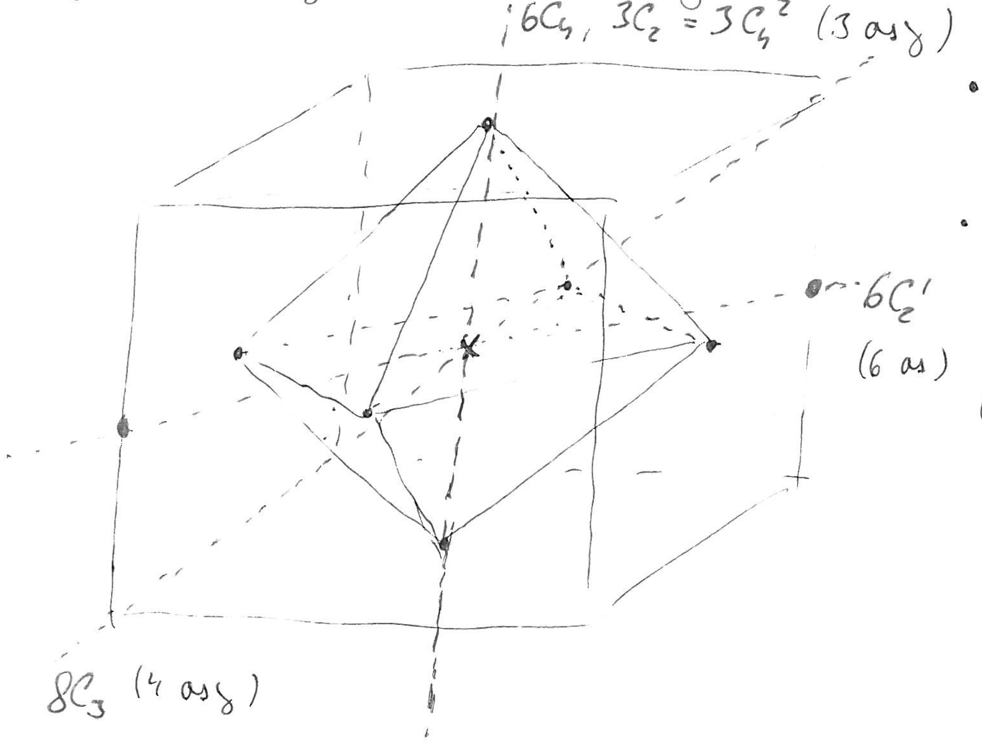
2, Štěpení hladin atomu v kubické krystalové mřížce

NB: charaktery $O(3)$: – bude nás zajímat jen $SO(3)$

$$\chi^l(C_\varphi) = \frac{\sin[(l+\frac{1}{2})\varphi]}{\sin \varphi/2} \qquad \chi^l(S_\varphi) = (-1)^l \chi^l(C_\varphi)$$

- atom (plná rotační symetrie) umístíme do středu krychle kubické krystalové mřížky



- grupa pravidelného osmistěnu $O_h \subset O(3)$
- pro zjednodušení budeme pracovat s grupou $O \subset SO(3)$ (neuvažujeme inverzi a nevlastní rotace)

O	E	$8C_3$	$3C_2 = C_4^2$	$6C_2'$	$6C_4$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	
E	2	−1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	−1	1	$(x,y,z), (R_x, R_y, R_z)$
T_2	3	0	−1	1	−1	(xy, xz, yz)
$l=0$	1	1	1	1	1	$\Rightarrow A_1$
$l=1$	3	0	−1	−1	1	$\Rightarrow T_1$
$l=2$	5	−1	1	1	−1	$\Rightarrow E + T_2$

24 elementů

$(1+2\cos x)$

$\cos\frac{5}{2}x = (1+2\cos x + 2\cos 2x)$

$$\langle l=2|A_1\rangle = (5-8+3+6-6)/24 = 0$$
$$\langle l=2|A_2\rangle = (5-8+3-6+6)/24 = 0$$
$$\langle l=2|E\rangle = (10+8+6)/24 = 1$$
$$\langle l=2|T_1\rangle = (15-3-6-6)/24 = 0$$
$$\langle l=2|T_2\rangle = (15-3+6+6)/24 = 1$$

$\Rightarrow$ 5x degenerovaná hladina se rozštěpí na 2x a 3x degenerované hladiny

NB: vlastně nic nového – už jsme viděli při konstruování tabulky charakterů, jen obráceně (rozklad vec. repre, zařazování kvadr. fcí...)

• mohli bychom pokračovat – krystal umístíme do elmg pole
⇒ dojde k „protažení“ základní buňky (řekněme podél ⟨z⟩)
⇒ D_4 (jen 1 4-četná osa, zmizí 3-četné, C_2' budou dvě + dvě – spojující protější dlouhé hrany a protější stěny)

D_4	E	$C_2 = C_4^2$	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0

$\# D_4 = 8$

$C_2'' \leftrightarrow 6C_2'$ (hrany)

$C_2' \leftrightarrow 3C_2$ (byly 4-četné osy)

O	E	$3C_2 = C_4^2$	$6C_4$	$3C_2' = C_4^2$	$6C_2'$
E	2	2	0	2	0
T_2	3	-1	-1	-1	1

$\langle E | A_1 \rangle = (2+2+4)/8 = 1$

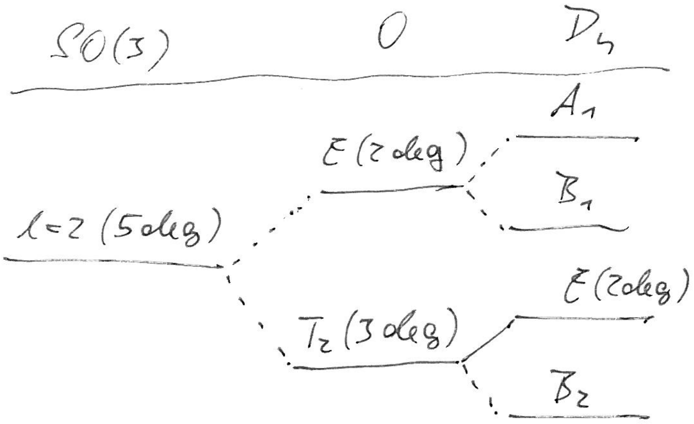
$\langle E | A_2 \rangle = (2+2-4) = 0$ $\Rightarrow E = A_1 + B_1$

$\langle E | B_1 \rangle = (2+2+4)/8 = 1$

$\langle T_2 | E \rangle = (6+2)/8 = 1$ $\Rightarrow T_2 = E + B_2$

$\langle T_2 | B_2 \rangle = (3-1+2+2+2)/8 = 1$

⇓ celkem štěpení



3) porucha v QM (z obecněji)

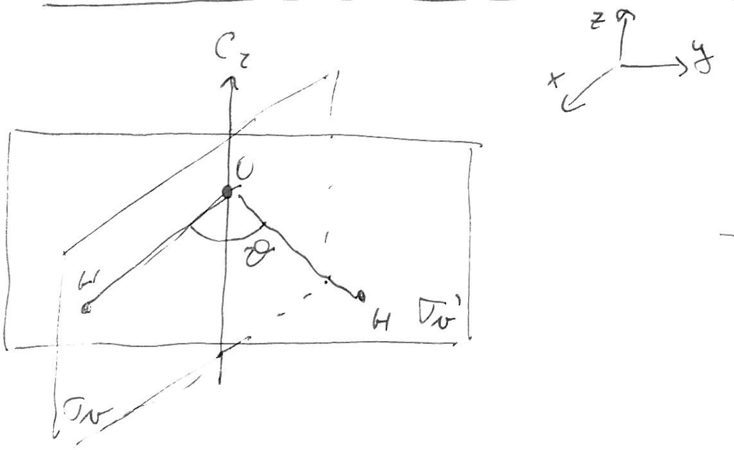
H_0 (neporušený ham.) ↔ grupa G_0
↓ porucha V
$H = H_0 + V$ ↔ grupa $G \subset G_0$

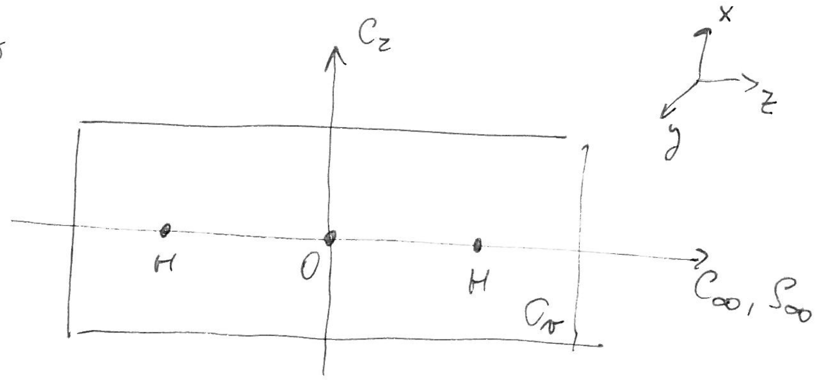
a) $G = G_0$ … jen posunutí hladin bez změny degenerace, max. může dojít k sejmutí náhodné degenerace (redukované mat. elementy $h^{\alpha} \neq h_0^{\alpha}$, výběrová pravidla jinak stejná)

b) $G \subset G_0$ ⇒ sejmutí degenerace, viz 2) – „porucha“ je krystalové pole pro atom

PŘÍKLADY

1, H_2O^- v rovnovážné (C_{2v}) a lineární geometrii ($D_{\infty h}$)





C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\varphi \ldots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\varphi \ldots$	∞C_2	
Π_g	2	$2\cos\varphi$	0	2	$-2\cos\varphi$	0	(R_x, R_y)
Π_u	2	$2\cos\varphi$	0	−2	$2\cos\varphi$	0	(x, y)
Π_g	2		0		−2	0	(R_z, R_x)
Π_u	2		0		2	0	(z, x)

NB: • ~~toto~~ je "std. orientace", kde $\langle z \rangle$ v C_{2v} a $D_{\infty h}$ nesouhlasí

⇒ přiřazení x, y, z do IR je zavádějící

korespondence:

$E \leftrightarrow E \quad C_2 \leftrightarrow \infty C_2 \quad \sigma_v' \leftrightarrow \sigma_v \quad \sigma_v \leftrightarrow S_\infty^{2\pi}$

$x \leftrightarrow y \quad y \leftrightarrow z \quad z \leftrightarrow x$

⇒ štěpení

$\Pi_u = A_1 + B_1 \qquad (\chi(\sigma_v) = 2,\ \chi(\sigma_v') = \chi(C_2) = 0) = (z, x)$ ✓

$\Pi_g = A_2 + B_2 \qquad (\chi(\sigma_v) = -2,\ \chi(\sigma_v') = \chi(C_2) = 0) = (R_z, R_x)$ ✓