第 4 問　固体物理: 結晶場分裂・禁制遷移

[1]

(a)

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{5}{4}}(3\cos^2 - 1) = \sqrt{\frac{5}{4}}\frac{3r^2\cos^2 - r^2}{r^2} \propto 3z^2 - r^2 \tag{1.1}$$

より (ii)

(b)

$$Y_{22} + Y_{2-2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}}\sin\theta(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}}\frac{r^2\sin\theta^2\cos^2\varphi - r^2\sin\theta^2\sin^2\varphi}{r^2} \propto x^2 - y^2 \tag{1.2}$$

より (v)

(c)

$$Y_{21} + Y_{2-1} = -\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}}\cos\theta\sin\theta\left(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}\right) = -i\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\frac{r\cos\theta\, r\sin\theta\sin\varphi}{r^2} \propto yz \tag{1.3}$$

より (iii)

(d)

$$Y_{21} - Y_{2-1} = -\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}}\cos\theta\sin\theta\left(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}\right) = -\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\frac{r\cos\theta\, r\sin\theta\cos\varphi}{r^2} \propto zx \tag{1.4}$$

より (iv)

(b)

$$Y_{22} - Y_{2-2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}}\sin\theta(e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi}) = i\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}}\frac{r\sin\theta\cos\varphi \times r\sin\theta\cos\varphi}{r^2} \propto xy \tag{1.5}$$

より (i)

[2]

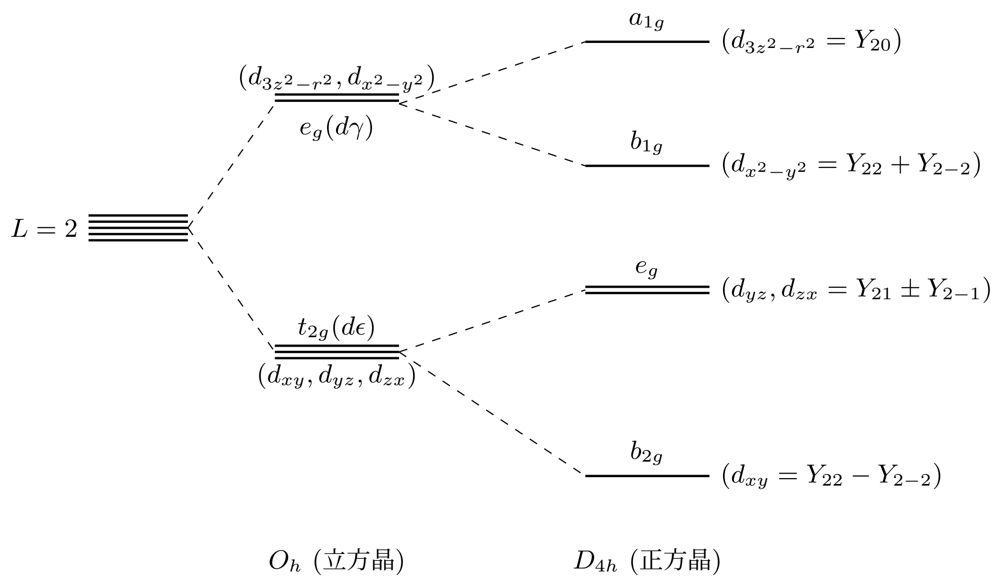

図: 結晶場分裂による軌道準位の変化

[3]

電気双極子相互作用のハミルトニアンを以下のように 1 階の球テンソルに分けて考える

$$H_p = exE_x + eyE_y + ezE_z = e\left(-\frac{x+iy}{\sqrt{2}}\right)\underbrace{\left(-\frac{E_x+iE_y}{\sqrt{2}}\right)^*}_{E_+^*} + ezE_z^* + e\left(\frac{x-iy}{\sqrt{2}}\right)\underbrace{\left(\frac{E_x-iE_y}{\sqrt{2}}\right)^*}_{E_-^*}$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}er\big(Y_{1,1}E_+^* + Y_{1,0}E_z + Y_{1-1}E_-^*\big) \tag{3.1}$$

そうするとこの相互作用による遷移積分は rY_{1m} の部分だけを調べて、それの重ね合わせてやればよいのがわかる。3d 電子自身も球面調和関数 Y_{2m} の重ね合わせであるので次の遷移要素を $\langle 2, m_f|\, Y_{1m}\, |2, m_i\rangle$ を調べればよい。角度方向の積分だけ注目すると Gaunt 積分と呼ばれる積分になる。

$$\int d\Omega\, Y_{2m_f}^* Y_{1m} Y_{2m_i} = \sqrt{\frac{5\times3\times5}{4\pi}}\begin{pmatrix}2 & 1 & 2\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}2 & 1 & 2\\ m_f & m & m_i\end{pmatrix} \tag{3.2}$$

1 つ目の 3j 記号の列の反対称性によりこの積分は 0 になるので、3d 電子内での双極子相互作用による遷移はどの準位間での生じない。こんな大道具使わずとも d 電子が偶関数、双極子が奇関数であり、全体のパリティが奇になるので、全領域で積分すると 0 となるで十分。

3j 記号について

3j 記号は角運動量の合成にあらわれる Clebsh-Gordan 係数を拡張したようなものになっている。

$$\langle l_1m_1; l_2m_2|L, M\rangle = (-1)^{l_1-l_2+M}\sqrt{2L+1}\begin{pmatrix}l_1 & l_2 & L\\ m_1 & m_2 & -M\end{pmatrix} \tag{3.3}$$

角運動量の合成の合成であるので 3j 記号内の数字の組で、角運動量の合成則を守らないようなときには値が 0 になる。具体的には、

$$m_1 + m_2 - M = 0, \quad l_1 + l_2 + L \in \mathbb{Z}, \quad |l_1 - l_2| \le L \le l_1 + l_2 \tag{3.4}$$

である。

3j は列の奇置換に関して位相因子が表れる。これは角運動量の空間反転の対称性のようなものである。

$$\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix}j_2 & j_1 & j_3\\ m_2 & m_1 & m_3\end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix}j_1 & j_3 & j_2\\ m_1 & m_3 & m_2\end{pmatrix} \tag{3.5}$$

また磁気量子数の反転に関しても位相因子が表れる。これは角運動量の時間反転の対称性のようなものである。

$$\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ -m_1 & -m_2 & -m_3\end{pmatrix} \tag{3.6}$$

感想

私の専門なのでニコニコしながら解いてた。そのまま卒論に使いたいので、必要以上に記述している。