

FI-144 TEORIA DE GRUPOS

Lista # 6

Guillermo Cabrera

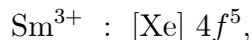
Entrega: 05 de julho de 2016

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

A Teoria de Grupos permite um tratamento qualitativo de muitos problemas de Mecânica Quântica onde a simetria joga um papel importante. Na solução deste problema, além de discutir a parte qualitativa, você terá que calcular explicitamente as propriedades do multipletto fundamental. Tente resolver o problema proposto usando exclusivamente os conhecimentos acumulados ao longo do semestre, e não perca muito tempo familiarizando-se com os cálculos das referências. Estas são fornecidas apenas como material ilustrativo, que pode ser útil no futuro.

2 O íon Sm^{3+}

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 Sm^{3+} , onde a configuração eletrônica importante é



que corresponde a uma camada f incompleta com 5 elétrons. Este íon é submetido a um campo cristalino com simetria cúbica completa (grupo \mathcal{O}_h). Para as RI's de spin de \mathcal{O}_h , utilize a notação de Bethe (ver anexo).

- a) 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]. Determine o multipletto fundamental resultante no esquema de acoplamento $L - S$ e posteriormente considere a interação spin-órbita. Use as tabelas do livro de Hamermesh (pag. 420).

- b) considere agora o potencial cristalino com simetria \mathcal{O}_h como uma perturbação e encontre o *splitting* produzido para o estado fundamental fundamental e o primeiro estado excitado. Lembre que o momentum angular total é semi-inteiro devido à presença de um número ímpar de elétrons (Grupo Dobrado). Verifique a possibilidade de degenerescência extra por simetria de **inversão temporal**. Como se aplica neste caso o 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 de campo cristalino do multiplete fundamental e o primeiro multiplete excitado.

3 Cálculo explícito das energias

Queremos calcular agora explicitamente as energias de campo cristalino para o multiplete fundamental. A teoria de perturbações para o nível fundamental é degenerada e temos que calcular elementos de matriz do potencial cristalino entre estados com o J fundamental. No caso de simetria cúbica, na ordem mais baixa, o campo cristalino tem a forma (isto **sim** pode ser deduzido da Teoria de Grupos):

$$V_c(\mathbf{r}) = \sum F(r) \left(\frac{x^4}{r^4} + \frac{y^4}{r^4} + \frac{z^4}{r^4} - \frac{3}{5} \right),$$

onde (x, y, z) são as coordenadas dos elétrons. Podemos verificar que o potencial acima é um invariante do grupo \mathcal{O}_h (primeiro invariante não trivial). 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 na forma:

$$V_c(\mathbf{r}) = A \left(J_x^4 + J_y^4 + J_z^4 - \frac{3}{5} \mathbf{J}^4 \right), \quad (1)$$

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 (1) para o multiplete fundamental. 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 multiplete a representação $|JM\rangle$ que diagonaliza (\mathbf{J}^2, J_z) , e re-escreva o potencial (1) 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 multiplete 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 multiplete fundamental e compare com a referência [3].

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. Leask e W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).

group and distinguish the double groups by primes put as subscripts to the symbols of the ordinary groups. We shall, however, usually reserve the Mulliken nomenclature for the ordinary groups and use the gamma notation of Bethe⁶ for the double groups. Hence, we shall, for instance, write $\Gamma_5(^3T_{2g})$ indicating the Γ_5 component coming from $^3T_{2g}$. In the direct-product tables 3-7 and 3-8 we have, however, used the extended Mulliken notation in order to facilitate their use for the single groups.

Table 3-5 is the character table for the D_4 double group D_4' . Such character tables can be found in the usual way by construction and use of the group multiplication table.⁶

TABLE 3-5. CHARACTER TABLE FOR D_4'

	E	R	C_4	C_4R	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	Bethe's nomenclature
			C_4^3R	C_4^3	C_2R	$2C_2'R$	$2C_2''R$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
A_2'	1	1	1	1	1	-1	-1	Γ_2
B_1'	1	1	-1	-1	1	1	-1	Γ_6
B_2'	1	1	-1	-1	1	-1	1	Γ_4
E_1'	2	2	0	0	-2	0	0	Γ_5
E_2'	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	Γ_6
E_3'	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	Γ_7

In the octahedral case we have the following classes:

$$E \quad R \quad 8C_3 \quad 8C_3R \quad 6C_2 \quad 6C_4 \quad 6C_4R \quad 12C_2'$$

8 classes with 48 elements. Then

$$48 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^3 + 3^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \quad (3-30)$$

$$24 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$$

$$24 = 2^2 + 2^2 + 4^2 \quad (3-31)$$

In other words, we must add three representations to the single group of order 2, 2, and 4 in order to obtain all the irreducible representations of the double group, Table 3-6.

TABLE 3-6. CHARACTER TABLE FOR THE DOUBLE GROUP O'

	E	R	$4C_3$	$4C_3R$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4R$	$6C_2'$	Bethe's nomenclature
			$4C_3^2R$	$4C_3^2$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4^3$	$6C_2'R$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
A_2'	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	Γ_2
E_1'	2	2	-1	-1	2	0	0	0	Γ_3
T_1'	3	3	0	0	-1	1	1	-1	Γ_4
T_2'	3	3	0	0	-1	-1	-1	1	Γ_5
E_2'	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	Γ_6
E_3'	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	Γ_7
G'	4	-4	-1	1	0	0	0	0	Γ_8 <i>spin</i>

The direct products of the double group are obtained in exactly the same way as in the case of the single groups. Tables 3-7 and 3-8 are the multi-