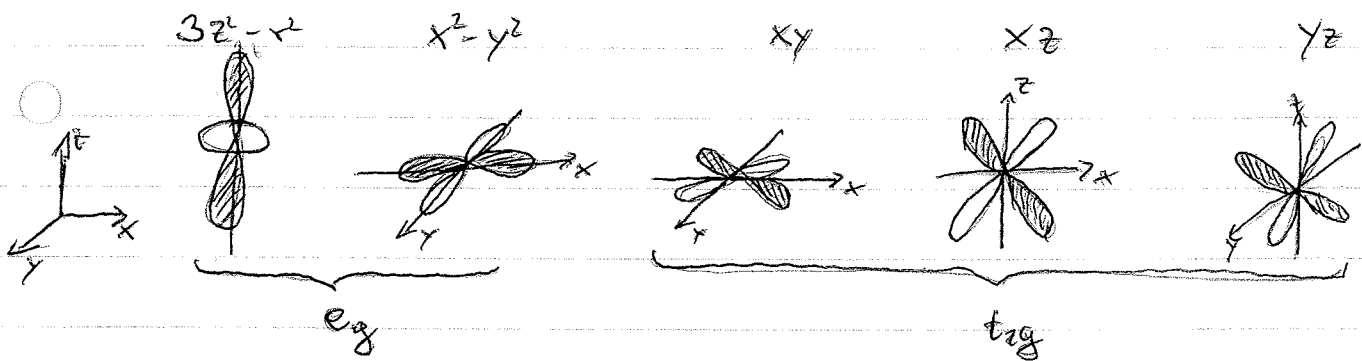
• $Y_I = \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2\theta \sin 2\phi \rightsquigarrow xy$ In kartesischen Koordinaten

ist rein imaginär, wird aber mit einem globalen Vorfaktor $e^{i\pi/2}$ real

• $Y_{\frac{1}{2}}^{tg}$ $Y_{\frac{1}{2}}^{eg}$ sind komplex, aber die mit + und - ,

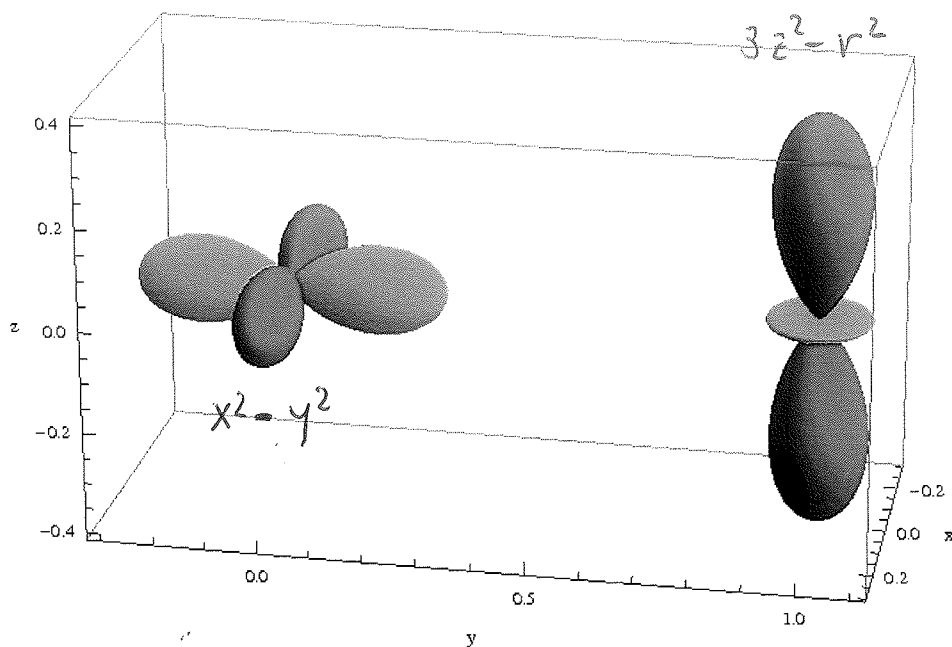
$$\frac{1}{\sqrt{2}} Y_{1,1}^{-1} \pm Y_{1,1}^1 = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin\theta \cos\theta \cos\phi \rightsquigarrow xz \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin\theta \cos\theta \sin\phi \rightsquigarrow yz \end{cases}$$

sind real

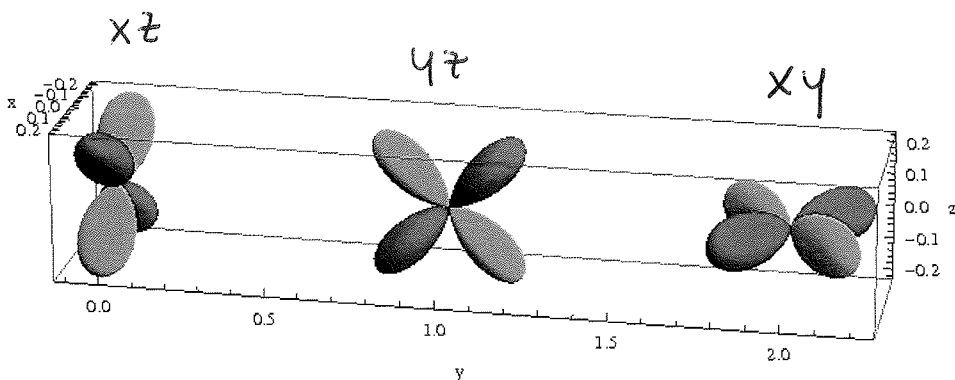


- die e_g Orbitale "zeigen" direkt auf die Liganden \Rightarrow energetisch ungünstiger
- die t_{2g} zeigen genau zwischen die Liganden \Rightarrow energetisch günstiger

e_g Orbitale : $E_o(3d) + 6\lambda$



t_{2g} Orbitale : $E_o(3d) - 4\lambda$



Aufgabe 8.)

a) Wir wählen den Energie-Nullpunkt so, daß $V_\infty = 0$. Der Erwartungswert von $V(x)$ ist:

$$\langle \Psi_\alpha | V | \Psi_\alpha \rangle = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx |V(x)| e^{-\alpha x^2}$$

Der Erwartungswert der kinetischen Energie ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} \langle \Psi_\alpha | p^2 | \Psi_\alpha \rangle &= \frac{1}{2m} \langle p \Psi_\alpha | p \Psi_\alpha \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{\partial \Psi_\alpha}{\partial x} \right)^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \alpha^2 x^2 e^{-\alpha x^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\alpha}{2} \end{aligned}$$

Man betrachte nun $\alpha \rightarrow 0$. In diesem Limes ist

$$-\int_{-\infty}^{\infty} dx |V(x)| e^{-\alpha x^2} \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx |V(x)| > 0 \quad (\alpha \rightarrow 0)$$

Ob das Integral $\int dx |V(x)|$ nun divergiert oder nicht, es gibt immer eine Konstante $V_0 > 0$, so daß

$$\langle \Psi_\alpha | V | \Psi_\alpha \rangle \leq -V_0 \sqrt{\alpha}$$

für genügend kleine α . Für genügend kleine α ist also

$$\langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\alpha \rangle \leq \frac{\hbar^2}{4m} \alpha - V_0 \sqrt{\alpha} = -V_0 \sqrt{\alpha} \left(1 - \frac{\hbar^2 \sqrt{\alpha}}{4m V_0} \right) < 0$$

Mit a) folgt also zwingend: $E_0 < 0$, was (per definitionem) einem gebundenen Zustand entspricht.

b) Ein ähnliches Argument, basierend auf der Testfunktion

$$\Psi_\alpha(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{d/4} e^{-\alpha \vec{r}^2/2} \quad \vec{r} = (x_1, x_2, \dots, x_d)$$

in Dimension $d \geq 2$, funktioniert nicht, da man bestenfalls findet, daß

$$\langle \Psi_\alpha | V | \Psi_\alpha \rangle = -\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{d/2} \int d\vec{r} |V(\vec{r})| e^{-\alpha \vec{r}^2} \leq -V_0 \alpha^{d/2}$$

für kleine α , während

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\alpha | \mathcal{H}_{\text{kin}} | \Psi_\alpha \rangle &= \frac{1}{2m} \langle \Psi_\alpha | \vec{p}^2 | \Psi_\alpha \rangle = \frac{d}{2m} \langle \Psi_\alpha | p_x^2 | \Psi_\alpha \rangle \\ &= \frac{\hbar^2 d}{2m} \int d\vec{r} \left(\frac{\partial \Psi_\alpha}{\partial x}\right)^2 = \frac{\hbar^2 d}{2m} \cdot \frac{\alpha}{2} \end{aligned}$$

noch immer linear in α ist. Folglich ist für genügend kleine α :

$$\langle \Psi_\alpha | \mathcal{H} | \Psi_\alpha \rangle \leq \frac{\hbar^2 d}{2m} \cdot \frac{\alpha}{2} - V_0 \alpha^{d/2}$$

und es ist (sogar für $d=2$) keineswegs klar, daß die rechte Seite für kleine α negativ ist. Damit entfällt das zentrale Argument.