

FI-144 TEORIA DE GRUPOS

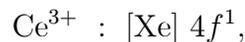
Lista # 5

Guillermo Cabrera

Entrega: 30 de junho de 2018
Só entregar os itens destacados com *

1. * Efeitos de Campo Cristalino nos multipletos de Ions de Terras Raras

Nos íons de Terras Raras, os efeitos de campo cristalino devem ser considerados como uma perturbação em cima dos multipletos determinados pelo acoplamento spin-órbita. Consideremos aqui o caso do Ce^{3+} , onde a configuração eletrônica importante é



que corresponde a uma camada f incompleta com apenas um elétron. Este íon é submetido a um campo cristalino com simetria cúbica completa, com grupo O_h . Muitas das considerações do problema podem ser formuladas usando apenas o grupo O e introduzindo depois a paridade dos estados.

- a) Determine primeiro os multipletos resultantes da interação spin-órbita. A Teoria de Grupos **nada** afirma sobre a ordem do espectro. Porém existem regras fenomenológicas, conhecidas como *Regras de Hund*, que permitem ordenar os níveis atômicos [1]. Lembrando as Regras de Hund (curso de Estrutura da Matéria), diga qual seria o multipletto fundamental.
- b) Considere agora o potencial cristalino com simetria O_h como uma perturbação, e encontre o *splitting* dos multipletos achados acima. Lembre que o momentum angular total é semi-inteiro devido à presença de apenas um elétron. Usando o teste de Frobenius-Schur nos níveis encontrados, verifique a possibilidade de degenerescência extra por **inversão temporal**. Discuta a validade do Teorema de Kramers.
- c) Todos os níveis encontrados têm a mesma paridade pois derivam do mesmo orbital f . Desta maneira, as transições dipolares elétricas estão **proibidas**. Em ordem mais alta, podemos ter transições dipolares magnéticas. Encontre para estas últimas as regras de seleção para todos os níveis determinados acima, incluindo elementos de matriz diagonais.

d) Potencial Cristalino

O potencial cristalino pode ser expandido em Harmônicos Esféricos Y_l^m , na forma

$$V_c(x, y, z) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_m^l r^l Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (1)$$

onde $\psi_m^{(l)} = r^l Y_l^m$ são polinômios harmônicos de grau l . Mostre que para simetria cúbica, o primeiro invariante não trivial é de ordem 4 ($l = 4$). Esse invariante pode ser construído aplicando algumas poucas operações do grupo \mathbf{O}_h nas funções $\psi_m^{(4)}$, apresentadas na tabela anexa. Uma operação simples é $C_4(z)$, rotação em $\pi/2$ com o eixo z , que realiza a transformação $(x, y, z) \rightarrow (y, -x, z)$. Para os $\psi_m^{(4)}$ resulta que os únicos candidatos para o invariante são $\psi_0^{(4)}$, $\psi_4^{(4)}$ e $\psi_{-4}^{(4)}$. Operando agora por um dos C_2' no plano perpendicular ao eixo z , mostre que

$$C_2'\psi_0^{(4)} = \psi_0^{(4)}, \quad C_2'\psi_4^{(4)} = \psi_{-4}^{(4)}, \quad C_2'\psi_{-4}^{(4)} = \psi_4^{(4)},$$

de maneira que o invariante tem a forma $\psi_0^{(4)} + \alpha(\psi_4^{(4)} + \psi_{-4}^{(4)})$. A constante α pode ser calculada usando outra operação simples, por exemplo $C_4(y)$. (**Resposta:** $\alpha = \sqrt{\frac{5}{14}}$)

Com um pouco de álgebra, chegamos à expressão simétrica

$$V_c(x, y, z) = x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4, \quad (2)$$

onde (x, y, z) são as coordenadas do elétron. Note que (2) é manifestamente um invariante que satisfaz a equação de Laplace.

e) Cálculo explícito das energias

Queremos calcular agora explicitamente as energias do multiplete fundamental. Para isto teríamos que calcular elementos de matriz do potencial cristalino (2). Esse cálculo pode ser muito envolvido, mesmo para um elétron. Felizmente, o cálculo pode ser simplificado com a ajuda do Teorema de Wigner-Eckart. Para um multiplete dado (estados com o mesmo j), os elementos de matriz de operadores tensoriais da mesma ordem são proporcionais. Daí que os elementos de matriz do operador posição \mathbf{r} podem ser calculados a partir dos elementos de matriz de \mathbf{J} , o momentum angular total. Reescrevemos então o potencial cristalino (2) na forma:

$$V_c(\mathbf{r}) = A \left(J_x^4 + J_y^4 + J_z^4 - \frac{3}{5}\mathbf{J}^4 \right), \quad (3)$$

onde A é o único parâmetro da teoria. Este método é chamado *dos operadores equivalentes* e está exposto em [2].

- i)* Calcule agora a separação dos níveis na presença do campo cristalino (3). Use as vantagens fornecidas pela Teoria de Grupos no cálculo das energias. Em função de A , diga qual é o estado fundamental. Use para o multipletto a representação $|jm\rangle$ que diagonaliza (J_z, \mathbf{J}^2) , e reescreva o potencial (3) em termos dos operadores escada do momentum angular

$$\begin{aligned} J_+ &= J_x + iJ_y, \\ J_- &= J_x - iJ_y. \end{aligned}$$

Ordene os estados do multipletto de maneira que tenha que diagonalizar submatrizes do menor tamanho possível.

- ii)* Encontre também expressões explícitas para as funções de onda dos níveis de campo cristalino no caso do multipletto fundamental [3]. \square

References

- [1] E.U. Condon e G. H. Shortley, em *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1970.
- [2] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. Lond. **A65**, 209 (1952).
- [3] K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).

$$Y_4^{-4} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} \frac{(x - iy)^4}{r^4}$$

$$Y_4^{-3} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{16}} \frac{z(x - iy)^3}{r^4}$$

$$Y_4^{-2} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{32}} \frac{(x - iy)^2}{r^4} (7z^2 - r^2)$$

$$Y_4^{-1} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \frac{(x - iy)}{r^4} (7z^2 - 3zr^2)$$

$$Y_4^0 = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{64}} \frac{35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4}{r^4}$$

$$Y_4^1 = -\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \frac{(x + iy)}{r^4} (7z^2 - 3zr^2)$$

$$Y_4^2 = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{32}} \frac{(x + iy)^2}{r^4} (7z^2 - r^2)$$

$$Y_4^3 = -\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{16}} \frac{z(x + iy)^2}{r^4}$$

$$Y_4^4 = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} \frac{(x + iy)^4}{r^4}$$
