

# Kristallfeldtheorie

Gruppentheorie SS 2008

Vera Eikel

# Motivation

Frage:

Welche Änderung erfahren die Energieniveaus eines freien Ions, wenn es in einen Kristall eingebaut ist?

# Kristallfeldtheorie

Betrachtung: Fremdatom auf Gitterplatz  
sieht elektro-statisches Feld der  
umliegenden Atome

=> Aufspaltung der E-Niveaus  
(Stark-Effekt)

Dies ist beschreibbar mit Gruppentheorie über  
Punktgruppe des Fremdatomgitterplatzes

# Kristallfeldtheorie

Energieaufspaltung kann man qualitativ erklären durch Symmetrierniedrigung des Fremdatomes nach Einbau in den Kristall

Freies Ion

Störstelle

---

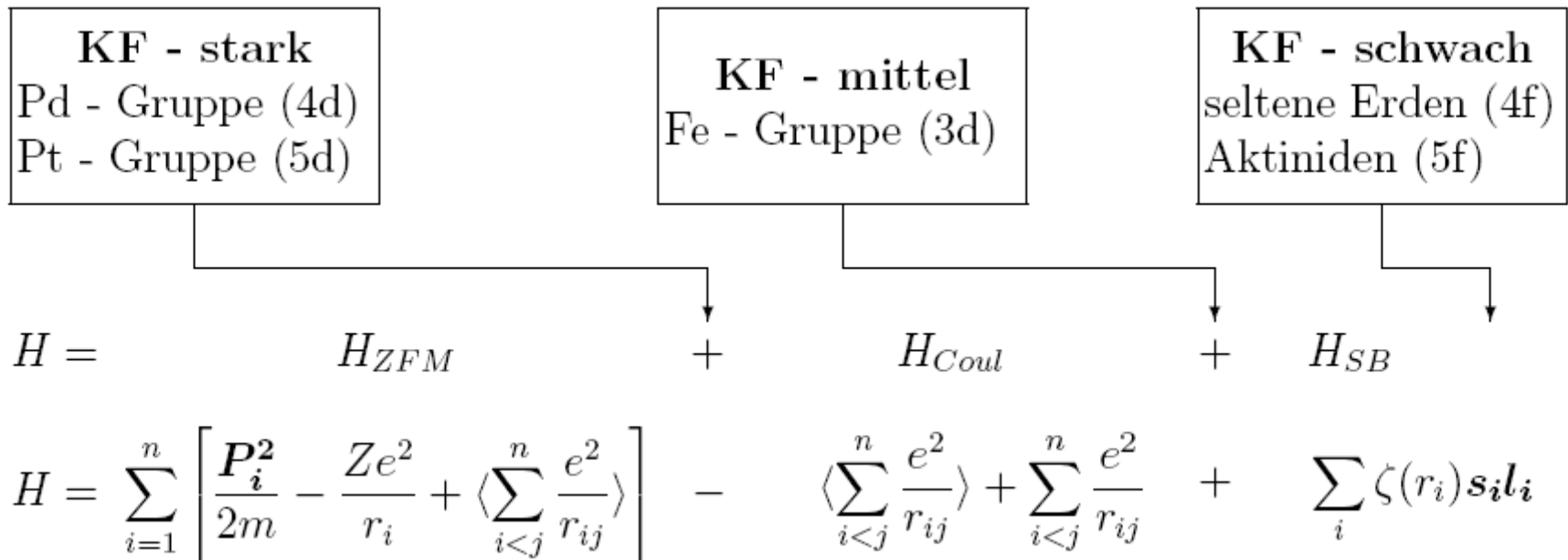
$O(3)$

-> Punktgruppe

$E(L, S, J, M_L, M_S, M_J) \rightarrow E(\Gamma, \gamma)$

# Kristallfeldtheorie

Kristallfelder verschiedener Stärke müssen hierbei an verschiedenen Stellen im Hamiltonoperator eingefügt werden



# Kristallfeldtheorie

Herleitung der Term aufspaltung in 2 Schritten:

- Subduktion einer irreduziblen Darstellung auf einer ihrer Untergruppen
- Reduktion des inneren Kroneckerproduktes zweier Darstellungen einer Gruppe

Reihenfolge hängt von der Position von  $H_{KS}$  im Hamiltonoperator ab

# Beispiel: Das F-Multiplett im kubischen Kristallfeld

Termaufspaltung des Grundzustandes eines freien Ions mit der Elektronenkonfiguration  $1s^2 \dots 3p^6 3d^3$  im oktaedrischen Kristallfeld (Punktgruppe  $432 (O)$  )

Grundzustand ist ein  $^4F$ -Multiplett mit  $L=3$  und  $S=3/2$

# Beispiel

## a) schwaches Kristallfeld:

erst:

(A->B) Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung => zu dem Produkt

$$D^J = D^L \otimes D^S$$

Ausreduziert ergibt es:

$$D^3 \otimes D^{3/2} = D^{9/2} \oplus D^{7/2} \oplus D^{5/2} \oplus D^{3/2}$$

# Beispiel

Dann:

(B- $\rightarrow$ C) Das Kristallfeld verringert die  
Punktsymmetrie auf die Gruppe 432 (O)

d.h.: die  $D^J$  müssen auf die Untergruppe 432  
subduziert werden

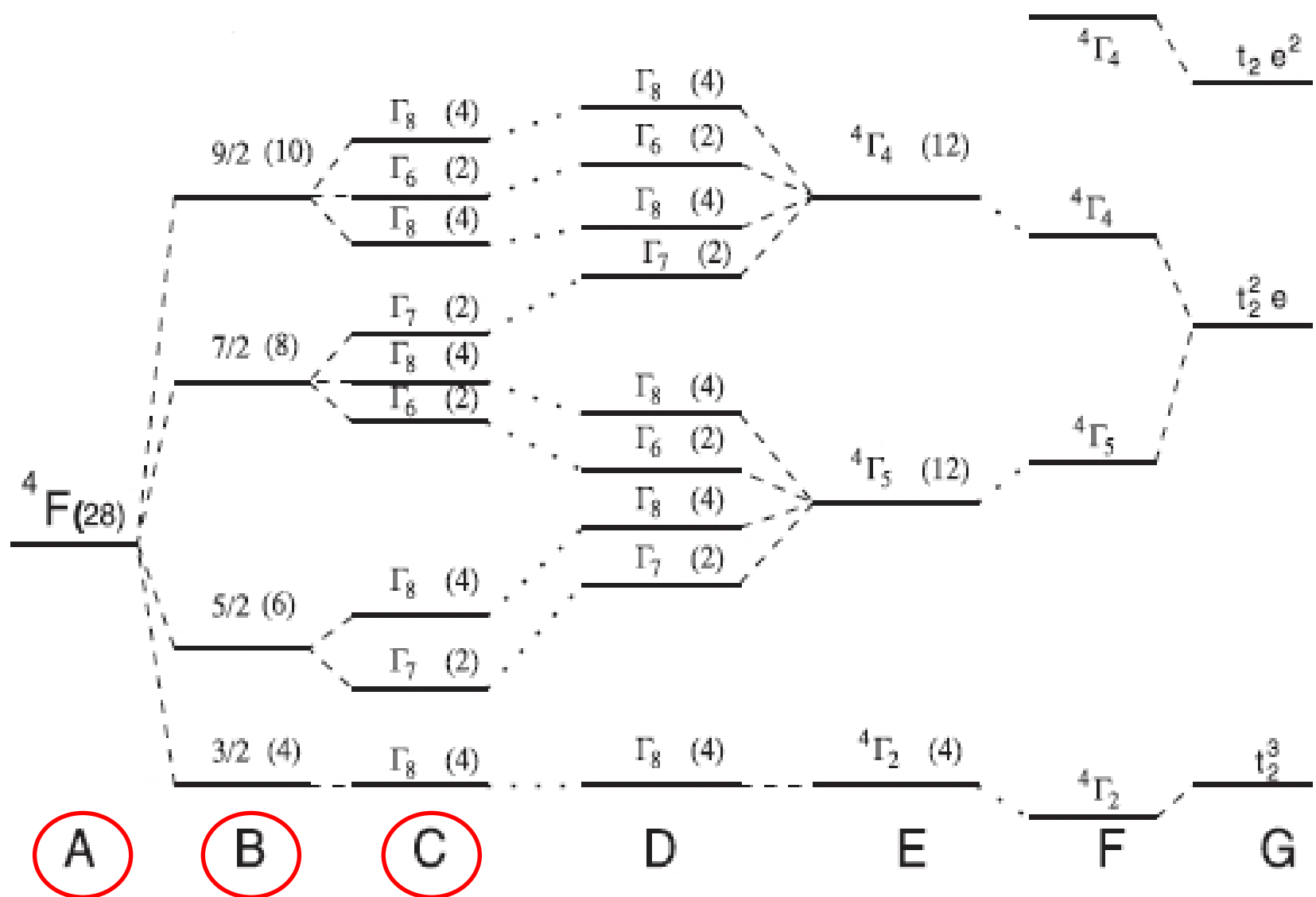


Abbildung 9.1: Aufspaltung eines  $4F$ -Multipliketts im Kristallfeld der Punktsymmetrie  $432$  (O). **A**→**B**→**C** schwaches Kristallfeld mit **A**: freies Ion ohne  $H_{SB}$ , **B**: freies Ion mit  $H_{SB}$ , **C**: Aufspaltung im schwachen Kristallfeld; **A**→**E**→**D** mittleres Kristallfeld mit **E**: Ion mit Coulombwechselwirkung der Elektronen im Kristallfeld ohne  $H_{SB}$ , **D**: wie **E**, aber mit Spin-Bahn-Kopplung; **G**→**F**→**D** starkes Kristallfeld mit **G**: Elektronen ohne Coulombwechselwirkung im Kristallfeld, **F**: wie **G**, aber mit  $H_{Coul}$ .

# Beispiel

## b) Mittleres Kristallfeld

Da hier  $H_{\text{KF}}$  vor  $H_{\text{SB}}$  aber hinter  $H_{\text{Coul}}$  steht ->

Erst:

(A->E) Spin ignorieren und die  $D_L$  auf die Untergruppe 432 subduziert:

$$D^3 = \Gamma_2 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$$

# Beispiel

Dann:

(E→D)  $H_{SB}$  berücksichtigen und die Produkte

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_8$$

( $D^{3/2}$  geht in 432 über in  $\Gamma_8$ ) in 432 ausreduzieren

Zahl links oben an G gibt die  $(2S+1)$ -fache Spinartung an

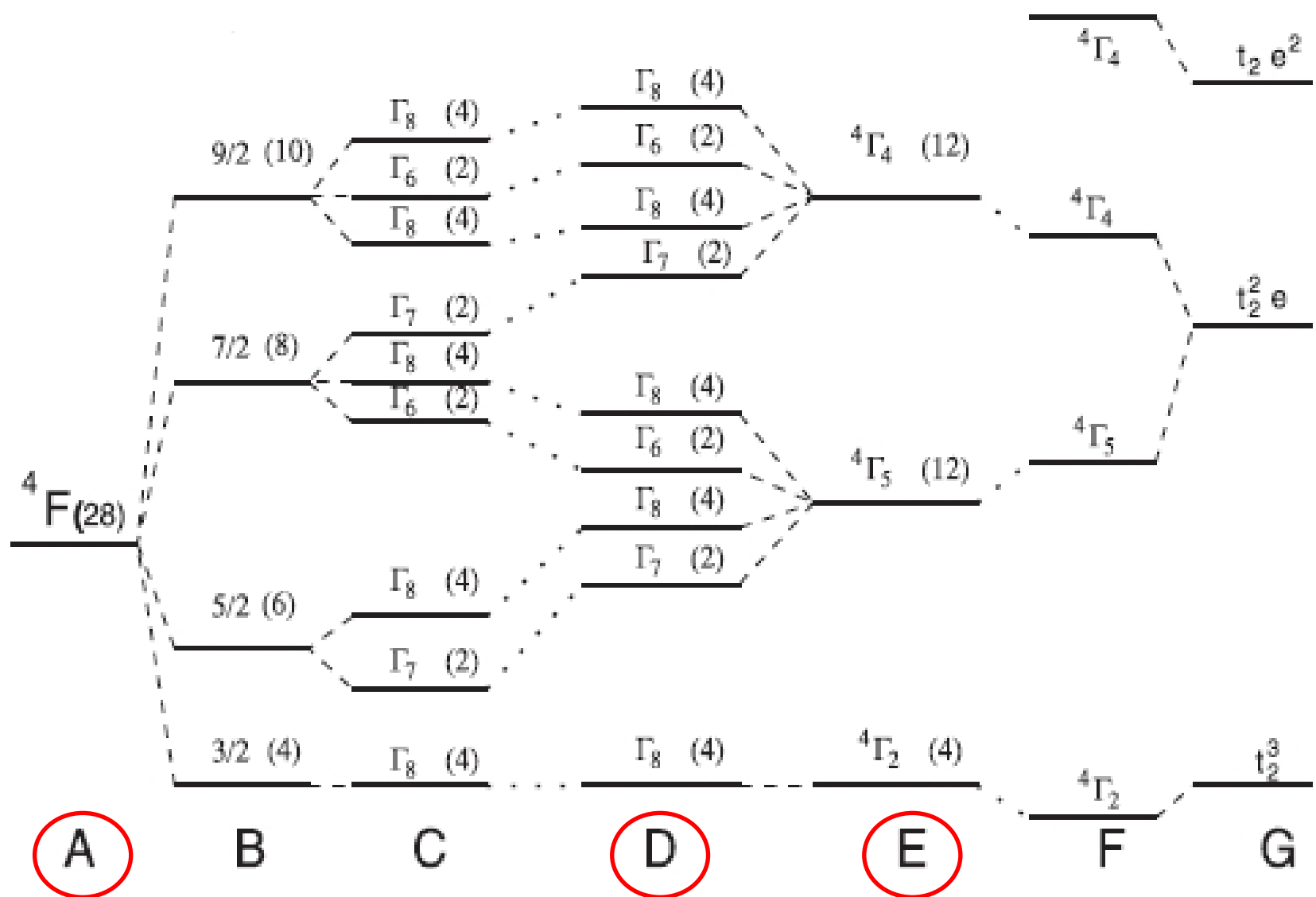


Abbildung 9.1: Aufspaltung eines  ${}^4F$ -Multipletts im Kristallfeld der Punktsymmetrie  $432$  (O).  $A \rightarrow B \rightarrow C$  schwaches Kristallfeld mit A: freies Ion ohne  $H_{SO}$ , B: freies Ion mit  $H_{SO}$ , C: Aufspaltung im schwachen Kristallfeld;  $A \rightarrow E \rightarrow D$  mittleres Kristallfeld mit E: Ion mit Coulombwechselwirkung der Elektronen im Kristallfeld ohne  $H_{SO}$ , D: wie E, aber mit Spin-Bahn-Kopplung;  $G \rightarrow F \rightarrow D$  starkes Kristallfeld mit G: Elektronen ohne Coulombwechselwirkung im Kristallfeld, F: wie G, aber mit  $H_{Coul}$ .

# Beispiel

## c) Starkes Kristallfeld

Start bei (G) da hier  $H_{\text{KF}}$  direkt nach  $H_{\text{ZFM}}$   $\rightarrow$

Quantenzahlen  $m_l$  der einzelnen d-Elektronen durch die irreduziblen Darstellungen von 432 zu ersetzen sind.

# Beispiel

Für jedes einzelne d-Elektron ergibt die Subduktion von  $D^2$  auf die Untergruppe 432 die irreduzierbaren Darstellungen  $\Gamma_3$  und  $\Gamma_5$ .

Man spricht hier meist von e- und  $t^2$ -Elektronen.

Mit drei Elektronen lassen sich die Konfigurationen  $t^3_2$ ,  $t^2_2e$ ,  $t_2e^2$  und  $e^3$  aufbauen.

# Beispiel

Erst: (G→F) betrachtet man die Coulombwechselwirkung der Elektronen

Beschränkung auf  $S=3/2$  →

Spinanteil der Wellenfunktion symmetrisch bei allen Permutationen der Elektronen.

Um Pauliprinzip zu erfüllen (gleichartige d-Elektronen)-> muss jeweils das antisymmetrische Produkt der zur Elektronenkonfiguration gehörenden Produktdarstellungen ausreduziert werden

# Beispiel

Dann: (F- $\rightarrow$ D) analog wie in b) (Teil 2) zusätzlich mit Spin-Bahn-Kopplung welche die Entartung der Zustände weiter aufhebt

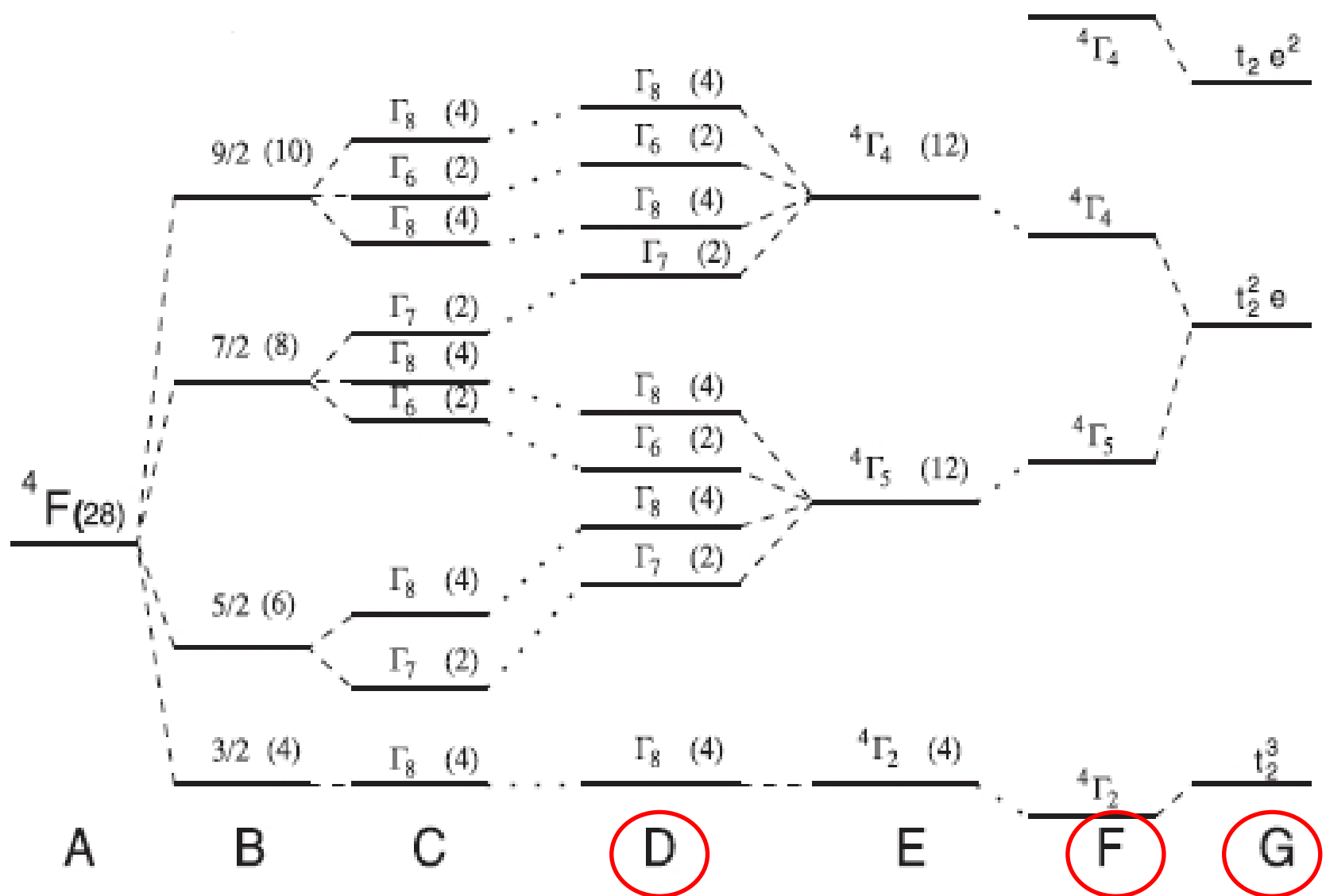


Abbildung 9.1: Aufspaltung eines  $4F$ -Multipletts im Kristallfeld der Punktsymmetrie  $432$  (O). A→B→C schwaches Kristallfeld mit A: freies Ion ohne  $H_{SB}$ , B: freies Ion mit  $H_{SB}$ , C: Aufspaltung im schwachen Kristallfeld; A→E→D mittleres Kristallfeld mit E: Ion mit Coulombwechselwirkung der Elektronen im Kristallfeld ohne  $H_{SB}$ , D: wie E, aber mit Spin-Bahn-Kopplung, G→F→D starkes Kristallfeld mit G: Elektronen ohne Coulombwechselwirkung im Kristallfeld, F: wie G, aber mit  $H_{Coul}$ .

# Diskussion der Ergebnisse

Jedoch können Termabstände verschieden sein da Gruppentheorie allein keine Aussage über Termabstände und Reihenfolge der Terme erlaubt.

# Diskussion der Ergebnisse

Variation der Stärke des Kristallfelds  
muss kontinuierlichen Übergang zwischen den  
einzelnen Fällen (a, b, c) erlauben  
-> punktierte Linien

Die Verbindungen sind so gewählt, dass sich  
Terme mit gleichem  $\Gamma$  nicht kreuzen.

# Diskussion der Ergebnisse

Aus der Symmetrie gewonnene Kennzeichnung der Terme durch irreduzierbaren Darstellungen

-> Informationen: z.B. wie der Zustand unter den Symmetrioperationen der Gruppe transformiert, nicht aber Details der Wellenfunktion!

Diese Information reicht jedoch um qualitative Aussagen abzuleiten wie z.B. Auswahlregeln für Dipolübergänge

# Diskussion der Ergebnisse

Vorheriges Beispiel:

Elektrischer Dipoloperator transformiert in 432 (O)  
gemäß der Darstellung  $\Gamma_4$

Wegen  $\Gamma_4 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8$

-> kein Übergang vom Grundzustand  $\Gamma_8$  in die  
anregenden Niveaus ausgeschlossen

Aber dies ändert sich wenn die Herkunft der  
Terme berücksichtigt wird!

# Diskussion der Ergebnisse

a) Bei schwachem Kristallfeld:

Die J-Auswahlregel schließt eine Anregung in die Niveaus  $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$  (die sich aus J: 7/2 und 9/2 entwickelten) aus!

=> Es sind nur die beiden ersten angeregten Zustände zu erreichen!

# Diskussion der Ergebnisse

b) und c) mittleres bzw. starkes Kristallfeld:

Die Reduktion von  $\Gamma_4 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_5$

Zeigt, dass nur die ersten 4 Zustände angeregt werden können

# Diskussion der Ergebnisse

Weitere entscheidende Beschränkung ist die Parität:

In  $O(3)$  hat die Konfiguration  $d^3$  (aus der sich alle Terme ableiten) gerade Parität

-> wegen der ungeraden Parität des elektrischen Dipoloperators sind alle Übergänge verboten

# Diskussion der Ergebnisse

Jedoch in der Praxis:

Beobachtung von erlaubten schwachen magnetischen Dipolübergängen (gerade Parität) aber auch die elektrischen Dipolübergänge

-> da in der Punktgruppe 432 die Inversion kein Symmetrieelement ist -> somit Zustände ungerader Parität „eingemischt“ werden können

# Zusammenfassung

KF-Theorie ermöglicht Berechnung der Energieaufspaltung nicht jedoch der Energieabstände!

-> dies allein erlaubt schon Aussagen über physikalische Vorgänge wie z.B. mögliche Dipolübergänge

**Danke für ihre Aufmerksamkeit**