

## 4 KRISTALLFELDSYMMETRIE

Bei der Diskussion der Hundschen Regeln hatten wir festgestellt, dass die 4f-Seltenerdmetalle wie Gd sehr gut mit diesen beschrieben werden können. Bei den 3d-Übergangsmetallen wie Mn, Fe, oder Co ist dies dagegen nicht ohne weiteres der Fall. Denn in der bisherigen Diskussion sind wir von freien Ionen ausgegangen, die weder miteinander noch mit ihrer Umgebung im Festkörper wechselwirken. Es ist verwunderlich, dass man manche Festkörper als Ansammlung freier magnetischer Ionen auffassen kann. Im Falle der Seltenerdverbindungen wie  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  liegt dies daran, dass die für den Magnetismus entscheidenden 4f-Elektronen in der unvollständig gefüllten 4f-Schale tief unter den 6s-, 5s- und 5p-Schalen „vergraben“ liegen und kaum an den chemischen Bindungen des Festkörpers teilnehmen. Die äußeren Elektronen schirmen die Felder der Kristallumgebung weitgehend ab. Aber bei den 3d-Übergangsmetallen ist das anders. Im folgenden wollen wir deswegen die Auswirkung der Umgebung im Festkörper betrachten, genauer des elektrischen Felds der Nachbarionen, das man in diesem Zusammenhang als *Kristallfeld* bezeichnet. Es wird sich zeigen, dass Symmetriebetrachtungen sehr weitreichende Schlussfolgerungen ohne eine genaue Berechnung der Eigenwerte des Hamilton-Operators des Kristallfelds erlauben.

---

4.1	Unvollständige Schalen im anisotropen Kristallfeld.....	54
4.1.1	Beispiel 1: Dotierte Manganate .....	54
4.1.2	Beispiel 2: Kuprat-Hoch- $T_c$ -Supraleiter .....	55
4.1.3	Das Kristallfeld und der Hamiltonoperator .....	56
4.2	Zur Symmetrie in der Quantenmechanik .....	57
4.2.1	Symmetrioperationen – phänomenologisch betrachtet .....	57
4.2.2	Symmetrioperationen – mathematisch betrachtet .....	58
4.2.3	Irreduzible Darstellung und Charaktertafeln .....	59
4.3	Die Orbitale der d-Schale in oktaedrischer Symmetrie.....	61
4.3.1	Symmetrie des Kristallfelds.....	61
4.3.2	Symmetrie des freien Ions .....	63
4.3.3	Aufspaltung der Orbitale der d-Schale .....	65
4.3.4	Vertiefungsthema: Auslöschung der Bahnmomente.....	67
4.4	Kristallfeld- oder Symmetrieeffekte .....	68
4.4.1	Der Jahn-Teller-Effekt .....	68
4.4.2	Magnetische Anisotropie .....	70
4.4.3	„High Spin“- und „Low Spin“-Konfiguration .....	70
4.4.4	Zeitumkehrsymmetrie und Kramers-Theorem .....	71

## 4.1 Unvollständige Schalen im anisotropen Kristallfeld

Wir unterstellen zunächst, dass d- und f-Elektronen in unvollständig gefüllten Schalen *lokalisiert* sein können. Dass in diesem Fall kein Metall vorliegt, wie man innerhalb der Bändertheorie erwarten würde, geht auf elektronische Korrelationen zurück. Man spricht von einem *Mott-Isolator*. Wir werden später auf diesen Begriff genauer eingehen. Diese Mott-Isolatoren sind die Grundlage von neuartigen ferromagnetischen Materialien wie den *dotierten Manganaten*, den *Doppelperowskiten*, oder auch von neuartigen elektrischen Materialien wie den 1986 entdeckten *Hochtemperatur-Supraleitern*. Alle diese Materialklassen werden zur Zeit weltweit intensiv untersucht. Ihnen ist gemeinsam, dass sie durch Dotierung mit Ladungsträgern aus undotierten Mott-Isolatoren (den sog. „Muttersubstanzen“) hervorgehen. Außerdem spielen in allen Materialklassen Ionen mit unvollständig gefüllten d-Schalen eine wesentliche Rolle in Verbindung mit einem anisotropen elektrischen Kristallfeld, das von einem Sauerstoffoktaeder um diese Ionen herum erzeugt wird. Alle diese Materialien besitzen die sogenannte **Perowskit-Struktur** mit der Summenformel  $ABO_3$ . Namensgeber ist das Mineral *Perowskit* ( $CaTiO_3$ , Bild 4.1). *A* und *B* sind Metalle, O ist Sauerstoff.



Bild 4.1: Das Mineral *Perowskit* ( $CaTiO_3$ )

### 4.1.1 Beispiel 1: Dotierte Manganate

Wir betrachten als erstes Beispiel das Lanthan-Manganat  $LaMnO_3$  (Bild 4.2). Dort liegt eine ideale kubische Kristallstruktur vor.<sup>1</sup> Betrachtet man nun die Kristallstruktur aus Sicht des Manganions (*B*-Platz), so besteht der Kristall aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus  $MnO_6$ -Oktaedern (siehe die blaue  $O_6$ -Umgebung des roten  $Mn^{3+}$ -Ions in Bild 4.2), in dessen Lücken (*A*-Plätze) sich die  $La^{3+}$ -Ionen einnisten (grün). Je zwei benachbarte Oktaeder teilen sich ein  $O^{2-}$ -Ion. In (001)-Richtung kann man die Perowskitstruktur auch als Stapelfolge von  $MnO$ - und  $LaO$ -Ebenen auffassen.

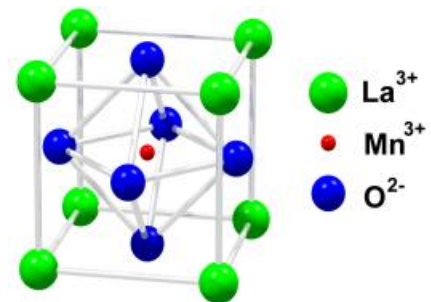
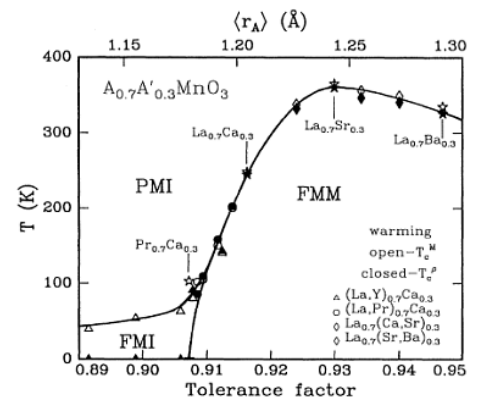


Bild 4.2: Kristallstruktur von  $LaMnO_3$ . Das zentrale  $Mn^{3+}$ -Ion (rot) ist von einem Sauerstoffoktaeder (blau) umgeben.

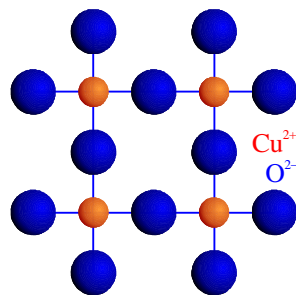
Wir wollen uns nun die Valenzen der beteiligten Ionen überlegen. Sauerstoff ist quasi immer negativ zweiwertig, und Lanthan ist am liebsten positiv dreiwertig (wie alle seltenen Erden). Beide Ionen haben in diesem Valenzzustand abgeschlossene Schalen und tragen daher kein magnetisches Moment ( $S = L = J = 0$ ). Das uns interessierende niederenergetische Verhalten in der Nähe des Grundzustands findet im Manganion statt, das eine nicht-abgeschlossene Schale hat. Aus der Summenformel  $La^{3+}Mn^?O_3^{2-}$  folgt, dass Mn positiv dreiwertig sein muss ( $Mn^{3+}$ ), also  $3d^4$ -Konfiguration besitzt. Die 3d-Schale hat 5 Orbitale ( $L = 2 \Rightarrow 2L+1 = 5$ ) für 10 Elektronen, in denen aber nur vier sitzen. Wegen  $S = 2$  und  $L = 2$  hätte man nach der dritten Hundschen Regel (also mit Spin-Bahn-Kopplung)  $J = 0$  im Grundzustand. Wie wir sehen werden, ist dies aufgrund des Kristallfeldes jedoch gerade *nicht* der Fall. Es wird sich zeigen, dass das Kristallfeld das Bahndrehmoment zumindest partiell auslöscht.  $LaMnO_3$  ist ein antiferromagnetischer Mott-Isolator.

<sup>1</sup> Auch wenn dies aufgrund unterschiedlicher Ionenradien an den verschiedenen Metallplätzen *A* und *B* nicht der Fall sein sollte (in  $CaTiO_3$  ist  $Ca^{2+}$  z.B. viel größer als das kleine Kation  $Ti^{4+}$ ), kann man immer noch von einer leicht verzerrten kubischen Struktur sprechen.

Interessant wird  $\text{LaMnO}_3$ , wenn  $\text{La}^{3+}$  teilweise durch zweiwertige Ionen  $X^{2+}$  wie etwa  $\text{Sr}^{2+}$  ersetzt wird. Dadurch erhält man **gemischte Valenzen** für Mangan ( $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$ ) und kann elektrische Leitfähigkeit erzeugen. Außerdem ergibt sich, etwa für  $\text{La}_{0,7}^{3+}\text{X}_{0,3}^{2+}\text{Mn}_{0,7}^{3+}\text{Mn}_{0,3}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ , ein interessantes und reichhaltiges Phasendiagramm (Bild 4.3). In diesem finden sich eine ferromagnetisch metallische (FMM), eine ferromagnetisch isolierende (FMI) und eine paramagnetisch isolierende (PMI) Phase. Die höchste Curie-Temperatur ( $T_C = 370 \text{ K}$ ) erreicht man für  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ .



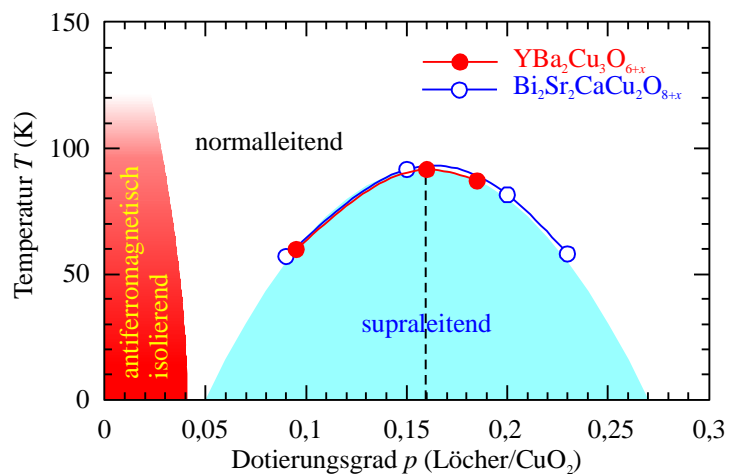
**Bild 4.3:** Phasendiagramm des dotierten Manganats  $\text{La}_{0,7}\text{X}_{0,3}\text{MnO}_3$  (FMM: ferromagnetisches Metall, FMI: ferromagnet. Isolator, PMI: paramagnetischer Isolator)<sup>2</sup>



**Bild 4.4:**  $\text{CuO}_2$ -Ebene der Hochtemperatursupraleiter. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen (rot) sitzen in Zentrum von je vier  $\text{O}^{2-}$ -Ionen (blau).

Wir erwähnen hier noch ein weiteres interessantes Material, das antiferromagnetische  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Dieser Mott-Isolator ist die Ausgangssubstanz der bedeutsamen *Hochtemperatursupraleiter*. Die Idealstruktur ist hier  $\text{A}_2\text{BO}_4$ , die sogenannte  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur. Hierbei hat man im Unterschied zur Perowskitstruktur zwei  $\text{AO}$ -Ebenen zwischen den  $\text{BO}_2$ -Ebenen. Eine solche Ebene ist in Bild 4.4 angedeutet. Die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen werden supraleitend bei im Vergleich zu klassischen Supraleitern relativ hohen Temperaturen ( $\sim 100 \text{ K}$ ), wenn sie mit Ladungsträgern dotiert werden. An der Summenformel  $\text{La}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  sieht man, dass das entscheidende Ion das Kupfer mit  $3d^9$ -Konfiguration ist. Da nur 10 Elektronen in die d-Schale passen, fehlt also genau ein Elektron zur abgeschlossenen Schale. Daher kann man sagen, dass Cu eine „ $3d^1$ -Lochkonfiguration“ besitzt.

Der Dotierungsgrad  $p$  wird im allgemeinen in Anzahl Ladungsträger pro  $\text{CuO}_2$ -Formeleinheit angegeben. In Abhängigkeit von  $p$  zeigen die Materialien verschiedene Phasen (Bild 4.5). Für  $p = 0$  sind alle Hoch- $T_c$ -Supraleiter Isolatoren mit einer antiferromagnetischen Ordnung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Momente. Erhöht man  $p$  etwa durch Variation der Sauerstoffkonzentration, so wird diese langreichweitige Ordnung immer mehr zerstört, bis bei einer kritischen Dotierung elektrische Leitfähigkeit eintritt. Die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen werden metallisch. Unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$  setzt ein Phasenübergang ein in die supraleitende Phase. Es existiert immer eine optimale Dotierung, wo ihre Sprungtemperatur  $T_c$  maximal wird. Alle lochdotierten Hoch- $T_c$ -Supraleiter zeigen im Prinzip das gleiche Phasendiagramm wie in Bild 4.5. Man nennt es auch ein *generisches* Phasendiagramm.



**Bild 4.5:** Phasendiagramm der Hochtemperatursupraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

<sup>2</sup> H.Y. Hwang *et al.*, [Phys. Rev. Lett. 75, 914 \(1995\)](#)

Was hat nun Hoch- $T_c$ -Supraleitung mit Magnetismus zu tun? Wie gesagt, ordnen die undotierten Muttersubstanzen der Hoch- $T_c$ -Supraleiter antiferromagnetisch. Auch im dotierten, supraleitenden Fall existieren noch kurzreichweitige, antiferromagnetische Korrelationen. Diese könnten über einen Austausch von Magnonen für eine effektiv anziehende Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen sorgen und so zur Bildung von Cooper-Paaren führen, ähnlich wie dies in klassischen Supraleitern durch den Austausch von Phononen geschieht. Interessant ist nun, dass die Energieskala der Magnonen *wesentlich höher* ist als die der Phononen<sup>3</sup>, weshalb man so das deutlich höhere  $T_c$  zumindest im Ansatz verstehen könnte. Doch sind die Dinge keineswegs so klar, wie man jetzt denken könnte, so dass der Mechanismus der Hoch- $T_c$ -Supraleitung immer noch Gegenstand aktueller Forschung ist.

### 4.1.3 Das Kristallfeld und der Hamiltonoperator

Nach diesen Beispielen wollen wir klären, was das Kristallfeld eigentlich bedeutet. Gehen wir noch einmal zum  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion in  $\text{LaMnO}_3$  zurück (Bild 4.2). Dieses sieht in (001)-, (010)- und (100)-Richtung die an den Orten  $\mathbf{R}_i$  oktaedrisch angeordneten Punktladungen der negativen Sauerstoffionen mit ihren jeweiligen Coulomb-Potentialen. Entscheidend ist, dass der Hamilton-Operator des Gesamtsystems diese **Kristallfeldanisotropie** mit einschließen muss, im Unterschied zum kugelsymmetrischen Hamilton-Operators  $H_0$  des freien  $\text{Mn}^{3+}$ -Ions. Formal schreiben wir:

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}_0(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^6 (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (4.1)$$

Wenn das anisotrope Kristallfeld sehr stark wäre, könnten wir es nicht als Störung des kugelsymmetrischen Grundzustands auffassen. Zum Glück ist das Kristallfeld nicht so stark, dass Energiezustände unterschiedlicher Schalen vermischt würden. Es ändern sich allerdings die Energieniveaus innerhalb der d-Schale, d.h. die zehnfache Entartung der ( $L = 2$ )-Zustände wird aufgehoben. Quantenmechanisch gesprochen muss der Hamilton-Operator (4.1) in der Basis der d-Schale diagonalisiert werden. Dann kann man die Eigenwerte ablesen, also die Energien der einzelnen Niveaus. Ohne den Hamilton-Operator zu kennen, kann man allerdings aus Symmetriegründen schon einen Teil der entscheidenden Physik verstehen. Dies wird das Thema dieses Kapitels sein.

$\hat{H}_0(\mathbf{r})$  hat Kugelsymmetrie, während  $\hat{H}(\mathbf{r})$  die Symmetrie der oktaedrischen Umgebung des  $\text{Mn}^{3+}$ -Ions besitzt. Wir beziehen nur die Sauerstoffumgebung in unsere Überlegung ein. An der Symmetrie würde sich aber nichts ändern, wenn man noch weitere Nachbarn (also zunächst die übernächsten Nachbarn, die kubisch angeordneten  $\text{La}^{3+}$ -Ionen) mit berücksichtigen würde.

An Hand der Stärke des Kristallfelds kann man drei Fälle unterscheiden: *starkes*, *mittleres* und *schwaches* Kristallfeld.

- Im **schwachen Kristallfeld** ist die Spin-Bahn-Kopplung stärker als das Kristallfeld, d.h. die dritte Hundsche Regel kann angewandt werden. Das Kristallfeld wird nur die ( $2J+1$ )-Entartung aufheben.
- Ein **mittleres Kristallfeld** ist zwar stärker als die Spin-Bahn-Kopplung, aber kleiner als die Austauschwechselwirkung (siehe Kapitel 6), so gilt die dritte Hundsche Regel nicht mehr,  $J$  ist keine gute Quantenzahl. Das Kristallfeld mischt Zustände innerhalb eines ( $L,S$ )-Terms.
- Ein **starkes Kristallfeld** kommt in den Bereich der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung, die ja die Grundlage der ersten beiden Hundschen Regeln ist. Dann konkurriert die Kristallfeldenergie mit der Paarungsenergie, die man benötigt, um zwei Elektronen mit unterschiedlichen Spins in dasselbe Orbital zu stecken. Dadurch kann sogar die erste Hundsche Re-

<sup>3</sup> Die magnetische Austauschenergie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  beträgt  $J \approx 125$  meV, im Gegensatz zur Debye-Frequenz von Niob ( $T_c = 9,5$  K) mit nur  $\omega_D = 23$  meV.

gel aufgehoben werden. Dies ist für 4d- und 5d-Übergangsmetalle öfter der Fall, aber bei 3d-Übergangsmetallen eher selten.

Wäre die Ladung der Sauerstoffionen auf der Oberfläche einer Kugel verteilt, würde sich zwar die Gesamtenergie des Systems ändern, nicht aber die Entartung der Eigenzustände.

Die **Kristallfeldenergie** ist das Ergebnis der Anordnung von Ladungen im Kristall mit *geringerer als Kugelsymmetrie* um ein Ion mit partiell gefüllter Schale.

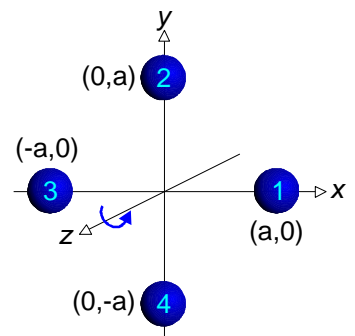
Zur Terminologie: Innerhalb der *Kristallfeldtheorie* gehen wir hier von einer rein ionischen Beschreibung aus, wobei die Nachbarionen als Punktladungen behandelt werden. In der *Ligandenfeldtheorie* würde außerdem berücksichtigt, dass die Orbitale der d-Schale der zentralen Kationen und die Orbitale der p-Schale der umgebenden Anionen partiell kovalent hybridisieren, d.h. es wird die räumliche Verteilung der Elektronen berücksichtigt.

## 4.2 Zur Symmetrie in der Quantenmechanik

Bei Betrachtung von Symmetrieeigenschaften ist die **Gruppentheorie** von großem Vorteil. Symmetrieeigenschaften von Kristallen sind *Translationen*, *Rotationen*, *Reflexionen* und *Inversionen*. Bei einzelnen Molekülen entfällt die Translationssymmetrie. Solche Eigenschaften werden durch Symmetrie-Operatoren beschrieben, die mathematisch gesehen lineare Koordinatentransformationen darstellen.

### 4.2.1 Symmetrieeoperationen – phänomenologisch betrachtet

Die Kugelsymmetrie des Hamilton-Operators  $\hat{H}_0(\mathbf{r})$  für das freie Mangan-Ion bedeutet, dass er mit den Drehimpulsoperatoren  $\hat{\mathbf{L}}$  und  $\hat{\mathbf{S}}$  vertauscht. Denn der Hamilton-Operator vertauscht mit Operatoren, welche die Koordinaten um jede Achse um jeden Winkel drehen. Der neue Hamilton-Operator (4.1) mit Kristallfeld ist jedoch nur noch unter bestimmten Rotations-Operatoren invariant. Was im Folgenden untersucht werden soll, ist der Einfluss der Symmetrieeigenschaften des Hamilton-Operators auf die Energieniveaus und die Wellenfunktion eines elektronischen Zentrums (Punktsymmetrie).



Wir betrachten das zweidimensionale Beispiel aus Bild 4.6: Ein Elektron sitzt im elektrostatischen Feld von vier Punktladungen  $-q$ , die im Abstand  $a$  vom Ursprung angeordnet sind.

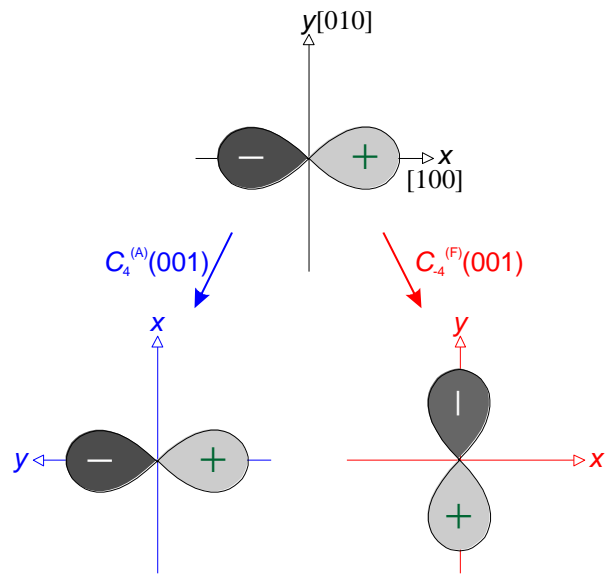
$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{qe}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{(x-a)^2+y^2+z^2} + \frac{1}{(x+a)^2+y^2+z^2} + \dots \right) \quad (4.2)$$

$\hat{H}$  ist invariant unter den Transformationen  $x \rightarrow y$ ,  $y \rightarrow -x$ ,  $z \rightarrow z$  bzw.  $x \rightarrow -y$ ,  $y \rightarrow x$ ,  $z \rightarrow z$ . Dies entspricht einer Rotation der Basisfunktionen um  $\pi/2$  um die  $z$ -Achse. Man kann nun einen Operator  $\hat{C}_4^{(F)}$  der *Funktionsrotation* einführen, der natürlich mit dem Hamilton-Operator vertauscht („4“ steht dabei für „Vier“-teldrehung). Ist  $\psi$  ein Eigenzustand von  $\hat{H}$ , dann ist auch  $\hat{C}_4^{(F)} \psi$  Eigenzustand von  $\hat{H}$  mit gleicher Energie. Der Grund für die Invarianz von  $\hat{H}$  ist offensichtlich: Die Rotation der Basisfunktionen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  um den Winkel  $\pi/2$  um die  $z$ -Achse lässt die Ladungsanordnung unverändert:  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 4$ ,  $4 \rightarrow 1$  bzw.  $1 \rightarrow 4$ ,  $4 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 1$ .

Man kann auch einen Operator  $\hat{C}_{-4}^{(A)}$  der *Achsenrotation* einführen, der gerade die beschriebene Rotation der Ladungen durchführt. Man kann übrigens auch eine Inversion durchführen, welche die Anordnung unverändert lässt:  $1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 4, 3 \rightarrow 1, 4 \rightarrow 2$ .

Man kann dies nun Allgemeiner formulieren: Hat man einen Hamilton-Operator eines elektronischen Systems, das mit statischen Ladungen wechselwirkt, so entspricht jedem Operator einer Achsentransformation, der die Anordnung der Ladungen unverändert lässt, der Operator einer Funktionstransformation, der den Hamilton-Operator invariant lässt. Die Betrachtung der Achsentransformation ist immer leichter zu veranschaulichen.

In Bild 4.7 ist ein Orbital  $x \exp(-r/a)$  gezeigt. Bei einer Achsenrotation  $\hat{C}_4^{(A)}(001)$  (blau) geht die Funktion in  $-y \exp(-r/a)$  über. Bei Funktionsrotation  $\hat{C}_{-4}^{(F)}(001)$  (rot) geht  $x \rightarrow -y, y \rightarrow x, z \rightarrow z$  über. Damit erhält man wieder  $-y \exp(-r/a)$ . Beide Transformationen geben also dasselbe Ergebnis. Die Anwendung der Achsenrotation ist äquivalent zur inversen Funktionsrotation.



**Bild 4.7:** Achsen- (links) und Funktionsrotation (rechts) im Vergleich

Nun gibt es eine große Anzahl von Molekülen und Festkörpern in der Natur, aber nur eine kleine Anzahl von Symmetrien! Kennt man also die Symmetrieeigenschaften eines Systems, kann mit Hilfe der Gruppentheorie, bzw. ihrer Ergebnisse (*Charaktertafel*) sehr viel Information über das quantenmechanische Verhalten gewonnen werden. Dazu wollen wir das bisher Gesagte mathematisch strenger formulieren.

### 4.2.2 Symmetrieeoperationen – mathematisch betrachtet

In diesem Abschnitt werden wir einige Symmetrieargumente der Gruppentheorie in der Quantenmechanik andeuten, aber nicht streng durchführen. Man geht von **isometrischen Transformationen**  $\hat{P}$  aus, unter denen der Hamilton-Operator invariant ist, also

$$\hat{P} : \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' \quad \text{mit} \quad \hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}') \quad (4.3)$$

Tatsächlich hängt  $\hat{H}$  von vielen Ortsvektoren ab, die alle unter  $\hat{P}$  transformiert werden; der Einfachheit halber schreiben wir hier nur einen Vektor  $\mathbf{r}$  hin. Die Transformationen, an die wir denken, sind **Translationen, Rotationen, Spiegelungen, Inversion** und Kombinationen aus diesen. Solche Transformationen erhalten das Volumen und auch die Winkelbeziehungen im Festkörper und können stets invertiert werden, d.h. es existiert  $\hat{P}^{-1}$ . Dies ist eine Gruppeneigenschaft. In endlichen Räumen sind alle isometrischen Abbildungen auch unitär (in unendlichen Räumen muss man noch Surjektivität fordern). All diese Transformationen bilden die Symmetriegruppe des Hamilton-Operators. Andere Symmetrien wie etwa die Zeitumkehrsymmetrie werden wir erst später behandeln.

Die Transformation der Ortskoordinaten erzeugt eine Transformation der Funktionen  $\phi(\mathbf{r})$  gemäß

$$\hat{P} \phi(\mathbf{r}) = \phi(\hat{P}^{-1} \mathbf{r}) \quad (4.4)$$

$\hat{P}^{-1} \mathbf{r}$  im Argument der Funktion verändert die Kontur von  $\phi$  gemäß  $\hat{P}$ .

Nun kann man mittels dieser Definition leicht zeigen, dass  $\hat{P}$  und  $\hat{H}$  vertauschen

$$\hat{P}(\hat{H}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})) = \underbrace{\hat{H}(\hat{P}^{-1}\mathbf{r})}_{\hat{H}(\mathbf{r})}\phi(\hat{P}^{-1}\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})\phi(\hat{P}^{-1}\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})(\hat{P}\phi(\mathbf{r})), \quad (4.5)$$

also 
$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0. \quad (4.6)$$

Man kann mit Hilfe der Symmetrie die Eigenzustände von  $\hat{H}$  klassifizieren. Wir bezeichnen eine *orthogonale Basis* einer Symmetrietranslation  $\hat{P}$  als  $|i\rangle, |j\rangle, |k\rangle$ , so dass gilt  $\langle i|\hat{P}|j\rangle = 0$  für  $i \neq j$ . Wir zeigen nun, dass  $\hat{H}$  nur Zustände gleicher Symmetrie mischen kann, die also zum gleichen Eigenwert von  $\hat{P}$  gehören.

$$\begin{aligned} 0 &= \langle i|[\hat{P}, \hat{H}]|k\rangle = \\ &= \sum_j \langle i|\hat{P}|j\rangle \langle j|\hat{H}|k\rangle - \sum_j \langle i|\hat{H}|j\rangle \langle j|\hat{P}|k\rangle = \\ &= \langle i|\hat{H}|k\rangle \cdot (\langle i|\hat{P}|i\rangle - \langle k|\hat{P}|k\rangle) \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$i \neq k \Rightarrow \langle i|\hat{H}|k\rangle = 0. \quad (4.7)$$

Dies bedeutet:

Eigenzustände, die aufgrund der Kristallfeldsymmetrie äquivalent sind, haben gleiche Energie. **Zustände, die sich aufgrund der Symmetrie unterscheiden, haben unterschiedliche Energien.**

Die Kommutatorbeziehung (4.6) sagt uns, dass wir eine vollständige Basis aus gleichzeitigen Eigenzuständen des Hamilton-Operators und  $\hat{P}$  bilden können. Mittels der Transformationsoperatoren kann man ausgehend von bekannten Eigenzuständen  $|n\rangle$  neue Eigenzustände generieren. Denn es gilt

$$\hat{H}\hat{P}|n\rangle = \hat{P}\underbrace{\hat{H}|n\rangle}_{E_n} = E_n \cdot \hat{P}|n\rangle. \quad (4.8)$$

Ist also  $|n\rangle$  Eigenzustand zu  $\hat{H}$  mit Energieeigenwert  $E_n$ , so ist  $\hat{P}|n\rangle$  Eigenzustand zum gleichen Eigenwert. Es ist aber nicht zu erwarten, dass  $\hat{P}|n\rangle$  unabhängige Eigenzustände liefert. Denn die Dimensionalität des Unterraums, der durch die möglichen  $\hat{P}|n\rangle$  aufgespannt wird, ist normalerweise kleiner als die Anzahl  $N$  der Gruppenelemente, die sog. *Ordnung* der Gruppe.

Kann uns die Gruppentheorie etwas über den Entartungsgrad der Eigenzustände eines Eigenwerts lehren? Ja, lautet die Antwort. Die Dimensionalität der sog. *irreduziblen Darstellung* von  $\hat{P}$  liefert uns den Grad der Entartung. Wir suchen also eine nicht-reduzierbare Darstellung der Symmetriegruppe. Wir brauchen dazu eine Maschinerie, die uns aus einer reduziblen Darstellung eine irreduzible liefert. Denn dies ist das Problem, das wir später lösen wollen: Wir haben eine relativ kleine Anzahl von Basiszuständen, von denen wir schon wissen, dass sie den physikalisch relevanten Unterraum aufspannen. Was wir wissen wollen ist, wie viele verschiedene Energieniveaus mit welcher Entartung in der speziellen Symmetrie erwartet werden, ohne uns um die exakten Energieeigenwerte des Hamilton-Operators (4.1) kümmern zu müssen.

### 4.2.3 Irreduzible Darstellung und Charaktertafeln

Wir wollen hier nur die Struktur der Argumentation andeuten und die Ergebnisse bereitstellen, um hinterher eine Methode zu haben, aus der Symmetrie den Entartungsgrad von bestimmten Eigenwerten

ermitteln zu können. Wir gehen von einem Eigenzustand  $|n\rangle$  von  $\hat{H}$  aus und bilden alle möglichen  $\hat{P}|n\rangle$ . Diese Zustände formen einen  $d$ -dimensionalen Unterraum, aus dem wir unter Anwendung von  $\hat{P}$  nicht herauskommen (dies ist ja gerade eine Gruppeneigenschaft). Wir wählen für diesen Unterraum  $d$  Basiszustände  $|j\rangle$ . Dann können wir die Wirkung von  $\hat{P}$  in dieser Basis ausdrücken und erhalten

$$\hat{P}|j\rangle = \sum_k \Gamma_{kj}(\hat{P})|k\rangle. \quad (4.9)$$

**Die Matrizen  $\Gamma$  sind eine  $d$ -dimensionale Darstellung der Gruppe  $P$ .**

Wir können durch unitäre Transformationen  $U$  äquivalente Basiszustände generieren

$$\Gamma'(\hat{P}) = U^{-1} \Gamma(\hat{P}) U. \quad (4.10)$$

Da die Spur einer Matrix bei einer unitären Transformation nicht verändert wird, kann man sie als **Charakter**

$$\chi(\hat{P}) \equiv \text{Sp} \Gamma(\hat{P}) = \sum_i \Gamma_{ii}(\hat{P}) \quad (4.11)$$

einer Darstellung  $\Gamma$  definieren.

Gibt es nun eine unitäre Transformation  $U$ , so dass man eine Matrix der Form

$$U^{-1} \Gamma(\hat{P}) U = \begin{pmatrix} \Gamma_A(\hat{P}) & 0 \\ 0 & \Gamma_B(\hat{P}) \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

erzeugen kann, dann war die Darstellung *reduzibel*. Ist dies der Fall, ist das System nicht  $d$ -fach entartet, sondern höchstens noch  $d_A$ - und  $d_B$ -fach. Kann man keine solche unitäre Transformation finden, so ist die vorliegende Darstellung *irreduzibel*. Die Entartung eines Eigenwerts von  $\hat{H}$  ist also gleich der Dimension einer der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe. Es gilt offenbar in irreduzibler Darstellung

$$\chi(\hat{P}) = \chi_A(\hat{P}) + \chi_B(\hat{P}). \quad (4.13)$$

Dies legt nahe, die Aufgabe der Reduktion einer Gruppe durch die Reduktion der Charaktere zu erleichtern. Der Charakter einer allgemeinen reduziblen Darstellung kann ausgedrückt werden als Summe über die Charaktere der irreduziblen Darstellungen

$$\chi(\hat{P}) = \sum_X a_X \chi_X(\hat{P}), \quad (4.14)$$

wobei  $a_X$  uns sagt, wie oft die irreduzible Darstellung  $X$  vorkommt.

Aus der Gruppentheorie kennt man das nicht leicht zu beweisende **Orthogonalitätstheorem**

$$\sum_{\hat{P}} \chi_X^*(\hat{P}) \chi_Y(\hat{P}) = N \delta_{XY}, \quad (4.15)$$

wobei  $N$  wieder die Ordnung der Gruppe  $\hat{P}$  bezeichnet. Damit folgt

$$a_X = \frac{1}{N} \cdot \sum_{\hat{P}} \chi_X^*(\hat{P}) \chi(\hat{P}). \quad (4.16)$$



Wenn wir also Gruppentabellen (sogenannte **Charaktertafeln**) der Darstellungen einer Punktgruppe hätten, in denen alle  $\chi(\hat{P})$  verzeichnet sind, dann wären wir am Ziel unserer Wünsche. Bei der Erstellung dieser Tafeln helfen uns zwei weitere mächtige Theoreme der Gruppentheorie:

- (1) Ist  $d_X$  die Dimensionalität der irreduziblen Darstellung  $X$ , so gilt das **Dimensionalitätstheorem**

$$\sum_X d_X^2 = N. \quad (4.17)$$

- (2) Die Anzahl der nicht-äquivalenten irreduziblen Darstellungen einer Symmetriegruppe ist gleich der Anzahl der Äquivalenzklassen  $C_k$  (**Äquivalenztheorem**). Eine Äquivalenzklasse  $C_k$  ist dabei z.B. die Menge aller Rotationen um den gleichen Winkel um äquivalente Achsen.  $\hat{P}$  und  $\hat{Q}$  sind äquivalent, wenn es ein Symmetrieelement  $\hat{R}$  mit  $\hat{P} = \hat{R}\hat{Q}\hat{R}^{-1}$  gibt. Man kann jede Gruppe eindeutig in Äquivalenzklassen  $C_k$  zerlegen.

Damit können wir den Ausdruck für  $a_X$  in der Form

$$a_X = \frac{1}{N} \cdot \sum_k N_k \chi_X^*(C_k) \chi(C_k) \quad (4.18)$$

schreiben, wobei über die Äquivalenzklassen  $C_k$  summiert wird und  $N_k$  die Anzahl der Symmetrieelemente in  $C_k$  mit  $\sum_k N_k = N$  ist. Den Ausdruck (4.18) werden wir später benötigen.

## 4.3 Die Orbitale der d-Schale in oktaedrischer Symmetrie

Wir wollen nun die etwas abstrakten Begriffe der Gruppentheorie auf die oktaedrische Symmetrie des Kristallfelds in Perowskiten anwenden.

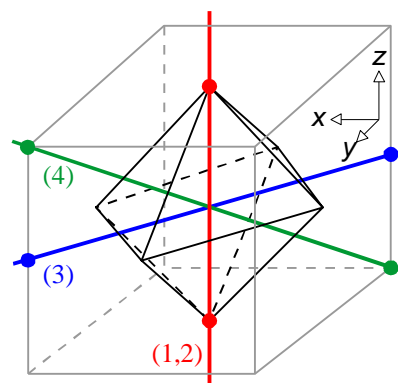
### 4.3.1 Symmetrie des Kristallfelds

Die oktaedrische Symmetriegruppe  $O$  besteht aus allen **Rotationen**, die ein Oktaeder in sich selbst überführen, und der **Einheitstransformation**  $E$ . Die Anzahl dieser Symmetrieelemente ist gleich der Ordnung  $N$  der Punktgruppe („Punktgruppe“ deshalb, weil in oktaedrischer Symmetrie ein spezieller Punkt ausgezeichnet ist: der Mittelpunkt des Oktaeders). Man überlegt sich leicht, dass die oktaedrische und kubische Symmetrie die gleiche ist. Sonst könnte man das Kristallfeld der kubisch angeordneten  $A$ -Ionen nicht in die Überlegung einschließen. Die vollständige Symmetriegruppe des Oktaeders  $O_h$  beinhaltet auch die **Inversion**  $I$ . Spiegelungen kann man aus Rotationen und Inversion aufbauen.

Wir wollen nun die Elemente von  $O$  finden und betrachten dazu Bild 4.8. Die roten Linien stellen die nicht-äquivalenten Rotationsachsen dar. Äquivalente Rotationsachsen sind solche, die sich mittels Symmetrieeoperation in  $O$  ineinander überführen lassen und gleiche Zähligkeit besitzen. Aus der Abbildung wird auch klar, dass Würfel und Oktaeder tatsächlich identische Symmetrieeigenschaften haben. Die Rotationen bezeichnet man in üblicher *Schönflies-Notation* als  $C_N$ , wobei  $N$  die *Zähligkeit* beschreibt, d.h. Drehung um den Winkel  $2\pi/N$  bringt den Kristall wieder mit sich in Deckung.

- (1)  $C_4$  um die  $z$ -Achse (rot) ist ein Symmetrieelement (wie  $C_2$  und  $C_1 = E$ ). Die  $x$ - und  $y$ -Achsen sind äquivalent, weil man die  $z$ -Achse durch Drehung um  $\pi/2$  in diese überführen kann. Damit haben wir drei  $90^\circ$ -Drehungen um die drei Raumachsen. Weitere drei Elemente der  $C_4$ -Klasse sind die  $-\pi/2$ -Rotationen um  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Insgesamt hat man also sechs  $C_4$ -Elemente.
- (2) Die Achsen  $x$ ,  $y$  und  $z$  (rot) sind auch zweizählig bei  $\pi$ -Rotation. Also drei  $C_2$ -Elemente. (Die Rotation um  $-\pi$  zählt hier nicht, weil sie dasselbe Ergebnis liefert wie die um  $\pi$ .)

(3) Man kann aber auch um die in Bild 4.8 als (3) bezeichnete blaue Achse eine  $\pi$ -Rotation durchführen. Man kann aber die Koordinatenachsen  $x,y,z$  nicht mittels einer Symmetrieoperation in  $O$  in die Achse (3) überführen. Also erhält man eine weitere sechs-elementige Klasse  $C'_2$ , da es sechs verschiedene (3)-Achsen gibt (man muss zu allen 6 Seitenflächen des Würfels die Diagonale bilden und diese parallel durch den Oktaedermittelpunkt legen, bei gegenüberliegenden Seiten wählt man die um  $\pi/2$  gedrehten Flächendiagonalen).



(4) Die Raumdiagonalen des Würfels (grün) durchstechen die gleichschenkelig dreieckigen Seitenflächen des Oktaeders. Damit sind sie dreizählig. Es gibt insgesamt vier Raumdiagonalen, also vier  $C_3$ -Transformationen. Zusätzlich kommen noch die negativen  $-\pi/3$ -Rotationen dazu, womit man acht  $C_3$  hat.

**Bild 4.8:** Rotationssymmetrien des Oktaeders oder Würfels. Die bunten Linien (1,2,3,4) stellen die vier nicht-äquivalenten Rotationsachsen dar.

(5) Die Einheitsmatrix  $E$  ist eine eigene Äquivalenzklasse.

Wir haben nun  $N = 24$  Symmetrietransformationen gefunden und in fünf Äquivalenzklassen unterteilt. Wegen des Äquivalenztheorems wissen wir, dass wir nun auch fünf irreduzible nicht-äquivalente Darstellungen von  $O$  erhalten. Die Dimensionalitäten folgen aus dem *Dimensionalitätstheorem*  $1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 24$ , eine andere Möglichkeit existiert nicht, also  $d_1 = 1, d_2 = 1, d_3 = 2, d_4 = 3$  und  $d_5 = 3$ . Wir stellen daraus nun die Charaktertafel der Gruppe der Punktsymmetrie  $O$  auf (Tab. 4.1). Später reicht es uns, die Mullikan-Symbole (erste Spalte) mit den zugehörigen Basiszuständen zu kennen.

Was steht genau in der Tabelle? Die erste Spalte beinhaltet die sogenannten *Mullikan-Symbole*, mit deren Hilfe man irreduzible Darstellungen charakterisiert. „A“ („B“) symbolisiert einen einfach entarteten Zustand, der (anti-)symmetrisch in Bezug auf die Hauptachse  $C_n$  ist. „E“ und „T“ bedeuten doppelt bzw. dreifach entartet. Die Basis erhält

**Tab. 4.1:** Charaktertafel der oktaedrischen Punktgruppe  $O$  mit fünf irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_1$  bis  $\Gamma_5$

Mullikan-Symbole		$d$	Basiszustände	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$
$A_1$	$\Gamma_1$	1	$\{x^2+y^2+z^2\}$	1	1	1	1	1
$A_2$	$\Gamma_2$	1	$\{xyz\}$	1	1	1	-1	-1
$E$	$\Gamma_3$	2	$\{x^2-y^2, 3z^2-r^2\}$	2	-1	2	0	0
$T_1$	$\Gamma_4$	3	$\{x,y,z\}$	3	0	-1	-1	1
$T_2$	$\Gamma_5$	3	$\{xy,yz,zx\}$	3	0	-1	1	-1

man aus allen Quadraten und binären Produkten der Koordinaten  $x,y,z$ . Aufgrund der Symmetrie überlegt man sich, welchem Mullikan-Symbol sie zuzuordnen sind. Wie man von den Eigenfunktionen des freien Ions, den Kugelfunktionen, auf diese Basiszustände kommt, zeigen wir gleich.

Wir berechnen zunächst als Beispiel einen Charakter. Um es einfach zu machen, betrachten wir die Äquivalenzklasse  $C_2$ , die  $\pi$ -Drehungen um die rote Achse (2) in Bild 4.8. Wir berechnen den Charakter für die irreduzible Darstellung  $T_1$ , weil die Basis besonders einfach ist (es sind die Koordinatenachsen).  $C_2$  bewirkt  $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y$  und  $z \rightarrow z$ . Die Matrix, die diese Transformation in der Basis  $\{x,y,z\}$  durchführt, lautet

$$\Gamma_{C_2}^{T_1} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.19}$$

mit dem Charakter

$$\chi_{C_2}^{T_1} = \text{Sp} \Gamma_{C_2}^{T_1} = -1. \quad (4.20)$$

### 4.3.2 Symmetrie des freien Ions

Nun wollen wir etwas näher zu unserer Problemstellung kommen. Betrachten wir zunächst einmal die Symmetrie des freien Ions. Wir wissen, dass die Wellenfunktionen durch Kugelfunktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi) \propto P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$  beschrieben werden. Dieses Ergebnis resultiert bereits aus der Kugelsymmetrie des Kernpotenzials. Die entsprechende Symmetriegruppe nennt man  $SO(3)$ : Es sind alle Rotationen im dreidimensionalen Raum um eine beliebige Achse um einen beliebigen Winkel. Ein Element dieser Gruppe kann man durch einen Vektor  $\vec{\alpha}$  darstellen, der in Richtung der Rotationsachse zeigt und die Länge  $\alpha$  besitzt. Natürlich ist diese Gruppe kontinuierlich. Wenn die Rotationssymmetrie gilt, ist der Drehimpuls eine gute Quantenzahl. In der Tat beschreiben die Quantenzahlen  $l, m$  die Eigenzustände des Quadrats des Bahndrehimpulses bzw. seiner  $z$ -Komponente. Die Eigenwertgleichungen des Drehimpulses in Einheiten von  $\hbar$  lauten

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \\ L_z Y_l^m(\vartheta, \varphi) &= \hbar m Y_l^m(\vartheta, \varphi) \end{aligned} \quad (4.21)$$

Was passiert nun mit einer Wellenfunktion, wenn wir eine Rotation durchführen? Dazu führen wir eine infinitesimale Rotation  $R_{\delta\alpha}$  mit dem infinitesimal kleinen Winkel  $\delta\alpha$  durch. Der Ursprung von  $\mathbf{r}$  liegt natürlich auf der Rotationsachse.

$$R_{\delta\alpha} \mathbf{r} = \mathbf{r} + \delta\mathbf{r} = \mathbf{r} + \delta\vec{\alpha} \times \mathbf{r} \quad (4.22)$$

Nun wenden wir den entsprechenden Operator  $R_{\delta\alpha}$  auf eine Wellenfunktion an und erhalten

$$\begin{aligned} R_{\delta\alpha} \psi(\mathbf{r}) &= \psi(R_{\delta\alpha}^{-1} \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \delta\mathbf{r}) \stackrel{\text{Taylor}}{=} \psi - (\delta\vec{\alpha} \times \mathbf{r}) \cdot \vec{\nabla} \psi = \\ &= \psi - \delta\vec{\alpha} \cdot (\mathbf{r} \times \vec{\nabla}) \psi = \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\alpha} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \right] \psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

wobei  $\mathbf{p} = i\hbar \vec{\nabla}$  der Impulsoperator ist. Insgesamt können wir also die Rotation durch den Drehimpulsoperator ausdrücken:

$$R_{\delta\alpha} = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\alpha} \cdot \mathbf{L}. \quad (4.23)$$

Der Drehimpulsoperator  $\mathbf{L}$  ist also ein Generator infinitesimaler Drehungen. Eine Drehung um einen endlichen Winkel wird nun aus unendlich vielen infinitesimalen Drehungen zusammengesetzt:

$$R_{\alpha} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( 1 - \frac{i}{\hbar} \frac{\vec{\alpha}}{n} \cdot \mathbf{L} \right)^n = \exp\left( -\frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \cdot \mathbf{L} \right) \quad (4.24)$$

mit der Definition der Exponentialfunktion  $e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{x}{n} \right)^n$ .

Da nun die Rotationen nur vom Drehimpulsoperator abhängen, sind alle Unterräume aus Eigenzuständen von  $\mathbf{L}$  auch solche von allen Rotationen. Daher sind die Kugelfunktionen  $Y_l^m$  mit  $m = -l, -l+1, \dots, l$  eine  $(2l+1)$ -dimensionale Basis einer irreduziblen Darstellung von  $SO(3)$ . So bilden die orbitalen Zustände der d-Schale ( $l=2$ ) beispielsweise eine fünfdimensionale Basis.

$SO(3)$  hat unendlich viele Äquivalenzklassen. Es sind zwar alle Achsen äquivalent, aber in einem isotropen System überführt jede Drehung um einen beliebigen Winkel  $\alpha$  das System in sich selbst. Um den Charakter einer Darstellung zu bestimmen, müssen wir nur ein Element aus jeder Äquivalenzklasse betrachten. Wir wählen die  $z$ -Achse, weil wir dann die Funktionen  $P_l^m(\cos \vartheta)$  nicht berücksichtigen müssen, denn  $\vartheta$  bleibt ja bei Rotation um  $z$  unverändert. Wir betrachten also nur die Wirkung einer Rotation von  $\alpha$  auf  $e^{im\varphi}$  und ersetzen  $\mathbf{L}$  durch  $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$

$$\begin{aligned} R_\alpha e^{im\varphi} &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \alpha L_z\right) e^{im\varphi} = \\ &= \exp\left(-\alpha \frac{i \hbar}{\hbar i} \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) e^{im\varphi} = \\ &= \left[1 - \alpha \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\alpha^2}{2!} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \dots\right] e^{im\varphi} = \\ &= \underbrace{\left[1 - i\alpha m + \frac{(i\alpha m)^2}{2!} + \dots\right]}_{e^{-i\alpha m}} e^{im\varphi} = e^{im(\varphi - \alpha)} \end{aligned}$$

mit der Exponentialreihe  $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$ . Die Matrix einer Drehung um  $\alpha$  lautet daher

$$\Gamma^{(l)}(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\alpha} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{il\alpha} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

mit der Spur

$$\text{Sp } \Gamma^{(l)}(\alpha) \equiv \chi^{(l)}(\alpha) = \frac{e^{i(l+1/2)\alpha} - e^{-i(l+1/2)\alpha}}{e^{i\alpha/2} - e^{-i\alpha/2}} = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (4.26)$$

Die oktaedrische Punktgruppe  $O$  ist eine Untergruppe von  $SO(3)$ . Also liefert uns jede Darstellung von  $SO(3)$  auch eine Darstellung von  $O$ . Wir müssen nur die Frage der Reduzierbarkeit entscheiden. Wir reformulieren die Charaktertafel von  $O$  (Tab. 4.1) nun unter Benutzung der Basis der Orbitale der Atomshalen  $s, p, d, f, \dots$  und erhalten eine Gruppentabelle mit reduziblen Darstellungen (Tab. 4.2).

Die Tabellenwerte für die Charaktere wurden mit Hilfe von (4.26) ermittelt. Für eine zweizählige Achse  $C_2$  (also  $\alpha = \pi$ ) ergibt sich z.B.

$$\chi^{(l)}(C_2) = \chi^{(l)}(\pi) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\pi}{\sin \frac{\pi}{2}} = \begin{cases} 1 & \text{für } l \text{ gerade} \\ -1 & \text{für } l \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.27)$$

**Tab. 4.2:** Gruppentabelle der oktaedrischen Punktgruppe  $O$  mit den Orbitalen der Atomshalen als Basis. Es sind nur die ersten vier (reduziblen) Darstellungen  $\Gamma_s$  bis  $\Gamma_f$  aufgeführt.

	$l$	$d$	Basis	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$
$\Gamma_s$	0	1	$\{Y_0^0\}$	1	1	1	1	1
$\Gamma_p$	1	3	$\{Y_1^m\}$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_d$	2	5	$\{Y_2^m\}$	5	-1	1	1	-1
$\Gamma_f$	3	7	$\{Y_3^m\}$	7	1	-1	-1	-1

### 4.3.3 Aufspaltung der Orbitale der d-Schale

Was passiert nun mit den d-Zuständen in der oktaedrischen Symmetrie? Die Darstellung  $\Gamma_d$  ist fünfdimensional. Wir wissen schon, dass eine irreduzible Darstellung der oktaedrischen Gruppe höchstens die Dimension 3 hat. Mittels Gleichung (4.18) auf Seite 61 können wir nun aus Tab. 4.1 und Tab. 4.2 ermitteln, welche irreduziblen Darstellungen wie oft auftreten. Wie oft tritt z.B. die irreduzible Darstellung  $T_1$  auf? Wir berechnen

$$\begin{aligned}
 a_{T_1} &= \frac{1}{N} \cdot \sum_k N_k \chi_{T_1}^*(C_k) \chi(C_k) = \\
 &= \frac{1}{24} \cdot \left[ \underbrace{1 \cdot 3 \cdot 5}_E + \underbrace{8 \cdot 0 \cdot (-1)}_{8C_3} + \underbrace{3 \cdot (-1) \cdot 1}_{3C_2} + \underbrace{6 \cdot (-1) \cdot 1}_{6C'_2} + \underbrace{6 \cdot 1 \cdot (-1)}_{6C_4} \right] = 0
 \end{aligned}$$

und erhalten, dass  $T_1$  gar nicht auftritt. (Die erste Zahl der Dreierprodukte ist immer die Anzahl der Elemente der Äquivalenzklasse, die zweite der Charakter der irreduziblen Darstellung aus Tab. 4.1 und der letzte der Charakter der reduzierten Darstellung aus Tab. 4.2.) Analog erhalten wir  $a_{A_1} = a_{A_2} = 0$  und  $a_E = a_{T_2} = 1$ . Wir erhalten als Resultat, dass nur die beiden irreduziblen Darstellungen E und  $T_2$  je einmal vorkommen, also

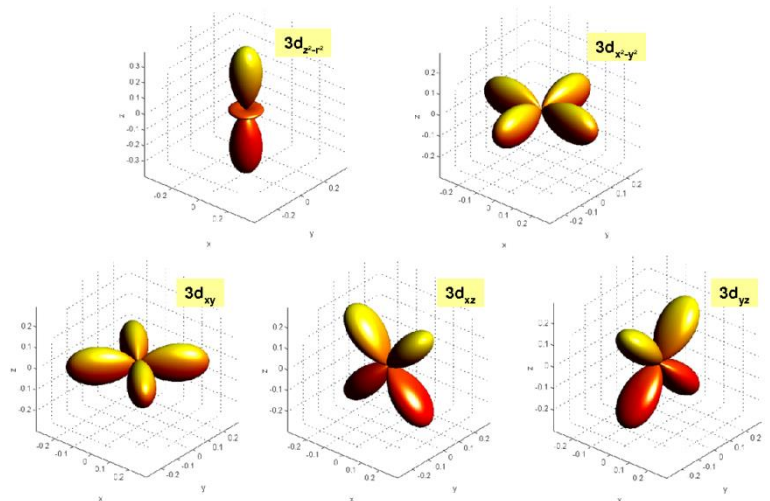
$$\Gamma_d = E \oplus T_2. \quad (4.28)$$

Zu diesen beiden irreduziblen Darstellungen der reduzierten Darstellung  $\Gamma_d$  des Hamilton-Operators gehören aber nach Gleichung (4.7) (siehe Seite 59) Eigenzustände *mit unterschiedlichen Energieeigenwerten*.

Unser Resultat lautet also:

Durch das Kristallfeld wird die fünffache Entartung ( $m = -2, -1, 0, +1, +2$ ) der Orbitale der d-Schale aufgehoben. Die elektronischen Zustände werden in zwei Niveaus E und  $T_2$  mit unterschiedlichen Energien aufgespalten, wobei E zweifach und  $T_2$  dreifach entartet ist.

Die Niveaus werden allgemein als  $e_g$  und  $t_{2g}$  bezeichnet. „g“ (gerade) bedeutet, dass bei Inversion durch das Zentrum kein Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion stattfindet. Jetzt ist die Gruppentheorie allerdings am Ende. Sie sagt nichts über die Größe der Aufspaltung bzw. welche Orbitale zu welchen Energieeigenwerten gehören. Nun müssten wir den Hamilton-Operator (4.1) lösen. Es geht in diesem Falle aber einfacher. Für den Fall des freien Ions kann man fünf beliebige unabhängige Basiszustände nehmen. Man wählt üblicherweise die fünf Kugelfunktionen  $Y_2^m$  für  $l=2$ . Man geht nun auf die *reellen Wellenfunktionen* der Form  $Y_2^m \pm Y_2^{-m}$  über. Man benutzt dabei den Faktor  $r^2$ , der Teil der Radialabhängigkeit ist. Den Faktor  $e^{-r/\xi}$  vernachlässigen wir weiterhin. Die reellen Wellenfunktionen haben den



**Bild 4.9:** Die fünf Orbitale der d-Schale. Sie werden in zwei  $e_g$ -Orbitale (oben) und drei  $t_{2g}$ -Orbitale (unten) eingeteilt. Dabei zeigen die  $e_g$ -Orbitale in Richtung der Kristallachsen  $x, y, z$  und die  $t_{2g}$ -Orbitale entlang der Diagonalen.

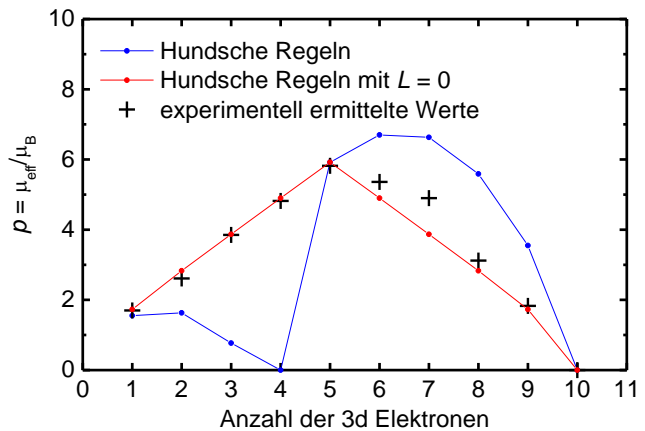
Vorteil, dass sie keinen Differentialoperator enthalten. Man bildet sie wie angegeben, da so die azimutale Abhängigkeit in einer Sinus- oder Cosinus-Funktion steckt:  $\cos(m_l\varphi) = \frac{1}{2}(e^{im_l\varphi} + e^{-im_l\varphi})$  bzw.  $\sin(m_l\varphi) = \frac{1}{2i}(e^{im_l\varphi} - e^{-im_l\varphi})$ .

Wir erhalten also

$$\begin{array}{l}
 E \\
 T_2
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{ll}
 r^2 [Y_2^2(\vartheta, \varphi) + Y_2^{-2}(\vartheta, \varphi)] & \propto x^2 - y^2 \\
 r^2 Y_2^0(\vartheta, \varphi) & \propto 3z^2 - r^2 \\
 \\
 r^2 [Y_2^2(\vartheta, \varphi) - Y_2^{-2}(\vartheta, \varphi)] & \propto xy \\
 r^2 [Y_2^1(\vartheta, \varphi) + Y_2^{-1}(\vartheta, \varphi)] & \propto yz \\
 r^2 [Y_2^1(\vartheta, \varphi) - Y_2^{-1}(\vartheta, \varphi)] & \propto zx
 \end{array} \right. \quad (4.29)$$

So haben wir sofort die Basiszustände gefunden, die zu den irreduziblen Darstellungen gehören und in Tab. 4.1 schon aufgelistet waren. In Bild 4.9 sind die fünf Orbitale der d-Schale und ihre Einteilung abgebildet. Was unterscheidet die  $e_g$  von den  $t_{2g}$ -Orbitalen? Die E-Basisfunktionen haben die Eigenschaft, dass sie längs der Koordinatenachsen deuten. Die  $T_2$ -Basisfunktionen zeigen dagegen zwischen die Koordinatenachsen. Die E-Funktionen haben also das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in Richtung der Atome auf den Ecken des umgebenden Oktaeders in Bild 4.8. Die  $T_2$ -Funktionen dagegen vermeiden diese Oktaederatome, so gut es in d-Zuständen geht. Haben wir also eine oktaedrische Umgebung von Anionen (etwa negativ geladene Sauerstoffionen in  $\text{LaMnO}_3$ ), so werden die  $T_2$ -Funktionen gegenüber den E-Funktionen abgesenkte Energie haben. Würden wir die Anionen aber auf die *Ecken des Würfels* setzen, so wäre es genau umgekehrt.

Nun sind wir so weit, das magnetische Verhalten von 3d-Übergangsmetallen zu verstehen. Die experimentelle Beobachtung ist in Tab. 4.3 und Bild 4.10 zusammengefasst, stimmt allerdings nicht gut mit den theoretisch erwarteten Werten gemäß den Hundschen Regeln überein. Stattdessen scheint es, als ob die Bahndrehmomente  $L$  quasi „ausgelöscht“ sind und keinen Beitrag zum effektiven magnetischen Moment leisten. Wir können das verstehen und versuchen, ganz einfach zu argumentieren. Die reellen Wellenfunktionen (4.29) bestehen bis auf  $Y_2^0$ , welches gar nicht von  $\varphi$  abhängt, immer aus Kombinationen von Eigenfunktionen zu Drehimpulsquantenzahlen  $\pm m$ . Also muss für alle reellen Basiszustände  $\langle \hat{L}_z \rangle = 0$  gelten. Aufgrund der Äquivalenz aller Achsen muss dasselbe für  $\langle \hat{L}_x \rangle$  und  $\langle \hat{L}_y \rangle$  gelten. Also ist das Bahndrehmoment ausgelöscht.



**Bild 4.10:** Effektives magnetisches Moment der 3d-Übergangsmetalle gemäß den Hundschen Regeln (blau), gemäß den Hundschen Regeln unter Annahme der Auslöschung der Bahnmomente (rot) und experimentell ermittelte Werte (schwarze Kreuze).

**Tab. 4.3:** Magnetische Grundzustände der 3d-Übergangsmetalle. Die Werte für  $p$  sind angegeben in effektiven Magnetonenzahlen pro  $\mu_B$  gemäß den Hund'schen Regeln ( $p_{\text{Hund}}$ ), ein Vergleich mit experimentell an paramagnetischen Salzen ermittelten Daten ( $p_{\text{Exp}}$ ) bzw. berechnet unter der Annahme, dass  $L = 0$ , also  $J = S$  ist ( $p_{L=0}$ ).

Ion	Schale	$S$	$L$	$J$	Term	$p_{\text{Hund}}$	$p_{\text{Exp}}$	$p_{L=0}$
Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	3d <sup>1</sup>	1/2	2	3/2	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	1,55	1,70	1,73
V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup>	1	3	2	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1,63	2,61	2,83
V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup>	3d <sup>3</sup>	3/2	3	3/2	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	0,77	3,85	3,87
Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	3d <sup>4</sup>	2	2	0	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	0	4,82	4,90
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	3d <sup>5</sup>	5/2	0	5/2	<sup>6</sup> S <sub>5/2</sub>	5,92	5,82	5,92
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup>	2	2	4	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	6,70	5,36	4,90
Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	3/2	3	9/2	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	6,63	4,90	3,87
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	1	3	4	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5,59	3,12	2,83
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	1/2	2	5/2	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	3,55	1,83	1,73
Zn <sup>2+</sup>	3d <sup>10</sup>	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0	0

#### 4.3.4 Vertiefungsthema: Auslöschung der Bahnmomente

Obige Argumentation ist nicht ganz richtig: Man muss ja nicht die Basis der reellen Wellenfunktionen verwenden, sondern kann auch eine andere Wahl treffen. Für die E-Zustände trifft aber unabhängig von der Wahl der Basis zu, dass das Drehmoment verschwindet. Die Basis von T<sub>2</sub> kann allerdings so umformuliert werden, dass man einen komplexen Eigenzustand  $Y_2^{\pm 1}$  erhält. Hat man nun gerade ein d-Elektron, kann es dieses Niveau besetzen und wir haben  $L_z = 1$ . Ein einzelnes d-Elektron verhält sich also wie ein p-Elektron mit  $l = 1$ . Man nennt dies ein *Pseudobahndrehmoment*.

In der entsprechenden Basisdarstellung hat man Nebendiagonalelemente nicht berücksichtigt. Je größer die Aufspaltung zwischen den T<sub>2</sub>- und E-Niveaus ist, desto weniger spielt dies eine Rolle. Bei kleinen Aufspaltungen ist das Bahndrehmoment aber nicht völlig ausgelöscht. Man kann es auch so sagen: *Die Spin-Bahn-Kopplung entfällt nicht, sondern kommt als Störung wieder ins Spiel*. Dann können Zustände mit endlichem  $l$  beigemischt werden. Nur in rein eindimensionalen Unterräumen sind die Wellenfunktionen reell (der Phasenfaktor  $e^{i\alpha}$  spielt keine Rolle). Dies ist in orthorhombischen Systemen der Fall. Dann gilt:  $\langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle = -i\hbar \langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle$ . Da wir eine Observable haben, muss der linke Ausdruck reell sein. Der rechte Ausdruck ist aber rein imaginär. Also folgt  $\langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle = 0$ .

Man kann sich auch davon überzeugen, dass die Eigenfunktionen reelle Funktionen sind, wenn man sich das oktaedrische Kristallfeld in der Nähe des Oktaedermittelpunkts ausrechnet. Dies ist gegeben als eine Konstante plus einem Ausdruck, der proportional zu  $x^4 + y^4 + z^4 - 3/5r^4 + O(r^6/a^6)$  ist, wobei  $a$  der Abstand vom Ursprung zur nächsten Ladung ist. Semiklassisch gesehen kann man sagen, dass das Bahnmoment im Kristallfeld anfängt zu präzedieren, also von der Amplitude her gleich bleibt, im Mittel aber verschwindet.

Fassen wir zusammen (Bild 4.10): Für die Besetzungen d<sup>1</sup> und d<sup>2</sup> ist T<sub>2</sub> nur partiell gefüllt, so dass wir ein Pseudobahndrehmoment haben. Für d<sup>3</sup> ist das T<sub>2</sub>-Niveau komplett besetzt, und  $L^z$  ist null, genauso für d<sup>4</sup> und d<sup>5</sup>. d<sup>6</sup> und d<sup>7</sup> haben wieder partiell gefülltes T<sub>2</sub>-Niveau, weshalb die Auslöschung nur partiell ist. Für d<sup>8</sup> und d<sup>9</sup> ist das Bahndrehmoment wieder vollständig ausgelöscht.

## 4.4 Kristallfeld- oder Symmetrieeffekte

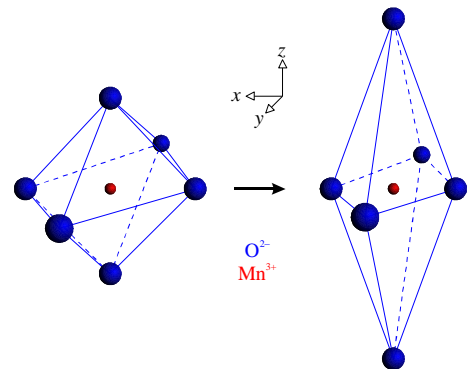
Wir kehren nun zum ursprünglichen Problem zurück und betrachten wieder das Manganat  $\text{LaMnO}_3$ . Das Manganion liegt als  $\text{Mn}^{3+}$  mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^4$  vor. Von den fünf 3d-Orbitalen, die insgesamt zehn Elektronen aufnehmen können, sind nach den Hund'schen Regeln vier einfach besetzt. Aber welche vier? Oder anders gefragt: Welches Orbital ist als einziges nicht besetzt? Wir wollen in diesem Kapitel untersuchen, ob wir durch Betrachtung von Kristallfeld- oder Symmetrieeffekten Antworten auf diese und ähnliche Fragen finden können.

### 4.4.1 Der Jahn-Teller-Effekt

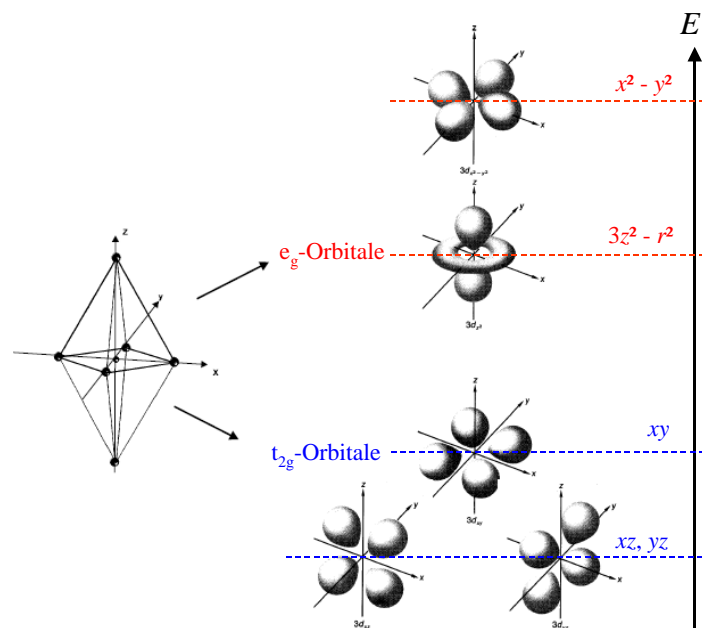
Das  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion in  $\text{LaMnO}_3$  ist von einem  $\text{O}^{2-}$ -Oktaeder umgeben. Misst man experimentell die genauen Positionen der Sauerstoffionen im  $\text{LaMnO}_3$ -Kristall aus, so stellt man fest, dass dieses Oktaeder verzerrt ist, so dass vier Sauerstoffionen dem  $\text{Mn}^{3+}$  näher und zwei weiter weg stehen als im unverzerrten Fall (Bild 4.11). Wie kommt es zu dieser Gitterverzerrung?

Wir nehmen ohne Beschränkung der Allgemeinheit an, dass das Oktaeder in  $z$ -Richtung verzerrt ist. Es ist sofort klar, dass von den beiden  $e_g$ -Orbitalen des  $\text{Mn}^{3+}$ -Ions das  $(3z^2 - r^2)$ -Orbital nun energetisch begünstigt ist, da sich die Punktladungen der negativen Sauerstoffionen von  $\text{Mn}^{3+}$  entfernt haben. Umgekehrtes gilt für das  $(x^2 - y^2)$ -Orbital: Die Sauerstoffionen sind aufgrund der Verzerrung etwas herangerückt, was einer Erhöhung des Energieeigenwerts entspricht. Damit ist die zweifache Entartung der  $E$ -Niveaus der irreduziblen Darstellung  $E$  aufgehoben in orbital nicht mehr entartete Energieniveaus. Wie man in Bild 4.12 sieht, sind auch die drei  $t_{2g}$ -Orbitale betroffen. Der  $xy$ -Zustand hat eine höhere Energie, da die umgebenden Sauerstoffionen herangerückt sind. Umgekehrt haben die beiden Orbitale mit  $z$ -Anteilen energetisch eine Absenkung erfahren.

Da die fünf Orbitale der 3d-Schale in  $\text{Mn}^{3+}$  mit nur vier Elektronen besetzt sind, verbessert sich durch die Gitterverzerrung insgesamt die Energiebilanz, weil das oberste  $(x^2 - y^2)$ -Orbital unbesetzt bleibt. Eine solche spontane Gitterverzerrung, die zu einer Absenkung der orbitalen Energie der Elektronenhülle führt, wird überall dort stattfinden, wo sie möglich ist. Sie heißt nach ihren Entdeckern Jahn-Teller-Verzerrung. Natürlich muss die Verzerrung nicht tetragonal sein. In  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist die Tieftemperaturphase beispielsweise orthorhombisch, was eine Untergruppe der tetragonalen Symmetrie ist (so wie die einer der oktaedrischen). Die Entartung findet aber in jedem Fall statt.



**Bild 4.11:** Jahn-Teller-Effekt. Die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung im Kristallfeld ist stark übertrieben dargestellt.



**Bild 4.12:** Aufhebung der Entartung der  $E$ - und  $T_2$ -Zustände durch den Jahn-Teller-Effekt



Wir fassen diese Ergebnisse zusammen und formulieren das **Jahn-Teller-Theorem** aus dem Jahr 1936:

Ist die Kristallfeldsymmetrie so hoch, dass der Grundzustand orbital entartet ist, dann wird der Kristall durch eine Gitterverzerrung diese Entartung aufheben (**Jahn-Teller-Effekt**).

Für die Jahn-Teller-Verzerrung muss der Festkörper elastische Energie aufbringen. Deswegen betrachten wir kurz die Energiebilanz der Verzerrung in  $\text{LaMnO}_3$ . Die Rückstellkräfte verhalten sich quadratisch mit der Verzerrung  $\delta z$ , so dass die aufzubringende Energie gegeben ist durch

$$E_{\text{Gitter}}(\delta z) = \frac{1}{2} m \omega^2 (\delta z)^2 \quad (4.30)$$

mit einer Frequenz  $\omega$  eines harmonischen Oszillators (Bild 4.13). Das Energieminimum liegt natürlich bei Null (blaue Kurve). Die Aufspaltung der Zustände und damit der Energiegewinn ist dagegen linear in  $\delta z$  (nehmen wir zumindest an<sup>4</sup>)

$$E_{\text{Orbital}}(\delta z) = \pm \beta \delta z. \quad (4.31)$$

Ein  $\text{Mn}^{3+}$ -Elektron gewinnt Energie im  $(3z^2 - r^2)$ -Orbital. Die Energiebilanz lautet damit

$$E(\delta z) = \frac{1}{2} m \omega^2 (\delta z)^2 \pm \beta \delta z \quad (4.32)$$

Die Parabel des harmonischen Oszillators wird wie in Bild 4.13 gezeigt abgesenkt und verschoben. Das Minimum dieser Energiefunktion liegt bei  $(\delta z)^{\text{min}} = \pm \beta / m \omega^2$  mit  $E^{\text{min}} = -\beta^2 / 2 m \omega^2 < 0$ . Also erniedrigt der Kristall seine Energie durch eine Jahn-Teller-Verzerrung.

Wir bemerken noch, dass sich durch die Verzerrung die Symmetrie der Energieniveaus ändert. Das  $E$ -Niveau spaltet auf in  $B_{1g}(x^2 - y^2)$  und  $A_{1g}(3z^2 - r^2)$ , das  $T_2$ -Niveau in  $B_{2g}(xy)$  und  $E_g(xz, yz)$ .

Zum Abschluss überlegen wir kurz, was in einem Festkörper mit Jahn-Teller-Verzerrungen passiert. Im Prinzip kann die Verzerrung in jede beliebige Richtung  $x, y, z$  erfolgen. Aber eine periodische

Anordnung von Oktaedern, besonders wenn sie auch noch die Eckatome teilen wie in  $\text{LaMnO}_3$ , spürt natürlich einander. Die Gesamtenergie des Kristalls kann dann durch eine *wohlgeordnete* Verzerrung minimiert werden (**kooperativer Jahn-Teller-Effekt**). Man kann z.B. alle Verzerrungen orthogonal stellen, was in der  $ab$ -Ebene von  $\text{LaMnO}_3$  der Fall ist (Bild 4.14, blaue Pfeile). Man spricht dann von *antiferrodistortiver* Ordnung. In  $c$ -Richtung stehen jedoch alle Verzerrungen parallel (*ferrodistortiv*, grün).  $\text{Cu}^{2+}$  ist auch ein Jahn-Teller-Ion.  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist ferrodistortiv. Die ganz ähnliche Struktur  $\text{K}_2\text{CuFO}_4$  ist allerdings wieder antiferrodistortiv. Wir müssen aber etwas aufpassen: Aufgrund der Verzerrung und der verbundenen Symmetriereduktion ist die ursprüngliche Wahl der Basis  $e_g$  nicht mehr relevant. Wir erhalten ja neue Zustände mit neuen Symmetrien. So entsteht ein interessantes Wechselspiel von **orbitaler Ordnung** und magnetischen Eigenschaften, das wir später diskutieren werden.

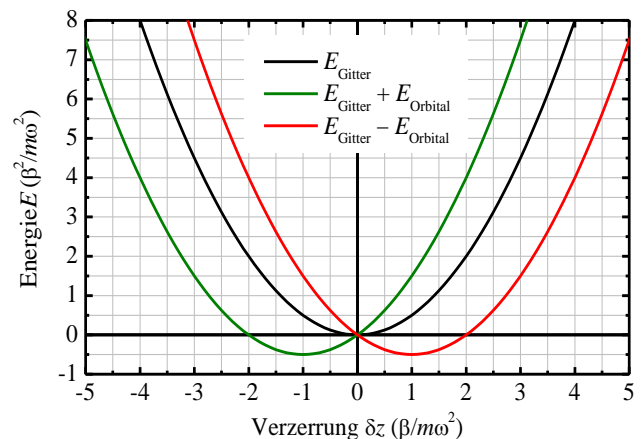
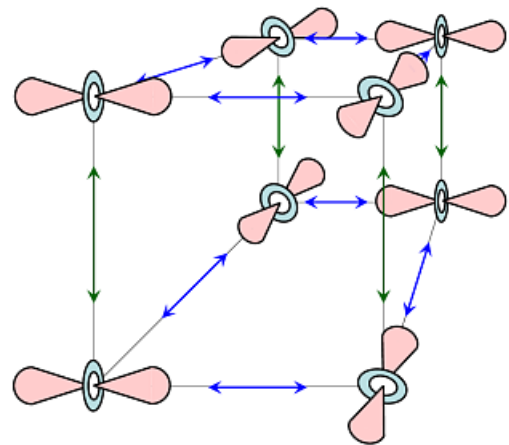


Bild 4.13: Energiebilanz der Jahn-Teller-Verzerrung

<sup>4</sup> Dies ist z.B. nicht der Fall bei dem Molekül  $\text{CO}_2$ . Dieses ist linear, und man kann gruppentheoretisch zeigen, dass die Energieaufspaltung proportional zu  $(\delta z)^2$  ist.

Die Jahn-Teller-Ordnung tritt immer bei einem strukturellen Phasenübergang bei einer bestimmten Temperatur ein. Sie verändert bzw. erniedrigt die Symmetrie des Kristalls. Wir werden später auf solche Symmetriebrechungen zurückkommen. Letzte Bemerkung: Die Verzerrung muss nicht statisch sein. Es kann auch zum **dynamischen Jahn-Teller-Effekt** kommen. Denn es ist verhältnismäßig wenig Energie nötig, um die Verzerrungsrichtung zu wechseln. Dies ist z.B. in gemischt valenten Systemen mit  $Mn^{3+}$ - und  $Mn^{4+}$ -Ionen wichtig.

Zum Abschluss des Kapitels erwähnen wir noch ein paar weitere wesentliche Konsequenzen aus Symmetrie-Überlegungen, die wir aber nicht weiter vertiefen wollen.



**Bild 4.14:** Kooperativer Jahn-Teller-Effekt in  $LaMnO_3$ . Es entsteht orbitale Ordnung.

### 4.4.2 Magnetische Anisotropie

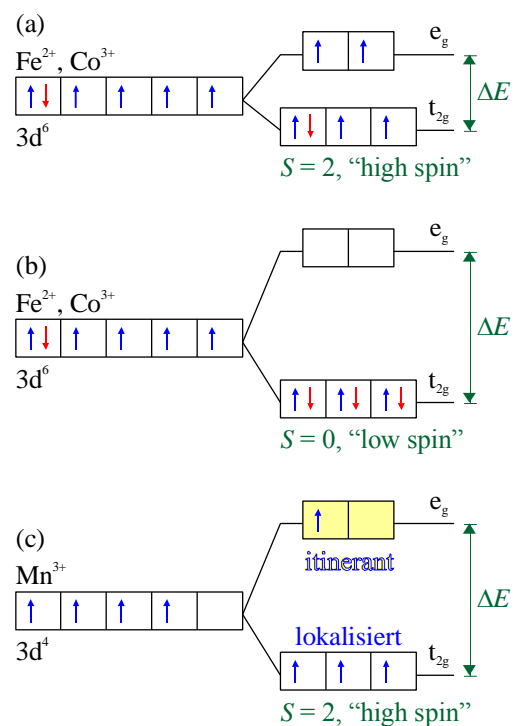
Wir hatten unter 4.3.4 gesagt, dass die Spin-Bahn-Kopplung als Störung der Kristallfeldaufspaltung aufgefasst werden kann, die das ausgelöschte Bahnmoment teilweise wieder herstellen kann. Außerdem wird der Spin in ein bestimmtes Orbital im Ortsraum „gefesselt“. Nehmen wir als Beispiel den „berühmten“ Jahn-Teller-Komplex  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Das d-Loch des  $Cu^{2+}$  mit  $[Ar]3d^9$ -Konfiguration sitzt im  $(3z^2 - r^2)$ -Orbital. Über die Spin-Bahn-Wechselwirkung koppelt die Spinrichtung dieses d-Lochs an die  $(3z^2 - r^2)$ -Ausrichtung des Orbitals, welches aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung wiederum an eine bestimmte Kristallrichtung gekoppelt ist. Schaltet man nun ein äußeres Magnetfeld  $H$  an, so wechselwirkt dieses mit dem Spin  $S$  der 3d-Schale (also dem Spin des 3d-Lochs). Die gemessene Magnetisierung  $M(H)$  hängt deswegen vom Winkel zwischen  $H$  und der Achse der Jahn-Teller-Verzerrung ab. Es entsteht eine **magnetische Anisotropie**. Wir werden dieses Phänomen später bei der Behandlung des Ferromagnetismus in Kapitel 8 noch näher kennen lernen.

### 4.4.3 „High Spin“- und „Low Spin“-Konfiguration

In  $Fe^{2+}$  und  $Co^{3+}$ , beide  $3d^6$ -Ionen, wird manchmal die erste Hundsche Regel verletzt. Wir haben also sehr starke Spin-Bahn-Kopplung! Die nach den Hundschen Regeln vorgesehene Konfiguration  $t_{2g}^4 e_g^2$  hat  $S = 2$  („high spin“, Bild 4.15(a)).

Füllt man dagegen unter Verletzung der Hundschen Regeln alle Elektronen in das  $t_{2g}$ -Niveau, so hat man  $S = 0$  („low spin“, Bild 4.15(b)). Dieser Effekt wird auftreten, wenn die Energielücke  $\Delta E$  zwischen  $t_{2g}$  und  $e_g$  größer als die Hundsche Kopplung  $J_H$  ist, im „low spin“-Zustand also entgegen der ersten Hundschen Regel Energie gewonnen werden kann.

Wann welche Konfiguration eingenommen wird, ist eine subtile Frage. Interessant sind die Perowskite, z.B.  $LaCoO_3$ . Der Energieunterschied zwischen „high spin“- und „low spin“-Zustand ist hier sehr gering, der „low Spin“-Zustand ist etwas günstiger. Bei höheren Temperaturen gewinnt der Kristall allerdings Entropie durch  $S = 2$ . Außerdem kann das magnetische Moment kooperative Effekte eingehen, die wiederum die Gesamtenergie absenken. Diese Effekte können



**Bild 4.15:** „High Spin“- und „Low Spin“-Konfigurationen. Für Details siehe Text.

einen „high Spin“-„low Spin“-Übergang induzieren.  $\text{LaMnO}_3$  ist das andere Extrem.  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) ist klar im „high spin“-Zustand, die erste Hundtsche Regel gilt (Bild 4.15(c)). Doch die große Aufspaltung  $\Delta E$  hat eine sehr wichtige Konsequenz: Während die drei Elektronen in den tiefen  $t_{2g}$ -Niveaus an die Ionen gebunden sind (sie sind lokalisiert und bilden einen „Rumpfspin“), könnte sich das  $e_g$ -Elektron relativ frei zwischen den Mangan-Ionen bewegen, wenn es dort freie Plätze findet. Das ist der Fall, wenn im Kristall neben  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen auch  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen existieren, die kein  $e_g$ -Elektron besitzen. Dann kann das  $e_g$ -Elektron von den  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen auf die  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen wandern (es wird *itinerant*), so für metallische Leitfähigkeit sorgen und dabei auch noch seinen Spin durch den Kristall „tragen“ und die Rumpfspins der drei lokalisierten 3d-Elektronen ausrichten. Dieser Effekt spielt eine wichtige Rolle für den Magnetismus der dotierten Manganate und wird später in Kapitel 6.4 ausführlich behandelt.

#### 4.4.4 Zeitumkehrsymmetrie und Kramers-Theorem

Symmetrien heben Entartung auf. Wir hatten beobachtet, dass das niedrigste Niveau  $E_t(xz, yz)$  der Jahn-Teller-Aufspaltung von  $T_2$  immer noch zweifach entartet ist (Bild 4.12). Dies liegt an der noch vorhandenen geometrischen Symmetrie des Systems. Diese Entartung kann durch weitere Verzerrungen aufgehoben werden.

Jedes Niveau ist zusätzlich zweifach spin-entartet. Dies liegt an der nicht-geometrischen Zeitumkehrsymmetrie. Klassisch ist  $m\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}$  invariant unter der Zeitumkehrabbildung  $t \rightarrow -t$ , wenn die Kraft nicht von der Geschwindigkeit abhängt. Dies gilt bei der Lorentzkraft  $e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$  nicht: Die Kraft wechselt ihr Vorzeichen, weil die Geschwindigkeit ihr Vorzeichen wechselt. Auch das Vorzeichen eines Drehimpulses  $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$  ändert sich bei Zeitumkehr, da  $\mathbf{p}$  sein Vorzeichen wechselt. Da der Spin ein Eigendrehimpuls ist, dreht der Zeitumkehroperator auch die Spinrichtung um:  $\mathbf{S} \rightarrow -\mathbf{S}$ .

Wir nehmen nun an, ...

- (i) ...dass wir ein Atom mit einer ungeraden Anzahl Elektronen vorliegen haben, so dass  $S \neq 0$  gilt;
- (ii) ...und dass der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  des Elektronensystems zeitumkehrinvariant ist.

Bei einer Zeitumkehrtransformation passiert folgendes

$$t \rightarrow -t \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} S \rightarrow -S (\neq 0) \\ \hat{H} \rightarrow \hat{H} \end{array} \right\} \Rightarrow E_n(-S) = E_n(S). \quad (4.33)$$

Die Energieeigenwerte  $E_n$  sind also dieselben für  $S$  und  $-S$ . Die zugehörigen Eigenzustände sind zweifach entartet, man spricht von einem *Kramers-Dublett*. Dies ist der Inhalt des **Kramers-Theorems**:

Ist der Hamilton-Operator zeitumkehrsymmetrisch, dann sind die Eigenzustände eines Systems mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen mindestens zweifach entartet.

Dies ist klar ohne Spin-Bahn-Kopplung. Bei einer ungeraden Anzahl von Elektronen hat man immer einen freien Spin, der „up“ oder „down“ stehen kann. Ein Magnetfeld hebt durch die Zeeman-Aufspaltung das Kramers-Dublett und die Zeitumkehrinvarianz auf. Das Kramers-Theorem gilt aber auch bei Spin-Bahn-Kopplung, was nicht so offensichtlich ist.

Wenn kein Kramers-Dublett vorliegt, ist also die Zeitumkehrinvarianz verletzt! Dies ist der Fall, wenn der Hamilton-Operator imaginär wird. Es kann dann passieren, dass  $\psi$  und  $\psi^*$  unterschiedliche Eigenwerte haben. Sie können zum Beispiel zu unterschiedlichen Landau-Niveaus gehören. Was Landau-Niveaus sind, lernen wir im folgenden Kapitel über den Magnetismus von Leitungselektronen.

