

А. АБРАГАМ

Б. БЛИНИ

ЭЛЕКТРОННЫЙ
ПАРАМАГНИТНЫЙ
РЕЗОНАНС
ПЕРЕХОДНЫХ
ИОНОВ

ТОМ

2

ELECTRON
PARAMAGNETIC
RESONANCE
OF TRANSITION
IONS

by

A ABRAGAM

Direkteur de la Physique
au Commissariat à L'Energie Atomique
Professeur au Collège
de France

and

B BLEANEY

Dr Lee's Professor of Experimental Philosophy
Clarendon Laboratory,
Oxford

CLARENDON PRESS
OXFORD
1970

А. АБРАГАМ, Б. БЛИНИ

ЭЛЕКТРОННЫЙ
ПАРАМАГНИТНЫЙ
РЕЗОНАНС
ПЕРЕХОДНЫХ
ИОНОВ

Перевод с английского

Под редакцией

д-ра физ.-мат. наук проф.

С. А. АЛЬТШУЛЕРА,

д-ра физ.-мат. наук проф.

Г. В. СКРОЦКОГО

ТОМ

2

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА

1973

Монография, написанная крупнейшими специалистами в области парамагнитного резонанса А. Абрагамом (Франция) и Б. Блинн (Англия), — первое в мировой литературе обстоятельное введение в данную область физики. В том I, выпущенный в русском переводе изд-вом «Мир» в 1972 г., вошли две первые части монографии. Настоящий том включает третью часть, содержащую основы теории парамагнитного резонанса. В ней изложены элементы теории групп, необходимые для глубокого понимания парамагнитного резонанса, метод эквивалентных операторов, теория сверхтонкой структуры ЭПР-спектров, рассмотрены различные эффекты, обуславливающие сверхтонкую структуру. Монография отличается цельностью и строгостью изложения.

Книга предназначена для физиков, химиков, биологов, специалистов в области квантовой электроники, а также аспирантов и студентов физических и физико-технических факультетов вузов.

Редакция литературы по физике

ЧАСТЬ

III

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ

ОБЗОР

ЭНЕРГИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

§ 1. Взаимодействие электронов с магнитным полем

Электронный магнитный резонанс наблюдается тогда, когда осциллирующее магнитное поле вызывает переходы между расщепленными атомными уровнями. Обычно расщепление уровней вызывается внешним постоянным магнитным полем, но в некоторых случаях два уровня могут быть разделены даже в отсутствие такого поля. Тем не менее может оказаться удобным помещать систему в магнитное поле, чтобы контролировать в определенных пределах расщепление уровней энергии. Поэтому важной задачей является определение положения и природы уровней энергии электронной системы в присутствии приложенного магнитного поля \mathbf{H}_0 . Если \mathcal{H}_0 есть гамильтониан системы в отсутствие магнитного поля, то, как известно из теории электромагнитного поля, действие однородного поля \mathbf{H}_0 можно учесть путем замены в \mathcal{H}_0 импульса \mathbf{p}_i каждого электрона i с зарядом $-e$ величиной

$$\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i),$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2}(\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}_i)$ — значение векторного потенциала однородного магнитного поля \mathbf{H}_0 в точке нахождения электрона \mathbf{r}_i .

Если записать кинетическую энергию электронов в правильной релятивистской форме, данной Дираком, то взаимодействие поля \mathbf{H}_0 как с орбитальными, так и со спиновыми магнитными моментами электронов получается непосредственным образом. С другой стороны, если использовать нерелятивистскую форму кинетической энергии

$$T = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2,$$

то спинового магнетизма вообще не возникает, а магнетизм, связанный с орбитальным движением, возникает следующим

образом: замена

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}$$

приводит к тому, что кинетическая энергия становится равной

$$T = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2. \quad (11.1)$$

Дополнительные члены в этом выражении, содержащие магнитное поле, можно записать в виде

$$\mathcal{H}_m = \frac{e}{2mc} \mathbf{H}_0 \cdot \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i) + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{H}_0)^2. \quad (11.2)$$

Если теперь ввести величину

$$\sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i) = \hbar \mathbf{L}, \quad (11.3)$$

где \mathbf{L} — орбитальный момент системы относительно начала координат (начала отсчета \mathbf{r}_i) и магнетон Бора $\beta = e\hbar/mc$, то равенство (11.2) заменяется на

$$\mathcal{H}_m = \beta \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{L} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{H}_0)^2. \quad (11.4)$$

Первое слагаемое в (11.4) связано с орбитальным магнетизмом. Видно, что электронная система с орбитальным моментом $\hbar \mathbf{L}$ обладает магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_L = -\beta \mathbf{L}$. Второе слагаемое представляет собой так называемый диамагнитный член.

В выражении для векторного потенциала мы не устанавливали точно начало отсчета \mathbf{r}_i . Ясно, что деление выражения (11.4) на парамагнитную и диамагнитную части зависит от выбора начала координат. С другой стороны, согласно принципу калибровочной инвариантности теории электромагнитного поля, этот выбор не должен влиять на результат вычисления любой физической величины, которую можно наблюдать экспериментально. В этой главе мы будем предполагать, что электроны, ответственные за магнитные свойства системы, локализованы на одиночном атоме, и поэтому естественно выбрать в качестве начала отсчета \mathbf{r}_i в выражении для векторного потенциала \mathbf{A} и орбитального момента \mathbf{L} ядро этого атома. Тогда легко показать, что для тех значений магнитного поля \mathbf{H}_0 , которые обычно используются в лабораториях, диамагнитный член намного меньше парамагнитного.

Диамагнитный член можно записать в виде

$$\frac{1}{4} \beta H_0 \frac{e^2}{\hbar c} \sum_i \left\{ \frac{r_i^2}{e} \sin^2 \theta_i \right\} H_0, \quad (11.5)$$

где θ_i — угол между вектором \mathbf{r}_i и приложенным полем. Если предположить, что момент \mathbf{L} по порядку величины равен единице, то этот член меньше парамагнитного члена в $\sim (1/4) (1/137) (\langle r^2 \rangle / e) H_0$ раз, где $\langle r^2 \rangle$ — средний квадрат радиуса атома. При $H_0 \sim 10^4$ Э и размере атома $\sim 0,1$ нм отношение диамагнитного члена к парамагнитному по порядку величины составляет 10^{-6} . Это значение сравнимо с отношением величин диамагнитной и парамагнитной восприимчивостей, измеренных при очень низких температурах, когда электронные магнитные моменты почти полностью выстроены по полю, и величина $\langle L \rangle$ действительно может быть порядка единицы.

Другая причина, по которой мы часто можем не учитывать диамагнитный член, состоит в том, что он имеет одну и ту же ожидаемую величину для обоих состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$, при переходах между которыми наблюдается резонанс, и, следовательно, не оказывает влияния на резонансную частоту.

Поскольку наше рассмотрение является нерелятивистским, спиновый магнетизм можно ввести только феноменологически, приписав электрону собственный магнитный момент $\mu_s = -g_s \beta \mathbf{s}$ и поместив его в ту же точку пространства, где находится заряд электрона. Известно (и это будет доказано в § 3 гл. 17), что переход от уравнения Дирака к нерелятивистскому уравнению Паули приводит к значению 2 для g_s . Однако как точные эксперименты, так и более совершенная теория, учитывающая взаимодействие электрона с флуктуациями поля излучения, показывают, что g_s имеет несколько отличную величину, а именно 2,0023. Теперь мы уже можем описать магнитное взаимодействие атома (или иона) с приложенным полем при помощи гамильтониана

$$Z = \beta H_0 \cdot (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}), \quad (11.6)$$

где \mathbf{S} — полный спин атома. Для объяснения некоторых экспериментов очень высокой точности в уравнение (11.6) необходимо ввести несколько небольших поправок, основная часть которых имеет релятивистскую природу, но мы не будем их рассматривать, за исключением одного или двух случаев. Часто мы будем даже пренебрегать разностью $g_s - 2$.

§ 2. Эффект Зеемана для свободного атома (или иона)

Независимо от природы взаимодействия между электронами в свободном атоме или ионе квантовое число J его полного углового момента \mathbf{J} в отсутствие внешних полей является хорошим квантовым числом и каждый уровень энергии, соответствующий данному значению J , будет $(2J + 1)$ -кратно вырожден.

Характер изменения энергии состояний атома в постоянном магнитном поле будет зависеть от того, велика или мала зеемановская энергия (11.6) по сравнению с разностью энергий состояний, для которых она имеет отличные от нуля матричные элементы. Для магнитных полей, обычно используемых в лабораториях, величина Z , как правило, намного меньше расстояний между уровнями. Если пренебречь взаимодействием состояний с различными J , то с помощью теории возмущений первого порядка можно рассчитать расщепление любого уровня с определенным значением J , используя только матричные элементы оператора Z , вычисленные внутри мультиплета с вырождением ($2J + 1$).

Согласно фундаментальной теореме теории групп, теореме Вигнера — Экарта, на которой мы более подробно остановимся в § 5 гл. 13, все векторные операторы внутри мультиплета с данным J имеют одинаковые матричные элементы, отличающиеся постоянным множителем. Следовательно, в первом порядке теории возмущений можно записать

$$\mathbf{L} + g_s \mathbf{S} = g_J \mathbf{J}, \quad (11.7)$$

$$Z = g_J \beta \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{J}, \quad (11.8)$$

где g_J — постоянная, называемая множителем Ланде. Мультиплет с данным J расщепляется магнитным полем на $2J + 1$ эквидистантных уровней, соответствующих различным значениям J_z , где z — направление приложенного поля. Так как магнитные резонансные переходы разрешены только между соседними уровнями, для которых величина J_z отличается на единицу, должна наблюдаться одна резонансная частота

$$\nu = \frac{g_J \beta H_0}{h}. \quad (11.9)$$

Если справедливость соотношения (11.7) доказывается в общем виде, то фактическое вычисление величины g_J требует более детальных сведений о системе.

§ 3. LS-тип связи и формула Ланде

В нерелятивистской теории взаимодействия внутри атома можно разделить на две группы: взаимодействия, зависящие от спина, и взаимодействия, не зависящие от спина.

В общем случае (возможное исключение составляют самые тяжелые атомы) взаимодействия, зависящие от спина, намного слабее орбитальных взаимодействий, и ими в первом приближении можно пренебречь. Такое приближение при описании состояний атомов называют методом Расселя — Саундерса; при

этом говорят также об LS -типе связи. Известно, что при таком описании квантовое число L полного орбитального момента атома является хорошим квантовым числом (этот результат вытекает из инвариантности гамильтониана свободного атома относительно вращений, и мы обсудим его в гл. 13 с точки зрения теории групп).

Вторым хорошим квантовым числом является полный спин S . Важно подчеркнуть, что в противоположность L величина S является хорошим квантовым числом просто потому, что при LS -типе связи малы все взаимодействия, зависящие от спина, и этот факт никак не связан с инвариантностью гамильтониана относительно вращений. Как показал Дирак в своей книге [1], в главе, посвященной тождественным частицам, квантовое число S характеризует тип симметрии электронной волновой функции по отношению к перестановке пространственных координат различных атомных электронов. Действительно, можно (и это делалось на заре квантовой механики) классифицировать атомные уровни энергии, вовсе не упоминая о спине, а пользуясь языком теории группы перестановок. Однако тот факт, что электронная волновая функция антисимметрична по отношению к одновременным перестановкам как пространственных, так и спиновых координат двух электронов, позволяет по крайней мере частично упростить это сложное описание путем введения полного спина S как хорошего квантового числа.

В атомной спектроскопии уровень энергии, который характеризуется определенными значениями L и S , называется термом. Однако на практике одних квантовых чисел L и S оказывается часто недостаточно для того, чтобы полностью определить терм, и должны быть введены дополнительные параметры. Терм с данными значениями (L, S) вырожден $(2L + 1)(2S + 1)$ раз. Рассмотрим теперь действие на такой терм сил, зависящих от спина и способных частично снять это вырождение. Поскольку квантовое число J полного углового момента $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ является хорошим квантовым числом, терм (L, S) расщепляется на ряд мультиплетов (J, L, S) , каждый из которых все еще вырожден $(2J + 1)$ раз; при этом величина J изменяется от $L + S$ до $|L - S|$. Представление каждого мультиплета с помощью квантовых чисел (J, L, S) свидетельствует о том, что в соответствии с нашими допущениями зависящие от спина взаимодействия, которые расщепляют терм (L, S) , малы по сравнению с расстоянием между двумя соседними термами (L, S) и (L', S') , так что состояния мультиплета (J, L, S) имеют очень малую примесь волновых функций другого терма (L', S') .

До сих пор мы не сделали никаких предположений о природе сил, зависящих от спина, и, следовательно, ничего не можем сказать об энергии, которая разделяет различные мультиплеты

(J, L, S) . Если эта энергия велика по сравнению с зеемановской энергией Z , то множитель Ланде g_J в формуле (11.7) можно вычислить следующим образом. Умножая обе части уравнения (11.7) на \mathbf{J} , получим

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} + g_s \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = g_J J(J+1); \quad (11.10)$$

затем, возводя в квадрат равенства $\mathbf{S} = \mathbf{J} - \mathbf{L}$ и $\mathbf{L} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$, будем иметь

$$\begin{aligned} 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} &= L(L+1) + J(J+1) - S(S+1), \\ 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} &= S(S+1) + J(J+1) - L(L+1). \end{aligned} \quad (11.11)$$

Откуда следует, что

$$g_J = \frac{1}{2J(J+1)} [(g_s + 1)J(J+1) - (g_s - 1)\{L(L+1) - S(S+1)\}]. \quad (11.12a)$$

Если в формуле (11.12a) приближенно положить $g_s = 2$, то легко получить равенство

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (11.12б)$$

Формулы (11.12a) или (11.12б) становятся особенно простыми, если J имеет максимально возможное значение $J = L + S$, поскольку тогда состояние с $J_z = J$ является также состоянием с $L_z = L$ и $S_z = S$, и векторное уравнение (11.7), записанное для z компонент, имеет вид скалярного соотношения

$$L + g_s S = g_J J,$$

так что

$$g_J = \frac{L + g_s S}{J} = \frac{L + g_s S}{L + S}. \quad (11.13)$$

Этот результат, конечно, можно было бы получить прямо из (11.12a), полагая $J = (L + S)$.

Необходимо еще раз подчеркнуть чрезвычайно общий характер допущений, сделанных до сих пор. Равенство (11.7) просто означает, что зеемановская энергия Z мала по сравнению с разностью энергий различных состояний свободного атома. Более детальные соотношения (11.12a) и (11.12б) основаны на сделанном далее предположении в том, что взаимодействия, зависящие от спина, малы по сравнению с орбитальными взаимодействиями. Простой характер зеемановского расщепления уровней энергии свободного атома связан с однородностью приложенного поля \mathbf{H}_0 и с тем, что его действие не чувствительно к детальной структуре волновых функций. В меньшей степени это относится к парамагнитному иону в кристаллическом поле, хотя основные свойства зеемановского расщепления уровней энергии такого

иона могут быть получены без каких-либо дополнительных сведений об электронной структуре свободного атома. Однако ограничиваться рассмотрением такого рода нецелесообразно по следующим причинам.

а) Сделанные выше простые предположения о симметрии гамильтониана атома относительно вращений и о слабости зависящих от спина взаимодействий привели к предсказанию существования (L, S) -уровней энергии, но они не помогли предсказать ни числа таких уровней, ни их взаимного расположения. Однако обычно в нашем распоряжении имеются гораздо более детальные сведения об этих уровнях энергии.

б) Кроме того, наряду с действием однородного магнитного поля мы должны будем рассмотреть действие сильно неоднородных полей, которые создаются ядерными магнитным дипольным и электрическим квадрупольным моментами и приводят к появлению сверхтонкой структуры резонансных линий; действие этих полей существенно зависит от детальной структуры атомных волновых функций.

§ 4. Электронные конфигурации в методе самосогласованного поля

Не зависящую от спина часть гамильтониана атома можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} \quad (11.14)$$

(здесь мы пренебрегли слабым магнитным взаимодействием электронов, связанным с их орбитальным движением).

Для любого атома, кроме атома водорода, задача нахождения собственных функций и собственных значений (11.14) не может быть решена точно. Наилучшим и в действительности единственным приближенным методом решения этой задачи является метод самосогласованного поля, предложенный Хартри и усовершенствованный Фоком.

В методе Хартри предполагается, что каждый электрон в атоме движется независимо от всех других в центральном поле $V(r)$, которое возникает в результате совокупного действия притяжения со стороны заряда ядра и определенным образом усредненного отталкивания со стороны других электронов. В таком поле электроны имеют индивидуальные уровни энергии и волновые функции, которые различаются с помощью четырех обычных квантовых чисел n , l , m_l , m_s ; при этом вследствие сферической симметрии энергия каждого состояния не зависит от m_l и m_s . На этом этапе расчета каждый уровень энергии атома

определяется набором квантовых чисел n и l всех электронов, причем необходимо учитывать ограничения, накладываемые принципом Паули. Такой набор квантовых чисел называется электронной конфигурацией.

Метод Хартри имеет следующий недостаток. Рассмотрим волновые функции, относящиеся к двум электронам, φ_i и φ_j . Средний потенциал $V(r)$, который «видит» электрон с волновой функцией φ_i , создается всеми электронами, кроме рассматриваемого. Он будет, следовательно, отличаться от потенциала, который «видит» электрон с волновой функцией φ_j . Волновые функции φ_i и φ_j , являясь собственными функциями двух слегка различающихся одноэлектронных гамильтонианов, не будут точно ортогональными, что, естественно, неудобно. Кроме того, в этом методе не принимается во внимание тот факт, что электроны неразличимы как тождественные частицы.

Указанные трудности удается преодолеть, решая задачу вариационным методом Фока. В этом методе отыскивается «наилучшая» волновая функция

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n),$$

которая представляет собой произведение индивидуальных волновых функций $\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n)$, или, более точно, их антисимметричное произведение

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \dots & \varphi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(r_1) & \dots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix}, \quad (11.15)$$

называемое слэтеровским детерминантом. Индивидуальные, или пробные, функции φ_i удовлетворяют условиям ортогональности $(\varphi_i, \varphi_k) = \delta_{ik}$ и определяются так, чтобы выражение $\langle \mathcal{H} \rangle = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau_1 \dots d\tau_n$ было экстремальным. Практически пробные функции для свободных атомов выбираются в виде

$$\varphi_i = P_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(s),$$

где неизвестными являются только радиальные части. Условие $\delta \langle \mathcal{H} \rangle = 0$ приводит к системе интегро-дифференциальных уравнений для $P_{nl}(r)$, которая затем решается численными методами. Уровень энергии, соответствующий электронной конфигурации, все еще сильно вырожден, поскольку квантовые числа m_l и m_s остаются неопределенными и могут принимать все значения, которые допускаются принципом запрета.

Рассмотрим теперь два слэтеровских детерминанта Ψ_A и $\Psi_{A'}$, принадлежащих конфигурации A с энергией W_A , и два

других детерминанта $\Psi_{B'}$ и $\Psi_{B''}$, принадлежащих конфигурации B с энергией W_B . Если бы эти детерминанты были собственными функциями \mathcal{H} , то выполнялись бы следующие равенства:

$$\begin{aligned} (\Psi_{A'} | \mathcal{H} | \Psi_{A'}) &= (\Psi_{A''} | \mathcal{H} | \Psi_{A''}) = W_A, \\ (\Psi_{B'} | \mathcal{H} | \Psi_{B'}) &= (\Psi_{B''} | \mathcal{H} | \Psi_{B''}) = W_B, \\ (\Psi_{A'} | \mathcal{H} | \Psi_{B'}) &= (\Psi_{A''} | \mathcal{H} | \Psi_{B''}) = 0. \end{aligned} \quad (11.16)$$

В действительности эти равенства справедливы лишь приближенно: диагональные матричные элементы $(\Psi_{A'} | \mathcal{H} | \Psi_{A'})$ и $(\Psi_{A''} | \mathcal{H} | \Psi_{A''})$ несколько отличаются друг от друга, что частично снимает вырождение конфигурации A . Недиagonальные матричные элементы $(\Psi_{A'} | \mathcal{H} | \Psi_{B'})$ примешивают к каждой конфигурации волновые функции, относящиеся к другим конфигурациям; этот эффект известен как конфигурационное взаимодействие. Использование приближения самосогласованного поля полезно тем, что недиагональные матричные элементы оператора \mathcal{H} , связывающие две различные конфигурации A и B , малы по сравнению с разностью энергий $W_A - W_B$ этих конфигураций. Можно, следовательно, пренебречь конфигурационным взаимодействием и определить «правильные», собственные функции $\Phi_{A'}$ оператора \mathcal{H} с помощью теории возмущений первого порядка как линейные комбинации слэтеровских детерминантов одной конфигурации. Выбор «правильных» линейных комбинаций Φ_A существенно упростится, если учесть, что L и S являются хорошими квантовыми числами. Как известно в спектроскопии и как будет видно в дальнейшем в связи с теоретико-групповым рассмотрением, определение «правильной» линейной комбинации связано с решением секулярного уравнения только в том случае, если из волновых функций конфигурации можно построить более чем один терм (L, S) с одинаковыми значениями L и S . Например, из состояний конфигурации d^3 можно построить два различных термина 2D ; поэтому, чтобы определить волновые функции и энергии двух термов 2D , необходимо решить квадратичное секулярное уравнение.

В соответствии с правилом, впервые предложенным Хундом, основное состояние атома (которое за небольшим исключением представляет собой наибольший интерес при изучении парамагнитного резонанса) имеет структуру намного более простую, чем возбужденные состояния. Согласно правилу Хунда, основное состояние атома имеет наибольшее возможное значение полного спина S , а среди состояний с максимальным S оно обладает наибольшим орбитальным моментом L . Например, основное состояние конфигурации d^4 будет иметь $S = 2, L = 2$, а конфигурации f^3 — соответственно $S = 3/2, L = 6$ и т. д. Для основного состояния волновая функция с $L_z = L, S_z = S$ представляет

собой один-единственный слэтеровский детерминант, в котором все электроны имеют максимальные значения m_s и m_l , совместимые с принципом запрета.

Малая энергия состояния с наибольшим S соответствует тому, что волновая функция этого состояния, будучи полностью симметричной по отношению к спиновым переменным, полностью антисимметрична по отношению к пространственным переменным. Это удерживает электроны вдали друг от друга и уменьшает положительный вклад в энергию от их электростатического отталкивания. К сожалению, нельзя дать столь же простого толкования требованию максимума L .

§ 5. Спин-орбитальное взаимодействие

Среди взаимодействий, зависящих от спина, наиболее важным для дальнейшего является спин-орбитальное взаимодействие; для каждого электрона оно может быть записано как $\zeta(r)\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$. Можно дать такую простую физическую (и отчасти некорректную) картину возникновения этого взаимодействия: электрон в атоме движется со скоростью $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ в электростатическом поле \mathbf{E} , которое является градиентом центрально-симметричного потенциала $-V/e$. Электрон «видит» магнитное поле

$$\mathbf{H} = -\frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{E}, \quad (11.17)$$

где поле \mathbf{E} связано с потенциальной энергией V следующим образом:

$$\mathbf{E} = -\nabla\left(-\frac{V}{e}\right) = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d}{dr}\left(\frac{V}{e}\right).$$

Магнитное взаимодействие $2\beta \mathbf{s} \cdot \mathbf{H}$ спинового магнитного момента $-2\beta \mathbf{s}$ электрона с полем (11.17) можно записать в виде

$$-2\beta \mathbf{s} \cdot \left(\frac{\mathbf{p}}{mc} \times \frac{\mathbf{r}}{r}\right) \frac{d(V/e)}{dr} = \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}). \quad (11.18)$$

Корректное вычисление энергии спин-орбитального взаимодействия с помощью уравнения Дирака приводит к результату, отличающемуся от (11.18) множителем $1/2$, так что

$$\zeta(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}, \quad (11.19)$$

где величины $\zeta(r)$ и $V(r)$ имеют размерность энергии, а квадрат комптоновской длины волны $(\hbar/mc)^2$ — размерность площади.

Предположение об LS -типе связи в атоме является предположением о малой величине спин-орбитального взаимодействия по сравнению с разностью энергий двух соседних термов, что

позволяет пренебречь недиагональными матричными элементами оператора $\sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$ между такими двумя термами. Теорема Вигнера — Экарта позволяет заменить внутри каждого термина оператор $\sum_i \xi_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$ простым скалярным произведением $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Это приближение приводит немедленно к тому, что энергию различных мультиплетов (J, L, S), возникающих из состояний данного термина (L, S), можно записать в виде $(\lambda/2) \{J(J+1)\}$. Этот результат известен как правило интервалов Ланде.

Если, как это имеет место в случае тяжелых атомов, недиагональными матричными элементами спин-орбитального взаимодействия между двумя различными терминами пренебречь нельзя, то L и S не будут больше хорошими квантовыми числами, и формула Ланде для g -фактора, а также правило интервалов Ланде становятся не совсем точными. Такой тип связи в атоме называется промежуточным. Предельный случай $j - j$ -типа связи, когда спин-орбитальное взаимодействие настолько сильно, что нельзя говорить об орбитальном и спиновом моментах электрона в отдельности, поскольку они не сохраняются, никогда в действительности не встречается. При этом типе связи лучше считать, что сначала моменты l и s каждого электрона складываются, образуя полный момент j , а затем совокупность различных j приводит к образованию полного момента J атома.

Кроме спин-орбитального взаимодействия, наиболее важного для нас, в атоме существуют и другие гораздо более слабые взаимодействия, зависящие от спина, а именно спин-спиновое взаимодействие между двумя электронами и взаимодействие спина одного электрона с орбитальным движением другого. Эти взаимодействия подробно рассмотрены Блумом и Ватсоном [2—4], которые также обсуждают связь величин λ и ξ_i .

§ 6. Матричные элементы между слэтеровскими детерминантами

Мы приведем здесь без доказательства [5] несколько простых правил вычисления матричных элементов. Предположим, что волновая функция представляет собой слэтеровский детерминант вида (11.15), который для краткости обозначим через

$$\Psi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n). \quad (11.20)$$

Обобщение результатов на случай линейной комбинации таких детерминантов является очевидным.

Для элементов переходных групп мы будем указывать в слэтеровском детерминанте значения величин m_l и m_s для электронов незаполненных оболочек. Например, для конфигурации d^3

функция $\Psi = (2^+, 1^-, 0^+)$ описывает состояние со следующими значениями квантовых чисел трех d -электронов: $m_l = 2$, $m_s = 1/2$; $m_l = 1$, $m_s = -1/2$; $m_l = 0$, $m_s = +1/2$. Согласно известному свойству определителей, перестановка двух одноэлектронных состояний приводит к изменению знака Ψ :

$$(\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3) = -(\Psi_2, \Psi_1, \Psi_3). \quad (11.21)$$

Диагональный матричный элемент $(\Psi|A|\Psi)$

Операторы A , с которыми мы будем иметь дело, являются либо одноэлектронными операторами

$$A = \sum_i a(i), \quad (11.22)$$

как, например, электростатическое взаимодействие электронов с ядром или с внешним кристаллическим или магнитным полем и т. д., либо двухэлектронными операторами (электростатическое отталкивание, спин-спиновое взаимодействие и т. д.) вида

$$A = \sum_{i < j} a(i, j). \quad (11.23)$$

Для одноэлектронного оператора справедливо следующее правило:

$$(\Psi|A|\Psi) = \sum_p (\varphi_p(1)|a(1)|\varphi_p(1)). \quad (11.24)$$

Для двухэлектронного оператора можно записать

$$\begin{aligned} (\Psi|A|\Psi) = & \sum_{p < q} (\varphi_p(1)\varphi_q(2)|a(1, 2)|\varphi_p(1)\varphi_q(2)) - \\ & - \sum_{p < q} (\varphi_p(1)\varphi_q(2)|a(1, 2)|\varphi_q(1)\varphi_p(2)). \end{aligned} \quad (11.25)$$

Второе слагаемое в (11.25) есть так называемый обменный член. В частности, когда оператор $a(1, 2)$ не зависит от спина, обменный член обращается в нуль, если φ_p и φ_q не соответствуют одной и той же ориентации спинов.

Недиагональные матричные элементы

Рассмотрим два различных слэтеровских детерминанта $\Psi = (\varphi_1, \dots, \varphi_p)$, $\Psi' = (\varphi'_1, \dots, \varphi'_p)$. Матричные элементы $(\Psi|A|\Psi')$ вычисляются с помощью следующих правил.

а) Одноэлектронные операторы

Если Ψ и Ψ' различаются более чем одним одноэлектронным состоянием, то $(\Psi|A|\Psi') = 0$. Если они различаются единственным индивидуальным состоянием, которым для Ψ яв-

ляется φ , а для $\Psi' - \varphi'$, то

$$(\Psi | A | \Psi') = \pm (\varphi | a | \varphi'). \quad (11.26)$$

Знак в (11.26) есть знак перестановки, которую нужно произвести между состояниями Ψ' , чтобы функция φ' оказалась на месте, соответствующем φ в Ψ ; при этом все другие одинаковые индивидуальные состояния должны быть расположены в одном и том же порядке как в Ψ так и в Ψ' . Например,

$$\begin{aligned} (2^+, 1^-, 0^+ | A | 2^+, 0^+, -2^-) &= -(2^+, 1^-, 0^+ | A | 2^+, -2^-, 0^+) = \\ &= -(1^- | a | -2^-). \end{aligned}$$

б) Двухэлектронные операторы

Если Ψ и Ψ' различаются более чем двумя индивидуальными состояниями, то $(\Psi | A | \Psi') = 0$.

Если Ψ и Ψ' различаются двумя индивидуальными состояниями φ и χ для Ψ и φ' , χ' для Ψ' , то

$$\begin{aligned} (\Psi | A | \Psi') &= \pm \{(\varphi(1)\chi(2) | a(1, 2) | \varphi'(1)\chi'(2)) - \\ &\quad - (\varphi(1)\chi(2) | a(1, 2) | \chi'(1)\varphi'(2))\}. \quad (11.27) \end{aligned}$$

Выбор знака определяется знаком перестановки состояний в Ψ' , в результате которой φ' оказывается перед φ , а χ' — перед χ .

Если Ψ и Ψ' различаются одним-единственным состоянием, φ и φ' , то

$$\begin{aligned} (\Psi | A | \Psi') &= \pm \sum_{\varphi_i \neq \varphi, \varphi'} \{(\varphi(1)\varphi_i(2) | a(1, 2) | \varphi'(1)\varphi_i(2)) - \\ &\quad - (\varphi(1)\varphi_i(2) | a(1, 2) | \varphi_i(1)\varphi'(2))\}. \quad (11.28) \end{aligned}$$

Знак определяется так же, как и прежде.

Простота формул (11.24)—(11.28) полностью обусловлена предположением о том, что одноэлектронные волновые функции φ_i взаимно ортогональны. Это всегда выполняется, если используются одноэлектронные волновые функции Хартри — Фока для одиночного атома. С другой стороны, если считать, что магнитные электроны принадлежат нескольким атомам (с чем мы встретимся при рассмотрении эффектов ковалентной связи), то одноэлектронные орбитали, относящиеся к различным атомам, больше не ортогональны друг другу и вычисление матричных элементов энергии становится гораздо более сложным.

§ 7. Введение кристаллического поля

Начиная с 1929 г. ряд авторов отмечает, что на парамагнитные свойства иона должны в очень большой степени влиять его электростатические взаимодействия с окружающей средой. Эти

взаимодействия, по крайней мере в первом приближении, могут быть описаны введением потенциала электростатического поля, действующего на электроны парамагнитного иона со стороны соседних атомов или ионов. Ван Флек [6] и Бете [7] заложили основы количественного описания этих взаимодействий, развивая теорию, которая сейчас известна как теория кристаллического поля. Эта теория имеет первостепенное значение для нашего понимания магнетизма в целом и результатов экспериментов по парамагнитному резонансу в частности. Первый успех теории кристаллического поля связан с объяснением эффекта «замораживания» орбитального момента для ионов элементов группы железа. Было обнаружено, что экспериментальные значения восприимчивостей довольно большого числа солей элементов группы железа находятся в хорошем согласии с результатами расчета этих величин по формулам, в которых орбитальный вклад в магнитный момент должен быть положен равным нулю, т. е. если Ψ есть волновая функция иона, то необходимо предположить, что

$$\langle \Psi | L_x | \Psi \rangle = \langle L_x \rangle = 0 = \langle L_y \rangle = \langle L_z \rangle. \quad (11.29)$$

Ван Флек показал, что достаточным условием для замораживания орбитального момента является отсутствие орбитального вырождения; его доказательство состоит в следующем. Пусть Ψ является собственной функцией системы, состояние которой предполагается невырожденным. Если можно пренебречь зависящими от спина взаимодействиями, то гамильтониан \mathcal{H} , представляющий собой сумму кинетической и потенциальной энергий электронов, является действительным оператором. Тогда можно предположить, что функция Ψ вещественна, поскольку если бы она была комплексной и имела вид $\Psi_1 + i\Psi_2$, то при действительном \mathcal{H} функции Ψ_1 и Ψ_2 были бы по отдельности собственными функциями \mathcal{H} с одной и той же энергией, и уровень был бы вырожден в противоречии с начальным предположением. Однако оператор углового момента, соответствующий величине (11.3), имеет вид

$$\mathbf{L} = \frac{1}{i} (\mathbf{r} \times \nabla), \quad (11.30)$$

т. е. является чисто мнимым, так что ожидаемое значение любой из его компонент, вычисленное с помощью действительной волновой функции, является мнимым. С другой стороны, поскольку оператор \mathbf{L} эрмитов, его ожидаемые значения должны быть вещественными. Следовательно, в рассматриваемом случае они должны обращаться в нуль.

В гл. 15, § 4 мы приведем более общее доказательство предыдущего утверждения. Отметим здесь, что замораживание ор-

битального момента является важным примером влияния окружающей среды на магнитные свойства иона, а также тесной связи между магнетизмом и вырождением уровней энергии. Симметрия относительно вращений, свойственная свободному иону, соответствует вырождению уровней энергии, которое в кристалле с окружением более низкой симметрии может быть частично или даже полностью снято, что приводит к изменению магнитных свойств иона.

Наиболее важным вопросом при изучении действия кристаллического поля на ион является вопрос об относительных величинах потенциала этого поля и интервалов между уровнями энергии свободного иона. Эти интервалы по порядку величины можно разделить на три различные группы, в которых соответственно учитываются:

а) разность энергий C между двумя соседними конфигурациями, имеющая порядок величины энергии возбуждения одного электрона;

б) разность энергий T между двумя термами одной конфигурации; как установлено выше, приближение центрального поля оправдано при выполнении условия $T \ll C$;

в) разности энергии λ , возникающие при учете спин-орбитального взаимодействия, которые меньше T при LS -типе связи, сравнимы с T в промежуточном случае и больше T при $j-j$ -типе связи.

В дальнейшем мы всегда будем предполагать, что $\lambda \leq T$, и часто, что $\lambda \ll T$.

Сравним теперь величину кристаллического потенциала V с разностями энергий состояний в свободном атоме. Здесь возможны три предельных случая, которые могут быть использованы в качестве отправных моментов для количественного описания свойств иона, находящегося в кристаллическом поле, и каждый из этих случаев действительно реализуется для элементов переходных групп.

1) *Случай слабого поля*

Энергия иона в кристаллическом поле меньше расстояния между двумя спин-орбитальными мультиплетами (J, L, S) и (J', L, S) . В этом случае поле частично или полностью снимает $(2J+1)$ -кратное вырождение каждого мультиплета; мультиплеты, по крайней мере в первом приближении, можно рассматривать независимо друг от друга, пренебрегая примесью состояний соседних мультиплетов, так что J является приближенно хорошим квантовым числом.

Приближение слабого поля является хорошим в случае редкоземельных элементов, когда спин-орбитальное взаимодействие

сильнее, а действие кристаллического поля слабее, чем для элементов группы железа.

Иногда утверждается, что действие кристаллического поля мало, так как $4f$ -электроны ионов редкоземельных элементов экранируются $5s$ - и $5p$ -электронами внешних заполненных оболочек, но существуют некоторые сомнения относительно реальности этого эффекта экранирования. Скорее всего слабое действие поля обусловлено тем, что ионы лигандов отталкиваются на сравнительно большие расстояния протяженными $5s$ - и $5p$ -орбиталями.

2) Промежуточный случай

В этом случае мультиплетная структура полностью исчезает, и J перестает быть хорошим квантовым числом даже приближенно.

Поскольку теория возмущений требует, чтобы различные слагаемые в гамильтониане были записаны в порядке уменьшения их величины, то сначала необходимо рассмотреть действие кристаллического поля на (L, S) -терм, а затем уже определить, каким образом спин-орбитальное взаимодействие изменяет получившиеся волновые функции и уровни энергии. В первом приближении при изучении расщепления данного (L, S) -терма можно пренебречь примешиванием состояний соседних термов (L', S') , так что L и еще в большей степени S остаются хорошими квантовыми числами; в расчетах, претендующих на большую точность, необходимо учитывать примешивание других состояний.

Промежуточный случай имеет место для многих солей элементов группы железа. Часто оказывается возможным представить кристаллический потенциал V в виде суммы членов с понижающейся симметрией V_1 , V_2 и т. д., из которых только первый намного больше λ , что приводит к некоторым осложнениям. Тогда необходимо сначала рассчитать действие поля V_1 , затем учесть эффект одновременного действия V_2 и спин-орбитальной связи как возмущения и т. д.

3) Случай сильного поля

Энергия электронов в кристаллическом поле больше, чем энергия их отталкивания, ответственная за LS -связь.

Энергетическая структура иона, для которой характерно существование термов, размывается, и L перестает быть хорошим квантовым числом даже приближенно. Корректной процедурой расчета является теперь возвращение к конфигурации и рассмотрение вопроса о том, как каждая одноэлектронная орбита

видоизменяется в кристаллическом поле и каким образом снимается вырождение индивидуальных электронных уровней. Различные электроны оказываются при этом на новых орбитах, и должна быть построена новая конфигурация с наименьшей энергией. Мы назовем ее «конфигурацией кристаллического поля». Затем можно рассмотреть в качестве возмущения взаимодействие электронов друг с другом; оно частично снимет вырождение конфигурации кристаллического поля и приведет к возникновению новых уровней энергии, которые можно назвать по аналогии «термами кристаллического поля», с новыми хорошими квантовыми числами, заменяющими полный орбитальный момент L . Строгое теоретико-групповое истолкование этих квантовых чисел будет приведено ниже. Случай сильного поля имеет место в основном в соединениях элементов $4d$ - и $5d$ -групп (групп палладия и платины), а также в некоторых комплексах элементов группы железа. В действительности мы увидим, что так называемый случай сильного поля объединяется со случаем ковалентной связи, когда описание магнитных свойств иона в терминах волновых функций, точно локализованных на этом ионе, становится уже неверным. Тем не менее основные свойства магнитных ионов еще могут быть поняты на основе теории кристаллического поля. Это обстоятельство связано с тем, что многие свойства определяются симметрией окружения, а не конкретным видом взаимодействия с парамагнитным ионом.

В заключение отметим, что для детального количественного описания магнитных свойств парамагнитного иона необходима в принципе следующая информация.

1) Должны быть известны волновые функции и уровни энергии свободного иона. К счастью, очень часто достаточно иметь информацию об основном терме (L, S), который, как об этом упоминалось ранее, является термом с максимальными значениями S и L и имеет более простую структуру, чем возбужденные термы. При достаточно слабом кристаллическом поле, как, например, в случае ионов редкоземельных элементов, может оказаться достаточно сведений о нижнем спин-орбитальном мультиплете (J, L, S).

2) Необходимо уметь рассчитать кристаллическое поле, действующее на ион. Даже если положения всех соседних ядер точно известны из рентгеноструктурного анализа, этот расчет представляет очень трудную задачу, связанную со значительной неопределенностью. Мы обсудим ее детально в гл. 16.

3) Должны быть известны матричные элементы кристаллического поля между состояниями свободного иона. Для этого требуется знание радиальных частей одноэлектронных волновых функций Хартри-Фока свободного иона. Они являются матричными элементами одночастичных операторов, и только такие

операторы имеют место в случае слабого и промежуточного кристаллических полей. Для случая сильного поля необходимо также вычислить матричные элементы электрон-электронного отталкивания, т. е. двухчастичного оператора.

4) Имея вычисленные таким образом матричные элементы, необходимо составить и решить секулярные уравнения. Особенно важно выделить все кратные корни, которые соответствуют вырожденным уровням энергии. При этом будут получены волновые функции парамагнитного иона, которые являются линейными комбинациями волновых функций свободного иона.

5) С этими функциями вычисляются средние значения и в случае необходимости недиагональные матричные элементы физических величин, представляющих интерес для парамагнитного резонанса: составляющих магнитного момента, электронного спин-спинового взаимодействия, магнитного дипольного и электрического квадрупольного сверхтонких взаимодействий и т. д. Сверхтонкая структура линий очень чувствительна к виду волновых функций, и часто при ее расчете необходимо учитывать конфигурационное взаимодействие.

Изложенная здесь программа расчета весьма внушительна, но не всегда возможно и, к счастью, не всегда необходимо выполнять все ее пункты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dirac P. A. M.*, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford, 1930. (См. перевод: *П. А. М. Дирак*, Принципы квантовой механики, М., 1960.)
2. *Blume M., Watson R. E.*, Proc. Roy. Soc., **A270**, 127 (1962).
3. *Blume M., Watson R. E.*, Proc. Roy. Soc., **A271**, 565 (1963).
4. *Watson R. E., Blume M.*, Phys. Rev., **139**, A1209 (1965).
5. *Condon E. U., Shortley G. H.*, Theory of Atomic Spectra, Cambridge, 1935. (См. перевод: *Е. Кондон, Г. Шортли*, Теория атомных спектров, ИЛ 1949.)
6. *Van Vleck J. H.*, Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.
7. *Bethe H.*, Ann. Phys., **3**, 133 (1929).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ
ТЕОРИИ ГРУПП

Трудно переоценить ту роль, которую играют в парамагнитном резонансе соображения симметрии; опираясь только на них, можно получить огромное количество теоретической информации. К счастью, существует математический инструмент, можно сказать, специально созданный для того, чтобы извлекать эту информацию и переводить ее в количественные соотношения. Таким инструментом является теория представлений групп. Эта теория, которая не так давно считалась в какой-то мере заумной ветвью математики, стала доступной физикам благодаря ряду книг, адресованных в основном им, а не математикам. Такое положение ставит перед нами проблему: на каком уровне следует излагать теорию групп в книге по парамагнитному резонансу, причем кажется ясным лишь то, что эту теорию нельзя совершенно игнорировать.

В парамагнитном резонансе используются как сравнительно простые, так и достаточно сложные теоретико-групповые представления, которые, кроме того, лежат в основе ряда утверждений, формулируемых в учебниках по атомной теории. Когда говорят, например, что орбитальный момент количества движения является хорошим квантовым числом или что в результате сложения моментов \mathbf{L} и \mathbf{S} получается суммарный момент \mathbf{J} , то сознательно или бессознательно используют теорию представлений группы вращений, которую мы рассмотрим в следующей главе. В простейших случаях можно обойтись и без теории групп. Легко, например, предугадать, что в поле кубической симметрии три волновые функции xy , yz , zx соответствуют состояниям с одинаковой энергией или что при наличии искажения

поля вдоль оси z функция xu относится к иному, чем остальные две функции, уровню энергии. С другой стороны, без всякого знания теории групп едва ли можно предсказать, что уровень с $J = 15/2$ расщепляется кубическим полем на два дублета и три квартета.

Согласившись с тем, что без теории групп не обойтись, можно либо предположить, что читатель уже обладает достаточными познаниями в этой области, либо попытаться изложить все необходимые сведения, чтобы и лица, не знакомые с теорией групп, могли проследить за ее приложениями в области парамагнитного резонанса. Не без некоторого колебания мы решились на последнее. При этом нами руководило не только желание сделать книгу по возможности самостоятельной. Поскольку мы больше интересуемся парамагнитным резонансом, а не самой по себе теорией групп, то нам казалось (возможно, ошибочно), что обзор этой теории может быть полезен читателям, интересы которых совпадают с нашими. Поэтому в данной главе мы попытаемся изложить в общих чертах основные результаты теории групп, используемые в области парамагнитного резонанса, и в последующих главах применить их сначала к свободному атому или иону, а затем детальнее к условиям более низкой симметрии, характерным для парамагнитных ионов в твердых телах.

§ 1. Инвариантность гамильтониана и вырождение уровней энергии

Мы не будем приводить здесь общеизвестное определение группы. Рассмотрим систему, характеризуемую набором динамических переменных x_1, \dots, x_n , и предположим, что ее гамильтониан \mathcal{H} не меняется при любом преобразовании \mathcal{R} из группы \mathcal{G} , сопоставляющем точке $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ пространства переменных точку $\mathbf{x}' = \mathcal{R}\mathbf{x} = (x'_1, \dots, x'_n)$. Пусть $\Psi(\mathbf{x})$ — некоторая функция переменных (x_1, \dots, x_n) , а $\Psi'(\mathbf{x})$ определена как функция, принимающая в точке $\mathbf{x}' = \mathcal{R}\mathbf{x}$ значение, совпадающее со значением $\Psi(\mathbf{x})$ в точке \mathbf{x} , т. е.

$$\Psi'(\mathbf{x}) = \mathcal{R}\Psi = \Psi(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{x}). \quad (12.1)$$

Смысл использованной здесь символической записи $\Psi' = \mathcal{R}\Psi$ разъясняется самим соотношением (12.1). Преобразование \mathcal{R} является линейным оператором, действующим на функцию Ψ , и нетрудно убедиться в том, что операторы \mathcal{R} образуют группу \mathcal{G} , изоморфную \mathcal{G} . Мы увидим позднее, что соответствие между группами \mathcal{G} и \mathcal{G} оказывается более сложным при учете спина

электрона. Поскольку гамильтониан \mathcal{H} инвариантен относительно группы G , то для всех функций Ψ выполняется равенство $R(\mathcal{H}\Psi) = \mathcal{H}(R\Psi)$. Следовательно, гамильтониан \mathcal{H} коммутирует со всеми операторами G . Отсюда вытекает следующее фундаментальное положение: если не все операторы R группы коммутируют друг с другом (т. е. группа не абелева), то система обязательно обладает вырожденными уровнями энергии. Это утверждение доказывается следующим образом.

Пусть R и S — два некоммутирующих оператора группы G , а Ψ — собственная функция гамильтониана \mathcal{H} , относящаяся к собственному значению W . Тогда имеют место равенства

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(R\Psi) &= R\mathcal{H}\Psi = RW\Psi = W(R\Psi), \\ \mathcal{H}(S\Psi) &= S\mathcal{H}\Psi = SW\Psi = W(S\Psi);\end{aligned}$$

отсюда очевидно, что $R\Psi$ и $S\Psi$ являются собственными функциями оператора \mathcal{H} , относящимися к тому же собственному значению W . Если все уровни энергии системы не вырождены, то функции Ψ , $R\Psi$ и $S\Psi$ описывают одно и то же состояние и могут отличаться лишь постоянными фазовыми множителями. Но тогда равенство $[R, S]\Psi = 0$ выполняется для всех собственных функций системы, и поскольку эти функции образуют полный набор, то $[R, S] = 0$, что противоречит исходному допущению.

§ 2. Линейные представления групп, эквивалентные и неприводимые представления

Пусть функции $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_p$ образуют полную систему ортогональных и нормированных собственных функций гамильтониана, относящихся к некоторому p -кратно вырожденному уровню энергии.

Тогда любая функция $\Phi_i = R\Psi_i$ которая, как мы видели, описывает стационарное состояние с той же энергией W , должна быть линейной комбинацией функций Ψ_k . Запишем эту комбинацию в виде

$$R\Psi_i = \sum_k \Psi_k D_{ki}(R). \quad (12.2)$$

Линейные операторы $\mathcal{D}(R)$, которым соответствуют матрицы $D_{ki}(R)$, образуют то, что обычно называют линейным представлением группы G . Мы сделаем краткий обзор тех свойств линейных представлений, которые важны для понимания поведения парамагнитных ионов в кристаллах. Нас интересуют некоторые конечные группы (группы, содержащие конечное число

элементов) и одна бесконечная группа — группа пространственных вращений.

Линейное p -мерное представление группы G ставит в соответствие каждому элементу R группы матрицу $D(R)$ с отличным от нуля определителем, которая преобразует любой вектор \mathbf{X} p -мерного пространства \mathcal{E} в вектор $\mathbf{Y} = D(R)\mathbf{X}$ того же пространства согласно формуле

$$Y_i = \sum_j X_j D_{ji}(R), \quad (12.3)$$

причем выполняется условие изоморфизма

$$D(R_1 R_2) = D(R_1) D(R_2). \quad (12.4)$$

Если перейти в пространстве \mathcal{E} к другой системе координат, так что $\mathbf{X} = S\mathbf{X}'$ и $\mathbf{Y} = S\mathbf{Y}'$, то вместо соотношения $\mathbf{Y} = D(R)\mathbf{X}$ получим

$$\mathbf{Y}' = D'\mathbf{X}' = S^{-1} D S \mathbf{X}'. \quad (12.5)$$

Два представления \mathcal{D}' и \mathcal{D} , связанные преобразованием подобия (12.5), называются эквивалентными. Можно показать (мы примем это утверждение без доказательства), что для каждого линейного представления любой конечной группы или группы вращений имеется эквивалентное унитарное представление, т. е. представление, осуществляемое унитарными матрицами. В дальнейшем мы будем рассматривать только унитарные представления.

Унитарное представление \mathcal{D} размерности p называют приводимым, если все матрицы D представления с помощью преобразования подобия могут быть приведены к квазидиагональному виду

$$\begin{pmatrix} D_1 & 0 \\ 0 & D_2 \end{pmatrix}, \quad (12.6)$$

где D_1 и D_2 — субматрицы, размерности которых соответственно равны p_1 и p_2 , причем $p_1 + p_2 = p$. Геометрический смысл приводимости представления \mathcal{D} заключается в том, что в пространстве представления \mathcal{E} имеются два инвариантных ортогональных подпространства \mathcal{E}_1 (p_1 -мерное) и \mathcal{E}_2 (p_2 -мерное), так что каждый вектор подпространства \mathcal{E}_1 преобразуется оператором $D(R)$ в вектор этого же подпространства, и то же самое имеет место для подпространства \mathcal{E}_2 . Представление, которое не может быть приведено к виду (12.6) преобразованием подобия, называется неприводимым. Если матрицы D_1 и (или) D_2 приводимы, процесс приведения может быть продолжен до тех пор,

пока все матрицы D не запишутся в виде

$$\begin{pmatrix} D_1 & & & & \\ & D_2 & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \cdot \\ & & & & & D_q \end{pmatrix},$$

где все субматрицы D_1, D_2, \dots, D_q неприводимы.

§ 3. Соотношения ортогональности, характеры представлений и классы группы

В дальнейшем будут использованы следующие теоремы, большинство которых мы просто сформулируем.

а) Матрица M , коммутирующая со всеми матрицами неприводимого представления, кратна единичной матрице.

б) Для двух неэквивалентных неприводимых представлений \mathcal{D}_1 и \mathcal{D}_2 конечной группы G имеют место следующие соотношения ортогональности:

$$\sum_S D_{1, ik}(S) D_{2, jl}^*(S) = 0, \quad (12.7)$$

где суммирование проводится по всем элементам S группы, а индексы i, j, k, l принимают любые возможные значения.

Одним из неприводимых представлений любой группы является единичное представление, в котором каждому элементу группы соответствует умножение на число 1. Поэтому можно в качестве \mathcal{D}_2 в равенстве (12.7) взять единичное представление и получить соотношение

$$\sum_S D_{1, ik}(S) = 0. \quad (12.8)$$

в) Для каждого неприводимого представления \mathcal{D} размерности p имеет место соотношение

$$\sum_S D_{ik}(S) D_{jl}^*(S) = \frac{m}{p} \delta_{ij} \delta_{kl}, \quad (12.9)$$

где m — число элементов группы, называемое также порядком группы. Для группы вращений, являющейся бесконечной группой, соотношения ортогональности (12.7) и (12.9) остаются справедливыми, если заменить сумму по элементам группы подходящим интегралом. Можно показать, что при определении вращений R с помощью трех углов Эйлера α, β и γ соотношение

(12.9) переписывается в виде

$$\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{\pi} D_{ik}^*(\alpha, \beta, \gamma) D_{jl}(\alpha, \beta, \gamma) \sin \beta d\beta = \delta_{ij} \delta_{kl} \frac{8\pi^2}{p}. \quad (12.10)$$

г) Следы матриц линейного представления называются характеристерами и обозначаются символом χ . Поскольку след матрицы не меняется при преобразовании подобия типа (12.5), два эквивалентных представления обладают одинаковыми наборами характеров. Исходя из равенств (12.7) и (12.9), мы сразу получаем соотношения

$$\begin{aligned} \sum_S \chi_1(S) \chi_2^*(S) &= 0, \\ \sum_S \chi_1(S) \chi_1^*(S) &= m. \end{aligned} \quad (12.11)$$

Понятие характера тесно связано с понятием класса. Говорят, что два элемента A и B группы относятся к одному и тому же классу, если в группе содержится такой элемент C , что выполняется равенство

$$B = CAC^{-1}. \quad (12.12)$$

Например, два вращения A и B на один и тот же угол, но вокруг разных осей X и Y , относятся к одному классу при условии, что элемент C в выражении (12.12) является поворотом, преобразующим ось X в ось Y . Из определения (12.12) вытекает, что единичный элемент группы сам по себе составляет класс. Из этого же определения следует, что все матрицы линейного представления, относящиеся к одному и тому же классу, обладают одинаковым характером.

Если в группе содержится r различных классов $C^{(h)}$ и в классе $C^{(h)}$ содержится g_h элементов, то соотношения (12.11) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^r \chi_1^{(k)} \chi_2^{(k)*} g_k &= 0, \\ \sum_{k=1}^r \chi_1^{(k)} \chi_1^{(k)*} g_k &= m. \end{aligned} \quad (12.13)$$

д) В квантовой механике вообще и в теории парамагнитного резонанса в частности чрезвычайно важную роль играет проблема нахождения всех неприводимых представлений группы G . Пусть $\mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2, \dots, \mathcal{D}_l$ являются неэквивалентными неприводимыми представлениями конечной группы G , состоящей из r классов. Убедимся в том, что число l конечно. В r -мерном пространстве \mathcal{E} рассмотрим l векторов X_1, X_2, \dots, X_l , причем

компонентами вектора \mathbf{X}_i являются r чисел

$$\chi_i^{(k)} \sqrt{\frac{g_k}{m}},$$

где $k = 1, 2, \dots, r$. Из соотношения (12.13) вытекает, что эти векторы ортогональны и потому линейно независимы. Число их не может превышать числа измерений пространства r , т. е. $l \leq r$. Можно показать также (мы примем это без доказательства), что $l \geq r$ и, таким образом, $l = r$; иными словами, число неэквивалентных неприводимых представлений конечной группы равно числу классов этой группы.

Обозначим через l_1, l_2, \dots, l_r размерности r неприводимых представлений

$$\mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2, \dots, \mathcal{D}_r.$$

Рассмотрим одно из этих представлений \mathcal{D}_p и m матричных элементов $D_{p,ij}(S)$, соответствующих m элементам S группы. Эти m чисел можно считать компонентами вектора $\mathbf{X}_{p,ij}$ некоторого m -мерного пространства \mathcal{E} . Из формулы (12.7) видно, что все такие векторы ортогональны и, следовательно, общее число их $l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_r^2$ не может быть больше размерности m пространства \mathcal{E} , совпадающей с порядком группы.

Опять можно показать, что имеет место равенство

$$l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_r^2 = m, \tag{12.14}$$

которое мы также примем без доказательства.

§ 4. Разложение представления и вычисление характеров неприводимых представлений

Предположим, что нам известны характеры всех неприводимых представлений группы G , и пусть \mathcal{D} — некоторое приводимое представление. Мы хотим найти числа a_1, a_2, \dots, a_r , указывающие, сколько раз каждое неприводимое представление \mathcal{D}_i содержится в \mathcal{D} . Пусть $\chi(S)$ — характер преобразования S в представлении \mathcal{D} , а $\chi_1(S), \dots, \chi_r(S)$ — характеры этого же преобразования в неприводимых представлениях \mathcal{D}_i . Из самих определений приводимости и характеров следует, что

$$\chi(S) = \sum_{p=1}^r a_p \chi_p(S). \tag{12.15}$$

Умножая обе части равенства (12.15) на $\chi_q^*(S)$, где индекс q равен одному из чисел $1, 2, \dots, r$, и суммируя затем по всем элементам S группы, получим с использованием соотношения

(12.11) следующее выражение:

$$a_q = \frac{1}{m} \sum_{S=1}^m \chi(S) \chi_q^*(S), \quad (12.16)$$

где a_q — непременно целое число.

Как видно, разложение данного представления на неприводимые составляющие осуществляется просто, если известны характеры всех неприводимых представлений. Простейший ответ на вопрос, как найти характеры неприводимых представлений, заключается в том, что нужно искать их в таблице. Тем не менее мы кратко изложим основы их вычисления.

Если в соответствии со сказанным в § 1 рассматривать элементы группы как линейные операторы, то из определения (12.12) вытекает, что оператор $\mathcal{E}^{(g)} = R_1 + R_2 + \dots + R_g$, являющийся суммой всех элементов данного класса (g) группы, коммутирует со всеми элементами группы, и наоборот, всякий оператор, который коммутирует со всеми элементами группы, является суммой операторов $\mathcal{E}^{(g)}$. Поэтому очевидно, что произведение $\mathcal{E}^{(p)}\mathcal{E}^{(q)}$ также является суммой операторов \mathcal{E} , что можно записать в виде

$$\mathcal{E}^{(p)}\mathcal{E}^{(q)} = \sum_s a_{pq}^s \mathcal{E}^{(s)}. \quad (12.17)$$

Коэффициенты $a_{pq}^{(s)}$ получаются непосредственно из таблицы умножения группы. Рассмотрим теперь неприводимое представление \mathcal{D}_i размерности l_i . Матрицы, соответствующие операторам $\mathcal{E}^{(p)}$, коммутируют со всеми матрицами этого представления и поэтому должны быть кратны единичной матрице. Оператор $\mathcal{E}^{(p)}$ представляется матрицей

$$C_i^{(p)} = \mathcal{E}_i^{(p)} I, \quad (12.18)$$

где I — единичная матрица, а $\mathcal{E}_i^{(p)}$ — число.

Сравнивая следы матриц в обеих частях выражения (12.18), получаем

$$\mathcal{E}_i^{(p)} = \chi_i^{(p)} \frac{g_p}{l_i} = \chi_i^{(p)} \frac{g_p}{\chi_i^{(1)}}, \quad (12.19)$$

где число $\chi_i^{(1)} = l_i$ является характером класса, состоящего из единичного элемента. Подставляя полученный результат в соот-

¹ Последнее утверждение ошибочно (см. [1]). — *Прим. ред.*

ношение (12.17), находим, что

$$\frac{\chi^{(p)}}{\chi^{(1)}} \frac{\chi^{(q)}}{\chi^{(1)}} g_p g_q = \sum_{s=1}^r a_{pq}^{(s)} \frac{\chi^{(s)}}{\chi^{(1)}} g_s, \quad (12.20)$$

причем мы опустили здесь индекс i , различающий отдельные представления \mathcal{D}_i .

Если ввести обозначение $y^{(s)} = \chi^{(s)}/\chi^{(1)}$, причем $y^{(1)} = 1$, то соотношение (12.20) переписется в виде

$$y^{(p)} y^{(q)} g_p g_q = \sum_{s=1}^r a_{pq}^s y^{(s)} g_s, \quad (12.21)$$

и можно решить полученные уравнения относительно y следующим образом. Рассмотрим линейную функцию

$$B = \sum_{s=1}^r \alpha_s y^{(s)} \quad (12.22)$$

с произвольными коэффициентами α_s . Согласно соотношениям (12.21), последовательные степени B^2, \dots, B^r также являются линейными функциями от $y^{(s)}$ вида

$$\begin{aligned} B^2 &= \sum_{s=1}^r \beta_s y^{(s)}, \\ &\dots \dots \dots \\ B^r &= \sum_{s=1}^r \rho_s y^{(s)}, \end{aligned} \quad (12.23)$$

причем коэффициенты β_s, \dots, ρ_s выражаются через α_s с использованием тех же соотношений (12.21). Можно исключить неизвестные $y^{(s)}$ из $r+1$ линейных уравнений (12.22), (12.23) и $y^{(1)} = 1$ и получить секулярное уравнение r -й степени для B :

$$B^r + C_1 B^{r-1} + \dots + C_r = 0 \quad (12.24)$$

с известными коэффициентами C_1, \dots, C_r .

Решая системы линейных уравнений (12.22), (12.23), соответствующие каждому из r корней уравнения (12.24), мы получаем набор значений $y^{(s)}$, следовательно, набор характеров, если известны числа $\chi_i^{(1)}$, т. е. размерности l_i неприводимых представлений. Последние часто однозначно определяются соотношением (12.14): $l_1^2 + \dots + l_r^2 = m$.

Теперь мы можем перечислить неприводимые представления группы, вычислить их характеры и разложить любое приводимое представление на неприводимые. Это позволяет нам предсказывать, как будут расщепляться уровни энергии под действием возмущения той или иной симметрии.

§ 5. Расщепление вырожденных уровней энергии под действием возмущения низкой симметрии

Рассмотрим систему, гамильтониан \mathcal{H}_0 которой инвариантен относительно преобразований группы G_0 , и p -кратно вырожденный уровень энергии W_0 этой системы. Если, например, речь идет об уровне J свободного иона, то группа G_0 — это группа вращений, а кратность вырождения $p = 2J + 1$. Под действием операторов группы G_0 p собственных функций Ψ_i , представляющих собой полную систему для совокупности \mathcal{E}_0 всех собственных функций, относящихся к собственному значению W_0 , преобразуются так, как об этом говорилось в § 2 этой главы, и осуществляют линейное p -мерное представление \mathcal{D}_0 группы G_0 , которое мы будем сначала полагать неприводимым. Пусть система подвергается возмущению, гамильтониан V которого обладает более низкой симметрией, чем гамильтониан \mathcal{H}_0 . Более низкая симметрия означает, что лишь часть преобразований группы G_0 , составляющая подгруппу G этой группы, не меняет оператора V . Линейные преобразования функций Ψ_i в результате применения операций, относящихся к более узкой группе G , осуществляют некоторое представление \mathcal{D} этой группы, которое может и не быть неприводимым, как показывают следующие рассуждения. Процедура приведения представления \mathcal{D}_0 группы G_0 заключается в том, что все матрицы \mathcal{D}_0 путем преобразования подобия приводятся к квазидиагональному виду (12.6), а наше предположение о неприводимости \mathcal{D}_0 означает, что этого сделать нельзя. Поскольку же представление \mathcal{D} группы G включает *лишь часть* матриц G_0 , мы должны привести преобразованием подобия к квазидиагональному виду меньшее число матриц, что может оказаться осуществимым.

Мы можем также сказать, что никакое подмножество \mathcal{E}' совокупности \mathcal{E}_0 не было инвариантно относительно всех преобразований группы G_0 , но не исключено, что какое-то подмножество может оказаться инвариантным относительно части G этих преобразований.

Допустим далее, что \mathcal{D} , линейное представление группы G , приводимо. Мы можем разложить его с помощью формул (12.15) и (12.16), которые указывают, сколько раз то или иное неприводимое представление, скажем \mathcal{D}_i , группы G содержится в представлении \mathcal{D} . Предположим для определенности, что \mathcal{D} разлагается на два неприводимых представления \mathcal{D}_1 и \mathcal{D}_2 , размерности которых равны p_1 и p_2 , причем $p_1 + p_2 = p$. Можно показать, что уровень W_0 расщепляется на два подуровня W_1 и W_2 , кратности вырождения которых равны соответственно p_1 и p_2 . Обозначим через φ_i ($i = 1, 2, \dots, p_1$) p_1 функций совокупности \mathcal{E}_0 , которые преобразуются в соответствии с пред-

ставлением \mathcal{D}_1 , а через χ_j ($j = 1, 2, \dots, p_2$) — p_2 функций, которые преобразуются в соответствии с представлением \mathcal{D}_2 , и вычислим следующие матричные элементы:

$$\begin{aligned} A_{ij} &= (\varphi_i | V | \chi_j), \\ B_{i'j'} &= (\varphi_i | V | \varphi_{j'}), \\ C_{j'j''} &= (\chi_j | V | \chi_{j''}). \end{aligned}$$

(Функции χ_j здесь, конечно, не имеют ничего общего с характером представления, который также обозначался через χ в § 3 этой главы.)

Матричный элемент A_{ij} можно записать в виде

$$A_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) V(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) d\tau. \quad (12.25)$$

Пусть R — одно из преобразований группы G , относительно которой оператор V инвариантен. В результате замены переменной под знаком интеграла получим

$$A_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{x}) V(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{x}) \chi_j(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{x}) d\tau. \quad (12.26)$$

Используя определение (12.1), находим, что

$$A_{ij} = \int (R\varphi_i)^* V(\mathbf{x}) (R\chi_j) d\tau = \frac{1}{m} \sum_R \int (R\varphi_i)^* V(\mathbf{x}) (R\chi_j) d\tau, \quad (12.27)$$

где m — число элементов группы.

Исходя из формул (12.2) и соотношений ортогональности (12.7), приходим к следующему равенству:

$$A_{ij} = \frac{1}{m} \sum_{k, l} \left(\int \varphi_k^* V \chi_l d\tau \right) \sum_R D_{1, ki}^*(R) D_{2, lj}(R) = 0. \quad (12.28)$$

В частности, если заменить оператор V в выражении (12.25) на единичный, то получим соотношение

$$\int \varphi_i^* \chi_j d\tau = 0. \quad (12.29)$$

Таким образом, две функции, относящиеся к двум неэквивалентным неприводимым представлениям, ортогональны.

Аналогичные вычисления с использованием формулы (12.9) приводят к равенствам

$$\begin{aligned} B_{i'j'} &= (\varphi_i | V | \varphi_{j'}) = \frac{\delta_{i'j'}}{p_1} \sum_{k=1}^{p_1} (\varphi_k | V | \varphi_k), \\ C_{j'j''} &= (\chi_j | V | \chi_{j''}) = \frac{\delta_{j'j''}}{p_2} \sum_{l=1}^{p_2} (\chi_l | V | \chi_l). \end{aligned} \quad (12.30)$$

Равенства (12.28) и (12.30) как раз и выражают то обстоятельство, что функции φ_i и χ_j являются «правильными» волновыми функциями нулевого приближения для возмущения V , и уровень W_0 расщепляется на два подуровня W_1 и W_2 , кратности которых равны соответственно p_1 и p_2 .

Предыдущие рассуждения непосредственно обобщаются на случай, когда \mathcal{D} разлагается на q различных неприводимых представлений $\mathcal{D}_1, \dots, \mathcal{D}_q$, обладающих размерностями p_1, \dots, p_q . Уровень W_0 расщепляется на q подуровней W_1, \dots, W_q , кратности вырождения которых равны соответственно p_1, \dots, p_q , а правильные волновые функции нулевого приближения, относящиеся к уровню W_q , образуют базис неприводимого представления \mathcal{D}_q и могут быть определены из одних лишь соображений симметрии. Ситуация, однако, несколько усложняется, если данное неприводимое представление содержится в \mathcal{D} более одного раза.

Предположим для определенности, что неприводимое представление \mathcal{D}_1 дважды встречается в \mathcal{D} и осуществляется с помощью двух наборов функций, $\varphi_1, \dots, \varphi_n$ и χ_1, \dots, χ_n . Предположим, кроме того, что матрицы D_1 преобразований функций φ_i не просто связаны соотношением подобия с соответствующими матрицами для функций χ_j , а *в точности* совпадают с ними. Как и раньше, мы можем установить, что матричные элементы $B_{ii'}$ и $C_{jj'}$ обращаются в нуль при $i \neq i'$ и $j \neq j'$, но утверждать, что $(\varphi_i | V | \chi_i) = 0$, теперь мы уже не можем. На самом деле этот элемент в общем случае оказывается отличным от нуля. Функции φ_i и χ_i не являются больше «правильными» волновыми функциями нулевого приближения, правильные линейные комбинации, так же, как и величина расщепления под действием возмущения V , получаются путем решения секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} (\varphi_1 | V | \varphi_1) - W_0 & (\varphi_1 | V | \chi_1) \\ (\chi_1 | V | \varphi_1) & (\chi_1 | V | \chi_1) - W_0 \end{vmatrix} = 0. \quad (12.31)$$

Из формулы (12.30) вытекает, что

$$\begin{aligned} (\varphi_1 | V | \varphi_1) &= (\varphi_1 | V | \chi_1), \\ (\chi_1 | V | \chi_1) &= (\chi_1 | V | \varphi_1). \end{aligned} \quad (12.32)$$

В силу тех же соображений имеем

$$(\varphi_1 | V | \chi_1) = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p (\varphi_i | V | \chi_i) = (\varphi_1 | V | \chi_1). \quad (12.33)$$

Поэтому мы получили бы то же самое секулярное уравнение, если бы вместо функций φ_1 и χ_1 выбрали две другие функции

φ_i и χ_i . Правильные волновые функции нулевого приближения представляют собой набор линейных комбинаций

$$\alpha' \varphi_1 + \beta' \chi_1, \alpha' \varphi_2 + \beta' \chi_2, \dots, \alpha' \varphi_p + \beta' \chi_p,$$

образующих полную систему для первого p -мерного пространства состояний с энергией W' , являющейся одним из корней уравнения (12.31). Второй набор правильных линейных комбинаций,

$$\alpha'' \varphi_1 + \beta'' \chi_1, \dots, \alpha'' \varphi_p + \beta'' \chi_p,$$

ортогонален первому и описывает состояния с энергией W'' , являющейся вторым корнем уравнения (12.31). Правильные волновые функции нулевого приближения не могут быть получены на основе одних лишь соображений симметрии, для их определения нужно знать энергию возмущения V в явном виде.

В более общем случае, когда представление \mathcal{D}_q размерности p_q содержится в представлении \mathcal{D} a_q раз, среди подуровней, на которые расщепляется исходный уровень W_0 , будет a_q подуровней W_1, \dots, W_{a_q} , причем кратность вырождения каждого из них равна p_q . Энергии W_1, \dots, W_{a_q} и правильные волновые функции нулевого приближения получаются путем решения секулярного уравнения степени a_q .

В предыдущих рассуждениях мы пользовались теорией возмущений в первом приближении, и поэтому возникает вопрос: а не могут ли вычисления в более высоких приближениях привести к дальнейшему снятию вырождения. Ответ: нет, не могут. Рассмотрим полный гамильтониан $\mathcal{H}(\varepsilon) = \mathcal{H}_0 + \varepsilon V$, и пусть W_0 — p -кратно вырожденное собственное значение оператора $\mathcal{H}(0) = \mathcal{H}_0$, к которому относятся p собственных функций Ψ_i , осуществляющих неприводимое представление \mathcal{D} группы симметрии G гамильтониана \mathcal{H}_0 . Предположим, что возмущение V также инвариантно относительно преобразований группы G . Тогда, как мы видели, из теории возмущений в первом приближении следует, что уровень W_0 не расщепляется. Покажем, что это утверждение справедливо в любом приближении. Допустим, что уровень W_0 расщепляется на два подуровня W_1 и W_2 , к первому из которых относятся p_1 линейно независимых собственных функций φ_j , а ко второму — p_2 функций χ_k . Функции φ_j осуществляют представление \mathcal{D}' группы G , которое может быть приводимым или неприводимым, но не может ни содержать в себе представление \mathcal{D} , ни совпадать с ним (поскольку $p_1 < p$), ни содержаться в нем (поскольку представление \mathcal{D} неприводимо). Из соотношений ортогональности вытекает, что функции Ψ_i ортогональны всем функциям φ_j и χ_k . Поскольку совокупность линейных комбинаций функций (φ_j, χ_k) ортогональна совокупности функций Ψ_i , она не может непрерывным образом перейти

в последнюю при $\epsilon \rightarrow 0$, так что уровни W_1 и W_2 , если они существуют, не являются результатом расщепления уровня W_0 .

Это возвращает нас к допущению, сделанному в начале настоящего параграфа, о том, что представление \mathcal{D}_0 группы симметрии G_0 гамильтониана \mathcal{H}_0 , которое может осуществляться собственными функциями, относящимися к уровню W_0 , является неприводимым. Если бы оно могло быть разложено, скажем, на два представления \mathcal{D}'_0 и \mathcal{D}''_0 , то возмущение, обладающее той же симметрией, что и гамильтониан \mathcal{H}_0 , могло бы расщепить уровень W_0 на два уровня W'_0 и W''_0 . Вырождение такого типа называется случайным, и в дальнейшем мы будем пренебрегать возможностью такого вырождения.

§ 6. Прямое произведение двух представлений

Рассмотрим две динамические системы S_1 и S_2 и сначала предположим, что они не взаимодействуют между собой, а потому их гамильтонианы \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_2 коммутируют друг с другом, и каждый из них инвариантен относительно преобразований одной и той же группы G . Примерами такой системы служат два электрона, движущихся в одинаковом центральном поле атома, или два ядерных спина во внешнем магнитном поле.

Пусть W_1 — уровень энергии первой системы, к которому относятся p_1 линейно-независимых функций φ_i , а W_2 — уровень энергии второй системы, к которому относятся p_2 функций χ_j . Функции φ и χ осуществляют два представления \mathcal{D}_1 и \mathcal{D}_2 , причем каждое из них, если отбросить возможность случайного вырождения, является неприводимым. Очевидно, что произведения функций $\varphi_i \chi_j$ также осуществляют представление группы G , которое мы обозначим через $\mathcal{D}_1 \times \mathcal{D}_2$ и будем называть прямым произведением двух представлений \mathcal{D}_1 и \mathcal{D}_2 . Матричные элементы этого представления определяются соотношениями

$$R(\varphi_i \chi_j) = \sum_{kl} \varphi_k \chi_l D_{1, ki}(R) D_{2, lj}(R),$$

$$(D_1 \times D_2)_{kl, ij} = D_{1, ki} D_{2, lj}. \quad (12.34)$$

Кратность вырождения уровня $W = W_1 + W_2$ сложной системы $S_1 + S_2$ равна максимум $p_1 p_2$. (Она может быть и меньше вследствие ограничений, накладываемых принципом Паули.) Если ввести взаимодействие \mathcal{H}_{12} между этими двумя системами, инвариантное относительно той же группы преобразований G , то вырождение уровня W может быть частично снято, поскольку представление $\mathcal{D}_1 \times \mathcal{D}_2$, вообще говоря, не является неприводимым представлением группы G . Разложение этого представ-

ления можно выполнить с помощью соотношений (12.15) и (12.16), поскольку характер матрицы

$$(D_1 \times D_2)_{l_1, k_1} = D_{1, l_1 k_1} D_{2, l_2},$$

очевидно, равен

$$\chi(D_1 \times D_2) = \chi(D_1) \chi(D_2). \quad (12.35)$$

Проблема приведения прямого произведения представлений тесно связана с вычислением матричных элементов от различных физических операторов. Частным случаем является установление правил отбора, соответствующих обращению в нуль некоторых матричных элементов.

Рассмотрим сначала функцию $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$, относящуюся к неединичному неприводимому представлению \mathcal{D} группы G . Можно убедиться в том, что $\int \Psi_\alpha(\mathbf{r}) d\tau = 0$. В самом деле, используя те же соображения, что привели к соотношению (12.28), и равенство (12.8), получаем

$$\begin{aligned} \int \Psi_\alpha(\mathbf{r}) d\tau &= \frac{1}{m} \sum_R \int R \Psi_\alpha(\mathbf{r}) d\tau = \\ &= \frac{1}{m} \sum_R \sum_\beta D_{\beta\alpha}(R) \left(\int \Psi_\beta(\mathbf{r}) d\tau \right) = 0. \end{aligned} \quad (12.36)$$

Теперь рассмотрим матричный элемент типа

$$(\Psi_\alpha | V_\beta | \Phi_\gamma) = \int \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}) V_\beta(\mathbf{r}) \Phi_\gamma(\mathbf{r}) d\tau, \quad (12.37)$$

где Ψ_α , V_β и Φ_γ преобразуются в соответствии с неприводимыми представлениями \mathcal{D} , \mathcal{D}' , \mathcal{D}'' некоторой группы. Произведение $\Psi_\alpha^* V_\beta \Phi_\gamma$ преобразуется в соответствии с представлением $\mathcal{D}^* \times \mathcal{D}' \times \mathcal{D}''$, которое в общем случае является приводимым представлением группы G , и матричный элемент (12.37) будет отличен от нуля, только если это представление хотя бы один раз содержит единичное представление.

Практически все представления групп, с которыми мы будем иметь дело, обладают вещественными характерами и потому эквивалентны соответствующим комплексно сопряженным представлениям; если это верно для представления \mathcal{D} , то прямое произведение $\mathcal{D}^* \times \mathcal{D}' \times \mathcal{D}''$ можно заменить на $\mathcal{D} \times \mathcal{D}' \times \mathcal{D}''$. Покажем, что если все три представления \mathcal{D} , \mathcal{D}' , \mathcal{D}'' имеют вещественные характеры, то условие наличия единичного представления в произведении $\mathcal{D} \times \mathcal{D}' \times \mathcal{D}''$ равносильно требованию, чтобы представление \mathcal{D}'' содержалось в произведении $\mathcal{D} \times \mathcal{D}'$. Доказывается это следующим образом. Кратность n_1 , с которой единичное представление содержится в прямом произведении $\mathcal{D}_a \times \mathcal{D}_b$ двух неприводимых представлений \mathcal{D}_a и \mathcal{D}_b ,

равна единице, если эти представления эквивалентны, и нулю в противном случае, поскольку, как вытекает из соотношений (12.16) и (12.35),

$$n_1 = \frac{1}{m} \sum_R \chi^{(a \times b)}(R) \chi^1(R) = \frac{1}{m} \sum_R \chi^{(a)}(R) \chi^{(b)}(R) = \delta_{a, b}. \quad (12.38)$$

Поэтому произведение $(\mathcal{D} \times \mathcal{D}') \times \mathcal{D}''$ содержит единичное представление в том и только в том случае, если $(\mathcal{D} \times \mathcal{D}')$ содержит представление \mathcal{D}'' .

Допустим теперь, что функции Ψ_α и Φ_ν в выражении (12.37) относятся к одному и тому же представлению $\mathcal{D} = \mathcal{D}''$. Нетрудно убедиться в том, что след

$$T_\beta = \sum_\alpha (\Psi_\alpha | V_\beta | \Psi_\alpha)$$

обращается в нуль, если только V_β не преобразуется по единичному представлению. Мы можем записать величину T_β в виде

$$\begin{aligned} T_\beta &= \frac{1}{m} \sum_{R, \alpha} (R\Psi_\alpha | RV_\beta | R\Psi_\alpha) = \\ &= \frac{1}{m} \sum_{R, \alpha, \alpha', \alpha'', \beta'} D_{\alpha'\alpha}^*(R) D_{\alpha\alpha''}(R) D'_{\beta'\beta}(R) (\Psi_{\alpha'} | V_{\beta'} | \Psi_{\alpha''}). \end{aligned} \quad (12.39)$$

Поскольку матрицы D унитарны, то $\sum_\alpha D_{\alpha'\alpha}^*(R) D_{\alpha\alpha''}(R) = \delta_{\alpha'\alpha''}$ и выражение (12.39) можно переписать следующим образом:

$$T_\beta = \frac{1}{m} \sum_{R, \beta'} D'_{\beta'\beta}(R) T_{\beta'}; \quad (12.40a)$$

правая часть этого равенства обращается в нуль согласно формуле (12.8), если только V_β не относится к единичному представлению. Обозначим через $\delta W_1^\beta, \dots, \delta W_p^\beta$ изменения энергии вырожденных состояний, которые описываются набором функций Ψ_α , относящихся к представлению \mathcal{D} , под действием возмущения V_β . Вследствие инвариантности следа мы приходим к равенству

$$\sum_i \delta W_i^\beta = T_\beta = 0, \quad (12.40b)$$

которое означает, что среднее значение энергии не меняется под действием возмущения, снимающего вырождение.

Если в прямом произведении (12.34) оба представления \mathcal{D}_1 и \mathcal{D}_2 размерности p совпадают ($\mathcal{D}_1 = \mathcal{D}_2 = \mathcal{D}$), то набор функций, осуществляющих приводимое представление $(\mathcal{D})^2 = \mathcal{D} \times \mathcal{D}$, можно разбить на две части — симметричную, содержащую $1/2 p(p+1)$ функций $1/2 \{\varphi_k \chi_l + \varphi_l \chi_k\}$, и антисимметричную, содер-

жащую $1/2p(p-1)$ функций $1/2\{\varphi_h\chi_l - \varphi_l\chi_h\}$. Очевидно, в процессе приведения представления $(\mathcal{D})^2 = \mathcal{D} \times \mathcal{D}$ эти два набора функций не перемешиваются и в разложении

$$(\mathcal{D})^2 = \mathcal{D}_a + \mathcal{D}_b + \dots + \mathcal{D}_l + \dots + \mathcal{D}_r, \quad (12.41)$$

где через \mathcal{D}_l обозначены неприводимые представления, каждое слагаемое принадлежит либо симметричной, либо антисимметричной части представления $(\mathcal{D})^2$.

Нетрудно установить следующие соотношения для характеров симметричной и антисимметричной частей квадрата представления \mathcal{D} :

$$\chi^{\mathcal{D}^2}(R) = \sum_{i,j} D_{ii}(R) D_{jj}(R) = \{\chi^{\mathcal{D}}(R)\}^2, \quad (12.42)$$

$$\begin{aligned} \chi_S^{\mathcal{D}^2}(R) &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{D_{ii}(R) D_{jj}(R) + D_{ij}(R) D_{ji}(R)\} = \\ &= \frac{1}{2} \{\chi^{\mathcal{D}}(R)\}^2 + \frac{1}{2} \chi^{\mathcal{D}}(R^2), \end{aligned} \quad (12.43)$$

$$\begin{aligned} \chi_A^{\mathcal{D}^2}(R) &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{D_{ii}(R) D_{jj}(R) - D_{ij}(R) D_{ji}(R)\} = \\ &= \frac{1}{2} \{\chi^{\mathcal{D}}(R)\}^2 - \frac{1}{2} \chi^{\mathcal{D}}(R^2). \end{aligned}$$

В этих соотношениях R означает любое преобразование группы G , а индексы S и A использованы для обозначения симметричной и антисимметричной частей представления \mathcal{D}^2 .

ЛИТЕРАТУРА

- 1.* М. Хамермеш, Теория групп, изд-во «Мир», 1966, стр. 135.

ГЛАВА

13

ГРУППА ВРАЩЕНИЙ

Немногие разделы современной физики могут сравниться с теорией представлений группы пространственных вращений по степени изученности и широте применений, и читатель, вероятно, уже хорошо знаком с этим предметом. Две поистине великолепные книги, «Теория групп» Вигнера [1] и «Неприводимые тензорные операторы» Фано и Рака [2], содержат всю информацию по данному вопросу, которая могла бы нам понадобиться. Ряд прекрасных книг, из которых мы назовем здесь лишь «Квантовую механику» Мессиа [3] и из более специальных «Теорию групп» Тинкхема [4] и «Угловой момент в квантовой механике» Эдмондса [5], также дают ясное и полное представление о предмете. Важная роль группы пространственных вращений для исследования парамагнитного резонанса обусловлена тем, что хотя парамагнитный ион, внедренный в вещество, не обладает полной вращательной симметрией, исходным пунктом при его изучении служит свободный ион. Волновые функции свободного иона преобразуются в соответствии с представлениями группы вращений, что существенно упрощает вычисление матричных элементов между двумя такими функциями. Единственная цель приводимого ниже изложения состоит в том, чтобы напомнить читателю те свойства, которые непосредственно требуются для вычисления волновых функций нижних уровней энергии парамагнитных ионов в их естественных условиях. Намного более сложные теории, основанные главным образом на работах Рака и его школы, используются в атомной спектроскопии (см., например, книгу Джадда [6]), но к нашей задаче они не имеют непосредственного отношения.

§ 1. Угловой момент

Рассмотрим систему электронов, гамильтониан которой $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i, \mathbf{s}_i)$ может содержать члены, зависящие от спинов \mathbf{s}_i отдельных электронов. Известно, что полный угловой момент системы \mathbf{J} является эрмитовым оператором, определенным следующим образом:

$$\hbar\mathbf{J} = \hbar\mathbf{L} + \hbar\mathbf{S} = \sum_i (\hbar\mathbf{l}_i + \hbar\mathbf{s}_i) = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i + \hbar \sum_i \mathbf{s}_i. \quad (13.1)$$

Если система находится в состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, где σ_i — спиновые переменные, то определение (13.1) позволяет найти результат действия на функцию Ψ любой из компонент J_x, J_y, J_z оператора \mathbf{J} . Известно также, что компоненты оператора \mathbf{J} подчиняются соотношениям коммутации типа $[J_x, J_y] = iJ_z$.

Из этих соотношений вытекает, что оператор $\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ коммутирует со всеми компонентами вектора \mathbf{J} , а собственные значения его могут быть записаны в виде $j(j+1)$, где j — целое или полуцелое число. Для краткости мы будем называть число j собственным значением оператора \mathbf{J} , хотя это и не вполне точно. Для каждого значения j имеется $(2j+1)$ независимых состояний, в которых $\mathbf{J}^2 = j(j+1)$.

Поскольку оператор J_z коммутирует с \mathbf{J}^2 , эти состояния можно выбрать так, чтобы величина J_z имела для них определенное значение $J_z = m$; при этом оказывается, что m может принимать значения $m = j, j-1, \dots, -j$. Если взять в качестве базиса собственные функции $\Psi_{j,m} = |j, m\rangle$ операторов \mathbf{J}^2 и J_z , то фазы этих функций можно подобрать таким образом, что

$$\langle j, m | J_{\pm} | j, m \mp 1 \rangle = \{j(j+1) - m(m \mp 1)\}^{1/2}, \quad (13.2a)$$

где $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ и, кроме того,

$$\langle j, m | J_z | j, m \rangle = m. \quad (13.2b)$$

Соотношения коммутации являются следствием того, что при бесконечно малом повороте на угол ε вокруг, скажем, оси Oz , волновая функция Ψ преобразуется в функцию

$$\Phi = (1 - i\varepsilon J_z) \Psi. \quad (13.3)$$

В самом деле, хотя определение (13.1) оператора \mathbf{J} является более привычным, логичнее было бы вывести его как следствие соотношения (13.3). Из этого соотношения вытекает, что поворот на конечный угол φ вокруг оси, направленной вдоль единичного вектора \mathbf{n} , преобразует функцию Ψ в функцию

$$\Phi = e^{-i\varphi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{J})} \Psi. \quad (13.4)$$

Поскольку оператор \mathbf{J}^2 коммутирует с тремя компонентами вектора \mathbf{J} , он коммутирует также со всеми операторами поворотов $R = \exp\{-i\varphi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{J})\}$. Отсюда вытекает, что функция $R\Psi_{j,m}$, как и функция $\Psi_{j,m}$, является собственной для оператора \mathbf{J}^2 , и поскольку мы имеем $(2j+1)$ линейно независимых функций $\Psi_{j,m}$, то

$$R\Psi_{j,m} = \sum_{m'=-j}^j D_{m'm}^j(R) \Psi_{j,m'}. \quad (13.5)$$

Все $2j+1$ функций $\Psi_{j,m}$, индекс m которых принимает значения $j, j-1, \dots, -j$, осуществляют представление группы вращений размерности $2j+1$, которое обозначается \mathcal{D}^j . Можно показать, что эти представления неприводимы и что других неприводимых представлений группы вращений не существует. Часто оказывается удобным различать вращения с помощью известных углов Эйлера, которые уже упоминались в § 3 гл. 12.

С помощью наглядных геометрических соображений можно показать (см., например, [5]), что вращению, определенному углами Эйлера, соответствует оператор

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z}. \quad (13.6)$$

§ 2. Неприводимые представления группы вращений

Рассмотрим подробнее случай, когда $j = 1/2$ и выражение (13.6) можно переписать в виде

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i(\alpha/2)\sigma_z} e^{-i(\beta/2)\sigma_y} e^{-i(\gamma/2)\sigma_z}, \quad (13.7)$$

где $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ — известные матрицы Паули. Нетрудно показать, что матрица оператора (13.7), получаемая при помощи функций $\Psi_{j,m}$, где $j = 1/2, m = \pm 1/2$, имеет вид

$$D^{1/2}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i[(\alpha+\gamma)/2]} \cos \frac{\beta}{2} & -e^{-i[(\alpha-\gamma)/2]} \sin \frac{\beta}{2} \\ e^{i[(\alpha-\gamma)/2]} \sin \frac{\beta}{2} & e^{i[(\alpha+\gamma)/2]} \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \quad (13.8)$$

Это выражение сразу вытекает из равенства (13.7), если принять во внимание, что

$$e^{-i(\beta/2)\sigma_y} = \cos \frac{\beta}{2} - i\sigma_y \sin \frac{\beta}{2}. \quad (13.9)$$

Мы видим, что матрица (13.8) унитарна (как и должно быть, поскольку она соответствует унитарному оператору) и определитель матрицы равен единице. И наоборот, можно показать,

что всякая унитарная матрица u , определитель которой равен единице, может быть представлена в виде (13.8). Такая матрица, кроме того, часто записывается как

$$\begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}, \quad aa^* + bb^* = 1, \quad (13.10)$$

откуда явно видны ее свойства; можно переписать (13.10) следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \alpha' + i\beta' & \gamma' + i\delta' \\ -\gamma' + i\delta' & \alpha' - i\beta' \end{pmatrix}, \quad (13.11)$$

причем $\alpha'^2 + \beta'^2 + \gamma'^2 + \delta'^2 = 1$, или в операторной форме

$$\alpha' + i\beta'\sigma_z + i\delta'\sigma_x + i\gamma'\sigma_y. \quad (13.12)$$

Унитарные матрицы u , определители которых равны единице, очевидно, образуют группу U , называемую унитарной унимодулярной группой. Таким образом, мы можем сказать, что группы U и $\mathcal{D}^{1/2}$ совпадают. Соответствие между этой группой и группой пространственных вращений устанавливается следующим образом: каждую эрмитову матрицу h второго порядка со следом, равным нулю, можно записать в виде

$$h = \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\sigma} = x\sigma_x + y\sigma_y + z\sigma_z = \begin{pmatrix} z & x - iy \\ x + iy & -z \end{pmatrix}, \quad (13.13)$$

где коэффициенты x, y, z вещественны; определитель этой матрицы равен $-(x^2 + y^2 + z^2)$. Рассмотрим матрицу

$$h' = uhu^+, \quad (13.14)$$

где u — унитарная унимодулярная матрица. Матрица h' , очевидно, эрмитова, и след ее равен нулю. Поэтому ее можно записать в виде

$$h' = x'\sigma_x + y'\sigma_y + z'\sigma_z = \mathbf{r}' \cdot \boldsymbol{\sigma},$$

где x', y', z' — вещественные коэффициенты; согласно соотношению (13.14), они являются линейными функциями от x, y, z , причем коэффициенты в этих функциях обязательно вещественные и каким-то образом (нам не обязательно уточнять, каким именно) зависят от элементов матрицы u . Определитель матрицы h' , $-(x'^2 + y'^2 + z'^2)$, равен определителю матрицы h , $-(x^2 + y^2 + z^2)$. Отсюда ясно, что величины x', y', z' и x, y, z связаны между собой благодаря соотношению (13.14) ($\mathbf{r}' = R_{ur}$) при помощи действительной ортогональной матрицы. Нетрудно проверить прямым вычислением, что определитель этой матрицы равен $+1$, и поэтому она описывает пространственный поворот.

Исходя из соотношений

$$h = \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad h' = uhu^+ = \mathbf{r}' \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad \mathbf{r}' = R_u \mathbf{r},$$

получаем

$$h'' = v h' v^+ = (v u h u^+ v^+) = \mathbf{r}'' \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

или

$$\mathbf{r}'' = R_v \mathbf{r}' = R_v R_u \mathbf{r},$$

откуда следует, что если матрице u соответствует вращение R_u , а матрице v — вращение R_v , то произведению uv соответствует вращение $R_u R_v$. С другой стороны, соответствие между матрицей u и вращением R_u не является взаимно однозначным, поскольку из соотношения (13.14), определяющего матрицу R_u , явствует, что при замене матрицы u на $-u$ матрица h не меняется, а потому не меняется и матрица R_u . Таким образом, каждому повороту R_u отвечают две матрицы, u и $-u$. В частности, единичному элементу группы вращений соответствуют две матрицы (1_1) и (-1_{-1}) . Поэтому, строго говоря, $\mathcal{D}^{1/2}$ не является представлением группы пространственных вращений; его относят к двузначным представлениям. Очень ясно это проявляется в формуле (13.8), поскольку, скажем, добавление 2π к углу α , возвращающее систему (или оси координат) в исходное положение, заменяет матрицу $D^{1/2}$ на $-D^{1/2}$. Изменение знака волновой функции в результате вращения на угол 2π нельзя считать парадоксом. Значение волновой функции Ψ не является физически наблюдаемой величиной в противоположность, например, величине $|\Psi|^2$, которая является наблюдаемой и на самом деле не меняется при повороте на угол 2π . Такая же двузначность присуща всем представлениям D^j при j , равном половине нечетного целого числа (для краткости мы будем называть такие числа полужелыми). Легче всего можно убедиться в этом путем рассмотрения вращений вокруг оси z , когда оператор поворота может быть представлен в виде $\exp(-i\varphi J_z)$. Под действием этого оператора волновая функция $|j, m\rangle$ умножается на величину $\exp(-i\varphi m)$, которая равна -1 при $\varphi = 2\pi$ и полужелом j .

Поэтому правильнее говорить, что представления D^j являются представлениями группы U , или группы матриц $u = D^{1/2}$. Каждой матрице u этой группы соответствуют только одно пространственное вращение R_u и единственная матрица $D^j(R_u)$ при каждом значении j . С другой стороны, двум матрицам u и $-u$, отличающимся знаком, отвечают одно и то же вращение R_u , только одна матрица $D^j(R_u)$ при j целом и две противоположные по знаку матрицы $\pm D^j(R_u)$ при j полужелом.

Полезно знать выражения матричных элементов $D_{mm'}^j(R)$, которые, согласно формуле (13.5), определяют преобразование волновых функций $\Psi_{j,m} = |j, m\rangle$, описывающих в случае свобод-

ного иона состояния с определенным значением энергии и являющихся поэтому удобным исходным пунктом при исследовании связанного иона. Матричные элементы в случае $j = 1/2$ приведены в равенстве (13.8). При больших значениях j их аналитические выражения становятся громоздкими, и мы снова отсылаем читателя к соответствующим таблицам. В крайнем случае эти матричные элементы можно вычислить, используя следующие наметки. Из соотношения

$$D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \langle jm' | e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z} | jm \rangle = e^{-i(\alpha m' + \gamma m)} \langle jm' | e^{-i\beta J_y} | jm \rangle = e^{-i(\alpha m' + \gamma m)} D_{m'm}^j(0, \beta, 0) \quad (13.15)$$

следует, что необходимо вычислять только более простую величину $d_{mm'}^j(\beta) = D_{mm'}^j(0, \beta, 0)$. Вычисление существенно упрощается, если иметь в виду приводимое ниже утверждение (мы сформулируем его без доказательства). Пусть ξ и η — две компоненты двумерного вектора, который преобразуется с помощью матриц $D^{j, 1/2}$. Можно показать, что $2j + 1$ величин

$$\frac{\xi^{j+m} \eta^{j-m}}{V(j+m)! (j-m)!},$$

где m принимает значения $j, j-1, \dots, -j$, преобразуются при поворотах посредством матриц $D_{mm'}^j$. Отсюда и вытекает метод вычисления последних, если известны матрицы $D^{j, 1/2}$.

Характеры представления D^j проще всего вычислить, если рассмотреть повороты на угол φ вокруг оси z . Повороты на тот же угол φ вокруг другой оси относятся к тому же классу и обладают теми же характеристиками. Оператор R записывается в виде $\exp(-i\varphi J_z)$, и

$$D_{m'm}^j(R) = \delta_{mm'} e^{-im\varphi},$$

так что

$$\chi^j(\varphi) = \sum_{m=-j}^j e^{-im\varphi} = \frac{\sin(j + 1/2)\varphi}{\sin(1/2\varphi)}. \quad (13.16)$$

§ 3. Сложение моментов

Коэффициенты Клебша — Гордана и Вигнера

Сложение угловых моментов представляет собой один из наиболее известных законов физики. Если заданы два момента \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2 , собственные значения которых равны j_1 и j_2 , то вектор $\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$ обладает собственными значениями $j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$. В частности, величина j может оказаться равной нулю, только если $j_1 = j_2$.

С точки зрения теории представлений это имеет следующий смысл. Рассмотрим два набора волновых функций $\Psi_{j_1 m_1} = |j_1 m_1\rangle$ и $\Psi_{j_2 m_2} = |j_2 m_2\rangle$, являющихся базисами представлений \mathcal{D}^{j_1} и \mathcal{D}^{j_2} . Набор всевозможных произведений $\Psi_{j_1 m_1} \Psi_{j_2 m_2}$ является базисом для представления $\mathcal{D}^{j_1} \times \mathcal{D}^{j_2}$. Это представление приводимо и разлагается на следующие неприводимые представления:

$$\mathcal{D}^{j_1} \times \mathcal{D}^{j_2} = \mathcal{D}^{j_1+j_2} + \mathcal{D}^{j_1+j_2-1} + \dots + \mathcal{D}^{|j_1-j_2|}. \quad (13.17)$$

Важно отметить, что каждое представление \mathcal{D}^j с индексом, удовлетворяющим условию

$$|j_1 - j_2| \leq j < j_1 + j_2,$$

содержится в разложении (13.17) только один раз.

Равенство (13.17) носит символический характер. В матричной форме оно запишется в виде

$$S(D^{j_1} \times D^{j_2})S^{-1} = D^{j_1+j_2} + \dots + D^{|j_1-j_2|}, \quad (13.18)$$

где S — унитарная матрица, преобразующая базисные состояния $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ представления $D^{j_1} \times D^{j_2}$ в базисные состояния $|j_1 j_2 j m\rangle$, по отношению к которым матрицы представления $\mathcal{D}^{j_1} \times \mathcal{D}^{j_2}$ записываются в приведенной, квазидиагональной форме

$$\begin{pmatrix} D^{j_1+j_2} & & & & \\ & \cdot & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & D^{|j_1-j_2|} \end{pmatrix}. \quad (13.19)$$

Элементы матрицы S обозначаются посредством очевидных символов $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_1 j_2, j m \rangle$, известных в литературе как коэффициенты Клебша — Гордана. Их свойства всесторонне изучены и составлены таблицы их численных значений, поэтому мы очень кратко остановимся на этом вопросе. Согласно правилу векторного сложения, они обращаются в нуль, если нарушается условие $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$; они равны нулю также, если $m \neq m_1 + m_2$. Это происходит потому, что вращение на угол φ вокруг оси z умножает состояние $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ на $\exp[-i(m_1 + m_2)\varphi]$, а состояние $|j, m\rangle$ — на $\exp(-im\varphi)$.

Фазы различных базисных векторов можно выбрать так, чтобы коэффициенты Клебша — Гордана были вещественными, и это обстоятельство отнюдь не тривиально. Из унитарности матрицы S следуют очевидные соотношения ортогональности для

коэффициентов Клебша — Гордана, как, например,

$$\sum_{m_1, m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j' m \rangle = \delta_{j j'}. \quad (13.20)$$

Коэффициенты Клебша — Гордана обладают довольно сложными свойствами симметрии, которые лучше всего демонстрируются путем введения родственных коэффициентов, называемых коэффициентами Вигнера, или $3j$ -символами, которые обозначаются

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix},$$

причем $m_1 + m_2 + m_3 = 0$, и определяются соотношением

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 - m_3}}{\sqrt{2j_3 + 1}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2; j_3, -m_3 \rangle. \quad (13.21)$$

Коэффициенты Вигнера обладают очень простыми свойствами симметрии, которые легко запомнить. При перестановке двух столбцов коэффициент Вигнера умножается на $(-1)^{j_1 + j_2 + j_3}$ то же имеет место при замене m_1, m_2, m_3 на $-m_1, -m_2, -m_3$. Отсюда можно получить более сложные свойства симметрии коэффициентов Клебша — Гордана, если использовать равенство (13.21). Следует отметить, что

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle \neq \langle j_2 m_2 j_1 m_1 | j_2 j_1 j m \rangle. \quad (13.22)$$

Функции $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ и $|j_1 j_2 j m\rangle$ связаны между собой следующими соотношениями:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = (-1)^{j_2 - j_1 - m} \sum_{m_1, m_2} \sqrt{2j + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle, \quad (13.23)$$

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = \sum_{j, m} (-1)^{j_2 - j_1 - m} \sqrt{2j + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} |j_1 j_2 j m\rangle. \quad (13.24)$$

§ 4. Векторное сложение нескольких моментов и символы Рака́

Если заданы три вектора $\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2, \mathbf{j}_3$, то их можно сложить в вектор \mathbf{j} более чем одним способом. Рассмотрим сначала случай $\mathbf{j} = 0$. Согласно законам векторного сложения, это значение может быть получено либо путем сложения векторов \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2 в вектор $\mathbf{j}_1 2$, равный по величине \mathbf{j}_3 , либо сложением \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_3 в вектор, равный \mathbf{j}_2 , либо сложением \mathbf{j}_2 и \mathbf{j}_3 в вектор, равный \mathbf{j}_1 .

Важно отметить, что все указанные схемы связи с точностью до фазового множителя ± 1 приводят к одному и тому же невырожденному состоянию, инвариантному относительно вращений.

Символ $|j_1 j_2 j_3, 00\rangle$ соответствует состоянию с нулевым угловым моментом, которое возникает в результате сложения моментов \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2 в $\mathbf{j}_{12} = \mathbf{j}_3$ и последующего сложения \mathbf{j}_{12} и \mathbf{j}_3 в момент $\mathbf{j} = 0$. Можно показать, что имеет место следующее соотношение:

$$|j_1 j_2 j_3, 00\rangle = \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle. \quad (13.25)$$

Симметрия состояния $|j_1 j_2 j_3, 00\rangle$ по отношению к перестановке двух индексов непосредственно вытекает из соответствующей симметрии коэффициентов Вигнера: перестановка любой пары индексов приводит к появлению множителя $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$.

Обратимся теперь к общему случаю, когда сумма \mathbf{J} трех векторов $\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2, \mathbf{j}_3$ отлична от нуля. Зададимся целью вычислить скалярное произведение двух состояний

$$\begin{aligned} |a\rangle &= |(j_1 j_2) j_{12}, j_3; JM\rangle, \\ |b\rangle &= |j_1, (j_2 j_3) j_{23}; JM'\rangle; \end{aligned} \quad (13.26)$$

первое из них получено сложением \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2 в вектор \mathbf{j}_{12} , который затем складывается с \mathbf{j}_3 в вектор \mathbf{J} ; состояние $|b\rangle$ получается предварительным сложением векторов \mathbf{j}_2 и \mathbf{j}_3 в \mathbf{j}_{23} . Поскольку $|a\rangle$ и $|b\rangle$ представляют собой два базисных состояния, оба относящихся к одному и тому же неприводимому представлению D^J , их скалярное произведение равно нулю при $M \neq M'$ и не зависит от M , если $M = M'$. Это является частным случаем равенства (12.33), который имеет место при $V = 1$. Поэтому мы можем опустить индекс M и написать произведение $\langle a|b\rangle$ в виде

$$\langle a|b\rangle = \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle. \quad (13.27)$$

Ракá ввел функцию шести переменных

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{pmatrix},$$

называемую $6j$ -символом, которая, по существу, с точностью до численного множителя совпадает с этим скалярным произведением. По определению $6j$ -символа имеем

$$\langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle \equiv$$

$$\equiv (-1)^{j_1+j_2+j_3+J} \sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{pmatrix}, \quad (13.28)$$

Мы не будем пытаться приводить здесь довольно сложное аналитическое выражение $6j$ -символа. Его численные значения табулированы Ротенбергом, Бивинсом, Метрополисом и Вутеном [7]. $6j$ -символ

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{pmatrix}$$

обладает замечательными свойствами симметрии, которые легко запомнить, пользуясь так называемой тетраэдрической диаграммой. Построим тетраэдр и обозначим три его ребра, лежащие в одной плоскости, через a, b, c , а три противоположных ребра — соответственно через d, e, f . Символ

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{pmatrix}$$

обладает симметрией этой фигуры. Выбирая другую плоскость, скажем aef , мы получаем символ

$$\begin{pmatrix} a & e & f \\ d & b & c \end{pmatrix},$$

равный предыдущему.

Из определения $6j$ -символа (13.28) следует, что его непосредственно можно записать в виде суммы произведений четырех коэффициентов Клебша — Гордана. Мы не будем приводить здесь эти выражения в явном виде.

§ 5. Неприводимые тензорные операторы, теорема Вигнера — Эккарта и эквивалентные операторы

Рассмотрим оператор T , в результате воздействия которого на волновую функцию Ψ получается функция Φ , что символически изображается равенством

$$\Phi = T\Psi. \tag{13.29}$$

Пусть R — преобразование группы G , переводящее функцию Ψ в $\bar{\Psi}$, а функцию Φ в $\bar{\Phi}$, согласно соотношениям $\bar{\Psi} = R\Psi$, $\bar{\Phi} = R\Phi$. Используя равенство (13.29), получаем соотношение между функциями $\bar{\Phi}$ и $\bar{\Psi}$

$$\bar{\Phi} = RTR^{-1}\bar{\Psi} = \bar{T}\bar{\Psi}. \tag{13.30}$$

Оператор $\bar{T} = RTR^{-1}$ является результатом подобного преобразования оператора T под действием R .

Очень важный класс операторов составляют неприводимые тензоры. По определению тензорным оператором T_k ранга k

называется набор из $2k + 1$ операторов T_k^q с $q = k, k - 1, \dots, \dots, -k$, которые при пространственных вращениях преобразуются согласно представлению \mathcal{D}^k , т. е.

$$RT_k^q R^{-1} = \sum_{q'} D_{q'q}^k(R) T_k^{q'}. \quad (13.31)$$

Простейшим тензорным оператором является скаляр, инвариантный относительно поворотов и обладающий только одной компонентой. Далее следует трехкомпонентный вектор и т. д.

Если взять в качестве R бесконечно малые повороты $R = 1 - i\epsilon J_z$ и $R = 1 - i\epsilon J_{\pm}$, то, согласно равенству (13.31), получим

$$(1 - i\epsilon J_z) T_k^q (1 + i\epsilon J_z) = \sum_{q'} (kq' | 1 - i\epsilon J_z | kq) T_k^{q'}, \quad (13.32)$$

$$(1 - i\epsilon J_{\pm}) T_k^q (1 + i\epsilon J_{\pm}) = \sum_{q'} (kq' | 1 - i\epsilon J_{\pm} | kq) T_k^{q'}. \quad (13.33)$$

Сравнивая в этих соотношениях члены одного и того же порядка по ϵ и используя равенства (13.2), находим

$$\begin{aligned} [J_z, T_k^q] &= q T_k^q, \\ [J_{\pm}, T_k^q] &= \{k(k+1) - q(q \pm 1)\}^{1/2} T_k^{q \pm 1}. \end{aligned} \quad (13.34)$$

Важная роль неприводимых тензоров предопределяется следующей теоремой, известной в литературе как теорема Вигнера — Эккарта. Рассмотрим набор всевозможных матричных элементов данного тензорного оператора T_k^q , $(\alpha j m | T_k^q | \alpha' j' m')$, где индексы α и α' используются для обозначения любых дополнительных квантовых чисел, которые могут понадобиться для характеристики состояний $|j m\rangle$ и $|j' m'\rangle$. При фиксированных значениях $\alpha, j, k, \alpha', j'$ имеется $(2j+1)(2k+1)(2j'+1)$ таких матричных элементов. Теорема Вигнера — Эккарта утверждает, что все эти матричные элементы определяются однозначно с точностью до общего множителя. Доказывается теорема следующим образом. Обозначим для краткости матричный элемент $(\alpha j m | T_k^q | \alpha' j' m')$ через f_i , где индекс i заменяет индексы m, q, m' . При вращении осей координат f_i преобразуется в соответствии с тройным прямым произведением $D^{j*} \times D^k \times D^{j'}$. С помощью преобразования подобия можно осуществить приведение этого произведения к сумме неприводимых представлений D^J , рассматривая набор величин g_M^{BJ} , которые являются линейными комбинациями матричных элементов f_i и преобразуются со-

гласно представлению D^J :

$$\begin{aligned} f_i &= \sum_{J, \beta} (i | \beta J M) g_M^{\beta J}, \\ g_M^{\beta J} &= \sum_i (\beta J M | i) f_i. \end{aligned} \quad (13.35)$$

Индекс β позволяет учесть то обстоятельство, что в разложении произведения $D^{j*} \times D^k \times D^{j'}$ на неприводимые представления $\sum D^J$ данное значение J может встретиться более одного раза. Однако значение $J = 0$ встречается в этом разложении только один раз, поскольку существует только один способ сложения трех моментов в нулевой момент, и первую из формул (13.35) можно переписать в виде

$$f_i = \sum_{\beta, J \neq 0} (i | \beta J M) g_M^{\beta J} + (i | 00) g_0^0. \quad (13.36)$$

Коэффициенты $(i | \beta J M)$ полностью определяются свойствами группы вращений и не зависят от тензора T_k^q и квантовых чисел α, α' , необходимых для определения состояний $|\alpha j m\rangle$ и $|\alpha' j' m'\rangle$. В частности, коэффициент $(i | 00)$, согласно уравнению (13.25) для инвариантного тройного произведения, пропорционален коэффициенту Вигнера

$$\begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix},$$

умноженному на $(-1)^{j-m}$. Замена m на $-m$ в коэффициенте Вигнера и появление фазового множителя обусловлены здесь тем, что в матричном элементе $\langle j m | T_k^q | j' m' \rangle$ появляется комплексно сопряженная функция Ψ_j^{m*} .

Используя свойства симметрии коэффициентов Вигнера и определение (13.21), находим

$$\begin{aligned} (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} &= (-1)^{j-m} (-1)^{j+k+j'} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ m' & q & -m \end{pmatrix} = \\ &= (-1)^{j-m+j+k+j'+j'-k+m} \frac{\langle j' m' k q | j' k j m \rangle}{\sqrt{2j+1}} = \frac{\langle j' m' k q | j' q j m \rangle}{\sqrt{2j+1}}. \end{aligned} \quad (13.37)$$

С другой стороны, матричный элемент типа f_i не зависит от ориентации осей координат, поскольку он является интегралом по пространственным (и, возможно, спиновым) переменным, и вращение осей соответствует просто замене переменных интегрирования. Это возможно лишь в том случае, если в формулах (13.35) и (13.36) все величины $g_M^{\beta J}$ с $J \neq 0$ обращаются в нуль, откуда $f_i = (i | 00) g_0^0$, что и доказывает теорему, поскольку

набор матричных элементов оператора T_k^q отличается от матричных элементов другого тензорного оператора того же ранга k только одной константой g_0^0 .

Основным пунктом доказательства служит то, что в разложении тройного произведения $D^{l*} \times D^k \times D^{l'}$ единичное представление D^0 встречается только один раз. Позднее мы увидим, что для групп более низкой симметрии это не всегда верно и что при вычислении матричных элементов типа $(\Psi_\alpha | V_\beta | \Psi_\gamma)$, где $\Psi_\alpha, V_\beta, \Psi_\gamma$ относятся к трем представлениям, скажем, кубической группы, может потребоваться более одной константы.

Теорема Вигнера — Экарта выражается обычно следующей формулой, согласующейся с (13.37):

$$(\alpha j m | T_k^q | \alpha' j' m') = \frac{1}{\sqrt{2j+1}} (\alpha j || T_k || \alpha' j') \langle j' m' k q | j' k; j m \rangle, \quad (13.38)$$

где величина $(\alpha j || T_k || \alpha' j')$ не зависит от магнитных квантовых чисел m', q, m . Множитель $1/\sqrt{2j+1}$ также можно было бы включить в определение этой величины; мы не делаем этого, следуя установившейся традиции. Если рассчитан один матричный элемент $(\alpha j m_0 | T_k^{q_0} | \alpha' j' m'_0)$ для какого-то набора магнитных квантовых чисел m_0, q_0, m'_0 (это самая сложная часть вычислений), то все остальные матричные элементы могут быть получены по формуле (13.38) при наличии соответствующей таблицы коэффициентов Клебша — Гордана.

Иногда, особенно при вычислении диагональных матричных элементов ($j = j', \alpha = \alpha'$), вместо непосредственного использования формулы (13.38) более удобным оказывается несколько другой способ применения теоремы Вигнера — Экарта — метод эквивалентных операторов. Рассмотрим компоненту S_k^q тензорного оператора, матричные элементы которого по той или иной причине могут быть легко вычислены, например компоненту

$$S_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1),$$

для которой

$$(\alpha j m | S_2^0 | \alpha j m') = \delta_{mm'} \{3m^2 - J(J+1)\}. \quad (13.39)$$

Если нас интересует, скажем, оператор $T_2^0 = \sum_p (3z_p^2 - r_p^2)$, где суммирование проводится по всем электронам иона, то, согласно теореме Вигнера — Экарта, мы можем написать, что в пределах совокупности состояний $|\alpha, j\rangle$

$$T_2^0 = \beta S_2^0.$$

Константу β можно получить, вычисляя среднее значение T_2^0 в некотором выбранном состоянии $|\alpha, j, m_0\rangle$ и записывая равен-

СТВО

$$\beta(3m_0^2 - j(j+1)) = (\alpha, j, m_0 | T_2^0 | \alpha, j, m_0) = \\ = \int \Psi^*(\mathbf{r}) \left\{ \sum_p (3z_p^2 - r_p^2) \right\} \Psi(\mathbf{r}) d\tau. \quad (13.40)$$

Метод эквивалентных операторов удобен также в случаях, когда используется какой-либо нестандартный набор компонент для тензорных операторов, например декартовы компоненты. В качестве примера рассмотрим вектор с декартовыми компонентами V_x, V_y, V_z . Три линейными комбинациями этих компонент, преобразующимися при поворотах обычным образом с помощью матриц $D_{mm'}$, являются

$$V_1^0 = V_z, \quad V_1^1 = -\frac{V_x + iV_y}{\sqrt{2}}, \quad V_1^{-1} = \frac{V_x - iV_y}{\sqrt{2}}. \quad (13.41)$$

В пределах совокупности состояний с данным J можно записать равенства

$$V_1^0 = \beta J_z, \quad V_1^1 = -\frac{\beta}{\sqrt{2}} J_+, \quad V_1^{-1} = \frac{\beta}{\sqrt{2}} J_-, \quad (13.42)$$

которые в сжатом виде выражаются соотношением $\mathbf{V} = \beta \mathbf{J}$, и для написания этого соотношения в координатной форме мы можем воспользоваться любой системой координат. (Предвосхищая теорему Вигнера — Экарта, мы уже использовали этот результат при вычислении множителя Ланде в гл. 11, § 2.)

Точно так же мы можем построить, исходя из компонент вектора \mathbf{J} , неприводимый тензор S_2 со следующими составляющими:

$$S_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1), \\ S_2^{\pm 1} = \frac{\sqrt{6}}{2} (J_z J_{\pm} + J_{\pm} J_z), \\ S_2^{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{2} J_{\pm}^2 \quad (13.43)$$

и написать, что матричные элементы всех неприводимых тензоров T_2^q между состояниями с данным значением J пропорциональны соответствующим матричным элементам S_2^q .

Здесь опять может оказаться более удобным представить S_2 в форме симметричного тензора, след которого равен нулю и который имеет следующие компоненты в декартовых координатах:

$$S_{ik} = \frac{3}{2} (J_i J_k + J_k J_i) - J(J+1) \delta_{ik}. \quad (13.44)$$

Можно утверждать, что для состояний с данным J всякий другой симметричный тензор T_{ik} со следом, равным нулю, можно

записать в виде $T_{ik} = \beta S_{ik}$. Например, тензор T , компоненты которого

$$T_{ik} = \sum_p \{3x_i^p x_k^p - (r^p)^2 \delta_{ik}\}, \quad (13.45)$$

где x_i^p — координаты электронов некоторого атома, представляет собой электрический квадрупольный момент этого атома, и в пределах состояний с данным J он пропорционален тензору (13.44).

Наиболее веским доводом в пользу метода эквивалентных операторов по сравнению с непосредственным использованием формулы (13.38) является то, что большая часть основополагающих работ в области магнитного резонанса (включая обширные и очень полезные численные таблицы) сформулирована на этом языке. Несмотря на некоторые погрешности в обозначениях, например использование ненормированных сферических гармоник, мы часто будем пользоваться эквивалентными операторами, отмечая при случае связь с более последовательными обозначениями формулы (13.38). Детальное изучение приложений этого метода к парамагнитному резонансу отложим до гл. 16.

Вероятно, полезно отметить, что Бакмастер [8] определил «операторы Ракá», обозначаемые через \tilde{O}_k^q , которые непосредственно соответствуют приведенным сферическим функциям

$$C_k^q(\theta, \phi) = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_k^q(\theta, \phi)$$

и потому обладают той согласованностью, которой нет у операторов, определенных Стивенсом [9]. Смит и Торнли [10] приводят полный перечень таких операторов вплоть до $k = q = 6$, а их матричные элементы в обозначениях Фортрана протабулированы Биргенау [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Wigner E. P., Group Theory, New York, 1959. (См. перевод: *Е. Вигнер, Теория групп*, ИЛ, 1961.)
2. Fano U., Racah G., Irreducible Tensorial Sets, New York, 1958.
3. Messiah A., Quantum Mechanics, Amsterdam, 1961.
4. Tinkham M., Group Theory and Quantum Mechanics, New York, 1964.
5. Edmonds A. R., Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton, 1957.
6. Judd B. R., Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, New York, 1963.
7. Rotenberg M., Bivins R., Metropolis N., Wooten J. K., The 3j- and 6j-symbols, Cambridge, 1959.
8. Buckmaster H. A., Can. Journ. Phys., 40, 1670 (1962).
9. Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc., 65, 209 (1952).
10. Smith D., Thornley J. H. M., Proc. Phys. Soc., 89, 779 (1966).
11. Birgeneau R. J., Can. Journ. Phys., 45, 3761 (1967).

КУБИЧЕСКАЯ
И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ГРУППЫ

§ 1. Кубическая группа

Эту группу мы рассмотрим значительно подробнее, чем другие конечные группы, не только потому, что кубическая симметрия встречается довольно часто, а главным образом потому, что это единственная симметрия, при наличии которой в парамагнитном резонансе нельзя обойтись без теории представлений групп. Если окружение обладает более низкой симметрией, то часто оказывается возможным не прибегать к этой теории. Многие из полученных результатов могут быть непосредственно перенесены на другие группы.

Уровень свободного иона, характеризуемый определенным значением углового момента J и обладающий поэтому кратностью вырождения $2J + 1$, относится к представлению D^J группы вращений, характер которого дается формулой (13.16)

$$\chi^J(\varphi) = \frac{\sin\{(J + 1/2)\varphi\}}{\sin(1/2\varphi)}.$$

Чтобы выявить картину расщепления этого уровня в условиях, когда окружение иона обладает кубической симметрией, мы должны получить неприводимые представления кубической группы O . Рассмотрим сначала случай, когда J — целое число. Как мы видели ранее, в этом случае имеется взаимно однозначное соответствие между вращением R и матрицей $D^J(R)$.

Кубическая группа O — это группа поворотов, оставляющих неизменным куб или правильный октаэдр. Она содержит следующие классы:

E , тождественный оператор (1 элемент),

- C_2 , повороты на угол π вокруг трех осей, перпендикулярных граням куба (3 элемента),
 C_4 , повороты на углы $\pm\pi/2$ вокруг тех же осей (6 элементов),
 C_2 , повороты на угол π вокруг шести осей, проходящих через середины противоположных ребер; эти оси параллельны диагоналям граней (6 элементов),
 C_3 , повороты на углы $\pm 2\pi/3$ вокруг четырех пространственных диагоналей (8 элементов).

Всего имеется 24 элемента и 5 классов. В противоположность случаю полной группы вращений два вращения на один и тот же угол, но вокруг двух разных осей X и Y не принадлежат одному классу, если поворот C , переводящий ось X в Y , не является элементом группы. Именно поэтому два вращения на угол π , C_2 и C' , принадлежат двум различным классам.

Поскольку правильный октаэдр получается путем соединения центров шести граней куба, то ясно, что он инвариантен относительно поворотов из той же группы. Заметим также, что каждая операция группы O сводится к некоторой перестановке четырех пространственных диагоналей. Поэтому кубическая группа изоморфна группе перестановок S_4 .

Поскольку кубическая группа имеет 5 классов и 24 элемента, то существуют 5 неприводимых представлений этой группы, размерности которых l_1, \dots, l_5 связаны равенством

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 + l_5^2 = 24. \quad (14.1)$$

Нетрудно убедиться в том, что единственным решением (14.1) является набор из пяти целых чисел 1, 1, 2, 3, 3. Соответствующие представления обозначаются в литературе символами $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ или A_1, A_2, E, T_1, T_2 . Характеры можно получить с помощью метода, изложенного в гл. 12, § 4; их значения приведены в табл. 1 в конце книги.

Мы увидим вскоре, что базисные функции для неприводимых представлений группы O можно выбрать вещественными. Тогда унитарные матрицы этих представлений становятся вещественными ортогональными матрицами (вещественность характеров в табл. 1 является лишь необходимым условием этого). Вычисление матричных элементов типа $(\Psi_\alpha | V | \Psi_\alpha)$, где функции Ψ_α и $\Psi_{\alpha'}$ относятся к представлениям Γ и Γ' группы O , упрощается, если известно, как раскладываются на неприводимые представления прямые произведения $\Gamma^* \times \Gamma'$, или, поскольку все представления Γ могут быть сделаны вещественными, $\Gamma \times \Gamma'$. Эти данные приведены в табл. 2 в конце книги. В случае диагональных прямых произведений $\Gamma \times \Gamma$ индексы S или A при неприводимых представлениях Γ_i указывают на принадлежность их симметричной или антисимметричной частям произведения

$\Gamma \times \Gamma$. Это можно установить, используя формулы (12.43) для характеров.

Формула (13.16) приводит к следующим значениям характеров матриц $D^J(R)$ для поворотов R , принадлежащих кубической группе:

$$\begin{aligned} \varphi = 0, & \quad \chi(E) = 2J + 1, \\ \varphi = \pi, & \quad \chi(C_2) = \chi(C_2') = (-1)^J, \\ \varphi = \pm \frac{\pi}{2}, & \quad \chi(C_4) = (-1)^{J(J/2)}, \\ \varphi = \pm \frac{2\pi}{3}, & \quad \chi(C_3) = \frac{\sin\left(\frac{2J+1}{3}\pi\right)}{\sin(\pi/3)}, \end{aligned} \quad (14.2)$$

где обозначение $I(J/2)$ использовано для целой части числа $J/2$. Используя выражения (14.2) и формулу (12.16), получаем табл. 3 для приведения представлений D^J по кубической группе в случае целых значений J от 0 до 10.

Все свободные ионы с четным числом электронов, естественно, обладают целым значением J . Однако мы видели ранее, что даже в случае нечетного числа электронов в промежуточных полях, таких, например, которые встречаются для элементов группы железа, хорошим квантовым числом для свободного иона является не полный угловой момент J , а полный орбитальный момент L , являющийся всегда целым числом. Волновые функции, осуществляющие представление D^J с целым J , преобразуются как обычные сферические гармоники. В соответствии с табл. 3 ни одно из неприводимых представлений не содержится в D^J более одного раза при $J = 0, 1, 2, 3, 4$. Правильные волновые функции нулевого приближения, относящиеся к различным представлениям Γ_i , являются линейными комбинациями собственных функций свободного иона, и их можно составить, не зная явного вида кубического гамильтониана V при $J \leq 4$.

Удобнее всего определять их из рассмотрения функций

$$(p, q, r) = r^{2l+1} \frac{\partial^l(1/r)}{\partial x^p \partial y^q \partial z^r}, \quad (14.3)$$

для которых $p + q + r = l$. Эти функции являются однородными полиномами степени l , удовлетворяющими уравнению Лапласа. Равенство (14.3) определяет $(l+1)(l+2)/2$ таких полиномов, но уравнение Лапласа накладывает на них $l(l-1)/2$ условий, оставляя независимыми $2l+1$ полиномов.

Случай $l = 1$

Согласно равенству (14.3), получаются три функции (100), (010), (001), пропорциональные x , y и z . Очевидно, они

осуществляют трехмерное представление кубической группы. Поворот на $\pi/2$ вокруг оси Oz переводит эти функции в $-(010)$, (100) , (001) , так что след матрицы преобразования равен $\chi(C_4) = 1$, и из табл. 1 в конце книги видно, что мы имеем дело с представлением Γ_4 , а не Γ_5 . Это же следует непосредственно из табл. 3, поскольку представление D^1 сводится к Γ_4 в случае кубической симметрии.

Случай $l = 2$

Функции (011) , (101) и (110) , пропорциональные yz , zx и xy , осуществляют трехмерное представление группы O , которое может быть лишь представлением Γ_5 , поскольку D^2 расщепляется группой O на Γ_3 и Γ_5 .

Двумерное представление Γ_3 осуществляется двумя ортогональными комбинациями функций (002) и $(1/\sqrt{3})\{(200) - (002)\}$, пропорциональными $3z^2 - r^2$ и $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$. (Множитель $\sqrt{3}$ обеспечивает одинаковую нормировку обеих функций.)

Очень просто проследить за преобразованием трех волновых функций $\eta_x \sim yz$, $\eta_y \sim zx$, $\eta_z \sim xy$ при циклической перестановке переменных (x, y, z) , R и R^2 , т. е. при вращениях на $2\pi/3$ и $4\pi/3$ соответственно вокруг оси третьего порядка (111) . Сложнее проследить за преобразованием при этих же условиях функций $\theta \sim (3z^2 - r^2)$ и $\epsilon \sim \sqrt{3}(x^2 - y^2)$, поэтому мы приведем здесь полученные результаты:

$$\begin{aligned} R\theta &= -\frac{1}{2}\theta + \frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon, & R^2\theta &= -\frac{1}{2}\theta - \frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon, \\ R\epsilon &= -\frac{\sqrt{3}}{2}\theta - \frac{1}{2}\epsilon, & R^2\epsilon &= \frac{\sqrt{3}}{2}\theta - \frac{1}{2}\epsilon. \end{aligned} \quad (14.4)$$

Первое из этих равенств, например, легко проверить, замечая, что функция $(3z^2 - r^2) = (2z^2 - x^2 - y^2)$ преобразуется в

$$(2x^2 - y^2 - z^2) = \frac{3}{2}(x^2 - y^2) - \frac{1}{2}(2z^2 - x^2 - y^2).$$

Случай $l = 3$

Функция (111) , пропорциональная (xyz) , осуществляет одномерное представление Γ_2 . Представление Γ_4 осуществляется тремя функциями (300) , (030) , (003) , пропорциональными $x(3y^2 + 3z^2 - 2x^2)$ и т. д.

Представление Γ_5 осуществляется тремя ортогональными функциями $(102) - (120)$, $(210) - (012)$, $(021) - (201)$, пропорциональными соответственно $x(y^2 - z^2)$ и т. д.

Случай $l = 4$

Мы приведем здесь лишь результаты расчетов:

$$\Gamma_1: \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right),$$

$$\Gamma_3: \left\{ \left[z^4 - \frac{1}{2} (x^4 + y^4) - \frac{6}{7} r^2 \sqrt{5} \left\{ z^2 - \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right\} \right], \right. \\ \left. \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \left\{ x^4 - y^4 - \frac{6}{7} \sqrt{5} (x^2 - y^2) r^2 \right\} \right], \right.$$

$$\Gamma_5: \left\{ xy \left(z^2 - \frac{r^2}{7} \right) \text{ и две функции, получающиеся в результате} \right. \\ \left. \text{циклической перестановки } x, y, z, \right.$$

$$\Gamma_4: \left\{ xy (x^2 - y^2) \text{ и две функции, получающиеся} \right. \\ \left. \text{в результате циклической перестановки } x, y, z. \right.$$

§ 2. Фиктивный угловой момент

Рассмотрим набор матричных элементов $(\xi_i | V_k | \xi_j)$ компонент вектора \mathbf{V} , где ξ_x, ξ_y, ξ_z — три волновые функции, осуществляющие представление Γ_4 и преобразующиеся как x, y, z при поворотах из группы O .

Компоненты V_x, V_y и V_z , которые ведут себя при поворотах как x, y и z , также преобразуются согласно представлению Γ_4 группы O . Поскольку в разложении $\Gamma_4 \times \Gamma_4$ представление Γ_4 встречается лишь однажды (см. табл. 2 в конце книги), то матричные элементы $(\xi_i | V_k | \xi_j)$ определяются однозначно с точностью до множителя. То же имеет место и для матричных элементов $(\eta_i | V_k | \eta_j)$, где функции η_x, η_y, η_z относятся к представлению Γ_5 и преобразуются подобно yz, zx, xy , поскольку произведение $\Gamma_5 \times \Gamma_5$ также содержит представление Γ_4 только один раз. Если ввести новые функции $|\tilde{m}\rangle$, согласно формулам

$$|\pm \tilde{1}\rangle = \mp \frac{\xi_x \pm i\xi_y}{\sqrt{2}}, \quad |0\rangle = \xi_z, \tag{14.5}$$

или

$$|\pm \tilde{1}'\rangle = \mp \frac{\eta_x \pm i\eta_y}{\sqrt{2}}, \quad |\tilde{0}\rangle = \eta_z,$$

то матричные элементы $\langle \tilde{m} | V_k | \tilde{m}' \rangle$ будут пропорциональны матричным элементам момента \tilde{I} с $\tilde{l} = 1$, который иногда называют фиктивным моментом; иными словами,

$$\langle \tilde{m} | V_k | \tilde{m}' \rangle = \alpha \langle \tilde{l}, m | \tilde{I}_k | \tilde{l}, m' \rangle. \tag{14.6}$$

Из табл. 2 видно, что разложение прямого произведения $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ не содержит Γ_4 , и поэтому вектор не имеет отличных от

нуля матричных элементов между состояниями дублета Γ_3 ; по этому поводу иногда говорят, что дублет Γ_3 немагнитный. Как и раньше, обозначим через θ и ε две функции, относящиеся к представлению Γ_3 и преобразующиеся при поворотах из группы O как $3z^2 - r^2$ и $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$.

Для многих приложений полезно получить выражения для состояний $|\tilde{m}\rangle$, возникающих при разложении представления D^J , в виде линейных комбинаций собственных состояний $|J, m\rangle$ с $m = J_z$, когда ось Oz направлена вдоль одной из осей C_2 куба. В табл. 4 в конце книги приводятся эти выражения вплоть до $J = 4$. Для краткости там вместо $|J, m\rangle$ пишется $|m\rangle$, поскольку значение J в таблице указано совершенно определенно. Рядом с каждым представлением Γ_4 и Γ_5 представлено значение α — коэффициента пропорциональности между J и фиктивным моментом $\tilde{I}(J = \alpha\tilde{I})$.

§ 3. Мультиплеты Γ_4 и Γ_5 в тригональных осях

Если кубическое окружение иона искажается в направлении одной из осей C_2 куба, скажем, оси Oz , то совершенно очевидно, что триплет Γ_4 расщепится на дублет, к которому относятся состояния ξ_x и ξ_y (или $|\tilde{1}\rangle$ и $|\tilde{-1}\rangle$), и синглет $\xi_z = |\tilde{0}\rangle$. То же верно и для Γ_5 , только вместо функций ξ подставляются функции η . Функции ξ_i и η_i триплетов Γ_4 и Γ_5 (или функции $|\tilde{m}\rangle$ в обоих случаях) являются, таким образом, «правильными» волновыми функциями нулевого приближения для такого искажения кубической симметрии. С другой стороны, для тригонального искажения, т. е. искажения вдоль пространственной диагонали, предпочтительнее пользоваться следующими функциями, которые будут «правильными» функциями нулевого приближения:

$$\begin{aligned} |\tilde{1}\rangle_T &= a(\xi_x + e^{2\pi i/3}\xi_y + e^{4\pi i/3}\xi_z), \\ |\tilde{0}\rangle_T &= a(\xi_x + \xi_y + \xi_z), \\ |\tilde{-1}\rangle_T &= a(\xi_x + e^{-2\pi i/3}\xi_y + e^{-\pi i/3}\xi_z); \end{aligned} \quad (14.7)$$

здесь a — нормировочная константа (для Γ_5 вместо ξ_x, ξ_y, ξ_z следует использовать функции η_x, η_y, η_z). Функции (14.7) можно получить, пользуясь табл. 4, но теперь лучше квантовать J_z вдоль пространственной диагонали. Результаты этих вычислений приведены в табл. 5 для представления Γ_5 , получающегося при $J = 2$, и для обоих представлений Γ_4 и Γ_5 , возникающих при $J = 3$.

§ 4. Двойная кубическая группа

Для изучения расщепления уровней свободного иона, описываемых полуцелыми значениями J , под действием поля с кубической симметрией необходимо ввести так называемую двойную кубическую группу O^+ . Вспомним, что D^J с полуцелым J , если говорить строго, является представлением не группы пространственных вращений G , а унимодулярной группы $U = D^{1/2}$, и каждому вращению из группы G соответствуют две матрицы $\pm u$ группы U . Следовательно, двойная кубическая группа однозначно определяется следующим образом: рассмотрим 24 поворота группы G , принадлежащих ее подгруппе O ; им соответствует вдвое большее число, а именно 48 матриц группы U , которые образуют подгруппу o^+ этой группы. Абстрактная группа, таблица умножения которой совпадает с таблицей умножения o^+ , является по определению двойной кубической группой O^+ . Группа O^+ получается добавлением в группу O элемента R , который в o^+ представляется матрицей $\begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$. Элемент R коммутирует со всеми другими элементами группы O^+ , а квадрат его совпадает с единичным элементом: $R^2 = E$.

Если A — элемент группы O , то любой элемент группы O^+ — это либо A , либо $RA = AR$. Определение двойной группы O^+ легко может быть перенесено на любую конечную группу поворотов.

Неприводимые представления $\Gamma_1, \dots, \Gamma_5$ группы O являются также неприводимыми представлениями группы O^+ . В этих представлениях элементу R соответствует единичная матрица, но существуют и другие представления. Для их выявления нам необходимо найти классы группы O^+ . На первый взгляд может показаться, что поскольку группа O^+ содержит вдвое больше элементов, чем O , то она имеет и вдвое больше классов — классов группы O плюс

$$R = RE, RC_2, RC'_2, RC_3, RC_4.$$

На самом деле это не так. Элементы C_2 и RC_2 относятся к одному классу, то же имеет место и для элементов C'_2 и RC'_2 . Это можно показать следующим образом [1]. Поскольку два элемента C и RC двойной группы имеют противоположные по знаку характеры, то необходимым условием того, что они принадлежат одному классу, является обращение этих характеров в нуль. Поэтому, согласно формуле (13.16), указанным двум элементам должно отвечать вращение на угол π . Выберем ось этого поворота в качестве оси z . В соответствии с выражением (13.8) при $\alpha = \pi, \beta = \gamma = 0$ можно представить элемент C с помощью

матрицы

$$c = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix},$$

а элемент RC — с помощью матрицы $-c$. Если в группе имеется ось второго порядка, перпендикулярная оси z , то выберем ее в качестве оси y , причем соответствующий поворот с параметрами $\alpha = \gamma = 0$, $\beta = \pi$, согласно формуле (13.8), может быть представлен матрицей

$$b = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ +1 & 0 \end{pmatrix}$$

(или же матрицей $-b$), и сразу становится очевидным, что $bcb^{-1} = -c$, т. е. c и $-c$ относятся к одному классу.

Таким образом, мы показали, что два элемента двойной группы, C и RC , соответствующие повороту на π вокруг некоторой оси Z , принадлежат одному классу при условии, что имеется ось второго порядка, перпендикулярная Z . Очевидно, что именно так обстоит дело для элементов группы O^+ , принадлежащих классам C_2 или C_2' . Поэтому группа O^+ содержит восемь классов и имеет восемь неприводимых представлений. Поскольку пять из них нам уже известны, остается найти еще три представления, размерности которых определяются уравнением

$$l_6^2 + l_7^2 + l_8^2 = 48 - (l_1^2 + \dots + l_5^2) = 24, \quad (14.8)$$

допускающим единственное решение

$$l_6 = 2, \quad l_7 = 2, \quad l_8 = 4.$$

Эти представления, известные в литературе как Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 или E' , E'' , U (и, вероятно, еще под многими другими наименованиями) и называемые иногда двузначными представлениями, отличаются от первых пяти тем, что элементу R в этих представлениях соответствует отрицательная единичная матрица. Поэтому, очевидно, D^J при полуцелых J разлагается только на двузначные представления. Характеры их приведены в табл. 6 в конце книги. Разложение D^J на двузначные неприводимые представления производится обычным путем, и результаты таких вычислений, начиная с $J = 1/2$ до $J = 15/2$, приведены в табл. 7 в конце книги.

С помощью таблицы характеров можно произвести разложение прямых произведений представлений. В табл. 8 приведены результаты таких вычислений для всей двойной группы O^+ , которые поэтому перекрывают данные табл. 2.

Мы не выписываем в явном виде матрицы различных представлений $\Gamma_1 - \Gamma_8$. В случае обычных представлений $\Gamma_1 - \Gamma_5$ тот

факт, что xuz является базисной функцией для Γ_2 , x , y , z — для Γ_4 , xy , yz , zx — для Γ_5 , $3z^2 - r^2$ и $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$ — для Γ_3 , позволяет при желании легко написать эти матрицы с использованием простых геометрических соображений. В случае двузначных представлений из табл. 7 видно, что $D^{1/2}$ приводится точно к Γ_6 . Таким образом, матрицами представления Γ_6 являются те 48 матриц $D^{1/2}$, которые отвечают 24 поворотам кубической группы. Обозначим базисные функции для представления Γ_6 через $|\pm\tilde{1}/2\rangle$, при этом тильда напоминает, что они на самом деле *не являются* состояниями $|J, \pm 1/2\rangle$, за исключением случая $J = 1/2$. Аналогично, поскольку $D^{3/2}$ приводится к представлению Γ_8 , в качестве базисных функций для Γ_8 можно взять функции $|\pm\tilde{3}/2\rangle$, $|\pm\tilde{1}/2\rangle$, которые под действием поворотов S из кубической группы преобразуются так же, как функции $|3/2, \pm 3/2\rangle$, $|3/2, \pm 1/2\rangle$ преобразовывались бы под воздействием операторов $D^{3/2}(S)$.

Природа представления Γ_7 менее очевидна. Поскольку $\Gamma_7 = \Gamma_6 \times \Gamma_2$, введем функции

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \left| +\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle \rho, \\ |\beta\rangle &= \left| -\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle \rho, \end{aligned} \quad (14.9)$$

где ρ преобразуется согласно Γ_2 , т. е. как функция xuz , и пусть функции $|\pm\tilde{1}/2\rangle$ преобразуются согласно Γ_6 . Тогда α и β преобразуются согласно Γ_7 . Матрицы Γ_7 могут отличаться знаком от матриц Γ_6 . Матрицы представлений Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 нельзя все сделать вещественными [см. гл. 15, § 9 после уравнения (15.53)]. Однако, как следует из табл. 6, их характеры все вещественны, и представления Γ_i ($i = 6, 7, 8$) эквивалентны своим комплексно сопряженным. Именно по этой причине в табл. 8 мы можем рассматривать прямые произведения $\Gamma_i \times \Gamma_j$ вместо $\Gamma_i^* \times \Gamma_j$.

Из табл. 7, видно, что в разложениях D^J неприводимые представления Γ_6 и Γ_7 встречаются не более чем по одному разу вплоть до $J = 15/2$, за исключением случая $J = 13/2$, когда Γ_7 дважды появляется в соответствующем разложении, а Γ_8 встречается по одному разу вплоть до $J = 7/2$. Поэтому можно априори написать соответствующие «хорошие» волновые функции нулевого приближения в виде линейных комбинаций функций $|J, M\rangle$. Это и сделано в табл. 9. (Случай $J = 11/2$ и $J = 13/2$ опущены, поскольку они практически не встречаются в качестве основных состояний парамагнитных ионов.)

Просматривая табл. 4 и 9, читатель может задать законный вопрос: а из какой шляпы извлечены эти кролики? Мы сейчас

кратко расскажем о методе, использованном для составления этих таблиц. Рассмотрим функцию $|J, M\rangle$, относящуюся к представлению D^J группы вращений. Если S есть какой-то из операторов группы O (или O^+), то мы знаем, как вычислить функцию $S|J, M\rangle$; она запишется в виде

$$S|J, M\rangle = \sum_{M'} |J, M'\rangle D_{M'M}^J(S), \quad (14.10)$$

где $D_{M'M}^J(S)$ — некоторые известные матричные элементы представления D^J группы вращений (гл. 13, § 2). В принципе мы знаем также матрицы $A_{\mu\nu}^k$ различных неприводимых представлений Γ_k ($k = 1, \dots, 8$) кубической группы, как уже разъяснялось выше. Индексы μ и ν здесь различают базисные функции внутри представления Γ_k . Каждое представление Γ_k осуществляется с помощью l_k функций Ψ_μ^k , которые под действием оператора S группы преобразуются в функции

$$S\Psi_\mu^k = \sum_\nu \Psi_\nu^k A_{\nu\mu}^k(S). \quad (14.11)$$

Функции Ψ_ν^k являются искомыми линейными комбинациями функций $|J, M\rangle$, приведенными в табл. 4 и 9 в случае кубической группы. И наоборот, каждая функция $|J, M\rangle$ представляет собой линейную комбинацию функций Ψ_μ^k :

$$|J, M\rangle = \sum_{k', \mu'} \Psi_{\mu'}^{k'} C_{\mu'}^{k'}(J, M). \quad (14.12)$$

Определим теперь оператор

$$P_\mu^k = \frac{l_k}{g} \sum_S A_{\mu\mu}^{k*}(S) S, \quad (14.13)$$

где g — число элементов группы (равное 48 для O^+), а суммирование проводится по всем операторам группы. Согласно формуле (14.10), мы можем выразить $P_\mu^k |J, M\rangle$ в виде суммы функций $|J, M'\rangle$. С другой стороны, если воспользоваться выражением (14.12) для $|J, M\rangle$, то получим

$$P_\mu^k |J, M\rangle = \frac{l_k}{g} \sum_{S, k', \mu'} A_{\mu\mu}^{k*}(S) (S\Psi_{\mu'}^{k'}) C_{\mu'}^{k'}(J, M), \quad (14.14)$$

или, используя (14.11), имеем

$$P_\mu^k |J, M\rangle = \frac{l_k}{g} \sum_{S', k', \mu', \nu'} A_{\mu\mu}^{k*}(S) \Psi_{\nu'}^{k'} A_{\nu'\mu'}^{k'}(S) C_{\mu'}^{k'}(J, M), \quad (14.15)$$

что с учетом соотношений ортогональности (12.9) сводится к

$$P_\mu^k |J, M\rangle = \Psi_\mu^k C_\mu^k(J, M). \quad (14.16)$$

Таким образом, можно получить все функции Ψ_{μ}^k , представленные в табл. 4 и 9 (за исключением нормирующих множителей). Вычисления по формуле (14.14) приведут к нулю, если $C_{\mu}^k(J, M) = 0$, т. е. если разложение (14.12) состояния $|J, M\rangle$ не содержит функции Ψ_{μ}^k . Тогда нужно будет исходить из другого состояния $|J, M'\rangle$, и так до получения всех функций Ψ_{μ}^k .

Практически же наилучшим остается наш старый совет: раз кто-то составил таблицы, почему бы не воспользоваться ими?

§ 5. Группы более низкой симметрии

Тетрагональная группа, известная в литературе так же, как группа D_4 , — это группа симметрии куба или октаэдра, искаженного вдоль оси C_2 , именуемой тетрагональной осью. Она содержит следующие элементы и классы:

E , единичный оператор,

C_2 , поворот на угол π вокруг тетрагональной оси Oz (1 элемент),

C_4 , повороты на $\pm\pi/2$ вокруг той же оси (2 элемента),

C_2' , повороты на π вокруг осей Ox, Oy , перпендикулярных Oz (2 элемента),

C_2'' , повороты на π вокруг осей Ox, Oy , направленных под углами $\pi/4$ к осям Ox и Oy (2 элемента).

Всего имеется 8 элементов и 5 классов, поэтому (гл. 12, § 3) группа обладает ровно пятью неприводимыми представлениями, которые мы обозначим через $\Gamma_1^t, \Gamma_2^t, \dots, \Gamma_5^t$ (индекс t является слабой попыткой избежать путаницы с представлениями кубической группы); в литературе эти представления известны и под другими названиями. Из равенства (12.14) сразу вытекает, что все представления одномерны, за исключением последнего, размерность которого равна двум. Характеры приведены в табл. 10 в конце книги.

Мы не будем выписывать разложений D^J по неприводимым представлениям Γ_k^t группы D_4 , а довольствуемся указанием соответствия между представлениями Γ_k кубической группы и представлениями Γ_k^t тетрагональной группы, являющейся подгруппой группы O . Используя таблицы характеров и формулу (12.16), можно найти, что

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \Gamma_1^t, & \Gamma_2 &= \Gamma_3^t, & \Gamma_3 &= \Gamma_3^t + \Gamma_1^t, \\ \Gamma_4 &= \Gamma_2^t + \Gamma_5^t, & & & \Gamma_5 &= \Gamma_4^t + \Gamma_5^t. \end{aligned} \quad (14.17)$$

Очевидно, что нет никакой логики в выборе индексов представлений (предложенных Бете), но мы не будем вносить лишней

путаницы, добавляя свои собственные обозначения к многочисленным уже существующим.

Что касается «хороших» волновых функций нулевого приближения, то можно сказать следующее (в качестве оси z взята тетрагональная ось):

При $J = 1$ кубический триплет Γ_4 , которому соответствуют базисные функции x, y, z , расщепляется на синглет Γ_2^t с базисной функцией z и дублет Γ_5^t с базисными функциями x и y .

При $J = 2$ кубический триплет Γ_5 с базисными функциями xy, yz, zx расщепляется на синглет Γ_4^t с базисной функцией xy и дублет Γ_5^t с базисными функциями yz и zx .

Кубический дублет Γ_3 расщепляется на синглет Γ_1^t с базисной функцией $3z^2 - r^2$ и синглет Γ_3^t с базисной функцией $x^2 - y^2$.

При $J = 3$ кубический синглет Γ_2 сводится к синглету Γ_3^t с базисной функцией xyz , триплет Γ_5 распадается на дублет Γ_5^t с базисными функциями $x(y^2 - z^2)$ и $y(z^2 - x^2)$ и синглет Γ_4^t с базисной функцией $z(x^2 - y^2)$; триплет Γ_4 распадается на синглет Γ_2^t с базисной функцией $z(3x^2 + 3y^2 - 2z^2)$ и дублет Γ_5^t с базисными функциями $x(3y^2 + 3z^2 - 2x^2)$ и $y(3z^2 + 3x^2 - 2y^2)$.

Заметим, что, согласно формулам (14.17), уже при разложении D^3 представление Γ_5^t встречается дважды, и правильные функции нулевого приближения, образующие базис этого представления, нельзя получить, не зная явного вида тетрагонального потенциала. Недиagonальные матричные элементы тетрагонального поля между состояниями кубических триплетов Γ_4 и Γ_5 приведены в явном виде на фиг. 7.5 (т. 1).

Свойства *двойной тетрагональной группы* получаются так же, как и в случае кубической группы. Она имеет 16 элементов, вдвое больше числа элементов простой группы, но классов у нее больше только на два, R и RC_4 , поскольку классы RC_2 , RC_2' и RC_2'' совпадают с классами C_2 , C_2' и C_2'' в соответствии с теоремой гл. 14, § 4. Существуют два двузначных представления Γ_6^t и Γ_7^t , размерности которых l_6 и l_7 подчиняются соотношению

$$l_6^2 + l_7^2 = 16 - 8 = 8,$$

откуда $l_6 = l_7 = 2$, т. е. оба представления Γ_6^t и Γ_7^t двумерны. Мы не приводим таблицы их характеров и довольствуемся указанием, что разложение двузначных представлений группы O^+ по представлениям двойной тетрагональной группы имеет вид

$$\Gamma_6 = \Gamma_6^t, \quad \Gamma_7 = \Gamma_7^t, \quad \Gamma_8 = \Gamma_8^t + \Gamma_7^t. \quad (14.18)$$

Ромбическая группа, или D_2 , содержит, помимо единичного оператора, только три поворота на π вокруг трех взаимно пер-

пендикулярных осей x, y, z . Поэтому имеются четыре класса и четыре одномерных представления. При целом значении J в ромбическом поле не остается вырожденных уровней.

Двойная группа имеет восемь элементов и пять классов, причем R является единственным дополнительным классом. У группы есть одно двузначное представление размерности два. Мультиплет J свободного иона с полуцелым J расщепляется поэтому на $J + 1/2$ дублетов.

Тригональная группа, или D_3 , является группой симметрии куба, искаженного вдоль пространственной диагонали. Она имеет следующие элементы и классы:

E , единичный элемент,

C_3 , повороты на углы $\pm 2\pi/3$ вокруг оси третьего порядка Oz (2 элемента),

C_2' , повороты на угол π вокруг трех осей, перпендикулярных Oz (3 элемента).

Всего имеется 3 класса и 6 элементов, что указывает на наличие двух одномерных представлений, которые мы обозначим через Γ_1^T и Γ_2^T , и одного двумерного представления Γ_3^T . Характеристики приведены в табл. 11 в конце книги. Разложения представлений D^J по тригональной группе указаны в табл. 12.

Представления кубической и тригональной групп связаны следующим образом:

$$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1^T, \quad \Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2^T, \quad \Gamma_3 \rightarrow \Gamma_3^T,$$

$$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2^T + \Gamma_3^T, \quad \Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1^T + \Gamma_3^T.$$

Следует отметить, что вырождение кубического дублета Γ_3 не снимается тригональным искажением, в то время как тетрагональное искажение снимает это вырождение.

Двойная тригональная группа имеет 12 элементов и 6 классов. (Классы C_2' и RC_2' не совпадают, поскольку нет осей второго порядка, перпендикулярных осям C_2' .) Мы сразу находим, что существуют два одномерных двузначных представления Γ_4^T, Γ_5^T и одно двумерное Γ_6^T . Характеристики их приведены в табл. 13. Разложения D^J по тригональной группе при полуцелых J приведены в табл. 14.

Поскольку представления Γ_4^T и Γ_5^T одномерны, то можно было бы подумать, что разложения при полуцелых J могут содержать синглеты. Мы увидим вскоре (гл. 15, § 4), что существует очень общая теорема, доказанная Крамерсом, которая утверждает, что этого не может быть никогда. Поэтому два представления Γ_4^T и Γ_5^T (комплексно сопряженных друг другу) должны всегда соответствовать одной и той же энергии системы.

Разложение двузначных представлений группы O^+ на неприводимые представления тригональной группы имеет вид

$$\Gamma_6 = \Gamma_6^T, \quad \Gamma_7 = \Gamma_6^T, \quad \Gamma_8 = \Gamma_4^T + \Gamma_5^T + \Gamma_6^T. \quad (14.19)$$

§ 6. Несобственные вращения

До сих пор мы рассматривали только группы симметрии, содержащие чистые вращения. В природе встречается и другой тип элементов симметрии — несобственные вращения. Несобственное вращение получается путем комбинирования вращения с инверсией относительно центра, расположенного на оси вращения. Например, отражение в плоскости представляет собой произведение вращения на угол π и инверсии. В обычном пространстве инверсия соответствует изменению знаков трех пространственных координат, и поэтому несобственное вращение описывается вещественной ортогональной матрицей с определителем, равным -1 . Отсюда вытекает, что произведение двух несобственных вращений является собственным вращением, а произведение собственного и несобственного вращений является несобственным вращением. Таким образом, группа G_i , содержащая хотя бы одно несобственное вращение, должна содержать столько же собственных, сколько и несобственных вращений и может быть представлена в виде комбинации подгруппы G_p собственных вращений и совокупности несобственных вращений вида $g_i G_p$, где g_i — некоторое несобственное вращение. Запишем это символически в виде

$$G_i = G_p + g_i G_p. \quad (14.20)$$

Для краткости будем называть группу типа (14.20) группой несобственных вращений, хотя она, естественно, включает также и собственные вращения. Конечная группа несобственных вращений может как содержать в себе, так и не содержать саму операцию инверсии. Если инверсия I содержится в группе, то мы можем использовать ее в качестве несобственного вращения g_i в формуле (14.20) и записать равенство

$$G_i = G_p + I G_p. \quad (14.21)$$

Поскольку инверсия I коммутирует со всеми элементами группы G_i и квадрат ее I^2 равен единичному оператору, матрица, соответствующая I в неприводимом представлении группы G_i , может быть либо единичной матрицей в случае так называемых четных представлений, либо противоположной ей по знаку в случае нечетных представлений.

Каждому представлению \mathcal{D}_p группы G_p соответствуют два представления \mathcal{D}_i^\pm группы G_i , такие, что для каждого собственного вращения g_p из группы G_p выполняются соотношения

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_i^\pm(g_p) &= \mathcal{D}_p(g_p), \\ \mathcal{D}_i^\pm(Ig_p) &= \pm \mathcal{D}_p(g_p).\end{aligned}\tag{14.22}$$

Если, в частности, \mathcal{D}_p — неприводимое представление, то представления \mathcal{D}_i^\pm также неприводимы.

Если \mathcal{D}_i — *приводимое* представление группы G_i , обладающее определенной четностью, то, согласно (14.22), ему соответствует одно приводимое представление \mathcal{D}_p группы G_p . Если нам известно разложение \mathcal{D}_p на неприводимые части:

$$\mathcal{D}_p = \sum a_k \mathcal{D}_p^{(k)},\tag{14.23}$$

то разложение \mathcal{D}_i будет иметь вид

$$\mathcal{D}_i = \sum a_k \mathcal{D}_i^{(k)}\tag{14.24}$$

с теми же коэффициентами a_k .

В качестве примера группы несобственных вращений, содержащих инверсию I , можно взять кубическую группу O_h , определенную согласно формуле (14.21):

$$O_h = O + IO.\tag{14.25}$$

С другой стороны, группа тетраэдра T_d — группа несобственных вращений, преобразующих тетраэдр в себя, — инверсию I не содержит. Поскольку каждая операция из T_d сводится к перестановке вершин тетраэдра, то группа T_d изоморфна группе перестановок S_4 , а значит, и группе O . Она обладает тем же набором характеров и теми же представлениями, что и группа O . С точки зрения геометрии, однако, группы T_d и O различны. Добавляя к T_d операцию инверсии, мы опять получаем полную кубическую группу

$$O_h = T_d + IT_d,\tag{14.26}$$

откуда видно, что T_d и O являются двумя изоморфными подгруппами группы O_h . Следует отметить, что в противоположность (14.25) выражение (14.26) *не является* соотношением типа (14.20), поскольку T_d содержит как собственные, так и несобственные вращения.

Исследуем теперь, каким образом введение несобственных вращений видоизменяет расщепление вырожденного уровня свободного иона под действием кристаллического потенциала, изучавшееся в предыдущих параграфах. Если группа несобственных вращений G_i , описывающая окружение связанного иона, содержит инверсию, то расщепление кристаллическим полем будет таким же, как и в случае группы чистых вращений G_p ,

соответствующей G_i согласно формуле (14.21). Это обусловлено тем, что уровень J свободного иона обладает определенной четностью, и базисные волновые функции, относящиеся к этому уровню, осуществляют приводимое представление $\mathcal{D}_i(G_i)$ с определенной четностью, которое, как отмечалось ранее, разлагается на неприводимые так же, как и представление $\mathcal{D}_p(G_p)$ в отсутствие инверсии. Таким образом, картина расщепления уровня свободного иона полем, обладающим симметрией O_h , выглядит так же, как и в случае симметрии O .

Если группа G_i не содержит инверсии I , мы все же можем предсказать картину расщепления следующим образом. Обозначим через $V(\mathbf{r})$ кристаллический потенциал, инвариантный относительно группы G_i , который описывает влияние окружения связанного иона. Мы можем записать равенства

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \{V(\mathbf{r}) + V(-\mathbf{r})\} + \frac{1}{2} \{V(\mathbf{r}) - V(-\mathbf{r})\} = \\ = V_{\text{чет}} + V_{\text{нечет}}. \quad (14.27)$$

Поскольку состояния свободного иона обладают определенной четностью, матричные элементы от $V_{\text{нечет}}$ между этими состояниями обращаются в нуль, и в первом приближении можно заменить V на $V_{\text{чет}}$. Но потенциал $V_{\text{чет}}$ инвариантен относительно инверсии I , и поэтому группой симметрии для него является группа

$$G'_i = G_i + IG_i,$$

что всегда можно переписать в соответствии с (14.20) в виде

$$G'_i = G'_p + IG'_p,$$

где G'_p — некоторая группа чистых поворотов. Расщепление D^J под действием потенциала, симметричного относительно группы G_i , будет поэтому таким же, как и в случае потенциала, симметрия которого описывается группой G'_i , или G'_p . Из соотношений (14.26) и (14.25), например, мы заключаем, что уровень D^J в поле с тетраэдрической симметрией T_d расщепляется так же, как в кубическом поле O , и поэтому нет необходимости проводить снова детальное исследование.

Сказанное выше справедливо в том случае, когда эффекты, обусловленные окружением, малы по сравнению с энергетическим интервалом между конфигурациями свободного иона, обладающими противоположными четностями.

Отсутствие центра инверсии окружения также очень существенно сказывается на поведении парамагнитного иона во внешнем электрическом поле, как мы увидим в гл. 15, § 10.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Opechowski W.*, *Physica's Grav.*, 7, 552 (1940).

ОБРАЩЕНИЕ ВРЕМЕНИ
И КРАМЕРСОВО ВЫРОЖДЕНИЕ

§ 1. Преобразования, включающие время

Выше мы рассмотрели влияние некоторых чисто пространственных операций, а именно собственных и несобственных вращений, на собственные функции гамильтониана, инвариантного относительно этих преобразований. Рассмотрим теперь два новых преобразования, затрагивающих время.

Первое представляет собой смещение по времени D_t и связывает волновую функцию Ψ в момент времени 0 с волновой функцией $\Psi(t)$ в момент t . Если гамильтониан \mathcal{H} не зависит от времени, то $D_t = \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar)$, и, действуя этим оператором на собственное состояние гамильтониана, относящееся к энергии W , получаем

$$D_t\Psi = \exp\left(-\frac{iW}{\hbar}t\right)\Psi. \quad (15.1)$$

Второе преобразование, называемое обычно обращением времени, но которое лучше было бы называть обращением направления движения, заключается в том, что все скорости (включая и скорости, связанные со спиновым движением электронов) заменяются на обратные. Если это преобразование, которое мы будем обозначать через θ , не меняет гамильтониана \mathcal{H} и если Ψ — некоторое стационарное состояние с энергией W , то $\theta\Psi$, очевидно, также является стационарным состоянием с той же энергией. Инвариантность гамильтониана системы относительно обращения времени имеет далеко идущие последствия для ее магнитных свойств. Используемый при этом формализм заметно отличается от обычных квантовомеханических расчетов и заслуживает довольно детального обсуждения, поскольку иногда он бывает неправильно понят.

Непосредственно из определения операторов θ и D_t вытекает соотношение

$$D_t(\theta\varphi) = \theta D_{-t}(\varphi). \quad (15.2)$$

Оно фактически равносильно утверждению, что два состояния системы, в которых в момент времени $t = 0$ скорости противоположны, сохраняют противоположные скорости и в противоположные моменты времени.

Поскольку обращение времени, как мы будем продолжать называть это преобразование, является оператором симметрии, то из общих принципов квантовой механики вытекает, что оно не может изменить вероятности перехода между двумя состояниями Ψ и Φ , так что имеет место равенство

$$|(\Psi | \Phi)| = |(\theta\Psi | \theta\Phi)|. \quad (15.3)$$

Можно показать (см. «Теорию групп» Вигнера, гл. 26), что если по физическому смыслу оператора θ должно выполняться соотношение (15.3), то всегда можно переопределить фазы всех волновых функций так, что θ оказывается либо линейным унитарным оператором, либо антилинейным антиунитарным оператором.

Напомним здесь для удобства, что линейный унитарный оператор A обладает следующим свойством:

$$A(C\Psi) = C(A\Psi), \quad (15.4)$$

тогда как для антилинейного оператора имеем

$$A(C\Psi) = C^*(A\Psi). \quad (15.5)$$

Антилинейный оператор, удовлетворяющий соотношению (15.3), кроме того, называют антиунитарным. В случае выполнения равенства (15.4) выполняются соотношения

$$\begin{aligned} \theta(C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2) &= C_1\theta\Psi_1 + C_2\theta\Psi_2, \\ (\theta\Psi | \theta\Phi) &= (\Psi | \Phi). \end{aligned} \quad (15.6)$$

Если же имеет место второй случай, определяемый равенством (15.5), то

$$\begin{aligned} \theta(C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2) &= C_1^*\theta\Psi_1 + C_2^*\theta\Psi_2, \\ (\theta\Psi | \theta\Phi) &= (\Psi | \Phi)^* = (\Phi | \Psi). \end{aligned} \quad (15.7)$$

Чтобы установить, к какой категории операторов принадлежит θ , рассмотрим соотношение (15.2), в котором разложим функцию φ по стационарным состояниям гамильтониана \mathcal{H} : $\varphi = \sum_k a_k \Phi_k$. Если бы оператор θ был линейным и выполнялись соотношения (15.6), то левая часть (15.2) записалась бы в виде $\sum_k a_k \exp(-iW_k t/\hbar) (\theta\Phi_k)$, тогда как правая часть оказалась бы

равной $\sum_k a_k \exp(+iW_k t/\hbar)(\theta\varphi_k)$, что приводит к противоречию. С другой стороны, если θ — антилинейный оператор, то обе части равенства (15.2) сводятся к $\sum a_k^* \exp(-iW_k t/\hbar)(\theta\varphi_k)$. Таким образом, оператор обращения времени должен быть антилинейным и антиунитарным. Следует соблюдать известную осторожность при обращении с антилинейными операторами. В частности, обычное обозначение $(\Phi|A|\Psi)$ матричного элемента оператора A между состояниями Φ и Ψ в случае антилинейного оператора оказывается двусмысленным. Вместо этого мы будем писать $(A\Phi, \Psi)$ или $(\Phi, A\Psi)$ в зависимости от обстоятельств.

§ 2. Комплексное сопряжение

Одним из простейших антилинейных операторов является оператор, преобразующий волновую функцию Ψ в комплексно сопряженную ей Ψ^* . Обозначим этот оператор через K_0 , а выражение «волновая функция» мы используем здесь в довольно общем смысле. Например, когда речь идет об угловом моменте, то если состояние $|\xi\rangle$ разлагается в следующий ряд по векторам состояния:

$$|\xi\rangle = \sum_{J, M} C_{J, M} |J, M\rangle, \quad (15.8)$$

волновой функцией состояния $|\xi\rangle$ мы называем набор чисел $C_{J, M}$. Волновой функцией вектора состояния $K_0|\xi\rangle$ служит тогда набор чисел $C_{J, M}^*$, так что

$$K_0|\xi\rangle = \sum_{J, M} C_{J, M}^* |J, M\rangle. \quad (15.9)$$

Ясно, что K_0 является антиунитарным оператором, поскольку

$$(K_0\Psi, K_0\Phi) = (\Psi, \Phi)^* = (\Phi, \Psi);$$

он удовлетворяет также очевидному соотношению

$$K_0^2 = 1. \quad (15.10)$$

Оператор $K_0^{-1}AK_0$, комплексно сопряженный с оператором A , по определению является оператором, матричные элементы которого комплексно сопряжены с матричными элементами оператора A . Очевидно, что определение K_0 зависит от базисных состояний, выбранных для определения представления. Например, в координатном представлении комплексно сопряженным с оператором

$$L_z = \frac{1}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

является оператор $-L_z$, тогда как в $|L, M_L\rangle$ -представлении — оператор $+L_z$. В координатном представлении оператор $p_x = = (\hbar/i) (\partial/\partial x)$ меняет знак при сопряжении, а в импульсном представлении, где он диагонален, не меняет. Мы не можем поэтому отождествить оператор θ с K_0 во всех представлениях, поскольку оператор θ не должен зависеть от выбора представления, тогда как оператор K_0 явно зависит от этого выбора. Однако операторы θ и K_0 связаны между собой, и эта связь устанавливается путем введения оператора $U = \theta K_0$ или, поскольку $K_0^2 = 1$, $\theta = UK_0$.

Легко можно показать, что оператор $U = \theta K_0$ унитарен; поскольку операторы θ и K_0 оба антилинейны, то оператор $U = \theta K_0$ линейен, а так как и θ , и K_0 оставляют неизменной абсолютную величину скалярного произведения $|\langle \Phi, \Psi \rangle|$, то это верно и для U . Следовательно, оператор U унитарен. Можно показать также, что $\theta^2 = \pm 1$. Двукратное применение оператора θ оставляет систему в исходном положении, так что

$$\theta^2 = UK_0UK_0 = UK_0^{-1}UK_0 = UU^* = c \cdot 1, \quad (15.11)$$

где c — число, по модулю равное единице, а 1 — единичный оператор. Согласно соотношению (15.11), находим, что

$$U = cU^{*-1},$$

или, поскольку U и U^* унитарны,

$$U = c(U^*)^\dagger = c\tilde{U};$$

транспонируя это равенство, получаем

$$\tilde{U} = cU,$$

откуда

$$U = c^2U \text{ и } c^2 = 1, \quad c = \pm 1.$$

Таким образом, для квадрата оператора обращения времени получаем равенство

$$\theta^2 = \pm 1. \quad (15.12)$$

§ 3. Определение оператора обращения времени

Вначале мы не будем учитывать спина. Тогда динамическими переменными являются координаты x и импульсы p_x , которые при обращении времени должны преобразовываться следующим образом:

$$\begin{aligned} \theta^{-1}x\theta &= x, & \theta^{-1}p_x\theta &= -p_x, \\ \text{или} & & & \\ x\theta &= \theta x, & p_x\theta &= -\theta p_x. \end{aligned} \quad (15.13)$$

Отсюда после подстановки выражения $\theta = UK_0$ получим

$$\begin{aligned} xUK_0 &= UK_0x, & p_xUK_0 &= -UK_0p_x, \\ xU &= UK_0xK_0^{-1}, & p_xU &= -UK_0p_xK_0^{-1}. \end{aligned} \quad (15.14)$$

Возьмем координатное представление, в котором x вещественно, т. е. $x = K_0xK_0^{-1}$, а p_x — чисто мнимый оператор, так что $p_x = -K_0p_xK_0^{-1}$. Тогда по формулам (15.14) получаем

$$xU = Ux, \quad p_xU = Up_x. \quad (15.15)$$

Таким образом, оператор U коммутирует со всеми динамическими переменными x и p_x , и поэтому он должен быть постоянной, которую мы можем выбрать равной единице. В отсутствие спина в координатном представлении (но не в импульсном!) оператор обращения времени θ совпадает с оператором комплексного сопряжения K_0 .

Рассмотрим теперь один электрон, учитывая и его спин. Три компоненты s_q оператора спина меняют свой знак при обращении времени и поэтому должны удовлетворять соотношениям

$$s_q = -\theta s_q \theta^{-1}, \quad s_q \theta = -\theta s_q, \quad (15.16)$$

что приводит к равенству

$$s_q UK_0 = -UK_0 s_q, \quad (15.17)$$

или

$$s_q U = -UK_0 s_q K_0^{-1},$$

так что

$$s_q U = -Us_q^*. \quad (15.18)$$

В обычном представлении, в котором s_x и s_z — вещественные матрицы, а s_y — чисто мнимая матрица, оператор U должен антикоммутировать с s_x и s_z и коммутировать с s_y . Мы можем взять в качестве U унитарную матрицу $\sigma_y = 2s_y$, удовлетворяющую этим требованиям, или, еще лучше, матрицу $i\sigma_y$, преимущество которой заключается в том, что она вещественна и поэтому коммутирует с K_0 . Так мы и сделаем. В итоге получаем, что в представлении, в котором \mathbf{g} диагонально (координатное представление) и s_x и s_z вещественны, оператор обращения времени для одного электрона можно представить в виде

$$\theta = i\sigma_y K_0. \quad (15.19)$$

Квадрат его равен -1 :

$$\theta^2 = (i\sigma_y) K_0 (i\sigma_y) K_0 = (i\sigma_y)^2 K_0^2 = -1. \quad (15.20)$$

Оператор обращения времени для n электронов $1, 2, \dots, n$ представляет собой произведение

$$\theta = \prod_1^n \theta_p. \quad (15.21)$$

Особенно важным результатом является то, что квадрат его равен ± 1 в зависимости от четности числа электронов.

§ 4. Крамерсово вырождение

Рассмотрим систему с нечетным числом электронов, для которой $\theta^2 = -1$, и предположим, что ее гамильтониан коммутирует с θ . Так будет в отсутствие магнитного поля, поскольку при этом кинетическая и потенциальная энергии, а также спин-спиновые и спин-орбитальные взаимодействия инвариантны относительно обращения времени. Пусть Ψ — стационарное состояние системы с энергией W ; тогда функция $\Phi = \theta\Psi$ также описывает стационарное состояние с той же энергией. Рассмотрим скалярное произведение $(\Psi, \Phi) = (\Psi, \theta\Phi)$. Поскольку θ — антилинейный оператор, то

$$(\Psi, \Phi) = (\Psi, \theta\Psi) = (\theta\Psi, \theta^2\Psi)^* = (\theta^2\Psi, \theta\Psi) = -(\Psi, \theta\Psi) = 0,$$

т. е. состояние Φ ортогонально Ψ и поэтому, естественно, отличается от нее. Отсюда вытекает, что уровень W по крайней мере двукратно вырожден. В этом заключается теорема Крамерса. Мы будем называть состояние $\Phi = \theta\Psi$ крамерсово сопряженным с Ψ и обозначать его символом $\bar{\Psi}$.

Со свойствами оператора θ связано несколько полезных соотношений. Будем называть оператор O нечетным по времени (T -нечетным), если $\theta O \theta^{-1} = -O^{\dagger}$; аналогично оператор O четен по времени (T -четен), если $\theta O \theta^{-1} = +O^{\dagger}$. Если O — эрмитов оператор, то $O^{\dagger} = O$, но иногда удобно использовать неэрмитовы операторы типа L_{\pm} или J_{\pm} .

В этой связи следует отметить, что произведение двух некоммутирующих эрмитовых операторов A и B с определенной четностью по времени (например, оба T -четных) не обладает определенной четностью, а является суммой T -четного и T -нечетного операторов:

$$AB = \frac{1}{2}(AB + BA) + \frac{1}{2}(AB - BA) = C + D,$$

где C — эрмитов оператор, а D — антиэрмитов, и

$$\theta AB \theta^{-1} = \theta C \theta^{-1} + \theta D \theta^{-1} = C + D = C^{\dagger} - D^{\dagger}.$$

Поэтому C — T -четный, а D — T -нечетный операторы.

Спин-спиновые и спин-орбитальные взаимодействия, являющиеся эрмитовыми произведениями T -нечетных операторов, T -четны.

Если $\theta^2 = -1$, то справедлива следующая теорема.

а) T -четный оператор не имеет отличных от нуля матричных элементов между двумя кramerсово сопряженными состояниями, так как

$$\begin{aligned} (\Psi | O | \bar{\Psi}) &= (\Psi, O\theta\Psi) = (\theta O\theta\Psi, \theta\Psi) = -(\theta O\theta^{-1}\Psi, \theta\Psi) = \\ &= -(O^+\Psi, \theta\Psi) = -(\Psi | O | \bar{\Psi}) = 0. \end{aligned} \quad (15.22a)$$

б) Средние значения T -четного оператора в кramerсово сопряженных состояниях совпадают, поскольку

$$\begin{aligned} (\Psi | O | \Psi) &= (\Psi, O\Psi) = (\theta O\Psi, \theta\Psi) = (\theta O\theta^{-1}\theta\Psi, \theta\Psi) = \\ &= (O^+\theta\Psi, \theta\Psi) = (\theta\Psi, O\theta\Psi) = (\bar{\Psi} | O | \bar{\Psi}). \end{aligned} \quad (15.22б)$$

в) Средние значения T -нечетного оператора в кramerсово сопряженных состояниях противоположны по знаку. Доказывается это утверждение аналогично (б).

Если $\theta^2 = +1$, то обращение времени играет гораздо менее важную роль, поскольку в этом случае состояние Ψ может совпадать с обращенным по времени состоянием $\bar{\Psi} = \theta\Psi$. Аналогами предыдущих утверждений (а) — (в) являются следующие:

а') T -нечетный оператор не имеет отличных от нуля матричных элементов между кramerсово сопряженными состояниями. Доказательство такое же, как для (а).

б'), в') Теоремы (б), (в) не зависят от значения θ^2 и поэтому справедливы и при $\theta^2 = +1$.

Утверждение (а) позволяет обобщить теорему Ван Флека о замораживании орбитального момента, доказанную в гл. 11, § 7. Рассмотрим T -четный гамильтониан \mathcal{H} и собственную функцию его Ψ , описывающую невырожденное состояние, что возможно лишь при $\theta^2 = +1$. Состояние $\bar{\Psi} = \theta\Psi$ является собственным состоянием оператора \mathcal{H} с той же энергией, и поскольку состояние Ψ не вырождено, то $\bar{\Psi}$ и Ψ должны совпадать с точностью до фазового множителя. Матричные элементы T -нечетных операторов между состояниями Ψ и $\bar{\Psi}$, обращающиеся в нуль согласно теореме (а'), как раз и совпадают со средними значениями в состоянии Ψ . Отсюда вытекает, что все компоненты магнитного момента, будучи T -нечетными операторами, обладают нулевыми средними значениями в невырожденных

состояниях системы с четным по времени гамильтонианом. Этот вывод и является обобщением теоремы Ван Флека о замораживании орбитального момента.

С инвариантностью относительно обращения времени связано также так называемое ванфлековское аннулирование, ответственное за температурную зависимость типа T^9 скорости рамановской релаксации для крамерсовых ионов (гл. 10). Под ванфлековским аннулированием подразумевается *приблизительное* взаимное уничтожение двух амплитуд вероятности во втором приближении, обусловленное *точным* равенством

$$\langle \bar{a} | V' | c \rangle \langle c | V | a \rangle + \langle \bar{a} | V | \bar{c} \rangle \langle \bar{c} | V' | a \rangle = 0, \quad (15.23a)$$

где V и V' — два T -четных неэрмитовых оператора (фактически это операторы орбитально-решеточного взаимодействия, описывающие испускание или поглощение фонона), $|\bar{a}\rangle$, $|a\rangle$ и $|\bar{c}\rangle$, $|c\rangle$ — две пары крамерсово сопряженных состояний (гл. 10). Равенство (15.23a) доказывается следующим образом (большая часть доказательств, приведенных в литературе, исключая доказательство Ван Флека, неполна или неверна). Первый член равенства можно записать как

$$\begin{aligned} (\theta a, V'c)(c, Va) &= (\theta V'c, \theta^2 a)(\theta Va, \theta c) = \\ &= (\theta V' \theta^{-1} \theta c, \theta^2 a)(\theta V \theta^{-1} \theta a, \theta c) = \\ &= -(V'^+ \bar{c}, a)(V^+ \bar{a}, \bar{c}) = -(\bar{c} | V' | a)(\bar{a} | V | \bar{c}), \end{aligned} \quad (15.23б)$$

что и служит доказательством (15.23a).

Поскольку крамерсово вырождение непосредственно связано с инвариантностью по отношению к обращению времени, то можно задаться вопросом, является ли оно новым вырождением, дополнительно накладываемым на вырождение, связанное с пространственной симметрией окружения. Однозначного ответа на этот вопрос не существует, поскольку можно найти примеры и той, и другой ситуаций. Так, например, если окружение обладает кубической симметрией, то при нечетном числе электронов все представления по крайней мере двумерны, и инвариантность гамильтониана по отношению к обращению времени не приводит к дополнительному вырождению. С другой стороны, двойная тригональная группа (гл. 14, § 5) имеет два одномерных представления, Γ_4^T и Γ_5^T , которые должны соответствовать одной и той же энергии, если справедлива теорема Крамерса. Математические критерии возникновения той или другой ситуации обсуждаются в книге Вигнера, но мы не встретимся с необходимостью использовать их.

§ 5. Оператор обращения времени в $|J, M\rangle$ -представлении

Поскольку ранее уже было выяснено, что собственные состояния $|J, M\rangle$ углового момента представляют собой удобный базис для разложения стационарных состояний связанного иона, то полезно знать, как непосредственно записывается результат обращения по времени вектора состояния

$$|\xi\rangle = \sum_{J, M} C_{J, M} |J, M\rangle. \quad (15.24)$$

Поскольку \mathbf{J} — T -нечетный оператор, то мы имеем соотношения

$$\begin{aligned} \theta \mathbf{J} \theta^{-1} &= -\mathbf{J}, \\ \theta \mathbf{J} &= -\mathbf{J} \theta, \\ UK_0 \mathbf{J} &= -\mathbf{J} UK_0, \\ UK_0 \mathbf{J} K_0^{-1} &= -\mathbf{J} U, \end{aligned}$$

или

$$U \mathbf{J}^* = -\mathbf{J} U. \quad (15.25)$$

При обычном выборе фаз компоненты J_z и J_x являются вещественными операторами в том смысле, что все их матричные элементы вещественны, тогда как J_y — чисто мнимый оператор. В соответствии с равенством (15.25) унитарный оператор U должен коммутировать с J_y и антикоммутировать с J_x и J_z . Этим условиям удовлетворяет оператор $\exp(i\pi J_y)$. Это очевидно для оператора J_y . Для оператора J_x из равенства $\exp(i\pi J_y) J_x = -J_x \exp(i\pi J_y)$ вытекает $\exp(-i\pi J_y) J_x \exp(i\pi J_y) = -J_x$, и последнее соотношение выполняется потому, что, как мы видели в гл. 13, § 1, оператор $\exp(-i\pi J_y)$ соответствует повороту на угол π около оси Oy , в результате чего оператор J_x должен переходить в $-J_x$. То же касается и оператора J_z . Таким образом, мы можем использовать оператор θ в виде

$$\theta = e^{i\pi J_y} K_0 = K_0 e^{i\pi J_y}. \quad (15.26)$$

При $J = 1/2$

$$e^{i\pi J_y} = e^{(i\pi/2) \sigma_y} = \cos \frac{\pi}{2} + i \sigma_y \sin \frac{\pi}{2} = i \sigma_y, \quad (15.27)$$

что согласуется с формулой (15.19).

Можно показать, что единственным отличным от нуля матричным элементом оператора $\exp(i\pi J_y)$ является

$$\langle -M | e^{i\pi J_y} | M \rangle = (-1)^{J-M}; \quad (15.28)$$

это приводит к следующему выражению для состояния $\bar{\xi} = \theta \xi$:

$$|\bar{\xi}\rangle = \theta |\xi\rangle = \sum_{J, M} C_{J, M}^* (-1)^{J-M} |J, -M\rangle. \quad (15.29)$$

Читатель может проверить, что это правило знаков согласуется с разложением различных векторов состояний, приведенным в табл. 4 и 9 в конце книги.

§ 6. Спиновый гамильтониан для крамерсова дублета

Рассмотрим парамагнитный ион с нечетным числом электронов, окружение которого обладает достаточно низкой симметрией, так что основной уровень вырожден лишь вследствие теоремы Крамерса. Это будет иметь место при любой симметрии ниже кубической, а также в случае кубической симметрии для уровней Γ_6 и Γ_7 .

Базисом этого вырожденного крамерсова дублета служат два вектора состояния $|\xi\rangle$ и $|\bar{\xi}\rangle = \theta|\xi\rangle$, которые выбираются произвольным образом. Мы всегда можем выбрать два других базисных состояния, связанных с предыдущими соотношениями вида

$$\begin{aligned} |\xi'\rangle &= a|\xi\rangle + b|\bar{\xi}\rangle, \\ |\bar{\xi}'\rangle &= \theta|\xi'\rangle = -b^*|\xi\rangle + a^*|\bar{\xi}\rangle, \end{aligned} \quad (15.30)$$

причем $aa^* + bb^* = 1$. Матрица перехода в соотношениях (15.30) не только унитарна, но и унимодулярна, и, как было показано в гл. 13 при исследовании группы вращений, мы можем поставить ей в соответствие некоторое вращение R по формуле (13.4) и следующим за ней формулам гл. 13, § 2.

Вырождение крамерсова дублета может быть снято лишь магнитным полем, приложенным извне или созданным магнитным моментом $\mu_I = -\gamma_n \hbar \mathbf{I}$ ядра, если этот момент отличен от нуля. Соответствующие энергии можно написать в виде $-\mu_e \cdot \mathbf{H}$ и $-\mu_I \cdot \mathbf{H}_e$, где векторные операторы μ_e и \mathbf{H}_e соответствуют магнитному моменту иона и магнитному полю, созданному электронами иона в месте нахождения ядра. Если предположить, что каждое из взаимодействий намного меньше интервала между дублетом и возбужденными уровнями, то нам нужно знать лишь матричные элементы этих взаимодействий между состояниями дублета. Известно, что всякая эрмитова матрица второго порядка может быть представлена в виде линейной комбинации с вещественными коэффициентами трех матриц Паули и единичной матрицы. Поскольку все компоненты векторов μ и \mathbf{H}_e являются T -нечетными операторами, то их средние значения в состояниях $|\xi\rangle$ и $|\bar{\xi}\rangle$ имеют противоположные значения [теорема (в) § 4 этой главы], и мы можем представить компоненты μ_q и

H_{eq} в виде

$$\begin{aligned} \mu_q &= -\frac{\beta}{2} \sum_{\alpha} g_{q\alpha} \sigma_{\alpha}, \\ H_{eq} &= \sum_{\alpha} a_{q\alpha} \sigma_{\alpha}, \end{aligned} \tag{15.31}$$

где вклад единичной матрицы отсутствует. Индексы q различают x -, y - и z -компоненты векторов μ и \mathbf{H}_e , а индекс α — матрицы Паули σ_1 , σ_2 и σ_3 . Совокупность матриц $\sigma_1/2$, $\sigma_2/2$, $\sigma_3/2$ часто называют компонентами фиктивного спина \mathbf{s} , а совокупности вещественных чисел $g_{q\alpha}$ и $a_{q\alpha}$ называют гиромангнитным тензором и тензором сверхтонкой структуры. Глубоко укоренившаяся привычка называть $g_{q\alpha}$ и $a_{q\alpha}$ тензорами обусловлена тем, что фиктивный спин $\sigma/2$ кramerсова дублета можно спутать с настоящим электронным спином, и, как мы сейчас увидим, является, вообще говоря, серьезной терминологической ошибкой.

Существуют два типа преобразований, которые приводят к изменению совокупности чисел $g_{q\alpha}$ (и $a_{q\alpha}$). Первый из них — пространственное вращение S осей координат, при котором компоненты μ_q заменяются на

$$\mu'_q = \sum_p S_{qp} \mu_p \tag{15.32}$$

и, следовательно,

$$g'_{q\alpha} = \sum_p S_{qp} g_{p\alpha}. \tag{15.33}$$

Другой тип преобразований — это преобразование базисных состояний $|\xi\rangle$ и $|\bar{\xi}\rangle$ по формулам (15.30), которое вследствие *математического* соответствия между матрицей u унитарной группы U и вещественной ортогональной матрицей R группы вращений приводит к следующей подстановке:

$$\sigma'_{\gamma} = \sum_{\alpha} R_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha} \quad \text{или} \quad \sigma_{\alpha} = \sum (R^{-1})_{\alpha\gamma} \sigma'_{\gamma} = \sum R_{\gamma\alpha} \sigma'_{\gamma}, \tag{15.34}$$

что влечет за собой преобразование

$$g''_{p\gamma} = \sum R_{\gamma\alpha} g_{p\alpha}. \tag{15.35}$$

Если мы совершенно произвольно условимся всегда связывать с пространственным поворотом координатных осей S , описываемым формулой (15.32), преобразование (15.30) базисных состояний, которому отвечает матрица R в формулах (15.34), совпадающая с матрицей поворота S , то в этом и только в этом случае числа $g_{q\alpha}$ (и $a_{q\alpha}$) будут преобразовываться как компоненты тензоров. Однако когда мы находим собственные значения зеемановского гамильтониана — $\mu \cdot \mathbf{H}$, то появляется истинный тензор

G_{pq} . Обозначим через $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ направляющие косинусы вектора \mathbf{H} . Тогда в соответствии с формулой (15.31) получим

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = \sum_{q, \alpha} \frac{\beta}{2} H_q g_{q\alpha} \sigma_\alpha = \sum_{q, \alpha} \frac{\beta H}{2} \lambda_q g_{q\alpha} \sigma_\alpha = \frac{\beta H}{2} \sum_{\alpha} \sigma_\alpha f_\alpha, \quad (15.36)$$

где $f_\alpha = \sum_q \lambda_q g_{q\alpha}$.

Собственные значения гамильтониана (15.36) можно получить, используя известные свойства матриц Паули

$$\begin{aligned} W_{\pm} &= \pm \frac{\beta H}{2} \left(\sum_{\alpha} f_\alpha^2 \right)^{1/2} = \pm \frac{\beta H}{2} \left(\sum_{p, q} \lambda_p \lambda_q \sum_{\alpha} g_{p\alpha} g_{q\alpha} \right)^{1/2} = \\ &= \pm \frac{\beta H}{2} \left(\sum_{p, q} \lambda_p \lambda_q G_{pq} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (15.37)$$

Совокупность чисел

$$G_{pq} = \sum_{\alpha} g_{p\alpha} g_{q\alpha} \quad (15.38)$$

действительно является симметричным тензором, обладающим правильными трансформационными свойствами относительно пространственных вращений, и этот тензор всегда можно диагонализировать, подходящим образом выбирая оси координат. Все его собственные значения положительны, и квадратные корни из них определяют три главных значения ларморовских частот электронного спина во внешнем поле \mathbf{H} . Аналогично можно определить тензор $A_{pq} = \sum_{\alpha} a_{p\alpha} a_{q\alpha}$.

Из сказанного о «тензоре» $g_{q\alpha}$ следует, что вопрос о его симметричности несуществен. Поскольку мы располагаем шестью параметрами: тремя, соответствующими пространственному вращению S в формуле (15.33), и тремя, соответствующими фиктивному вращению R в формуле (15.35), то у нас достаточно возможностей для диагонализации «тензора» $g_{q\alpha}$. Записав «тензор» g в диагональной форме g_1, g_2, g_3 , всегда можно изменить знаки двух его компонент, скажем g_1 и g_3 , поворотом на угол π вокруг оси y (или посредством замены σ_1 и σ_3 на $-\sigma_1$ и $-\sigma_3$ при соответствующем преобразовании базисных состояний). С другой стороны, произведение $g_1 g_2 g_3$ — определитель матрицы $g_{q\alpha}$ — является инвариантом.

Если диагонален «тензор» $g_{p\alpha}$, то, разумеется, диагонален и тензор G_{pq} , поскольку, согласно формуле (15.38),

$$G_{xx} = g_{x1}^2, \quad G_{yy} = g_{y2}^2, \quad G_{zz} = g_{z3}^2. \quad (15.38')$$

Аналогично с помощью двух других вращений R' и S' мы можем диагонализировать «тензор» сверхтонкого взаимодействия $a_{p\alpha}$. Уместно спросить теперь, можно ли одновременно диагона-

лизовать оба «тензора», $g_{q\alpha}$ и $a_{q\alpha}$, с помощью одних и тех же поворотов R и S , т. е. при одном и том же выборе координатных осей и базисных состояний?

До сих пор мы не касались вопроса о пространственном окружении нашего иона. При определенных допущениях относительно симметрии этого окружения мы найдем ситуации, в которых «тензоры» $g_{q\alpha}$ и $a_{q\alpha}$ могут быть диагонализированы одновременно. Например, если взаимодействие с окружением мало по сравнению с интервалом между двумя J -мультиплетами свободного иона, мы можем предположить, что волновые функции нашего кramerсова дублета могут быть составлены из волновых функций только одного уровня J свободного иона (это возможно для редкоземельных ионов, но для ионов группы железа это, вообще говоря, не так). Тогда, согласно теореме Вигнера — Экарта, все матричные элементы компонент любого вектора, в частности векторов μ и \mathbf{H}_e , между состояниями дублета будут пропорциональны соответствующим матричным элементам вектора \mathbf{J} . «Тензоры» $g_{q\alpha}$ и $a_{q\alpha}$ оказываются пропорциональными друг другу и могут быть диагонализированы одновременно.

§ 7. Ромбическая группа

Предположим, что окружение иона обладает двумя осями второго порядка, z и y (тогда неизбежно имеется и третья, ось x). Покажем, что в этом случае $g_{q\alpha}$ и $a_{q\alpha}$ можно диагонализировать одновременно.

Разложим одно из базисных состояний кramerсова дублета по стационарным состояниям $|J, M\rangle$ свободного иона ($i \equiv \alpha$, J, M):

$$|\xi\rangle = \sum_{\alpha, J, M} C_i |\alpha, J, M\rangle, \quad (15.39)$$

где оператор $J_z = M$ квантован вдоль бинарной оси z . Значения M в этом разложении являются полуцелыми и вследствие бинарной симметрии отличаются друг от друга по меньшей мере на две единицы, вследствие чего в сумме (15.39) не могут одновременно встретиться значения M и $-M$.

Матричные элементы $\langle \xi | \mu_x | \xi \rangle = g_{xz}$ и $\langle \xi | \mu_y | \xi \rangle = g_{yz}$ обращаются в нуль, поскольку операторы μ_x и μ_y подчиняются правилу отбора $|\Delta M| = 1$. Для нахождения остальных матричных элементов возьмем в качестве R поворот $R = \exp(i\pi J_y)$. Тогда в соответствии с равенствами (15.26) и (15.29) кramerсово сопряженное состояние $|\bar{\xi}\rangle$ определяется выражением

$$|\bar{\xi}\rangle = \theta |\xi\rangle = RK_0 |\xi\rangle = \sum_{\alpha, J, M} C_i^* (-1)^{J-M} |\alpha, J, -M\rangle. \quad (15.40)$$

Очевидно, что величина $\langle \bar{\xi} | \mu_z | \bar{\xi} \rangle = g_{z1} - ig_{z2}$ обращается в нуль, поскольку оператор μ_z подчиняется правилу отбора $|\Delta M| = 0$. Так как ось y является бинарной осью, то $R|\bar{\xi}\rangle$ — стационарное состояние с той же энергией, что и состояние $|\bar{\xi}\rangle$, и, очевидно, ортогонально ему. Поэтому оно должно совпадать с состоянием $|\bar{\xi}\rangle = RK_0|\bar{\xi}\rangle$ с точностью до фазового множителя, и все коэффициенты C_i в равенстве (15.39) могут быть выбраны вещественными. Таким образом, мы получаем соотношения

$$R|\bar{\xi}\rangle = \theta|\bar{\xi}\rangle = |\bar{\xi}\rangle, \quad \langle \bar{\xi} | = \langle \xi | R^\dagger,$$

и, следовательно,

$$\langle \bar{\xi} | \mu_x | \bar{\xi} \rangle = -\langle \xi | R^{-1} \mu_x R | \bar{\xi} \rangle = -\langle \xi | R^\dagger \mu_x R^2 | \xi \rangle = \langle \bar{\xi} | \mu_x | \xi \rangle,$$

поскольку $R^2 = -1$. Следовательно, величина должна быть вещественной, а так как она равна $g_{x1} - ig_{x2}$, то g_{x2} обращается в нуль. Аналогично находим, что

$$g_{y1} - ig_{y2} = \langle \bar{\xi} | \mu_y | \bar{\xi} \rangle = -\langle \bar{\xi} | \mu_y | \xi \rangle.$$

$\langle \bar{\xi} | \mu_y | \bar{\xi} \rangle$ — мнимое число, и g_{y1} равняется нулю. Поэтому при нашем выборе базисных состояний и осей координат «тензор» $g_{q\alpha}$ оказывается диагональным. Поскольку мы не делали никаких допущений относительно вектора μ , кроме того, что это T -нечетный вектор, то же самое, очевидно, справедливо и для «тензора» $a_{q\alpha}$, связанного с \mathbf{H}_e .

§ 8. Тригональная симметрия

Тригональная симметрия C_3 является примером условий, при которых может оказаться невозможной одновременная диагонализация «тензоров» $g_{q\alpha}$ и $a_{q\alpha}$.

Рассмотрим систему, симметрия которой ограничена осью третьего порядка z , и предположим, что разложение (15.39) содержит член с $M = +1/2$. Остальные значения M в разложении будут типа $+(1/2) + 3p$ с целым p . Аналогично разложение состояния $|\bar{\xi}\rangle$ содержит значения $M = -(1/2) + 3p'$. Это накладывает следующие условия на «тензор» g :

$$\begin{aligned} \langle \bar{\xi} | \mu_x | \bar{\xi} \rangle &= g_{x3} = 0, \\ \langle \bar{\xi} | \mu_y | \bar{\xi} \rangle &= g_{y3} = 0, \\ \langle \bar{\xi} | \mu_z | \bar{\xi} \rangle &= g_{z3} = g_{\parallel} \end{aligned} \quad (15.41)$$

и

$$\begin{aligned} \langle \bar{\xi} | \mu_z | \bar{\xi} \rangle &= g_{z1} - ig_{z2} = 0, \\ \langle \bar{\xi} | \mu_x | \bar{\xi} \rangle &= \langle \bar{\xi} | (\mu_x - i\mu_y) | \bar{\xi} \rangle = g_{x1} - ig_{x2} - i(g_{y1} - ig_{y2}) = 0. \end{aligned} \quad (15.42)$$

Из соотношений (15.42) получаем

$$\begin{aligned} g_{z1} &= g_{z2} = 0, \\ g_{x1} &= g_{y2} = g', \\ g_{x2} &= -g_{y1} = g''. \end{aligned} \quad (15.43)$$

Итак, «тензор» g имеет вид

$$\begin{pmatrix} g' & g'' & 0 \\ -g'' & g' & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (15.44)$$

и его можно диагонализировать с помощью поворота S системы координат вокруг оси Oz на угол Φ , такой, что $\operatorname{tg} \Phi = -g''/g'$. В результате g записывается в виде

$$\begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (15.45)$$

где $g_{\perp}^2 = g'^2 + g''^2$.

Точно так же «тензор» сверхтонкого взаимодействия вначале записывается как

$$\begin{pmatrix} a' & a'' & 0 \\ -a'' & a' & 0 \\ 0 & 0 & a_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (15.46)$$

и затем с помощью поворота координат вокруг оси Oz на угол Ψ , такой, что $\operatorname{tg} \Psi = -a''/a'$, приводится к диагональному виду

$$\begin{pmatrix} a_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & a_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (15.47)$$

Однако нет оснований априори считать $\operatorname{tg} \Psi$ равным $\operatorname{tg} \Phi$, и это влечет за собой необходимость использования двух различных наборов осей координат: Z, x, y для компонент внешнего магнитного поля \mathbf{H} и Z, X, Y для компонент магнитного момента ядра $\boldsymbol{\mu}_I = \gamma_n \hbar \mathbf{I}$. Тогда спиновый гамильтониан можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \beta g_{\parallel} H_z \sigma_3 + \frac{1}{2} \beta g_{\perp} (H_x \sigma_1 + H_y \sigma_2) - \gamma_n \hbar a_{\parallel} I_z \sigma_3 - \\ - \gamma_n \hbar a_{\perp} (I_x \sigma_1 + I_y \sigma_2). \end{aligned} \quad (15.48)$$

То обстоятельство, что компоненты вектора \mathbf{I} не направлены вдоль тех же осей, что и компоненты \mathbf{H} , нельзя было бы обнаружить, если бы в гамильтониане не было еще одного члена — непосредственного взаимодействия ядерного момента с внешним полем \mathbf{H} , равного

$$-\gamma_n \hbar (\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}) = -\gamma_n \hbar (I_x H_x + I_y H_y + I_z H_z). \quad (15.49)$$

Хотя этот член очень мал, он с достаточной точностью может быть измерен методом двойного резонанса (т. 1, гл. 4). В общем случае сверхтонкое взаимодействие намного сильнее, так что для компонент \mathbf{I} следует пользоваться осями (X, Y, Z) . Тогда, если поле \mathbf{H} , скажем, направлено вдоль оси x , то диагональной частью (15.49) будет выражение $-\gamma_n \hbar I_x H_x \cos(\Psi - \Phi)$. Таким образом, в принципе различие в ориентации между осями OX , OY и Ox , Oy , которое может встретиться в случае симметрии C_3 , возможно обнаружить, хотя практически оно, по-видимому, пока не наблюдалось.

§ 9. Правила отбора, связанные с обращением времени

Рассмотрим систему S с гамильтонианом \mathcal{H}_0 , инвариантным относительно преобразований пространственной группы G , например парамагнитный ион, окружение которого обладает симметрией, описываемой этой группой. Как мы убедились в гл. 12, § 6, возмущение V_β , преобразующееся по представлению Γ' группы G , может снять p -кратное вырождение уровня энергии системы, к которому относятся волновые функции Ψ_α , принадлежащие p -мерному представлению Γ , только если в прямом произведении $\Gamma^* \times \Gamma \times \Gamma'$ содержится единичное представление группы. Если это условие не выполняется, то все матричные элементы $(\Psi_\alpha | V_\beta | \Psi_\gamma)$ равны нулю. В гл. 12, § 6 было показано, что если представления Γ и Γ' эквивалентны комплексно сопряженным с ними представлениям Γ^* и Γ'^* , т. е. их характеры вещественны (в дальнейшем обсуждении мы предполагаем, что это условие выполнено), то предыдущее условие равносильно требованию, чтобы произведение $(\Gamma \times \Gamma)$ содержало Γ' . Покажем сейчас, что если гамильтониан \mathcal{H}_0 инвариантен относительно операции обращения времени θ , то условие для снятия вырождения оказывается более жестким, чем сформулированное выше.

Введем символы ϵ_V и ϵ_θ , равные ± 1 . Величина ϵ_V равна $+1$ для T -четного оператора V_β и -1 для T -нечетного; ϵ_θ равна квадрату оператора обращения времени θ^2 , т. е. $+1$ при четном

числе электронов и -1 при нечетном [формула (15.21)]. Результат, который мы получим, можно сформулировать следующим образом. Чтобы оператор V_β , преобразующийся по представлению Γ' , имел отличные от нуля матричные элементы между состояниями, преобразующимися по представлению Γ , необходимы следующие условия: если $\varepsilon_\nu \varepsilon_\theta > 0$, то Γ' должно содержаться в симметричном прямом произведении $[\Gamma \times \Gamma]_s$; если $\varepsilon_\nu \varepsilon_\theta < 0$, то Γ' должно содержаться в антисимметричном прямом произведении $[\Gamma \times \Gamma]_A$. Характеристики этих произведений даются формулами (12.43). Приведенные условия являются более жесткими, чем условие, полученное в гл. 12, § 6 до изучения обращения времени, согласно которому Γ' должно содержаться в прямом произведении $\Gamma \times \Gamma$.

Доказательство осуществляется следующим образом. Под действием оператора R из группы G функции Ψ_α преобразуются по формуле

$$R\Psi_\alpha = \sum_\gamma \Psi_\gamma D_\Gamma(R)_{\gamma\alpha}. \quad (15.50)$$

Рассмотрим совокупность функций

$$\bar{\Psi}_\alpha = \theta\Psi_\alpha, \quad (15.51)$$

полученных из функций Ψ_α путем обращения времени. Под действием оператора R функции $\bar{\Psi}_\alpha$ преобразуются как

$$\begin{aligned} R\bar{\Psi}_\alpha &= R\theta\Psi_\alpha = \theta R\Psi_\alpha = \theta \sum_\gamma D_\Gamma(R)_{\gamma\alpha} \Psi_\gamma = \\ &= \sum_\gamma D_\Gamma^*(R)_{\gamma\alpha} \theta\Psi_\gamma = \sum_\gamma D_\Gamma^*(R)_{\gamma\alpha} \bar{\Psi}_\gamma, \end{aligned} \quad (15.52)$$

где мы использовали свойство перестановочности оператора θ с операторами R группы G и антилинейность этого оператора. Из (15.52) видно, что функции $\bar{\Psi}_\alpha$ осуществляют представление D_Γ^* группы G , которое в соответствии с нашим допущением о вещественности характеров эквивалентно D_Γ ; следовательно, должна существовать унитарная матрица U , связывающая представления D_Γ и D_Γ^* соотношениями

$$D_\Gamma^*(R) = U D_\Gamma(R) U^{-1}. \quad (15.53)$$

Эквивалентность двух представлений D_Γ^* и D_Γ не обязательно означает, что их можно сделать совпадающими, т. е. в нашем случае привести к вещественной форме с помощью преобразования подобия, описываемого равенством (12.5). В самом деле, можно показать, что матрицы D_Γ всегда можно сделать вещественными с помощью преобразования подобия, если $\theta^2 = +1$; с другой стороны, представления D_Γ и D_Γ^* , даже если они

эквивалентны, всегда отличаются друг от друга при $\theta^2 = -1$ (см., например, [1, 2]), но в дальнейшем эти результаты нам не понадобятся.

Вместо совокупности матричных элементов $(\Psi_\alpha | V_\beta | \Psi_\gamma) = Y_{\alpha\gamma, \beta}$ удобно ввести смешанные матричные элементы $(\bar{\Psi}_\alpha | V_\beta | \Psi_\gamma) = Z_{\alpha\gamma, \beta}$. Поскольку совокупность функций $\bar{\Psi}_\alpha$ образует полную ортонормированную систему для того же мультиплетта, что и Ψ_α , то, очевидно, обращение в нуль всех матричных элементов $Y_{\alpha\gamma, \beta}$ влечет за собой равенство нулю всех $Z_{\alpha\gamma, \beta}$, и наоборот. Преобразуем далее выражения $Z_{\alpha\gamma, \beta}$ следующим образом:

$$\begin{aligned} Z_{\alpha\gamma, \beta} &= (\bar{\Psi}_\alpha | V_\beta | \Psi_\gamma) = (\theta\Psi_\alpha, V_\beta\Psi_\gamma) = (\theta V_\beta\Psi_\gamma, \theta^2\Psi_\alpha) = \\ &= (\theta V_\beta\theta^{-1}\theta\Psi_\gamma, \theta^2\Psi_\alpha) = \varepsilon_\theta\varepsilon_V(V_\beta^\dagger\bar{\Psi}_\gamma, \Psi_\alpha) = \varepsilon_\theta\varepsilon_V(\bar{\Psi}_\gamma, V_\beta\Psi_\alpha) = \\ &= \varepsilon_\theta\varepsilon_V(\bar{\Psi}_\gamma | V_\beta | \Psi_\alpha) = \varepsilon_\theta\varepsilon_V Z_{\gamma\alpha, \beta}. \end{aligned} \quad (15.54)$$

Поэтому можно записать равенство

$$Z_{\alpha\gamma, \beta} = \frac{1}{2}(Z_{\alpha\gamma, \beta} + \varepsilon_V\varepsilon_\theta Z_{\gamma\alpha, \beta}). \quad (15.55)$$

Отсюда вытекает, что в зависимости от знака $\varepsilon_V\varepsilon_\theta = \pm 1$ величина $Z_{\alpha\gamma, \beta}$ относится к представлению $[\Gamma \times \Gamma]_S \times \Gamma'$ или $[\Gamma \times \Gamma]_A \times \Gamma'$.

Чтобы эти матричные элементы, а следовательно, и элементы $Y_{\alpha\gamma, \beta} = (\Psi_\alpha | V_\beta | \Psi_\gamma)$ не обращались все тождественно в нуль, единичное представление должно содержаться либо в произведении $[\Gamma \times \Gamma]_S \times \Gamma'$, либо в $[\Gamma \times \Gamma]_A \times \Gamma'$ (в зависимости от знака $\varepsilon_\theta\varepsilon_V$), а не просто в произведении $(\Gamma \times \Gamma) \times \Gamma'$, как утверждалось в гл. 12, § 6. Это в свою очередь приводит к тому, что представление Γ' должно содержаться либо в $[\Gamma \times \Gamma]_S$, либо в $[\Gamma \times \Gamma]_A$ в зависимости от знака $\varepsilon_\theta\varepsilon_V$.

Проиллюстрируем эти результаты на нескольких примерах. В гл. 13, § 5 мы с помощью теоремы Вигнера — Экарта доказали, что в пределах J -мультиплетта каждый вектор \mathbf{V} пропорционален угловому моменту \mathbf{J}

$$\mathbf{V} = \alpha\mathbf{J}, \quad (15.56)$$

где константа α должна быть вещественной для эрмитовых операторов \mathbf{V} . Так как вектор \mathbf{J} T -нечетен, то таким же должен быть и вектор \mathbf{V} , $\varepsilon_V = -1$. Поскольку оператор \mathbf{V} преобразуется по представлению D^1 группы вращений, то условием неравенства нулю матричных элементов $(JM | V_\beta | JM')$ является наличие D^1 в разложении произведения $D^J \times D^J$, и это условие, конечно, выполняется при $J \neq 0$, как показывает соотношение (13.17). Наша теорема, однако, говорит о большем: если $J =$

полуцелое число, то $\varepsilon_\theta = -1$, $\varepsilon_V \varepsilon_\theta = +1$ и представление D^1 должно содержаться в $[D^J \times D^J]_S$; если J — целое число, то $\varepsilon_\theta = +1$, $\varepsilon_V \varepsilon_\theta = -1$ и D^1 должно содержаться в $[D^J \times D^J]_A$.

Менее тривиальным примером является фиктивный угловой момент, введенный в гл. 14, § 2. Здесь опять теорема Вигнера — Экарта предсказывает, что внутри кубического триплета Γ_4 или Γ_5 матричные элементы компоненты вектора \mathbf{V} определяются с точностью до постоянного множителя, поскольку (табл. 2) векторное представление Γ_4 содержится в прямом произведении $\Gamma_4 \times \Gamma_4$ или $\Gamma_5 \times \Gamma_5$ лишь однажды. Более того, как видно из этой же таблицы, именно антисимметричное произведение $[\Gamma_4 \times \Gamma_4]_A$ или $[\Gamma_5 \times \Gamma_5]_A$ содержит представление Γ_4 , так что произведение $\varepsilon_V \varepsilon_\theta$ должно равняться -1 . Таким образом, только T -нечетные векторы имеют отличные от нуля матричные элементы между состояниями триплета Γ_4 или Γ_5 . Мы предвосхитили этот результат, когда ввели фиктивный угловой момент (обязательно T -нечетный), которому должен быть пропорционален любой вектор, пока мы не выходим за рамки триплетов Γ_4 или Γ_5 .

§ 10. Парамагнитный ион во внешнем электрическом поле

Потенциальную энергию иона в однородном электрическом поле \mathbf{E} можно записать в виде

$$V_E = -(-e) \mathbf{E} \cdot \sum_p \mathbf{r}_p = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_e, \quad (15.57)$$

где $\sum_p \mathbf{r}_p$ означает сумму по положениям электронов иона, а $\mathbf{p}_e = -e \sum_p \mathbf{r}_p$ представляет собой оператор электрического дипольного момента иона.

Изменение энергии, обусловленное возмущением (15.57), можно подразделить на эффекты первого порядка, линейные по \mathbf{E} , и эффекты более высокого порядка, в основном квадратичные по полю, известные как поляризационные эффекты. Квадратичные поляризационные эффекты вызывают изменение энергии, выражаемое обычной формулой теории возмущений второго приближения:

$$\Delta_2 W_E = \sum_n' \frac{\langle O | \mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_e | n \rangle \langle n | \mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_e | O \rangle}{W_0 - W_n}. \quad (15.58)$$

В лабораторных условиях обычными методами можно получить электрические поля E величиной максимум порядка нескольких тысяч вольт на миллиметр, и соответствующие матричные элементы $\langle O | \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{E} | n \rangle$, выраженные в волновых числах,

оказываются порядка 1 см^{-1} , т. е. намного меньше энергетических интервалов $W_n - W_0$. В первом приближении по возмущению (15.57)

$$\Delta_1 W_E = - \mathbf{E} \cdot \langle \mathbf{p}_e \rangle, \quad (15.59)$$

где среднее значение $\langle \mathbf{p}_e \rangle$ вычисляется по основному состоянию или в более общем случае с помощью функций, относящихся к основному уровню, если этот уровень вырожден. Поправка первого приближения (15.59), таким образом, намного превышает величину $\Delta_2 W_E$, вычисляемую по формуле (15.58), если только она не обращается в нуль в соответствии с правилами отбора. Именно эти правила отбора мы и собираемся исследовать с помощью нескольких характерных примеров.

Если окружение и, следовательно, также гамильтониан парамагнитного иона инвариантны относительно инверсии, то основной мультиплет иона обладает определенной четностью, положительной или отрицательной, и в обоих случаях $\langle \mathbf{p}_e \rangle$ обращается в нуль, поскольку \mathbf{p}_e является полярным (т. е. пространственно нечетным) вектором, преобразующимся в вектор $-\mathbf{p}_e$ при инверсии. С другой стороны, если гамильтониан иона *не* инвариантен относительно инверсии, то $\langle \mathbf{p}_e \rangle$ *может* отличаться от нуля.

Если в качестве исходного пункта в нашем описании иона служит свободный ион, находящийся в кристаллическом поле с потенциалом $V(\mathbf{r})$, то отсутствие центра симметрии окружения влечет за собой наличие в $V(\mathbf{r})$ части $V_{\text{нечет}}$, меняющей свой знак при инверсии. Тогда поправка к энергии, линейная по полю \mathbf{E} , появляется во втором приближении в виде перекрестного члена, содержащего $-(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E})$ и $V_{\text{нечет}}$. Используя обозначение компл. сопр. для комплексно сопряженной величины, получаем

$$\Delta_1 W_E = - \sum_n' \frac{\langle O | \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} | n \rangle \langle n | V_{\text{нечет}} | O \rangle + \text{компл. сопр.}}{W_0 - W_n}, \quad (15.60)$$

где состояния $|O\rangle$, $|n\rangle$ и энергии W_0 , W_n относятся к свободному иону. Обычно внутренние электрические поля в кристаллах намного сильнее, чем внешние электрические поля, поэтому матричный элемент $\langle n | V_{\text{нечет}} | O \rangle$ гораздо больше, чем $\langle n | \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} | O \rangle$, и соответственно величина $\Delta_1 W_E$, вычисляемая по формуле (15.60), намного превышает поляризационный член $\Delta_2 W_E$ вида (15.58).

Другой подход заключается в предварительной диагонализации гамильтониана иона, внедренного в кристалл, и последующем вычислении среднего значения

$$\Delta_1 W_E = - \langle O | \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} | O \rangle. \quad (15.61)$$

Состояние $|O\rangle$ в формуле (15.61) является основным состоянием *связанного* иона, содержащим как четные, так и нечетные до-

бавки. Этот подход более удобен, если имеет место ковалентная, а не ионная связь иона с окружением (гл. 20).

Покажем сейчас, что отсутствие центра инверсии является лишь необходимым условием линейного по полю E изменения энергии и что правила отбора, связанные с обращением времени, также могут запретить этот эффект. Первым и очень общим примером является система (например, свободная молекула), гамильтониан которой инвариантен относительно поворотов, но не обязательно инвариантен относительно инверсии. Стационарные состояния системы представляют собой вырожденные мультиплеты, базисными функциями которых служат собственные состояния момента \mathcal{J} . Согласно соотношению (15.56), только T -нечетные векторы обладают отличными от нуля матричными элементами между состояниями одного мультиплета, и среднее значение дипольного момента p_e , T -четного вектора, обращается в нуль (если исключить возможность случайного вырождения).

Вторым примером является окружение, обладающее кубической симметрией без центра инверсии, т. е. инвариантное относительно группы O (но не O_h !). Мы уже показали в § 9 этой главы, что лишь T -нечетные векторы имеют отличные от нуля матричные элементы внутри триплетов Γ_4 или Γ_5 , и это снова препятствует тому, чтобы среднее значение p_e было отлично от нуля. Легко показать, что так же обстоит дело и для ионов с нечетным числом электронов, которые описываются двузначными представлениями Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 . В этом случае ввиду T -четности вектора p произведение $\epsilon_{\nu\epsilon\theta}$, определенное в § 9 данной главы, равно -1 , и поэтому для того, чтобы матричные элементы оператора p_e не равнялись нулю, в одном из антисимметричных произведений $[\Gamma_6 \times \Gamma_6]_A$, $[\Gamma_7 \times \Gamma_7]_A$, $[\Gamma_8 \times \Gamma_8]_A$ должно содержаться векторное представление Γ_4 .

Из табл. 8 видно, однако, что ни одно из этих произведений не содержит Γ_4 , и мы можем констатировать, что в случае кубического окружения электрическое поле не может привести в первом приближении к изменению энергии. Чтобы рассеять возможное недоразумение, подчеркнем еще раз, что это правило отбора обусловлено инвариантностью относительно обращения времени, а не относительно пространственной инверсии. Это недоразумение возникает иногда вследствие того, что кубическое окружение обычно описывают, рисуя куб или октаэдр — фигуры, обладающие центром симметрии, что может создать ошибочное впечатление, будто кубическая симметрия обязательно влечет за собой симметрию относительно инверсии. В качестве контр-примера можно иметь в виду, скажем, куб с изображением левой руки в каждой вершине; такая фигура инвариантна относительно поворотов, но не относительно инверсии.

Рискуя еще больше усилить замешательство, мы покажем, что если окружение иона имеет тетраэдрическую симметрию и потому инвариантно относительно группы несобственных вращений T_d , изоморфной группе O и не обладающей центром инверсии, то внешнее электрическое поле *вызывает* линейное изменение энергии иона. Нужно избежать соблазна связать отсутствие линейного эффекта в случае группы O и наличие его в случае группы T_d , изоморфной с O , с неверным мнением, будто O обладает центром инверсии.

Суть доказательства для группы T_d состоит в следующем. Компоненты полярного вектора, преобразующиеся как функции x, y, z при собственных и несобственных вращениях и которые поэтому осуществляют представление Γ_4 группы O , в случае группы T_d осуществляют представление Γ_5 . Это проверяется следующим образом. В гл. 14, § 1 и 6 мы уже говорили о том, что группы O и T_d изоморфны группе перестановок S_4 ; вращения из группы O приводят к перестановке четырех пространственных диагоналей куба, тогда как несобственные вращения из группы T_d представляют четыре вершины тетраэдра. Рассмотрим, например, перестановку (12): в случае группы O она означает перестановку пространственных диагоналей 1 и 2, т. е. вращение C_2' вокруг одной из шести осей второго порядка, проходящих через центры противоположных ребер; в случае группы T_d она означает отражение в плоскости, проходящей через ребро 34 и середину ребра 12. Легко убедиться в том, что матрица преобразования величин (x, y, z) в результате перестановки (12) имеет след, равный -1 в первом случае и $+1$ — во втором. По табл. 1 характеров (одинаковых для изоморфных элементов групп O и T_d) мы заключаем, что компоненты x, y, z полярного вектора должны осуществлять представление Γ_5 группы T_d , а не Γ_4 .

Из табл. 8 видно, что представление Γ_5 содержится по одному разу в представлениях $[\Gamma_4 \times \Gamma_4]_S$, $[\Gamma_5 \times \Gamma_5]_S$, $[\Gamma_8 \times \Gamma_8]_A$. Поэтому внешнее электрическое поле приводит к линейному расщеплению всех этих мультиплетов. Подобно тому как мы заменяли вектор внутри мультиплетов Γ_4 или Γ_5 фиктивным угловым моментом \tilde{I} , внутри мультиплетов Γ_4, Γ_5 и Γ_8 группы T_d мы можем заменить три компоненты полярного вектора, преобразующиеся по представлению Γ_5 , тремя операторами

$$\tilde{F}_y \tilde{F}_z + \tilde{F}_z \tilde{F}_y, \quad \tilde{F}_z \tilde{F}_x + \tilde{F}_x \tilde{F}_z, \quad \tilde{F}_x \tilde{F}_y + \tilde{F}_y \tilde{F}_x. \quad (15.62)$$

Здесь \tilde{F} — аксиальный (пространственно четный) T -нечетный вектор, компоненты которого преобразуются под действием операторов из группы T_d по представлению Γ_4 (в то время как компоненты полярного вектора преобразуются по Γ_5). Внутри Γ_4 и Γ_5 вектор \tilde{F} совпадает с фиктивным угловым моментом \tilde{I} , вве-

денным в гл. 14, § 2. Внутри Γ_8 , как будет детальнее показано в гл. 18, § 3, матричными элементами $\tilde{\mathcal{F}}$ являются матричные элементы фиктивного углового момента $\tilde{\mathcal{F}} = 3/2$. Расщепление каждого из мультиплетов Γ_4 , Γ_5 , Γ_8 группы T_d электрическим полем \mathbf{E} можно, таким образом, описать спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H}_E = a \{ E_x (\tilde{\mathcal{F}}_y \tilde{\mathcal{F}}_z + \tilde{\mathcal{F}}_z \tilde{\mathcal{F}}_y) + E_y (\tilde{\mathcal{F}}_z \tilde{\mathcal{F}}_x + \tilde{\mathcal{F}}_x \tilde{\mathcal{F}}_z) + E_z (\tilde{\mathcal{F}}_x \tilde{\mathcal{F}}_y + \tilde{\mathcal{F}}_y \tilde{\mathcal{F}}_x) \}. \quad (15.63)$$

Комбинированный эффект электрического и магнитного полей

Наконец, мы исследуем изменение энергии поля, билинейное по компонентам внешнего электрического поля \mathbf{E} и внешнего магнитного поля \mathbf{H} , т. е. изменения « g -тензора».

Ограничимся для простоты триплетами Γ_4 и Γ_5 групп T_d и O . (В случае квартета Γ_8 ситуация сильно усложняется.) Общее выражение оператора, ответственного за такие изменения, имеет вид

$$V_{EH} = \sum_{p,q} H^p E^q \mu'_e{}^p p_e{}^q. \quad (15.64)$$

Здесь H^p , E^q , $\mu'_e{}^p$, $p_e{}^q$ — компоненты векторов \mathbf{H} , \mathbf{E} , μ'_e , p'_e , а векторы μ'_e и p'_e , зависящие от электронных переменных иона, обладают временными и пространственными свойствами магнитного момента μ_e и электрического дипольного момента p_e , а именно μ_e — T -нечетный и пространственно четный вектор, а p_e — T -четный и пространственно нечетный вектор.

Начнем с группы O , когда и μ'_e и p'_e преобразуются по Γ_4 . Оператор V_{EH} является T -нечетным оператором, который преобразуется (табл. 2) по представлению

$$\Gamma_4 \times \Gamma_4 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5. \quad (15.65)$$

Поскольку оператор V_{EH} T -нечетен, то он обладает отличными от нуля матричными элементами внутри триплетов Γ_4 или Γ_5 группы O только в том случае, если хотя бы одно из представлений в правой части равенства (15.65) содержится в антисимметричных произведениях $[\Gamma_4 \times \Gamma_4]_A$ или $[\Gamma_5 \times \Gamma_5]_A$ ($\epsilon_{\nu\epsilon\theta} = -1$). Из табл. 2 видно, что $[\Gamma_4 \times \Gamma_4]_A = [\Gamma_5 \times \Gamma_5]_A = \Gamma_4$. Следовательно, единственной частью оператора V_{EH} , имеющей отличные от нуля матричные элементы внутри как Γ_4 , так и Γ_5 , является часть, содержащая три комбинации билинейных произведений $\mu'_e{}^p p_e{}^q$, которые преобразуются по представлению Γ_4 . Можно показать, что этими тремя комбинациями являются

$$\mu'_e{}^y p_e{}^z - \mu'_e{}^z p_e{}^y, \quad \mu'_e{}^z p_e{}^x - \mu'_e{}^x p_e{}^z, \quad \mu'_e{}^x p_e{}^y - \mu'_e{}^y p_e{}^x. \quad (15.66)$$

Внутри мультиплетов Γ_4 или Γ_5 группы O они пропорциональны соответственно $\tilde{\mathcal{F}}_x$, $\tilde{\mathcal{F}}_y$, $\tilde{\mathcal{F}}_z$, так что оператор V_{EH} в этих случаях

может быть представлен в виде

$$V_{EH} = a \{ (H_y E_z - H_z E_y) \tilde{\mathcal{F}}_x + (H_z E_x - H_x E_z) \tilde{\mathcal{F}}_y + \\ + (H_x E_y - H_y E_x) \tilde{\mathcal{F}}_z \}, \quad (15.67)$$

или в векторных обозначениях

$$V_{EH} = a (\mathbf{H} \times \mathbf{E}) \cdot \tilde{\mathcal{F}}.$$

Из равенства (15.67) видно, что в случае группы O электрическое поле вносит кососимметричный вклад в g -тензор.

Рассмотрим теперь группу тетраэдра T_d : здесь пространственно четный вектор μ'_e преобразуется по Γ_4 , т. е. так же, как и в случае группы O , но полярный вектор ρ'_e преобразуется по Γ_5 , и оператор V_{EH} , определенный формулой (15.64), преобразуется согласно представлению

$$\Gamma_4 \times \Gamma_5 = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5. \quad (15.68)$$

Как и в случае группы O , лишь представление Γ_4 из правой части этого равенства содержится в $[\Gamma_4 \times \Gamma_4]_A$ и $[\Gamma_5 \times \Gamma_5]_A$. Однако три комбинации величин $\mu'_e \rho'_e$, преобразующиеся по представлению Γ_4 группы T_d , которые внутри представлений Γ_4 или Γ_5 можно считать пропорциональными $\tilde{\mathcal{F}}_x$, $\tilde{\mathcal{F}}_y$, $\tilde{\mathcal{F}}_z$, отличаются от выражений (15.66). Теперь они равны

$$\mu'_e{}^y \rho'_e{}^z + \mu'_e{}^z \rho'_e{}^y, \quad \mu'_e{}^z \rho'_e{}^x + \mu'_e{}^x \rho'_e{}^z, \quad \mu'_e{}^x \rho'_e{}^y + \mu'_e{}^y \rho'_e{}^x. \quad (15.69)$$

Следовательно, внутри мультиплетов Γ_4 или Γ_5 группы T_d оператор V_{EH} может быть представлен в виде

$$V_{EH} = a \{ (H_y E_z + H_z E_y) \tilde{\mathcal{F}}_x + (H_z E_x + H_x E_z) \tilde{\mathcal{F}}_y + \\ + (H_x E_y + H_y E_x) \tilde{\mathcal{F}}_z \}, \quad (15.70)$$

и мы видим, что вклад в g -тензор симметричен.

Приведенное обсуждение целиком базировалось на соображениях симметрии, и мы не пытались исследовать истинный физический механизм, ответственный за сдвиги g -тензора в электрическом поле. (В значительной мере оно основано на цикле неопубликованных лекций Ф. Хема, прочитанных в 1967 г. в Генте, в школе НАТО.) Отметим лишь, что выражение вида (15.64) для оператора V_{EH} появляется во втором приближении за счет гамильтонианов электрического и магнитного возмущений, — $(\mu_e \cdot \mathbf{H})$ и — $(\rho_e \cdot \mathbf{E})$, причем оно может отличаться от нуля только в том случае, если система обладает состояниями со смешанной четностью, т. е. не имеет центра инверсии.

Оба рассмотренных выше эффекта — линейное расщепление уровней энергии и линейный сдвиг g -фактора во внешнем электрическом поле — наблюдались на ионах группы железа, внедренных в тетраэдрическую координацию в кремнии [3—5].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fano U., Racah G.*, Irreducible Tensorial Sets, New York, 1958.
2. *Griffith J. S.*, The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge, 1961.
3. *Ludwig G. W., Woodbury H. H.*, Phys. Rev. Lett., 7, 240 (1961).
4. *Ham F. S.*, Phys. Rev. Lett., 7, 242 (1961).
5. *Ludwig G. W., Ham F. S.*, Phys. Rev. Lett., 8, 210 (1962).

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В этой главе мы собрали некоторые математические результаты, полезные для вычисления матричных элементов кристаллического поля и определения волновых функций связанного иона в рамках элементарной теории кристаллического поля. С самого начала нужно ясно осознавать, что эта теория является моделью, которая может быть, а может и не быть адекватным описанием реальной физической ситуации. По-видимому, эта модель вполне приемлема для солей редкоземельных элементов и довольно плохо подходит для некоторых комплексов, содержащих ионы группы железа, но мы не будем пока обсуждать эту сторону вопроса.

§ 1. Кристаллическое поле (или кристаллический потенциал)

После формулировки допущений, описывающих модель, остальное относится к области алгебры. Эти допущения можно сформулировать следующим образом. Пусть \mathcal{H}_0 — гамильтониан свободного иона. Далее предположим, что гамильтониан \mathcal{H} связанного иона имеет вид $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$, где V — электростатическая потенциальная энергия, удовлетворяющая уравнению Лапласа $\Delta V = 0$ и обладающая симметрией окружения иона. Тогда потенциал V можно разложить в ряд по сферическим гармоникам

$$V = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_k^q r^k Y_k^q(\theta, \varphi) = \sum V_k^q, \quad (16.1)$$

причем знаки гармоник определены так, что $Y_k^{q*} = (-1)^q Y_k^{-q}$. Симметрия окружения накладывает на коэффициенты B_k^q некоторые ограничения. Например, при наличии центра инверсии в разложении (16.1) отсутствуют гармоники с нечетными k ; кроме того, вследствие вещественности потенциала необходимо, чтобы выполнялось условие $B_k^q = (-1)^q B_k^{-q*}$.

Предполагается, что потенциал V создается зарядами электронов и ядер атомов и ионов, окружающих рассматриваемый парамагнитный ион. Простейшим методом вычисления этого потенциала служит так называемое приближение точечных зарядов, согласно которому каждый ион заменяется точечным зарядом, равным по величине заряду иона и помещенным в центр иона. Центр одноатомного иона, естественно, располагается на его ядре, но расположение центра, скажем, отрицательного иона типа $(\text{NO}_3)^-$ не столь очевидно.

Трудности возникают сразу, как только делается попытка улучшить это приближение. Если даже учитывать пространственную протяженность зарядов, создающих потенциал V , то все равно остаются большие поляризационные эффекты, которые трудно оценить. Они обусловлены тем, что замкнутые оболочки парамагнитного иона искажаются под действием поля V и вследствие этого создают модифицированный потенциал, который «чувствуют» магнитные электроны незаполненных оболочек и который теперь в отличие от самосогласованного потенциала Хартри для свободного иона не является сферически симметричным. Как бы то ни было, мы исходим из потенциала (16.1) независимо от его происхождения и приступаем к вычислениям, откладывая обсуждение физической стороны вопроса.

Нас интересуют не абсолютные сдвиги уровней энергии, а лишь их расщепления в кристаллическом поле. Поэтому, не теряя общности, можно опустить член с $k = 0$ в разложении (16.1).

Наиболее важным является предположение о том, что электронная конфигурация, определенная в гл. 11, § 4, представляет собой «хорошее квантовое число». Это приводит к следующим заключениям. Волновые функции Ψ , между которыми вычисляются матричные элементы кристаллического потенциала, будут слэтеровскими детерминантами или их линейными комбинациями. Каждый детерминант будет типа $(\chi_1, \dots, \chi_N, \phi_1, \dots, \phi_p)$, где первые N одноэлектронных функций χ_1, \dots, χ_N соответствуют заполненным оболочкам, и если не оговорено противное, они одинаковы во всех слэтеровских детерминантах, появляющихся в разложении состояний Ψ парамагнитного иона. Остальные одноэлектронные волновые функции ϕ_1, \dots, ϕ_p относятся к магнитным электронам незаполненных оболочек, d - или

f -электронам в зависимости от того, какая переходная группа рассматривается; следовательно, это функции типа $|l, m_l, m_s\rangle$, где l равно 2 для d -электронов и 3 для f -электронов. Потенциал V кристаллического поля является суммой одноэлектронных операторов: $V = \sum V_p$, где V_p получается путем замены переменных r, θ, φ в формуле (16.1) координатами r_p, θ_p, φ_p p -го электрона. В соответствии с правилами, указанными в гл. 11, § 6, каждый матричный элемент $(\Psi|V|\Psi')$ является суммой одноэлектронных матричных элементов $(\psi_a|V|\psi_b)$, где ψ_a и ψ_b — волновые функции χ электронов заполненных оболочек и функции φ электронов незаполненных оболочек. Вклад замкнутых оболочек в матричный элемент $(\Psi|V|\Psi')$ имеет вид

$$\sum_{i=1}^N (\chi_i|V|\chi_i)$$

и обращается в нуль, если в разложении (16.1) опущен член с $k=0$. Поэтому мы вообще можем не рассматривать замкнутые оболочки и писать наш слэтеровский детерминант в виде $(\varphi_1, \dots, \varphi_p)$, т. е. строить его только из волновых функций магнитных электронов (не следует забывать, что мы можем делать это только потому, что имеем дело с одноэлектронными операторами типа V ; для двухэлектронных операторов это не совсем верно). Таким образом, одноэлектронный матричный элемент записывается в виде

$$\begin{aligned} \sum_{k,q} \langle l, m_l, m_s | V_k^q | l, m'_l, m'_s \rangle = \\ = \sum_{-k} \langle r^k \rangle \sum_q B_k^q \langle l, m_l | Y_k^q | l, m'_l \rangle \delta(m_s, m'_s), \end{aligned} \quad (16.2)$$

где

$$\langle r^k \rangle = \int_0^\infty |f_l(r)|^2 r^k r^2 dr, \quad (16.3)$$

а $f_l(r)$ — радиальная волновая функция в хартри-фоковском приближении. V_k^q — компонента неприводимого тензора, и матричные элементы его обращаются в нуль, если нарушаются условия

$$k \leq 2l \quad \text{и} \quad m_l = q + m'_l. \quad (16.4)$$

Правило отбора $k \leq 2l$ существенно уменьшает число параметров, необходимых для описания кристаллического потенциала. Кроме того, даже в отсутствие центра симметрии можно опустить члены V_k^q с нечетными k , так как соответствующие матричные элементы равны нулю. (Однако эти члены примешивают возбужденные конфигурации.)

Число членов ряда (16.1) уменьшается также вследствие симметрии окружения. Если окружение обладает или осью симметрии второго порядка, параллельной оси квантования, или плоскостью симметрии, перпендикулярной ей, то остаются только слагаемые с четным индексом q . Если имеется ось третьего порядка, то встречаются только значения q , кратные трем.

Пары членов с противоположными по знаку индексами q в сумме (16.1) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} B_k^{lq} Y_k^{lq} + B_k^{lq^*} Y_k^{lq^*} &= \\ &= \frac{B_k^{lq} + B_k^{lq^*}}{2} (Y_k^{lq} + Y_k^{lq^*}) - \frac{B_k^{lq} - B_k^{lq^*}}{2i} \frac{Y_k^{lq} - Y_k^{lq^*}}{i} = \\ &= f(\theta) \cos(|q|\varphi) + g(\theta) \sin(|q|\varphi). \end{aligned} \quad (16.5)$$

Если имеется плоскость симметрии, проходящая через ось квантования, то мы возьмем ее в качестве плоскости xOz ; тогда член с $\sin(|q|\varphi)$ должен обратиться в нуль, а величина B_k^{lq} является вещественной.

При наличии плоскости симметрии, перпендикулярной оси квантования третьего порядка (симметрия C_{3h}), коэффициенты B_k^{lq} также можно сделать вещественными путем соответствующего выбора плоскости xOz . В случае симметрии C_{3h} отсутствуют члены с $q \neq 0$ при $l = 2$, а при $l = 3$ имеется лишь один член $B_6^6 Y_6^6 + B_6^{-6} Y_6^{-6}$, причем всегда можно добиться обращения в нуль величины $B_6^6 - B_6^{-6}$ путем поворота вокруг оси z .

Такого же рода соображения приводят к аналогичным соотношениям в случае симметрии C_{4h} или D_4 , когда отличны от нуля лишь члены с $|q| = 0$ и $|q| = 4$.

Рассмотрим, наконец, кубический симметричный потенциал. Поскольку потенциал инвариантен относительно всех преобразований кубической группы, то он осуществляет представление Γ_1 этой группы. Из табл. 3 видно, что это представление появляется один раз при $k = 4$ и один раз при $k = 6$. Следовательно, имеется только одна комбинация сферических гармоник четвертого порядка, инвариантная относительно кубической группы, и только одна — шестого порядка.

При $k = 4$ это как раз функция, соответствующая $J = 4$ и представлению Γ_1 в табл. 4, т. е.

$$V_4 = b_4 r^4 \left\{ \sqrt{\frac{14}{24}} Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{24}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right\}. \quad (16.6)$$

При $k = 6$ расчеты по тому же методу дают

$$V_6 = b_6 r^6 \left\{ \frac{2}{\sqrt{32}} Y_6^0 - \sqrt{\frac{14}{32}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right\}. \quad (16.7)$$

Коэффициенты b_4 и b_6 определяются так, чтобы функции V_4/b_4 и V_6/b_6 были нормированы на единицу на единичной сфере.

Читатель заметит, что в формуле (16.6) в скобках стоит знак плюс, тогда как в выражении (16.7) — знак минус; это не случайный факт. В расчетах, в которых встречаются оба выражения, важно сохранить эти знаки, ибо только тогда выражение (16.7) оказывается записанным в тех же осях, что и (16.6). Поворот на угол ϕ вокруг полярной оси умножает сферическую гармонику Y_k^q на $\exp(-iq\phi)$; таким образом, поворот на $\pi/4$ как раз изменяет знаки слагаемых $Y_k^{\pm 4}$ и приводит к выражениям

$$V_4 = b_4 r^4 \left\{ \sqrt{\frac{14}{24}} Y_4^0 - \sqrt{\frac{5}{24}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right\}, \quad (16.6a)$$

$$V_6 = b_6 r^6 \left\{ \frac{2}{\sqrt{32}} Y_6^0 + \sqrt{\frac{14}{32}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right\}. \quad (16.7a)$$

Эти формулы справедливы наравне с (16.6) и (16.7), но не следует брать одну функцию V_4 или V_6 из них, а другую — из формул (16.6), (16.7).

Приведенные соотношения позволяют выразить кубический потенциал через сферические гармоники, полярной осью которых является ось четвертого порядка куба. Иногда удобно записывать потенциал в виде комбинации сферических гармоник, полярной осью которых является одна из осей третьего порядка (пространственная диагональ куба). Тогда соответствующие выражения для V_4 и V_6 при прежних значениях b_4 и b_6 имеют вид

$$V_4 = -b_4 r^4 \left\{ \sqrt{\frac{7}{27}} Y_4^0 + \sqrt{\frac{10}{27}} (Y_4^3 - Y_4^{-3}) \right\}, \quad (16.8)$$

$$V_6 = +b_6 r^6 \frac{\sqrt{2}}{18} \left\{ 8Y_6^0 + \sqrt{\frac{70}{3}} (Y_6^3 - Y_6^{-3}) + \sqrt{\frac{77}{3}} (Y_6^6 + Y_6^{-6}) \right\}. \quad (16.9)$$

Отметим, что вращение системы координат на угол ϕ вокруг оси третьего порядка умножает каждую сферическую гармонику Y_k^q на $\exp(-iq\phi)$, так что поворот на угол π изменяет знаки коэффициентов при $Y_k^{\pm 3}$, но не при $Y_k^{\pm 6}$.

Хотя разложение кристаллического потенциала типа (16.1) является более естественным, в литературе обычно было принято разлагать его по однородным полиномам степени k , каждый из которых представляет собой определенную комбинацию сферических гармоник, не обращая особого внимания на нормировку этих полиномов. Если симметрия такова, что коэффициенты B_k^q в разложении (16.1) вещественны, то это новое раз-

ложение выглядит следующим образом:

$$V = \sum_{k, q > 0} A_k^q P_k^q(x, y, z), \quad (16.10)$$

где P_k^q — ненормированные однородные полиномы, пропорциональные $r^k (Y_k^q + Y_k^{q*})$, которые не следует, однако, путать с полиномами Лежандра, обозначаемыми сходным образом. В табл. 15 в конце книги перечислены полиномы, наиболее часто встречающиеся в литературе, а также указана связь между коэффициентами A_k^q в выражении (16.10) и B_k^q в (16.1).

В случае кубической симметрии вводятся полиномы

$$P_4 = P_4^0 + 5P_4^4 = 20 \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right), \quad (16.11)$$

$$P_6 = P_6^0 - 21P_6^4 = -14 \cdot 16 \left\{ x^6 + y^6 + z^6 + \frac{15}{4} (x^4 y^2 + y^4 x^2 + x^4 z^2 + z^4 x^2 + y^4 z^2 + z^4 y^2) - \frac{15}{14} r^6 \right\}, \quad (16.12)$$

и кубический потенциал записывается в виде

$$V \text{ (кубический)} = A_4 P_4 + A_6 P_6, \quad (16.13)$$

где коэффициенты A_4 и A_6 связаны с коэффициентами b_4 и b_6 выражений (16.6) и (16.7) соотношениями

$$\begin{aligned} A_4 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{3}{16} \sqrt{\frac{7}{6}} b_4, \\ A_6 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{13}}{64} b_6. \end{aligned} \quad (16.14)$$

В приближении точечных зарядов коэффициенты A_4 и A_6 можно вычислить путем разложения величины $\sum_i |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^{-1}$, где векторы \mathbf{R}_i определяют положение зарядов, создающих потенциал. Электростатическая энергия электрона с зарядом $-e$ в поле шести зарядов $-Ze$, расположенных в вершинах правильного октаэдра, дается формулами (16.11) — (16.14), причем

$$\begin{aligned} A_4 \text{ (октаэдр)} &= \frac{7}{16} \frac{Ze^2}{R^5}, \\ A_6 \text{ (октаэдр)} &= \frac{3}{64} \frac{Ze^2}{R^7}. \end{aligned} \quad (16.15)$$

Здесь R — расстояние каждого заряда $-Ze$ от центра октаэдра.

Если имеется восемь зарядов, расположенных в вершинах куба, то

$$\begin{aligned} A_4 \text{ (куб)} &= -\frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5}, \\ A_6 \text{ (куб)} &= \frac{1}{9} \frac{Ze^2}{R^7}, \end{aligned} \quad (16.16)$$

где R опять означает расстояние каждого заряда $-Ze$ от центра куба.

Для правильного тетраэдра, вершинами которого служат четыре из восьми вершин куба, четная часть потенциала равна половине потенциала куба, так что

$$A_{4,6} \text{ (тетраэдр)} = \frac{1}{2} A_{4,6} \text{ (куб)}. \quad (16.17)$$

Поскольку тетраэдр в отличие от куба или октаэдра не обладает центром инверсии, то потенциал его включает еще члены нечетной степени, соответствующие сферическим гармоникам Y_k^q с нечетными k . Матричные элементы их между состояниями электронов с данным значением l равны нулю [см. замечания, следующие за соотношениями (16.4)].

Более детальные оценки этих разложений можно найти в работе Хатчингса [1].

§ 2. Эквивалентные операторы

Получив разложения (16.1) или (16.10) для потенциала кристаллического поля, мы оказываемся перед проблемой вычисления матричных элементов $(\Psi|V|\Psi')$. Прямолинейный подход заключался бы в разложении функций Ψ и Ψ' по слэтеровским детерминантам, что позволило бы свести матричный элемент $(\Psi|V|\Psi')$ к сумме одноэлектронных матричных элементов типа $(l, m_l|V|l, m'_l)\delta(m_s, m'_s)$.

Гораздо предпочтительнее выразить функции Ψ и Ψ' через собственные состояния операторов L, S, M_L, M_S или L, S, J, M_J и применить теорему Вигнера—Эккарта, как указывалось в гл. 13, § 5. L, S, M_L, M_S -представление удобно в случае промежуточных кристаллических полей (группа железа), а J, M_J -представление — в случае слабых кристаллических полей (группа редкоземельных элементов).

Для вычисления матричных элементов между состояниями с данными L или J типа

$$(L, M_L|V|L, M'_L) \text{ или } (J, M_J|V|J, M'_J)$$

наилучшим методом является использование эквивалентных операторов, упомянутых в гл. 13, § 5. Из компонент L_x, L_y, L_z вектора \mathbf{L} или J_x, J_y, J_z вектора \mathbf{J} составляются тензорные операторы O_k^q , обладающие теми же свойствами преобразования, что и полиномы P_k^q , определенные в табл. 15. Таким образом, в пределах каждой совокупности функций с данным L мы можем написать равенство

$$\langle L, M_L | \sum_i P_k^q(\mathbf{r}_i) | L, M'_L \rangle = a_k \langle r^k \rangle \langle L, M_L | O_k^q(\mathbf{L}) | L, M'_L \rangle, \quad (16.18)$$

где суммирование \sum_i проводится по всем электронам.

При использовании $|J, M_J\rangle$ -представления L всюду следует заменить на J . Значение константы a_k зависит от структуры рассматриваемого уровня L или J и в каждом случае должно определяться непосредственным расчетом. Широко распространен неудачный обычай использовать обозначения α, β, γ вместо a_2, a_4, a_6 , и мы будем писать $\langle l \| \alpha \| l \rangle, \langle L \| \alpha \| L \rangle, \langle J \| \alpha \| J \rangle$ и т. д., чтобы было ясно, имеем ли мы дело с одиночными электронами или L - или J -представлениями.

Построение полиномов O_k^q нетривиально, поскольку различные компоненты J_x, J_y, J_z не коммутируют друг с другом. Поэтому, если в полиноме P_k^q встречается выражение $x^\lambda y^\mu z^\nu$, в полиноме O_k^q оно заменяется не на $J_x^\lambda J_y^\mu J_z^\nu$, а на симметризованное произведение, т. е. на среднее от всевозможных произведений, в которых J_x, J_y, J_z встречаются соответственно λ, μ, ν раз. Это среднее можно затем упростить, используя правила коммутации операторов J_x, J_y, J_z . В табл. 16. (в конце книги) приведен перечень полиномов O_k^q , причем мы использовали обозначение $\{A, B\}_S = \frac{1}{2}(AB + BA)$. Отличные от нуля матричные элементы этих операторов O_k^q приведены в табл. 17 для значений J в пределах от $1/2$ до $15/2$ и от 0 до 8.

Чтобы показать, как вычисляются коэффициенты α, β и γ , рассмотрим сначала один электрон с орбитальным моментом l ; искомые параметры в этом случае можно записать как $\langle l \| \alpha \| l \rangle$ и т. д. Возьмем в качестве примера оператор P_4^0 . Среднее значение его в состоянии $l, m_l = l$ можно найти путем простого вычисления

$$\langle l, l | P_4^0 | l, l \rangle = \langle r^4 \rangle \frac{2l+1}{4\pi} \int (Y_l^l)^2 \left(\frac{P_4^0}{r^4} \right) d\Omega = \langle r^4 \rangle \frac{12l(l-1)}{(2l+3)(2l+5)}. \quad (16.19)$$

С другой стороны, значение $\langle l, l | O_4^0 | l, l \rangle$ в соответствии с табл. 16, если положить там $J_z = J = l$, оказывается равным

$$\langle l, l | O_4^0 | l, l \rangle = 2l(2l-1)(l-1)(2l-3), \quad (16.20)$$

причем отсюда видно, что матричный элемент оператора O_4^0 обращается в нуль, когда квантовые числа меньше 2. Учитывая, что $\langle l, l | P_4^0 | l, l \rangle = \langle r^4 \rangle \langle l \| \beta \| l \rangle \langle l, l | O_4^0 | l, l \rangle$, мы имеем, таким образом,

$$\langle l \| \beta \| l \rangle = \frac{6}{(2l-1)(2l-3)(2l+3)(2l+5)}. \quad (16.21)$$

Аналогично можно вычислить коэффициенты α , γ ; результаты этих вычислений приведены в табл. 18 (в конце книги), где указаны также численные значения коэффициентов для p -, d - и f -электронов ($l = 1, 2, 3$).

Чтобы сделать следующий шаг, мы должны описать структуру спектральных термов (L, S) и мультиплетов (L, S, J) основных уровней свободных ионов переходных групп; начнем с ионов группы железа, перечисленных в табл. 19.

Из этой таблицы видно, что значения L и S , определяемые правилом Хунда, симметричны относительно центра $3d$ -оболочки, а значения α и β (при $l = 2$ коэффициент γ отсутствует) антисимметричны. Это следствие общего правила, которое мы сейчас выведем.

Рассмотрим две взаимно дополняющие конфигурации \mathcal{E} и \mathcal{E}' , содержащие соответственно x и $2(2l+1) - x$ электронов вне замкнутых оболочек. Можно установить взаимно однозначное соответствие между функциями Ψ конфигурации \mathcal{E} и функциями Ψ' конфигурации \mathcal{E}' , такое, что

$$\begin{aligned} \langle \Psi | L_z | \Psi \rangle &= \langle \Psi' | L_z | \Psi' \rangle, \\ \langle \Psi | S_z | \Psi \rangle &= \langle \Psi' | S_z | \Psi' \rangle. \end{aligned} \quad (16.22)$$

В общем случае, если задан тензорный оператор $\mathcal{T}_k = \sum_i \mathcal{T}_k(l_i, s_i)$ с $k > 0$, то

$$\langle \Psi | \mathcal{T}_k | \Psi \rangle = \pm \langle \Psi' | \mathcal{T}_k | \Psi' \rangle, \quad (16.23)$$

где знак плюс относится к T -нечетному, а знак минус к T -четному (т. е. к нечетному или четному относительно изменения знаков всех l_i и s_i) оператору \mathcal{T}_k .

Между функциями Ψ и Ψ' имеется следующее соответствие. С каждым детерминантом конфигурации \mathcal{E} , $\Phi = (m_l^1, m_s^1, \dots, m_l^x, m_s^x)$ будем связывать детерминант конфигурации \mathcal{E}'

$$\Phi' = (-m_l^1, -m_s^1, \dots, -m_l^{2(2l+1)-x}, -m_s^{2(2l+1)-x}),$$

где m_l^1, m_s^1, \dots , и т. д. — одноэлектронные состояния, *не занятые* в Φ . Далее формула (16.23) доказывается следующим образом.

Введем еще слэтеровский детерминант

$$\Phi'' = (m_l'^1, m_s'^1, \dots, m_l'^{2(2l+1)-x}, m_s'^{2(2l+1)-x}),$$

являющийся (без учета возможных фазовых множителей) результатом обращения во времени функции Φ' . Сумма $(\Phi | \mathcal{T}_k | \Phi) + (\Phi'' | \mathcal{T}_k | \Phi'')$ равна нулю, поскольку, согласно правилам вычисления диагональных матричных элементов на слэтеровских детерминантах (гл. 11, § 6), эта сумма является следом одноэлектронных тензорных операторов по замкнутой оболочке

$$\sum_{\substack{m_l, m_s \\ \text{замкнутая} \\ \text{оболочка}}} (m_l, m_s | \mathcal{T}_k | m_l, m_s).$$

Следовательно, $(\Phi | \mathcal{T}_k | \Phi) = -(\Phi'' | \mathcal{T}_k | \Phi'') = \mp (\Phi' | \mathcal{T}_k | \Phi')$, где отрицательный знак относится к T -четным операторам. Иногда говорят, что конфигурация \mathcal{E}' составлена из дырок. Согласно соотношениям (16.22) и (16.23), дырки нужно рассматривать как положительные заряды в случае T -четных операторов типа кристаллического потенциала или спин-орбитального взаимодействия, но как отрицательные заряды в случае взаимодействия с внешним магнитным полем или полем ядерного магнитного момента.

Вследствие этого порядок расположения по энергии различных термов (L, S) свободного иона, определяемый электростатическим отталкиванием между частицами, электронами или дырками, одинаков для \mathcal{E} и \mathcal{E}' (мы фактически не доказали этого, поскольку наши соображения относились только к одноэлектронным операторам, но оказывается, что это верно). С другой стороны, константа λ спин-орбитального взаимодействия $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ и константы α, β обладают противоположными знаками в конфигурациях \mathcal{E} и \mathcal{E}' , и порядок подуровней при расщеплении терма (L, S) обращен.

Теперь мы обобщим наши расчеты коэффициентов $\langle l | \alpha | l \rangle, \langle l | \beta | l \rangle$ так, чтобы найти соответствующие коэффициенты для терма (L, S) , и рассмотрим сначала коэффициент $\langle L | \alpha | L \rangle$, явное выражение которого можно получить сравнительно просто. По существу мы стремимся заменить оператор

$$\langle l | \alpha | l \rangle \sum \{3l_z^2 - l(l+1)\},$$

где суммирование проводится по всем электронам, на оператор

$$\langle L | \alpha | L \rangle \{3L_z^2 - L(L+1)\}.$$

Чтобы найти значение $\langle L | \alpha | L \rangle$, рассмотрим терм (L, S) конфигурации из r электронов с орбитальными моментами l , подчиняющийся правилу Хунда, так что состояние с $L_z = L, S_z = S$

определяется только одним слэтеровским детерминантом. Предположим сначала, что оболочка заполнена не более чем наполовину, так что $r \leq 2l + 1$ и $r = 2S$. Согласно правилу Хунда,

$$L = l + (l - 1) + \dots + (l - r + 1) = \frac{1}{2}r(2l - r + 1) = \\ = S(2l + 1 - 2S), \quad (16.24)$$

$$\sum \{3l_z^2 - l(l + 1)\} = 3\{l^2 + (l - 1) + \dots + (l - r + 1)^2\} - \\ - 2Sl(l + 1) = S(2l + 1 - r)(2l + 1 - 2r) = L(2l + 1 - 4S),$$

тогда как $\{3L_z^2 - L(L + 1)\}_{L_z=L} = L(2L - 1)$. Следовательно, имея в виду, что знак коэффициента $\langle L\|\alpha\|L \rangle$ при переходе к заполненным более чем наполовину оболочкам изменяется на обратный, мы получаем формулу

$$\langle L\|\alpha\|L \rangle = \pm \frac{(2l + 1 - 4S)}{2L - 1} \langle l\|\alpha\|l \rangle = \mp \frac{2(2l + 1 - 4S)}{(2l - 1)(2l + 3)(2L - 1)}, \quad (16.25)$$

где верхний знак относится к оболочкам, заполненным менее чем наполовину, а нижний — к оболочкам, заполненным более чем наполовину.

Аналогичные методы используются для нахождения значений $\langle L\|\beta\|L \rangle$ и $\langle L\|\gamma\|L \rangle$, но в этих случаях часто столь же просто провести расчет численно для каждого иона, как и использовать общую формулу. В качестве примера вычислим значение β для термина 4F конфигурации $3d^3$. Состояние с $L = 3$, $L_z = 3$, $S = 3/2$, $S_z = 3/2$ представляет собой именно слэтеровский детерминант $|\xi\rangle = (2^+, 1^+, 0^+)$, для которого

$$\langle l\|\beta\|l \rangle \{ \langle 2, 2 | O_4^0(1) | 2, 2 \rangle + \langle 2, 1 | O_4^0(1) | 2, 1 \rangle + \langle 2, 0 | O_4^0(1) | 2, 0 \rangle \} = \\ = \langle L\|\beta\|L \rangle \langle 3, 3 | O_4^0(L) | 3, 3 \rangle,$$

и поэтому, пользуясь табл. 17 и 18, получаем для рассматриваемого иона

$$\langle L\|\beta\|L \rangle = \frac{1}{5} \langle l\|\beta\|l \rangle = \frac{2}{315}.$$

Численные значения коэффициентов $\langle L\|\alpha\|L \rangle$ и $\langle L\|\beta\|L \rangle$ для основных состояний ионов группы железа, а также общие формулы для них приведены в табл. 19.

Переходим теперь к ионам редкоземельной группы, различные термы которых вместе со значениями констант α , β , γ приведены в табл. 20. Вычисление этих констант является более сложной задачей, чем для группы железа, так как мы не только связываем моменты l и s отдельных электронов в общие моменты L и S , но и складываем затем L и S в полный момент J .

Проблема, однако, значительно упрощается для второй половины группы редкоземельных элементов, где основной мультиплет обладает не только максимальными значениями S и L , но и максимальным значением $J = L + S$. Поэтому состояние с $J_z = J$ описывается одним слэтеровским детерминантом, и мы можем воспользоваться тем же методом, что и в случае группы железа: сначала мы вычисляем α , β и γ для отдельного f -электрона так же, как и раньше (результаты выписаны в табл. 18), и получаем, например, что

$$\langle I \| \alpha \| I \rangle = -\frac{2}{45}.$$

Рассмотрим затем, скажем, ион $\text{Tm}^{3+}(4f^{12}, {}^3H_6)$. Состояние с $J = 6$, $J_z = 6$, или $|6, 6\rangle$, является также состоянием с $L = L_z = 5$, $S = S_z = 1$ и поэтому описывается одним слэтеровским детерминантом для дырок (3^+ , 2^+). Следовательно,

$$\begin{aligned} \langle J \| \alpha \| J \rangle (4f^{12}, {}^3H_6) \langle 6, 6 | O_2^0(\mathbf{J}) | 6, 6 \rangle &= \\ &= -\langle J \| \alpha \| J \rangle (4f^2, {}^3H_6) \langle 6, 6 | O_2^0(\mathbf{J}) | 6, 6 \rangle = \\ &= -\langle I \| \alpha \| I \rangle \{ \langle 3, 3 | O_2^0(\mathbf{I}) | 3, 3 \rangle + \langle 3, 2 | O_2^0(\mathbf{I}) | 3, 2 \rangle \}, \quad (16.26) \end{aligned}$$

и, пользуясь табл. 17, получаем для мультиплета ($4f^{12}, {}^3H_6$)

$$\langle J \| \alpha \| J \rangle = \frac{1}{99}.$$

С первой половиной оболочки дело обстоит сложнее, поскольку для основного мультиплета (J, L, S) величина J равна не $L + S$, а $|L - S|$, и ни одно из состояний этого мультиплета не выражается с помощью только одного слэтеровского детерминанта. Однако можно разложить любое состояние этого мультиплета по собственным состояниям $|L, M_L\rangle$ и $|S, M_S\rangle$, используя коэффициенты Клебша — Гордана:

$$|L, S, J, M_J\rangle = \sum_{M_L + M_S = M_J} \langle L, M_L; S, M_S | L, S; J, M_J \rangle |L, M_L\rangle |S, M_S\rangle. \quad (16.27)$$

Допустим, что мы вычисляем константу $\langle J \| \alpha \| J \rangle$. Найдем сначала среднее значение величины $\sum_i P_2^0(\mathbf{r}_i)$ в состоянии (16.27).

В состоянии $|L, S, J, M_J\rangle$ оно равно

$$\langle J \| \alpha \| J \rangle \langle J, M_J | O_2^0(\mathbf{J}) | J, M_J \rangle,$$

а в состоянии $|L, M_L\rangle |S, M_S\rangle$

$$\langle L \| \alpha \| L \rangle \langle L, M_L | O_2^0(\mathbf{L}) | L, M_L \rangle.$$

Тогда из равенства (16.27) вытекает, что

$$\begin{aligned} \langle J \| \alpha \| J \rangle \langle J, M_J | O_2^0(\mathbf{J}) | J, M_J \rangle = \\ = \langle L \| \alpha \| L \rangle \sum_{M_L + M_S = M_J} |\langle L, M_L; S, M_S | L, S; J, M_J \rangle|^2 \times \\ \times \langle L, M_L | O_2^0(\mathbf{L}) | L, M_L \rangle, \quad (16.28) \end{aligned}$$

где коэффициент $\langle L \| \alpha \| L \rangle$ можно вычислить так же, как и в случае группы железа.

В действительности, как мы говорили в гл. 13, § 5 при сложении угловых моментов, метод эквивалентных операторов является перефразировкой фундаментальной формулы (13.38), которая выражает теорему Вигнера — Экарта, а табл. 17 матричных элементов операторов O_k^q — не что иное, как таблицы коэффициентов Клебша — Гордана с точностью до нормировочных констант. Табулированные нами величины $\langle J \| \alpha \| J \rangle$, $\langle J \| \beta \| J \rangle$, $\langle J \| \gamma \| J \rangle$ пропорциональны диагональным значениям приведенных матричных элементов в формуле (13.38),

$$\frac{1}{\sqrt{2J+1}} (J \| T_k \| J).$$

Аналогичным образом $\langle L \| \alpha \| L \rangle$, $\langle L \| \beta \| L \rangle$, $\langle L \| \gamma \| L \rangle$ пропорциональны приведенным матричным элементам $(1/\sqrt{2L+1}) (L \| T_k \| L)$, и можно получить в окончательном виде соотношение между ними с помощью $6j$ -символов Рака.

В самом деле, переход от величин $(L \| T_k \| L)$ к $(J \| T_k \| J)$ включает в себя две схемы векторного сложения: с одной стороны,

$$\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}, \quad \mathbf{J} + \mathbf{k} = \mathbf{J},$$

а с другой,

$$\mathbf{L} + \mathbf{k} = \mathbf{L}, \quad \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J},$$

что в соответствии со свойствами $6j$ -символов, описанными в гл. 13, § 5, приводит к формуле

$$(J \| T_k \| J) = (-1)^{L+S+J+k} (2J+1) \begin{pmatrix} J & k & J \\ L & S & L \end{pmatrix} (SL \| T_k \| SL). \quad (16.29)$$

Это позволяет нам переписать формулу (16.28) в окончательном виде

$$\begin{aligned} (J \| \alpha, \beta, \gamma \| J) = (L, S \| \alpha, \beta, \gamma \| L, S) (-1)^{L+S+J+k} \times \\ \times (2J+1) \sqrt{\frac{(2L+k+1)!(2J-k)!}{(2J+k+1)!(2L-k)!}} \begin{pmatrix} J & k & J \\ L & S & L \end{pmatrix}. \quad (16.30) \end{aligned}$$

§ 3. Недиагональные матричные элементы кристаллического поля

В приближении промежуточного кристаллического поля предполагается, что величина его мала по сравнению с интервалом между двумя термами (L, S) и (L', S) , между которыми поле имеет матричные элементы. Для случая группы железа было проведено несколько вычислений с учетом недиагональных вкладов кристаллического поля. Более важной является обусловленная кристаллическим полем связь между двумя мультиплетами (L, S, J) и (L, S, J') в группе редкоземельных элементов. Метод эквивалентных операторов в этом случае становится неадекватным, и приходится возвращаться к формуле Вигнера — Экарта (13.38). Одно из преимуществ этого более общего подхода заключается в том, что вычисление приведенного недиагонального матричного элемента $(J \| T_k \| J')$, если известна величина $(L, S \| T_k \| L, S)$ или $(L, S \| T_k \| L', S)$, не сложнее, чем вычисление диагональных элементов $(J \| T_k \| J)$, пропорциональных $(J \| \alpha, \beta, \gamma \| J)$.

Формула (16.29) обобщается следующим образом:

$$(J \| T_k \| J') = (-1)^{L+S+J'+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ L' & S & L \end{pmatrix} \times \\ \times (SL \| T_k \| SL'). \quad (16.31)$$

Эта формула совместно с основной формулой (13.38) позволяет полностью рассчитать все матричные элементы

$$\langle L, S, J, M_J | T_k^q | L, S, J', M_J' \rangle, \quad (16.32)$$

если вычислены константы $(SL \| T_k \| SL)$.

Несколько неудачно получилось так, что в пионерской работе Стивенса [2] не использовался более рациональный формализм Рака, кульминацией которого являются мощные формулы (13.38) и (16.31). Однако на языке Стивенса изложено такое множество печатных работ по парамагнитному резонансу, что попытка перевести их на язык Рака привела бы скорее к потерям, чем к выигрышу. Поэтому даже для недиагональных элементов мы сохраним нормировку (или отсутствие нормировки) Стивенса и приведем следующие формулы, полезные в теории магнитного резонанса для редкоземельных ионов:

$$\langle J+1, J_z | \sum_i P_2^0(\mathbf{r}_i) | J, J_z \rangle = \langle r^2 \rangle \langle J+1 \| \alpha \| J \rangle J_z \sqrt{(J+1)^2 - J_z^2}, \quad (16.33)$$

$$\langle J+1, J_z | \sum_i P_4^0(\mathbf{r}_i) | J, J_z \rangle = \\ = \langle r^4 \rangle \langle J+1 \| \beta \| J \rangle J_z (7J_z^2 - 3J^2 - 6J + 2) \sqrt{(J+1)^2 - J_z^2}, \quad (16.34)$$

$$\langle J+1, J_z | \sum_i P_6^0(\mathbf{r}_i) | J, J_z \rangle = \langle r^6 \rangle \langle J+1 \| \gamma \| J \rangle \times \\ \times J_z \{ 33J_z^4 - 5J_z^2(6J^2 + 12J - 15) + 5J^4 + 20J^3 - 5J^2 - 50J + 12 \}, \quad (16.35)$$

$$\langle J+1, J_z \pm 6 | \sum_i P_6^6(\mathbf{r}_i) | J, J_z \rangle = \\ = \pm \frac{\langle r^6 \rangle}{14} \langle J+1 \| \gamma \| J \rangle \sqrt{\frac{(J \pm J_z + 7)!(J \mp J_z)!}{(J \mp J_z - 5)!(J \pm J_z)!}}. \quad (16.36)$$

Коэффициенты $\langle J+1 \| \alpha \| J \rangle$, $\langle J+1 \| \beta \| J \rangle$, $\langle J+1 \| \gamma \| J \rangle$ для редкоземельных ионов перечислены в табл. 20 в конце книги.

§ 4. Электронные зеемановские взаимодействия

Продолжая перечень электронных взаимодействий, рассмотрим теперь эквивалентные операторы для электронного зеемановского взаимодействия. Оператор магнитного момента равен $\mu = -\beta(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$, и в пределах совокупности состояний (J, L, S) можно записать

$$\mathbf{L} + 2\mathbf{S} = \langle J \| \Lambda \| J \rangle \mathbf{J}, \quad (16.37)$$

где $\langle J \| \Lambda \| J \rangle$ представляет собой как раз множитель Ланде. В принятом нами приближении $g_s = 2$ он определяется соотношением (11.126), а его численные значения для основных состояний редкоземельных ионов приведены в табл. 20.

Кроме того, имеются недиагональные элементы $\langle JM | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | J'M' \rangle$. Полезно заметить здесь, что матричные элементы вектора $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ диагональны по \mathbf{J} , т. е. они равны нулю, если берутся между состояниями, в которых $J \neq J'$. Следовательно,

$$\langle JM | \mathbf{S} | J'M' \rangle = -\langle JM | \mathbf{L} | J'M' \rangle = \langle JM | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | J'M' \rangle, \quad (16.38)$$

и эти матричные элементы обращаются в нуль, за исключением случая, когда $|J - J'| = 1$. Нужные нам матричные элементы таковы:

$$\langle J+1, J_z | L_z + 2S_z | J, J_z \rangle = \langle J+1 \| \Lambda \| J \rangle \{ (J+1)^2 - J_z^2 \}^{1/2}, \quad (16.39)$$

$$\langle J+1, J_z \pm 1 | L_x + 2S_x | J, J_z \rangle = \\ = \mp \langle J+1 \| \Lambda \| J \rangle \frac{1}{2} \{ (J \pm J_z + 1)(J \pm J_z + 2) \}^{1/2}, \quad (16.40)$$

где приведенный матричный элемент определяется формулой

$$\langle J+1 \| \Lambda \| J \rangle = \\ = \left\{ \frac{(J+L+S+2)(-J+S+L)(J+S-L+1)(L+J-S+1)}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \right\}^{1/2}, \quad (16.41)$$

а численные значения его приведены в табл. 20,

§ 5. Электронные спин-спиновые взаимодействия

Помимо магнитного взаимодействия между электронами и внешним магнитным полем, существуют также спин-спиновые взаимодействия между электронами, которые могут давать вклад в тонкую структуру резонансной линии.

Как показал Брейт [3], магнитное взаимодействие между двумя электронами можно записать в виде

$$\mathcal{H}_{SS} = 4\beta^2 \left\{ \frac{\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5} \right\} - \frac{32\pi\beta^2}{3} (\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2) \delta(\mathbf{r}_{12}). \quad (16.42)$$

Последнее слагаемое в этом выражении инвариантно относительно поворотов как спиновых, так и пространственных координат. Поэтому оно коммутирует с \mathbf{L}^2 и \mathbf{S}^2 и в пределах терма (L, S) ведет себя как аддитивная константа. Эта константа равна нулю в случае терма, удовлетворяющего правилу Хунда, поскольку такой терм полностью симметричен относительно спиновых координат и полностью антисимметричен относительно орбитальных координат. Первое слагаемое в (16.42) из тех же соображений, которые приводят к соотношению (17.45) (гл. 17, § 4), можно переписать в пределах терма (L, S) в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{SS} &= -\rho \sum_{p, q} \left\{ \frac{1}{2} (L_p L_q + L_q L_p) - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{pq} \right\} S_p S_q = \\ &= -\rho \left\{ (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - \frac{1}{3} L(L+1) S(S+1) \right\}. \quad (16.43) \end{aligned}$$

Константу ρ можно оценить с помощью обычных методов эквивалентных операторов. Для терма (L, S), подчиняющегося правилу Хунда и относящегося к d -электронам, величина ρ дается формулой [4]

$$\rho = \frac{-4}{7(2L-1)} \left\{ \left(\frac{5}{S} - 4 \right) p + \frac{1}{7} \left(62 - \frac{100}{S} \right) q \right\}^2 \beta^2, \quad (16.44)$$

где

$$\begin{aligned} p &= \int_0^\infty \frac{1}{r} R^2(r) dr \int_0^r r'^2 R^2(r') dr', \\ q &= \int_0^\infty \frac{1}{r^3} R^2(r) dr \int_0^r r'^4 R^2(r') dr', \end{aligned}$$

а $R(r)$ — радиальная волновая функция d -электронов. Для свободных ионов величину ρ можно оценить по отклонению от правила интервалов Ланде, что приводит к значению ρ порядка $0,5 \text{ см}^{-1}$ для группы железа [4], но, как отметил Трис [5], сюда включены поправки второго приближения за счет

спин-орбитального взаимодействия. Последующие вычисления Ватсона и Блума [6] привели к несколько меньшим значениям ρ , приведенным в табл. 7.6 (т. 1) для ионов $3d$ -группы. Трудно сказать, какое именно значение следует использовать при интерпретации экспериментов по парамагнитному резонансу. При наличии взаимодействия типа W_{SS} в него должны быть включены вклады от всевозможных источников, в том числе поправки второго приближения за счет спин-орбитального взаимодействия. Последнее, однако, может быть не таким, как для свободного иона, поскольку само спин-орбитальное взаимодействие видоизменяется под влиянием связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hutchings M. T.*, Solid State Phys., **16**, 227 (1964).
2. *Stevens K. W. H.*, Proc. Phys. Soc., **65**, 209 (1952).
3. *Breit G.*, Phys. Rev., **34**, 553 (1929).
4. *Pryce M. H. L.*, Phys. Rev., **80**, 1107 (1950).
5. *Trees R. E.*, Phys. Rev., **82**, 683 (1951).
6. *Watson R. E., Blume M.*, Phys. Rev., **139**, A1209 (1965).

СВЕРХТОНҚАЯ СТРУКТУРА

Сверхтонкая структура линий парамагнитного резонанса была открыта Пенроузом [1]. Она обусловлена связью электронов с электрическими и магнитными моментами ядра. В этой главе мы установим вид взаимодействий, описывающих такую связь. Начнем с наиболее простых электростатических взаимодействий, хотя практически они и менее важны.

§ 1. Электростатические сверхтонкие взаимодействия

При вычислении уровней энергии атомов обычно полагают для простоты, что ядро с зарядом Ze является точечным. Изменения атомных уровней при учете конечных размеров ядра чрезвычайно малы и в случае отличных от нуля ядерных спинов нагляднее всего проявляются в снятии вырождения атомных уровней, связанного с различными ориентациями ядерного спина. Гамильтониан, ответственный за такое расщепление, можно определить, исходя из принципа соответствия. Если рассматривать ядро и электронное облако как два классических распределения заряда с плотностями $\rho_n(\mathbf{r}_n)$ и $\rho_e(\mathbf{r}_e)$, то энергия их электростатического взаимодействия равна

$$W_E = \iint \frac{\rho_e(\mathbf{r}_e) \rho_n(\mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_n}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|}, \quad (17.1)$$

и можно разложить это выражение в ряд, используя классическую формулу

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} C_k^q(\theta_n, \varphi_n) C_k^{q*}(\theta_e, \varphi_e), \quad (17.2)$$

где функции $C_k^q(\theta, \varphi)$ представляют собой нормированные сферические гармоники $C_k^q(\theta, \varphi) = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_k^q(\theta, \varphi)$, а символы $r_<$ и $r_>$ означают соответственно меньшее и большее из двух чисел r_e и r_n . Если пренебречь небольшим проникновением электрона внутрь ядра, то можно считать, что $r_e > r_n$, и записать энергию W_E в виде

$$W_E = \sum_{k, q} A_k^q B_k^{q*}, \quad (17.3)$$

где

$$A_k^q = \int \rho_n(r_n) r_n^k C_k^q(\theta_n, \varphi_n) dr_n, \quad (17.4)$$

$$B_k^q = \int \rho_e(r_e) r_e^{-(k+1)} C_k^q(\theta_e, \varphi_e) dr_e.$$

Если состояние ядра описывается волновой функцией $\Psi_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_A)$ от координат A нуклонов этого ядра, то плотность заряда ядра можно представить как среднее значение оператора плотности заряда в точке r_n .

$$\rho_n(r_n) = \left(\Psi_n \left| \sum_{i=1}^A e_i \delta(r_n - \mathbf{R}_i) \right| \Psi_n \right), \quad (17.5)$$

где e_i равняется e для протона и нулю для нейтрона. Согласно формулам (17.4) и (17.5), величина A_k^q может быть представлена как среднее значение $A_k^q = \langle \mathcal{A}_k^q \rangle$, причем ядерный оператор \mathcal{A}_k^q определяется выражением

$$\mathcal{A}_k^q = \sum_i e_i R_i^k C_k^q(\Theta_i, \Phi_i), \quad (17.6)$$

где R_i, Θ_i, Φ_i — полярные координаты нуклонов. Точно так же величина B_k^q является средним значением электронного оператора \mathcal{B}_k^q

$$\mathcal{B}_k^q = -e \sum_{i=1}^N r_i^{-(k+1)} C_k^q(\theta_i, \varphi_i), \quad (17.7)$$

где r_i, θ_i, φ_i — координаты электронов, а знак минус обусловлен отрицательным зарядом электрона ($-e$). Таким образом, энергия электростатического взаимодействия является средним значением гамильтониана

$$\mathcal{H}_E = \sum_{k, q} \mathcal{A}_k^q \mathcal{B}_k^{q*}. \quad (17.8)$$

Как явствует из определений (17.6) и (17.7), операторы \mathcal{A}_k^q и \mathcal{B}_k^q представляют собой тензорные операторы порядка k . Тензорный оператор \mathcal{A}_k , имеющий $2k+1$ компонент \mathcal{A}_k^q , на-

зывается ядерным мультипольным моментом порядка k . Хотя для расчета расщепления атомных уровней энергии достаточно знать среднее значение $A_k^q = \langle \mathcal{A}_k^q \rangle$ ядерного мультипольного оператора в стационарном состоянии ядра, этот оператор обладает и недиагональными матричными элементами между ядерными состояниями с различной энергией. Исследование этих матричных элементов, описывающих переходы между указанными состояниями с γ -излучением, выходит за рамки настоящей книги.

Если допустить, что стационарные состояния ядер обладают вполне определенной четностью (по-видимому, это твердо установлено экспериментально), то диагональные матричные элементы $A_k^q = \langle \mathcal{A}_k^q \rangle$ с нечетными k должны обращаться в нуль. В частности, ядра не должны обладать постоянными электрическими дипольными моментами ($k = 1$), что согласуется с опытом. Инвариантность по отношению к обращению времени (см. обсуждение в гл. 15, § 10) также запрещает существование ядерных электрических дипольных моментов. Конечно, недиагональные матричные элементы таких моментов между ядерными состояниями с различной четностью могут отличаться от нуля. Дальнейшую информацию о значениях матричных элементов ядерных мультипольных операторов можно получить, исходя из тензорного характера этих операторов и основываясь на теореме Вигнера — Экарта. Согласно этой теореме, величина $A_k^q = \langle \mathcal{A}_k^q \rangle$ в случае ядра со спином I может отличаться от нуля лишь при $k \leq 2I$. Таким образом, ядра со спином $I \geq 1$ могут обладать квадрупольными моментами, ядра со спином $I \geq 2$ могут иметь моменты четвертого порядка и т. д. Член с $k = 0$ в электростатическом взаимодействии электрона с ядром, очевидно, соответствует взаимодействию с точечным зарядом Ze . Поскольку радиус ядра R намного меньше электронного радиуса a , последовательные члены выражения W_E , определяемые соотношениями (17.3) и (17.4), быстро убывают, грубо говоря, как $(R/a)^k$. Этим и объясняется малое число экспериментальных данных об электростатических взаимодействиях при $k > 2$.

В дальнейшем мы будем рассматривать только квадрупольные взаимодействия. Компоненты оператора ядерного квадрупольного момента можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_2^0 &= \frac{1}{2} \sum_i e_i (3z_i^2 - r_i^2), \\ \mathcal{A}_2^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{2}} \sum_i e_i z_i (x_i \pm iy_i), \\ \mathcal{A}_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{3}{8}} \sum_i e_i (x_i \pm iy_i)^2. \end{aligned} \quad (17.9)$$

Согласно теореме Вигнера — Экарта, если спин ядра равен I , то оператор \mathcal{A}_2^q обладает теми же матричными элементами между $(2I + 1)$ подсостояниями с $I_z = m$, что и эрмитов тензорный оператор Q_2^q , составленный из компонент вектора I ,

$$\begin{aligned} Q_2^0 &= \langle I \| \alpha \| I \rangle \left(\frac{1}{2} \right) \{ 3I_z^2 - I(I + 1) \}, \\ Q_2^{\pm 1} &= \mp \langle I \| \alpha \| I \rangle \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z), \\ Q_2^{\pm 2} &= \langle I \| \alpha \| I \rangle \sqrt{\frac{3}{8}} I_{\pm}^2. \end{aligned}$$

Константа $\langle I \| \alpha \| I \rangle$ определяется, например, из условия равенства средних значений Q_2^0 и \mathcal{A}_2^0 в состоянии с $I_z = I$, обозначаемом $|II\rangle$. Обычно принято обозначать символом eQ величину .

$$eQ = \langle II | \sum_{i=1}^A e_i (3z_i^2 - r_i^2) | II \rangle.$$

Тогда, используя равенства

$$\begin{aligned} eQ &= 2 \langle II | Q_2^0 | II \rangle = 2 \langle II | \mathcal{A}_2^0 | II \rangle = \\ &= \langle I \| \alpha \| I \rangle \langle II | 3I_z^2 - I(I + 1) | II \rangle, \end{aligned}$$

мы находим, что $\langle I \| \alpha \| I \rangle = eQ / [I(2I - 1)]$ и, следовательно,

$$\begin{aligned} Q_2^0 &= \frac{eQ}{I(2I - 1)} \frac{1}{2} \{ 3I_z^2 - I(I + 1) \}, \\ Q_2^{\pm 1} &= \mp \frac{eQ}{I(2I - 1)} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z), \\ Q_2^{\pm 2} &= \frac{eQ}{I(2I - 1)} \sqrt{\frac{3}{8}} (I_{\pm})^2. \end{aligned} \quad (17.10)$$

Компоненты \mathcal{B}_2^q электронного тензора (17.7) можно переписать в форме, аналогичной записи \mathcal{A}_2^q в соотношениях (17.9), т. е.

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_2^0 &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{e_i (3z_i^2 - r_i^2)}{r_i^5}, \\ \mathcal{B}_2^{\pm 1} &= \pm \sqrt{\frac{3}{2}} \sum_{i=1}^N \frac{e_i z_i (x_i \pm iy_i)}{r_i^5}, \\ \mathcal{B}_2^{\pm 2} &= -\sqrt{\frac{3}{8}} \sum_{i=1}^N \frac{e_i (x_i \pm iy_i)^2}{r_i^5}, \end{aligned} \quad (17.11)$$

где суммирование проводится по всем электронам. Электронные операторы можно заменить эквивалентными операторами (как описано в предыдущей главе), используя вектор орбитального момента каждого электрона. После суммирования по всем электронам это приводит к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2^0 &= -e \sum_i \langle l \| \alpha \| l \rangle \langle r_q^{-3} \rangle_i \frac{1}{2} \{3I_z^2 - l(l+1)\}, \\ \mathcal{H}_2^{\pm 1} &= \pm e \sum_i \langle l \| \alpha \| l \rangle \langle r_q^{-3} \rangle_i \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z), \quad (17.12) \\ \mathcal{H}_2^{\pm 2} &= -e \sum_i \langle l \| \alpha \| l \rangle \langle r_q^{-3} \rangle_i \sqrt{\frac{3}{8}} I_{\pm}^2. \end{aligned}$$

Для терма в схеме LS -связи суммы можно заменить операторами, составленными из компонент полного орбитального момента, точно так же, как и в случае кристаллического поля. Это делается просто, если значения величины $\langle r_q^{-3} \rangle$ одинаковы для всех рассматриваемых электронов, но даже если это не так, то можно показать, что в нерелятивистском пределе требуется лишь одна константа квадрупольного взаимодействия [2]. Поэтому мы можем записать соотношения

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2^0 &\equiv -e \langle r_q^{-3} \rangle \langle L \| \alpha \| L \rangle \frac{1}{2} \{3L_z^2 - L(L+1)\}, \\ \mathcal{H}_2^{\pm 1} &\equiv \pm e \langle r_q^{-3} \rangle \langle L \| \alpha \| L \rangle \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} (L_z L_{\pm} + L_{\pm} L_z), \quad (17.13) \\ \mathcal{H}_2^{\pm 2} &\equiv -e \langle r_q^{-3} \rangle \langle L \| \alpha \| L \rangle \sqrt{\frac{3}{8}} (L_{\pm})^2, \end{aligned}$$

где $\langle r_q^{-3} \rangle$ — среднее значение обратного куба расстояния между электроном и ядром, причем усреднение производится с помощью электронных волновых функций.

Таким образом, гамильтониан электрического квадрупольного взаимодействия для атома или иона в схеме LS -связи выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{e^2 Q \langle r_q^{-3} \rangle}{I(2I-1)} \langle L \| \alpha \| L \rangle \times \\ &\quad \times \left[\frac{1}{4} \{3L_z^2 - L(L+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \right. \\ &\quad + \frac{3}{8} \{(L_z L_+ + L_+ L_z)(I_z I_- + I_- I_z) + (L_z L_- + L_- L_z)(I_z I_+ + I_+ I_z)\} + \\ &\quad \left. + \frac{3}{8} (L_+^2 I_-^2 + L_-^2 I_+^2) \right]. \quad (17.14) \end{aligned}$$

Значения параметра $\langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle$ для основных термов ионов группы железа перечислены в табл. 19. Выражение через компоненты операторов угловых моментов в том виде, в котором оно записано в квадратных скобках в формуле (17.14), обычно наиболее полезно при расчетах слабо связанных ионов $3d$ -группы; оно эквивалентно более употребительному выражению

$$\frac{1}{2} \left\{ 3 (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})^2 + \frac{3}{2} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) - L(L+1)I(I+1) \right\}, \quad (17.15)$$

при этом в обозначениях Абрагама и Прайса [3]

$$-\langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle = +\eta_L. \quad (17.16)$$

В случае когда моменты L и S складываются в полный момент J , мы можем получить аналогичные формулы для квадрупольного взаимодействия, в которых L всюду заменяется на J , а $\langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle$ на $\langle J \parallel \alpha \parallel J \rangle$. Такое представление полезно при рассмотрении ионов редкоземельной группы, и оно аналогично используемому при измерениях на атомных пучках, причем константа B определяется соотношением

$$B = -J(2J-1)e^2Q \langle r_q^{-3} \rangle \langle J \parallel \alpha \parallel J \rangle. \quad (17.17)$$

Можно, разумеется, сохранить обозначения, подобные обозначениям Абрагама и Прайса, если ввести символ η_J , такой, что [ср. с (17.16)]

$$-\langle J \parallel \alpha \parallel J \rangle = +\eta_J. \quad (17.18)$$

Для состояния с $J = L + S$, являющегося основным состоянием ионов второй половины редкоземельной группы, мы имеем простое соотношение

$$\frac{\langle J \parallel \alpha \parallel J \rangle}{\langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle} = \frac{\eta_J}{\eta_L} = \frac{\langle LL \mid 3L_z^2 - L(L+1) \mid LL \rangle}{\langle JJ \mid 3J_z^2 - J(J+1) \mid JJ \rangle} = \frac{L(2L-1)}{J(2J-1)}. \quad (17.19)$$

Для всех остальных значений J , согласно соотношению (16.30), находим

$$\eta_J = \eta_L (-1)^{L+S+J} (2J+1) \left\{ \frac{(2L+3)!(2J-2)!}{(2J+3)!(2L-2)!} \right\}^{1/2} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ L & S & L \end{pmatrix}. \quad (17.20)$$

Мы отложим пока обсуждение влияния ядерной электрической квадрупольной связи на спектр парамагнитного резонанса в веществе. Заметим, однако, что электронные операторы типа (17.11) T -четны, и поэтому их средние значения в двух сопряженных по времени состояниях крамерсова дублета одинаковы и в отношении парамагнитного резонанса ведут себя как константы. При кубической симметрии встречаются группы состояний с более чем двукратным вырождением, и поскольку при та-

кой симметрии часто оказывается удобной симметричная декартова форма квадрупольного оператора, мы сделаем здесь несколько замечаний относительно пространственной симметрии оператора в связи с приведением выражения (17.14) к указанной форме.

Электронные и ядерные тензорные компоненты [равенства (17.11) и (17.9)] точно так же, как и орбитальные волновые функции d -электрона с $l = 2$, содержат два типа членов, один из которых преобразуется согласно представлению Γ_3 , т. е. как $(3z^2 - r^2)$, $(x^2 - y^2)$, а другой — согласно Γ_5 , т. е. как xy , yz , zx . Поскольку оператор электрического квадрупольного взаимодействия как целое не должен меняться при одновременных поворотах (принадлежащих кубической группе) и электронных, и ядерных переменных, принадлежащих кубической группе, то ядерные компоненты, обладающие симметрией Γ_5 , могут умножаться только на электронные компоненты с той же симметрией, а ядерные Γ_3 -компоненты — на электронные Γ_3 -компоненты.

Можно убедиться в том, что эта особенность сохраняется при следующих преобразованиях составляющих ядерного электрического квадрупольного оператора в простую декартову форму и обратно:

$$\begin{aligned} \frac{m}{6} [\{3L_x^2 - L(L+1)\} \{3I_x^2 - I(I+1)\} + \\ + \{3L_y^2 - L(L+1)\} \{3I_y^2 - I(I+1)\} + \\ + \{3L_z^2 - L(L+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\}] = \\ = \frac{m}{4} \{3L_z^2 - L(L+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \\ + \frac{3m}{4} (L_x^2 - L_y^2)(I_x^2 - I_y^2) = \end{aligned} \quad (17.21)$$

$$\begin{aligned} = \frac{m}{4} \{3L_z^2 - L(L+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \\ + \frac{3m}{16} (L_+^2 + L_-^2)(I_+^2 + I_-^2) \end{aligned} \quad (17.22)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{3n}{4} [(L_x L_y + L_y L_x)(I_x I_y + I_y I_x) + (L_y L_z + L_z L_y)(I_y I_z + I_z I_y) + \\ + (L_z L_x + L_x L_z)(I_z I_x + I_x I_z)] = \\ = \frac{3n}{8} [(L_+ L_z + L_z L_+) (I_- I_z + I_z I_-) + (L_- L_z + L_z L_-) (I_+ I_z + I_z I_+)] - \\ - \frac{3n}{16} (L_+^2 - L_-^2)(I_+^2 - I_-^2). \end{aligned} \quad (17.23)$$

Эти выражения содержат произведения $L_+^2 I_+^2$, $L_-^2 I_-^2$, которые отсутствуют в соотношении (17.14). Однако если положить $m = n = 1$ и сложить (17.22) и (17.23), то такие произведения обращаются в нуль, а отношения остальных произведений друг к другу оказываются такими же, как и в (17.14). Таким образом, мы имеем следующую симметричную декартову форму, эквивалентную выражению (17.14):

$$\begin{aligned}
 & -\frac{e^2 Q \langle r_q^{-3} \rangle}{I(2I-1)} \langle L \| \alpha \| L \rangle \left[\frac{1}{6} \{3L_x^2 - L(L+1)\} \{3I_x^2 - I(I+1)\} + \right. \\
 & \quad + \frac{1}{6} \{3L_y^2 - L(L+1)\} \{3I_y^2 - I(I+1)\} + \\
 & \quad + \frac{1}{6} \{3L_z^2 - L(L+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \\
 & \quad + \frac{3}{4} (L_x L_y + L_y L_x) (I_x I_y + I_y I_x) + \frac{3}{4} (L_y L_z + L_z L_y) (I_y I_z + I_z I_y) + \\
 & \quad \left. + \frac{3}{4} (L_z L_x + L_x L_z) (I_z I_x + I_x I_z) \right]. \quad (17.24)
 \end{aligned}$$

Это выражение справедливо для свободного атома или иона, обладающего полной вращательной симметрией (которая устанавливает некоторое соотношение между коэффициентами m и n), но при кубической симметрии коэффициенты m и n в эквивалентном операторе, в котором компоненты L заменены компонентами эффективного спина S , не обязательно равны (гл. 18, § 4).

В экспериментах по электронному парамагнитному резонансу мы встречаемся с трудностью, которая имеет место также и для свободных ионов, в вопросе о том, какое значение величины $\langle r_q^{-3} \rangle$ следует использовать. Часто допускается, что она имеет то же значение, что и параметр $\langle r^{-3} \rangle$, появляющийся в теории магнитной сверхтонкой структуры, и ее можно определить из последней, если независимо известно значение ядерного магнитного момента. Однако искажение электронных облаков внутренних замкнутых оболочек вызывает значительное изменение градиента электрического поля на ядре, создаваемого магнитными электронами, в противовес аналогичному магнитному эффекту («диамагнитное экранирование»), который чрезвычайно мал и которым обычно можно пренебречь по сравнению с другими эффектами, приводящими к неопределенности значения $\langle r^{-3} \rangle$, особенно в твердых телах. Мы можем формально описать эффект такого искажения, записывая параметр $\langle r_q^{-3} \rangle$ в виде $\langle r_q^{-3} \rangle = (1 - R_q) \langle r^{-3} \rangle$, причем вклады в R_q от различных замкнутых оболочек могут быть как положительными (экранирование), так и отрицательными (антиэкранирование).

До сих пор мы имели дело в основном с градиентом «внутреннего» электрического поля, обусловленным асимметричным распределением заряда электронов магнитного иона. Кроме того, может иметься и градиент «внешнего» электрического поля, которое создается ионами лигандов и самой решеткой. Если парамагнитный ион помещается в той точке решетки, которая обладает локальной кубической симметрией, то градиент «внешнего» электрического поля обращается в нуль; в противном случае он связан с членами второго порядка V_2^q кристаллического потенциала (16.1). Эта связь, однако, непроста, поскольку эффекты экранирования для магнитных электронов и для ядер по величине могут быть совершенно разными и отличаться от эффекта, обсуждавшегося выше. Градиент внешнего электрического поля для ядра умножается на $(1 - \gamma_\infty)$, где γ_∞ , согласно оценкам, есть большая отрицательная величина, значение которой в некоторых случаях достигает -100 . Мы не можем просто воспользоваться этим фактором для умножения значений V_2^q , полученных эмпирически путем сравнения с электронными спектрами, поскольку в них уже учтены всевозможные эффекты экранирования для магнитных электронов. Тем не менее очевидно, что большое значение $|\gamma_\infty|$ существенно усиливает градиент внешнего электрического поля на ядре, делает его в некоторых случаях сопоставимым с градиентом внутреннего электрического поля и почти определенно большим в случае ионов в S -состоянии, таких, как ион Mn^{2+} с конфигурацией $3d^5$ в некубической координации. В общем виде на основе известной работы Штернхаймера вопрос об экранировании и антиэкранировании обсуждается Ватсоном и Фрименом [4], в работе которых можно найти дальнейшие ссылки, а также кратко в § 7 этой главы.

§ 2. Магнитные сверхтонкие взаимодействия

Логично было бы развивать теорию магнитных взаимодействий между электроном и ядром, следуя тем же путем, что и в случае обсуждения электростатических взаимодействий, т. е. приписывая электронам и ядру плотности электрического тока (вместо плотностей заряда в предыдущем параграфе) и вычисляя их взаимодействие согласно законам классического электромагнетизма. Таким образом, можно было бы определить магнитные мультипольные операторы для ядра, которые, как и электрические, оказались бы тензорными операторами целого порядка k .

Поскольку свойства четности электрического поля (полярный вектор) и магнитного поля (аксиальный вектор)

противоположны, то, разумеется, запрещены постоянные магнитные мультиполи с четными, а не с нечетными значениями k , если допустить, что ядерные энергетические состояния обладают вполне определенной четностью. Первым не обращающимся в нуль ядерным магнитным мультиполем является поэтому магнитный диполь, следующим — магнитный октуполь и т. д. Здесь опять то обстоятельство, что магнитное поле является T -нечетным вектором, приводит к тому же самому заключению вследствие инвариантности относительно обращения времени.

Хотя существование магнитных октуполей может быть установлено с помощью метода атомных пучков, они никогда не наблюдались посредством магнитного резонанса в веществе. Кроме того, описание магнитных свойств ядра как системы токов является более сложным и на нынешнем уровне наших знаний гораздо менее удовлетворительным, чем описание электростатических свойств ядра как системы зарядов. Поэтому мы удовлетворимся описанием магнитных свойств ядра как магнитного диполя $\mu_I = \gamma_n \hbar \mathbf{I}$ (см., однако, § 7 этой главы). Причиной коллинеарности магнитного диполя с вектором спина \mathbf{I} опять является то, что в пределах совокупности подсостояний заданного ядерного состояния со спином \mathbf{I} все тензорные операторы с данными k (в нашем случае векторы) обладают одними и теми же матричными элементами. Невероятно большие магнитные поля, порядка 10^{16} Э или выше, должны были бы действовать на ядро, чтобы его магнитная энергия $-\mu_I \cdot \mathbf{H}$ стала сравнимой с интервалом между двумя различными ядерными энергетическими состояниями и приближение $\mu_I = \gamma_n \hbar \mathbf{I}$ оказалось несправедливым.

Взаимодействие ядерного диполя μ_I с электронной оболочкой мало даже по сравнению с интервалами между атомными уровнями энергии (не говоря уже о ядерных) и может рассматриваться методами теории возмущений.

Для изучения поведения электрона в магнитном поле \mathbf{H} импульс \mathbf{p} в его гамильтониане заменяется на $\mathbf{p} + (e/c)\mathbf{A}$, где \mathbf{A} — магнитный векторный потенциал, определяемый соотношениями

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{A} = \mathbf{H}.$$

Согласно классической электромагнитной теории, магнитный диполь μ создает в точке, связанной с ним вектором \mathbf{r} , магнитное поле, описываемое векторным потенциалом

$$\mathbf{A} = \frac{\mu \times \mathbf{r}}{r^3} = \operatorname{rot} \frac{\mu}{r}. \quad (17.25)$$

Вблизи диполя векторный потенциал \mathbf{A} обладает особенностью типа r^{-2} , а поле $\mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$ — особенностью типа r^{-3} , так что сле-

дует соблюдать известную осторожность при вычислении взаимодействия его с электроном. В нерелятивистском приближении Паули гамильтониан электрона при наличии потенциала \mathbf{A} равен

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + g_s \beta (\mathbf{s} \cdot \text{rot } \mathbf{A}), \quad (17.26)$$

где β — магнетон Бора, а \mathbf{s} — электронный спин. В первом приближении теории возмущений в равенстве (17.26) следует сохранить только члены, линейные по \mathbf{A} :

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + g_s \beta (\mathbf{s} \cdot \text{rot } \mathbf{A}). \quad (17.26a)$$

Используя равенство (17.25), можно записать это выражение в виде

$$\mathcal{H}_1 = 2\beta \frac{(\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\mu})}{r^3} + g_s \beta \left(\mathbf{s} \cdot \text{rot rot } \frac{\boldsymbol{\mu}}{r} \right), \quad (17.27)$$

где $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ — орбитальный момент электрона.

Зависящая от спина часть гамильтониана (17.27) равна

$$\mathcal{H}_1^s = g_s \beta \mathbf{s} \cdot \left\{ \nabla \times \left(\nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}}{r} \right) \right\} = g_s \beta \{ (\mathbf{s} \cdot \nabla) (\boldsymbol{\mu} \cdot \nabla) - (\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}) \nabla^2 \} \frac{1}{r}, \quad (17.28)$$

и по причинам, которые вскоре станут ясными, мы перепишем ее в виде

$$\mathcal{H}_1^s = g_s \beta \left\{ (\mathbf{s} \cdot \nabla) (\boldsymbol{\mu} \cdot \nabla) - \frac{1}{3} (\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}) \nabla^2 \right\} \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{2\beta}{3} g_s (\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}) \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right). \quad (17.29)$$

Магнитное взаимодействие ядерного момента со спином электрона $W_m^s = (\Psi_e | \mathcal{H}_1^s | \Psi_e)$ получается путем умножения гамильтониана (17.29) на плотность электронов $\rho = \Psi_e^* \Psi_e$ и интегрирования по электронным координатам. При $r \neq 0$ выражение (17.29) для \mathcal{H}_1^s является регулярной функцией, первое слагаемое которой равно $g_s \beta \{ 3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})/r^5 - (\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu})/r^3 \}$, т. е. обычному диполь-дипольному взаимодействию, а второе слагаемое обращается в нуль согласно уравнению Лапласа. Когда же r стремится к нулю, мы замечаем, что первый член \mathcal{H}_1^s гамильтониана (17.29) ведет себя при поворотах системы координат как сферическая гармоника второго порядка. Следовательно, если Ψ_e разлагается в ряд по сферическим гармоникам, $\Psi_e = \sum_l a_l \Psi_l$, то ненулевые вклады в $(\Psi_e | \mathcal{H}_1^s | \Psi_e)$ будут давать лишь такие члены $(\Psi_l | \mathcal{H}_1^s | \Psi_{l'})$, у которых $l + l' \geq 2$. Известно, что волновая функция Ψ_l вблизи начала координат ведет себя

как r^l , так что в матричном элементе

$$(\Psi_l | \mathcal{H}_1^{s'} | \Psi_{l'}) = \int \Psi_l^* \mathcal{H}_1^{s'} \Psi_{l'} r^2 dr d\Omega$$

подынтегральная функция меняется как $r^{l+l'+2-3}$, и соответствующий интеграл всегда конечен, поскольку $l+l' \geq 2$. Согласно теории кулоновского потенциала, второй член в (17.29) равен $(8g_s/3)\pi\beta(\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu})\delta(\mathbf{r})$, и после интегрирования он приводит к величине

$$\frac{8g_s}{3} \pi\beta(\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}) |\Psi_e(0)|^2,$$

конечной в случае s -электронов и равной нулю в остальных случаях. Поэтому гамильтониан магнитного взаимодействия электрона с ядром может быть строго записан в виде (мы полагаем $g_s = 2$)

$$\mathcal{H}_1 = 2\beta\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \left\{ \frac{1}{r^3} - \frac{\mathbf{s}}{r^3} + 3 \frac{\mathbf{r}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^5} + \frac{8}{3} \pi \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \right\}. \quad (17.30)$$

Если ядро окружено несколькими электронами, то гамильтониан взаимодействия является суммой вкладов отдельных электронов. Хотя выражение (17.30) было получено с целью вычисления его среднего значения $(\Psi_e | \mathcal{H}_1 | \Psi_e)$, очевидно, что оно приводит также к правильным значениям недиагональных матричных элементов $(\Psi_e | \mathcal{H}_1 | \Phi_e)$ между, скажем, основным состоянием и возбужденным состоянием электронной системы. Мы воспользуемся этим при расчете некоторых эффектов второго порядка по \mathcal{H}_1 .

Вектор, заключенный в фигурных скобках в равенстве (17.30), можно обозначить символом \mathbf{N} , так что гамильтониан \mathcal{H}_1 запишется в виде

$$\mathcal{H}_1 = 2\beta\gamma_n \hbar \langle r^{-3} \rangle (\mathbf{N} \cdot \mathbf{I}). \quad (17.31)$$

Это эквивалентно взаимодействию

$$- \gamma_n \hbar (\mathbf{H}_e \cdot \mathbf{I}),$$

где

$$\mathbf{H}_e = -2\beta \langle r^{-3} \rangle \mathbf{N} \quad (17.32)$$

представляет собой магнитное поле, создаваемое электроном на ядре.

§ 3. Другой способ вывода гамильтониана магнитного сверхтонкого взаимодействия

В нашем выводе гамильтониана (17.30) имеется слабое место, а именно утверждение о том, что первый член равенства (17.29), $g_s\beta\{(\mathbf{s} \cdot \nabla)(\boldsymbol{\mu} \cdot \nabla) - \frac{1}{3}(\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu})\nabla^2\}(1/r)$, обращается в нуль

в случае s -электрона, тогда как второй член, $-(2g_s\beta/3)(\mathbf{s} \times \boldsymbol{\mu})\nabla^2(1/r)$, — нет. Это утверждение основано на том, что интегрирование по углам выполняется до интегрирования по расстоянию. Если бы нам пришлось изменить порядок интегрирования, то мы получили бы расходящийся результат. Вывод, основанный на релятивистском уравнении Дирака, лишен этого недостатка.

При наличии магнитного поля уравнение Дирака записывается в виде

$$\left\{ c\boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + \beta mc^2 - eV \right\} \Psi = (W + mc^2) \Psi. \quad (17.33)$$

В этом уравнении символом $\boldsymbol{\alpha}$ обозначены три четырехрядные матрицы Дирака $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$; β означает четвертую матрицу Дирака (не смешивать с магнетонном Бора!); W — кинетическая энергия электрона, Ψ — четырехкомпонентный спинор, представляющий собой в теории Дирака электронную волновую функцию.

Спинор Ψ можно записать в виде $\begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$, где φ и χ — два двухкомпонентных спинора, которые обычно называют большой и малой компонентами дираковской волновой функции. Если пренебречь величиной $e\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}$, являющейся малым возмущением, то, как известно, структура матриц α_i и β позволяет переписать уравнение (17.33) в виде

$$\begin{aligned} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\chi &= (W + eV)\varphi, \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\varphi &= (W + 2mc^2 + eV)\chi, \end{aligned} \quad (17.34)$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ — набор трех матриц Паули. Пренебрегая величиной $W + eV$ по сравнению с $2mc^2$, получаем

$$\chi \approx \frac{1}{2mc} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \varphi. \quad (17.35)$$

Мы можем рассматривать взаимодействие $e(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A})$ с магнитным полем как возмущение и приступить к вычислению его среднего значения

$$\begin{aligned} \langle \Psi | e(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}) | \Psi \rangle &= \langle \varphi | e(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}) | \chi \rangle + \langle \chi | e(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}) | \varphi \rangle \approx \\ &\approx \frac{e}{2mc} \langle \varphi | (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}) | \varphi \rangle. \end{aligned} \quad (17.36)$$

Пользуясь соотношениями коммутации для компонент $\boldsymbol{\sigma}$, находим, что выражение (17.36) может быть записано в виде

$$\frac{e}{2mc} \langle \varphi | (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{p} + \mathbf{p} \times \mathbf{A}) | \varphi \rangle, \quad (17.37)$$

а согласно соотношению $\mathbf{p} = (\hbar/i)\nabla$, получаем, что

$$i(\mathbf{A} \times \mathbf{p} + \mathbf{p} \times \mathbf{A}) = \hbar \operatorname{rot} \mathbf{A}$$

и, следовательно,

$$\langle \Psi | e(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}) | \Psi \rangle = \langle \Phi | \frac{e}{2mc} \{(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})\} + \beta \boldsymbol{\sigma} \cdot \text{rot } \mathbf{A} | \Phi \rangle, \quad (17.38)$$

что в точности совпадает с исходным пунктом [равенство (17.26а)] приведенного выше нерелятивистского вывода при условии, что $g_s = 2$.

Усреднение $\langle \Phi | | \Phi \rangle$ соответствует интегрированию по орбитальным и спиновым переменным. В приближении Паули $|\Phi\rangle$ является произведением шредингеровской орбитальной волновой функции Ψ_e на спиновую функцию (или суммой таких произведений). Опуская интегрирование по спиновым переменным, представим вторую часть (17.37) в виде спинового оператора

$$i \frac{\beta}{\hbar} \boldsymbol{\sigma} \cdot \langle \Psi_e | \mathbf{A} \times \mathbf{p} + \mathbf{p} \times \mathbf{A} | \Psi_e \rangle, \quad (17.39)$$

что можно выразить, используя самосопряженность оператора ρ через плотность $\rho = \Psi_e^* \Psi_e$, т. е.

$$\beta \boldsymbol{\sigma} \cdot \int (\nabla \rho \times \mathbf{A}) d\tau = \beta \int \text{rot} \{(\rho \boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{A}\} d\tau. \quad (17.40)$$

Если приписать электрону плотность спинового тока

$$\mathbf{j}_s = \beta \text{rot} (\rho \boldsymbol{\sigma}), \quad (17.41)$$

то можно записать оператор (17.40) в следующей форме:

$$\int (\mathbf{j}_s \cdot \mathbf{A}) d\tau. \quad (17.42)$$

Выражение (17.40) эквивалентно исходной формуле (17.38), но обладает тем преимуществом, что, если заменить вектор \mathbf{A} на $\text{rot}(\boldsymbol{\mu}/r)$, интеграл оказывается абсолютно сходящимся; подинтегральная функция обладает особенностью типа $1/r^2$, а не $1/r^3$, и в случае s -электрона это однозначно приводит к последнему члену гамильтониана (17.30).

§ 4. Эквивалентные операторы, описывающие магнитную сверхтонкую структуру

Диполь-дипольное взаимодействие $\{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) - r^2(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s})\}/r^5$ является произведением двух тензоров второго ранга и может быть переписано в виде

$$\sum_{i, k} \left\{ I_i S_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) \right\} (3x_j x_k - r^2 \delta_{jk}) r^{-5}. \quad (17.43)$$

С помощью выкладок, аналогичных использованным в § 1 этой главы при выводе ядерного электрического квадрупольного взаимодействия, находим, что в случае одного электрона с орбитальным моментом l указанное выражение эквивалентно следующему:

$$\langle r^{-3} \rangle \frac{2}{(2l+3)(2l-1)} \left\{ l(l+1)(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) - \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) - \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) \right\}. \quad (17.44)$$

Аналогично для терма (L, S) , удовлетворяющего правилу Хунда, получаем

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i) - r_i^2(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_i)}{r_i^5} = \\ = \xi \langle r^{-3} \rangle \left\{ L(L+1)(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) - \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) \right\}, \end{aligned} \quad (17.45)$$

где

$$\xi = \frac{2l+1-4S}{S(2l-1)(2l+3)(2L-1)} = \pm \frac{\eta_L}{2S} = \mp \frac{1}{2S} \langle L \| \alpha \| L \rangle, \quad (17.46)$$

причем величина η_L определяется равенством (17.16), а $\langle L \| \alpha \| L \rangle$ — равенством (16.25).

Поскольку оператор (17.43) T -нечетен относительно электронных переменных, величина ξ обладает одним и тем же знаком для двух дополнительных конфигураций из x и $2(2l+1) - x$ электронов в противоположность величинам η_L или $\langle L \| \alpha \| L \rangle$, которые были введены при рассмотрении взаимодействий, T -четных относительно электронных переменных.

Поэтому в пределах основного терма (L, S) электронов с $l \neq 0$ можно записать магнитное сверхтонкое взаимодействие в виде

$$\begin{aligned} 2\beta\gamma_n \hbar \langle r^{-3} \rangle \left\{ (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + \xi L(L+1)(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) - \right. \\ \left. - \frac{3}{2} \xi (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - \frac{3}{2} \xi (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) \right\}. \end{aligned} \quad (17.47)$$

Построим теперь эквивалентный оператор, описывающий сверхтонкое взаимодействие для совокупности состояний (J, L, S) . Определим вектор \mathbf{N} равенством

$$\mathbf{N} = \sum_i \left\{ \mathbf{l}_i - \mathbf{s}_i + 3 \frac{(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}_i)}{r_i^2} \mathbf{r}_i \right\}, \quad (17.48)$$

эквивалентным определению \mathbf{N} в § 2 этой главы, за исключением того, что мы опустили член с $\delta(r)$, содержащийся в равенстве

(17.30). В пределах терма (L, S) этот вектор, если воспользоваться выражением (17.47), эквивалентен следующему:

$$\langle LS \| \mathbf{N} \| LS \rangle = \mathbf{L} + \xi L(L+1) \mathbf{S} - \frac{3}{2} \xi \{ \mathbf{L}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \mathbf{L} \}. \quad (17.49)$$

В пределах совокупности состояний (J, L, S) вектор \mathbf{N} можно заменить вектором, коллинеарным с \mathbf{J} :

$$\frac{(\mathbf{N} \cdot \mathbf{J}) \mathbf{J}}{J(J+1)} = \langle J \| \mathbf{N} \| J \rangle \mathbf{J}, \quad (17.50)$$

где

$$\langle J \| \mathbf{N} \| J \rangle = \frac{1}{J(J+1)} \{ (\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}) + \xi L(L+1)(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) - 3\xi (\mathbf{L} \cdot \mathbf{J})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \}, \quad (17.51)$$

причем

$$\begin{aligned} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}) &= \frac{1}{2} \{ J(J+1) + L(L+1) - S(S+1) \}, \\ (\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) &= \frac{1}{2} \{ J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) \}, \\ (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) &= \frac{1}{2} \{ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \}. \end{aligned} \quad (17.52)$$

Здесь полезно отметить, что

$$\begin{aligned} \frac{(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J})}{J(J+1)} &= 2 - \langle J \| \Lambda \| J \rangle, \\ \frac{(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J})}{J(J+1)} &= \langle J \| \Lambda \| J \rangle - 1, \end{aligned} \quad (17.53)$$

и оператор магнитного сверхтонкого взаимодействия теперь выглядит просто как

$$2\beta\gamma_n \hbar \langle r^{-3} \rangle \langle J \| \mathbf{N} \| J \rangle (\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}). \quad (17.54)$$

Значения $\langle J \| \mathbf{N} \| J \rangle$ для редкоземельной группы приведены в табл. 20 (в конце книги).

Если имеется только один электрон с $j = l \pm 1/2$, то непосредственное вычисление приводит к значительно более простому результату для $\langle j \| \mathbf{N} \| j \rangle$, поскольку

$$\begin{aligned} (\mathbf{j} \cdot \mathbf{N}) &= \mathbf{j} \cdot \left\{ \mathbf{1} - \mathbf{s} + 3 \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})}{r^2} \mathbf{r} \right\} = \mathbf{l} \cdot \left\{ \mathbf{1} - \mathbf{s} + 3 \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})}{r^2} \mathbf{r} \right\} + \\ &\quad + \mathbf{s} \cdot \left\{ \mathbf{1} - \mathbf{s} + 3 \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})}{r^2} \mathbf{r} \right\} = \\ &= l(l+1) - s(s+1) + 3 \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})^2}{r^2} = l(l+1), \end{aligned}$$

где мы воспользовались тем, что произведение $(\mathbf{r} \cdot \mathbf{l})$ пропорционально $\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = 0$. Таким образом,

$$\langle j \| N \| j \rangle = \frac{l(l+1)}{j(j+1)}. \quad (17.55)$$

Для вычисления недиагональных матричных элементов $\langle J' M' | N | J M \rangle$ вектора \mathbf{N} между двумя наборами состояний с квантовыми числами J', J , относящимися к одному и тому же мультиплету (L, S) , мы воспользуемся тем, что, согласно уравнению (17.49), матричные элементы \mathbf{N} являются линейными комбинациями матричных элементов операторов \mathbf{L} и \mathbf{S} . Тогда из уравнения (16.38) следует, что недиагональные элементы \mathbf{N} пропорциональны соответствующим элементам $\mathbf{L} + 2\mathbf{S}$ и обращаются в нуль при нарушении условия $|J' - J| = 1$. Вводя символ $\langle J + 1 \| N \| J \rangle$, мы можем написать равенство

$$\langle J + 1, M' | \mathbf{N} | J, M \rangle = \frac{\langle J + 1 \| N \| J \rangle}{\langle J + 1 \| \Delta \| J \rangle} \langle J + 1, M' | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | J, M \rangle, \quad (17.56)$$

а из соотношений (17.49) и (16.38) получаем

$$\frac{\langle J + 1 \| N \| J \rangle}{\langle J + 1 \| \Delta \| J \rangle} = -1 + \xi L(L + 1) + \frac{3}{2} \xi \{ \langle J | (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) | J \rangle + \langle J + 1 | (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) | J + 1 \rangle \}, \quad (17.57)$$

где величина ξ (равная $-\nu$ в обозначениях Эллиота и Стивенса [5]) определяется равенством (17.46), а $\langle J | (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) | J \rangle$ — равенством (17.52). Значения величин ξ и $\langle J + 1 \| N \| J \rangle$, а также $\langle J + 1 \| \Delta \| J \rangle$ [формула (16.41)] для редкоземельной группы перечислены в табл. 20. Недиagonalные элементы оператора $\mathbf{L} + 2\mathbf{S}$ определяются равенствами (16.39) и (16.40), откуда получаем

$$\langle J + 1, J_z | N_z | J, J_z \rangle = \langle J + 1 \| N \| J \rangle \{ (J + 1)^2 - J_z^2 \}^{1/2}, \quad (17.58)$$

$$\begin{aligned} \langle J + 1, J_z \pm 1 | N_x | J, J_z \rangle = \\ = \mp \langle J + 1 \| N \| J \rangle \frac{1}{2} \{ (J \pm J_z + 1)(J \pm J_z + 2) \}^{1/2}. \end{aligned} \quad (17.59)$$

§ 5. Влияние s-электронов: конфигурационное взаимодействие

Мы уже говорили о том, что при расчетах взаимодействия между атомом (или ионом) и однородным внешним полем нет нужды детально знать атомную волновую функцию (гл. 11, § 3); в частности, не обязательно знать, к какой конфигурации относится терм (L, S) . Совсем иное дело — взаимодействие

с очень неоднородным магнитным полем, созданным ядерным моментом; формула типа (17.45) явно основана на предположении о том, что терм (L, S) относится к заданной конфигурации i электронов, каждый из которых обладает моментом l .

При рассмотрении кристаллического поля мы допускали, что конфигурация является хорошим квантовым числом; если это допущение верно, то формула (17.47) должна была бы достаточно хорошо согласоваться с экспериментом. На самом же деле в важном случае группы железа согласие очень плохое. Это объясняется тем, что сверхтонкие взаимодействия s -электронов, особенно электронов с малыми главными квантовыми числами n , намного сильнее сверхтонких взаимодействий других электронов с $l \neq 0$. Следовательно, если терм (L, S) иона переходной группы, основная конфигурация которого не содержит неспаренных s -электронов, хотя бы слегка «загрязнен» возбужденными конфигурациями, содержащими неспаренные s -электроны (для краткости будем называть их s -конфигурациями), то сверхтонкое взаимодействие может заметно измениться, хотя все другие свойства терма практически сохраняются. Если имеется примесь s -конфигураций, то вклад так называемого контактного члена, последнего члена в равенстве (17.30), отличен от нуля; в пределах терма (L, S) этот вклад в самой общей форме может быть записан в виде $A_s \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$, причем величина константы A_s зависит от характера и степени примешивания s -конфигурации. Обычно (хотя, по-видимому, и не очень удачно) безразмерную константу κ определяют с помощью соотношения

$$A_s = -2\gamma_n \beta \hbar \langle r^{-3} \rangle \kappa. \quad (17.60)$$

В итоге в пределах терма (L, S) полная сверхтонкая структура, электрическая и магнитная, описывается оператором

$$\begin{aligned} W_n = & 2\beta\gamma_n \hbar \langle r^{-3} \rangle \{(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + \{\xi L(L+1) - \kappa\}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I})\} - \\ & - \frac{3}{2} \xi \{(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})\} - \\ & - \langle L \| \alpha \| L \rangle \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \langle r^{-3} \rangle \left\{ 3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) - L(L+1)I(I+1) \right\}. \end{aligned} \quad (17.61)$$

Здесь и в § 6 этой главы мы рассмотрим методы теоретических оценок константы κ .

Идея о том, что за аномалии атомной магнитной сверхтонкой структуры ответственно конфигурационное взаимодействие, принадлежит Ферми и Сегре [6]. Из рассмотренных ими примеров наиболее подходящим для наших целей, как мы вскоре увидим, является основной терм 2P конфигурации $6s^2 6p$ атома таллия,

возмущенный возбужденным термом $2P$ конфигурации $6s6p7s$. Ферми и Сегре пользовались теорией возмущений для оценки малой примеси α возбужденного термина к основному; невозмущенными одноэлектронными волновыми функциями каждой конфигурации служили собственные состояния приближенного гамильтониана с центральным полем, матричные элементы кулоновского отталкивания $V = \sum_{i < k} e^2/r_{ik}$ между двумя терминами рассчитывались численно, а интервал Δ_{10} между терминами был взят из спектроскопических данных.

Пусть Ψ_0 и Ψ_1 — атомные состояния, относящиеся соответственно к основной и возбужденной конфигурациям и связанные между собой отталкиванием электронов V , так что в первом приближении состояние Ψ_0 преобразуется в $\Psi = \Psi_0 + \alpha\Psi_1$, где

$$\alpha \approx - \frac{\langle \Psi_0 | V | \Psi_1 \rangle}{\Delta_{10}}, \quad (17.62)$$

Поскольку гамильтониан возмущения V инвариантен относительно пространственных поворотов и не содержит спиновых переменных, состояния Ψ_0 и Ψ_1 , очевидно, должны характеризоваться одинаковыми квантовыми числами L, S, M_L, M_S .

Существенной для нас особенностью возбужденной конфигурации $6s6p7s$ является то, что она получается из основной конфигурации $6s^26p$ в результате перехода одного электрона с s -орбиты φ_{6s} на другую s -орбиту φ_{7s} . Поэтому контактная часть \mathcal{H}_c гамильтониана сверхтонкого взаимодействия обладает отличным от нуля матричным элементом между состояниями Ψ_0 и Ψ_1 , который, согласно правилам, изложенным в гл. 11, § 6, пропорционален одноэлектронному матричному элементу $(\varphi_{6s} | \delta(\mathbf{r}) | \varphi_{7s})$, т. е. произведению $\varphi_{6s}(0)\varphi_{7s}(0)$. Среднее значение $\langle \Psi | \mathcal{H}_c | \Psi \rangle$ контактного сверхтонкого взаимодействия в состоянии Ψ , определяемом соотношением (17.62), содержит поэтому член, пропорциональный $2\alpha\varphi_{6s}(0)\varphi_{7s}(0)$. Такая линейная зависимость величины $\langle \Psi | \mathcal{H}_c | \Psi \rangle$ от α приводит к двум далеко идущим последствиям: во-первых, поскольку величина α мала, поправка к сверхтонкой структуре намного превышает член второго порядка $\alpha^2\langle \Psi_1 | \mathcal{H}_c | \Psi_1 \rangle$, пропорциональный $\alpha^2\varphi_{7s}^2(0)$; во-вторых, эта поправка может иметь любой знак, опять-таки в противовес члену второго порядка.

Указанная особенность оказывается чрезвычайно существенной для объяснения, к которому мы приступаем, аномальной сверхтонкой структуры спектра парамагнитного резонанса ионов группы железа [3, 7, 8]. Ионам группы железа в основном состоянии обычно приписывается конфигурация

$$\mathcal{E}_0 = 1s^22s^22p^63s^23p^63d^x. \quad (17.63)$$

Для основного терма, который строится из этой конфигурации по правилу Хунда, полный спин S равен либо $x/2$, либо $5 - (x/2)$ при $x \leq 5$ или $x \geq 5$ соответственно. Эта конфигурация не допускает члена типа $A_s \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = -2\gamma_n \beta \hbar \langle r^{-3} \rangle \kappa \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ [формула (17.60)] в гамильтониане сверхтонкого взаимодействия (17.61); выяснилось, однако, что такой член необходим для объяснения экспериментальных данных по группе железа (т. 1, гл. 7). Было найдено, что коэффициент κ имеет положительный знак, т. е. электронное сверхтонкое поле \mathbf{H}_e на ядре оказывается параллельным полному спину иона \mathbf{S} . В противоположность этому поле \mathbf{H}_e на ядре, создаваемое отдельным s -электроном, антипараллельно его спину.

Удобно ввести величину χ , характеризующую плотность неспаренных спинов на ядре

$$\chi = \frac{4\pi}{S} \left\langle \sum_k \delta(\mathbf{r}_k) s_{kz} \right\rangle_{S_z=S}. \quad (17.64)$$

Среднее значение в этом выражении следует брать по состоянию с $S_z = S$ основного терма. Согласно формулам (17.30) и (17.60), величина χ связана с κ соотношением

$$\kappa \langle r^{-3} \rangle = -\frac{2}{3} \chi, \quad (17.65)$$

так что величина χ отрицательна при положительном κ .

Для каждого иона группы железа величина χ , как оказывается, слабо зависит от окружения иона, что позволяет считать эту величину характеристикой свободного иона. Кроме того, эксперименты показывают, что χ мало меняется (не более чем на 25%) в пределах группы железа, причем среднее значение этой величины порядка -3 атомных единицы — факт, не имеющий простого физического объяснения. Коэффициент пропорциональности между величиной χ , выраженной в атомных единицах, и полем электронов H_e на ядре, выраженным в эрстедах, определяется соотношением $H_e = -2S \cdot 4,21 \cdot 10^{-4} \chi$.

В противоположность сверхтонкой структуре остальные свойства спектра, такие, как g -фактор и тонкая структура, хорошо согласуются с основной конфигурацией (17.63). Поэтому имеет смысл искать малые примеси к этой конфигурации, содержащие неспаренные s -электроны. Чтобы такие примеси могли существенно модифицировать сверхтонкую структуру, оставляя практически без изменений остальные свойства спектра, а также создавали сверхтонкое поле \mathbf{H}_e правильного знака, они должны отличаться от основной конфигурации тем, что один электрон с s -орбиты переходит на другую s -орбиту, как разъяснялось в связи с работой Ферми и Сегре. Обозначим через \mathcal{C}_3 одну из

таких конфигураций, в которой возбужден $3s$ -электрон,

$$\mathcal{E}_3 = 1s^2 2s^2 2p^6 3s R_s 3p^6 3d^x = 3s R_s (\mathcal{E}_0 - 3s^2). \quad (17.66)$$

Здесь R_s означает s -орбиталь, ортогональную всем s -орбиталям конфигурации \mathcal{E}_0 , $1s$, $2s$, $3s$ (она автоматически ортогональна p - и d -орбиталям), и в этом пункте наша трактовка отличается от трактовки Ферми и Сегре. В последней возбужденная s -орбиталь $7s$ является физической орбиталью атома таллия; состояния, относящиеся к возбужденной конфигурации $6s6p7s$, наблюдались фактически, а их энергии были измерены методами оптической спектроскопии. В случае конфигурации типа \mathcal{E}_3 , определенной выражением (17.66), не ясно, какой смысл следует придать s -орбите R_s . Чтобы выяснить этот вопрос, обратимся к основной конфигурации \mathcal{E}_0 и вспомним, каким образом орбиты от $1s$ до $3d$, из которых она составляется, получают вариационным методом Хартри — Фока. Как говорилось в гл. 11, § 4, мы строим из этих орбиталей, каждая из которых имеет обычный вид

$$\Phi_{nlm_l m_s} = P_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \chi(m_s), \quad (17.67)$$

многоэлектронную волновую функцию Ψ_0 , которая обладает нужной симметрией и характеризуется квантовыми числами L , S , M_L , M_S . Термы, подчиняющиеся правилу Хунда, обладают сравнительно более простой структурой: магнитное подсостояние такого терма с $M_L = L$ и $M_S = S$ [называемое иногда «растянутым» (stretched) состоянием] может быть записано в виде одного-единственного слэтеровского детерминанта. Затем мы записываем среднее значение в состоянии Ψ_0 гамильтониана электронов \mathcal{H} , являющегося суммой кинетических энергий электронов и их потенциальной энергии, обусловленной притяжением их к ядру и взаимным отталкиванием (на этой стадии мы пренебрегаем относительно малыми магнитными взаимодействиями). Выражение $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$ представляется в виде суммы одноэлектронных и двухэлектронных матричных элементов согласно правилам гл. 11, § 6 и минимизируется по отношению к пробным радиальным функциям $P_{nl}(r)$, которые считаются неизвестными. Теперь ясно, как произвести обобщение, позволяющее ввести конфигурацию \mathcal{E}_3 (17.66) и определить орбиталь R_s : в качестве пробной многоэлектронной волновой функции мы используем линейную комбинацию

$$\Psi = \cos \alpha \Psi_0 + \sin \alpha \Psi_3, \quad (17.68)$$

где Ψ_3 — функция, относящаяся к \mathcal{E}_3 и обладающая теми же квантовыми числами L , S , M_L , M_S , что и Ψ_0 . Последняя, будучи «растянутым» подсостоянием основного терма, представляет собой единственный слэтеровский детерминант. (Мы неявно

предположили, что конфигурация \mathcal{E}_3 обладает только одним состоянием Ψ_3 с нужными квантовыми числами; позднее мы вернемся к обсуждению этого вопроса.) Составим выражение $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ и минимизируем его относительно функций $P_{nl}(r)$, а также по отношению к новой пробной функции R_s , появляющейся в конфигурации \mathcal{E}_3 , и по отношению к нормировочной переменной α . Поскольку набор пробных функций в состоянии Ψ шире, чем в содержащемся в нем состоянии Ψ_0 , то для вычисления любого физического параметра первое состояние должно быть лучше или по крайней мере не хуже второго. Нас интересует сверхтонкая структура, и поэтому естественно, что мы расширили набор пробных функций путем добавления таких компонент, к которым эта структура наиболее чувствительна.

Выпишем теперь волновую функцию Ψ_3 , обладающую теми же квантовыми числами, что и Ψ_0 . Поскольку конфигурация \mathcal{E}_3 получается из \mathcal{E}_0 путем перехода электрона с одной s -орбиты на другую, очевидно, что Ψ_3 будет обладать теми же квантовыми числами M_L и L , что и Ψ_0 , если каждый электрон обладает одинаковыми числами m_l в обоих состояниях Ψ_3 и Ψ_0 . Запишем конфигурацию \mathcal{E}_0 в виде P^2Q , а растянутое состояние Ψ_0 как

$$\Psi_0 = P^+ P^- Q^S, \quad (17.69)$$

где P означает орбиталь $3s$, Q — орбитали $3d^x$, а Q^S — слэтеровский детерминант, составленный из $3d^x$ электронов, все спины которых направлены вверх и поэтому в сумме дают полный спин $S_z = S$; в этом сокращенном обозначении орбитали, относящиеся к другим замкнутым оболочкам конфигурации \mathcal{E}_0 , опущены. Функция Ψ_0 сама является слэтеровским детерминантом, так что

$$P^+ P^- Q^S = -P^- P^+ Q^S = (-1)^x P^+ Q^S P^-. \quad (17.70)$$

Аналогично можно определить

$$Q^{S-1} = \frac{1}{\sqrt{2S}} (S_x - iS_y) Q^S \quad (17.71)$$

как состояние спина S с $M_S = S - 1$.

Конфигурацию \mathcal{E}_3 можно записать в виде PRQ , откуда можно получить два состояния с полным спином S и проекцией $M_S = S$: состояние Ψ_{3a} , где суммарный спин электронов P и R равен нулю и которое, очевидно, записывается в форме

$$\Psi_{3a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (P^+ R^- - P^- R^+) Q^S, \quad (17.72)$$

и состояние, где спины электронов P и R складываются в спин $S' = 1$, который в свою очередь складывается со спином S элек-

тронов Q снова в суммарный спин S . Это состояние можно записать в виде

$$\Psi_{3b} = \frac{\sqrt{2S}}{2\sqrt{S+1}} \left(P^+ R^- Q^S + P^- R^+ Q^S - \frac{2}{\sqrt{2S}} P^+ R^+ Q^{S-1} \right), \quad (17.73)$$

что подтверждается вытекающими из равенств (17.72) и (17.73) соотношениями

$$\langle \Psi_{3b} | \Psi_{3a} \rangle = 0, \quad S_z \Psi_{3b} = S \Psi_{3b}, \quad S_+ \Psi_{3b} = 0. \quad (17.74)$$

Теперь можно записать подлежащее минимизации выражение в виде

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \cos^2 \alpha \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle + \sin 2\alpha \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_3 \rangle + \sin^2 \alpha \langle \Psi_3 | \mathcal{H} | \Psi_3 \rangle, \quad (17.75)$$

где функции Ψ_0 и $\Psi_3 = \Psi_{3b}$ в сокращенном виде определяются равенствами (17.69) и (17.73). [Мы покажем вскоре, что состояние Ψ_{3a} , определяемое равенством (17.72), не связывается с Ψ_0 .] Из условия минимума величины (17.75) по отношению к α находим

$$\operatorname{tg} 2\alpha = -2 \frac{\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_3 \rangle}{\langle \Psi_3 | \mathcal{H} | \Psi_3 \rangle - \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle}. \quad (17.76)$$

Если воспользоваться нашим предположением о малой величине примеси возбужденной конфигурации, то в хорошем приближении вместо равенства (17.76) получаем

$$\alpha = - \frac{\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_3 \rangle}{\langle \Psi_3 | \mathcal{H} | \Psi_3 \rangle - \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle}, \quad (17.77)$$

что напоминает формулу теории возмущений (17.62). Остается проварьировать выражение (17.75) по отношению ко всем радиальным функциям P_{nl} конфигурации \mathcal{E}_0 и по отношению к R_s . Поскольку примесь α очень мала, то в качестве функций P_{nl} в хорошем приближении можно взять невозмущенные функции конфигурации \mathcal{E}_0 , т. е. функции, минимизирующие величину $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$. Это позволяет нам доказать утверждение, заключающееся в том, что в первом по α порядке состояние Ψ_{3a} , определенное равенством (17.72), не связано с Ψ_0 ; используя выражения (17.69) и (17.72), мы можем переписать функцию $\Psi_0 + \alpha \Psi_{3a}$, где α — произвольная малая величина, в виде

$$\Psi = \Psi_0 + \alpha \Psi_{3a} = \left(P^+ + \frac{\alpha}{\sqrt{2}} R^+, P^- + \frac{\alpha}{\sqrt{2}} R^- \right) Q^S + O(\alpha^2). \quad (17.78)$$

Отсюда видно, что вплоть до членов порядка $O(\alpha^2)$ состояние Ψ получается из Ψ_0 путем добавления к функции P поправки первого порядка $\alpha R / \sqrt{2}$. Поскольку, однако, функции P были определены именно из условия минимума величины $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$,

то для состояния Ψ , определенного формулой (17.78), имеем

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle + O(\alpha^2). \quad (17.79)$$

Кроме того, поскольку из формулы (17.78) вытекает, что

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle + 2\alpha \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{3a} \rangle + O(\alpha^2), \quad (17.80)$$

то мы должны получить соотношение

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{3a} \rangle = 0, \quad (17.81)$$

и, согласно формуле (17.77), значение α , минимизирующее величину $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ и являющееся амплитудой состояния Ψ_{3a} в Ψ , обращается в нуль. Если теперь искать минимум выражения (17.75) по отношению к R_s , то получим для этой функции интегро-дифференциальное уравнение, которое должно решаться численно. Мы не будем выписывать это громоздкое выражение (см. работу Абрагама, Горовица и Прайса [8], где использованы несколько другие обозначения). После того как это проделано и функция R_s найдена, мы можем вычислить величину χ , используя соотношения (17.64), (17.68) и (17.73); пренебрегая членами порядка $O(\alpha^2)$, получаем

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{4\pi}{S} \left\langle \Psi \left| \sum_k \delta(\mathbf{r}_k) s_{zk} \right| \Psi \right\rangle \approx -2\alpha \frac{4\pi}{S} \left\langle \Psi_0 \left| \sum_k \delta(\mathbf{r}_k) s_{zk} \right| \Psi_{3b} \right\rangle = \\ &= 4\pi\alpha \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{S(S+1)}} \varphi_{3s}(0) \varphi_{R_s}(0), \end{aligned} \quad (17.82)$$

или, записывая функции φ_{3s} и φ_{R_s} в виде

$$\varphi_{3s} = \frac{P_{3s}(r)}{r} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad \varphi_{R_s} = \frac{R_s(r)}{r} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (17.83)$$

$$\chi = -\alpha \sqrt{\frac{2}{S(S+1)}} P'_{3s}(0) R'_s(0). \quad (17.84)$$

Первоначально предполагалось, что большая часть аномальной сверхтонкой структуры в группе железа обусловлена конфигурацией \mathcal{E}_3 , и был предпринят численный расчет величины χ для иона Mn^{2+} по формуле (17.84) [8], но он привел к значению $\chi = -0,3 \cdot 10^{-3}$ ат. ед. (тогда как экспериментальное значение $\chi \approx -3$ ат. ед.). Эта печальная неудача обусловлена тремя обстоятельствами.

1) При проведении вычислений не были известны невозмущенные волновые функции P_{nl} для конфигурации \mathcal{E}_0 Mn^{2+} , и вместо них использовались функции иона меди Cu^+ для конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$. Оказывается, что в уравнении для функции R_s имеются интегралы перекрывания типа $\langle 3s, 3d | 1/r_{12} | 3d, R_s \rangle$, обладающие большими положительными и от-

рицательными частями, которые почти компенсируются, и это делает интегралы очень чувствительными к небольшим изменениям волновой функции. Поэтому использование в качестве исходных неправильных невозмущенных волновых функций может привести к большим ошибкам.

2) Предположение о том, что существенный вклад в аномальную сверхтонкую структуру вносит лишь конфигурация \mathcal{C}_3 , как мы вскоре увидим, не оправдано. Вместо набора (17.68) для функции Ψ в выражении $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$, минимум которого отыскивается, следовало бы использовать более широкий набор, а именно:

$$\Psi = v_0 \Psi_0 + \sum_{i=1}^3 v_i \Psi_i. \quad (17.85)$$

В этом равенстве состояние Ψ_i относится к конфигурации \mathcal{C}_i , в которой возбужден s -электрон из i -й оболочки. Такой расчет не предпринимался ввиду отсутствия достаточных вычислительных средств.

3) Последнее по счету, но не по важности обстоятельство заключается в том, что не исключена возможность появления ошибки в численных расчетах (частное сообщение В. Маршалла). Все последующие вычисления аномальной сверхтонкой структуры проводились с использованием так называемого метода поляризации остова, к описанию которого мы сейчас переходим.

§ 6. Влияние s -электронов: поляризация остова

Идея о магнитной поляризации атомного или ионного остова, состоящего из замкнутых оболочек, незаполненной внешней оболочкой, обладающей полным спином S , восходит к основополагающей работе Штернхаймера [9]. Эта идея физически гораздо понятнее, чем метод конфигурационного взаимодействия, рассмотренный в предыдущем параграфе. Возьмем парамагнитный ион, скажем Mn^{2+} в состоянии с $S_z = S = +5/2$, в котором спины всех пяти $3d$ -электронов направлены «вверх». Электростатическое отталкивание между s -электроном внутренней оболочки со спином «вверх», скажем $1s^+$, и $3d$ -электронами не то же самое, что в случае электрона в состоянии $1s^-$ (для краткости в дальнейшем спин «вверх», или спин с индексом $+$, будет означать спин, параллельный полному спину иона). Это является следствием принципа Паули, запрещающего двум электронам с параллельными спинами находиться в одном и том же месте в пространстве. Математически этот принцип вводится путем использования волновых функций, антисимметричных относительно

одновременной перестановки как спиновых, так и орбитальных координат любых двух электронов. Если волновые функции аппроксимируются слэтеровскими детерминантами, то обменные матричные элементы электростатического отталкивания между электронами с противоположными спинами, такие, например, как $\langle 3s^-(1), 3d^+(2) | e^2/r_{12} | 3d^+(1), 3s^-(2) \rangle$ [равенство (11.25)], обращаются в нуль. Поэтому целесообразно предполагать, что плотность в начале координат электронов со спином «вверх», $|\varphi_{1s}^+(0)|^2$, будет отлична от $|\varphi_{1s}^-(0)|^2$. Можно ли предсказать знак разности? Для каждого из знаков можно привести аргументы «на пальцах». Можно было бы утверждать, что внутренний $1s^+$ -электрон со спином «вверх», согласно принципу Паули, удерживается подалеже от внешних $3d^+$ -электронов и поэтому имеет большую вероятность быть прижатым к ядру. Тогда мы имели бы

$$|\varphi_{1s}^+(0)|^2 - |\varphi_{1s}^-(0)|^2 > 0 \quad (17.86)$$

для спиновой плотности в начале координат. С другой стороны, можно также утверждать, что поскольку, согласно принципу Паули, электроны с параллельными спинами удерживаются подалеже друг от друга, среднее значение их электростатического отталкивания настолько уменьшается, что в целом они отталкиваются друг от друга слабее, чем от электронов с антипараллельными спинами. Тогда пришлось бы изменить знак неравенства (17.86). К какому бы выводу мы не пришли относительно знака спиновой плотности в начале координат для самых внутренних s -электронов, его следует обратить для s -электронов, удаленных от ядра дальше, чем магнитные $3d$ -электроны, например для двух $4s$ -электронов свободного атома группы железа.

Чтобы решить этот вопрос и в более общем случае вычислить параметр χ , перепишем равенство (17.64) в виде

$$\chi = \frac{4\pi}{2S} \sum_i \{ |\varphi_{is}^+(0)|^2 - |\varphi_{is}^-(0)|^2 \}. \quad (17.87)$$

В случае $3d$ -группы величина i пробегает значения от 1 до 3 для ионов и от 1 до 4 для атомов, и мы вновь используем вариационный метод. В противоположность методу конфигурационного взаимодействия волновая функция Ψ растянутого состояния основного терма ($S_z = S$, $L_z = L$, L и S максимальны) записывается теперь в виде единственного слэтеровского детерминанта, построенного только из орбиталей, относящихся к невозмущенной конфигурации \mathcal{S}_0 [равенство (17.63)]. Эта функция отличается от стандартной функции Ψ_0 выбором пробных одноэлектронных функций, которые в обычном методе Хартри — Фока определяются равенством (17.67). Для простоты пробные волновые функции $P_{nl}(r)$ в (17.67) предполагаются не зависящими от

ориентации спина. С другой стороны, как объяснялось выше, следует ожидать, что радиальные функции электронов со спинами вверх и вниз различаются вследствие разности связи этих электронов с магнитными d -электронами. Именно поэтому разумно использовать пробные одноэлектронные функции, не требуя, чтобы $P_{ni}^+(r)$ совпадала с $P_{ni}^-(r)$. Этот метод называется неограниченным методом Хартри — Фока. Новые ионные волновые функции Ψ образуют более широкий набор, чем функции Ψ_0 обычного метода Хартри — Фока, называемого иногда ограниченным методом Хартри — Фока, поскольку в нем используется условие независимости орбиталей от ориентации спина. Поэтому функции Ψ по крайней мере не хуже функции Ψ_0 ; предыдущие соображения показывают, что они должны бы быть значительно лучше для описания спиновой плотности вблизи ядра, т. е. аномальной магнитной сверхтонкой структуры. Мы не будем описывать процедуру, используемую для написания и решения уравнений, которым удовлетворяют спин-поляризованные орбитали в неограниченном методе Хартри — Фока (кроме того, что было сделано при рассмотрении обычного метода Хартри — Фока). Некоторые подробности и обширную библиографию можно найти в обзорных статьях Фримена и Ватсона [4, 10].

Вычисленные значения параметра χ удивительно хорошо согласуются с экспериментом, если иметь в виду встречающиеся при расчетах трудности. Во-первых, спиновые плотности, т. е. разности между электронными плотностями $|\varphi_{ns}^+(0)|^2$ и $|\varphi_{ns}^-(0)|^2$, для каждой оболочки составляют очень малые части самих электронных плотностей. Во-вторых, различные оболочки вносят вклады с разными знаками, и эти вклады в значительной мере компенсируют друг друга. Расчеты показывают, что электронные плотности ведут себя так, как если бы электроны с параллельными спинами притягивали друг друга согласно второму из наших заключений «на пальцах». По этой причине спиновая плотность внутренних оболочек $1s$, $2s$, электроны которых оттягиваются от ядра магнитными $3d$ -электронами, отрицательна, т. е. противоположна ориентации спина иона. С другой стороны,

Таблица 17.1

Ион	$Mn^{2+} (3d^5)$	$Fe^{2+} (3d^6)$	$Ni^{2+} (3d^8)$	$Mn^0 (3d^5 4s^2)$
χ , ат. ед.	-3,34	-3,29	-3,94	-0,54
Вклад $1s$ -оболочки в χ	-0,16	-0,21	-0,27	-0,03
Вклад $2s$ -оболочки в χ	-6,73	-7,80	-9,62	-6,63
Вклад $3s$ -оболочки в χ	+3,55	+4,72	+5,95	+3,23
Вклад $4s$ -оболочки в χ				+2,89

спиновая плотность 3s-электронов, а в свободных атомах также и 4s-электронов, положительна. Табл. 17.1 иллюстрирует эти утверждения [4, 10].

Отношение

$$\rho_n = \frac{|\varphi_{ns}^+|^2 - |\varphi_{ns}^-|^2}{|\varphi_{ns}^+|^2 + |\varphi_{ns}^-|^2}$$

всегда является очень малым числом; в случае Mn^{2+} , например, $\rho_1 \approx 6 \cdot 10^{-6}$, $\rho_2 \approx 3 \cdot 10^{-3}$, $\rho_3 \approx 1,1 \cdot 10^{-2}$.

Предыдущее обсуждение было сосредоточено на сверхтонкой структуре ионов группы железа. В случае редкоземельной 4f-группы, когда орбитальный момент в значительной степени не заморожен, поляризация остова дает лишь малую поправку, которую нельзя отделить от орбитальной сверхтонкой структуры; исключения составляют ионы с конфигурацией $4f^7$, т. е. с заполненной наполовину оболочкой 4f (см. обсуждение в т. 1, гл. 5, § 4).

Сравнение поляризации остова с конфигурационным взаимодействием

Два рассмотренных подхода качественно по-разному объясняют происхождение аномального магнитного сверхтонкого взаимодействия. Правда, с количественной стороны оба метода являются вариационными и расширяют обычные хартри-фоковские вычисления путем увеличения набора многоэлектронных пробных функций Ψ , из которых выбираются решения, минимизирующие величину $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$. Однако способы расширения этих наборов в обоих методах оказываются существенно различными. В методе конфигурационного взаимодействия одноэлектронные орбитали, из которых составляются многоэлектронные слэтеровские детерминанты, представляют собой обычные функции (17.67), радиальные части которых не зависят от ориентации индивидуальных электронных спинов, но для адекватного представления ионных функций Ψ требуется более одной конфигурации \mathcal{C} . В противоположность этому в методе поляризации остова используется только одна конфигурация, но одноэлектронные орбитали, из которых она строится, как отмечалось выше, зависят от спина. Покажем сейчас, что это различие скорее кажущееся, чем действительное, и по ходу дела отметим основную теоретическую слабость метода поляризации остова, как бы ни были привлекательны другие его черты. Выпишем снова ионную волновую функцию

$$\Psi = \Psi_0 + \alpha \Psi_{3b} + O(\alpha^2), \quad (17.88)$$

используемую в методе конфигурационного взаимодействия, причем Ψ_0 и Ψ_{3b} определяются соответственно равенствами

(17.69) и (17.73). Выражение (17.88) можно переписать в виде

$$\Psi = \left(P^+ - \frac{\alpha \sqrt{2S}}{2\sqrt{S+1}} R^+, P^- + \frac{\alpha \sqrt{2S}}{2\sqrt{S+1}} R^- \right) Q^S +$$

$$+ O(\alpha^2) - \frac{\alpha}{\sqrt{S+1}} P^+ R^+ Q^{S-1}. \quad (17.89)$$

Если в этом равенстве пренебречь последним членом, который нужен, чтобы Ψ было собственным состоянием оператора S , то видно, что волновая функция Ψ представляет собой не что иное, как спин-поляризованную функцию неограниченного метода Хартри — Фока, две пробные радиальные функции которой со спинами вверх и вниз, используемые в методе поляризации остова, равны соответственно

$$P - \frac{\alpha \sqrt{2S}}{2\sqrt{S+1}} R \quad \text{и} \quad P + \frac{\alpha \sqrt{2S}}{2\sqrt{S+1}} R. \quad (17.90)$$

Остается объяснить последний член равенства (17.89). Отсутствие его в методе поляризации остова является основной слабостью этого метода, заключающейся в том, что используемые в нем слэтеровские детерминанты не являются более собственными состояниями спина S . В принципе это серьезный недостаток, поскольку истинное ионное состояние является собственным состоянием спина, и очень трудно теоретически оценить ошибки, обусловленные игнорированием этого обстоятельства (см. обсуждение и ссылки в работах Фримена и Ватсона [4, 10] и Мозера [11]). Оправдать пренебрежение должной симметризацией волновой функции Ψ можно двояко: во-первых, вычисления для всех атомов, кроме самых легких, стали бы иначе практически невыполнимыми; во-вторых, даже в таком несовершенном виде неограниченный метод Хартри — Фока в большинстве случаев приводит к удовлетворительному согласию с экспериментом.

Подводя итог, можно сказать, что происхождение аномальной магнитной сверхтонкой структуры в группе железа качественно понято хорошо. Она обусловлена наличием конечной спиновой плотности на ядре, причем метод поляризации остова дает как удовлетворительную физическую модель, так и сносно согласующиеся с экспериментом расчетные значения этой плотности.

§ 7. Более тонкие эффекты в теории сверхтонкой структуры

С открытием двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) (т. 1, гл. 4) точность измерения различных параметров сверхтонкой структуры существенно возросла. Много слабых

эффектов, которые до того могли наблюдаться только с помощью очень точного метода атомных пучков, стали доступными для измерений методом парамагнитного резонанса. Ниже описываются некоторые из этих эффектов.

Аномалия сверхтонкой структуры

Этот эффект (не следует смешивать его с аномальной сверхтонкой структурой, обсуждавшейся в предыдущем параграфе) связан с конечной протяженностью атомного ядра. Когда s -электрон проникает внутрь ядра, магнитные свойства последнего перестают совпадать со свойствами точечного магнитного момента. В этом случае электрон зондирует детальное распределение намагниченности внутри ядра, которая, подобно электронной намагниченности атома, обусловлена частично магнитными спиновыми моментами отдельных нуклонов, а частично их орбитальными моментами. Два разных изотопа могут обладать совершенно различными распределениями намагниченности, и отношение их вкладов в магнитную сверхтонкую структуру не обязательно совпадает с отношением ядерных магнитных моментов. Второй эффект, связанный с предыдущим, но не тождественный ему, заключается в том, что, хотя два изотопа обладают одинаковым зарядом Ze , он может по-разному распределяться внутри двух ядер. При этом электронная волновая функция внутри ядра модифицируется, что также служит причиной отличия отношения сверхтонких структур от отношения ядерных моментов.

Пусть $A_S I \cdot S$ и $A'_S I' \cdot S$ — скалярные части сверхтонких взаимодействий двух изотопов со спинами I и I' и магнитными моментами $\mu_I = \gamma_n \hbar I$, $\mu'_I = \gamma'_n \hbar I'$. Аномалия сверхтонкой структуры может быть описана параметром Δ в следующем соотношении:

$$\frac{A_S}{A'_S} = \frac{\gamma_n}{\gamma'_n} (1 + \Delta). \quad (17.91)$$

Отношения A_S/A'_S и γ_n/γ'_n в принципе можно определить, анализируя результаты измерений методом ДЭЯР (или, в случае γ_n/γ'_n , данные ЯМР на диамагнитных соединениях), и параметр Δ , полученный из соотношения (17.91), можно сравнить с теоретическими значениями, выведенными на основе ядерных моделей, проверяя тем самым справедливость этих моделей. Для легких ядер величина Δ очень мала, порядка нескольких миллионных долей, но для тяжелых ядер с большими Z , где электрон значительную часть времени проводит внутри ядра, Δ может превышать 1%. При анализе данных ДЭЯР, из которых извлекается параметр Δ , следует остерегаться ложных эффектов (см., например, т. 1, гл. 4, § 8), которые можно принять за аномалию сверхтонкой структуры. К ним относятся магнитная

сверхтонкая структура во втором порядке и псевдоядерные зеемановские эффекты, которые будут описаны в гл. 18, § 1; кроме того, очень легкие ядра обладают нулевым движением, которое вызывает модификацию значения волновой функции на ядре и приводит тем самым к отличию отношения A_S/A'_S от γ_n/γ'_n , даже если можно пренебречь проникновением электрона внутрь ядра. Наилучшим примером такой ситуации служат ядра ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в кремнии, где наблюдаемое значение Δ оказалось порядка 1% [12].

Антиэкранирующий фактор Штернхаймера

В конце § 1 данной главы мы уже упоминали о том, что в противоположность магнитной сверхтонкой структуре квадрупольные взаимодействия в ионах не нуждаются в наличии незаполненных оболочек d - или f -электронов; если поместить диамагнитный ион, скажем F^- , в некубическое окружение, то на ядре возникает градиент электрического поля, который можно записать в виде

$$q = q_c (1 - \gamma_\infty), \quad (17.92)$$

где q_c — градиент, обусловленный внешними по отношению к иону зарядами, а γ_∞ — введенный в рассмотрение и рассчитанный Штернхаймером коэффициент, учитывающий влияние поляризации замкнутых оболочек внешними зарядами. Это большой отрицательный коэффициент, величина которого достигает порядка 100 для самых тяжелых ионов. В парамагнитных ионах электроны незаполненных d - и f -оболочек создают на ядре градиенты электрического поля, пропорциональные $\langle r^{-3} \rangle$, которые превышают градиенты, определяемые выражением (17.92) для диамагнитных ионов даже с учетом увеличения их за счет антиэкранирования. Кроме того, мы должны добавить к градиенту электрического поля на ядре вклад, обусловленный поляризацией замкнутых оболочек парамагнитных ионов электронами незаполненной оболочки. Этот вопрос также изучался Штернхаймером, и поляризация учитывалась с помощью формулы

$$\langle r_q^{-3} \rangle = (1 - R_q) \langle r^{-3} \rangle. \quad (17.93)$$

Примечательно, что в противоположность параметру $|\gamma_\infty|$ величина $|R_q|$ является малым числом порядка 0,1—0,2.

Не вдаваясь в детали сложных расчетов параметров γ_∞ и R_q , интересно качественно объяснить несоответствие между их величинами. Рассмотрим сферическую электронную оболочку, поляризованную точечным зарядом e , обладающим полярными координатами R и Θ . В отсутствие этого заряда основное состояние $|O\rangle$ электронной оболочки сферически симметрично, так что среднее значение квадрупольного градиента $\langle V_{zz} \rangle =$

$= e \langle O | P_2(\cos \theta) / r^3 | O \rangle$ обращается в нуль. Градиент поля самого точечного заряда на ядре равен $q_c = e [P_2(\cos \theta) / R^3]$. Его электростатическое взаимодействие с замкнутой оболочкой $e^2 / |\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ примешивает к основному состоянию $|O\rangle$ возбужденные состояния $|n\rangle$, и поэтому среднее значение величины $e P_2(\cos \theta) / r^3$ теперь отлично от нуля и символически может быть записано в виде

$$\frac{e}{\Delta_{0n}} \langle O | \frac{P_2(\cos \theta)}{r^3} | n \rangle \langle n | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} | O \rangle. \quad (17.94)$$

Предположим сначала, что плотность заряда замкнутой оболочки обращается в нуль при $r \geq R$ (внешний поляризующий заряд). Типичный член разложения $e^2 / |\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ выглядит следующим образом:

$$\frac{e^2 P_2(\cos \theta) P_2(\cos \Theta) r^2}{R^3}, \quad (17.95)$$

и выражение (17.94) можно переписать в виде

$$\frac{1}{\Delta_{0n}} \langle O | \frac{P_2 \cos \theta}{r^3} | n \rangle \langle n | e^2 r^2 P_2(\cos \theta) | O \rangle \left\{ \frac{e P_2(\cos \Theta)}{R^3} \right\}, \quad (17.96)$$

где множитель при $e P_2(\cos \Theta) / R^3$ выступает в качестве антиэкранирующего фактора.

Допустим теперь, что плотность заряда замкнутой оболочки равна нулю при $r \leq R$ (внутренний поляризующий заряд). В разложении $e^2 / |\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ мы должны заменить в этом случае выражение (17.95) на $e^2 P_2(\cos \theta) P_2(\cos \Theta) R^2 / r^3$, так что (17.96) переходит в

$$\frac{1}{\Delta_{0n}} \langle O | \frac{P_2(\cos \theta)}{r^3} | n \rangle \langle n | e^2 r^2 P_2(\cos \theta) \left(\frac{R}{r} \right)^5 | O \rangle \left\{ \frac{e P_2(\cos \Theta)}{R^3} \right\}. \quad (17.97)$$

Сравнение выражений (17.96) и (17.97) показывает, что из-за наличия в (17.97) множителя $(R/r)^5$ с учетом неравенства $R/r < 1$ антиэкранирующий фактор в случае, когда поляризующий заряд находится вне замкнутой оболочки, намного больше, чем когда он внутри. Применяя эти соображения к электронам незаполненных d - или f -оболочек, играющим роль поляризующих зарядов, мы сталкиваемся с проблемой, что эти электроны не расположены ни вне, ни внутри замкнутых оболочек, а размазаны по ним. Однако основной вклад в их квадрупольные взаимодействия вносят области, расположенные вблизи ядра, где они играют роль внутренних зарядов по отношению к замкнутым оболочкам и потому должны иметь малый антиэкранирующий фактор. Указанное выше соображение [4] является очень грубым, но, по-видимому, достаточным для того, чтобы получить какое-то представление о причинах малой величины $|R_q|$ по сравнению с $|\gamma_\infty|$.

Различные значения параметра $\langle r^{-3} \rangle$

Уравнение (17.61), в операторной форме описывающее сверхтонкую структуру состояний термина (L, S) , содержит (помимо универсальных постоянных β и \hbar) три типа параметров: во-первых, чисто ядерные константы γ_n и Q ; во-вторых, то, что можно было бы назвать угловыми параметрами, а именно ξ и $\langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle$, определяемые алгеброй векторного сложения моментов импульса; в-третьих, так называемые радиальные постоянные, $\langle r^{-3} \rangle$ и $\kappa \langle r^{-3} \rangle$, которые должны рассчитываться численно с помощью известных электронных волновых функций. В § 5 и 6 этой главы мы довольно подробно обсуждали происхождение скалярного взаимодействия, пропорционального $\kappa \langle r^{-3} \rangle$. Какой бы язык ни использовался для его объяснения — поляризация остова или конфигурационное взаимодействие, — это взаимодействие обусловлено наличием на ядре конечной плотности неспаренных s -электронов и является большим эффектом, ответственным, в частности, за основную часть магнитной сверхтонкой структуры ионов в S -состояниях. Остающаяся, помимо этого «аномального» скалярного взаимодействия, часть оператора (17.61), иными словами, то, что можно было бы назвать его «нормальной» частью, определяется при следующих предположениях: терм (L, S) строится только из одной конфигурации \mathcal{C} , содержащей единственную незаполненную оболочку; одноэлектронные орбитали относятся к обычному хартри-фокковскому типу и определяются равенством (17.67); значения L и S таковы, что к конфигурации \mathcal{C} относится лишь один терм типа (L, S) . Последнее условие всегда удовлетворяется, если терм (L, S) подчиняется правилу Хунда; в этом случае параметры ξ и $\langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle$ определяются соотношениями (17.46). Как прямое следствие этих допущений только один «радиальный» параметр $\langle r^{-3} \rangle$ является множителем всех «нормальных» членов выражения (17.61). В предыдущем параграфе мы уже показывали, что указанное допущение несправедливо в случае квадрупольного взаимодействия вследствие поляризации внутренних оболочек электронами незаполненных оболочек.

С другой стороны, используя соображения инвариантности относительно вращений, можно показать, что равенство (17.61) является наиболее общим выражением, которое можно записать априори для описания магнитной дипольной и электрической квадрупольной сверхтонкой структуры в пределах термина (L, S) , если рассматривать константы ξ и $\langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle$ как подгоночные параметры, а не определенные алгебраические функции типа приведенных в соотношении (17.46). Это непосредственно обусловлено тем обстоятельством, что сверхтонкое взаимодействие представляет собой сумму одноэлектронных операторов и что каждый электрон обладает спином $1/2$ [2]. Од-

нако укоренилась практика сохранять расчетные значения параметров ξ и $\langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle$ и допускать, что для трех членов выражения (17.61), пропорциональных соответственно $\langle r^{-3} \rangle$, $\xi \langle r^{-3} \rangle$ и $\langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle \langle r^{-3} \rangle$, именно параметр $\langle r^{-3} \rangle$ может принимать три различных значения, которые мы запишем в виде $\langle r_l^{-3} \rangle$, $\langle r_{sc}^{-3} \rangle$ и $\langle r_q^{-3} \rangle$. Мы уже сделали это в формуле (17.93), говоря о квадрупольных взаимодействиях. Можно даже распространить этот обычай на «аномальный» скалярный член, полагая $-\kappa = 1$ и вводя четвертый параметр $\langle r_s^{-3} \rangle$. Тогда оператор, определяющий магнитную сверхтонкую структуру, переписется в виде

$$\begin{aligned} \frac{W_n^m}{\beta \gamma_n \hbar} = & 2 \langle r_l^{-3} \rangle (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + g_s \langle r_s^{-3} \rangle (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) + \\ & + g_s \xi \langle r_{sc}^{-3} \rangle \left\{ L(L+1) (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) - \frac{3}{2} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) - \right. \\ & \left. - \frac{3}{2} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \right\}, \quad (17.98) \end{aligned}$$

где для спинового гиромагнитного отношения вместо приближенного значения 2 использовано правильное значение g_s .

В противоположность сравнительно большим эффектам, связанным с «аномальным» скалярным взаимодействием, различие между $\langle r_l^{-3} \rangle$ и $\langle r_{sc}^{-3} \rangle$ довольно мало. Экспериментально наблюдалось различие на 10% в случае атомов кислорода и фтора [13] и на 1% в случае Sm [14]. Из экспериментов по парамагнитному резонансу пока не получено данных, свидетельствующих о существовании такого различия. Причину различия опять-таки следует искать в недостаточной точности обычных хартри-фоковских функций. Соображения, которые мы использовали в § 6 этой главы для того, чтобы убедиться в существовании некоторого различия между радиальными функциями электронов со спинами «вверх» и «вниз», ни в коей мере не ограничены только s -электронами и с тем же основанием могут быть применены ко всем электронам иона независимо от того, принадлежат они заполненным и незаполненным оболочкам, лишь бы *имелась* незаполненная оболочка. Кроме того, нет оснований считать, что одоэлектронные орбитали с различными значениями магнитного квантового числа m_l должны иметь одинаковые радиальные части: поскольку различные значения m_l в незаполненной оболочке неравноправны, вариационные уравнения, которым подчиняются две пробные радиальные функции P_{nlm_l} и $P'_{nlm'_l}$, будут различны, и, в частности, P_{nlm_l} будет от-

лична от $P_{nl, -m_l}$. Очевидно, что при таких условиях замкнутые оболочки будут вносить конечный вклад в орбитальное и дипольное сверхтонкое взаимодействия и соответствующие значения $\langle r_l^{-3} \rangle$ и $\langle r_{sc}^{-3} \rangle$ не должны обязательно совпадать. То же, разумеется, относится и к вкладам от незаполненной оболочки.

В случае квадрупольных взаимодействий неравенство $P_{nlm_l} \neq P_{nl, -m_l}$ будет приводить к конечной величине такого взаимодействия ионов в S -состоянии с наполовину заполненными оболочками типа $3d^5$ или $4f^7$, поскольку оно пропорционально величине

$$\sum_{m_l=-l}^l \{3m_l^2 - l(l+1)\} \langle r_q^{-3} \rangle_{m_l}. \quad (17.99)$$

Такое малое, но отличное от нуля квадрупольное взаимодействие было обнаружено методом парамагнитного резонанса для иона $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$ в кубическом окружении в кристалле CaF_2 [15], а также для свободных атомов Mn и Eu [16].

В предыдущем изложении мы неявно предполагали, что нерелятивистское выражение (17.30) для одноэлектронного гамильтониана является правильным. Однако, как показали Сандарс и Бек [2], магнитная часть сверхтонкого взаимодействия записывается точно в виде (17.98) и при учете релятивистских поправок, которые отбрасывались при выводе (17.30). Поэтому очень трудно отделить релятивистские поправки от поправок, обусловленных использованием волновых функций неограниченного метода Хартри — Фока. Тем не менее при благоприятных обстоятельствах это можно сделать для скалярного члена $g_s \langle r_s^{-3} \rangle (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I})$ выражения (17.98). Если этот член обусловлен поляризацией остова, это означает наличие неспаренной спиновой плотности на ядре, что в свою очередь делает возможной аномалию сверхтонкой структуры, наблюдаемую путем сравнения спектров двух изотопов. Скалярный член релятивистского происхождения не обязательно связан с конечной спиновой плотностью на ядре и в таком случае не приводит к аномалии сверхтонкой структуры. Измерение сверхтонкой структуры на атоме европия ($4f^7, {}^8S$) указывает на наличие небольшой изотропной магнитной структуры, но аномалия сверхтонкой структуры для изотопов (151, 153) не отмечается. Поэтому, если отвлечься от вкладов, обусловленных нарушением LS -связи, сверхтонкая структура приписывается в основном релятивистским эффектам [16] (т. 1, гл. 4, § 7).

ЛИТЕРАТУРА

1. Penrose R. P., Nature (London), **163**, 992 (1949).
2. Sandars P. G. H., Beck J., Proc. Roy. Soc., **A289**, 97 (1966).
3. Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., **A205**, 135 (1951), **A206**, 164, 173 (1951).
4. Watson R. E., Freeman A. J., Hyperfine Interactions, New York, 1967, p. 53.
5. Elliott R. J., Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc., **A218**, 553 (1953).
6. Fermi E., Segré E., Zs. Phys., **82**, 729 (1933); Memorie R. Accad. Ital., **4**, 131 (1933).
7. Abragam A., Phys. Rev., **79**, 534 (1950).
8. Abragam A., Horowitz J., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., **A230**, 169 (1955).
9. Sternheimer R. M., Phys. Rev., **84**, 244 (1951).
10. Freeman A. J., Watson R. E., Magnetism, vol. IIA (Eds. G. T. Rado and H. Suhl), New York, 1965, p. 167.
11. Moser C. M., Hyperfine Interactions, New York, 1967, p. 95.
12. Feher G., Phys. Rev., **114**, 1219 (1959).
13. Harvey J. S. M., Proc. Roy. Soc., **A285**, 581 (1965).
14. Woodgate G. K., Proc. Roy. Soc., **A293**, 117 (1966).
15. Baker J. M., Williams F. I. B., Proc. Roy. Soc., **A267**, 283 (1962).
16. Evans L., Sandars P. G. H., Woodgate G. K., Proc. Roy. Soc., **A289**, 114 (1965).

ИОНЫ В СЛАБОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ
ПОЛЕ (f -ЭЛЕКТРОНЫ)

Теперь мы в состоянии применить математические методы, описанные в предыдущих главах, к определению волновых функций и энергии низколежащих уровней парамагнитных ионов в кристаллическом поле. В этой главе мы рассмотрим случай слабого поля в приложении к $4f$ -оболочке ионов редкоземельных элементов, оставляя изучение случая промежуточного поля в применении к $3d$ -оболочке ионов группы железа до гл. 19.

**§ 1. Ионы с нечетным числом электронов
в слабом кристаллическом поле**

По причинам, связанным с требованиями эксперимента, наблюдение парамагнитного резонанса иона зависит от наличия по крайней мере двух уровней энергии, интервал между которыми, выраженный в частотных единицах $\Delta E/h$ при использовании техники микроволновой, а не инфракрасной спектроскопии, не должен превышать, скажем, 5 см^{-1} (что соответствует длине волны 2 мм).

Это условие соблюдается для ионов с нечетным числом электронов, которые в отсутствие магнитного поля всегда имеют по крайней мере один двукратно вырожденный уровень энергии. Этот уровень может быть расщеплен во внешнем магнитном поле, причем величина расщепления будет лежать в нужных пределах. Ионы с нечетным числом электронов обладают и другими свойствами, например имеют сравнительно большие времена релаксации и относительно узкие линии, что делает их

особенно удобными для изучения магнитного резонанса. Особое положение занимают ионы, находящиеся в S -состоянии, поскольку они наименее чувствительны к влиянию кристаллического поля.

Если исключить возникающий в кубическом поле мультиплет Γ_8 , который требует специального рассмотрения, то описание магнитных свойств всех ионов редкоземельных элементов с нечетным числом электронов можно провести по единому образцу. Основной мультиплет (J, L, S) свободного иона расщепляется в кристаллическом поле на $J + 1/2$ крамерсовых дублетов, и резонанс за несколькими исключениями наблюдается только при переходах между состояниями низшего дублета, расщепленного магнитным полем. Чтобы рассчитать это расщепление, или частоту резонанса, необходимо знать волновые функции основного состояния, что позволит также вычислить магнитный «тензор» $g_{p\alpha}$, а для иона с ядерным спином — «тензор» сверхтонкого расщепления $a_{p\alpha}$ и константу взаимодействия с электрическим квадрупольным моментом ядра.

При нахождении волновых функций основного дублета становятся известными положения и волновые функции возбужденных дублетов. Эти данные также представляют определенный интерес, поскольку, во-первых, их можно сравнить с результатами, полученными в оптической спектроскопии и при измерении магнитной восприимчивости, во-вторых, при не слишком низких температурах резонанс можно также наблюдать при переходах между состояниями некоторых возбужденных дублетов, и, в-третьих, как об этом говорилось в т. 1, гл. 10, релаксационные свойства основного дублета вплоть до самых низких достижимых температур определяются положением и природой возбужденных состояний.

Вычисления проводятся в несколько этапов:

1) В первом приближении полагают, что J является хорошим квантовым числом. В зависимости от симметрии окружения для кристаллического потенциала записывают разложение (16.1) или (16.10) и заменяют P_k^q на эквивалентные операторы O_k^q . Затем составляют и решают секулярные уравнения для нахождения волновых функций различных дублетов. В большинстве случаев коэффициенты $A_k^q \langle r^k \rangle$ в разложении (16.10) остаются неизвестными и выбираются такими, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментальными данными, о которых говорилось выше.

2) Первое приближение часто может оказаться недостаточным, и необходимо учитывать примешивание кристаллическим полем состояний возбужденных мультиплетов. Математически это осуществляется с помощью недиагональных матричных эле-

ментов ($J + 1 \parallel \alpha, \beta, \gamma \parallel J$), приведенных в табл. 20 в конце книги. Иногда (например, когда имеется один электрон или одна дырка) проще вернуться к (L, S) -представлению.

3) Дальнейшее повышение точности вычислений должно оправдываться точностью эксперимента. Например, спин-орбитальное взаимодействие $\sum \zeta_i (l_i \cdot s_i)$ приводит к небольшому отклонению от LS -типа связи, выражающемуся в примешивании к основному состоянию (J, L, S) волновых функций возбужденных состояний (J, L', S') , так что состояние свободного иона можно записать в виде

$$(1 + \alpha'^2 + \hat{\alpha}''^2 + \dots)^{-1/2} (|J, L, S\rangle + \alpha' |J, L', S'\rangle + \alpha'' |J, L'', S''\rangle + \dots). \quad (18.1)$$

Здесь во все слагаемые входит одна и та же величина J , а остальные величины подчиняются правилу отбора $\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0, \pm 1$, причем значения $\Delta L = 0, \Delta S = 0$ исключаются, поскольку основной терм по правилу Хунда является единственным.

Для магнитного момента иона $\mu = -\beta(L + 2S)$ матричные элементы $\langle LS \dots | \mu | L'S' \dots \rangle$ обращаются в нуль, если $L \neq L'$ и $S \neq S'$, поэтому изменения величины магнитного момента за счет примеси состояний возникают лишь во втором порядке по α .

В операторе магнитного сверхтонкого взаимодействия (17.30), если выполнить суммирование по всем электронам, орбитальный член подчиняется правилу отбора $\Delta L = 0, \Delta S = 0$ и, следовательно, не имеет матричных элементов, линейных по α . Однако спиновый дипольный член, который подчиняется правилу отбора $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta S = 0, \pm 1$, может иметь матричные элементы между состояниями $|J, L, S\rangle$ и $|J, L', S'\rangle$, что приводит к поправкам в первом приближении за счет отклонения от LS -типа связи.

Исключительно благоприятным для экспериментов по электронному парамагнитному резонансу в твердых телах является то обстоятельство, что отклонение от LS -типа связи оказывается менее существенным для основного (L, S) -мультиплета, чем для возбужденных. Тем не менее это отклонение становится хорошо заметным в случае ионов $5f$ -группы (т. 1, гл. 6).

Для ионов с большой величиной сверхтонких расщеплений или с низколежащими возбужденными состояниями (а также в случае выполнения обоих этих условий) могут наблюдаться эффекты второго порядка другого типа. Одновременный учет электронного зеемановского и сверхтонкого взаимодействий приводит к появлению вдобавок к ядерному зеемановскому взаимодействию слагаемого, линейного относительно спина ядра и

приложенного поля (мы назовем его ядерным псевдозеemanовским взаимодействием); далее во втором порядке магнитное сверхтонкое взаимодействие может привести к псевдоквадрупольному сверхтонкому взаимодействию.

Ядерное псевдозеemanовское взаимодействие записывается в виде

$$\sum_n' \frac{\langle O | -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} | n \rangle \langle n | -\gamma_n \hbar \mathbf{H}^e \cdot \mathbf{I} | O \rangle}{W_0 - W_n} + \text{компл. сопр.}, \quad (18.2)$$

где $-\gamma_n \hbar \mathbf{H}^e \cdot \mathbf{I}$ — оператор магнитного сверхтонкого взаимодействия, а $|O\rangle$ представляет собой основной дублет, состояния которого не указываются точно. Выражение (18.2) можно записать как

$$-\gamma_n \hbar \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\alpha} \mathbf{I}, \quad (18.3)$$

где $\boldsymbol{\alpha}$ — тензор с компонентами

$$\alpha_{pq} = - \sum_n' \frac{\langle O | \mu_p | n \rangle \langle n | H_q^e | O \rangle + \langle O | H_q^e | n \rangle \langle n | \mu_p | O \rangle}{W_0 - W_n}. \quad (18.4)$$

Суммирование в (18.4) проводится по состояниям всех возбужденных дублетов, причем два состояния каждого крамеровова дублета вносят в сумму одинаковый вклад. Выражение (18.4) можно представить как вычисленное для основного состояния ожидаемое значение $\langle O | \mathcal{A}_{pq} | O \rangle$ величины

$$\mathcal{A}_{pq} = - \left\{ \mu_p \left(\sum_n' \frac{|n\rangle \langle n|}{W_0 - W_n} \right) H_q^e + H_q^e \left(\sum_n' \frac{|n\rangle \langle n|}{W_0 - W_n} \right) \mu_p \right\}. \quad (18.5)$$

Здесь эрмитов оператор \mathcal{A}_{pq} представляет собой симметризованное произведение трех операторов:

$$\mu_p, C = \sum_n' \{ |n\rangle \langle n| / (W_0 - W_n) \}, H_q^e.$$

Из них первый и последний нечетны, а средний четен относительно обращения времени. Симметризованное произведение \mathcal{A}_{pq} четно относительно обращения времени и поэтому имеет одну и ту же ожидаемую величину для двух состояний основного дублета $|O\rangle$. Следовательно, мы можем считать α_{pq} константой. Как будет видно в дальнейшем, положение меняется, если основным состоянием является квадруплет Γ_8 .

Если J — хорошее квантовое число, то можно положить $\mu/\beta = -\Delta J$, $\mathbf{H}^e/\beta = -2NJ\langle r^{-3} \rangle$, и тензор (18.4) будет иметь следующий вид:

$$\alpha_{pq} = -2\beta^2 \langle r^{-3} \rangle \Delta N \sum_n' \frac{\langle O | J_p | n \rangle \langle n | J_q | O \rangle + \langle O | J_q | n \rangle \langle n | J_p | O \rangle}{W_0 - W_n}, \quad (18.6)$$

где для краткости мы пишем Λ вместо $(J \parallel \Lambda \parallel J)$ и N вместо $(J \parallel N \parallel J)$.

Относительная величина ядерного псевдозеemanовского взаимодействия характеризуется значениями компонент безразмерного тензора α_{pq} , определяемого уравнениями (18.4) или (18.6). Грубо говоря, эти компоненты имеют порядок величины электронной зеemanовской энергии βH^e , деленной на расстояние между двумя крамерсовыми дублетами, возникающими в кристаллическом поле. Для ионов редкоземельных элементов магнитное поле электронов H^e порядка 10^6 Э не является необычным, а величина βH^e может иметь порядок 100 см^{-1} , что сравнимо с расщеплениями в кристаллическом поле. Во многих случаях ядерное псевдозеemanовское взаимодействие будет таким же или даже большим, чем прямое ядерное зеemanовское взаимодействие. Можно заметить, что тензор α не отличается существенно от тензора химического сдвига σ , хорошо известного в ядерном резонансе. Различие порядков величин α и σ обусловлено близостью возбужденных состояний к основному уровню энергии для ионов редких земель (от 10 до 100 см^{-1} в отличие от 10 эв, или 10^5 см^{-1} , для возбужденных электронных состояний молекул). Кроме того, поскольку редкоземельные элементы имеют большие атомные номера Z , а измерения ядерного магнитного резонанса проводятся на легких атомах, то в нашем случае оказываются гораздо большими величины $\langle r^{-3} \rangle$.

Магнитное сверхтонкое взаимодействие приводит во втором порядке теории возмущений к следующему изменению энергии основного состояния:

$$\begin{aligned} \gamma_n^2 \hbar^2 \sum_n' \frac{\langle O | H^e \cdot I | n \rangle \langle n | H^e \cdot I | O \rangle}{W_0 - W_n} = \\ = \gamma_n^2 \hbar^2 \sum_{p, q} \langle O | H_p^e C H_q^e | O \rangle I_p I_q. \end{aligned} \quad (18.7)$$

Здесь при определении четности операторов относительно обращения времени необходимо соблюдать осторожность, как это было указано в гл. 15, § 4: оператор $H_p^e C H_q^e$ с $p \neq q$ нечетен относительно этой операции, поскольку преобразованный оператор $\theta H_p^e C H_q^e \theta^{-1}$ равен ему самому $H_p^e C H_q^e$, а не его эрмитово сопряженному $(H_p^e C H_q^e)^+ = H_q^e C H_p^e$. Уравнение (18.7) можно переписать таким образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \gamma_n^2 \hbar^2 \left\{ \frac{1}{2} \sum_{p, q} \langle O | H_p^e C H_q^e + H_q^e C H_p^e | O \rangle (I_p I_q + I_q I_p) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{p, q} \langle O | H_p^e C H_q^e - H_q^e C H_p^e | O \rangle (I_p I_q - I_q I_p) \right\}, \end{aligned} \quad (18.8)$$

где $1/2\gamma_n^2\hbar^2(H_p^e C H_q^e + H_q^e C H_p^e)$ — эрмитов оператор, четный относительно обращения времени, поэтому в пределах состояний Крамерсова дублета он дает симметричный тензор b_{pq} , компоненты которого — действительные числа. С другой стороны, $1/2\gamma_n^2\hbar^2\{H_p^e C H_q^e - H_q^e C H_p^e\}$ — антиэрмитов оператор, нечетный относительно обращения времени, который в пределах того же дублета может быть записан как $i \sum_{\alpha} d_{\alpha}^{pq} \sigma_{\alpha}$, где $d_{\alpha}^{pq} = -d_{\alpha}^{qp}$ — действительные числа. Коммутатор $(I_p I_q - I_q I_p)$ равен $i \sum_r \epsilon_{pqr} I_r$, где ϵ_{pqr} — единичный антисимметричный тензор, и (18.8) представляется в виде

$$\sum_{p,q} b_{pq} (I_p I_q + I_q I_p) - \sum_{r,\alpha} u_{r\alpha} I_r \sigma_{\alpha}; \quad (18.9)$$

здесь $u_{r\alpha} = \sum_{p,q} \epsilon_{pqr} d_{\alpha}^{pq}$ или

$$u_{1,\alpha} = d_{\alpha}^{23}, \quad u_{2,\alpha} = d_{\alpha}^{31}, \quad u_{3,\alpha} = d_{\alpha}^{12}.$$

Первое слагаемое в (18.9) представляет собой псевдоквадрупольное сверхтонкое взаимодействие, второе — добавочный вклад в магнитное сверхтонкое взаимодействие. Оба они меньше, чем магнитное сверхтонкое взаимодействие первого порядка в отношении $|\hbar\gamma_n H^e| \Delta W$, равном по порядку величины 10^{-3} . Псевдоквадрупольное взаимодействие может составлять значительную часть истинного квадрупольного взаимодействия, но поскольку точно теоретически рассчитать величину последнего очень трудно, может возникнуть вопрос о целесообразности вычисления слагаемых в (18.9). Необходимо, однако, помнить, что второй член в (18.9) приводит к отличию отношения коэффициентов сверхтонкого взаимодействия для двух изотопов от отношения их величин γ_n . Этот эффект может мешать измерению аномалии в сверхтонком взаимодействии, вызванной проникновением электрона в область, занятую ядром.

Экспериментальные результаты для ионов редкоземельных элементов обсуждались в т. 1, гл. 5, где было дано также их теоретическое истолкование с использованием большей части рассмотренных выше характерных признаков. Полученные здесь дополнительные члены в сверхтонком взаимодействии в наибольшей степени, конечно, проявляются при измерениях методом двойного электронно-ядерного резонанса, некоторые характерные примеры приведены в т. 1, гл. 4. (О других малых слагаемых упоминается в т. 1, гл. 5, § 10.) Очевидно, что нет необходимости подробно обсуждать здесь приложение теории к ионам с нечетным числом электронов. Мы можем, однако, заметить, что для таких ионов в кристаллических полях, симмет-

рия которых определяется наличием осей вращения третьего или шестого порядка, переход между состояниями основного кramerсова дублета может быть запрещен. Правило отбора $\Delta J_z = \pm 1$ требует, чтобы волновая функция одного состояния дублета имела по крайней мере одно значение $J_z = M$, которое отличается на единицу от значения J_z волновой функции другого состояния дублета. Это приводит к следующему результату.

Если имеется ось симметрии порядка q , то волновые функции дублетов в общем случае будут иметь вид

$$\begin{aligned}
 & a_M |J, M\rangle + a_{M \pm q} |J, M \pm q\rangle + a_{M \pm 2q} |J, M \pm 2q\rangle + \dots \\
 & a'_M |J, -M\rangle + a'_{M \pm q} |J, -(M \pm q)\rangle + a'_{M \pm 2q} |J, \\
 & \quad \quad \quad - (M \pm 2q)\rangle + \dots
 \end{aligned}
 \tag{18.10}$$

Для наблюдения резонанса требуется выполнение равенства $-(M \pm nq) = M \pm 1$, или

$$|nq| = 2M + 1, \tag{18.11}$$

где $n = 0, 1, 2 \dots$. Для оси симметрии шестого порядка ($q=6$) это означает, что резонанс наблюдается, если дублеты включают в себя состояния с

$$M = \pm \frac{1}{2}; \quad \left(\pm \frac{7}{2}, \mp \frac{5}{2} \right); \quad \left(\pm \frac{13}{2}, \pm \frac{1}{2}, \mp \frac{11}{2} \right),$$

но не может наблюдаться для дублетов с

$$M = \pm \frac{3}{2}; \quad \left(\pm \frac{9}{2}, \mp \frac{3}{2} \right); \quad \left(\pm \frac{15}{2}, \pm \frac{3}{2}, \mp \frac{9}{2} \right).$$

В случае оси симметрии третьего порядка волновые функции более сложны, поскольку они содержат все величины M , отличающиеся на 3 единицы, а не только на 6, но дублеты, для которых резонанс не разрешен, по-прежнему существуют. Если имеется ось симметрии четвертого порядка ($q = 4$), то положение меняется; все возможные дублеты характеризуются значениями M , равными

$$\left(\pm \frac{15}{2}; \pm \frac{7}{2}, \mp \frac{1}{2}, \mp \frac{9}{2} \right)$$

или

$$\left(\pm \frac{13}{2}, \pm \frac{5}{2}, \mp \frac{3}{2}, \mp \frac{11}{2} \right),$$

где величины M не могут, конечно, превышать J . Рассмотрение этого случая показывает, что резонанс будет разрешен для всех таких дублетов с $J \geq \frac{5}{2}$, т. е. если J больше или равно наименьшему полуполому значению, характерному для основных состояний $4f$ - или $5f$ -ионов. При наличии оси симметрии второго

порядка правила остаются, конечно, такими же (с тем лишь дополнением, что резонанс возможен также для каждого дублета с $J = 3/2$). Отсюда следует, что резонанс можно наблюдать в основном состоянии редкоземельного иона с нечетным числом электронов в таких веществах, как CaWO_4 , даже если симметрия положения Ca^{2+} , характеризующаяся наличием оси четвертого порядка, не понижается локальной компенсацией заряда, когда трехзарядный редкоземельный ион замещает Ca^{2+} . С другой стороны, резонанс не может, например, наблюдаться на основном дублете $\pm (3/2) {}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} , $4f^{13}$ в этилсульфате или трихлориде лантана, где $q = 6$.

§ 2. Ионы редкоземельных элементов в кристаллах кубической симметрии

Вслед за высказанным Блини [1, 2] предположением о том, что ионы редкоземельных элементов с нечетным числом электронов в кубическом окружении могут быть использованы в качестве активной среды для лазеров, если их основным состоянием является квадруплет Γ_8 , появилось много как теоретических, так и экспериментальных работ, в которых исследовались свойства этих ионов в кристаллах кубической симметрии. Трехвалентные редкоземельные ионы M могут замещать двухвалентные положительные ионы в таких кубических кристаллах, как CaO , CaF_2 , MgO . При этом вблизи M^{3+} появляется необходимый для компенсации отрицательный заряд. Если компенсирующий заряд находится по отношению к M в направлении $\langle 100 \rangle$, то симметрия искаженного кристаллического поля, которое «видно» иону M , будет тетрагональной; для направления $\langle 111 \rangle$ она будет тригональной, а для любого другого относительного положения компенсирующего заряда симметрия поля будет ниже. Компенсация может осуществляться также на больших расстояниях, когда отрицательный заряд значительно удален от M , так что симметрия положения редкоземельного иона не будет отличаться от кубической. Такую ситуацию мы и предполагаем рассмотреть в этом параграфе. Часто резонансный спектр, свойственный кубическому окружению, наблюдается одновременно со спектром более низкой симметрии, за который ответственны ионы M с ближней зарядовой компенсацией.

В настоящее время доказана также возможность существования в таких средах двухвалентных состояний редкоземельных ионов. Если в нормальном трехвалентном состоянии эти ионы, как, например, гольмий или тулий, имеют четное число электронов, то в двухвалентном состоянии число электронов нечетно. В этом случае не требуется зарядовой компенсации, и симметрия остается кубической.

С теоретической точки зрения потенциал кубического кристаллического поля весьма привлекателен, поскольку для f -электронов он зависит только от двух констант, как в уравнении (16.13)

$$V = A_4 P_4 + A_6 P_6.$$

Здесь P_4 и P_6 — полиномы, которые определены в (16.11) и (16.12). Волновые функции различных состояний иона в кристалле, а также отношение интервалов между уровнями энергии зависят в этом случае от единственной постоянной, представляющей собой отношение константы потенциала четвертого порядка к константе потенциала шестого порядка; последнее дает возможность составить таблицы для тех значений J , которые характерны для редкоземельных ионов по крайней мере в рамках теории возмущений первого порядка, когда J считается хорошим квантовым числом. Такие таблицы составляются следующим образом [3].

Для каждого значения J кубический потенциал удобно по практическим соображениям записать в виде

$$\mathcal{H} = B_4 F(4) \frac{O_4}{F(4)} + B_6 F(6) \frac{O_6}{F(6)}. \quad (18.12)$$

Здесь O_4 и O_6 — эквивалентные операторы,

$$O_4 = (O_4^0 + 5O_4^4), \quad O_6 = (O_6^6 - 21O_6^4), \quad (18.13)$$

O_k^q определены и приведены в табл. 16 в конце книги, а

$$B_4 = (J \parallel \beta \parallel J) \langle r^4 \rangle A_4, \quad B_6 = (J \parallel \gamma \parallel J) \langle r^6 \rangle A_6.$$

Значения $(J \parallel \beta \parallel J)$ и $(J \parallel \gamma \parallel J)$ приведены в табл. 20. Величины $F(4)$ и $F(6)$ представляют собой некоторые положительные множители, общие для всех матричных элементов O_k^q с данным k , выделенные для того, чтобы все собственные значения лежали в одном и том же числовом интервале. (В работе [3] эти множители иногда отличаются от значений F , приведенных в табл. 17.)

Введем теперь две новые величины W и x :

$$B_4 F(4) = Wx, \quad B_6 F(6) = W(1 - |x|), \quad (18.14a)$$

или

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{x}{1 - |x|} \frac{F(6)}{F(4)}. \quad (18.14b)$$

При этих определениях имеем $B_4/B_6 = 0$ для $x = 0$ и $B_4/B_6 = \pm \infty$ для $x = \pm 1$, так что все возможные значения этого отношения соответствуют величине x в интервале $-1 \leq x \leq +1$.

Гамильтониан теперь можно переписать в виде

$$\mathcal{H} = W \left\{ x \frac{O_4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F(6)} \right\}. \quad (18.15)$$

Для каждого значения x известны все матричные элементы оператора, заключенного в фигурные скобки, что позволяет найти численными методами его собственные функции и собственные значения и свести их в таблицу, причем остается неопределенным единственный энергетический параметр W .

Нам известно из табл. 3 и 7 разложение каждого мультиплета J на неприводимые представления Γ_i кубической группы. Если данное представление встречается только один раз, то волновые функции, соответствующие этому представлению, полностью определяются свойствами симметрий и не зависят от x . Их выражения приведены в конечном виде в табл. 4 и 9 в конце книги, причем собственные значения являются линейными функциями x . Мы назовем такие представления «изолированными».

Из соотношений (18.14а) и (18.14б) видно, что знак W совпадает со знаком B_6 , а знак x определяется знаком отношения B_4/B_6 . Для определения знаков B_4 и B_6 необходимо иметь сведения лишь о знаках A_4 и A_6 , поскольку значения величин β и γ приведены в таблицах. Если принять, что модель точечных зарядов качественно правильно описывает явление, то знаки A_4 и A_6 для различных случаев координации определяются выражениями (16.15) — (16.17).

Резонанс в состояниях Γ_6 и Γ_7

Картина резонанса в этих состояниях весьма схожа с той, которую можно наблюдать при более низкой симметрии, поскольку Γ_6 и Γ_7 соответствуют крамерсовым дублетам. Единственное различие заключается в том, что магнитный «тензор» g и «тензор» сверхтонкого расщепления a изотропны, и электрическое взаимодействие с квадрупольным моментом ядра равно нулю.

Для «изолированных» дублетов Γ_6 или Γ_7 величины $g' = g/\Lambda$ не зависят от x ; они приведены в табл. 22 в конце книги.

Некоторые экспериментальные значения g' можно найти в табл. 5.14 и 5.15 (т. 1). Они близки к простым теоретическим значениям, данным в табл. 22, однако сравнение со случаем свободных ионов показывает, что даже если принимается в расчет отклонение от LS -типа связи, то все же остаются небольшие расхождения, которые, по-видимому, можно приписать некоторой доле ковалентности или эффекту нулевых колебаний решетки (т. 1, гл. 5, § 8), или им обоим,

§ 3. Квадруплет Γ_8

Мы уже несколько раз сталкивались с проблемой нахождения матричных элементов векторного оператора, скажем магнитного момента μ или магнитного поля электронов \mathbf{H}^e , внутри определенного мультиплета. В частности, согласно теореме Вигнера — Экарта, вектор \mathbf{V} внутри мультиплета J можно заменить на $a\mathbf{J}$, где a — константа, зависящая от вектора \mathbf{V} . Аналогичным образом, в случае кубической симметрии в пределах мультиплетов Γ_4 или Γ_5 любой вектор можно считать пропорциональным фиктивному угловому моменту \tilde{J} , определенному в уравнении (14.5). Как мы уже говорили, такое представление вектора оказывается возможным потому, что разложение прямого произведения $\mathcal{D}^J \times \mathcal{D}^J$ для группы вращения или $\Gamma_4 \times \Gamma_4$ и $\Gamma_5 \times \Gamma_5$ для кубической группы только один раз содержит представление группы, по которому преобразуются компоненты вектора, именно \mathcal{D}^1 для группы вращения и Γ_4 для кубической группы.

С другой стороны, в гл. 15, § 6 было показано, что для крэмсова дублета нечетный относительно обращения времени вектор \mathbf{V} можно представить как $\mathbf{V} = T \cdot \mathbf{s}$, где $\mathbf{s} = \sigma/2$ — фиктивный спин, а T — так называемый «тензор». Этот результат не имеет *никакого* отношения к пространственной симметрии, а следует всецело из свойств инвариантности по отношению к обращению времени.

Сейчас нам требуется найти матричные элементы вектора внутри квадруплета Γ_8 . Ему соответствуют четыре волновых функции $|\tilde{m}\rangle$, которые в гл. 14, § 4 мы записали как $|\pm\tilde{3}/2\rangle$ и $|\pm\tilde{1}/2\rangle$, указывая тем самым, что при поворотах в пределах кубической группы они преобразуются так же, как собственные функции $|J, m\rangle = |3/2, \pm 3/2\rangle$ и $|3/2, \pm 1/2\rangle$ углового момента $J = 3/2$. Если квадруплет Γ_8 возникает при разложении представления \mathcal{D}^J , то состояния $|\tilde{m}\rangle$ можно записать в виде линейных комбинаций $\sum_m C_{J,m} |J, m\rangle$, как указано в табл. 9, однако произвольному квадруплету Γ_8 соответствуют волновые функции с различными значениями J .

В пределах мультиплета Γ_8 можно определить три оператора $\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z$, представляющие собой компоненты фиктивного спина $\tilde{S} = 3/2$, таким образом, чтобы они имели такие же матричные элементы в базисе $|\tilde{m}\rangle$, какие имеют компоненты $\mathcal{F}_x, \mathcal{F}_y, \mathcal{F}_z$ углового момента $\mathcal{F} = 3/2$ в базисе $|3/2, m\rangle$. Для $\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z$, естественно, выполняются обычные соотношения коммутации $[\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y] = i\mathcal{S}_z$ и т. д.

Из табл. 8 видно, что разложение прямого произведения $\Gamma_8^* \times \Gamma_8$ (которое эквивалентно $\Gamma_8 \times \Gamma_8$, поскольку все

характеры Γ_8 действительны) содержат Γ_4 *дважды*. Не слишком трудно показать, несколько видоизменив доказательство теоремы Вигнера — Экарта, что матричные элементы вектора внутри мультиплета Γ_8 могут быть точно определены с помощью двух констант. Подробное обоснование этого можно найти, например, в работе Костера и Статца [4]. Из табл. 8 видно также, что только симметричное прямое произведение $[\Gamma_8 \times \Gamma_8]_S$ содержит Γ_4 дважды, поэтому в соответствии с правилами, приведенными в гл. 15, § 9, в пределах Γ_8 имеют отличные от нуля матричные элементы лишь векторы, нечетные относительно обращения времени.

Этот результат, а также вид эквивалентных операторов для вектора \mathbf{V} в пределах мультиплета Γ_8 могут быть получены элементарными методами [5]. В представлении $|\tilde{m}\rangle$ компонента V_z не имеет недиагональных матричных элементов $\langle \tilde{m} | V_z | \tilde{m}' \rangle$, поскольку вращение на угол $\pi/2$ вокруг оси z , которое должно оставлять V_z неизменным, приводит к умножению таких матричных элементов на $\exp[i\frac{1}{2}\pi(\tilde{m} - \tilde{m}')] = -1$. Вращение на угол π вокруг оси Oy изменяет $\langle \tilde{m} | V_z | \tilde{m} \rangle$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{m} | e^{-i\pi\tilde{S}_y} V_z e^{i\pi\tilde{S}_y} | \tilde{m} \rangle &= -\langle \tilde{m} | V_z | \tilde{m} \rangle = \\ &= (-1)^{2(j-\tilde{m})} \langle -\tilde{m} | V_z | -\tilde{m} \rangle = \langle -\tilde{m} | V_z | -\tilde{m} \rangle. \end{aligned}$$

Поэтому отличные от нуля матричные элементы V_z имеют вид

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\frac{3}{2}} | V_z | \tilde{\frac{3}{2}} \rangle &= -\langle -\tilde{\frac{3}{2}} | V_z | -\tilde{\frac{3}{2}} \rangle = P, \\ \langle \tilde{\frac{1}{2}} | V_z | \tilde{\frac{1}{2}} \rangle &= -\langle -\tilde{\frac{1}{2}} | V_z | -\tilde{\frac{1}{2}} \rangle = Q, \end{aligned} \quad (18.16)$$

вследствие чего V_z можно записать как

$$V_z = a\tilde{S}_z + b\tilde{S}_z^3, \quad (18.17)$$

где

$$P = \frac{3a}{2} + \frac{27b}{8}, \quad Q = \frac{a}{2} + \frac{b}{8}, \quad (18.18)$$

или

$$a = -\frac{P}{12} + \frac{9Q}{4}, \quad b = \frac{P}{3} - Q.$$

Очевидно, что в силу свойств кубической симметрии мы имеем также

$$\begin{aligned} V_x &= a\tilde{S}_x + b\tilde{S}_x^3, \\ V_y &= a\tilde{S}_y + b\tilde{S}_y^3. \end{aligned} \quad (18.19)$$

Может оказаться более удобным использовать вместо (18.17) выражение

$$V_z = a'\tilde{S}_z + b\left\{ \tilde{S}_z^3 - \frac{3}{5}\tilde{S}(\tilde{S}+1)\tilde{S}_z + \frac{1}{5}\tilde{S}_z \right\} \quad (18.20)$$

с $a' = a + 1/5b \{3\tilde{S}(\tilde{S} + 1) - 1\}$. Оно имеет то преимущество, что фигурная скобка в (18.20) есть не что иное, как оператор O_3^0 , матричные элементы которого равны нулю для $\tilde{S} < 3/2$. Используя (18.20), запишем операторы зеемановской энергии и магнитного сверхтонкого взаимодействия в виде

$$g\beta\tilde{S} \cdot \mathbf{H} + A\tilde{S} \cdot \mathbf{I} - g_n\beta_n\mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + \\ + u\beta \left[\tilde{S}_x^3 H_x + \tilde{S}_y^3 H_y + \tilde{S}_z^3 H_z - \frac{1}{5} (\tilde{S} \cdot \mathbf{H}) \{3\tilde{S}(\tilde{S} + 1) - 1\} \right] + \\ + U \left[\tilde{S}_x^3 I_x + \tilde{S}_y^3 I_y + \tilde{S}_z^3 I_z - \frac{1}{5} (\tilde{S} \cdot \mathbf{I}) \{3\tilde{S}(\tilde{S} + 1) - 1\} \right]. \quad (18.21)$$

Диагонализация спинового гамильтониана для квадруплета G_8

Полная диагонализация спинового гамильтониана (18.21), очевидно, является довольно сложной задачей, поэтому ограничимся рассмотрением двух специальных случаев: А. Все члены в гамильтониане малы по сравнению с первым $g\beta(\tilde{S} \cdot \mathbf{H})$, который мы будем диагонализировать вначале, учитывая затем оставшиеся с помощью теории возмущений первого порядка; Б. Спин ядра равен нулю, и мы точно диагоналируем полную зеемановскую энергию электронов с произвольным направлением \mathbf{H} . В первом из этих случаев предполагаем также, что члены третьей степени, содержащие параметр U , малы по сравнению с $A(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I})$; такое предположение, по-видимому, скорее оправдывается для ионов $3d$, а не $4f$ -группы; исключение составляют ионы с наполовину заполненной оболочкой $4f^7$, 8S , поскольку в этом случае могут потребоваться малые члены третьей и даже более высокой степеней (т. 1, гл. 5, § 9).

А. Использование теории возмущений

Предположим, что внешнее поле \mathbf{H} направлено вдоль оси OZ , направляющие косинусы которой по отношению к осям куба четвертого порядка x, y, z суть n_1, n_2, n_3 . Поскольку g -фактор изотропен, первый член в (18.21) диагонализуется просто путем перехода к системе координат X, Y, Z , ось Z которой совпадает с направлением \mathbf{H} . Введем компоненту спина

$$\tilde{S}_Z = n_1\tilde{S}_x + n_2\tilde{S}_y + n_3\tilde{S}_z \quad (18.22)$$

и две другие компоненты \tilde{S}_X, \tilde{S}_Y вдоль двух ортогональных осей, точно определять которые нет необходимости. Тогда можно написать

$$\tilde{S}_x = n_1\tilde{S}_Z + \alpha_1\tilde{S}_X + \beta_1\tilde{S}_Y \quad (18.23)$$

вместе с двумя аналогичными уравнениями для \tilde{S}_y и \tilde{S}_z .

Следуя предположению, что все члены в гамильтониане, за исключением $g\beta(\tilde{S} \cdot \mathbf{H}) = g\beta\tilde{S}_Z H$, малы, мы должны в соответствии с требованиями теории возмущений первого порядка

вычислить ожидаемые значения $\langle \tilde{S}_x^3 \rangle$, $\langle \tilde{S}_y^3 \rangle$, $\langle \tilde{S}_z^3 \rangle$ в состоянии, где $\tilde{S}_z = M$. Из (18.23) получаем

$$\langle \tilde{S}_x^3 \rangle = n_1^3 \langle \tilde{S}_z^3 \rangle + n_1 \langle (\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y)^2 \tilde{S}_z + \tilde{S}_z (\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y)^2 + (\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y) \tilde{S}_z (\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y) \rangle, \quad (18.24)$$

где мы опустили члены, содержащие нечетные степени \tilde{S}_x и \tilde{S}_y , которые, очевидно, имеют отличные от нуля средние значения в состоянии $\tilde{S}_z = M$. Первое слагаемое в (18.24) есть $n_1^3 M^3$, второе и третье имеют одинаковые средние значения

$$n_1 \frac{\alpha_1^2 + \beta_1^2}{2} \{ \tilde{S} (\tilde{S} + 1) - M^2 \} M = n_1 \frac{1 - n_1^2}{2} \{ \tilde{S} (\tilde{S} + 1) - M^2 \} M. \quad (18.25)$$

Четвертое слагаемое более сложно

$$\begin{aligned} n_1 \langle (\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y) \tilde{S}_z (\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y) \rangle &= \\ &= n_1 \langle \tilde{S}_z (\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y)^2 + [\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y, \tilde{S}_z] (\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y) \rangle = \\ &= n_1 \frac{1 - n_1^2}{2} \{ \tilde{S} (\tilde{S} + 1) - M^2 \} M + n_1 \langle [\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y, \tilde{S}_z] (\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y) \rangle. \end{aligned} \quad (18.26)$$

Последний член в (18.26) может быть записан как

$$\begin{aligned} n_1 \langle (-i\alpha_1 \tilde{S}_y + i\beta_1 \tilde{S}_x) (\alpha_1 \tilde{S}_x + \beta_1 \tilde{S}_y) \rangle &= \\ &= n_1 \langle -i\alpha_1^2 \tilde{S}_y \tilde{S}_x + i\beta_1^2 \tilde{S}_x \tilde{S}_y + i\beta_1 \alpha_1 (\tilde{S}_x^2 - \tilde{S}_y^2) \rangle = \\ &= n_1 \left\{ i \left(\frac{\beta_1^2 + \alpha_1^2}{2} \right) [\tilde{S}_x, \tilde{S}_y] + \right. \\ &+ i \left(\frac{\beta_1^2 - \alpha_1^2}{2} \right) (\tilde{S}_x \tilde{S}_y + \tilde{S}_y \tilde{S}_x) + i\beta_1 \alpha_1 (\tilde{S}_x^2 - \tilde{S}_y^2) \rangle = \\ &= n_1 \left\{ - \left(\frac{\beta_1^2 + \alpha_1^2}{2} \right) \tilde{S}_z + \frac{\beta_1^2 - \alpha_1^2}{4} (\tilde{S}_+^2 - \tilde{S}_-^2) + i \frac{\beta_1 \alpha_1}{2} (\tilde{S}_+^2 - \tilde{S}_-^2) \right\}. \end{aligned} \quad (18.27)$$

Приводя подобные члены также для $\langle \tilde{S}_y^3 \rangle$, $\langle \tilde{S}_z^3 \rangle$, находим, что в нашем приближении собственные значения (18.21) равны

$$\begin{aligned} W_{M,m} &= g\beta HM + AMm - g_n \beta_n Hm + (u\beta H + Um) \times \\ &\times \left\{ M^3 - \frac{1}{5} (3S(S+1) - 1) M \right\} \left\{ 1 - 5(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) \right\}, \end{aligned} \quad (18.28)$$

где угловая зависимость последнего слагаемого описывается функцией

$$p = 1 - 5(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) = \frac{5}{2} \left(n_1^4 + n_2^4 + n_3^4 - \frac{3}{5} \right) \quad (\text{т. 1, гл. 3, § 4}).$$

Б. Точная диагонализация электронного зеемановского взаимодействия

При точной диагонализации определяются собственные значения зеемановского гамильтониана $Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$ в общем случае, когда кубические члены не малы [5].

Чтобы иметь дело с безразмерными величинами, воспользуемся матричной формой оператора $V_z = -\mu_z/\beta$ (18.16). Тогда, принимая для $V_x = -\mu_x/\beta$, $V_y = -\mu_y/\beta$ выражения (18.19), где a и b связаны с P и Q соотношением (18.18), и находя с помощью известных матриц \tilde{S}_x и \tilde{S}_y матрицы \tilde{S}_x^3 и \tilde{S}_y^3 , получаем матричные выражения для V_x и V_y . В действительности достаточно найти отличные от нуля матричные элементы оператора $V_x = V_x + iV_y$, которые определяют матричные элементы V_x и V_y ,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\tilde{3}}{2} |V_+| \frac{\tilde{1}}{2}\right) &= \left(-\frac{\tilde{1}}{2} |V_+| - \frac{\tilde{3}}{2}\right) = \frac{V\tilde{3}}{2} (P + Q), \\ \left(\frac{\tilde{1}}{2} |V_+| - \frac{\tilde{1}}{2}\right) &= \frac{3P - Q}{2}, \quad \left(-\frac{\tilde{3}}{2} |V_+| \frac{\tilde{3}}{2}\right) = \frac{P - 3Q}{2}. \end{aligned} \quad (18.29)$$

Для $P = 3Q$ кубический коэффициент b в (18.19) обращается в нуль, и матричные элементы (18.29) становятся равными своим нормальным значениям для обычного мультиплетта $\mathcal{J} = 3/2$. Секулярное уравнение для собственных значений $(W/\beta H) = y$ оператора $Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$ получается из (18.16) и (18.29); оно имеет вид

$$y^4 - (P^2 + Q^2)y^2 + P^2Q^2 + \frac{3}{16}(P - 3Q)(3P - Q)(P + Q)^2(n_1^2n_2^2 + n_2^2n_3^2 + n_3^2n_1^2) = 0, \quad (18.30)$$

где n_1, n_2, n_3 — направляющие косинусы магнитного поля по отношению к осям четвертого порядка.

Отсутствие нечетных степеней y в (18.30) является непосредственным следствием инвариантности по отношению к обращению времени. Собственные значения линейны по H , но спектр не эквидистантен и зависит от направления поля в отличие от случая обычного квадруплетта $S = 3/2$. Для произвольного направления магнитного поля по отношению к кубическим осям переходы могут осуществляться между любыми из четырех уровней.

Если поле \mathbf{H} направлено вдоль оси z , то корни уравнения (18.30) равны $\pm P, \pm Q$, как это непосредственно следует из (18.16). Правила отбора и относительные интенсивности, которые получаются в этом случае из (18.29) при осциллирующем поле, нормальном к оси Oz , указаны в табл. 18.1.

Для этой ориентации запрещены переходы $|\Delta S_z| = 2$. Можно заметить, что если используется вращающееся поле H_1 , то для

Таблица 18.1

Переход	Энергия	Относительная интенсивность
$\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$	$2P$	$(P - 3Q)^2$
$\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	$2Q$	$(3P - Q)^2$
$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2} = -\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$	$P - Q$	$3(P + Q)^2$

некоторых переходах необходима правая, а для других — левая круговая поляризация [1, 2].

Может оказаться удобным, особенно при изучении тригональных искажений кубического поля, выбирать в качестве оси квантования диагональ куба (см. ниже). В этом случае используют три новых оператора \tilde{S}_x , \tilde{S}_y , \tilde{S}_z :

$$\begin{aligned}\tilde{S}_z &= \frac{\tilde{S}_x + \tilde{S}_y + \tilde{S}_z}{\sqrt{3}}, \\ \tilde{S}_y &= \frac{\tilde{S}_x - \tilde{S}_y}{\sqrt{2}},\end{aligned}\quad (18.31)$$

$$\tilde{S}_x = -\frac{\tilde{S}_x + \tilde{S}_y - 2\tilde{S}_z}{\sqrt{6}},$$

$$\begin{aligned}\tilde{S}_z &= \frac{2\tilde{S}_x}{\sqrt{6}} + \frac{\tilde{S}_z}{\sqrt{3}}, \\ \tilde{S}_y &= -\frac{\tilde{S}_x}{\sqrt{6}} - \frac{\tilde{S}_y}{\sqrt{2}} + \frac{\tilde{S}_z}{\sqrt{3}}, \\ \tilde{S}_x &= -\frac{\tilde{S}_x}{\sqrt{6}} + \frac{\tilde{S}_y}{\sqrt{2}} + \frac{\tilde{S}_z}{\sqrt{3}},\end{aligned}\quad (18.32)$$

вместе с операторами V_x , V_y , V_z , которые определяются как

$$\begin{aligned}V_z &= a\tilde{S}_z + \frac{b}{\sqrt{3}}(\tilde{S}_x^3 + \tilde{S}_y^3 + \tilde{S}_z^3), \\ V_y &= a\tilde{S}_y + \frac{b}{\sqrt{2}}(\tilde{S}_x^3 - \tilde{S}_y^3), \\ V_x &= a\tilde{S}_x - \frac{b}{\sqrt{6}}(\tilde{S}_x^3 + \tilde{S}_y^3 - 2\tilde{S}_z^3).\end{aligned}\quad (18.33)$$

В представлении, где оператор \tilde{S}_Z диагонален и \tilde{S}_X, \tilde{S}_Y имеют обычную матричную форму, находим из (18.33), используя (18.32), отличные от нуля матричные элементы V_X, V_Y, V_Z :

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\tilde{3}}{2} | V_Z | \frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle &= - \left\langle -\frac{\tilde{3}}{2} | V_Z | -\frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle = \frac{5P + 3Q}{6}, \\ \left\langle \frac{\tilde{1}}{2} | V_Z | \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle &= - \left\langle -\frac{\tilde{1}}{2} | V_Z | -\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = \frac{P - Q}{2}, \\ \left\langle \frac{\tilde{3}}{2} | V_Z | -\frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle &= - \left\langle -\frac{\tilde{3}}{2} | V_Z | \frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{P}{3} - Q \right). \end{aligned} \quad (18.34)$$

В связи с последним равенством в (18.34) важно указать, что, когда в качестве оси квантования OZ выбирается диагональ куба, такой матричный элемент, как $\langle \frac{\tilde{3}}{2} | V_Z | -\frac{\tilde{3}}{2} \rangle$, не обращается в нуль, поскольку он остается неизменным при поворотах на $\pm 2\pi/3$ вокруг оси OZ . Имеем также

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\tilde{3}}{2} | V_X + iV_Y | \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle &= \left\langle -\frac{\tilde{1}}{2} | V_X + iV_Y | -\frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle = \frac{2P}{\sqrt{3}}, \\ \left\langle \frac{\tilde{1}}{2} | V_X + iV_Y | -\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle &= P + Q, \\ \left\langle -\frac{\tilde{1}}{2} | V_X + iV_Y | \frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle &= - \left\langle -\frac{\tilde{3}}{2} | V_X + iV_Y | \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = \\ &= \frac{\sqrt{6}}{2} \left(\frac{P}{3} - Q \right). \end{aligned} \quad (18.35)$$

Из (18.34) следует, что, когда поле направлено по оси OZ , две собственные функции равны $|\pm \tilde{1}/2\rangle$, а две остальные представляют собой линейные комбинации состояний $|\pm \tilde{3}/2\rangle$. Собственные значения равны

$$\begin{aligned} y_{1,2} &= \pm \left(\frac{P - Q}{2} \right), \\ y_{3,4} &= \pm \frac{1}{2} \sqrt{3(P^2 + Q^2) + 2PQ}. \end{aligned} \quad (18.36)$$

Очевидно, что (18.36) можно было бы получить прямо, решая секулярное уравнение (18.30). Из (18.35) следует, что переходы с $\Delta M = 0, \pm 3$ между состояниями, которым соответствуют собственные значения y_3 и y_4 , запрещены, если осциллирующее магнитное поле перпендикулярно тригональной оси; кроме того, можно показать, что они запрещены и в том случае, если осциллирующее поле параллельно этой оси.

Сравнение с экспериментом

Хорошим примером спектра, для которого можно провести сравнение развитой теории с экспериментом, является спектр иона Er^{3+} , $4f^{11}$, ${}^4I_{15/2}$ в MgO . В кубическом поле мультиплет $J = 15/2$ расщепляется на пять уровней, из которых три являются квадруплетами Γ_8 ; резонанс наблюдался на самом нижнем из них, являющемся основным состоянием иона в MgO . Предполагая, что величина $\langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle = 6/5$ (простое значение Ланде), Декамп и Мерль д'Обинье [6] нашли, что экспериментальные результаты по резонансу независимо от того, направлено ли поле \mathbf{H} вдоль оси четвертого или третьего порядка, соответствуют следующим значениям:

$$P' = \left\langle \frac{\tilde{3}}{2} \left| J_z \right| \frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle = 4,925,$$

$$Q' = \left\langle \frac{\tilde{1}}{2} \left| J_z \right| \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = 1,925.$$

В разложении

$$\begin{aligned} \left| \frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle &= \sum_{M_J} C_{M_J} |J, M_J\rangle, \\ \left| \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle &= \sum_{M_J} C'_{M_J} |J, M_J\rangle, \end{aligned} \quad (18.37)$$

коэффициенты C_{M_J} и C'_{M_J} , таблицы для которых составлены Ли, Лиском и Вольфом [3], являются функциями параметра x , определенного в (18.14). Значения этого параметра можно найти с помощью двух соотношений

$$\begin{aligned} P' &= \sum_{M_J} M_J |C_{M_J}(x)|^2, \\ Q' &= \sum_{M_J} M_J |C'_{M_J}(x)|^2. \end{aligned} \quad (18.38)$$

Если использовать таблицы [3], то из двух уравнений (18.38) получаются следующие немного отличающиеся друг от друга значения x :

$$x = 0,765 \pm 0,005 \text{ из } P'$$

и

$$x = 0,715 \pm 0,005 \text{ из } Q'.$$

Можно получить, однако, единственное значение x , если в соотношении $\mu = -\beta\Lambda J$ считать, что Λ в 0,983 раз меньше 6/5. Такое уменьшение, по-видимому, могло быть вызвано тем, что волновые функции магнитных электронов оказываются отличными от нуля и на соседних атомах; это явление, как мы уви-

дим далее в главе о ковалентной связи, приводит к уменьшению значения орбитального g -фактора по сравнению с единицей. Подобное же уменьшение с необходимостью было обнаружено для нескольких дублетов Γ_6 и Γ_7 ; в нашем случае оно дает исправленные значения $P'' = 5,01$, $Q'' = 1,960$, которые соответствуют единственной величине $x = 0,72$.

О некоторых других экспериментальных результатах, которые находятся в хорошем, если не в абсолютном согласии с теорией квадруплета Γ_8 , упоминается в т. 1, гл. 5, § 8. Отметим здесь просто, что если квадруплет Γ_8 появляется в разложении D^J только один раз, то значения P' и Q' не зависят от x и могут быть вычислены с помощью уравнений (18.37) и (18.38), если воспользоваться коэффициентами C_{M_J} и C'_{M_J} , приведенными в табл. 9; в результате получаем

$$\begin{aligned} J = \frac{5}{2}, \quad P' &= -\frac{11}{6}, \quad Q' = +\frac{1}{2}, \\ J = \frac{7}{2}, \quad P' &= +\frac{1}{2}, \quad Q' = -\frac{11}{6}. \end{aligned} \quad (18.39)$$

В общем случае существуют два возможных способа определения того, какую пару состояний обозначить $|\pm \tilde{3}/2\rangle$, а какую $|\pm \tilde{1}/2\rangle$. Во-первых, наиболее естественно, как мы это делали раньше, обозначить посредством $|\bar{M}\rangle$ состояние, которое при вращении на угол $\omega = \pi/2$ или π вокруг оси Oz просто умножается на $\exp(-i\omega M)$. Во-вторых, рассмотрение табл. 9 показывает, что в любом квадруплете Γ_8 для J , меньших $7/2$, всегда содержатся состояния $|J, M_J\rangle$ с $M_J = \pm 1/2$, так что в соответствии с первым результатом их следует считать за $|\bar{M}\rangle = |\pm \tilde{1}/2\rangle$, в то время как сопутствующие состояния с $M_J = \pm 3/2$ являются, очевидно, состояниями $|\pm \tilde{3}/2\rangle$. То же справедливо и для больших значений J .

Влияние искажений кристаллического поля на квадруплет Γ_8

Существует весьма важное качественное различие между переходами $+1/2 \leftrightarrow -1/2$, $+3/2 \leftrightarrow -3/2$, с одной стороны, и переходами $+3/2 \leftrightarrow +1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, с другой: первые являются переходами между состояниями, получающимися одно из другого при обращении времени. Следовательно, они в первом приближении не чувствительны к малым искажениям кристаллического потенциала. Аналогично если рассматривать эффект Зеемана более высокого порядка, то изменение резонансной частоты будет пропорционально H^3 . С другой стороны, частоты переходов $+3/2 \leftrightarrow +1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ (и, очевидно, также переходов $\pm 3/2 \leftrightarrow \mp 1/2$, если они разрешены) изменяются при искажении кристаллического поля уже в первом

приближении, а при рассмотрении эффекта Зеемана высокого порядка — во втором. Например, если сильное магнитное поле направлено вдоль оси четвертого порядка, то вероятно, что наличие случайно распределенных искажений кристаллического поля приведет к появлению двух сравнительно широких линий, соответствующих переходам с энергией $(P - Q) \pm \alpha H^2$, тогда как переходам с энергией $2P$ и $2Q$ (здесь изменение частоты пропорционально H^3) соответствуют гораздо более узкие линии.

Для учета *тетрагонального* искажения, матричные элементы потенциала которого малы по сравнению с расстоянием до других уровней энергии в кубическом поле, в зеемановский гамильтониан $-\mu \cdot \mathbf{H}$ можно добавить член $D \{ \tilde{S}_z^2 - 1/3 \tilde{S}(\tilde{S} + 1) \}$, причем компоненты $-\mu/\beta$ определяются соотношениями (18.17), (18.19) или в матричной форме (18.16), (18.29).

Для учета *тригонального* искажения в гамильтониан может быть добавлено такое же слагаемое, причем ось OZ в этом случае направляется вдоль оси третьего порядка. Тогда компоненты $-\mu/\beta$ задаются с помощью матричных соотношений (18.34), (18.35).

Если искажение, величина которого определяется значением константы D , настолько велико, что соответствующий член в гамильтониане намного больше зеемановской энергии, то можно рассматривать квадруплет Γ_8 как расщепленный на два независимых крамерсовых дублета, каждый из которых имеет g -«тензор» (если пренебречь взаимным влиянием дублетов, связанным с недиагональной частью зеемановского взаимодействия), определяемый следующими формулами.

а. Тетрагональное искажение

Очевидно, что два дублета имеют волновые функции $|\pm \tilde{3}/2\rangle$ и $|\pm \tilde{1}/2\rangle$. Для первого, как это следует из последнего соотношения в (18.29), мы должны отождествить $|+\rangle$ с $|-\tilde{3}/2\rangle$ и $|-\rangle$ с $|+\tilde{3}/2\rangle$. Тогда, используя равенства (18.16), получаем

$$g_{\parallel} = 2 \langle + | -\frac{\mu_z}{\beta} | + \rangle = -2P, \quad (18.40)$$

$$|g_{\perp}| = 2 \left| \langle - | -\frac{\mu_x}{\beta} | + \rangle \right| = \frac{1}{2} |P - 3Q|.$$

и

$$g^2 = (2P \cos \theta)^2 + \left\{ \frac{1}{2} (P - 3Q) \sin \theta \right\}^2, \quad (18.41)$$

где θ — угол между \mathbf{H} и осью тетрагонального искажения. Замечаем, что g_{\perp} не равно нулю, как это было бы, если бы Γ_8 являлся обычным квадруплетом $D^{3/2}$, для которого $(P - 3Q) = 0$.

Для другого дублета $|\pm\rangle = |\pm\tilde{1}/2\rangle$ имеем

$$g_{\parallel} = 2Q, \quad |g_{\perp}| = \frac{1}{2}|(3P - Q)| \quad (18.42)$$

и

$$g^2 = (2Q \cos \theta)^2 + \left\{ \frac{1}{2}(3P - Q) \sin \theta \right\}^2. \quad (18.43)$$

б. Тригональное искажение

Для дублета $|\pm\tilde{3}/2\rangle$ мы можем взять в качестве базисных состояний $|+\tilde{3}/2\rangle$ и $|-\tilde{3}/2\rangle$; тогда из (18.34) следует, что «тензор» $g_{q\alpha}$, определенный в (15.31), имеет недиагональные компоненты

$$|g_{z1}| = \sqrt{2} \left| \frac{P}{3} - Q \right|, \quad g_{z2} = 0, \quad g_{z3} = \frac{5P + 3Q}{3}, \quad (18.44)$$

в то время как $g_{x\alpha} = g_{y\alpha} = 0$.

Тензор G_{pq} , определенный в (15.38), имеет одну-единственную отличную от нуля компоненту

$$G_{zz} = g_{z1}^2 + g_{z2}^2 + g_{z3}^2 = 3(P^2 + Q^2) + 2PQ, \quad (18.45)$$

$$g^2 = G_{zz} \cos^2 \theta = \{3(P^2 + Q^2) + 2PQ\} \cos^2 \theta. \quad (18.46)$$

Резонанс на этом дублете наблюдать в принципе нельзя.

Дублет $|\pm\tilde{1}/2\rangle$ имеет обычные свойства, и из (18.34), (18.35) мы находим

$$g_{\parallel} = P - Q, \quad (18.47)$$

$$g_{\perp} = P + Q$$

и

$$g^2 = (P - Q)^2 \cos^2 \theta + (P + Q)^2 \sin^2 \theta. \quad (18.48)$$

§ 4. Представление неприводимого тензора в пределах квадруплета Γ_8 — квадрупольное взаимодействие

Чтобы найти число констант, которые однозначно определяют в пределах квадруплета Γ_8 неприводимый тензор T_2^q с компонентами, преобразующимися по представлению D^2 группы вращения, обратимся снова к теории групп. Матричный элемент, такой, как $\langle \tilde{m} | T_2^q | \tilde{m}' \rangle$, где $|\tilde{m}\rangle$ и $|\tilde{m}'\rangle$ — состояния квадруплета Γ_8 , преобразуется при вращениях, представляющих элементы кубической группы, согласно представлению

$$\Gamma_6 \times D^2 \times \Gamma_8 = \Gamma_8 \times (\Gamma_3 + \Gamma_5) \times \Gamma_8.$$

Произведение $\Gamma_8 \times \Gamma_8$ содержит Γ_3 один раз и Γ_5 дважды. Следовательно, априори необходимо знать три константы, чтобы определить тензор T_2 в пределах мультиплетта Γ_8 . Однако, как мы видели в гл. 15, § 9, можно сделать более детальные предсказания, если тензор T_2 обладает определенной четностью относительно обращения времени. Это относится к тензору квадрупольного момента, который четен относительно упомянутой операции. Именно в соответствии с правилами, приведенными в гл. 15, § 9, мы должны найти, сколько раз представления Γ_3 и Γ_5 содержатся в антисимметричном произведении $[\Gamma_8 \times \Gamma_8]_A$; из табл. 8 видно, что такое произведение содержит их по одному разу. Поэтому необходимо знать только две константы, чтобы полностью определить тензор квадрупольного момента иона в пределах мультиплетта Γ_8 .

Тот же самый результат можно получить, выписывая комбинации различных произведений компонент $\tilde{S}_x, \tilde{S}_y, \tilde{S}_z$ фиктивного спина, равного $3/2$, которые преобразуются в соответствии с данным представлением кубической группы.

Мы уже видели, что операторы $\tilde{S}_x, \tilde{S}_y, \tilde{S}_z$, и $\tilde{S}_x^3, \tilde{S}_y^3, \tilde{S}_z^3$ каждый в отдельности преобразуются по представлению Γ_4 , комбинации $\tilde{S}_x^2 - \tilde{S}_y^2$ и $3\tilde{S}_z^2 - \tilde{S}(\tilde{S} + 1)$ преобразуются по Γ_3 , а $(\tilde{S}_x\tilde{S}_y + \tilde{S}_y\tilde{S}_x)$ и т. д. — по Γ_5 . Комбинации $\tilde{S}_z(\tilde{S}_x^2 - \tilde{S}_y^2) + (\tilde{S}_x^2 - \tilde{S}_y^2)\tilde{S}_z$ и т. д. также преобразуются по Γ_5 , но это представление нечетно относительно обращения времени и потому не имеет отношения к электрическому квадрупольному моменту. Оно содержится в симметричном произведении $[\Gamma_8 \times \Gamma_8]_S$.

В пределах мультиплетта Γ_8 имеют место следующие соотношения:

$$\sum_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} = a \{3\tilde{S}_z^2 - \tilde{S}(\tilde{S} + 1)\},$$

$$\sum_i \frac{x_i y_i}{r_i^5} = b(\tilde{S}_x \tilde{S}_y + \tilde{S}_y \tilde{S}_x).$$
(18.49)

Поэтому квадрупольное взаимодействие для Γ_8 можно записать (гл. 17, § 1) как

$$\frac{-e^2 Q \langle r_q^{-3} \rangle}{I(2I-1)} \langle L \| \alpha \| L \rangle \left[\frac{m}{6} \sum_{q=1}^3 \{3I_q^2 - I(I+1)\} \{3\tilde{S}_q^2 - \tilde{S}(\tilde{S} + 1)\} + \right. \\ \left. + \frac{3n}{4} \sum_{p \neq q} (I_p I_q + I_q I_p) (\tilde{S}_p \tilde{S}_q + \tilde{S}_q \tilde{S}_p) \right], \quad (18.50)$$

где m и n — две константы, значения которых зависят от природы рассматриваемого мультиплетта Γ_8 . Они равны друг другу, если Γ_8 представляет собой обычный квадруплет $J = 3/2$.

Если мультиплет Γ_8 образован из состояний с определенным значением J , то

$$m = \frac{\langle J \| \alpha \| J \rangle}{\langle L \| \alpha \| L \rangle} \frac{\left\langle \frac{\tilde{3}}{2} \left| 3J_z^2 - J(J+1) \right| \frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle}{3},$$

$$n = \frac{\langle J \| \alpha \| J \rangle}{\langle L \| \alpha \| L \rangle} \frac{\left\langle \frac{\tilde{3}}{2} \left| J_z J_+ + J_+ J_z \right| \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle}{2\sqrt{3}}.$$
(18.51)

Константы m и n могут быть вычислены, если воспользоваться разложением (18.37) для состояний $|\tilde{m}\rangle$, относящихся к Γ_8 .

Общий вид ядерного псевдоемановского взаимодействия, определяемого формулой (18.4), теперь совершенно отличен от его вида для крамерсова дублета:

$$\begin{aligned} \frac{Z_n^*}{-\beta_n g_n} = & p(\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}) + q[H_x I_x \{3\tilde{S}_x^2 - \tilde{S}(\tilde{S} + 1)\} + \\ & + H_y I_y \{3\tilde{S}_y^2 - \tilde{S}(\tilde{S} + 1)\} + \\ & + H_z I_z \{3\tilde{S}_z^2 - \tilde{S}(\tilde{S} + 1)\}] + r\{(H_x I_y + H_y I_x)(\tilde{S}_x \tilde{S}_y + \tilde{S}_y \tilde{S}_x) + \\ & + (H_y I_z + H_z I_y)(\tilde{S}_y \tilde{S}_z + \tilde{S}_z \tilde{S}_y) + \\ & + (H_z I_x + H_x I_z)(\tilde{S}_z \tilde{S}_x + \tilde{S}_x \tilde{S}_z)\}. \end{aligned}$$
(18.52)

§ 5. Ионы редкоземельных элементов с четным числом электронов

Эти ионы по сравнению с ионами с нечетным числом электронов исследованы резонансными методами по несколько меньшей степени.

а) Вырождение в этом случае может оказаться полностью снятым даже в отсутствие приложенного внешнего поля, и расстояние между двумя соседними уровнями энергии может быть столь велико, что наблюдение резонанса с помощью микроволновых спектрометров окажется невозможным. Это обстоятельство является наиболее существенным, поскольку, как мы видели в т. 1, гл. 10, времена релаксации ионов с четным числом электронов во многих случаях так малы, что резонанс вообще можно наблюдать только при гелиевых температурах. Поэтому, для того чтобы иметь отличную от нуля населенность, уровни энергии связанного иона, на которых можно наблюдать резонанс, с необходимостью должны быть самыми низкими.

б) Если симметрия окружения такова, что в отсутствие магнитного поля остается какое-то вырождение уровней энергии, то оно все же может быть снято небольшими локальными отклонениями от общей симметрии, которые вызваны несовершенством

кристалла. Это приводит к неоднородному уширению линии.

Кратко остановимся сейчас на основных свойствах магнитного резонанса ионов редкоземельных элементов с четным числом электронов.

Если кристаллический потенциал имеет чисто аксиальную симметрию, то мультиплет с определенным J расщепится на синглет $J_x = 0$ и дублеты $J_x, J_z = \pm M$. Однако на практике мы имеем дело с потенциалами, симметрия которых определяется наличием осей 6, 3, 4 или 2 порядка.

а) Симметрия с осью шестого порядка характерна по существу для этилсульфатов и безводных трихлоридов: при симметрии C_{3h} отличны от нуля матричные элементы с $|\Delta M| = 6$, которые соединяют состояния $M = \pm 3$, а также состояния $M = \pm 6$ с состоянием $M = 0$; при этом происходит не прямое взаимное связывание состояний $M = \pm 6$. Поэтому свойства состояний $|\xi\rangle = \sum C_M |M\rangle$ с $M = 3p$ отличаются от свойств состояний с $M = 3p \pm 1$.

б) Симметрия с осью третьего порядка, типичная для двойных нитратов, которые обнаруживают симметрию, близкую к C_{3v} , приводит к появлению дополнительных матричных элементов с $|\Delta M| = 3$, которые связывают друг с другом большое число состояний, но не снимают вырождения, свойственного симметрии потенциала с осью шестого порядка.

в) Симметрия с осью четвертого порядка, которой обладает такая типичная матрица, как решетка CaWO_4 , если компенсация заряда не нарушает симметрии положения Ca^{2+} , когда в эту решетку вводится трехзарядный положительный ион лантанида, приводит к появлению матричных элементов с $|\Delta M| = 4$. Они связывают состояния $M = \pm 2$, а также непрямым путем состояния $M = \pm 6$; состояния $M = \pm 4$ (а также косвенно и состояния $M = \pm 8$) соединяются с состоянием $M = 0$. Поэтому в данном случае свойства состояний с четными M отличаются от свойств состояний с нечетными M .

г) Симметрия с осью второго порядка приводит к появлению матричных элементов с $|\Delta M| = 2$, которые по отдельности связывают между собой все состояния с четными M и все состояния с нечетными M .

В качестве примера состояний, сопряженных друг другу по отношению к операции обращения времени, которые не связываются между собой, можно взять состояния низшего дублета иона Pr^{3+} , $4f^2$, 3H_4 в двойном нитрате; эти состояния определяются уравнением (5.67)

$$\begin{aligned} |\xi_0\rangle &= \alpha | +4\rangle + \beta | +1\rangle + \gamma | -2\rangle, \\ |\bar{\xi}_0\rangle &= \alpha | -4\rangle - \beta | -1\rangle + \gamma | +2\rangle. \end{aligned} \quad (18.53)$$

Диагональные матричные элементы оператора зеемановской энергии $Z = \Lambda\beta(\mathbf{J} \cdot \mathbf{H})$, вычисленные с волновыми функциями $|\xi_0\rangle$ и $|\bar{\xi}_0\rangle$, отличаются лишь знаком, что приводит к разделению этих состояний по энергии на величину

$$2\langle \xi_0 | Z | \xi_0 \rangle = 2\Lambda\beta H_z (4\alpha^2 + \beta^2 - 2\gamma^2) = g_{\parallel}\beta H_z. \quad (18.54)$$

Все недиагональные элементы между состояниями (18.53) равны нулю, поэтому резонансные переходы между ними невозможны. Этот вывод является прямым следствием проведенного в гл. 15, § 4 рассуждения: для четного числа электронов $\theta^2 = +1$, и нечетная относительно обращения времени величина, какой является Z , имеет в сопряженных относительно той же операции состояниях ожидаемые значения, отличающиеся лишь знаком, и не имеет недиагональных матричных элементов между ними. Отметим, что, хотя в состояниях $|\xi_0\rangle$ и $|\bar{\xi}_0\rangle$ и имеются значения M , отличающиеся на единицу, различный знак коэффициента при $|\pm 1\rangle$ в (18.53) (различие это следует из свойств оператора обращения времени, которые обсуждаются в гл. 15, § 5) приводит к тому, что матричный элемент $\langle \bar{\xi}_0 | J_x | \xi_0 \rangle = 0$.

Локальное искажение кристаллической симметрии выражается в том, что потенциал кристаллического поля в месте расположения иона изменяется на величину $\Delta V(\mathbf{r})$. Оператор $\Delta V(\mathbf{r})$ является четным относительно обращения времени, и, как показано в гл. 15, § 4, $\Delta V(\mathbf{r})$ будет иметь одинаковую ожидаемую величину в состояниях $|\xi_0\rangle$ и $|\bar{\xi}_0\rangle$, что приведет к смещению обоих уровней энергии без изменения резонансной частоты. Однако ничто не мешает оператору $\Delta V(\mathbf{r})$ иметь недиагональные матричные элементы между $|\xi_0\rangle$ и $|\bar{\xi}_0\rangle$ вида

$$\langle \xi_0 | \Delta V(\mathbf{r}) | \bar{\xi}_0 \rangle = \langle \bar{\xi}_0 | \Delta V(\mathbf{r}) | \xi_0 \rangle^* = \frac{\Delta_x + i\Delta_y}{2}.$$

В пределах дублета $|\xi_0\rangle$ и $|\bar{\xi}_0\rangle$ можно ввести фиктивный спин $\tilde{S} = 1/2$ с помощью соотношений

$$\begin{aligned} \langle \xi_0 | \tilde{S}_z | \xi_0 \rangle &= -\langle \bar{\xi}_0 | \tilde{S}_z | \bar{\xi}_0 \rangle = \frac{1}{2}, \\ \langle \xi_0 | \tilde{S}_x | \bar{\xi}_0 \rangle &= i\langle \xi_0 | \tilde{S}_y | \bar{\xi}_0 \rangle = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (18.55)$$

и записать для него спиновый гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z \tilde{S}_z + \Delta_x \tilde{S}_x + \Delta_y \tilde{S}_y, \quad (18.56)$$

где

$$g_{\parallel} = 2\langle \xi_0 | \tilde{S}_z | \xi_0 \rangle = 2\langle J_{\parallel} \Lambda J_{\parallel} \rangle \langle \xi_0 | J_z | \xi_0 \rangle, \quad (18.57)$$

причем последнее выражение для g_{\parallel} относится к редкоземельному иону. Собственные значения (18.56) равны

$$W = \pm \frac{1}{2} (\hbar\omega) = \pm \frac{1}{2} \{ (g_{\parallel}\beta H_z)^2 + \Delta^2 \}^{1/2}, \quad (18.58)$$

где $\Delta^2 = \Delta_x^2 + \Delta_y^2$. Собственными состояниями больше не являются точно состояния $|\xi_0\rangle$ и $|\bar{\xi}_0\rangle$; они определяются теперь с помощью соотношений

$$\begin{aligned} |\xi\rangle &= a|\xi_0\rangle + b|\bar{\xi}_0\rangle, \\ |\eta\rangle &= b^*|\xi_0\rangle - a^*|\bar{\xi}_0\rangle. \end{aligned} \quad (18.59)$$

Эти состояния больше не сопряжены друг другу по отношению к обращению времени, и оператор S_z имеет между ними отличные от нуля матричные элементы. Это позволяет полю, осциллирующему с частотой $\omega = W/\hbar$ и *параллельному* оси z , индуцировать между ними переходы. Вероятность перехода определяется квадратом матричного элемента $|\mu_z\mu_z^*|$, значение которого равно

$$|\mu_z\mu_z^*| = \frac{1}{4} g_{\parallel}^2 \beta^2 \frac{\Delta^2}{(\hbar\omega)^2}. \quad (18.60)$$

Если $\Delta^2 \ll (\hbar\omega)^2$, то эта величина, конечно, значительно меньше квадрата матричного элемента обычного разрешенного перехода.

Наличие искажений, приводящих к появлению в гамильтониане слагаемых, которые выражаются через Δ_x , Δ_y , следует из теоремы Яна—Теллера, обсуждение которой содержится в гл. 21. Согласно этой теореме, состояние с электронным некрамерсовым вырождением может быть нестабильным по отношению к малым искажениям окружения, которые понижают симметрию кристаллического потенциала и снимают вырождение. Можно предположить, что Δ_x и Δ_y изменяются в кристалле от точки к точке случайным образом независимо друг от друга; тогда, считая, что Δ_x и Δ_y имеют гауссово распределение, получаем для Δ^2 экспоненциальное распределение вида

$$P(\Delta^2) d(\Delta^2) = \exp\left(-\frac{\Delta^2}{\Delta_0^2}\right) d\left(\frac{\Delta^2}{\Delta_0^2}\right), \quad (18.61)$$

где Δ_0^2 — среднее значение Δ^2 .

Поскольку, согласно (18.60), вероятность перехода пропорциональна Δ^2 , резонансная линия будет иметь необычную форму, которая (если пренебречь всеми другими причинами уши-

рения) записывается аналитически следующим образом:

$$I(\Delta^2) d(\Delta^2) = \frac{\Delta^2}{\Delta_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta^2}{\Delta_0^2}\right) d\left(\frac{\Delta^2}{\Delta_0^2}\right). \quad (18.62)$$

Резонанс обычно наблюдается в условиях, когда микроволновая частота ($\omega/2\pi$) поддерживается постоянной, а изменяется величина поля, которое, как мы предполагаем с этого момента, параллельно кристаллической оси: $H_z = H$. Введем обозначения

$$H_0 = \frac{\hbar\omega}{g_{\parallel}\omega}, \quad h = H_0 - H, \quad (18.63)$$

используя которые, перепишем уравнение (18.58) в виде

$$(\hbar\omega)^2 = \Delta^2 + g_{\parallel}^2 \beta^2 (H_0 - h)^2,$$

что дает

$$h \approx \frac{\Delta^2}{2g_{\parallel}^2 \beta^2 H_0}. \quad (18.64)$$

Если $h \ll H_0$, то удобно ввести еще один параметр

$$h_0 = \frac{\Delta_0^2}{2g_{\parallel}^2 \beta^2 H_0}, \quad (18.65)$$

тогда форма линии, которая получается при изменении поля, будет иметь вид

$$I(h) dh = \frac{h}{h_0} \exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) d\left(\frac{h}{h_0}\right). \quad (18.66)$$

Эта линия обрезается при $h = 0$, т. е. в области больших значений поля, как это следует из (18.63), имеет максимум при $h = h_0$, или $H = H_0 - h_0$, и довольно длинный «хвост», простирающийся в область малых значений поля. Увеличение микроволновой частоты должно приводить к сужению линии, поскольку величина h_0 пропорциональна ω^{-1} , однако при этом интенсивность линии должна уменьшаться, так как вероятность перехода изменяется как ω^{-2} . Обрезание резонансной линии не зависит от выбранного нами частного вида (18.61) функции распределения $P(\Delta^2)$, оно следует из (18.58) и (18.60) и позволяет измерить значение g_{\parallel} более точно, чем это можно было бы сделать, зная ширину всей линии.

Если имеется сверхтонкая структура, то соответствующий член в гамильтониане с необходимостью имеет вид $A I_z S_z$, и единственное уточнение, которое необходимо сделать для каждой сверхтонкой компоненты, состоит в замене $g_{\parallel} \beta H$ в (18.58) на $(g_{\parallel} \beta H + Am)$, где $m = I_z$. Линии сверхтонкой структуры в этом случае одинаковы и разделены интервалом A . Если A меньше $g_{\parallel} \beta h_0$, то они перекрываются. Квадрупольный член вида

$P_{\parallel}I_z^2$ в гамильтониане не изменит резонансных частот, поскольку все переходы являются переходами типа $\Delta m = 0$.

Параэлектрические переходы

Необходимо подчеркнуть, что фиктивный спин $S = 1/2$, введенный выше для некрамерсовых дублетов, существенно отличается от спина для крамерсовых дублетов, обсуждение свойств которого содержится в гл. 15, § 6. В том случае все три компоненты \tilde{S} были операторами, нечетными относительно обращения времени, тогда как теперь оператор \tilde{S}_z нечетен, а \tilde{S}_x, \tilde{S}_y с необходимостью четны относительно указанной операции. Это является серьезным недостатком формализма спинового гамильтониана с $S = 1/2$ для некрамерсова дублета, и Мюллер [7] развил другие подходы к проблеме, лишенные этого недостатка. Можно просто взять такой мультиплет $S = 1$, в котором состояние $\tilde{S}_z = 0$ либо подавлено, либо значительно удалено из-за наличия в гамильтониане члена типа $D\tilde{S}_z^2$ от двух состояний $\tilde{S}_z = \pm 1$ (если $D \gg \hbar\omega$); тогда состояния $\tilde{S}_z = \pm 1$ могут рассматриваться как некрамерсов дублет (т. 1, гл. 3, § 14, где мы пришли к представлению о некрамерсовых дублетах, рассматривая случай $S = 2$ и возмущение вида $D\tilde{S}_z^2$).

Укажем теперь на одно важное обстоятельство, на которое независимо друг от друга обратили внимание Вильямс [8] и Калвехоуз, Шинке и Фостер [9]; оно состоит в том, что если положение иона с четным числом электронов в кристалле не обладает полной симметрией относительно инверсии, то в гамильтониане для некрамерсова дублета могут присутствовать члены, линейные относительно электрического поля. Например, если потенциал кристаллического поля нечетен при отражении в плоскости, нормальной оси x , то система может иметь постоянный *электрический* дипольный момент, направленный вдоль этой оси; взаимодействие этого момента с приложенным *электрическим* полем может быть представлено (если использовать формализм спина $S = 1/2$) членом вида $g_x^{(E)}\beta\tilde{S}_xE_x$. В случае симметрии C_{3h} , когда единственной плоскостью, отражение в которой не изменяет знака кристаллического потенциала, является плоскость, нормальная оси z , в гамильтониан должен быть добавлен эквивалентный член для оси y , что дает в совокупности

$$g_{\perp}^{(E)}\beta(\tilde{S}_xE_x + \tilde{S}_yE_y). \quad (18.67)$$

Если имеются также искажения кристаллического поля, то гамильтониан записывается в виде (для $S = 1/2$)

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z\tilde{S}_z + (\Delta_x + g_{\perp}^{(E)}\beta E_x)\tilde{S}_x + (\Delta_y + g_{\perp}^{(E)}\beta E_y)\tilde{S}_y. \quad (18.68)$$

Его собственные состояния снова можно представить в форме (18.59) с соответствующими значениями коэффициентов a и b . Изменение резонансной частоты в результате действия приложенного статического электрического поля легко получить из (18.58), если заменить Δ^2 на

$$\Delta'^2 = (\Delta_x + g_{\perp}^{(E)}\beta E_x)^2 + (\Delta_y + g_{\perp}^{(E)}\beta E_y)^2, \quad (18.69)$$

однако для экспериментально достижимых значений электрического поля это изменение нелегко заметить. Гораздо более существенным здесь является то, что переходы между состояниями дублета могут происходить под влиянием резонансного микроволнового электрического поля, перпендикулярного оси z . Соответствующие матричные элементы и вероятность перехода определяются уравнениями (3.109)–(3.111) (т. 1); отличительной особенностью таких переходов является совершенно другая форма линии [фиг. 3.26 (т. 1)]. Переходы теперь разрешены и в том случае, если $\Delta_x = \Delta_y = 0$, поскольку перпендикулярное электрическое поле имеет отличные от нуля матричные элементы между состояниями $|\xi_0\rangle$ и $|\bar{\xi}_0\rangle$ в противоположность магнитному полю, параллельному оси z , для которого отличны от нуля лишь матричные элементы между состояниями $|\xi\rangle$ и $|\eta\rangle$; значения этих элементов, следовательно, зависят от наличия кристаллических искажений. Экспериментальное подтверждение того, что в некоторых соединениях празеодима переходы в основном обусловлены действием микроволнового электрического поля, приведено в т. 1, гл. 3, § 14 (см., в частности, фиг. 3.27).

Некрамерсовы дублеты с «разрешенными» магнитными переходами

В т. 1, гл. 3, § 14 показано, что если имеется ион с $S = 2$, подверженный действию сильного возмущения вида DS_z^2 , то состояния $S_z = \pm 2$ слегка расщепляются, если в гамильтониане присутствует член $E(S_x^2 - S_y^2) = V_2^2$. Последний имеет отличные от нуля матричные элементы между состояниями $S_z = 0$ и $S_z = \pm 2$, что и приводит к расщеплению последних, причем переходы между ними оказываются разрешенными, если осциллирующее магнитное поле резонансной частоты параллельно оси z . Этот случай отличается от рассмотренного выше, поскольку слабое V_2^2 может иметь значительную величину и в совершенном кристалле, представляя собой часть кристаллического потенциала; при этом его значение оказывается существенно больше тех изменений потенциала, которые вызваны несовершенством кристалла или искажениями Яна — Теллера. Если пренебречь этими последними малыми изменениями, то переход $+2 \leftrightarrow -2$ будет происходить между узкими уровнями энергии

и приведет к возникновению резонансной линии обычной формы, ширина которой определяется спин-спиновыми и спин-решеточными взаимодействиями.

В подобной ситуации могут оказаться редкоземельные ионы с четным числом электронов, если симметрия их положения в кристалле характеризуется наличием осей 2, 3, 4 или 6 порядков. Поскольку обсуждение легче проводить на конкретных примерах, рассмотрим ион Tb^{3+} , $4f^8$, 7F_6 в этилсульфате [10], где основной дублет имеет волновые функции $|J_z\rangle = |\pm 6\rangle$ с небольшой примесью состояния $|J_z\rangle = |0\rangle$. Компонента μ_z магнитного момента, параллельная приложенному полю, имеет отличные от нуля матричные элементы между состояниями основного дублета даже в отсутствие локальных искажений кристаллического потенциала, и линии сравнительно узки. Экспериментальное значение $g_{\parallel} = 17,72$ почти совпадает с величиной g -фактора $12\Lambda = 18$, вычисленного для дублета $|\pm 6\rangle$, и нашей задачей является выяснение причины отклонения $g_{\parallel} - 18$, а также объяснение величины расщепления $\Delta = 0,387 \text{ см}^{-1}$.

В отсутствие внешнего поля проще всего исходить из волновых функций

$$\begin{aligned} |6^s\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{|6\rangle + |-6\rangle\}, \\ |6^a\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{|6\rangle - |-6\rangle\}. \end{aligned} \quad (18.70)$$

Член V_6^6 кристаллического потенциала примешивает с определенным весом q к состоянию $|6^s\rangle$ более высокое состояние $|0\rangle$ и понижает его энергию на некоторую величину Δ ; состояние же $|6^a\rangle$ не связывается с состоянием $|0\rangle$. Согласно теории возмущений первого порядка,

$$q = -\frac{c\sqrt{2}}{d}, \quad \Delta = \frac{2c^2}{d},$$

где

$$c = \langle 0 | V_6^6 | 6 \rangle, \quad d = \langle 0 | V | 0 \rangle - \langle 6 | V | 6 \rangle. \quad (18.71)$$

Применение теории возмущений в результате оправдывается тем, что, как показывают результаты эксперимента, $|c| \ll d$.

Основными состояниями тогда будут

$$\begin{aligned} |\xi'\rangle &= p|6^s\rangle + q|0\rangle, \\ |\eta'\rangle &= |6^a\rangle, \end{aligned} \quad (18.72)$$

при условии $p^2 + q^2 = 1$. В присутствии магнитного поля удобно заменить $|\xi'\rangle$ и $|\eta'\rangle$ следующими линейными комбинациями:

$$\begin{aligned} |\xi\rangle &= \frac{|\xi'\rangle + |\eta'\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{1+p}{2} |6\rangle - \frac{1-p}{2} |-6\rangle + \frac{q}{\sqrt{2}} |0\rangle, \\ |\eta\rangle &= \frac{|\xi'\rangle - |\eta'\rangle}{\sqrt{2}} = -\frac{1-p}{2} |6\rangle + \frac{1+p}{2} |-6\rangle + \frac{q}{\sqrt{2}} |0\rangle. \end{aligned} \quad (18.73)$$

Матричные элементы оператора зеемановской энергии $-\mu \cdot \mathbf{H} = -\Delta\beta(\mathbf{J} \cdot \mathbf{H})$ между состояниями $|\xi\rangle$ и $|\eta\rangle$ равны нулю, а ожидаемые значения этой величины в указанных состояниях отличаются лишь знаком

$$\langle \xi | Z | \xi \rangle = -\langle \eta | Z | \eta \rangle = 6\Delta\beta\rho H_z = 6\Delta\beta(1 - q^2)^{1/2} H_z. \quad (18.74)$$

Спиновый гамильтониан для фиктивного спина $\tilde{S} = 1/2$ можно записать в виде

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z \tilde{S}_z + \Delta \tilde{S}_x, \quad (18.75)$$

где

$$g_{\parallel} = 12\Delta(1 - q^2)^{1/2} \approx 12\Delta \left(1 - \frac{c^2}{d^2}\right), \quad \Delta = \frac{2c^2}{d}.$$

Экспериментальные результаты для тербия в этилсульфате обсуждены в т. 1, гл. 5, § 6. Оказывается, что разность между измеренной величиной $g_{\parallel} = 17,72$ и простым теоретическим значением, равным 18, обусловлена в основном отклонением от LS -типа связи; этот эффект приводит к значению Δ , равному 1,491, а не $3/2$. Кроме того, заметный вклад в величину Δ вносит эффект примешивания кристаллическим полем возбужденных состояний, например состояний с $J = 5$.

§ 6. Ионы редкоземельных элементов с четным числом электронов в кубическом окружении

Имеется небольшое число экспериментальных данных по изучению резонанса редкоземельных ионов с четным числом электронов в кубическом окружении, и мы ограничимся кратким теоретико-групповым анализом вида спинового гамильтониана.

Основное состояние в этом случае будет принадлежать одному из пяти представлений простой кубической группы от Γ_1 до Γ_5 . Состояния, принадлежащие Γ_1 и Γ_2 , являются невырожденными синглетными состояниями, и, как показано в гл. 15, § 4, они не имеют постоянного момента. Ожидаемые значения зеемановской энергии и магнитного сверхтонкого взаимодействия в этих состояниях (в первом приближении) равны нулю. Квадрупольные взаимодействия также обращаются в нуль вследствие

того, что пространственная симметрия является кубической; они будут отличны от нуля для некубических синглетов.

Разложение прямых произведений для представлений Γ_4 и Γ_5 имеет одинаковый вид

$$\Gamma_4 \times \Gamma_4 = \Gamma_5 \times \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5. \quad (18.76)$$

Поскольку представление Γ_4 встречается в правой части (18.76) только *один* раз, то, как уже говорилось в начале § 3 этой главы, все векторы \mathbf{V} в пределах Γ_4 или Γ_5 могут быть представлены одинаково с точностью до константы. Кроме того, в гл. 15, § 9 было показано, что Γ_4 содержится в $[\Gamma_4 \times \Gamma_4]_A$, и поэтому в пределах Γ_4 или Γ_5 имеют отличные от нуля матричные элементы только векторы \mathbf{V} , нечетные относительно обращения времени. Следовательно, мы можем записать зеемановское взаимодействие как $g\beta(\mathbf{H} \cdot \tilde{\mathbf{S}})$ и сверхтонкое как $A(\mathbf{I} \cdot \tilde{\mathbf{S}})$, где $\tilde{\mathbf{S}}$ — фиктивный спин $\tilde{S} = 1$.

С другой стороны, точно так же, как и в случае квадруплета Γ_8 , чтобы описать квадрупольное взаимодействие, необходимо знать *две* константы. Это взаимодействие представляется той же формулой (18.50), что и для Γ_8 ; единственное различие заключается в том, что теперь фиктивный спин \tilde{S} равен 1, а не $3/2$. Соотношения (18.51), определяющие m и n , должны быть заменены следующими:

$$\begin{aligned} m &= \frac{\langle J \| \alpha \| J \rangle}{\langle L \| \alpha \| L \rangle} \langle \tilde{1} | 3J_z^2 - J(J+1) | \tilde{1} \rangle, \\ n &= \frac{\langle J \| \alpha \| J \rangle}{\langle L \| \alpha \| L \rangle} \frac{\langle \tilde{1} | J_z J_+ + J_+ J_z | \tilde{0} \rangle}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (18.77)$$

Например, для триплета Γ_5 , $J = 3$, используя волновые функции табл. 4, находим

$$\begin{aligned} \langle \tilde{1} | 3J_z^2 - J(J+1) | \tilde{1} \rangle &= 0, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \tilde{1} | J_z J_+ + J_+ J_z | \tilde{0} \rangle &= -\frac{15}{2}. \end{aligned}$$

Дублет Γ_3

Этот дублет обладает некоторыми специфическими свойствами. Прямое произведение $\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$, и матричные элементы любого вектора равны нулю в пределах мультиплета Γ_3 , для которого обращаются в нуль зеемановская энергия и энергия магнитного сверхтонкого взаимодействия. Поскольку $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ (более точно $[\Gamma_3 \times \Gamma_3]_S$) содержит Γ_3 , то в пределах этого дублета отлично от нуля квадрупольное взаимодействие.

Компоненты $-e \sum_i (3z_i^2 - r_i^2)$ и $-e \sum_i (x_i^2 - y_i^2)$ квадрупольного момента электронов, которые преобразуются по Γ_3 , могут быть с точностью до константы представлены одинаково в пределах *всех* дублетов Γ_3 , и поэтому мы можем без потери общности выбрать в качестве состояний, преобразующихся согласно Γ_3 , собственные состояния оператора углового момента $J=2$,

$$\begin{aligned} |a'\rangle &= \frac{|2, 2\rangle + |2, -2\rangle}{\sqrt{2}}, \\ |b'\rangle &= |2, 0\rangle \end{aligned} \quad (18.78)$$

и использовать в качестве компонент электронного квадрупольного момента $3J_z^2 - J(J+1)$ и $(J_x^2 - J_y^2)$.

Матричное представление квадрупольного взаимодействия, которое пропорционально выражению [см. (17.21)]

$$\frac{1}{3} \{3J_z^2 - J(J+1)\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} + (J_x^2 - J_y^2)(I_x^2 - I_y^2), \quad (18.79)$$

получается с помощью волновых функций $|a'\rangle$, $|b'\rangle$ и имеет вид

$$2 \begin{vmatrix} 3I_z^2 - I(I+1) & \sqrt{3}(I_x^2 - I_y^2) \\ \sqrt{3}(I_x^2 - I_y^2) & -\{3I_z^2 - I(I+1)\} \end{vmatrix}, \quad (18.80)$$

что соответствует, если ввести фиктивный спин $\tilde{s} = 1/2$ с помощью соотношений

$$\langle a' | \tilde{s}_3 | a' \rangle = -\langle b' | \tilde{s}_3 | b' \rangle = \frac{1}{2},$$

спиновому гамильтониану

$$\tilde{s}_3 \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \sqrt{3} \tilde{s}_1 (I_x^2 - I_y^2). \quad (18.81)$$

Мы всегда можем получить два новых состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ путем унитарного унимодулярного преобразования базисных состояний

$$\begin{aligned} |a'\rangle &= p|a\rangle + q|b\rangle, \\ |b'\rangle &= -q^*|a\rangle + p^*|b\rangle, \\ pp^* + qq^* &= 1. \end{aligned} \quad (18.82)$$

Это преобразование эквивалентно «вращению» компонент \tilde{s} (которое не имеет *ничего общего* с пространственным вращением координатных осей). Если определить «вращение» с помощью

следующих соотношений:

$$\begin{aligned}\tilde{s}_1 &= \frac{-\tilde{s}_x + \tilde{s}_y}{\sqrt{2}}, \\ \tilde{s}_2 &= \frac{\tilde{s}_x + \tilde{s}_y + \tilde{s}_z}{\sqrt{3}}, \\ \tilde{s}_3 &= \frac{\tilde{s}_x + \tilde{s}_y - 2\tilde{s}_z}{\sqrt{6}},\end{aligned}\tag{18.83}$$

где \tilde{s}_x , \tilde{s}_y , \tilde{s}_z — новые компоненты фиктивного спина, то гамильтониан (18.81) будет иметь симметричный вид

$$\begin{aligned}-\frac{2}{\sqrt{6}}[\tilde{s}_x\{3I_x^2 - I(I+1)\} + \tilde{s}_y\{3I_y^2 - I(I+1)\} + \\ + \tilde{s}_z\{3I_z^2 - I(I+1)\}].\end{aligned}\tag{18.84}$$

В гл. 13, § 2, установлены соотношения между коэффициентами p и q унимодулярного преобразования (18.82) и коэффициентами «вращения» в трех измерениях (18.83).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bleaney B.*, Proc. Phys. Soc., **73**, 937 (1959).
2. *Bleaney B.*, Proc. Phys. Soc., **73**, 939 (1959).
3. *Lea K. R., Leask M. J. M., Wolf W. P.*, Phys. Chem. Solids, **23**, 1381 (1962).
4. *Koster G. F., Statz H.*, Phys. Rev., **113**, 445 (1959).
5. *Ayant Y., Belorizky E., Rosset J.*, Journ. Phys. Rad., **23**, 201 (1962).
6. *Descamps D., Merle D'Aubigné Y.*, Phys. Lett., **8**, 5 (1964).
7. *Mueller K. A.*, Phys. Rev., **171**, 350 (1968).
8. *Williams F. I. B.*, Proc. Phys. Soc., **91**, 111 (1967).
9. *Culvahouse J. W., Schinke D. P., Foster D. L.*, Phys. Rev. Lett., **18**, 117 (1967).
10. *Baker J. M., Bleaney B.*, Proc. Roy. Soc., **A245**, 156 (1958).

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛЯ
(ГРУППА ЖЕЛЕЗА)

§ 1. Действие кубического кристаллического
потенциала

Ранее было установлено, что для группы железа в противоположность группе редкоземельных элементов кристаллическое поле, как правило, намного сильнее, чем спин-орбитальное взаимодействие, так что на первом этапе вычислений спин-орбитальное взаимодействие можно вообще не рассматривать. На этой ступени пропадает различие между ионами с четным и нечетным числом электронов, поскольку теперь вместо J необходимо рассматривать квантовое число L , которое является целым для обоих типов ионов.

Второе отличие от группы редких земель заключается в том, что кубический потенциал теперь играет гораздо более важную роль. В большинстве соединений, в которых наблюдается резонанс элементов группы железа, кубическая часть кристаллического потенциала намного превышает по величине компоненты более низкой симметрии, даже если локальная симметрия поля, которое «видит» парамагнитный ион, ниже кубической; поэтому разумно в качестве первого приближения рассмотреть поведение различных ионов в поле кубической симметрии.

Из табл. 19 следует, что основными термами ионов группы железа являются термы S , D , F . Первый терм представляет собой орбитальный синглет, на который кристаллический потенциал не оказывает воздействия, если отсутствуют силы, зависящие от спина. Данные табл. 3 показывают, что термы D расщепляются на дублет Γ_3 и триплет Γ_5 , в то время как термы F — соответственно на синглет Γ_2 и два триплета Γ_4 и Γ_5 . Энергия в кубическом поле записывается в виде [уравнение (16.13)] $V_{\text{куб}} = A_4 P_4$ (член шестого порядка дает нулевой вклад для d -электронов), где P_4 определяется в (16.11). В пределах

(L, S) -терма оператор $A_4 P_4$ можно заменить на эквивалентный оператор $\beta A_4 \langle r^4 \rangle O_4(L)$, причем величины $\beta = \langle L \| \beta \| L \rangle$ даны в табл. 19, а операторы $O_4 = O_4^0 + 5O_4^4$ определены в табл. 16. Используя матричные элементы операторов O_k^q , приведенные в табл. 17, и волновые функции состояний Γ_i из табл. 4, можно легко рассчитать уровни энергии парамагнитных ионов в кубическом поле. Для термов D с $L = 2$ имеем

$$\begin{aligned} W(\Gamma_3) &= 72\beta A_4 \langle r^4 \rangle, \\ W(\Gamma_5) &= -48\beta A_4 \langle r^4 \rangle, \\ W(\Gamma_3) - W(\Gamma_5) &= 120\beta A_4 \langle r^4 \rangle, \end{aligned} \quad (19.1)$$

а для термов F с $L = 3$

$$\begin{aligned} W(\Gamma_2) &= -720\beta A_4 \langle r^4 \rangle, \\ W(\Gamma_5) &= -120\beta A_4 \langle r^4 \rangle, \\ W(\Gamma_4) &= 360\beta A_4 \langle r^4 \rangle, \end{aligned} \quad (19.2)$$

так что

$$\frac{W(\Gamma_2) - W(\Gamma_5)}{W(\Gamma_5) - W(\Gamma_4)} = \frac{5}{4}.$$

Следовательно, триплет Γ_5 всегда лежит между синглетом Γ_2 и триплетом Γ_4 , к которому он ближе в отношении $4/5$. Эти результаты соответствуют расщеплениям, указанным на фиг. 7.3—7.6 (т. 1) с $B_4 = \beta A_4 \langle r^4 \rangle$.

Предполагая, что модель точечных зарядов дает если не величину, то по крайней мере правильный знак кубического потенциала, и используя уравнения (16.15) — (16.17), приходим к выводу, что величина A_4 положительна для октаэдрической координации и отрицательна для кубической и тетраэдрической координаций. Поскольку для одного d -электрона величина $\langle l \| \beta \| l \rangle = 2/63$ положительна (табл. 18), из (19.1) следует, что для такого электрона в октаэдрической координации триплет Γ_5 находится ниже, чем дублет Γ_3 , на величину

$$120 \langle l \| \beta \| l \rangle A_4 \langle r^4 \rangle = \frac{80}{21} A_4 \langle r^4 \rangle.$$

В модели точечных зарядов этот интервал равен $(5/3) (e^2/R) (\langle r^4 \rangle / R^4)$. Если учесть знаки $\langle l \| \beta \| l \rangle$ в табл. 18 и соотношения (19.1), (19.2), то можно определить природу основных состояний ионов группы железа в октаэдрической координации; результат имеет вид

$$\begin{array}{cccccccccc} d^1 & d^2 & d^3 & d^4 & d^5 & d^6 & d^7 & d^8 & d^9, \\ \Gamma_5 & \Gamma_4 & \Gamma_2 & \Gamma_3 & \Gamma_1 & \Gamma_5 & \Gamma_4 & \Gamma_2 & \Gamma_3. \end{array} \quad (19.3)$$

Для кубической или тетраэдрической координаций основными мультиплетами будут

$$\Gamma_3 \Gamma_2 \Gamma_4 \Gamma_5 \Gamma_1 \Gamma_3 \Gamma_2 \Gamma_4 \Gamma_5. \quad (19.4)$$

Вырождение и спин основного уровня энергии иона группы железа в поле кубической симметрии можно установить из простых качественных соображений, которые позволяют легко запомнить важные результаты (19.3) и (19.4). Выберем, например, октаэдрическую координацию; предполагая, что справедлива модель точечных зарядов, рассмотрим для одного d -электрона две волновые функции $x^2 - y^2$ и xy , которые принадлежат соответственно представлениям Γ_3 и Γ_5 и получаются одна из другой при вращении на угол $\pi/4$ вокруг оси z . Функция xy обращается в нуль на осях x и y , где расположены четыре из шести отрицательных зарядов, окружающих парамагнитный ион. Электростатическое отталкивание d -электрона и этих зарядов будет, следовательно, меньше в состоянии с волновой функцией xy , чем в состоянии с $x^2 - y^2$ (последняя функция имеет максимумы вдоль этих осей), и триплет Γ_5 будет расположен ниже, чем дублет Γ_3 . Волновые функции $3d$, которые соответствуют представлению Γ_5 , обычно обозначаются d_e , в то время как функции, преобразующиеся по Γ_3 , обозначаются через d_y (иногда используются обозначения t_{2g} и e_g соответственно).

Для иона с несколькими d -электронами более низкой энергией, очевидно, будут обладать состояния, электроны в которых размещаются по орбиталам d_e .

С другой стороны, поскольку справедливо правило Хунда, энергия электростатического отталкивания между электронами будет также иметь меньшее значение в состоянии с максимальной возможной величиной полного спина S . Если невозможно одновременно удовлетворить этим двум требованиям, как, например, в случае с более чем тремя d -электронами, мы будем считать, что определяющим является правило Хунда. Это соответствует предположению о том, что кристаллическое поле слишком слабо, чтобы привести к отклонению от LS -типа связи (мы вернемся к этому вопросу в гл. 20 при рассмотрении эффектов ковалентности). Тогда основными состояниями являются состояния, указанные на фиг. 7.7 (т. 1). Если в оболочке d_e имеется один или два электрона, то возможны три распределения с параллельным спином, что соответствует триплетному орбитальному основному состоянию. Однако три электрона с параллельными спинами соответствуют наполовину заполненной оболочке d_e с одним только возможным распределением; следовательно, конфигурации d^3 отвечает синглетное орбитальное основное состояние. В конфигурации d^4 один электрон должен занять

место в оболочке $d\gamma$, чтобы иметь параллельный спин; это приводит к двукратному орбитальному вырождению, тогда как в конфигурации d^5 обе оболочки $d\epsilon$ и $d\gamma$ заполнены наполовину, чему соответствуют орбитальный синглет и максимальное значение спина $S = 5/2$ для заполненной наполовину d -оболочки. В конфигурации d^6 следующий электрон входит в оболочку $d\epsilon$ с антипараллельным спином, что понижает значение полного спина; как и в случае d^4 , электрон с антипараллельным спином может занимать 3 разных состояния, приводя к триплетному орбитальному основному состоянию. Добавляемые затем электроны должны иметь только антипараллельный спин, что означает последовательное уменьшение величины S ; основное орбитальное состояние конфигурации d^7 подобно d^2 является триплетом, в то время как для d^8 по аналогии с d^3 мы имеем орбитальный синглет, поскольку в этом случае оболочка $d\epsilon$ заполнена целиком, а $d\gamma$ — наполовину. Наконец, в конфигурации d^9 имеется лишь одна дырка в $d\gamma$ -оболочке с двукратным орбитальным вырождением; в конфигурации d^{10} вся оболочка заполнена.

Выше была рассмотрена октаэдрическая координация, при которой орбитали $d\epsilon$ имеют меньшую энергию, чем $d\gamma$. Для кубической (тетраэдрической) координации можно поступать совершенно аналогично, однако теперь оболочка $d\gamma$ лежит ниже по энергии, чем $d\epsilon$. Легко видеть, что решение задачи в этом случае можно просто получить, заменяя на фиг. 7.7 (т. 1) конфигурацию d^n на d^{10-n} или рассматривая «дырки» вместо электронов.

Данные об основных орбитальных состояниях ионов содержатся в табл. 7.2 (т. 1). Они дают возможность провести классификацию ионов по типу состояния, которая удобна для нахождения спинового гамильтониана, позволяющего описать свойства магнитного резонанса. В действительности, синглетные и дублетные основные состояния часто можно рассматривать совместно по следующим причинам. Как мы видели в гл. 14, § 2, дублет Γ_3 «не магнитен», и в его пределах все матричные элементы спин-орбитального взаимодействия $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ равны нулю. Если на кубическое поле накладывается кристаллическое поле более низкой симметрии, то дублет Γ_3 расщепляется на два орбитальных состояния $|O\rangle$ и $|O'\rangle$ (исключение составляет тригональное поле, которое не расщепляет Γ_3 и требует специального рассмотрения). Поскольку оператор $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ связывает основное состояние $|O\rangle$ с возбужденными состояниями $|n\rangle$, лежащими над $|O\rangle$ на расстояниях порядка энергии расщепления в кубическом поле, которая намного больше, чем $|\lambda|$, и не связывает его с $|O'\rangle$, то может оказаться возможным использовать для дублетных состояний при учете спин-орбиталь-

ного взаимодействия те же самые методы теории возмущений, что и для синглетных орбитальных состояний (см., однако, гл. 21, § 3).

Для простоты будем называть ионы с синглетными или дублетными основными орбитальными состояниями «ионами типа А», а ионы с триплетными основными орбитальными состояниями «ионами типа Б».

§ 2. «Синглетные» орбитальные основные состояния (ионы типа А)

В этом параграфе рассматриваются ионы, синглетное орбитальное основное состояние которых значительно удалено от всех возбужденных состояний. Это означает, что любые возбужденные состояния $|n\rangle$, для которых отличны от нуля матричные элементы спин-орбитального взаимодействия, связывающие их с основным состоянием $|0\rangle$, имеют энергию W_n , такую, что $W_n - W_0 \gg |\lambda|$. Мы написали слово «синглетные» в заглавии этого параграфа в кавычках, чтобы указать, что в соответствующих случаях полученные результаты будут также справедливы и для расщепленных основных дублетных состояний Γ_3 , как об этом говорилось в предыдущем параграфе. Наша задача заключается в том, чтобы определить, каким образом основной мультиплет, который не имеет орбитального вырождения, но имеет все еще $(2S + 1)$ -кратное вырождение по спину, расщепляется взаимодействиями, которые мы пока не учли. К ним относятся следующие взаимодействия.

Спин-орбитальное взаимодействие:

$$W_{LS} = W''_{LS} = \lambda (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}). \quad (19.5)$$

Спин-спиновое взаимодействие [уравнение (16.43)]:

$$W_{SS} = W'_{SS} = -\rho \sum_{p,q} \left\{ \frac{L_p L_q + L_q L_p}{2} - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{pq} \right\} S_p S_q. \quad (19.6)$$

Зеемановское взаимодействие:

$$Z = Z' + Z'' = \beta g_s (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{L}). \quad (19.7)$$

Магнитное сверхтонкое взаимодействие [уравнение (17.61)]:

$$W_\mu = W'_\mu + W''_\mu,$$

где

$$W'_\mu = \mathcal{P} \left[\{ \xi L(L+1) - \kappa \} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) - \frac{3}{2} \xi (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) - \frac{3}{2} \xi (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \right], \quad (19.8)$$

$$W''_\mu = \mathcal{P} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}), \quad (19.9)$$

$$\mathcal{P} = 2\beta \gamma_n \hbar (r^{-3}). \quad (19.10)$$

Квадрупольное сверхтонкое взаимодействие [формула (17.24)]:

$$W_q = W'_q = \sum_{p, q} q' \left\{ \frac{1}{2} (L_p L_q + L_q L_p) - \frac{1}{3} \delta_{pq} L(L+1) \right\} \left\{ \frac{1}{2} (I_p I_q + I_q I_p) - \frac{1}{3} \delta_{pq} I(I+1) \right\}, \quad (19.11)$$

где

$$q' = -\frac{3e^2 Q}{2I(2I-1)} \langle r^{-3} \rangle \langle L \parallel \alpha \parallel L \rangle. \quad (19.12)$$

Ядерное зеемановское взаимодействие:

$$Z_n = Z'_n = -\gamma_n \hbar (\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}). \quad (19.13)$$

Мы отметили одним штрихом взаимодействия, которые четны относительно компонент орбитального момента \mathbf{L} и имеют отличные от нуля ожидаемые значения в основном состоянии; двумя штрихами отмечены линейные относительно компонент \mathbf{L} операторы, ожидаемые значения которых в соответствии с теоремой Ван Флека в основном состоянии равны нулю. Поэтому в первом приближении теории возмущений расщепление основного мультиплета приписывается взаимодействиям с одним штрихом.

Состояния, отвечающие основному мультиплету, можно записать в виде $|O\rangle|i\rangle$, где $|O\rangle$ представляет собой единственную невырожденную орбитальную волновую функцию, а $|i\rangle$ означает различные спиновые состояния, число которых равно $2S+1$.

При вычислении ожидаемых значений взаимодействий, отмеченных одним штрихом, удобно выполнить лишь интегрирование по орбитальным переменным, оставляя части, зависящие от спинов, в операторном виде. Тогда мы получим в первом приближении так называемый спиновый гамильтониан'

$$-\rho l_{pq} S_p S_q + g_s \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} - \mathcal{P} (\chi \delta_{pq} + 3\xi l_{pq}) S_p I_q + q' l_{pq} I_p I_q - \gamma_n \hbar \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}, \quad (19.14)$$

где

$$l_{pq} = \frac{1}{2} \langle O | L_p L_q + L_q L_p | O \rangle - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{pq}. \quad (19.15)$$

Было бы, однако, в высшей степени неправильно удовлетвориться первым приближением теории возмущений, поскольку спин-орбитальная связь намного сильнее других взаимодействий (19.6) — (19.13), и вклады второго порядка в энергию расщепления, включающие эту связь либо квадратично, либо в качестве сомножителя в произведениях с другими взаимодействиями, могут быть сравнимы по величине с членами первого

порядка в (19.14). Мы можем использовать для возбужденных состояний связанного иона, являющихся собственными состояниями кристаллического потенциала V , те же самые обозначения, что и для основного мультиплета: $|n\rangle|j\rangle$, где $|n\rangle$ представляет собой орбитальную волновую функцию с собственным значением W_n , а $|j\rangle$ — спиновую волновую функцию. Если оставаться в пределах терма (L, S) свободного иона [это является необходимым условием справедливости выражений (19.5) — (19.12) для различных взаимодействий], то имеется столько же возбужденных спиновых состояний, т. е. $(2S + 1)$, что и для основного уровня. В теории возмущений второго порядка используется оператор

$$C = \sum_{\substack{n \neq 0 \\ j}} \frac{|n\rangle|j\rangle\langle j|\langle n|}{W_0 - W_n}, \quad (19.16)$$

который, поскольку $\sum_j |j\rangle\langle j| = 1$, можно записать как

$$C = - \sum_{n \neq 0} \frac{|n\rangle\langle n|}{W_n - W_0}, \quad (19.17)$$

откуда видно, что это чисто орбитальный оператор, четный относительно обращения времени.

Используя тот же прием, что и прежде, т. е. выполняя интегрирование только по орбитальным переменным, приходим к выводу, что взаимодействия, отмеченные двумя штрихами, вносят в расщепление основного состояния во втором порядке следующие вклады:

$$\langle O | \lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) C \lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) | O \rangle = - \lambda^2 \sum_{p, q} \Lambda_{pq} S_p S_q, \quad (19.18)$$

где

$$\Lambda_{pq} = \sum_n' \frac{\langle O | L_p | n \rangle \langle n | L_q | O \rangle}{W_n - W_0} \quad (19.19)$$

для слагаемого, квадратичного относительно спин-орбитального взаимодействия. Из определения (19.19) немедленно следует, что

$$\Lambda_{pq} = \Lambda_{qp}^*. \quad (19.20)$$

Используя свойства симметрии относительно обращения времени, можно также показать, что величина Λ_{pq} симметрична, т. е. $\Lambda_{pq} = \Lambda_{qp}$, а следовательно, и вещественна. Поскольку состояние $|O\rangle$ есть синглетное собственное состояние гамильтониана кристаллического поля, оно должно совпадать с точностью до фазового множителя с состоянием, получающимся

при обращении времени $\theta|O\rangle$, и поэтому

$$\begin{aligned} -\Lambda_{pq} &= \langle O | L_p C L_q | O \rangle = (O, L_p C L_q O) = (\theta L_p C L_q O, \theta O) = \\ &= (\theta L_p C L_q \theta^{-1} \theta O, \theta O) = (L_p C L_q \theta O, \theta O) = (\theta O, (L_p C L_q)^\dagger \theta O) = \\ &= (\theta O, L_q C L_p \theta O) = (O | L_q C L_p | O) = -\Lambda_{qp}. \end{aligned} \quad (19.21)$$

Операторы $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ и $Z'' = \beta(\mathbf{L} \cdot \mathbf{H})$ в совокупности дают

$$\lambda \beta \langle O | (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) C (\mathbf{L} \cdot \mathbf{H}) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{H}) C (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) | O \rangle = -2\beta \lambda \sum_{p,q} \Lambda_{pq} H_p S_q, \quad (19.22)$$

где величина Λ_{pq} определена в (19.19).

Подобно этому для операторов $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ и W''_μ получаем

$$-\lambda \mathcal{P} \langle O | (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) C (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}) C (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) | O \rangle = -2\lambda \mathcal{P} \sum_{p,q} \Lambda_{pq} S_p I_q. \quad (19.23)$$

Можно также рассмотреть совместное действие оператора $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ и операторов (19.6) — (19.13) с одним штрихом. В первых, зеемановское взаимодействие

$$Z' = \beta g_s (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S})$$

не имеет недиагональных матричных элементов между $|O\rangle$ и $|n\rangle$, так что вклад второго порядка от этого оператора равен нулю. Однако имеется перекрестный член со спин-спиновым взаимодействием вида

$$\begin{aligned} -\rho \lambda \langle O | (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) C \left(\frac{L_p L_q + L_q L_p}{2} \right) S_p S_q + \\ + \left(\frac{L_p L_q + L_q L_p}{2} \right) S_p S_q C (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) | O \rangle = \\ = \frac{\rho \lambda}{2} \sum_{p,q,r} (\Lambda_{r,pq} S_r S_p S_q + \Lambda_{pq,r} S_p S_q S_r), \end{aligned} \quad (19.24)$$

где

$$\begin{aligned} \Lambda_{r,pq} &= \sum'_n \frac{\langle O | L_r | n \rangle \langle n | L_p L_q + L_q L_p | O \rangle}{W_n - W_0}, \\ \Lambda_{pq,r} &= \sum'_n \frac{\langle O | L_p L_q + L_q L_p | n \rangle \langle n | L_r | O \rangle}{W_n - W_0}. \end{aligned} \quad (19.25)$$

Свойства симметрии состояний относительно обращения времени, которые позволили доказать симметричность Λ_{pq} , приводят теперь к выводу, что $\Lambda_{r,pq} = -\Lambda_{pq,r}$. Эрмитовость операторов требует выполнения равенства $\Lambda_{r,pq} = \Lambda_{pq,r}^*$, откуда сле-

дует, что $\Lambda_{r, pq}$ — чисто мнимая величина. Тогда (19.24) можно переписать в виде

$$\frac{\lambda\rho}{2} \sum_{pq,r} \Lambda_{r, pq} [S_r, S_p S_q], \quad (19.26)$$

или, используя соотношения коммутации $[S_r, S_p] = i \sum_j \varepsilon_{rpi} S_j$,

как

$$+ \lambda\rho (\Lambda'_{pq} + \Lambda'_{qp}) S_p S_q, \quad (19.27)$$

где

$$\begin{aligned} \Lambda'_{pq} &= -\frac{i}{2} \sum_{i,r} \varepsilon_{pir} \Lambda_{r, qt} = \\ &= -\frac{i}{2} \sum_{i,r} \varepsilon_{ptr} \sum_n' \frac{\langle O | L_r | n \rangle \langle n | L_q L_t + L_t L_q | O \rangle}{W_n - W_0}. \end{aligned} \quad (19.28)$$

Из свойств симметрии $\Lambda_{r, qt}$ следует, что коэффициент Λ'_{pq} веществен, но не обязательно симметричен. Фактически величина (19.27) меньше, чем соответствующий член первого порядка $-\rho l_{pq} S_p S_q$ в гамильтониане (19.14), и неотличима от него.

Операторы $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ и W'_μ дают вместе слагаемое

$$3\xi\lambda\mathcal{P}\Lambda'_{pq}S_pI_q. \quad (19.29)$$

И наконец, чтобы быть последовательными, мы должны добавить малый перекрестный член между $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ и квадрупольным взаимодействием W'_q , однако мы не будем его выписывать.

Другим слагаемым второго порядка, которое очень мало, но в принципе может быть наблюдаемо, поскольку добавляется в гамильтониане к малому члену первого порядка, является ядерное псевдозеemanовское взаимодействие, определенное в (18.2). Оно возникает при одновременном учете магнитного сверхтонкого W''_μ и электронного зеemanовского $Z'' = \beta(\mathbf{L} \cdot \mathbf{H})$ взаимодействий. Расчет здесь совершенно аналогичен расчету сверхтонкого взаимодействия второго порядка (19.23), если оператор $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ заменить на $\beta(\mathbf{L} \cdot \mathbf{H})$; в результате получаем

$$-2\mathcal{P}\beta\Lambda_{pq}H_pI_q = -\gamma_n\hbar(\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{I}), \quad (19.30)$$

где

$$\alpha_{pq} = 4\beta^2 \langle r^{-3} \rangle \Lambda_{pq}. \quad (19.31)$$

Объединяя все полученные операторы, приходим к так называемому спиновому гамильтониану

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S = \{ & -\lambda^2\Lambda_{pq} - \rho l_{pq} + \lambda\rho(\Lambda'_{pq} + \Lambda'_{qp}) \} S_p S_q + \beta(g_s\delta_{pq} - 2\lambda\Lambda_{pq}) H_p S_q - \\ & - \mathcal{P}(\kappa\delta_{pq} + 3\xi l_{pq} + 2\lambda\Lambda_{pq} - 3\xi\lambda\Lambda'_{pq}) S_p I_q + q' l_{pq} I_p I_q - \\ & - \gamma_n\hbar H_p (\delta_{pq} + \alpha_{pq}) I_q, \end{aligned} \quad (19.32)$$

который можно переписать в виде

$$\mathcal{H}_S = D_{pq} S_p S_q + \beta g_{pq} H_p S_q + A_{pq} S_p I_q + P_{pq} I_p I_q - \gamma_n \hbar \{(\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}) + (\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{I})\}. \quad (19.33)$$

В предыдущих главах мы уже имели дело с различными спиновыми гамильтонианами, например при изучении крамерсовых дублетов [уравнение (15.36)] или кубического мультиплета Γ_8 [уравнение (18.21)]. Однако все предыдущие выражения существенно отличаются от спинового гамильтониана (19.33). Предыдущие спиновые гамильтонианы были записаны априори как операторы наиболее общего вида, способные описать расщепление, скажем, крамерсова дублета или квадруплета Γ_8 . Выражение же (19.33) не претендует на такую общность; оно имеет приближенный характер, поскольку получено с помощью теории возмущений первого и второго порядков, однако в этом приближении имеются точные теоретические выражения для коэффициентов гамильтониана, которые можно по крайней мере в принципе сравнить со значениями коэффициентов, полученными при изучении резонансного спектра.

Более существенное отличие предыдущих спиновых гамильтонианов от (19.33) заключается в том, что они были построены из компонент фиктивных спинов, которые имеют слабое отношение к истинному значению спина иона. Особенно ясно это было видно при описании свойств редкоземельных ионов с четным числом электронов, где, как было указано в гл. 18, § 5, различные компоненты фиктивного спина обладают разными свойствами по отношению к операции обращения времени.

В противоположность этому спин S в (19.33) почти точно совпадает с действительным спином иона. Мы говорим «почти точно» по следующей причине: взаимодействие состояний основного мультиплета $|O\rangle|i\rangle$ с возбужденными состояниями $|n\rangle|j\rangle$ приводит к тому, что первые заменяются на

$$|O_i\rangle = T|O\rangle|i\rangle = (1 - \alpha_i)|O\rangle|i\rangle + \sum'_{n,j} \beta_{nj} |n\rangle|j\rangle, \quad (19.34)$$

где T — унитарный оператор, β_{nj} — величина первого порядка, а α_i — величина второго порядка относительно $\lambda/(W_n - W_0)$. Тогда матричный элемент $\langle O_i|S_q|O_i\rangle$ будет отличаться от обычного спинового матричного элемента $\langle i|S_q|i\rangle$ некоторыми слагаемыми, пропорциональными α_i или $\beta_{nj}\beta_{nj}^*$, т. е. только во втором порядке.

Отсюда следует, что с той же степенью точности коэффициенты D_{pq} , g_{pq} , A_{pq} в (19.33) являются действительно тензорами (P_{pq} и α_{pq} — всегда тензоры, поскольку \mathbf{I} и \mathbf{H} — всегда вещественные векторы). Тензоры D_{pq} и g_{pq} всегда симметрич-

ны, тогда как A_{pq} не обязательно симметричен из-за наличия слагаемого, содержащего Λ'_{pq} . Однако если симметрия не ниже ромбической, т. е. если имеются три ортогональные оси симметрии второго порядка, то недиагональные компоненты D_{pq} , g_{pq} , A_{pq} обращаются в нуль, и оси симметрии являются главными осями всех тензоров. Мы докажем это утверждение для величины Λ'_{pq} , поскольку здесь оно наименее очевидно. В соответствии с (19.28) имеем

$$\Lambda'_{12} = i \langle O | L_3 C L_2^2 - L_2 C \left(\frac{L_2 L_3 + L_3 L_2}{2} \right) | O \rangle = i \langle O | A | O \rangle. \quad (19.35)$$

Поскольку $|O\rangle$ — синглетное собственное состояние системы, вращение на угол π : $R = \exp(-i\pi L_1)$ вокруг оси Ox_1 не изменяет $|O\rangle$ (с точностью до фазового множителя), но меняет знак у оператора внутри $\langle O | | O \rangle$. Отсюда

$$\begin{aligned} \Lambda'_{12} &= i \langle O | A | O \rangle = i \langle O | R^+ R A R^{-1} R | O \rangle = \\ &= i \langle O | R A R^{-1} | O \rangle = -i \langle O | A | O \rangle = -\Lambda'_{12} = 0. \end{aligned} \quad (19.36)$$

В случае более низкой симметрии в операторе магнитного сверхтонкого взаимодействия могут в принципе присутствовать члены вида

$$(\Lambda'_{12} - \Lambda'_{21})(S_1 I_2 - S_2 I_1) = (\Lambda'_{12} - \Lambda'_{21})(\mathbf{S} \times \mathbf{I})_3;$$

на опыте, однако, их не удается наблюдать. По крайней мере все экспериментальные данные, которые получены до сих пор, свидетельствуют о том, что главные оси тензоров D , g , A , P и α всегда совпадают друг с другом.

Спиновый гамильтониан (19.33) обычно записывается по отношению к этим осям (т. 1, гл. 3)

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S = D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta(g_z H_z S_z + \\ + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y) + A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + \\ + P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) + \frac{1}{3} \eta(I_x^2 - I_y^2) \right\} - \\ - \gamma_n \hbar \{ (1 + \alpha_x) H_x I_x + (1 + \alpha_y) H_y I_y + (1 + \alpha_z) H_z I_z \}. \end{aligned} \quad (19.37)$$

В случае тетрагональной или тригональной симметрии

$$\begin{aligned} E = 0, & \quad g_x = g_y = g_{\perp}, & \quad g_z = g_{\parallel}, \\ A_x = A_y = A_{\perp}, & \quad A_z = A_{\parallel}, & \quad \eta = 0, \\ \alpha_x = \alpha_y = \alpha_{\perp}, & \quad \alpha_z = \alpha_{\parallel}. \end{aligned} \quad (19.38)$$

Мы хотим еще раз подчеркнуть, что (19.33) не является наиболее общим выражением для спинового гамильтониана,

которое допускается соображениями симметрии. Например, в случае кубической симметрии для правильного описания наблюдаемого спектра в гамильтониан необходимо добавить члены вида $S_x^4 + S_y^4 + S_z^4$, а иногда и малые слагаемые типа S_x^3, S_y^3, S_z^3 — в зеемановское и сверхтонкое взаимодействия, как это сделано в (18.21). Все эти дополнительные члены можно получить теми же методами, с помощью которых было получено выражение (19.33), необходимо лишь использовать теорию возмущений более высокого порядка.

Спиновый гамильтониан типа (19.33) (дополненный при необходимости спиновыми многочленами более высокого порядка) представляет собой точку соприкосновения между теоретиками, которые пытаются вычислить различные коэффициенты в (19.33), исходя из того, что известно или можно предположить о кристаллическом поле и волновых функциях свободного иона, и экспериментаторами, которые, используя методы расчета, описанные в т. 1, гл. 3, извлекают из наблюдаемых спектров численные значения тех же коэффициентов.

§ 3. Триpletное орбитальное основное состояние (ионы типа Б)

Рассмотрим теперь те ионы, которые имеют в кубическом поле в качестве основного состояния орбитальный триплет Γ_4 или Γ_5 .

Кубическая симметрия

Предположим сначала, что симметрия чисто кубическая. Тогда, если учесть вырождение по спину, основной уровень будет вырожден $3(2S + 1)$ раз. Как мы указывали раньше в гл. 14, § 2, в пределах этого мультиплета каждый орбитальный вектор может быть заменен на эквивалентный векторный оператор $\alpha \tilde{I}$, где \tilde{I} — фиктивный угловой момент величиной 1. В частности, спин-орбитальное взаимодействие внутри этого мультиплета можно записать как $\alpha \lambda (\tilde{I} \cdot S)$, значения коэффициентов α приведены в табл. 4 в конце книги. Если для основного мультиплета Γ_i , где i равно 4 или 5, пренебречь примесью состояний возбужденных орбитальных мультиплетов Γ_j за счет спин-орбитальной связи, то можно сложить \tilde{I} и S по обычным правилам сложения угловых моментов и получить в результате \tilde{J} -мультиплеты, где \tilde{J} — полный фиктивный угловой момент, принимающий значения $S + 1, S, |S - 1|$. (Знак тильда указывает на то, что \tilde{J} — фиктивный угловой момент.) В качестве конкретного примера рассмотрим ион Co^{2+} , основной терм которого 4F рас-

цепляется в поле октаэдрического окружения на основной орбитальный триплет Γ_4 и возбужденные триплет Γ_5 и синглет Γ_2 . Спин-орбитальное взаимодействие снимает двенадцатикратное вырождение основного состояния и расщепляет это состояние на три псевдо- J -мультиплета $\tilde{J} = 1/2, \tilde{J} = 3/2, \tilde{J} = 5/2$ с энергетическими интервалами

$$\begin{aligned} W\left(\Gamma_4, \frac{5}{2}\right) - W\left(\Gamma_4, \frac{3}{2}\right) &= \frac{5}{2} \lambda \alpha, \\ W\left(\Gamma_4, \frac{3}{2}\right) - W\left(\Gamma_4, \frac{1}{2}\right) &= \frac{3}{2} \lambda \alpha. \end{aligned} \tag{19.39}$$

Поскольку для иона Co^{2+} , имеющего более чем наполовину заполненную $3d$ -оболочку, величина λ отрицательна, а величина α из табл. 4 равна $-3/2$, низшим состоянием будет дублет $\tilde{J} = 1/2$. Его g -фактор можно вычислить, используя формулу Ланде, в которой орбитальное гиромагнитное отношение, равное единице, следует заменить на $\tilde{g}_l = \alpha = -3/2$:

$$g(\Gamma_4, \tilde{J}) = \frac{1}{\tilde{J}(\tilde{J} + 1)} \{ \tilde{g}_l (\tilde{l} \cdot \tilde{J}) + g_s (\mathbf{S} \cdot \tilde{J}) \}; \tag{19.40}$$

для $\tilde{J} = 1/2$ получим

$$\frac{5g_s - 2\tilde{g}_l}{3}; \tag{19.40a}$$

при $g_s = 2, \tilde{g}_l = -3/2$ имеем $g_J = 13/3 = 4,33$, что следует сравнить с экспериментальным значением, полученным для Co^{2+} в MgO : $g = 4,28$. (Причины небольшого расхождения обсуждаются в гл. 20 и 21.)

Если при решении этой задачи использовать обычные методы теории групп, то можно прийти к выводу, что состояния двенадцатикратно вырожденного основного мультиплета преобразуются по представлению $\Gamma_4 \times D^{3/2} = \Gamma_4 \times \Gamma_8$ кубической группы; разложение этого представления, согласно данным табл. 8, имеет вид

$$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8. \tag{19.41}$$

Представление Γ_6 соответствует уровню с $\tilde{J} = 1/2$, а одно из Γ_8 — уровню с $\tilde{J} = 3/2$. Второе представление Γ_8 и представление Γ_7 отвечают мультиплету $\tilde{J} = 5/2$, действительно содержащему в случае кубической симметрии, согласно данным табл. 7, эти представления. Однако абстрактная теория групп ничего не говорит об энергетических интервалах между четырьмя мультиплетами (19.41), поэтому использование теории возмущений приводит в этом случае к более определенным результатам. В первом приближении расстояния между различными уровнями энергии определяются соотношениями (19.39), тогда как

расщепление уровня с $J = 5/2$ на Γ_7 и Γ_8 оказывается намного меньшим и возникает в более высоких порядках теории возмущений, когда учитываются матричные элементы спин-орбитального взаимодействия [для которого необходимо теперь взять оператор $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$, а не $\alpha\lambda(\tilde{\Gamma} \cdot \mathbf{S})$] между основным триплетом Γ_4 и возбужденными орбитальными мультиплетами Γ_2 и Γ_5 . Расщепление мультиплета $J = 5/2$ на Γ_7 и Γ_8 феноменологически можно описать с помощью эквивалентного оператора $(a/6)(\tilde{J}_x^4 + \tilde{J}_y^4 + \tilde{J}_z^4)$, который следует добавить к спиновому гамильтониану для $J = 5/2$. Постоянная a должна включать в себя константу спин-орбитальной связи λ в четвертой степени или λ в квадрате и константу спин-спинового взаимодействия ρ в первой степени или ρ в квадрате. Аналогично этому, члены, определяющие зеемановское и сверхтонкое взаимодействия, должны содержать малые слагаемые \tilde{J}_x^3 и \tilde{J}_z^5 для $J = 5/2$ и \tilde{J}_x^3 для $J = 3/2$ с коэффициентами, представляющими собой снова многочлены относительно λ и ρ : (λ^4 , $\lambda^2\rho$, ρ^2 для слагаемых вида \tilde{J}_x^5 и λ^2 , ρ — для \tilde{J}_x^3).

Возвращаясь к теории возмущений первого порядка, мы сталкиваемся с положением, которое типично для группы редких земель. Главная часть магнитного сверхтонкого взаимодействия будет иметь вид $A_J(\mathbf{I} \cdot \tilde{\mathbf{J}})$; постоянную A_J можно найти, вычисляя, скажем, в состоянии $|\mathcal{J}, J_z = J\rangle$ ожидаемое значение магнитного сверхтонкого взаимодействия, определенного в (17.61). В результате получаем

$$A_J = \frac{\mathcal{P}}{J} \left\langle \left| L_z + \left\{ \xi L(L+1) - \kappa \right\} S_z - \frac{3}{2} \xi \left\{ L_z(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})L_z \right\} \right| \right\rangle. \quad (19.42)$$

Рассмотрим в качестве примера состояние $J = 5/2$, $J_z = 5/2$, которое, очевидно, является состоянием с $I_z = 1$, $S_z = 3/2$. Если мультиплет Γ_4 возникает из F терма, то волновую функцию состояния $I_z = 1$ можно найти из табл. 4: $|\tilde{\Gamma}\rangle = \sqrt{5/8}|-3\rangle + \sqrt{3/8}|1\rangle$, где $|-3\rangle$ и $|1\rangle$ — состояния с определенными значениями L_z истинного орбитального момента. Заменяя в (19.42) L на 3 и $|\rangle$ на $|\tilde{\Gamma}\rangle|3/2\rangle$, где $|3/2\rangle$ — собственная функция S_z , легко получить

$$A = \frac{2\mathcal{P}}{5} \left\{ -\frac{3\kappa}{2} - \frac{3}{2} - 9\xi \right\}. \quad (19.43)$$

Первый член в (19.43) представляет собой контактное сверхтонкое взаимодействие, второй — орбитальное, а третий — дипольное сверхтонкое взаимодействие. Для $l = 2$, $L = 3$, $S = 3/2$ величина ξ , определенная в (17.46), имеет значение

$\xi = -2/(9 \cdot 7 \cdot 5)$, так что

$$A_{1/2} = -\frac{3\mathcal{P}}{5} \left(1 + \kappa - \frac{4}{105} \right). \quad (19.44)$$

Для $\mathcal{J} = 1/2$ расчет оказывается более сложным, поскольку состояние $\mathcal{J} = 1/2$, $\mathcal{J}_z = 1/2$ имеет вид

$$| \rangle = p | \tilde{1} \rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + q | \tilde{0} \rangle \left| \frac{1}{2} \right\rangle + r \left| -\tilde{1} \right\rangle \left| \frac{3}{2} \right\rangle,$$

где $p = 1/\sqrt{6}$, $q = -1/\sqrt{3}$, $r = 1/\sqrt{2}$ (см. т. 1, табл. 7.18) — коэффициенты Клебша — Гордана; $|\tilde{1}\rangle$, $|\tilde{0}\rangle$, $|\tilde{-1}\rangle$ — три собственные функции фиктивного оператора \tilde{l}_z , приведенные в табл. 4; $|\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle$ — собственные состояния S_z . В результате получаем

$$A_{1/2} = \mathcal{P} \left(1 - \frac{5\kappa}{3} - \frac{5}{2} \xi \right) = \mathcal{P} \left(1 - \frac{5\kappa}{3} - \frac{1}{63} \right). \quad (19.45)$$

Как будет видно, дипольное сверхтонкое взаимодействие, т. е. последнее слагаемое в (19.44) и (19.45), очень мало, что указывает на почти сферически симметричное распределение спиновой намагниченности.

Ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие в состоянии $\mathcal{J} = 1/2$, очевидно, обращается в нуль, поскольку мы имеем дело с кramerсовым дублетом Γ_6 в случае кубической симметрии, который подобен дублету, рассмотренному в гл. 18, § 2. Для больших значений \mathcal{J} это взаимодействие может быть записано следующим образом.

В пределах орбитального триплетного состояния $\tilde{l} = 1$ мы получим гамильтониан ядерного электрического квадрупольного взаимодействия, видоизменив очевидным образом выражение (17.24) в соответствии с результатами предшествующего ему обсуждения (см. также гл. 18, § 6):

$$\begin{aligned} & \frac{-e^2 Q \langle r_q^{-3} \rangle}{I(2I-1)} \langle L \| \alpha \| L \rangle \left[\frac{m}{6} \sum_{x, y, z} \{3\tilde{l}_x^2 - \tilde{l}(\tilde{l}+1)\} \{3I_x^2 - I(I+1)\} + \right. \\ & \left. + \frac{3n}{4} \sum_{x, y, z} (\tilde{l}_x \tilde{l}_y + \tilde{l}_y \tilde{l}_x) (I_x I_y + I_y I_x) \right]; \quad (19.46) \end{aligned}$$

значения коэффициентов m и n можно найти, воспользовавшись соотношениями

$$\begin{aligned} \{3L_z^2 - L(L+1)\} &= m \{3\tilde{l}_z^2 - \tilde{l}(\tilde{l}+1)\}, \\ (L_x L_y + L_y L_x) &= n (\tilde{l}_x \tilde{l}_y + \tilde{l}_y \tilde{l}_x). \end{aligned} \quad (19.47)$$

Для $L = 2$ и $L = 3$ эти коэффициенты приведены в табл. 21 в конце книги.

Чтобы записать гамильтониан в пределах мультиплета (Γ_i, \tilde{J}) , можно заменить в (19.46) операторы, содержащие компоненты \tilde{I} , точно такими же операторами, выраженными через компоненты \tilde{J} ; в результате получаем выражение

$$\frac{-e^2 Q \langle r_q^{-3} \rangle}{I(2I-1)} \langle \tilde{J} \| \alpha \| \tilde{J} \rangle \left[\frac{m}{6} \sum_{x, y, z} \{3\tilde{J}_x^2 - \tilde{J}(\tilde{J}+1)\} \{3I_x^2 - I(I+1)\} + \right. \\ \left. + \frac{3n}{4} \sum_{x, y, z} (\tilde{J}_x \tilde{J}_y + \tilde{J}_y \tilde{J}_x)(I_x I_y + I_y I_x) \right], \quad (19.48)$$

где величина приведенного матричного элемента определяется с помощью уравнения

$$\frac{\langle \tilde{J} \| \alpha \| \tilde{J} \rangle}{\langle L \| \alpha \| L \rangle} = \frac{\langle \tilde{J}, \tilde{J}_z = \tilde{J} | 3\tilde{I}_z^2 - 2 | \tilde{J}, \tilde{J}_z = \tilde{J} \rangle}{\tilde{J}(2\tilde{J}-1)}. \quad (19.49)$$

Мы видим, что квадрупольное взаимодействие (19.48) совпадает по форме с таким же взаимодействием (18.50) для квадруплета Γ_8 , если \tilde{S} заменить на \tilde{J} .

Запишем, наконец, ядерное псевдозеemanовское взаимодействие, оператор которого составляется из операторов электронной зеemanовской энергии $-(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H})$ и сверхтонкого взаимодействия $-\gamma_n \hbar (\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_e)$. Имеем

$$Z_n^* = -\gamma_n \hbar \sum_{\tilde{J}' \neq \tilde{J}} \frac{\langle \Gamma_i, \tilde{J} | -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} | \Gamma_i, \tilde{J}' \rangle \langle \Gamma_i, \tilde{J}' | \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_e | \Gamma_i, \tilde{J} \rangle}{W(\Gamma_i, \tilde{J}) - W(\Gamma_i, \tilde{J}')} + \text{компл. сопр.} \quad (19.50)$$

Здесь $|\Gamma_i, \tilde{J}\rangle$ — основной мультиплет \tilde{J} и

$$W(\Gamma_i, \tilde{J}) - W(\Gamma_i, \tilde{J}') = \frac{\lambda \alpha}{2} \{ \tilde{J}(\tilde{J}+1) - \tilde{J}'(\tilde{J}'+1) \}. \quad (19.51)$$

Возбужденные состояния в кубическом поле Γ_j с $j \neq i$ вносят в (19.50) гораздо меньший вклад вследствие большого различия в энергии. Если $\tilde{J} > 1/2$, то оператор Z_n^* совпадает по форме с оператором (18.52), записанным для квадруплета Γ_8 , необходимо только заменить \tilde{S} на \tilde{J} .

§ 4. Отклонения от кубической симметрии

Если на ион наряду с кубическим полем K действует поле T более низкой симметрии, то для ионов типа А, рассмотренных в гл. 19, § 2, положение существенно не меняется. Однако для ионов типа Б ситуация может в значительной степени усложниться, и детальное предсказание магнитных свойств иона ста-

новится невозможным. Тетрагональное или тригональное поле вызывает расщепление орбитального триплетта Γ_4 или Γ_5 на синглет и дублет. Поле более низкой симметрии расщепляет их на три орбитальных синглета.

а) Если наимизшим состоянием является синглет и расстояние до ближайшего возбужденного орбитального состояния (дублета или синглета) намного больше, чем спин-орбитальное взаимодействие, т. е. если $T \gg \lambda$, то ситуация ничем не отличается от рассмотренной в гл. 19, § 2, где мы уже получили спиновый гамильтониан.

б) Если поле T сравнимо с λ , а потому намного слабее, чем кубическое поле K , то в первом приближении можно пренебречь примешиванием состояний более высоких кубических мультиплетов Γ_j . Внутри мультиплетта с кратностью вырождения $3(2S + 1)$ некубическое поле T можно представить в виде эквивалентного оператора $T = \sum_{i \leq j} \Delta_{ij} (\tilde{l}_i \tilde{l}_j + \tilde{l}_j \tilde{l}_i)$, который путем вращения координатных осей преобразуется к виду

$$T = \Delta_1 \tilde{l}_x^2 + \Delta_2 \tilde{l}_y^2 + \Delta_3 \tilde{l}_z^2 \quad (19.52)$$

с

$$\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 = 0,$$

а спин-орбитальное взаимодействие снова записывается как $\alpha\lambda(\tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{S})$.

Секулярное уравнение, получающееся при диагонализации оператора $T + \alpha\lambda(\tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{S})$, распадается на уравнения, порядок которых не превышает трех. Как только собственные функции этого оператора будут найдены и записаны в виде комбинаций $|\tilde{l}_z\rangle |S_z\rangle$, сразу же можно будет вычислить ожидаемые значения величины $Z = \beta\mathbf{H} \cdot (g_s \mathbf{S} + \alpha \tilde{\mathbf{I}})$.

В частности, если поле T имеет тетрагональную или тригональную симметрию относительно оси z , то $\Delta_1 = \Delta_2 = -\Delta_3/2 = -\Delta/3$, и T можно записать в виде

$$T = \Delta \left(\tilde{l}_z^2 - \frac{2}{3} \right); \quad (19.53)$$

при этом $J_z = \tilde{l}_z + S_z$ будет хорошим квантовым числом (тогда как \tilde{J} уже не является таковым), что позволяет классифицировать собственные состояния по значению J_z . Однако при вычислении магнитного и квадрупольного сверхтонких взаимодействий как ожидаемых значений величин, приведенных в (17.61), мы должны в качестве $|\tilde{l}_z\rangle$ взять сумму состояний $|L_z\rangle$, пользуясь табл. 4 или 5.

Наконец, если поле T не очень мало по сравнению с K , оно может примешать к состояниям низшего орбитального

кубического мультиплетта Γ_i состояния возбужденных кубических мультиплеттов Γ_j . Так, для F -терма тетрагональное или тригональное поле примешивает к волновым функциям триплетта Γ_4 волновые функции Γ_5 (т. 1, фиг. 7.5 и 7.6). Используя данные табл. 4, легко показать, что три низших орбитальных собственных состояния оператора $K + T$ для случая тетрагональной симметрии будут иметь вид

$$\xi'_{+1} = p\xi_{+1} + q\eta_{-1}, \quad \xi'_0 = \xi_0, \quad \xi'_{-1} = p\xi_{-1} + q\eta_{+1}, \quad (19.54)$$

где ξ_m и η_m — состояния $|\tilde{m}\rangle$, преобразующиеся согласно Γ_4 и Γ_5 ; коэффициенты p и q зависят от поля T , и $p^2 + q^2 = 1$. В случае тригональной симметрии соответствующие формулы будут слегка отличаться от (19.54), поскольку теперь к состоянию $|\Gamma_4, \tilde{0}\rangle$ примешивается состояние Γ_2 (т. 1, фиг. 7.6). Важно также отметить, что тригональное поле связывает состояния Γ_5 терма D с дублетом Γ_3 , в то время как тетрагональное поле к этому не приводит (т. 1, фиг. 7.3 и 7.4). Мы можем все еще определить фиктивный момент \tilde{I} , считая ξ'_{+1} , ξ'_0 , ξ'_{-1} в (19.54) собственными состояниями этого оператора с собственными значениями $\tilde{l}_z = 1, 0, -1$. В пределах триплетта, составленного из этих состояний, оператор T по-прежнему имеет вид $\Delta(\tilde{l}_z^2 - 2/3)$, однако равенство

$$\mathbf{L} = \alpha\tilde{\mathbf{I}} \quad (19.55)$$

с одной константой заменяется на более сложное

$$L_x = \alpha'\tilde{l}_x, \quad L_y = \alpha'\tilde{l}_y, \quad L_z = \alpha\tilde{l}_z. \quad (19.56)$$

В новом гамильтониане для мультиплетта с кратностью вырождения $3(2S + 1)$, который имеет вид

$$\Delta\left(\tilde{l}_z^2 - \frac{2}{3}\right) + \lambda\{\alpha\tilde{l}_z S_z + \alpha'(\tilde{l}_x S_x + \tilde{l}_y S_y)\}, \quad (19.57)$$

величина $J_z = \tilde{l}_z + S_z$ — по-прежнему хорошее квантовое число. Ожидаемое значение величины

$$Z = \beta g_s(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + \beta\{\alpha H_z \tilde{l}_z + \alpha'(H_x \tilde{l}_x + H_y \tilde{l}_y)\} \quad (19.58)$$

рассчитывается, как прежде. При вычислении ожидаемой величины сверхтонкого взаимодействия в качестве состояний $|\tilde{1}\rangle$, $|\tilde{0}\rangle$, $|-1\rangle$ следует брать их точные выражения (19.54) или эквивалентное разложение в случае тригональной симметрии и пользоваться табл. 4 или 5.

Чтобы продвинуться дальше, необходимо отдельно рассмотреть ионы с четным и нечетным числом электронов.

1) Ионы с нечетным числом электронов

Для этих ионов J_z является хорошим квантовым числом, и мы имеем дело с крамеровскими дублетами $|J_z| = m$. Например, для Co^{2+} , 4F имеется один дублет $|J_z| = 5/2$, два дублета $|J_z| = 3/2$ и три дублета $|J_z| = 1/2$. Секулярное уравнение распадается на три уравнения третьей, второй и первой степеней. Резонанс наблюдается только для дублетов $|J_z| = 1/2$. Дублет $|J_z| = 1/2$ является наименьшим состоянием иона Co^{2+} в титановых солях, где поле T обладает почти тетрагональной симметрией, и во фторосиликате, где оно тригонально. Если к полю T добавляется компонента более низкой симметрии, то она, естественно, не снимает крамерсова вырождения, но, поскольку J_z перестает быть хорошим квантовым числом, резонанс можно наблюдать для всех дублетов.

2) Ионы с четным числом электронов

В поле тетрагональной или тригональной симметрии имеются синглет $J_z = 0$ и дублеты $|J_z| = m$.

Возмущения более высокого порядка могут привести к расщеплению некоторых дублетов, которое возникает также и в первом приближении в поле более низкой симметрии. В общем случае здесь ничего нельзя сказать о возможности наблюдения резонанса.

§ 5. Влияние возбужденных термов

В предыдущем изложении мы постоянно считали, что волновая функция основного уровня энергии связанного иона построена из волновых функций основного терма (L, S) свободного иона. Это предположение использовалось в нескольких случаях: при записи выражений (19.5) — (19.12) для спин-орбитального, спин-спинового и сверхтонкого взаимодействий, в табл. 4 и 5, где приведены волновые функции, относящиеся к различным мультиплетам Γ_i , и т. д. Такое рассмотрение основано на том допущении, что недиагональные матричные элементы кристаллического потенциала между основным (L, S)- и возбужденными (L', S)-термами свободного иона малы по сравнению с разностью энергий $W(L, S) - W(L', S)$. Мы отложим до следующей главы изучение тех случаев, когда это допущение абсолютно не верно, как, например, в комплексах с ковалентной связью, и рассмотрим лишь изменения, которые возникают в нашем описании свойств парамагнитных ионов за счет сравнительно малых примесей состояний возбужденных термов, обусловленных действием кристаллического поля (примешивание состояний за счет спин-орбитального взаимодействия совершенно незначительно и не будет учитываться).

Рассмотрим сначала ионы типа Б, взяв в качестве примера ион Co^{2+} , $3d^7$; кубическое поле в этом случае примешивает к состояниям кубического мультиплета Γ_4 основного терма 4F состояния возбужденного терма 4P с весом $\tau \approx 0,2$. Снятие двенадцатикратного вырождения основного мультиплета для тетрагональной или тригональной симметрии может быть еще описано с помощью гамильтониана такого же вида, как (19.57):

$$\Delta \left(\tilde{l}_z^2 - \frac{2}{3} \right) + \lambda \{ \alpha \tilde{l}_z S_z + \alpha' (\tilde{l}_x S_x + \tilde{l}_y S_y) \},$$

но теперь собственные состояния $\tilde{l}_z |1\rangle$, $|\tilde{0}\rangle$, $|\tilde{-1}\rangle$ будут содержать примесь состояний терма 4P .

Чтобы вычислить константы $\lambda\alpha$, $\lambda\alpha'$ спин-орбитального взаимодействия в (19.57), необходимо в принципе воспользоваться самым общим выражением $\sum_i \xi (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i)$ для этого оператора. Однако в связи с действием правил отбора $|\Delta L| = 0, 1$ оператор $\sum_i \xi (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i)$ не имеет матричных элементов, связывающих термы 4F и 4P , и представление спин-орбитального взаимодействия в виде $\lambda({}^4F) (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ приводит к ошибке порядка τ^2 . Подобно этому для зеемановского взаимодействия $\beta \mathbf{H} (g_s \mathbf{S} + \mathbf{L})$, которое также не имеет матричных элементов между 4P и 4F , примесь состояний возбужденного терма 4P приводит к изменению ожидаемого значения на величину порядка τ^2 .

Например, для иона Co^{2+} в октаэдрическом окружении примесь состояний терма 4P к основному триплету Γ_4 приводит к изменению \tilde{g}_i от значения $-\frac{3}{2}$ до $-\frac{3}{2} + 5\tau^2/2$, так что в соответствии с (19.40а) изменение δg оказывается равным $-5\tau^2/3$. Чтобы объяснить отклонение порядка $-0,05$ от наблюдаемого значения g -фактора, достаточно положить $\tau^2 = 0,03$ или $|\tau| = 0,17$, что имеет правильный порядок величины.

Наиболее существенные изменения возникают при вычислениях, связанных с операторами сверхтонкого взаимодействия. Выражения (19.8) — (19.11) для этих операторов можно использовать в том случае, если имеется в виду вычисление диагональных элементов $\langle LS || LS \rangle$; например, для Co^{2+} это приводит к следующему результату:

$$(1 - \tau^2) \left\langle 3, \frac{3}{2} \left| W_n \right| 3, \frac{3}{2} \right\rangle + \tau^2 \left\langle 1, \frac{3}{2} \left| W_n \right| 1, \frac{3}{2} \right\rangle, \quad (19.59)$$

где первый член представляет собой вклад 4F , а второй — вклад 4P -терма. Постоянная ξ в (19.8) имеет различное значение для термов 4F и 4P , причем для последнего ее нельзя вычислить по формуле (17.46), поскольку терм 4P не подчиняется правилу Хунда. При вычислении недиагональных элементов $\langle LS | W_n | L'S \rangle$

[для иона Co^{2+} это будут $({}^4F|W_n|{}^4P)$] следует использовать наиболее общие выражения (17.12) для квадрупольного взаимодействия и (17.30) или (17.42) для магнитного взаимодействия, где необходимо провести суммирование по всем электронам. Эти вычисления, хотя и просты, но слишком громоздки, чтобы можно было остановиться на них в общем обзоре.

Перейдем теперь к ионам типа А, спиновый гамильтониан (19.33) для которых был получен методом теории возмущений, и сделаем в связи с последним обстоятельством следующие замечания. Для записи спинового гамильтониана в форме (19.33) достаточно предположения о том, что основное состояние не имеет орбитального вырождения и является собственным состоянием S (но не обязательно L). Еще одним важным предположением является то, что спин-орбитальная связь слабее действия кристаллического поля, что позволяет считать оператор S в (19.16) чисто орбитальным оператором.

Предположения о том, что основное и возбужденные состояния являются собственными состояниями L и что во всех состояниях величина S имеет одинаковое значение, несущественны. Используя наиболее общие выражения $\zeta \sum (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i)$ для спин-орбитального взаимодействия, формулы (17.12), (17.30) для сверхтонкого взаимодействия и выражение (16.42) для спин-спинового взаимодействия, мы получим для основного состояния операторные выражения, линейные или квадратичные относительно компонент спинов отдельных электронов, которые, согласно теореме Вигнера—Эккарта, могут быть представлены в виде (19.33). Различные свойства коэффициентов в (19.33), которые определяются пространственной симметрией и симметрией относительно обращения времени, также не изменяются. Однако аналитические выражения (19.32) для коэффициентов гамильтониана (19.33) больше не будут справедливыми.

Главное преимущество последних выражений заключается в их относительной простоте. Для более сложных случаев, когда L не является хорошим квантовым числом, получающиеся общие формулы становятся громоздкими, и каждый частный случай лучше рассматривать отдельно.

ВЛИЯНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

§ 1. Краткие выводы из предшествующей теории

В теории парамагнитного резонанса, изложенной в предыдущих главах, всюду предполагалось, что магнитные электроны полностью локализованы на парамагнитном ионе.

Пренебрежение конфигурационным взаимодействием (за одним исключением, см. гл. 17, § 5) приводит к еще более грубому допущению, что одноэлектронные волновые функции, из которых без учета заполненных оболочек строится волновая функция иона, представляют собой *f*- или *d*-волновые функции Хартри — Фока с такой же зависимостью от радиуса электрона, как и в свободном ионе. Многоэлектронные волновые функции, являющиеся собственными векторами операторов L, S, L_z, S_z или L, S, J, J_z , можно представить в виде линейных комбинаций слэтеровских детерминантов, построенных из этих одноэлектронных волновых функций. Наконец, волновые функции низлежащих состояний связанного иона записываются в виде линейных комбинаций векторов $|L, S, L_z, S_z\rangle$ или $|L, S, J, J_z\rangle$, причем первое представление удобнее для группы железа, а второе — для редкоземельной группы. В первом приближении требуется единственная совокупность значений L, S для группы железа и L, S, J для редкоземельной группы. Коэффициенты при векторах $|L, S, L_z, S_z\rangle$ или $|L, S, J, J_z\rangle$ определяются секулярным уравнением, коэффициентами которого являются матричные элементы

$$\langle L, S, M_L, M_S | \bar{V} | L', S', M'_L, M'_S \rangle$$

или

$$\langle L, S, J, M_J | V | L', S', J', M'_J \rangle$$

определенного кристаллического потенциала $V = \sum_i V(\mathbf{r}_i)$, описывающего влияние окружения на парамагнитный ион. Число независимых параметров в V строго ограничено соображениями симметрии и в еще большей степени пренебрежением конфигурационным взаимодействием.

Оправдание модели кристаллического поля можно видеть в том, что множество данных по магнитному резонансу оказалось возможным согласовать с вычисленными величинами путем простого приписывания «разумных» значений нескольким параметрам кристаллического потенциала. На корректность гипотез «промежуточного кристаллического поля» и «слабого кристаллического поля» указывает также то обстоятельство, что обычно достаточно только одной совокупности значений L , S для группы железа и только одной совокупности значений L , S , J для редкоземельной группы. Имеются, однако, серьезные причины полагать, что для $3d$ -электронов (и в еще большей степени для $4d$ - и $5d$ -электронов) приведенное выше описание несовершенно. Среди оснований для этого вывода можно перечислить следующие факты.

а) Некоторые парамагнитные вещества, например цианиды, имеют аномальные значения спинового и магнитного моментов, противоречащие правилу Хунда. Так, скажем, в $K_3Fe(CN)_6$ и $K_3Co(CN)_6$, где в ионной модели железо и кобальт должны быть трехвалентными ионами, в соответствии с правилом Хунда спины основных состояний должны были бы равняться $5/2$ и 2 соответственно; оказалось, что эффективный спин равен $1/2$ в $K_3Fe(CN)_6$ и нулю в $K_3Co(CN)_6$.

б) В веществах с «нормальными» значениями спина орбитальный вклад в магнитный момент систематически оказывается меньше теоретических величин, вычисленных на основе модели кристаллического поля.

в) Хотя грубый расчет параметров кристаллического поля в модели точечных зарядов может дать значения, качественно согласующиеся с величинами, полученными путем анализа данных резонансных и спектроскопических исследований, попытки улучшить модель, учитывая пространственную плотность заряда соседних ионов и перекрытие их волновых функций с волновыми функциями центрального иона, нарушают согласие, приводя к неверным по величине и знаку значениям потенциала кристаллического поля.

г) Наиболее убедительным аргументом против чисто ионной модели является обнаруженная в спектрах парамагнитного резонанса сверхтонкая структура от соседних ядер, недвусмысленно демонстрирующая наличие неспаренных электронов на лигандных ионах.

Хотя некоторые из указанных выше противоречий можно снять, модифицируя соответствующим образом чисто ионную модель кристаллического поля, наиболее последовательное объяснение они получают только в рассмотренной ниже модели молекулярных орбиталей.

§ 2. Ковалентная связь в модели молекулярных орбиталей

Мы рассмотрим эту модель на частном примере октаэдрического комплекса XU_6 , в котором центральный ион X окружен шестью идентичными ионами U , называемыми лигандами, расположенными в вершинах правильного октаэдра. В чисто ионной модели X — парамагнитный ион, а лиганды — шесть диамагнитных ионов с заполненными оболочками. Например, в комплексе NiF_6 центральный ион Ni^{2+} имеет над заполненными оболочками восемь $3d$ -электронов, а каждый из окружающих ионов F^- имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$, состоящую из заполненных оболочек. В ионной модели мы изучаем $3d$ -электроны центрального иона в кристаллическом поле, создаваемом соседними ионами фтора (а также и более далекими ионами). В качестве следующего шага можно рассмотреть комплекс XU_6 как отдельную изолированную молекулу.

В принципе мы могли бы воспользоваться обобщенным методом самосогласованного поля, в котором одноэлектронные орбитали определяются в самосогласованном поле, имеющем октаэдрическую симметрию молекулы в отличие от сферической симметрии изолированного атома. Практически выполнить такие расчеты невозможно, да и не нужно. Вместо этого мы предположим сначала, что волновые функции внутренних электронов центрального иона X от $1s^2$ до $3p^6$ и внутренних электронов $1s^2$ окружающих ионов U корректно описываются функциями Хартри—Фока соответствующих ионов, т. е. внутренние электроны не участвуют в образовании ковалентных связей. Внешние валентные орбитали ионов X и U представим в виде линейных комбинаций атомных орбиталей Хартри—Фока соответствующих ионов; такое представление будет, конечно, весьма упрощенным. Число и вид этих комбинаций предопределяется в основном симметрией комплекса. Записав линейные комбинации с соответствующими свойствами симметрии, оставшиеся неопределенными коэффициенты при атомных орбиталях можно найти либо экспериментально, сопоставляя их с результатами измерений, либо теоретически — вариационным методом: молекулярные орбитали, представляющие линейные комбинации атомных орбиталей Хартри—Фока, рассматриваются как пробные функции, и

коэффициенты определяются из обычного условия минимума энергии. Сравнивая величины, полученные тем и другим способами, можно проверить применимость модели.

Рассмотрим прежде всего ограничения, налагаемые симметрией на используемые в качестве молекулярных орбиталей линейные комбинации атомных орбиталей. В качестве осей Ox , Oy , Oz декартовой системы координат выберем три оси симметрии октаэдра S_4 . Снабдим лиганды, лежащие на положительных полуосях Ox , Oy , Oz , соответственно номерами 1, 2, 3, а лиганды на отрицательных полуосях Ox , Oy , Oz — номерами 4, 5, 6. Все лиганды имеют $2s$ -орбитали, которые мы обозначим через $\sigma_{1,s}, \dots, \sigma_{6,s}$. Каждый лиганд имеет также три p -орбитали. Обозначим p -орбитали с равной нулю компонентой орбитального момента вдоль направления на центральный атом через $\sigma_{1,p}, \dots, \sigma_{6,p}$. Каждая функция $\sigma_{i,p}$ имеет области положительных и отрицательных значений. Мы примем для удобства, что все области положительных значений функций $\sigma_{i,p}$ обращены к центральному атому (можно было бы наложить такое условие и на области отрицательных значений). Кроме орбиталей $\sigma_{i,p}$, у лигандов имеются еще 12 других p -орбиталей, так называемых π -орбиталей. Две π -орбитали лиганда 1, компоненты углового момента которых вдоль осей, проходящих через ядро лиганда 1 и параллельных осям Oy и Oz , равны нулю, обозначим через Y_1 и Z_1 . Остальные π -орбитали обозначим через $Y_4, Z_4; X_2, Z_2; X_5, Z_5; X_3, Y_3; X_6, Y_6$. Относительные знаки этих орбиталей можно определить из условия преобразования символов X, Y, Z в X_i, Y_i, Z_i при операциях полной кубической группы O_h (в которую входит операция инверсии I относительно центра октаэдра) таким же образом, как и координат x, y, z , с учетом очевидного характера преобразования индексов i . Так, например, вращение на 90° вокруг оси Oz переводит Y_4 в $-X_5$, а операция инверсии I переводит Y_4 в $-Y_1$. В обоих случаях

$$(Y_1 - Y_4 + X_2 - X_5) \rightarrow -(Y_1 - Y_4 + X_2 - X_5).$$

Можно было бы назвать π -орбитали $X_1, X_4; Y_2, Y_5; Z_3, Z_6$ функциями σ_p ; однако, если рассмотреть характер их преобразования в соответствии с правилами, введенными выше для π -орбиталей, то мы приходим к противоречию с первоначальным условием направленности всех областей положительных значений к центру октаэдра.

В литературе иногда используются другие соглашения о знаках. Поскольку мы собираемся использовать определенные линейные комбинации σ_s , σ_p - и π -орбиталей, а знаки коэффициентов в этих комбинациях определяются договоренностью о знаках σ_s , σ_p - и π -орбиталей, последние должны быть заданы точно.

Теперь вернемся к центральному атому и вспомним, что его d -орбитали образуют базисы неприводимых представлений Γ_3 и Γ_5 кубической группы. Так как d -функции не меняют знака при инверсии, эти представления обычно записывают в виде e_g и t_{2g} [g — первая буква немецкого слова «четный» (gerade)]. Аналогичным образом, орбиталь $4s$ центрального атома отвечает четному представлению Γ_1 или a_{1g} , а $4p$ -орбитали — нечетному представлению Γ_4 или t_{1u} [u — первая буква немецкого слова «нечетный» (ungerade)]. Орбитали лигандов, преобразующиеся друг через друга при операциях кубической группы O_h , также осуществляют приводимое представление этой группы, которое обычными методами можно разложить на неприводимые представления, используя таблицу характеров группы O_h . При преобразованиях группы O_h ($\sigma_{i,s}$, $\sigma_{i,p}$) и π -орбитали не перемешиваются, и отвечающие им представления могут быть приведены по отдельности. Очевидно также, что $\sigma_{i,s}$ и $\sigma_{i,p}$ преобразуются одинаковым образом (благодаря нашей договоренности о знаках $\sigma_{i,p}$) и обуславливают появление одних и тех же неприводимых представлений. Нетрудно показать, что разложение представления, осуществляемого шестью функциями σ_s (или σ_p), дает $a_{1g} + e_g + t_{1u}$, тогда как разложение представления, осуществляемого π -функциями, дает $t_{1u} + t_{2u} + t_{1g} + t_{2g}$. Соответствующие правильные линейные комбинации можно вычислить методом, изложенным при рассмотрении группы вращений в гл. 14, § 4.

В табл. 23 в конце книги приведены результаты вычислений только для тех представлений (a_{1g} , e_g , t_{1u} и t_{2g}), которые в поле октаэдрической симметрии отвечают $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -орбиталям центрального атома. Представление t_{2u} следует учитывать только при рассмотрении f -электронов центрального атома.

§ 8. Связывающие и антисвязывающие орбитали, перекрытие и ковалентность

Рассмотрим для определенности орбиталь комплекса XU_6 , принадлежащую представлению t_{2g} и записанную в виде

$$\psi_{\xi} = \alpha\varphi_{\xi} + \beta\chi_{\xi}, \quad (20.1)$$

где φ_{ξ} — d -функция центрального иона

$$\varphi_{\xi} = d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} \{ |2\rangle - |2\rangle \} \quad (20.2)$$

и χ_{ξ} — приведенная в табл. 23 линейная комбинация p_{π} -функций лигандов 1, 2, 4, 5:

$$\chi_{\xi} = \frac{1}{2} (Y_1 - Y_4 + X_2 - X_5). \quad (20.3)$$

Выражение (20.1) используется в качестве пробной функции, в которой следует подобрать «наилучшие» значения коэффициентов α и β . Отметим, что в силу неортогональности функций φ_ξ и χ_ξ , принадлежащих различным атомам, условие нормировки функции (20.1) в отличие от обычной записи $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ имеет следующий вид:

$$\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta S = 1, \quad (20.4)$$

где $S = \langle \varphi_\xi | \chi_\xi \rangle$ — интеграл перекрытия. Пусть h — приближенный одноэлектронный гамильтониан, содержащий как оператор кинетической энергии электрона, так и энергию его электростатических взаимодействий (включая обменные члены) с электронами центрального иона и лигандов; тогда энергия W , соответствующая орбитали ψ_ξ , равна

$$W = \langle \psi_\xi | h | \psi_\xi \rangle = \alpha^2 \langle \varphi_\xi | h | \varphi_\xi \rangle + \beta^2 \langle \chi_\xi | h | \chi_\xi \rangle + 2\alpha\beta \langle \varphi_\xi | h | \chi_\xi \rangle. \quad (20.5)$$

Варьируя α и β с целью минимизации W при дополнительном условии нормировки (20.4), получаем два набора значений (α_a, β_a) и (α_b, β_b) для (α, β) и два значения W_a и W_b энергии W . Введя обозначения $W_1 = \langle \varphi_\xi | h | \varphi_\xi \rangle$, $W_2 = \langle \chi_\xi | h | \chi_\xi \rangle$, $W_{12} = \langle \varphi_\xi | h | \chi_\xi \rangle$, уравнения для α и β можно записать в виде

$$\begin{aligned} \alpha W_1 + \beta W_{12} &= W (\alpha + \beta S), \\ \alpha W_{12} + \beta W_2 &= W (\alpha S + \beta). \end{aligned} \quad (20.6)$$

Секулярное уравнение $(W_1 - W)(W_2 - W) - (W_{12} - WS)^2 = 0$, очевидно, имеет два корня W_a и W_b , причем $W_a > W_1, W_2$; $W_b < W_1, W_2$. Пусть α_a, β_a и α_b, β_b — коэффициенты при φ_ξ и χ_ξ в орбиталях с энергиями W_a и W_b . Если предположить, что $W_1 > W_2$, то из уравнений (20.6) можно получить следующие выражения для W_a и W_b :

$$\begin{aligned} W_a &= W_1 + \frac{(\beta_a/\alpha_a)^2}{1 - (\beta_a/\alpha_a)^2} (W_1 - W_2), \\ W_b &= W_2 - \frac{(\alpha_b/\beta_b)^2}{1 - (\alpha_b/\beta_b)^2} (W_1 - W_2). \end{aligned} \quad (20.7)$$

Если $W_a > W_1 > W_2 > W_b$, то в соответствии с (20.7) должны выполняться неравенства $(\alpha_a/\beta_a)^2 > 1$, $(\alpha_b/\beta_b)^2 < 1$. Две орбитали с энергиями W_a и $W_b < W_a$ называются соответственно антисвязывающей и связывающей. Антисвязывающая орбиталь содержит большую долю α_a^2 орбитали φ_ξ с более высокой энергией и связывающая орбиталь — большую долю β_b^2 орбитали χ_ξ с меньшей энергией.

Линейные комбинации (20.1) для антисвязывающих и связывающих орбиталей удобно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned}\psi_{\zeta}^a &= N_t^{-1/2}(\varphi_{\zeta} - \lambda\chi_{\zeta}), \\ \psi_{\zeta}^b &= N'_t{}^{-1/2}(\chi_{\zeta} + \gamma\varphi_{\zeta}),\end{aligned}\quad (20.8)$$

где $\lambda = -\beta_a/\alpha_a$, $\gamma = \alpha_b/\beta_b$, а константы N_t и N'_t определяются из условий нормировки

$$\begin{aligned}N_t &= 1 - 2\lambda S + \lambda^2, \\ N'_t &= 1 + 2\gamma S + \gamma^2.\end{aligned}\quad (20.9)$$

До сих пор мы не делали никаких предположений относительно величин параметров λ и γ . Например, $\lambda = \gamma = 1$ соответствует случаю, когда электрон в равной степени принадлежит двум атомным орбиталам φ и χ . Связь в комплексе XY_6 , скажем, таком, как NiF_6 , имеет преимущественно ионный характер, и поэтому электроны должны в основном оставаться либо на центральном ионе, либо на лигандах. Это означает, что интеграл перекрытия $S = (\varphi|\chi)$ мал по сравнению с единицей и что матричный элемент $W_{12} = (\varphi|h|\chi)$ мал по сравнению с разностью $(W_1 - W_2) = (\varphi|h|\varphi) - (\chi|h|\chi)$. Если рассматривать S , $W_{12}/(W_1 - W_2)$, λ и γ как величины первого порядка малости и пренебречь членами более высокого порядка, то формулы существенно упрощаются. Из условия ортогональности функций ψ_{ζ}^a и ψ_{ζ}^b , приведенных в (20.8), получаем

$$\lambda = S + \gamma. \quad (20.10)$$

Величина $\gamma = \alpha_b/\beta_b$ в соответствии с (20.6) принимает простой вид

$$\gamma = -\frac{(\varphi|h|\chi) - S(\chi|h|\chi)}{(\varphi|h|\varphi) - (\chi|h|\chi)}. \quad (20.11)$$

Выражение (20.11), если не считать члена $S(\chi|h|\chi)$, обусловленного отсутствием ортогональности функций φ и χ , напоминает обычную формулу теории возмущений в первом порядке. Подобным же образом получаем

$$\lambda = -\frac{(\varphi|h|\chi) - S(\varphi|h|\varphi)}{(\varphi|h|\varphi) - (\chi|h|\chi)}. \quad (20.12)$$

Естественно предположить, что невозмущенные орбитали лигандов χ , построенные из электронных волновых функций $2s$ и $2p$, отвечают состояниям, лежащим значительно глубже состояний, соответствующих орбиталам $3d$ (а тем более, $4s$ и $4p$) центрального атома. Тогда связывающие орбитали ψ_b можно отнести к лигандам, а антисвязывающие орбитали — к центральному иону.

Так как интеграл перекрытия $S = (\varphi|\chi)$ не равен нулю, определение ковалентности нуждается в уточнении. Мы условимся называть комплекс чисто ионным, если окружающие ионы Y не несут заряда, перенесенного с центрального иона, т. е. если в связывающих орбиталях (20.8) величина $\gamma = 0$. При этом в антисвязывающих орбиталях, как это следует из (20.10), величина $\lambda = \gamma + S = S$ не равна нулю.

Зная волновые функции Хартри—Фока ионов X и Y и используя (20.7), (20.10), (20.11), можно вычислить коэффициенты λ и γ , интегралы перекрытия S и энергии W_a различных антисвязывающих орбиталей. Описание подобных вычислений выходит за рамки настоящей книги. Расчет, выполненный Сугано и Шалменом [1] для комплекса NiF_6 , дал значения параметров λ и γ и энергий W_a антисвязывающих орбиталей, прекрасно согласующиеся с большинством экспериментальных данных, в противоположность более ранним вычислениям, основанным на ионной модели (даже обобщенной с целью учета перекрытия между орбиталями центрального иона и лигандов). Некоторые из результатов этого расчета будут приведены ниже (гл. 20, § 6).

До настоящего момента мы предполагали, что волновая функция φ центрального иона смешивается только с одной волновой функцией лигандов χ . Обобщение выполняется очевидным образом. В частности, функции $\varphi_e = d\gamma$, принадлежащие представлению e_g , связываются с двумя орбиталями лигандов $\chi_{\sigma,s}^e$ и $\chi_{\sigma,p}^e$. В этом случае имеем три орбитали, одна из которых в основном состоит из функций $\chi_{\sigma,s}$ с примесью φ_e , вторая — в основном из $\chi_{\sigma,p}$ и третья — антисвязывающая орбиталь

$$\psi_e = N_e^{-1/2} (\varphi_e - \lambda_s \chi_{\sigma,s}^e - \lambda_p \chi_{\sigma,p}^e), \quad (20.13)$$

где

$$N_e = 1 + \lambda_s^2 + \lambda_p^2 - 2\lambda_s S_s - 2\lambda_p S_p \quad (20.14)$$

есть орбиталь, состоящая в основном из функции $\varphi_e = d\gamma$ и локализованная преимущественно на центральном ионе. Кроме того, на лигандах имеются несвязывающие орбитали, преобразующиеся по представлениям t_{1g} и t_{2u} и не имеющие партнеров на центральном ионе.

§ 4. Основные состояния в соединениях со слабой ковалентной связью

Мы перейдем теперь к основанному на рассмотрении антисвязывающих орбиталей описанию поведения центрального иона в магнитном поле, приняв тем самым приближение «сильного» кристаллического поля. Пусть $3d^n$ — электронная конфигурация

центрального иона в ионной модели. В силу нашего предположения о том, что энергии $2s$ - и $2p$ -электронов лигандов существенно меньше энергии $3d$ -электронов (и тем более меньше энергии $4s$ - и $4p$ -электронов) центрального иона, число связывающих и несвязывающих орбиталей в точности равно числу $2s$ - и $2p$ -орбиталей лигандов в ионной модели, т. е. $6 \cdot (1 + 3) = 24$. Разместим $6 \cdot 8 = 48$ соответствующих электронов, заполняющих эти $2s$ - и $2p$ -орбитали в ионной модели, на связывающих и несвязывающих орбиталях. Оставшиеся n электронов, находящиеся в случае ионной модели в чистых $3d$ -состояниях, разместим на антисвязывающих орбиталях, перечисленных в табл. 24 в конце книги.

Для построения основного состояния многоэлектронного иона можно применить следующий прием. Влияние ковалентности учитывается путем использования в качестве базисных одноэлектронных волновых функций орбиталей (20.13), отвечающих уровням t_{2g} и e_g с различными энергиями. Расщепление $W(e_g) - W(t_{2g})$ рассматривается теперь не как результат действия классического кристаллического поля, а как разность энергий одноэлектронных состояний

$$\Delta = (\psi_{e_g}^a | h | \psi_{e_g}^a) - (\psi_{t_{2g}}^a | h | \psi_{t_{2g}}^a), \quad (20.15)$$

которую можно вычислить при помощи формализма, описанного в предыдущем параграфе; в принципе способ расчета очевиден, но практически осуществить его трудно. В случае комплекса NiF_6 , для которого такой расчет был полностью выполнен в работе [1], оказалось, что большая часть расщепления Δ обусловлена членами, пропорциональными параметру ковалентности γ , что объяснило, почему лучшие вычисления, основанные на ионной модели, приводили к слишком малым (на порядок величины) значениям Δ . (Дальнейшее обсуждение этого вопроса см. в работе [2].)

Стационарные состояния иона можно найти, заполняя различные t_2 - и e -орбитали электронами и конструируя из этих орбиталей многоэлектронные волновые функции, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы O_h . Пренебрежем сначала спин-орбитальным взаимодействием; тогда состояниям иона отвечают собственные функции оператора полного спина S , принадлежащие одному из пяти представлений группы O : Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 , Γ_5 , называемых также A_1 , A_2 , E , T_1 , T_2 . По аналогии с состояниями свободных ионов назовем состояния иона в октаэдрическом комплексе кубическими термами. Таким образом, можно построить много кубических термов, необходимых для интерпретации оптических спектров поглощения элементов переходных групп. При рассмотрении магнитного ре-

зонанса можно ограничить проблему, сконцентрировав внимание на основном терме и, возможно, одном-двух низколежащих возбужденных кубических термах.

Предположение о слабой ковалентности означает, что природа кубических термов остается той же, что и в ионной модели (гл. 19, § 1). Для иллюстрации этого факта рассмотрим, например, конфигурацию $3d^5$, которая в ионной модели дает секстетный терм 6S , представляющий собой также кубический терм ${}^6A_1(t_2^3e^2)$. Поместив пять электронов на пять t_2 -орбиталей, можно образовать дублетный кубический терм ${}^2T_1(t_2^5)$. В случае слабой ковалентности или полного ее отсутствия энергия этого дублета значительно больше энергии секстета, но с увеличением ковалентности расщепление $\Delta = W(e_g) - W(t_{2g})$ может возрасти настолько, что становится более выгодным помещать пять электронов на t_2 -орбитали и образовать дублетное спиновое состояние, чем уменьшать их электростатическое отталкивание, сохраняя параллельность спинов. Если восстановить график зависимости энергии соответствующих термов от Δ , то два уровня пересекутся при определенном значении Δ , и при дальнейшем увеличении Δ дублет окажется ниже секстета (т. 1, фиг. 7.13). Подобную ситуацию мы встречаем в случае соединений элементов $4d$ -, $5d$ -групп и в цианидных комплексах элементов $3d$ -группы (т. 1, гл. 8).

Вернемся теперь к случаю слабой ковалентности, которому отвечают перечисленные в табл. 25 кубические термы основных состояний различных ионов. Предположение о слабой ковалентности означает, что эти термы совпадают с термами основных состояний в чисто ионной модели, рассмотренной в гл. 19, § 1, но соответствующие волновые функции, выраженные через одно-электронные орбитали, имеют несколько отличную форму.

В соответствии с табл. 25 кубический терм 3T_1 , отвечающий основному состоянию конфигурации $3d^2$, можно построить как из кубической конфигурации t_2^2 , так и из конфигурации t_2e . Аналогично кубический терм 4T_1 , отвечающий основному состоянию системы из семи электронов $3d^7$, эквивалентной трем дыркам $3d^3$, можно построить для каждой из двух дырочных конфигураций t_2e^2 или t_2^2e . Отсюда следует, что простые аргументы, использованные нами в гл. 19, § 1 для предсказания структуры основного состояния в кубическом поле, имеют ограниченную применимость. В частности, рассматривая конфигурацию $3d^2$, мы полагали, что размещение двух электронов с параллельными спинами на двух t_2 -орбиталях с меньшими энергиями минимизирует как энергию взаимодействия с кубическим полем, так и электростатическое электрон-электронное отталкивание. В действительности, допустив, что один электрон проводит некоторое

время на верхней орбите e , т. е. используя комбинацию двух конфигураций t_2^2 и t_2e , можно еще больше уменьшить полную энергию кубического термина 3T_1 . То же самое справедливо в отношении кубического термина 4T_1 для трех дырок. Фактически термы ${}^3T_1(3d^2)$ и ${}^4T_1(3d^3)$ являются единственными кубическими терминами с максимальным спином, у которых волновые функции состояний с $S_z = S$ не представляются только одним слэтеровским детерминантом. Это связано с тем обстоятельством, что в приближении слабого поля волновые функции указанных состояний представляют собой соответственно комбинации функций термов (${}^3F, {}^3P$) и (${}^4F, {}^4P$). В качестве примера рассмотрим форму волновой функции кубического термина ${}^4T_1(3d^3 \equiv 3d^3)$ для иона Co^{2+} в октаэдрическом окружении. Мы будем пользоваться формализмом фиктивного орбитального момента, введенным в гл. 14, § 2, в котором базисные одноэлектронные функции η_x, η_y, η_z триплета t_2 связаны с собственными функциями $|\tilde{m}\rangle$ оператора \tilde{l}_z формулами (14.5), переписанными для удобства ниже,

$$|\pm \tilde{1}\rangle = \mp \frac{\eta_x \pm i\eta_y}{\sqrt{2}}, \quad |\tilde{0}\rangle = \eta_z. \quad (20.16)$$

Если η_x, η_y, η_z — истинные d -функции (при наличии ковалентной связи это не так), то функции $|\tilde{m}\rangle$ связаны с собственными функциями оператора *истинного* орбитального момента с $l_z = m$ формулами, приведенными в табл. 4 в конце книги,

$$|\tilde{1}\rangle = |2, -1\rangle, \quad |-\tilde{1}\rangle = -|2, 1\rangle, \quad |\tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2, 2\rangle - |2, -2\rangle\}, \quad (20.16a)$$

где вектор $|2, -1\rangle$ отвечает состоянию с $l = 2, l_z = -1$.

Функции θ и ϵ , осуществляющие представление $\Gamma_3 = E$, образуются как $3z^2 - r^2$ и $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$. Трансформационные свойства этих функций при преобразованиях координат определяются уравнениями (14.4).

При записи собственных функций фиктивного орбитального момента кубического термина T_1 используем обозначения

$$|\pm 1\rangle = \mp \frac{\bar{X} \pm i\bar{Y}}{\sqrt{2}}, \quad |\bar{0}\rangle = \bar{Z}. \quad (20.17)$$

Уравнения (20.16) и (20.17) различаются в двух отношениях: первые определяют одноэлектронные волновые функции кубического триплета t_2 , вторые — многоэлектронные волновые функции кубического триплетного термина T_1 .

В состоянии с $S = 3/2$ спины всех электронов равны $+1/2$. Тогда волновые функции трех орбитальных состояний термина

${}^4T_1(t_2e^2)$ имеют вид

$$\begin{aligned} |{}^4T_1(t_2e^2), \bar{1}\rangle &= \{\tilde{1}, \theta, \varepsilon\}, \\ |{}^4T_1(t_2e^2), \bar{0}\rangle &= \{\tilde{0}, \theta, \varepsilon\}, \\ |{}^4T_1(t_2e^2), -\bar{1}\rangle &= \{-\tilde{1}, \theta, \varepsilon\}. \end{aligned} \quad (20.18)$$

С кубическим термом ${}^4T_1(t_2^2e)$ дело обстоит менее просто, так как из конфигурации t_2^2e можно построить также терм ${}^4T_2(t_2^2e)$. Мы приведем сначала результаты, а затем поясним, как их можно получить

$$\begin{aligned} |{}^4T_1(t_2^2e), \bar{1}\rangle &= -\frac{1}{2}\{\tilde{1}, \tilde{0}, \tilde{\theta}\} + \frac{V\sqrt{3}}{2}\{-\tilde{1}, \tilde{0}, \varepsilon\}, \\ |{}^4T_1(t_2^2e), \bar{0}\rangle &= \{\tilde{1}, -\tilde{1}, \theta\}, \\ |{}^4T_1(t_2^2e), -\bar{1}\rangle &= \frac{1}{2}\{-\tilde{1}, \tilde{0}, \theta\} - \frac{V\sqrt{3}}{2}\{\tilde{1}, \tilde{0}, \varepsilon\}. \end{aligned} \quad (20.19)$$

Представление функции $|{}^4T_1(t_2^2e), \bar{0}\rangle$ в виде $\{1, -\tilde{1}, \theta\} = i\{\eta_x, \eta_y, \theta\}$ очевидно — это единственный возможный слэтеровский детерминант, не меняющийся при вращениях на угол $\pm\pi/2$ вокруг оси Oz . Чтобы найти выражения для функций $|\bar{1}\rangle$ и $|\bar{-1}\rangle$ в (20.19), воспользуемся тем, что

$$\bar{X} = -(1/\sqrt{2})(|\bar{1}\rangle - |-\bar{1}\rangle) \quad \text{и} \quad \bar{Y} = (i/\sqrt{2})(|\bar{1}\rangle + |-\bar{1}\rangle)$$

получаются из $\bar{Z} = |\bar{0}\rangle$ циклическими перестановками R и R^2 координат $\{x, y, z\}$. Следовательно, можно написать

$$\begin{aligned} |\bar{X}\rangle &= R|\bar{Z}\rangle = iR\{\eta_x, \eta_y, \theta\} = i\{\eta_y, \eta_z, R\theta\}, \\ |\bar{Y}\rangle &= R^2|\bar{Z}\rangle = i\{\eta_z, \eta_x, R^2\theta\}, \end{aligned} \quad (20.20)$$

и, заменяя $R\theta$ и $R^2\theta$ выражениями (14.4), получаем $|\bar{X}\rangle$ и $|\bar{Y}\rangle$, а затем $|\bar{1}\rangle$ и $|\bar{-1}\rangle$ в том виде, в каком они приведены в (20.19).

В общем случае кубический терм основного состояния можно представить в виде

$$\cos \alpha {}^4T_1(t_2e^2) + \sin \alpha {}^4T_1(t_2^2e). \quad (20.21)$$

В случае иона Co^{2+} , когда дырочные орбитали e отвечают меньшим значениям энергии, чем дырочные орбитали t_2 , можно ожидать, что основное состояние строится преимущественно из конфигурации t_2e^2 и величина α мала. Для определения амплитуд $\cos \alpha$ и $\sin \alpha$ нужно знать матричные элементы оператора

электростатического взаимодействия на волновых функциях состояний ${}^4T_1(t_2e^2)$ и ${}^4T_1(t_2^2e)$. Их можно найти, вернувшись к приближению слабого поля и выразив волновые функции состояний ${}^4T_1(t_2e^2)$ и ${}^4T_1(t_2^2e)$, где орбитали t_2 и e предполагаются построенными из истинных d -функций, в виде линейных комбинаций волновых функций термов 4P и 4F свободного иона. В результате простых вычислений получаем

$$\begin{aligned} {}^4T_1(t_2^2e) &= \frac{2}{\sqrt{5}} |{}^4P\rangle - \frac{1}{\sqrt{5}} |{}^4F\rangle, \\ {}^4T_1(t_2e^2) &= \frac{1}{\sqrt{5}} |{}^4P\rangle + \frac{2}{\sqrt{5}} |{}^4F\rangle. \end{aligned} \quad (20.22)$$

Оператор электростатического взаимодействия не имеет недиагональных матричных элементов, связывающих термы 4P и 4F , и секулярная матрица может быть записана в виде

$$\begin{pmatrix} \frac{4\delta}{5} + \Delta & \frac{2\delta}{5} \\ \frac{2\delta}{5} & \frac{\delta}{5} \end{pmatrix}, \quad (20.23)$$

где электростатическая энергия приравнена нулю в 4F -состоянии и приравнена δ в 4P -состоянии, а кубическое расщепление $W(t_2) - W(e)$ (положительное для дырок) обозначено Δ . Параметр δ связан с радиальным интегралом B , известным в литературе под названием параметра Ракá, соотношением $\delta = 15B$. Из (20.23) получаем

$$\operatorname{tg} 2\alpha = -\frac{12B}{9B + \Delta}. \quad (20.24)$$

Устремляя B/Δ к бесконечности, возвращаемся к состояниям свободного иона, для которых примесь 4P -терма к основному кубическому терму 4T_1 равна нулю, и волновые функции последнего состоят только из функций 4F -терма. В этом случае $\operatorname{tg} 2\alpha = -4/3$, $\cos \alpha = 2/\sqrt{5}$, $\sin \alpha = -1/\sqrt{5}$. В противоположном случае, когда $B/\Delta \rightarrow 0$, получаем $\alpha = 0$, и основному состоянию отвечает только одна кубическая конфигурация (t_2e^2).

Для полноты изложения рассмотрим еще один кубический терм из табл. 25, который может быть также построен из двух различных конфигураций сильного поля, — терм ${}^3T_1(t_2^2, t_2e)$, где t_2 - и e -орбитали могут быть либо электронными, либо дырочными, в зависимости от того, два или восемь электронов находятся вне заполненных оболочек. Используя те же обозначения,

что и для терма ${}^4T_1(t_2e^2, t_2^2e)$ в (20.18) и (20.19), получаем

$$\begin{aligned} |{}^3T_1(t_2^2, \bar{1})\rangle &= (\tilde{1}, \tilde{0}), \\ |{}^3T_1(t_2^2, \bar{0})\rangle &= (\tilde{1}, -\tilde{1}), \\ |{}^3T_1(t_2^2, -\bar{1})\rangle &= (\tilde{0}, -\tilde{1}), \end{aligned} \quad (20.18a)$$

$$\begin{aligned} |{}^3T_1(t_2e), \bar{1}\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2}(-\tilde{1}, \theta) - \frac{1}{2}(\tilde{1}, \epsilon), \\ |{}^3T_1(t_2e), \bar{0}\rangle &= (\tilde{0}, \epsilon), \\ |{}^3T_1(t_2e), -\bar{1}\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2}(\tilde{1}, \theta) - \frac{1}{2}(-\tilde{1}, \epsilon). \end{aligned} \quad (20.19a)$$

Выражения для волновых функций (20.18a) можно записать сразу: они полностью совпадают с волновыми функциями терма 3P системы из двух p -электронов. Соотношения (20.19a) можно получить тем же способом, что и (20.19): функция $|{}^3T_1(t_2e), \bar{0}\rangle$ представляется в виде единственного слэтеровского детерминанта $|\tilde{0}, \tilde{\epsilon}\rangle$, инвариантного относительно вращения на угол $\pm\pi/2$ вокруг оси O_z , а для получения двух других функций в (20.19a) следует произвести циклическую перестановку координат, как и при выводе (20.19). Выполнив расчет, подобный тому, который привел к (20.22), получаем

$$\begin{aligned} {}^3T_1(t_2e) &= \frac{2}{\sqrt{5}}|{}^3P\rangle - \frac{1}{\sqrt{5}}|{}^3F\rangle, \\ {}^3T_1(t_2^2) &= \frac{1}{\sqrt{5}}|{}^3P\rangle + \frac{2}{\sqrt{5}}|{}^3F\rangle. \end{aligned} \quad (20.22a)$$

Знаки в уравнениях (20.22a), как и в (20.22), не полностью определены, поскольку имеется определенная свобода в выборе фаз различных состояний. Мы выбрали их таким образом, чтобы получить те же коэффициенты, что и в (20.22), и, следовательно, такое же секулярное уравнение (т. 1, гл. 7, § 3).

§ 5. Орбитальный момент и спин-орбитальное взаимодействие при наличии ковалентной связи

Образование ковалентной связи, благодаря которой электронный спин больше не локализован на центральном ионе, не влияет на величину спинового магнитного момента во внешнем однородном магнитном поле. С орбитальным моментом дело обстоит иначе; мы покажем ниже, что наличие ковалентной связи приводит к уменьшению матричных элементов орбитального момента.

Матричные элементы орбитального момента электрона на антисвязывающих орбиталях из табл. 24 несколько отличаются от соответствующих матричных элементов на чистых d -функциях. Используя (20.16), перепишем молекулярные орбитали из табл. 24 следующим образом:

$$\begin{aligned} |+\tilde{I}\rangle &= N_t^{-1/2} \{ |\tilde{I}_d\rangle - \lambda_t |\tilde{I}_\pi\rangle \}, \text{ и т. д.,} \\ |\theta\rangle &= N_\sigma^{-1/2} \{ |\theta_d\rangle - \lambda_{\sigma s} |\theta_s\rangle - \lambda_{\sigma p} |\theta_p\rangle \}, \\ |\epsilon\rangle &= N_\sigma^{-1/2} \{ |\epsilon_d\rangle - \lambda_{\sigma s} |\epsilon_s\rangle - \lambda_{\sigma p} |\epsilon_p\rangle \}. \end{aligned} \quad (20.25)$$

Существуют два типа отличных от нуля матричных элементов орбитального момента L : внутри многообразия t_2 и между t_2 и e (в гл. 14, § 2 показано, что внутри e они равны нулю).

Если все λ в (20.25) равны нулю, матричные элементы оператора L на t_2 -орбиталях можно приравнять матричным элементам фиктивного орбитального момента $\tilde{I} = \alpha L$ с $\alpha = -1$. Типичный матричный элемент на e - и t_2 -орбиталях в этом случае равен

$$\langle \tilde{0}_d | L_z | \epsilon_d \rangle = \langle \eta_{zd} | L_z | \epsilon_d \rangle = 2. \quad (20.26)$$

Использование молекулярных орбит (20.25) приводит к умножению матричных элементов $\langle t_{2d} | L | t_{2d} \rangle$ на определенный численный множитель, записываемый в литературе как $k_{\pi\pi}$, и к умножению матричных элементов $\langle t_{2d} | L | e_d \rangle$ на множитель $k_{\pi\sigma}$.

Прямой расчет коэффициента $k_{\pi\pi}$ приводит к

$$\begin{aligned} k_{\pi\pi} &= \frac{\langle \tilde{I} | L_z | \tilde{I} \rangle}{\langle \tilde{I}_d | L_z | \tilde{I}_d \rangle} = - \langle \tilde{I} | L_z | \tilde{I} \rangle = \\ &= - N_t^{-1} \{ \langle \tilde{I}_d | L_z | \tilde{I}_d \rangle - 2\lambda_t \langle \tilde{I}_d | L_z | \tilde{I}_\pi \rangle + \lambda_t^2 \langle \tilde{I}_\pi | L_z | \tilde{I}_\pi \rangle \}. \end{aligned} \quad (20.27)$$

Первые два члена в фигурных скобках дают $-1 + 2\lambda_t S_t$, где $S_t = \langle \tilde{I}_d | \tilde{I}_\pi \rangle = \langle \varphi_t | \chi_t \rangle$ — интеграл перекрытия для π -связи. При вычислении последнего слагаемого с помощью табл. 24 запишем

$$\begin{aligned} | \tilde{I}_\pi \rangle &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (Z_1 - Z_4) - \frac{i}{\sqrt{2}} (Z_2 - Z_3) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} (X_3 - iY_3) - \frac{1}{\sqrt{2}} (X_6 - iY_6) \right\}. \end{aligned} \quad (20.28)$$

Введем векторные операторы

$$\begin{aligned} L(3) &= L - \frac{1}{\hbar} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{p}), \\ L(6) &= L - \frac{1}{\hbar} (\mathbf{a}_6 \times \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (20.29)$$

где $L(i)$ — оператор орбитального момента относительно точки \mathbf{a}_i , в которой находится лиганд i . Очевидно, что $L_z(3) = L_z(6) = = L_z$; $(X_3 - iY_3)/\sqrt{2}$ и $(X_6 - iY_6)/\sqrt{2}$ — нормированные собственные функции операторов $L_z(3)$ и $L_z(6)$ соответственно, отвечающие собственному значению -1 . Таким образом, в разложении матричного элемента $\langle \tilde{I}_\pi | L_z | \tilde{I}_\pi \rangle$ все слагаемые обращаются в нуль, за исключением средних значений $L_z(3)$ и $L_z(6)$ в указанных выше состояниях,

$$\langle \tilde{I}_\pi | L_z | \tilde{I}_\pi \rangle = -\frac{1}{2} \quad (20.30)$$

и

$$\begin{aligned} k_{\pi\pi} &= N_t^{-1} \left\{ 1 - 2\lambda_t S_t + \frac{\lambda_t^2}{2} \right\} = \\ &= \frac{1 - 2\lambda_t S_t + (\lambda_t^2/2)}{1 - 2\lambda_t S_t + \lambda_t^2} = 1 - \frac{\lambda_t^2}{2} N_t^{-1} \approx 1 - \frac{\lambda_t^2}{2}. \end{aligned} \quad (20.31)$$

Расчет величины

$$k_{\pi\sigma} = \frac{\langle \tilde{0} | L_z | \epsilon \rangle}{\langle \tilde{0}_d | L_z | \epsilon_d \rangle} \quad (20.32)$$

более сложен, его детали описаны ниже. В соответствии с (20.26)

$$k_{\pi\sigma} = \frac{1}{2} \langle \tilde{0} | L_z | \epsilon \rangle, \quad (20.33)$$

или, используя (20.25), получаем

$$\begin{aligned} k_{\pi\sigma} &= \frac{1}{2} (N_t N_\sigma)^{-1/2} \langle \tilde{0}_d - \lambda_t \tilde{0}_\pi | L_z | \epsilon_d - \lambda_{\sigma s} \epsilon_s - \lambda_{\sigma p} \epsilon_p \rangle = \\ &= (N_t N_\sigma)^{-1/2} \left(1 - \lambda_t S_t - \lambda_{\sigma s} S_s - \lambda_{\sigma p} S_p + \frac{1}{2} \lambda_t \lambda_{\sigma s} \langle \tilde{0}_\pi | L_z | \epsilon_s \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \lambda_t \lambda_{\sigma p} \langle \tilde{0}_\pi | L_z | \epsilon_p \rangle \right). \end{aligned} \quad (20.34)$$

При вычислении двух последних слагаемых в (20.34) заменим ϵ_s , ϵ_p и $|\tilde{0}_\pi\rangle$ соответствующими выражениями из табл. 24. В результате получим матричные элементы вида $\langle \chi_{\pi j} | L_z | \chi_{\sigma i} \rangle$, где $\chi_{\pi j}$ и $\chi_{\sigma i}$ — орбитали, локализованные на лигандах j и i . Подставив вместо L_z оператор $L_z(i) + (\mathbf{a}_i \times \mathbf{p})_z / \hbar$ [уравнения (20.29)], получаем

$$\langle \chi_{\pi j} | L_z | \chi_{\sigma i} \rangle = \delta_{ij} \left\{ \langle \chi_{\pi i} | L_z(i) | \chi_{\sigma i} \rangle + \langle \chi_{\pi i} | \frac{1}{\hbar} (\mathbf{a}_i \times \mathbf{p})_z | \chi_{\sigma i} \rangle \right\}. \quad (20.35)$$

Первое слагаемое в правой части соотношения (20.35) обращается в нуль, когда $\chi_{\sigma i}$ представляет орбиталь σ_s , обладающую

нулевым орбитальным моментом, а второе слагаемое обращается в нуль вследствие сохранения четности, если $\chi_{\sigma i}$ представляет орбиталь σ_p .

Таким образом, находим

$$\frac{1}{2} \langle \tilde{0}_\pi | L_z | \epsilon_s \rangle = -\frac{a}{2} \langle p_y | \frac{\partial}{\partial y} | s \rangle, \quad (20.36)$$

где p_y и s — $2p$ - и $2s$ -волновые функции лиганда, расположенного на расстоянии a от начала координат. Подобным образом находим

$$\frac{1}{2} \langle \tilde{0}_\pi | L_z | \epsilon_p \rangle = -\frac{1}{2} \quad (20.37)$$

и

$$k_{\pi\sigma} = (N_t N_\sigma)^{-1/2} \left(1 - \lambda_t S_t - \lambda_{\sigma s} S_s - \lambda_{\sigma p} S_p - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \lambda_t \lambda_{\sigma p} - \frac{\lambda_t \lambda_{\sigma s}}{2} a \langle p_y | \frac{\partial}{\partial y} | s \rangle \right). \quad (20.38)$$

Из выражений для N_t и N_σ в табл. 24 с точностью до членов второго порядка по λ , S имеем

$$(N_t N_\sigma)^{-1/2} = 1 + \lambda_t S_t + \lambda_{\sigma s} S_s + \lambda_{\sigma p} S_p - \frac{1}{2} (\lambda_t^2 + \lambda_{\sigma s}^2 + \lambda_{\sigma p}^2), \quad (20.39)$$

и в том же приближении перепишем (20.38):

$$k_{\pi\sigma} = 1 - \frac{1}{2} (\lambda_t^2 + \lambda_{\sigma s}^2 + \lambda_{\sigma p}^2 + \lambda_t \lambda_{\sigma p} + \lambda_t \lambda_{\sigma s} a \langle p_y | \frac{\partial}{\partial y} | s \rangle). \quad (20.40)$$

Безразмерную величину $a \langle p_y | \partial/\partial y | s \rangle$ в последнем слагаемом в выражении (20.40) следует находить численным расчетом. В частности, при исследовании комплекса $Ni^{2+}F_6^-$ в работе [2] для нее получено значение $-1,6$ при $a = 0,21$ нм (использовались аналитические функции Хартри — Фока для $2s$ - и $2p$ -орбиталей иона F^-). В этом случае выражение (20.40) принимает вид

$$k_{\pi\sigma} = 1 - \frac{1}{2} (\lambda_t^2 + \lambda_{\sigma s}^2 + \lambda_{\sigma p}^2 + \lambda_t \{ \lambda_{\sigma p} - 1,6 \lambda_{\sigma s} \}). \quad (20.41)$$

Спин-орбитальное взаимодействие

Иногда говорят, что постоянная спин-орбитального взаимодействия ζ уменьшается при образовании ковалентной связи. В такой форме это утверждение ошибочно и нуждается в пояснении.

Изменение спин-орбитального взаимодействия при образовании ковалентной связи лишь частично обязано (но не идентично) уменьшению орбитального момента за счет коэффициентов $k_{\pi\pi}$ и $k_{\pi\sigma}$, определенных в (20.31) и (20.40). Ковалентная связь не влияет на форму оператора L в x -представлении, и измене-

ния его матричных элементов полностью обусловлены изменением одноэлектронных волновых функций, представляющих собой молекулярные орбитали из табл. 24, а не чистые d -функции. С другой стороны, при учете ковалентности изменяется вид оператора спин-орбитального взаимодействия в x -представлении. Напомним, что в приближении Паули спин-орбитальное взаимодействие представляется оператором

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \left(\frac{\nabla V \times \mathbf{p}}{\hbar} \right) \cdot \mathbf{s}, \quad (20.42)$$

где V — потенциальная энергия электрона, движущегося в самосогласованном поле. Свести его к известному выражению $\zeta(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$ с $\zeta = (1/2)(\hbar/mc)^2(1/r)(dV/dr)$ [выражение (11.19)] оказалось возможным только благодаря предположению о сферической симметрии V . В наиболее общем виде оператор спин-орбитального взаимодействия равен $\mathbf{U} \cdot \mathbf{s}$. Матричные элементы вектора \mathbf{U} , как и любого другого вектора, на t_2 -орбиталях пропорциональны матричным элементам оператора \mathbf{L} , его матричные элементы между t_2 - и e -орбиталями также пропорциональны матричным элементам \mathbf{L} , но с другим коэффициентом пропорциональности. Следовательно,

$$\langle t_2 | \mathbf{U} | t_2 \rangle = \zeta_{\pi\pi} \langle t_2 | \mathbf{L} | t_2 \rangle = \zeta_{\pi\pi} k_{\pi\pi} \langle t_{2d} | \mathbf{L} | t_{2d} \rangle, \quad (20.43)$$

$$\langle t_2 | \mathbf{U} | e \rangle = \zeta_{\pi\sigma} \langle t_2 | \mathbf{L} | e \rangle = \zeta_{\pi\sigma} k_{\pi\sigma} \langle t_{2d} | \mathbf{L} | e_d \rangle, \quad (20.44)$$

где $k_{\pi\pi}$ и $k_{\pi\sigma}$ определены в уравнениях (20.31) и (20.40).

Относительное уменьшение матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия между t_2 - и e -орбиталями, ответственных за орбитальный вклад $g - 2$ в магнитный момент ионов типа А (гл. 19, § 2), равно $\zeta_{\pi\sigma} k_{\pi\sigma} / \zeta_0$, где ζ_0 — константа спин-орбитального взаимодействия свободного иона. С другой стороны, встречающиеся при рассмотрении ионов типа Б, таких, например, как Co^{2+} , исследованных в гл. 19, § 3, матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия внутри многообразия t_2 уменьшаются пропорционально отношению $\zeta_{\pi\pi} k_{\pi\pi} / \zeta_0$.

Иногда утверждают, что основной вклад в матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия дает область вблизи ядра центрального иона, где а) потенциальная энергия $V(r)$ практически равна энергии $V_0(r)$ свободного иона и б) значения волновых функций лигандов, примешанных к молекулярным орбиталям табл. 24, малы. С учетом этих приближений получим

$$\langle t_2 | \mathbf{U} | t_2 \rangle = N_t^{-1} \langle t_{2d} | \mathbf{U}_0 | t_{2d} \rangle, \quad (20.45)$$

$$\langle t_2 | \mathbf{U} | e \rangle = (N_t N_\sigma)^{-1/2} \langle t_{2d} | \mathbf{U}_0 | e_d \rangle, \quad (20.46)$$

где $U_0 = \zeta_0 L$. Практически действительные значения матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия никогда точно не известны, и мы предпочитаем рассматривать отношения $\zeta_{\pi\pi}/\zeta_0$ и $\zeta_{\pi\sigma}/\zeta_0$ как параметры. (Обсуждение этих вопросов см. в работе [2].)

§ 6. Суперсверхтонкая структура в спектрах ионов типа А

Как уже указывалось выше, наличие в спектре парамагнитного резонанса сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием электронных спинов с ядрами лигандов, представляет собой наиболее ярко выраженное свидетельство переноса спиновой плотности на лиганды.

Если в основном состоянии центральный ион имеет спин S (реальный или фиктивный), то оператор сверхтонкого взаимодействия с ядром лиганда, скажем, Z , расположенного на положительной полуоси z , в случае кубической симметрии можно представить в виде

$$A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y). \quad (20.47)$$

Здесь константа A_{\parallel} является коэффициентом при проекциях спинов на ось связи, т. е. на линию, соединяющую ядро иона-лиганда с ядром центрального иона, так что для лиганда 1, например, оператор (20.47) очевидно переходит в $A_{\parallel} I_x S_x + A_{\perp} (I_z S_z + I_y S_y)$.

Наша задача состоит в вычислении коэффициентов A_{\parallel} и A_{\perp} . Как мы увидим ниже, они непосредственно связаны с параметрами λ из табл. 24, и измерение величин A_{\parallel} и A_{\perp} дает наиболее непосредственную информацию о величине ковалентной связи. Наиболее детальные вычисления в настоящем и следующем параграфах (особенно те, в которых имеются специальные ссылки на $2s$ - и $2p$ -орбитали) выполнены в предположении, что лигандами являются ионы фтора.

Мы рассмотрим сначала центральные ионы типа А, такие, как Cr^{3+} , $V^{2+}(d^3)$; $Cr^{+}Mn^{2+}$, $Fe^{3+}(d^5)$; $Ni^{2+}(d^8)$, у которых отсутствует орбитальное вырождение в основном состоянии. Если в первом приближении пренебречь примешиванием возбужденных кубических термов спин-орбитальным взаимодействием, волновая функция основного состояния $S_z = S$ представляется только одним слэтеровским детерминантом из молекулярных орбиталей, и среднее значение оператора $\mathcal{H}(Z)$, который описывает структуру спектра, обусловленную сверхтонким взаимодействием с ядром лиганда Z , равно сумме средних значений $\mathcal{H}(Z)$ на орбиталях, составляющих основной терм. Пусть ψ — одна из

молекулярных орбиталей из табл. 24, которая может быть записана в виде

$$\psi = \alpha \varphi_d + \sum_{\lambda, i} \beta_{\lambda, i} \chi_{\lambda}(i), \quad (20.48)$$

где индекс i относится к лиганду i , коэффициент α по порядку величины равен единице и коэффициенты $\beta_{\lambda, i}$ малы. Энергия сверхтонкого взаимодействия $\mathcal{H}(3)$ быстро уменьшается с увеличением расстояния между электроном и ядром лиганда 3, так что имеет смысл сохранить в среднем значении $(\psi | \mathcal{H}(3) | \psi)$ только следующие члены:

$$\sum_{\lambda, \mu} \beta_{\lambda, 3}^* \beta_{\mu, 3} (\chi_{\lambda}(3) | \mathcal{H}(3) | \chi_{\mu}(3)) + |\alpha|^2 (\varphi_d | \mathcal{H}(3) | \varphi_d). \quad (20.49)$$

Мы оставили второе слагаемое, так как величина $|\alpha|^2$ порядка единицы, но обычно оно все-таки мало по сравнению с первым слагаемым, и здесь мы его рассматривать не будем. Перепишем (20.48) в виде $\psi = F(3) + \psi'$, где $F(3)$ — часть молекулярной орбитали ψ , включающая орбитали лиганда 3; нам нужно вычислить $(F(3) | \mathcal{H}(3) | F(3))$.

Из табл. 24 выпишем отличные от нуля функции $F(3)$:

$$\begin{aligned} F_{n_x}(3) &= -\frac{\lambda_t}{2} N_t^{-1/2} Y_3, \\ F_{n_y}(3) &= -\frac{\lambda_t}{2} N_t^{-1/2} X_3, \\ F_{\theta}(3) &= -\frac{\lambda_{\sigma s}}{\sqrt{3}} N_{\sigma}^{-1/2} \sigma_{3, s} + \frac{\lambda_{\sigma p}}{\sqrt{3}} N_{\sigma}^{-1/2} Z_3. \end{aligned} \quad (20.50)$$

Отметим, что функция $F_{\theta}(3)$ записана с учетом нашего соглашения о знаках для орбиталей σ_p , которое приводит к равенству $\sigma_{3, p} = -Z_3$. В литературе обычно вводят так называемые спиновые плотности

$$f_t = \frac{\lambda_t^2}{4} N_t^{-1}, \quad f_{\sigma s} = \frac{\lambda_{\sigma s}^2}{3} N_{\sigma}^{-1}, \quad f_{\sigma p} = \frac{\lambda_{\sigma p}^2}{3} N_{\sigma}^{-1}, \quad (20.51)$$

равные квадратам амплитуд в (20.50).

Оператор магнитного сверхтонкого взаимодействия для p -электронов лигандов получим из (17.45), подставив $L = 1$, $S = 1/2$ и значение определенного в (17.46) параметра $\xi = 2/5$. В случае s -электронов лигандов интересующий нас оператор равен

$$\frac{16\pi}{3} \beta \gamma_n \hbar \delta(r) (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}).$$

Опуская, как обычно, оператор электронного спина из среднего значения, получаем

$$\langle Z_3 | \mathcal{H}(3) | Z_3 \rangle = a_p \{2I_z S_z - (I_x S_x + I_y S_y)\}, \quad (20.52)$$

где

$$a_p = \frac{4}{5} \beta \gamma_n \hbar \langle r^{-3} \rangle_{2p}. \quad (20.53)$$

Очевидно, что $\langle X_3 | \mathcal{H}(3) | X_3 \rangle$ и $\langle Y_3 | \mathcal{H}(3) | Y_3 \rangle$ можно получить из (20.52) циклическими перестановками координат x, y, z .

Подобным образом находим

$$\langle \sigma_{3, s} | \frac{16\pi}{3} \beta \gamma_n \hbar \delta(r) | \sigma_{3, s} \rangle (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) = a_s (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}), \quad (20.54)$$

где

$$a_s = \frac{16\pi}{3} \beta \gamma_n \hbar | \psi_{2s}(0) |^2. \quad (20.55)$$

Пренебрегая вторым слагаемым в (20.49), можно написать

$$\begin{aligned} \langle \eta_x | \mathcal{H}(3) | \eta_x \rangle &\approx \langle F_{\eta_x}(3) | \mathcal{H}(3) | F_{\eta_x}(3) \rangle = f_i a_p (2I_y S_y - I_x S_x - I_z S_z), \\ \langle \eta_y | \mathcal{H}(3) | \eta_y \rangle &\approx \langle F_{\eta_y}(3) | \mathcal{H}(3) | F_{\eta_y}(3) \rangle = f_i a_p (2I_x S_x - I_y S_y - I_z S_z) \\ \langle \theta | \mathcal{H}(3) | \theta \rangle &\approx \langle F_\theta(3) | \mathcal{H}(3) | F_\theta(3) \rangle = f_{os} a_s (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) + \\ &+ f_{op} a_p (2I_z S_z - I_x S_x - I_y S_y). \end{aligned} \quad (20.56)$$

Вычислим теперь, используя (20.56), параметры суперсверхтонкой структуры для ионов типа А с различными синглетными основными состояниями.

1) $V^{2+}, Cr^{3+} (d^3)$

Основным кубическим термом является ${}^4A_2(t_2^3)$; в состоянии с $S_z = S' = 3/2$, представляемом слэтеровским детерминантом $\Psi = (\eta_x^+, \eta_y^+, \eta_z^+)$, среднее значение $\mathcal{H}(3)$ равно

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H}(3) | \Psi \rangle &= \langle \eta_x | \mathcal{H}(3) | \eta_x \rangle + \langle \eta_y | \mathcal{H}(3) | \eta_y \rangle = \\ &= f_i a_p (2I_y S_y^{(1)} - I_x S_x^{(1)} - I_z S_z^{(1)}) + f_i a_p (2I_x S_x^{(2)} - I_y S_y^{(2)} - I_z S_z^{(2)}), \end{aligned} \quad (20.57)$$

где $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$ — спины двух электронов на орбитах $|\eta_x\rangle$ и $|\eta_y\rangle$.

Средние значения компонент спина каждого электрона в состояниях терма ${}^4A_2(t_2^3)$ составляют $(1/2S)$ часть (т. е. $1/3$ при $S = 3/2$) среднего значения соответствующих компонент полного спина \mathbf{S} . Из (20.56), (20.57) находим теперь следующие выражения для A_{\parallel} и A_{\perp} в (20.47):

$$A_{\parallel} = -2A_{\perp} = -\frac{2f_i}{2S} a_p = -2A_{\pi}, \quad (20.58)$$

где

$$A_{\pi} = \frac{f_i a_p}{2S}. \quad (20.59)$$

2) $Cr^{+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} (d^5)$

Основным кубическим термом является ${}^6A_1(t_2^3 e^2)$, и волновая функция состояния с $S_z = S = 5/2$ равна $(\eta_x^+, \eta_y^+, \eta_z^+, \theta^+, \varepsilon^+)$.

Тем же методом, что и выше, находим

$$A_{\parallel} = \frac{2}{2S} (f_{\sigma p} - f_t) a_p + f_{\sigma s} \frac{a_s}{2S} = 2(A_{\sigma} - A_{\pi}) + A_s, \quad (20.60)$$

$$A_{\perp} = -\frac{1}{2S} (f_{\sigma p} - f_t) a_p + f_{\sigma s} \frac{a_s}{2S} = -(A_{\sigma} - A_{\pi}) + A_s, \quad (20.60a)$$

где

$$A_{\sigma} = \frac{f_{\sigma p} a_p}{2S}, \quad A_s = \frac{f_{\sigma s} a_s}{2S}. \quad (20.61)$$

3) Ni²⁺(d⁸)

Основным кубическим термом, построенным для дырок, является ³A₂(e²), волновая функция состояния с S_z = S = 1 равна (θ⁺e⁺). Получаем

$$\begin{aligned} A_{\parallel} &= \frac{2}{2S} f_{\sigma p} a_p + \frac{1}{2S} f_{\sigma s} a_s = 2A_{\sigma} + A_s, \\ A_{\perp} &= -\frac{1}{2S} f_{\sigma p} a_p + \frac{1}{2S} f_{\sigma s} a_s = -A_{\sigma} + A_s. \end{aligned} \quad (20.62)$$

Вычислив константы сверхтонкого взаимодействия лигандов (ионов фтора) a_{2p} и a_{2s} на волновых функциях Хартри — Фока, по результатам измерений A_∥ и A_⊥ можно определять спиновые плотности f_{σp}, f_{σs} и f_t.

Так как энергия 2s-электронов лигандов значительно меньше энергии 2p-электронов, то вполне естественно предположить, что орбитали 2s входят в антисвязывающие молекулярные орбитали с меньшими коэффициентами λ_s, и соответствующая спиновая плотность f_{σs} = (λ_s²/3) N_σ⁻¹ должна быть существенно меньше f_{σp} и f_t (это не означает, что A_s = f_{σs}a_{2s}/2S будет много меньше A_σ и A_π, так как a_{2s} ≫ a_{2p}). С другой стороны, обычно предполагалось, что σ_p-орбитали лигандов, направленные к центральному иону, связаны с ним значительно сильнее, чем π-орбитали, и что величина f_{σp} должна быть соответственно намного больше f_t. Поэтому показалось весьма удивительным, что в первых экспериментах Шалмена и Нокса [3] величина f_{σp} — f_t (значение которой связывалось в основном с f_{σp}) для иона Mn²⁺(d⁵) в KMnF₃ оказалась равной ~0,3%, тогда как f_{σs} была порядка 0,5%.

В качестве одного из возможных объяснений этого факта можно предположить, что в действительности f_{σp} и f_t сравнимы по величине, и полученная малая разность f_{σp} — f_t является результатом почти полной взаимной компенсации двух больших величин. Поразительным подтверждением этого объяснения и корректности модели в целом послужило изучение соединений элементов с электронными оболочками d³ и d⁸, в которых соответственно f_{σp} = 0 и f_t = 0. Было обнаружено, что для иона Cr³⁺(d³) в K₂NaCrF₆ f_t = 4,90%, а для иона Ni²⁺(d⁸) в KNiF₃

получены значения $f_{\sigma p} = 4,95\%$ и $f_{\sigma s} = 0,5\%$, что и подтверждает неравенство $f_{\sigma p} \approx f_t \gg f_{\sigma s}$.

Наконец, малая величина изотропной спиновой плотности $f_{\sigma s}$ в соединениях элементов с d^3 -оболочкой, в которых не образуются ковалентные σ_s -связи, явилась дополнительным доказательством того, что изотропная сверхтонкая структура действительно в основном обусловлена образованием σ_s -связей, а не каким-либо другим механизмом (например, поляризацией остова ионов фтора). Измеренные значения $f_{\sigma s} \sim 0,02\%$ для ионов $V^{2+}(d^3)$ и $Cr^{3+}(d^3)$ почти в 20 раз меньше соответствующих величин для ионов с d^5 - и d^8 -оболочками. Более подробное обсуждение экспериментальных результатов читатель может найти в обзорной статье [2].

§ 7. Дополнительные члены в гамильтониане суперсверхтонкого взаимодействия для орбитальных синглетов

Прямое взаимодействие с центральным ионом

В представленном выше исследовании мы пренебрегали описываемым вторым слагаемым в (20.49) взаимодействием ядерного магнитного момента μ_l лиганда с распределенной в пространстве намагниченностью, которой в антисвязывающих орбиталях отвечают d -функции центрального иона. Если расстояние R между ядрами лиганда и центрального иона велико по сравнению со средним радиусом d -орбитали, то можно считать поле \mathbf{H}_μ , создаваемое моментом μ_l , однородным в пределах центрального иона и записать энергию рассматриваемого взаимодействия в виде $\mathbf{H}_\mu \cdot \mathbf{g} \cdot \beta \mathbf{S}$, где $-\mathbf{g} \cdot \beta \mathbf{S}$ — магнитный дипольный момент центрального иона. Даже если расстояние R не очень велико по сравнению с радиусом иона, можно все-таки рассматривать центральный ион как точечный диполь, когда распределение заряда обладает сферической симметрией (ионы с d^5 -оболочкой Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}). В этом случае гамильтониан соответствующего взаимодействия, скажем, с ядром лиганда 3 можно записать в виде

$$A_d(2I_z S_z - I_x S_x - I_y S_y), \quad (20.63)$$

где

$$A_d = \frac{2\beta \gamma_n \hbar}{R^3}. \quad (20.64)$$

Если $R = 0,2$ нм (типичное межатомное расстояние в комплексах, содержащих ионы фтора), то получаем $A_d \approx 3 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Эту величину следует сравнить со значением A_s порядка $15 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, измеренным при исследовании комплексов ионов фтора с оболочкой d^5 .

Сравнение A_d со значениями $(A_\sigma - A_\pi)$, измеренными в соединениях ионов с оболочкой d^5 , не столь поучительно, ибо, как упоминалось ранее, то обстоятельство, что $(A_\sigma - A_\pi)$ практически оказывается малой величиной, не говорит еще о том, что A_σ и A_π обязательно малы по отдельности. В содержащих фтор соединениях ионов с оболочкой d^3 наблюдались значения A_π порядка $7 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, а в соединениях ионов с оболочкой d^8 измеренные значения A_σ достигают $10 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$.

Мультипольные вклады во взаимодействие с центральным ионом

В гамильтониан суперсверхтонкой структуры соединений ионов с d^3 - и d^8 -оболочками следует ввести малые дополнительные поправки, обусловленные высшими мультипольными моментами распределения намагниченности центрального иона. Эти поправки к энергии взаимодействия магнитных моментов ядер лигандов со спиновой и незамороженной орбитальной намагниченностью центрального иона имеют различный вид. Здесь мы приведем только результаты работы [4].

Постоянная $A_d = 2\beta\gamma_n\hbar/R^3$, отвечающая взаимодействию со спиновыми магнитными моментами электронов, должна быть умножена на следующие поправочные факторы, в которых $\langle r^4 \rangle$ есть среднее значение четвертой степени радиуса $3d$ -электрона:

$$3d^8(^3F): \left(1 + \frac{5\langle r^4 \rangle}{2R^4}\right), \quad (20.65)$$

$$3d^3(^4F): \left(1 - \frac{5\langle r^4 \rangle}{2R^4}\right). \quad (20.66)$$

Поправочный множитель для постоянной

$$A_d'' = \frac{(g-2)\beta\gamma_n\hbar}{R^3}, \quad (20.67)$$

отвечающий взаимодействию с незамороженной орбитальной намагниченностью, имеет одинаковый вид для ионов с d^3 - и d^8 -оболочками и равен

$$\left(1 - \frac{5}{28} \frac{\langle r^2 \rangle}{R^2}\right). \quad (20.68)$$

К полному дипольному взаимодействию следует добавить также слабое скалярное взаимодействие

$$A_d''' (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) = -\frac{1}{2} A_d'' \frac{\langle r^2 \rangle}{R^2} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}). \quad (20.69)$$

Приведенные выше мультипольные поправки обычно весьма малы.

Влияние спин-орбитального взаимодействия на суперсверхтонкую структуру

В гл. 19, § 2 было показано, что спин-орбитальное взаимодействие модифицирует сверхтонкое взаимодействие с ядром центрального иона; во втором порядке теории возмущений к оператору сверхтонкой структуры (17.30)

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{2\beta\gamma_n\hbar}{r_i^3} \mathbf{I} \{ \mathbf{l}_i - \mathbf{s}_i + 3\mathbf{n}_i (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{n}_i) \}, \quad (20.70)$$

где \mathbf{n}_i — единичный вектор вдоль \mathbf{r}_i , добавляется оператор

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}C(\lambda\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) + (\lambda\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})C \cdot \mathcal{H}, \quad (20.71)$$

где

$$C = \sum_n' \frac{|n\rangle\langle n|}{W_0 - W_n}. \quad (20.72)$$

С помощью аналогичной процедуры можно получить поправки к гамильтониану суперсверхтонкой структуры [4]. Мы приведем результаты только для $3d^3(^4F)$ - и $3d^8(^3F)$ -оболочек. В обоих случаях подстановка орбитальной части $(2\beta\gamma_n\hbar/r^3)(\mathbf{l} \cdot \mathbf{I})$ из (20.70) в (20.71) приводит к одному и тому же выражению

$$\frac{1}{12} \beta\gamma_n\hbar (g-2) \langle r^{-3} \rangle \lambda_{\sigma\rho} \lambda_t \{ 3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{n}) - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) - 2(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) \}. \quad (20.73)$$

В результате получаем следующие изменения $A_\sigma - A_\pi$ и A_s :

$$\delta_l(A_\sigma - A_\pi) = \frac{1}{12} \beta\gamma_n\hbar (g-2) \langle r^{-3} \rangle \lambda_{\sigma\rho} \lambda_t \approx \frac{\beta\gamma_n\hbar}{2\sqrt{3}} \langle r^{-3} \rangle (f_{\sigma\rho f_t})^{1/2} (g-2), \quad (20.74)$$

$$\delta_l A_s = -\frac{\beta\gamma_n\hbar}{\sqrt{3}} \langle r^{-3} \rangle (f_{\sigma\rho f_t})^{1/2} (g-2). \quad (20.75)$$

Подобное рассмотрение спиновой части из (20.70) дает следующие поправки к $A_\sigma - A_\pi$:

$$\begin{aligned} (3d^8, ^3F) \quad \delta_s(A_\sigma - A_\pi) &= \frac{3}{80} \beta\gamma_n\hbar (g-2) \langle r^{-3} \rangle \lambda_{\sigma\rho} \lambda_t \approx \\ &\approx \frac{3\sqrt{3}}{40} \beta\gamma_n\hbar \langle r^{-3} \rangle (f_{\sigma\rho f_t})^{1/2} (g-2), \end{aligned} \quad (20.76)$$

$$\begin{aligned} (3d^3, ^4F) \quad \delta_s(A_\sigma - A_\pi) &= \frac{1}{40} \beta\gamma_n\hbar (g-2) \langle r^{-3} \rangle \lambda_{\sigma\rho} \lambda_t \approx \\ &\approx \frac{\sqrt{3}}{20} \beta\gamma_n\hbar \langle r^{-3} \rangle (f_{\sigma\rho f_t})^{1/2} (g-2). \end{aligned} \quad (20.77)$$

Влияние 1s волновой функции ионов фтора на суперсверхтонкую структуру [5]

В представленной выше модели ковалентной связи мы предполагали, что антисвязывающие молекулярные орбитали не со-

держат каких-либо примесей от $1s$ -орбиталей лигандов. Хотя такие примеси, несомненно, малы, их вкладом в суперсверхтонкую структуру пренебрегать, вероятно, нельзя, так как величина $a_{1s} = (16\pi/3)\beta\gamma_n\hbar|\varphi_{1s}(0)|^2$ значительно больше a_{2s} . Если вместо одного коэффициента λ ввести в антисвязывающие σ -орбитали два параметра, а именно λ_{1s} и λ_{2s} , то константа изотропной суперсверхтонкой структуры A_s будет пропорциональна

$$\lambda_{2s}^2 \varphi_{2s}^2(0) \left\{ 1 + \frac{\lambda_{1s}\varphi_{1s}(0)}{\varphi_{2s}\varphi_{2s}(0)} \right\}^2, \quad (20.78)$$

а не $\lambda_{2s}^2 |\varphi_{2s}(0)|^2$. Величину второго слагаемого в фигурных скобках оценить трудно. Отношение $\varphi_{1s}(0)/\varphi_{2s}(0)$ в ионе F^- порядка $-4,5$. Параметр λ_{2s} в предположении, что влияние φ_{1s} -орбитали мало, можно приравнять величине, полученной из измеренного значения $A_s \approx (\lambda_{2s}^2/3)(a_{2s}/2S)$.

Величину параметра λ_{1s} можно было бы приравнять интегралу перекрытия $S_{1s} = (3d_\sigma | \chi_{\sigma, 1s})$, что эквивалентно пренебрежению постоянной ковалентной связи

$$\gamma_{1s} = \lambda_{1s} - S_{1s} = 0.$$

К сожалению, этот интеграл очень сильно зависит от формы волновой $3d$ -функции вблизи иона фтора, которая может сильно отличаться от формы волновой $3d$ -функции свободного иона. Используя значения $S_{1s} = \lambda_{1s} = 0,0045$ (вычислено с $3d$ -функцией свободного иона Mn^{2+}) и $\lambda_{2s} \approx 0,12$, соответствующее величине $A_s = 16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ в $KMnF_3$, получаем $\{1 + (S_{1s}\varphi_{1s}(0)/\lambda_{2s}\varphi_{2s}(0))\}^2 \approx 0,70$, т. е. учет $1s$ -орбитали приводит к заметному уменьшению A_s . Поправка оказывается отрицательной, так как в противоположность φ_{1s} функция φ_{2s} имеет узел, и если в соответствии с принятым нами соглашением о знаках функции φ_{1s} и φ_{2s} в области перекрытия с $3d$ -функцией имеют одинаковые знаки, то на ядре фтора они должны иметь противоположные знаки. Однако ввиду неопределенности величины поправки некоторые авторы предпочитают совсем не учитывать ее.

§ 8. Суперсверхтонкая структура в спектрах ионов типа Б

Когда основной кубический терм центрального иона вырожден, исследование сверхтонкого взаимодействия с ядрами лигандов оказывается намного сложнее, чем в случае орбитальных синглетов. Спин-орбитальное взаимодействие, эффективное при наличии вырождения уже в первом порядке теории возмуще-

ний, перепутывает орбитальные и спиновые состояния таким образом, что каждая волновая функция основного уровня представляется суммой большего числа слэтеровских детерминантов, и среднее значение энергии сверхтонкого взаимодействия с ядерным моментом лиганда равно сумме многих членов. Для иллюстрации метода расчета рассмотрим в качестве примера ион Co^{2+} [6].

Прежде всего основной кубический терм 4T_1 иона Co^{2+} , соответствующий трем дыркам, следует описать, используя формулы (20.18), (20.19), (20.21), в формализме сильного поля, наиболее удобном при изучении ковалентной связи. С учетом спин-орбитального взаимодействия основной терм, имеющий двенадцатикратное $[3(2S + 1)]$ вырождение, в первом приближении расщепляется на три мультиплета $J = 5/2, 3/2, 1/2$, обусловленных векторным сложением фиктивного орбитального момента $\tilde{l} = 1$ со спином $S = 3/2$. Спин-орбитальное взаимодействие приращивает также к волновым функциям основного кубического терма 4T_1 волновые функции возбужденного кубического терма 4T_2 ; мы не будем учитывать этот малый эффект, чтобы по возможности упростить наше исследование. Для основного уровня $J = 1/2$ волновые функции состояний с $J_z = 1/2$ и $J_z = -1/2$ определяются формулами векторного сложения

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|\pm\bar{1}\rangle \left| \mp \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|\bar{0}\rangle \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\mp\bar{1}\rangle \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle. \quad (20.79)$$

Система обозначений в этом уравнении требует некоторого пояснения. Пусть $|A\rangle$ — орбитальная волновая функция, представляемая одним слэтеровским детерминантом $\{a, b, c\}$. Комбинированному орбитально-спиновому состоянию $|A\rangle|3/2\rangle$ отвечает слэтеровский детерминант $\{a^+, b^+, c^+\}$, который символически можно записать в виде

$$|A\rangle\{+, +, +\} = \{a, b, c\}\{+, +, +\}.$$

Подобным образом состояние $|A\rangle|1/2\rangle$ можно символически представить в виде $\{a, b, c\}\{+, +, -\}$, где $\{+, +, -\}$ — симметризованный слэтеровский детерминант из спиновых функций $(1/\sqrt{3})\{\{+, +, -\} + \{+, -, +\} + \{-, +, +\}\}$. Таким образом, выражение $\{a, b, c\}\{+, +, -\}$ означает сумму детерминантов $(1/\sqrt{3})\{(a^+, b^+, c^-) + (a^+, b^-, c^+) + (a^-, b^+, c^+)\}$.

Эта возможность разделения орбитальных и спиновых переменных является специфической особенностью волновых функций состояний с максимальным спином, образованных согласно правилу Хунда. Волновую функцию состояния с $J_z = 1/2$ из (20.79) можно теперь записать более детально, используя вы-

ражения (20.18), (20.19), (20.21),

$$\begin{aligned}
 |+\rangle = & \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ C(\tilde{1}, \theta, \varepsilon) - \frac{S}{2} (\tilde{1}, \tilde{0}, \theta) + \frac{S\sqrt{3}}{2} (-\tilde{1}, \tilde{0}, \varepsilon) \right\} [-, -, +] - \\
 & - \frac{1}{\sqrt{3}} \{ C(\tilde{0}, \theta, \varepsilon) + S(\tilde{1}, -\tilde{1}, \theta) \} [+, +, -] + \\
 & + \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ C(-\tilde{1}, \theta, \varepsilon) + \frac{S}{2} (-\tilde{1}, \tilde{0}, \theta) - \frac{S\sqrt{3}}{2} (\tilde{1}, \tilde{0}, \varepsilon) \right\} [+, +, +];
 \end{aligned}
 \tag{20.80}$$

подобное выражение имеет место и для функции $|-\rangle$. Здесь C и S — коэффициенты $\cos \alpha$ и $\sin \alpha$ [равенство (20.21)] при волновых функциях кубических конфигураций (t_2e^2) и (t_2^2e) в волновых функциях основного термина 4T_1 . Одноэлектронные волновые функции $|\tilde{1}\rangle, |\tilde{0}\rangle, |-\tilde{1}\rangle$ (их не следует смешивать с многоэлектронными функциями $|\bar{1}\rangle, |\bar{0}\rangle, |-\bar{1}\rangle$) определены в (20.16), где η_x, η_y, η_z и θ, ε — антисвязывающие молекулярные орбитали из табл. 24.

Расчет эффективного гамильтониана сверхтонкого взаимодействия, например, с ядром лиганда 3 теперь в принципе выполняется непосредственно. Результат можно снова записать в виде $A_{\parallel} I_z \mathcal{S}_z + A_{\perp} (I_x \mathcal{S}_x + I_y \mathcal{S}_y)$, где эффективный спин \mathcal{S} представляет собой фиктивный полный момент $J = 1/2$. Значения A_{\parallel} и A_{\perp} определяются уравнениями

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} I_z A_{\parallel} &= \langle + | \mathcal{H}(3) | + \rangle, \\
 \frac{1}{2} I_x A_{\perp} &= \langle + | \mathcal{H}(3) | - \rangle,
 \end{aligned}
 \tag{20.81}$$

где $\mathcal{H}(3)$ — гамильтониан сверхтонкого взаимодействия с ядром лиганда 3. Чтобы вычислить матричные элементы в (20.81), нужно, используя (20.16), заменить в (20.80) функции $|\tilde{1}\rangle, |\tilde{0}\rangle, |-\tilde{1}\rangle, |\theta\rangle, |\varepsilon\rangle$ явными выражениями для соответствующих молекулярных орбиталей из табл. 24. Расчет получается длинным, но не представляющим особых затруднений. Для его иллюстрации рассмотрим в $\mathcal{H}(3)$ слагаемые, отвечающие контактному взаимодействию

$$\mathcal{H}_c(3) = \frac{16\pi}{3} \beta \gamma_n \hbar \delta(r_3) (\mathbf{I}_3 \cdot \mathbf{s}).
 \tag{20.82}$$

Молекулярная орбиталь $|\theta\rangle$, содержащая волновую функцию $\varphi_{2s}(3)$ с коэффициентом $(-\lambda_s/\sqrt{3}) N_{\sigma}^{-1/2} = -f_{\sigma s}^{1/2}$, — единственная орбиталь в (20.80), дающая отличный от нуля вклад в $\langle + | \mathcal{H}_c(3) | + \rangle$ и в $\langle + | \mathcal{H}_c(3) | - \rangle$. Используя выражения (20.79),

получаем

$$\frac{1}{2} I_z A_{\parallel}^s = \langle + | \mathcal{H}_c(3) | + \rangle = \frac{1}{6} \langle \bar{1}, -\frac{1}{2} | \mathcal{H}_c(3) | \bar{1}, -\frac{1}{2} \rangle + \\ + \frac{1}{3} \langle \bar{0}, \frac{1}{2} | \mathcal{H}_c(3) | \bar{0}, \frac{1}{2} \rangle + \frac{1}{2} \langle -\bar{1}, \frac{3}{2} | \mathcal{H}_c(3) | -\bar{1}, \frac{3}{2} \rangle, \quad (20.83)$$

или [с учетом (20.80)]

$$A_{\parallel}^s = \frac{16\pi}{3} \beta \gamma_n \hbar f_{os} |\Phi_{2s}(0)|^2 \left\{ -\frac{1}{6} \left(C^2 + \frac{S^2}{4} \right) \frac{1}{3} + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} (C^2 + S^2) \frac{1}{3} + \frac{1}{2} \left(C^2 + \frac{S^2}{4} \right) \right\} = a_{2sf_{os}} \frac{5C^2 + 2S^2}{9}. \quad (20.84)$$

Подобным образом вычисляется величина A_{\perp}^s :

$$\frac{1}{2} I_x A_{\perp}^s = \langle + | \mathcal{H}_c(3) | - \rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \langle \bar{1}, -\frac{1}{2} | \mathcal{H}_c(3) | \bar{1}, -\frac{3}{2} \rangle + \\ + \frac{1}{3} \langle \bar{0}, \frac{1}{2} | \mathcal{H}_c(3) | \bar{0}, -\frac{1}{2} \rangle + \frac{1}{\sqrt{12}} \langle -\bar{1}, \frac{3}{2} | \mathcal{H}_c(3) | -\bar{1}, \frac{1}{2} \rangle, \quad (20.85)$$

откуда

$$A_{\perp}^s = a_{2sf_{os}} \left\{ \frac{5C^2}{9} + \frac{11S^2}{36} \right\}. \quad (20.86)$$

Особенность этого результата, с которой мы не встречались прежде, состоит в том, что контактное взаимодействие оказывается неизотропным. Анизотропия, мерой которой является отношение $(A_{\parallel}^s - A_{\perp}^s)/A_{\parallel}^s = -(3/20) \operatorname{tg}^2 \alpha [1 + (2/5) \operatorname{tg}^2 \alpha]^{-1}$, очень мала. При нулевом расщеплении $\Delta = W(t_{2g}) - W(e_g)$ основной кубический терм совпадает с 4F -термом, и $\operatorname{tg}^2 \alpha = 1/4$ [см. текст после уравнения (20.24)], что отвечает анизотропии порядка $-0,03$. В действительности она еще меньше, так как экспериментальные оценки $\operatorname{tg}^2 \alpha$ дают величину порядка $0,08$.

Расчет параметров A_{\parallel}^p и A_{\perp}^p выполняется аналогично, но он более сложен, в особенности из-за того, что гамильтониан дипольной сверхтонкой структуры \mathcal{H}_p в противоположность \mathcal{H}_c имеет недиагональные матричные элементы между различными антисвязывающими орбиталями.

Существенно упростить вычисления можно, приравняв в (20.80) $C = 1$ и $S = 0$, что представляется не столь плохим приближением, так как величина α мала. Тогда ту часть волновой функции (20.80), которая содержит p -орбитали лиганда 3 и нужна при вычислении среднего значения гамильтониана p -сверхтонкой структуры $\mathcal{H}_p(3)$, можно записать в виде

$$| + \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ -f_{t^2}^{1/2} (-1_p, \theta, \varepsilon) - f_{\sigma p}^{1/2} (0_p, \tilde{1}, \varepsilon) \} [-, -, +] + \\ + \frac{1}{\sqrt{3}} f_{\sigma p}^{1/2} (0_p, \tilde{0}, \varepsilon) [+, +, -] + \\ + \frac{1}{\sqrt{2}} \{ f_{t^2}^{1/2} (1_p, \theta, \varepsilon) - f_{\sigma p}^{1/2} (0_p, -\tilde{1}, \varepsilon) \} [+, +, +], \quad (20.87)$$

где $| -1_p \rangle$, $| 0_p \rangle$, $| 1_p \rangle$ — p -орбитали лиганда 3, равные собственным функциям оператора $l_z(3)$ с собственными значениями $-1, 0, 1$. Подобное выражение можно записать и для функции $| - \rangle$.

Одноэлектронный гамильтониан p -сверхтонкой структуры $\mathcal{H}_p(3)$ имеет вид

$$\mathcal{P}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{N}), \tag{20.88}$$

где

$$\mathcal{P} = 2\beta\gamma_n\hbar \langle r^{-3} \rangle$$

и

$$\mathbf{N} = \mathbf{I} + \frac{4}{5}\mathbf{s} - \frac{3}{5}\{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) + (\mathbf{s} \cdot \mathbf{I})\} - \kappa \cdot \mathbf{s}.$$

Последнее слагаемое в третьем выражении феноменологически описывает возможную поляризацию остова иона фтора.

Постоянные сверхтонкой структуры A_{\parallel}^p и A_{\perp}^p определяются соотношениями

$$A_{\parallel}^p = 2\mathcal{P} \langle + | N_z | + \rangle, \quad A_{\perp}^p = 2\mathcal{P} \langle + | N_x | - \rangle.$$

Используя (20.87) и (20.88), получаем

$$\begin{aligned} A_{\parallel} &= \mathcal{P} \left\{ f_{\sigma p} \left(\frac{4}{9} - \frac{5\kappa}{9} \right) + f_t \left(\frac{22}{45} - \frac{4\kappa}{9} \right) \right\}, \\ A_{\perp} &= \mathcal{P} \left\{ f_{\sigma p} \left(-\frac{2}{9} - \frac{5\kappa}{9} \right) + f_t \left(\frac{1}{15} - \frac{\kappa}{3} \right) \right\}. \end{aligned} \tag{20.89}$$

Полные выражения для A_{\parallel} и A_{\perp} при $\alpha \neq 0$ можно найти в работе [6], где также рассмотрены более тонкие эффекты, такие, как смешивание термов 4T_1 и 4T_2 спин-орбитальным взаимодействием.

Мы привели здесь детали расчета постоянных суперсверхтонкой структуры потому, что это первый пример случая, когда нельзя было использовать обобщенную для кубической группы теорему Вигнера — Экарта, и мы были вынуждены явно выписать слэтеровские детерминанты, так как сверхтонкое взаимодействие с ядром *одного определенного* лиганда не является инвариантом кубической группы.

§ 9. Квадрупольная суперсверхтонкая структура

Если ядра лигандов имеют спины $I \geq 1$, то наряду с магнитным сверхтонким взаимодействием имеет место электрическое квадрупольное взаимодействие ядерных квадрупольных моментов с градиентом электрического поля на ядрах. Экспериментальные доказательства наличия квадрупольных эффектов встречаются редко, так как большинство исследований супер-

сверхтонкой структуры было выполнено на соединениях, в которых лигандами являются ионы фтора с ядерным спином $I = 1/2$. Более того, связь между квадрупольными взаимодействиями и ковалентностью несколько сложнее по сравнению со случаем магнитного сверхтонкого взаимодействия. Одно очевидное различие между магнитными и квадрупольными взаимодействиями состоит в том, что s -орбитали, чрезвычайно существенные для первых, не дают вклада в последние. Другим существенным различием является то обстоятельство, что в противоположность магнитному сверхтонкому взаимодействию квадрупольное взаимодействие зависит от формы связывающих орбиталей. Минимизируя полную энергию комплекса, мы заполняем каждую связывающую орбиталь двумя электронами с противоположно направленными спинами, вклады которых в гамильтониан магнитной суперсверхтонкой структуры взаимно сокращаются. С другой стороны, вклады этих электронов в оператор квадрупольного взаимодействия не зависят от их спинов и складываются.

Обратимся опять к лиганду 3. Вклады его орбиталей в антисвязывающие орбитали комплекса приведены в (20.50). Гамильтониан квадрупольного сверхтонкого взаимодействия в данном случае имеет аксиальную симметрию относительно оси z . Матричные элементы гамильтониана квадрупольного взаимодействия \mathcal{H}_Q на волновых функциях p -электронов равны

$$\begin{aligned} Z_3 | \mathcal{H}_Q | Z_3 \rangle &= -2 \langle X_3 | \mathcal{H}_Q | X_3 \rangle = -2 \langle Y_3 | \mathcal{H}_Q | Y_3 \rangle = \\ &= -\frac{12}{5} \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{4l(2l-1)} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}, \end{aligned} \quad (20.90)$$

где $\langle r^{-3} \rangle$, конечно, оценивается на p -функциях лиганда. Используя (20.50) и (20.51), получаем следующие вклады от антисвязывающих орбиталей в гамильтониан квадрупольного взаимодействия ядра лиганда 3 в комплексах, содержащих парамагнитные ионы в основном синглетном состоянии:

$$\begin{aligned} 3d^3 \quad \langle \mathcal{H}_Q \rangle &= -f_t \langle Z_3 | \mathcal{H}_Q | Z_3 \rangle, \\ 3d^5 \quad \langle \mathcal{H}_Q \rangle &= (f_{\sigma p} - f_t) \langle Z_3 | \mathcal{H}_Q | Z_3 \rangle, \\ 3d^8 \quad \langle \mathcal{H}_Q \rangle &= (f_{\sigma p} - 2f_t) \langle Z_3 | \mathcal{H}_Q | Z_3 \rangle. \end{aligned} \quad (20.91)$$

К приведенным выше выражениям нужно добавить вклады от заполненных связывающих орбиталей. Если бы связывающие орбитали состояли только из p -орбиталей лигандов, то их вклад в квадрупольное взаимодействие совпадал бы с вкладом заполненной оболочки и, следовательно, был бы равен нулю. В действительности каждая связывающая p -орбиталь содержит примеси $3d$ -орбиталей центрального иона (а возможно, и примеси других орбиталей), которые можно сопоставить дыркам

в p -оболочке. Это замечание позволяет оценить соответствующую энергию квадрупольного взаимодействия ядер лигандов, причем расчет сильно упрощается, если предположить [2], что коэффициенты при $3d$ -орбиталях в связывающих p -орбиталях лигандов равны по абсолютной величине коэффициентам при соответствующих p -орбиталях лигандов в антисвязывающих $3d$ -орбиталях центрального иона [это предположение эквивалентно пренебрежению интегралом перекрытия S по сравнению с параметром ковалентности γ в уравнении (20.10)].

Если данное предположение справедливо, то вклад в квадрупольное взаимодействие электрона со связывающей p -орбитали равен по величине и противоположен по знаку вкладу электрона с соответствующей антисвязывающей орбитали. С учетом (20.50) и (20.51) вклад связывающих орбиталей в энергию квадрупольного взаимодействия в этом случае равен

$$-2 \langle Z_3 | \mathcal{H}_Q | Z_3 \rangle (f_{\sigma p} - f_t). \quad (20.92)$$

Складывая (20.91) и (20.92), получаем следующие приближенные выражения для гамильтониана квадрупольного взаимодействия:

$$\begin{aligned} 3d^3 & \quad \langle Z_3 | \mathcal{H}_Q | Z_3 \rangle (f_t - 2f_{\sigma p}), \\ 3d^5 & \quad \langle Z_3 | \mathcal{H}_Q | Z_3 \rangle (f_t - f_{\sigma p}), \\ 3d^8 & \quad - \langle Z_3 | \mathcal{H}_Q | Z_3 \rangle f_{\sigma p}. \end{aligned} \quad (20.93)$$

Эти выражения следует сравнить с гамильтонианом обусловленной p -электронами магнитной сверхтонкой структуры, параметры которого определены в уравнениях (20.58), (20.60) и (20.62). В то время как гамильтониан магнитной сверхтонкой структуры ионов с $3d^5$ - и $3d^8$ -оболочками содержит те же спиновые плотности, а именно $f_t - f_{\sigma p}$ и $f_{\sigma p}$, что и гамильтониан квадрупольного взаимодействия, в случае ионов с $3d^3$ -оболочкой положение несколько иное, так как магнитные сверхтонкие расщепления пропорциональны f_t , а не $f_t - 2f_{\sigma p}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sugano S., Shulman R. G., Phys. Rev., **130**, 517 (1963).
2. Owen J., Thornley J. M. H., Rep. Progr. Phys., **29**, 675 (1966).
3. Shulman R. G., Knox K., Phys. Rev., **119**, 94 (1960).
4. Marshall W., Symposium on Paramagnetic Resonance, vol. 1, New York, 1963, p. 347.
5. Marshall W., Stuart R., Phys. Rev., **123**, 2048 (1961).
6. Thornley J. M. H., Windsor C. G., Owen J., Proc. Roy. Soc., **A284**, 252 (1965).

ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА
В ПАРАМАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ

§ 1. Введение

Для изучения парамагнитного резонанса элементов переходных групп наиболее удобны разбавленные образцы. В кристалле, содержащем регулярную решетку из диамагнитных ионов, таких, скажем, как Zn^{2+} , незначительное число диамагнитных ионов замещается парамагнитными ионами, например Cu^{2+} или Mn^{2+} , на которых затем и наблюдается парамагнитный резонанс. При интерпретации наблюдений обычно используются следующие упрощающие допущения:

а) влияние окружения на электронную волновую функцию иона может быть описано посредством *статического* кристаллического поля;

б) когда парамагнитный ион имеет то же зарядовое состояние, что и замещаемый им диамагнитный ион, так что не требуется компенсации заряда, симметрия (если не величина) действующего на него кристаллического поля не изменяется.

Имеются, однако, случаи, когда эти допущения неприемлемы. Пренебрежем сначала спин-орбитальным взаимодействием (так обычно поступают при рассмотрении элементов группы железа) и предположим, что симметрия кристаллического потенциала достаточно высока, так что в электронном основном состоянии парамагнитного иона остается некоторое орбитальное вырождение. В кубическом поле этим состоянием могут быть дублет Γ_3 или триплет Γ_5 в случае D -терма свободного иона или триплет Γ_4 в случае F -терма. Существует общая теорема, доказанная Яном и Теллером [1], согласно которой такое вырожденное состояние неустойчиво по отношению к малым смещениям соседних атомов, понижающим симметрию действующего на ион кристаллического поля. Как следствие этой теоремы,

точный смысл которой будет обсуждаться в последующих параграфах, либо допущение (а), либо допущение (б) может стать неприемлемым.

а) Окружение примесного парамагнитного иона может сохранить ту же симметрию, которой оно обладало в случае диамагнитного иона, но описать влияние этого окружения посредством статического кристаллического поля уже нельзя. Это и есть так называемый динамический эффект Яна — Теллера.

б) Приближение, основанное на использовании статического кристаллического поля, еще остается справедливым, но это поле имеет более низкую симметрию, чем в первоначальном кристалле. Это так называемый статический эффект Яна — Теллера.

В любом случае мы имеем далеко идущие последствия для характеристик спектра парамагнитного резонанса. В последующих параграфах представлено общее теоретическое исследование эффекта Яна — Теллера, которое затем будет использовано в анализе ситуаций, действительно встречающихся в парамагнитных кристаллах.

Со времени появления оригинальной работы Яна и Теллера [1] и основополагающей работы ван Флека [2] было опубликовано большое число статей, посвященных теории статического и динамического эффектов Яна — Теллера. Читатель найдет в детальной библиографии обзорной статьи Хема [3] ссылки на важные работы Опики и Прайса, Лира, Моффита и Торсона, Лонге-Хиггинса, Чайлда, О'Брайен, Берсукера и многих других, чьи усилия помогли выяснить различные аспекты теории. Несмотря на эти достижения теории и в противоположность им экспериментальные доказательства существования эффекта Яна — Теллера были до недавнего времени весьма скудными, за исключением оригинальной работы Блини и его коллег по иону Cu^{2+} . И причины отсутствия эффекта Яна — Теллера в ожидаемой форме, и характер его зависимости от температуры в тех случаях, когда эта зависимость наблюдалась, оставались не совсем понятными, несмотря на известную работу Абрагама и Прайса [4], существенно расширенную в различных направлениях Берсукером [5, 6] и О'Брайен [7].

Существенный прогресс был достигнут благодаря теоретическим работам Хема [3, 8, 9], который впервые довел до логического завершения идею, почему-то ускользавшую от общего внимания, о том, что ян-теллеровское взаимодействие между ядерным и электронным движением имеет обязательно ту же высокую симметрию, что и электронный гамма-квант, ответственный за вырождение состояния парамагнитного иона, и потому не может снять это вырождение. Хем указал, что эффект Яна — Теллера, влияние которого, казалось, таинственным об-

разом отсутствует в некоторых спектрах парамагнитного резонанса, имеется в них всегда, и следует только знать, где его искать. Следующим большим успехом явилось открытие Коффменом [10] и Хёхли [11] ранее не наблюдавшегося нового типа ян-теллеровского спектра, прекрасно согласующегося с общей теорией динамического эффекта Яна — Теллера.

Содержание этой главы во многом обязано идеям и даже методу изложения Хема в двух его основных работах [8, 9] и обзорной статье [3], которая благодаря его любезности оказалась в распоряжении авторов до ее опубликования. Настоящее исследование, в котором ион и его ближайшие соседи рассматриваются как изолированная молекула, взаимодействующая с остальным кристаллом только посредством релаксационных механизмов, без сомнения, сильно упрощено. Оправданием является то, что, во-первых, строгой теории ян-теллеровского взаимодействия парамагнитного иона с кристаллической решеткой просто не существует в настоящее время; во-вторых, как и всюду в этой книге, наиболее важные черты явления определяются симметрией задачи, на которой основывается приведенное ниже приближенное исследование.

Мы ограничимся обсуждением полей только кубической симметрии. При рассмотрении полей низшей симметрии, все еще оставляющих орбитальное вырождение, подобных тригональному полю, действующему на кубический дублет Γ_3 , нужны очевидные изменения. Более того, мы увидим ниже, что, если эти поля намного слабее кубического поля, их влияние часто существенно уменьшается за счет динамического эффекта Яна — Теллера.

§ 2. Приближение Борна — Оппенгеймера и теорема Яна — Теллера

Примем упрощающее допущение, что при рассмотрении электронного состояния парамагнитного иона достаточно учесть влияние только его ближайших соседей независимо от положения (и движения) всех остальных ионов кристалла. Мы можем затем исследовать комплекс XU_n , образованный парамагнитным ионом X и его n ближайшими соседями U ($n = 6$ при октаэдрической и $n = 4$ при тетраэдрической координации), как изолированную молекулу. Напомним сначала общий метод определения равновесной конфигурации молекулы. Гамильтониан \mathcal{H} молекулы можно записать в виде

$$\mathcal{H} = T + V = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}, \quad (21.1)$$

где последовательно представлены кинетическая энергия электронов и ядер, кулоновское взаимодействие между электрона-

ми, между электронами и ядрами и между ядрами (слабые магнитные взаимодействия на этой стадии приближения не учитываются). Пусть символом q обозначены $3n$ координат n электронов молекулы, а Q обозначает $3N$ координат ее N ядер. Уравнение (21.1) теперь можно переписать следующим образом:

$$\mathcal{H} = T + V = T_e(p) + T_N(P) + V_{ee}(q) + V_{eN}(q, Q) + V_{NN}(Q), \quad (21.1a)$$

где p и P — моменты, сопряженные с q и Q . Собственная функция $\Phi(q, Q)$ гамильтониана (21.1a) удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\mathcal{H}\Phi(q, Q) = W\Phi(q, Q). \quad (21.1b)$$

Собственные функции $\Phi(q, Q)$ определяются с помощью следующей приближенной процедуры, предложенной Борном и Оппенгеймером [12]. Ядерным координатам Q придаются некоторые фиксированные численные значения Q' (ядра «закреплены»), и затем диагонализуются электронный гамильтониан

$$\mathcal{H}_e(q, Q') = \mathcal{H} - T_N(P) = T_e(p) + V(q, Q'), \quad (21.2)$$

где Q' — совокупность численных параметров. Пусть $\varphi_{Q'}(q)$ — собственная функция и $U(Q')$ — соответствующее собственное значение оператора (21.2), так что

$$\mathcal{H}_e(q, Q') \varphi_{Q'}(q) = U(Q') \varphi_{Q'}(q). \quad (21.3)$$

Этот прием повторяется для всех значений Q' , чтобы определить функцию $U(Q')$. Полная волновая функция молекулы, являющаяся решением уравнения (21.1b), затем отыскивается в так называемой форме Борна — Оппенгеймера

$$\Phi(q, Q) = \varphi_Q(q) \Psi(Q), \quad (21.4)$$

где $\Psi(Q)$ — ядерная часть молекулярной волновой функции. Введя (21.4) в (21.1b) и используя (21.2) и (21.3), получаем следующее уравнение для $\Psi(Q)$:

$$\{T_N(P) + U(Q)\} \Psi(Q) \approx W\Psi(Q). \quad (21.5)$$

Уравнение (21.5) справедливо только приближенно: оно получено в предположении $T_N\{\varphi_Q(q)\Psi(Q)\} = \varphi_Q(q)T_N\Psi(Q)$, которое означает, что электронная волновая функция $\varphi_Q(q)$ не изменяется при небольших смещениях ядер. Общее обсуждение справедливости этого предположения, основывающееся на малой величине отношения электронной и ядерной масс, выходит за рамки настоящей книги. Ясно, что оно вообще непригодно в случае вырождения или приближенного вырождения, когда два собственных значения из (21.3), $U_i(Q')$ и $U_j(Q')$, отвечающие двум собственным функциям $\varphi_{Q'}^i(q)$ и $\varphi_{Q'}^j(q)$, очень близки

друг к другу, так как члены, содержащие оператор кинетической энергии, которыми мы пренебрегли в (21.5), могут существенно перемешать эти два состояния. В этом состоит недостаток приближения Борна — Оппенгеймера.

Теперь можно кратко изложить процедуру Борна—Оппенгеймера следующим образом. Электронная собственная функция $\Phi_Q(q)$ и электронная энергия $U(Q)$ определяются для всех значений Q , характеризующих расположение жестко закрепленных ядер. Затем мы полностью игнорируем электроны и решаем уравнение Шредингера для движения ядер, причем потенциальная энергия межъядерного взаимодействия точно равна электронной энергии $U(Q)$, полученной ранее из решения уравнения (21.3).

Чтобы найти равновесную форму молекулы (или парамагнитного комплекса XY_n , вставленного в кристалл), необходимо определить минимум потенциальной энергии $U(Q)$, для чего требуется знание производных $\partial U/\partial Q_j$. Расчет последних облегчается, если учесть замечание Фейнмана [13]. Из соотношения

$$U(Q) = \langle \Phi_Q(q) | \mathcal{H}_e(q, Q) | \Phi_Q(q) \rangle \quad (21.6)$$

находим

$$\frac{\partial U}{\partial Q_j} = \langle \Phi_Q(q) | \frac{\partial \mathcal{H}_e(q, Q)}{\partial Q_j} | \Phi_Q(q) \rangle + U(Q) \frac{\partial}{\partial Q_j} \langle \Phi_Q | \Phi_Q \rangle. \quad (21.6a)$$

Последний член обращается в нуль, так как функция $\Phi_Q(q)$ нормирована, так что

$$\frac{\partial U}{\partial Q_j} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_e(q, Q)}{\partial Q_j} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V}{\partial Q_j} \right\rangle, \quad (21.7)$$

причем среднее значение вычисляется с помощью собственной функции $\Phi_Q(q)$ из (21.3). Соотношение (21.7) означает следующее: предположим, что для совокупности Q_0 значений Q электронная волновая функция $\Phi_{Q_0}(q)$ либо известна, либо может быть найдена, скажем, из соображений симметрии. Чтобы выяснить, соответствует ли эта совокупность Q_0 минимуму $U(Q)$, нет необходимости вычислять $\partial U/\partial Q_j$ в Q_0 , т. е. $U(Q)$ вблизи Q_0 . В действительности достаточно вычислить в состоянии $\Phi_{Q_0}(q)$ среднее значение производной $\partial V/\partial Q_j$ кулоновской энергии, вид которой $V_{ee}(q) + V_{eN}(q, Q) + V_{NN}(Q)$, естественно, известен. Формула (21.7) также непосредственно вытекает из известного результата теории возмущений первого порядка: изменение энергии в первом приближении равно среднему значению изменения потенциала, вычисленному с помощью невозмущенной волновой функции.

Определив совокупность значений Q_0 , отвечающую минимуму энергии $U(Q)$, представим последнюю в виде квадратичной

формы по разностям $Q_i - Q_{0i}$, тогда движение ядер можно рассматривать как гармонические колебания относительно равновесных положений Q_0 . Если колебания ядер не представляют интереса, можно решать электронное уравнение (21.3), задавая в качестве ядерных координат Q' экспериментальные значения, найденные, например, с помощью рентгеноструктурного анализа. Однако, как станет ясно из приведенного ниже более детального исследования, это верно только в некотором приближении.

Если центральный ион в комплексе является диамагнитным ионом с невырожденным основным термом в свободном состоянии, то минимуму $U(Q)$ часто соответствует совокупность значений Q_0 , отвечающая высокой симметрии комплекса и, в частности, кубической. Если ядро диамагнитного иона X' имеет спин $I > 1/2$, то эту симметрию можно подтвердить, например, отсутствием квадрупольных расщеплений в спектре ядерного резонанса. Что же произойдет, когда мы заменим диамагнитный ион X' парамагнитным ионом X , который, будучи свободным, обладает орбитальным вырождением в своем основном состоянии? Расположим ядра парамагнитного комплекса $X'Y_n$ таким образом, чтобы он имел ту же симметрию, что и равновесная конфигурация диамагнитного комплекса $X'Y_n$ (размеры комплексов могут быть различными). Основной уровень Γ иона X в окружении, создаваемом его соседями Y , может все еще иметь некоторое оставшееся вырождение (Γ_3 , Γ_4 или Γ_5). Теорема Яна—Теллера говорит о том, что в этом случае всегда имеется возможность, сместив некоторые ядра, понизить энергию по крайней мере одного из состояний, отвечающих основному уровню.

Чтобы придать обсуждению количественный характер, введем некоторые определения. Рассмотрим в качестве примера октаэдрический комплекс $X'Y_6$, в котором координаты различных атомов ($i = 1, \dots, 6$) имеют в положении Q_0 , отвечающем кубической симметрии, следующие значения x_{α}^{0i} : $(a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, 0, a)$, $(-a, 0, 0)$, $(0, -a, 0)$, $(0, 0, -a)$. Любое искажение или смещение комплекса определяется значениями 18 смещений $X_{\alpha}^i = x_{\alpha}^i - x_{\alpha}^{0i}$. При операциях симметрии кубической группы величины X_{α}^i преобразуются друг через друга, осуществляя приводимое представление кубической группы. Вместо смещений отдельных атомов удобнее ввести так называемые нормальные координаты Q_j , являющиеся линейными комбинациями из смещений X_{α}^i и преобразующиеся в соответствии с неприводимыми представлениями кубической группы. Эти комбинации определяются стандартными методами теории

групп. Три линейные комбинации из X_α^i отвечают вращениям неискаженного октаэдра XY_6 как целого. Они не представляют для нас никакого интереса, так как мы пренебрегаем взаимодействием между комплексом и кристаллом, в котором он находится. Пятнадцать оставшихся комбинаций преобразуются в соответствии с представлением $\bar{\Gamma}$, которое может быть приведено следующим образом:

$$\bar{\Gamma} = \Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g} + \Gamma_{5u} + \Gamma_{4u}^a + \Gamma_{4u}^b, \quad (21.8)$$

где индексы g и u означают четность и нечетность соответствующего представления. Индексы a и b означают, что Γ_{4u} содержится в $\bar{\Gamma}$ дважды. Как показано в гл. 14, § 6, только четные смещения могут изменить потенциальную энергию комплекса в первом приближении.

Явные выражения нормальных координат Q_j как функций X_α^i для четных представлений приведены в табл. 26. Подобные выражения можно было бы записать и для Q_7, \dots, Q_{15} , но они нам не понадобятся. Начиная с этого момента в записи кулоновской энергии в виде $V(q, Q)$ и потенциальной энергии в виде $U(Q)$ величина Q будет означать совокупность определенных выше нормальных координат (соответствующим образом модифицированных для групп, отличных от O_n).

Вернемся теперь к основному многообразию парамагнитного иона X в комплексе XY_n , которое состоит из волновых функций $\Phi_Q^p(q)$, удовлетворяющих соотношениям

$$\langle \Phi_Q^p(q) | \mathcal{H}_e(q, Q) | \Phi_Q^r(q) \rangle = \delta_{pr} U_p(Q). \quad (21.9)$$

Мы предположили, что это многообразие вырождено, когда комплекс имеет симметричную форму, инвариантную относительно группы \mathcal{G} . Вырождение имеет место, когда все нормальные координаты Q_j полагаются равными $Q_j^0 = 0$. Уравнение (21.9) тогда принимает вид

$$\langle \Phi_{Q_0}^p(q) | \mathcal{H}_e(q, Q_0) | \Phi_{Q_0}^r(q) \rangle = \langle p | \mathcal{H}_e^0(q) | r \rangle = \delta_{pr} U(0), \quad (21.10)$$

где мы для краткости записали $|\Phi_{Q_0}^p(q)\rangle = |p\rangle$ и $\mathcal{H}_e(q, Q_0) = \mathcal{H}_e^0$.

Функции $|r\rangle$ составляют базис неприводимого представления Γ группы \mathcal{G} . Если нормальные координаты принимают малые значения Q_j , то потенциал $V(q, Q)$ в первом приближении изменяется на величину

$$\delta V = \sum_j V_j(q, 0) Q_j. \quad (21.11)$$

Так как δV , очевидно, не меняется при операциях группы G , действующих одновременно на ядерные координаты Q и элек-

тронные координаты q , электронный оператор $V_j(q, 0)$ должен отвечать тому же неприводимому представлению Γ' группы \mathcal{G} , что и нормальная координата Q_j . В соответствии с правилами теории возмущений первого порядка изменения энергии $U(0)$ вырожденного многообразия, обусловленные возмущением (21.11), равны собственным значениям матрицы

$$\langle p | \delta V | r \rangle = \sum \langle p | V_j | r \rangle Q_j.$$

Как было показано в гл 12, § 6, вырождение многообразия Γ будет снято возмущением V_j , принадлежащим представлению Γ' группы \mathcal{G} (отличному от единичного представления), если прямое произведение $\Gamma^* \times \Gamma \times \Gamma'$ содержит единичное представление. Случай, когда Γ' есть единичное представление, соответствует полностью симметричному колебанию, которое только изменяет размеры комплекса, не меняя его формы (комплекс «дышит»). Вырожденный уровень энергии комплекса в этом случае смещается не расщепляясь.

Доказательство теоремы Яна — Теллера состоит в систематической проверке того, что для всех точечных групп \mathcal{G} всегда существует по меньшей мере одно представление Γ' , отличное от единичного, такое, что произведение $\Gamma^* \times \Gamma \times \Gamma'$ содержит единичное представление (за исключением линейных комплексов и случаев крамерсова вырождения). Здесь Γ — неприводимое представление группы \mathcal{G} с размерностью, большей единицы, и Γ' — одно из представлений, осуществляемых нормальными координатами комплекса, остающегося инвариантным при операциях группы \mathcal{G} .

Сумма изменений энергии, вызванных возмущением V_j , равна следу $\sum_p \langle p | V_j | p \rangle$, который, как было показано [уравнение (12.406)], обращается в нуль (если только V_j не принадлежит единичному представлению Γ_1). Отсюда следует, что при значении Q , отличном от нуля и достаточно малом, всегда появится по меньшей мере один электронный уровень энергии *ниже* вырожденного уровня при $Q = 0$.

Мы ограничимся здесь рассмотрением только кубической симметрии. Ситуации оказываются весьма различными в зависимости от того, является ли вырожденный мультиплет дублетом Γ_3 или триплетом Γ_4 или Γ_5 , и мы рассмотрим их последовательно, начав с дублета.

§ 3. Магнитные свойства уровня 2E

Ранее уже было установлено (гл. 14, § 2), что дублет Γ_3 немагнитный. Это утверждение, означающее, что матричные элементы векторного оператора V в пределах многообразия Γ_3

равны нулю, является следствием формулы приведения прямого произведения (табл. 2)

$$\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3. \quad (21.12)$$

Пусть θ и ϵ — две волновые функции, образующие дублет Γ_3 и преобразующиеся соответственно как $(3z^2 - r^2)$ и $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$ при операциях кубической группы. При вращениях R на угол $2\pi/3$ или R^2 на угол $4\pi/3$ вокруг пространственной диагонали куба [111] эти функции преобразуются в соответствии с формулами (14.4), которые мы воспроизведем здесь для удобства:

$$\begin{aligned} R\theta &= -\frac{\theta}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon, & R^2\theta &= -\frac{\theta}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon, \\ R\epsilon &= -\frac{\sqrt{3}}{2}\theta - \frac{\epsilon}{2}, & R^2\epsilon &= \frac{\sqrt{3}}{2}\theta - \frac{\epsilon}{2}. \end{aligned} \quad (21.13)$$

Операции кубической группы преобразуют нормальные координаты Q_3 и Q_2 из табл. 26 таким же образом, как функции θ и ϵ , и по этой причине Q_3 и Q_2 часто записывают в виде Q_θ и Q_ϵ .

Пусть $X = X_1 - X_4$, $Y = Y_2 - Y_5$, $Z = Z_3 = Z_6$ — аксиальные искажения октаэдрического комплекса XY_6 . Если приравнять нулю полностью симметричную координату $Q_1 = X + Y + Z$, то величины X , Y , Z определяются следующими соотношениями, полученными из табл. 26:

$$X = Q_2 - \frac{Q_3}{\sqrt{3}}, \quad Y = -Q_2 - \frac{Q_3}{\sqrt{3}}, \quad Z = \frac{2Q_3}{\sqrt{3}}. \quad (21.14)$$

Если определить две новые переменные ρ и φ формулами

$$Q_2 \equiv Q_\epsilon = \rho \sin \varphi, \quad Q_3 \equiv Q_\theta = \rho \cos \varphi, \quad (21.15)$$

уравнения (21.14) можно переписать в виде

$$Z = \frac{2\rho \cos \varphi}{\sqrt{3}}, \quad X = \frac{2\rho}{\sqrt{3}} \cos \left(\varphi - \frac{2\pi}{3} \right), \quad Y = \frac{2\rho}{\sqrt{3}} \cos \left(\varphi + \frac{2\pi}{3} \right). \quad (21.16)$$

Таким образом, циклическая перестановка $X \rightarrow Y \rightarrow Z \rightarrow X$ может быть описана последовательными изменениями угла φ на $2\pi/3$, что можно также геометрически интерпретировать как вращение на угол $2\pi/3$ вокруг пространственной диагонали [111]. При заданном значении ρ равенство угла φ нулю отвечает в соответствии с (21.16) растяжению октаэдра вдоль оси z , $\varphi = 2\pi/3$ соответствует растяжению вдоль оси x , $\varphi = -2\pi/3$ — вдоль оси y . Значения $\varphi = \pi$, $\varphi = \pi + 2\pi/3$, $\varphi = \pi - 2\pi/3$ отвечают сжатиям октаэдра вдоль тех же осей.

Если два представления Γ_3 образованы соответственно двумя парами функции (θ, ϵ) и (θ', ϵ') , то прямое произведение

$\Gamma_3 \times \Gamma_3$ осуществляется четырьмя произведениями $\theta\theta'$, $\epsilon\epsilon'$, $\theta\epsilon'$, $\epsilon\theta'$. Линейные комбинации, отвечающие неприводимым представлениям Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 в правой части (21.12), равны

$$\begin{aligned} (A_1)\Gamma_1: & \theta\theta' + \epsilon\epsilon', \\ (A_2)\Gamma_2: & \theta\epsilon' + \epsilon\theta', \\ (E)\Gamma_3: & \begin{cases} \theta'' = \epsilon\epsilon' - \theta\theta', \\ \epsilon'' = \epsilon\theta' + \theta\epsilon'. \end{cases} \end{aligned} \quad (21.17)$$

Формулы (21.17) легко выводятся стандартными методами теории групп или ввиду их простоты прямым подбором. Из соотношений (21.15) и (21.17) следует, что $\rho^2 = Q_0^2 + Q_\epsilon^2$ — инвариант и что $\cos \varphi$ и $\sin \varphi$ преобразуются как θ и ϵ ; $\cos 2\varphi = \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi$ и $\sin 2\varphi = 2 \sin \varphi \cos \varphi$ преобразуются как $-\theta$ и ϵ . Величина

$$\cos 3\varphi = \cos 2\varphi \cos \varphi - \sin 2\varphi \sin \varphi$$

преобразуется как $-(\theta\theta' + \epsilon\epsilon')$ и потому является инвариантом, соответствующим единичному представлению Γ_1 , тогда как $\sin 3\varphi = \sin 2\varphi \cos \varphi + \cos 2\varphi \sin \varphi$ преобразуется как $\epsilon'\theta - \theta'\epsilon$ и отвечает одномерному представлению $\Gamma_2(A_2)$.

В пределах многообразия Γ_3 , образованного функциями $|\theta\rangle$ и $|\epsilon\rangle$, все эрмитовы операторы могут быть представлены в виде линейных комбинаций четырёх матриц Паули:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = |\theta\rangle\langle\epsilon| + |\epsilon\rangle\langle\theta|, \quad \mathcal{J} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = |\theta\rangle\langle\theta| + |\epsilon\rangle\langle\epsilon|, \quad (21.18)$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = i\{|\epsilon\rangle\langle\theta| - |\theta\rangle\langle\epsilon|\}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = |\theta\rangle\langle\theta| - |\epsilon\rangle\langle\epsilon|.$$

Сравнение (21.18) с (21.17) показывает, что σ_1 и σ_3 преобразуются соответственно как ϵ и $-\theta$, и по этой причине при действии на волновые функции $|\theta\rangle$ и $|\epsilon\rangle$ дублета Γ_3 в литературе их обычно записывают в виде $\sigma_1 = U_\epsilon$ и $\sigma_3 = -U_\theta$. Матрица σ_2 в соответствии с (21.17) и (21.18) отвечает одномерному представлению Γ_2 и обычно записывается как $\sigma_2 = A_2$.

Для нас вскоре окажется полезным приведенное ниже другое доказательство того факта, что σ_3 , σ_1 , σ_2 преобразуются как $-\theta$, ϵ и A_2 . Рассмотрим следующие тензорные эрмитовы операторы:

$$\begin{aligned} U'_\theta &= \frac{1}{6} \{3L_z^2 - L(L+1)\}, & U'_\epsilon &= \frac{\sqrt{3}}{6} (L_x^2 - L_y^2), \\ A'_2 &= -\frac{1}{\sqrt{3}} P(L_x, L_y, L_z), \end{aligned} \quad (21.19)$$

где L_x, L_y, L_z — компоненты орбитального момента $L = 2$ в D -состоянии и $P(L_x L_y L_z)$ — симметризованное произведение

$$\frac{1}{6}(L_x L_y L_z + L_y L_x L_z + \dots).$$

Из вида выражений (21.19) ясно, что операторы $U'_\theta, U'_\varepsilon$ преобразуются соответственно как θ и ε и что оператор A'_2 осуществляет представление Γ_2 . Образующемуся при расщеплении D -терма в кубическом поле дублету Γ_3 в соответствии с табл. 4 отвечают волновые функции

$$\theta = |0\rangle, \quad \varepsilon = \frac{|2\rangle + |-2\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (21.20)$$

Элементарный расчет матричных элементов операторов (21.19) показывает, что в пределах этого многообразия операторы $U'_\theta, U'_\varepsilon$ и A'_2 представляются матрицами $-\sigma_3, \sigma_1$ и σ_2 , т. е. последние действительно преобразуются как θ, ε и A_2 . Будучи верным для конкретного дублета Γ_3 , образованного состояниями (21.20), этот результат, очевидно, справедлив и для произвольного дублета Γ_3 .

Хотя существование дублета Γ_3 в статическом кристаллическом поле не разрешается теоремой Яна — Теллера, интересно, а также, как мы вскоре увидим, очень полезно вывести спиновый гамильтониан и рассмотреть ожидаемый вид спектра парамагнитного резонанса для основного уровня ${}^2\Gamma_3$, образующегося при расщеплении D -терма парамагнитного иона кубическим полем. Оказывается, выполненное нами ранее исследование ионов типа А с невырожденным основным состоянием $|O\rangle$ (гл. 19, § 2) может быть использовано с очень малыми изменениями и в данной задаче при условии, что символ $|O\rangle$ теперь будет означать двукратно вырожденное орбитальное основное многообразие Γ_3 . Такие средние значения, как, скажем, $\langle O | L_p L_q + L_q L_p | O \rangle$, становятся операторами в пределах этого многообразия, представляемыми матрицами 2×2 , т. е. линейными комбинациями матриц Паули — $U_\theta, U_\varepsilon, A_2$ и \mathcal{I} .

Понимая под функцией $|O\rangle$ основное многообразие Γ_3 , рассмотрим, например, выражение, приведенное в формуле (19.19),

$$\Lambda_{pq} = \sum'_n \frac{\langle O | L_p | n \rangle \langle n | L_q | O \rangle}{W_n - W_0},$$

или, так как $\Lambda_{pq} = \Lambda_{qp}$,

$$\Lambda_{pq} = -\frac{1}{2} \langle O | L_p C L_q + L_q C L_p | O \rangle, \quad (21.21)$$

где C [уравнение (19.17)] представляет собой оператор $-\sum'_n |n\rangle \langle n| (W_n - W_0)^{-1}$. Разность энергий $W_n - W_0$ имеет

единственное значение $\Delta = 10Dq$, равное интервалу между основным дублетом Γ_3 и возбужденным триплетом Γ_5 . Следовательно, мы можем написать

$$C = -\frac{1}{\Delta} \{ \mathbf{1} - |O\rangle \langle O| \},$$

где $\mathbf{1}$ — единичный оператор (он является единичным оператором для всего многообразия D , а не только внутри более ограниченного многообразия Γ_3 , где он представляется единичной матрицей второго ранга \mathcal{J}). Подставив это выражение для C в (21.21) и приняв во внимание, что $\langle O | L_p | O \rangle = 0$ при всех p (так как дублет Γ_3 не обладает магнитным моментом), получаем

$$\Lambda_{pq} = \frac{1}{2\Delta} \langle O | L_p L_q + L_q L_p | O \rangle \quad (21.22)$$

или, поскольку удобнее иметь дело с тензорами с нулевым следом,

$$\Lambda_{pq} = \tilde{\Lambda}_{pq} + \delta_{pq} \Lambda_0, \quad \text{где} \quad \Lambda_0 = \frac{L(L+1)\mathcal{J}}{3\Delta} = \frac{2\mathcal{J}}{\Delta}, \quad (21.23)$$

$$\tilde{\Lambda}_{pq} = \frac{1}{3\Delta} \langle O | \frac{3}{2}(L_p L_q + L_q L_p) - L(L+1) | O \rangle.$$

В соответствии с формулой приведения (21.12) единственные отличные от нуля компоненты тензорного оператора $\tilde{\Lambda}$ равны

$$\tilde{\Lambda}_\theta = \frac{1}{6\Delta} \langle O | 3L_z^2 - L(L+1) | O \rangle, \quad (21.24)$$

$$\tilde{\Lambda}_\varepsilon = \frac{1}{6\Delta} \sqrt{3} \langle O | L_x^2 - L_y^2 | O \rangle$$

[используя (21.19), их можно отождествить с U_θ/Δ и U_ε/Δ], а также $\Lambda_0 = 2\mathcal{J}/\Delta$. Зеемановское взаимодействие, определенное в соответствии с (19.22) формулой $Z = \beta H_p S_q (g_s \delta_{pq} - 2\kappa \Lambda_{pq})$, теперь можно записать как

$$Z = \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) (g_s \mathcal{J} - 2\lambda \Lambda_0) - 2\lambda \beta \{ (3H_z S_z - \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) \tilde{\Lambda}_\theta + (H_x S_x - H_y S_y) \sqrt{3} \tilde{\Lambda}_\varepsilon \}, \quad (21.25)$$

или

$$Z = g_1 \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + \frac{g_2 \beta}{2} \{ (3H_z S_z - \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) U_\theta + \sqrt{3} (H_x S_x - H_y S_y) U_\varepsilon \}, \quad (21.26)$$

где в соответствии с (21.24) и (21.25)

$$g_1 = g_s - \frac{4\lambda}{\Delta}, \quad (21.27)$$

$$g_2 = -\frac{4\lambda}{\Delta}.$$

Следует отметить, что формула (21.26) является более общей, чем (21.27). Действительно, установив с помощью уравнений (21.17) и (21.18) трансформационные свойства операторов U_θ и U_ε , уравнение (21.26) можно было бы записать сразу как единственно возможный инвариантный зеemanовский спиновый гамильтониан для любого уровня ${}^2\Gamma_3$. С другой стороны, в уравнениях (21.27) явно предполагается, что уровень ${}^2\Gamma_3$ образуется при расщеплении кубическим полем термина 2D .

С помощью гамильтониана (21.26) значения g_1 и g_2 в (21.27) можно было бы вывести непосредственно, сопоставляя их со значениями $g_{\parallel}(\theta)$ и $g_{\parallel}(\varepsilon)$, равными g_{\parallel} в случае тетрагональной симметрии с θ или ε в качестве волновых функций невырожденного основного состояния. Действительно, достаточно вычислить среднее значение оператора (21.26) либо в состоянии θ , либо в состоянии ε , чтобы убедиться в том, что

$$g_{\parallel}(\theta) = g_1 - g_2, \quad g_{\parallel}(\varepsilon) = g_1 + g_2; \quad (21.28)$$

значения $g_{\parallel}(\theta)$ и $g_{\parallel}(\varepsilon)$ определяются непосредственно формулами (19.19) и (19.32) для ионов типа А.

Это замечание оказывается полезным при записи гамильтониана сверхтонкого взаимодействия со спином ядра. Из соображений инвариантности следует, что соответствующий гамильтониан должен иметь вид

$$A_1(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) + \frac{A_2}{2} \{ (3I_x S_x - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) U_\theta + \sqrt{3} (I_x S_x - I_y S_y) U_\varepsilon \}, \quad (21.29)$$

где, как и раньше, A_1 и A_2 можно сопоставить с $A_{\parallel}(\theta)$ и $A_{\parallel}(\varepsilon)$, полученными в случае тетрагональной симметрии

$$A_{\parallel}(\theta) = A_1 - A_2, \quad A_{\parallel}(\varepsilon) = A_1 + A_2. \quad (21.30)$$

Используя для сверхтонкого взаимодействия формулу (19.32), где ξ определяется выражением (17.46), находим, введя \mathcal{P} вместо $2\gamma_n \hbar \beta \langle r^{-3} \rangle = 2g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle$ [уравнение (19.10)],

$$\begin{aligned} A_1 &= -\mathcal{P} \left(\kappa + \frac{4\lambda}{\Delta} \right), \\ A_2 &= -\mathcal{P} \left(6\xi + \frac{4\lambda}{\Delta} + \frac{9\lambda}{\Delta} \xi \right). \end{aligned} \quad (21.31)$$

Для 2D -терма $\xi = 2/21$.

Следующая задача состоит в отыскании спектра парамагнитного резонанса, связанного с зеemanовским гамильтонианом (21.26). Фактически эта проблема уже была решена ранее в связи с рассмотрением эффекта Зеemана на квадруплете Γ_3 . При учете электронного спина $1/2$ дублет Γ_3 становится четырехкратным уровнем $D^{1/2} \times \Gamma_3 = \Gamma_6 \times \Gamma_3 = \Gamma_8$. Четыре состояния

$|\theta, +\rangle, |\theta, -\rangle, |\varepsilon, +\rangle, |\varepsilon, -\rangle$, осуществляющие представление $\Gamma_3 \times \Gamma_6$, являются линейными комбинациями состояний $|\tilde{m}\rangle = |\tilde{3}/2\rangle, |\tilde{1}/2\rangle, |-\tilde{1}/2\rangle, |-\tilde{3}/2\rangle$, осуществляющих представление Γ_8 , которые были введены в гл. 14, § 4. Фактически соответствие оказывается очень простым; оно имеет вид

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle &= |\varepsilon, -\rangle, & \left| \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle &= |\theta, +\rangle, \\
 \left| -\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle &= -|\theta, -\rangle, & \left| -\frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle &= -|\varepsilon, +\rangle.
 \end{aligned} \quad (21.32)$$

Чтобы проверить соотношения (21.32), возьмем снова θ и ε в виде использованных ранее кет-векторов $|0\rangle$ и $(1/\sqrt{2})\{|2\rangle + |-2\rangle\}$. При вращении на угол $\pi/2$ вокруг оси Oz кет-вектор $|\tilde{3}/2\rangle$ умножается в соответствии с определением на $\exp(3i\pi/4)$. Кет-вектор $\varepsilon = (1/\sqrt{2})\{|2\rangle + |-2\rangle\}$ умножается на $\exp(i\pi)$, а кет-вектор $|\varepsilon, -\rangle$ — на $\exp(3i\pi/4)$. Легко проверить, что такой вектор является единственным среди четырех кет-векторов $|\theta, \pm\rangle, |\varepsilon, \pm\rangle$. Таким образом, доказано первое равенство в (21.32), и подобным же образом обосновываются остальные. Собственные значения спинового гамильтониана (21.26) (деленные на βH) теперь определяются секулярным уравнением (18.30), где в соответствии с (21.26) и (21.32) коэффициенты P и Q равны

$$\begin{aligned}
 P &= \langle \varepsilon, - | g_1 S_z \mathcal{J} + g_2 S_z U_\theta | \varepsilon, - \rangle = -\frac{g_1 + g_2}{2}, \\
 Q &= \langle \theta, + | g_1 S_z \mathcal{J} + g_2 S_z U_\theta | \theta, + \rangle = \frac{g_1 - g_2}{2}.
 \end{aligned} \quad (21.33)$$

Практически нас будет интересовать только случай, когда $|g_2| \ll |g_1|$, т. е. $P \approx -Q$, или $|P + Q| \ll |P, Q|$. Корни секулярного уравнения (18.30) в этом случае принимают особенно простой вид. Тем не менее мы не будем их выписывать, так как в случае выполнения условия $|g_2| \ll |g_1|$ суть дела становится более ясной при непосредственной записи приближенного решения уравнения (21.26).

Пусть ξ, η, ζ — направляющие косинусы магнитного поля (ось OZ). Первое слагаемое в (21.26) равно $g_1 \beta H S_z$, а второе в первом порядке теории возмущений становится равным

$$\frac{g_2 \beta H S_z}{2} \{(3\xi^2 - 1) U_\theta + \sqrt{3} (\xi^2 - \eta^2) U_\varepsilon\}.$$

Тогда, очевидно, собственные значения оператора (21.26) равны ($M = \pm 1/2$):

$$\begin{aligned}
 g_1 \beta H M \pm g_2 \beta \frac{H M}{2} \{(3\xi^2 - 1)^2 + 3(\xi^2 - \eta^2)^2\}^{1/2} = \\
 = \beta H M [g_1 \pm g_2 \{1 - 3(\xi^2 \eta^2 + \eta^2 \zeta^2 + \xi^2 \zeta^2)\}^{1/2}]. \quad (21.34)
 \end{aligned}$$

Получаем две частоты резонансных переходов

$$h\nu = \beta H [g_1 \pm g_2 \{1 - 3(\xi^2\eta^2 + \eta^2\xi^2 + \xi^2\xi^2)\}^{1/2}] \quad (21.34a)$$

и четыре собственные функции

$$|\pm\rangle \left\{ \theta \cos \frac{\omega}{2} - \varepsilon \sin \frac{\omega}{2} \right\}, \quad |\pm\rangle \left\{ \theta \sin \frac{\omega}{2} + \varepsilon \cos \frac{\omega}{2} \right\}, \quad (21.35)$$

где ω определяется из уравнений

$$\begin{aligned} \cos \omega &= \frac{3\xi^2 - 1}{2} \{1 - 3(\xi^2\eta^2 + \eta^2\xi^2 + \xi^2\xi^2)\}^{-1/2}, \\ \sin \omega &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\xi^2 - \eta^2) \{1 - 3(\xi^2\eta^2 + \eta^2\xi^2 + \xi^2\xi^2)\}^{-1/2}. \end{aligned} \quad (21.36)$$

Спектр, очевидно, должен быть анизотропным, и две частоты ν_1 и ν_2 равны друг другу только тогда, когда поле направлено вдоль пространственной диагонали куба, что приводит к обращению в нуль кубического инварианта в фигурных скобках.

В то время как допущение $|g_1| \gg |g_2|$ оправданно, если g_2 имеет порядок λ/Δ , подобное допущение $|A_1| \gg |A_2|$ справедливо лишь при больших значениях характеризующего поляризацию остова коэффициента κ в (21.31). Когда $|A_1| \gg |A_2|$, собственные значения спинового гамильтониана, равного сумме операторов (21.26) и (21.29), определяются выражением

$$\begin{aligned} W_{m,m} &= M [(g_1\beta H + A_1m) \pm \\ &\pm (g_2\beta H + A_2m) \{1 - 3(\xi^2\eta^2 + \eta^2\xi^2 + \xi^2\xi^2)\}^{1/2}], \end{aligned} \quad (21.37)$$

где $m = I_z$ — квантованная проекция ядерного спина на направление приложенного поля H . Резонансные частоты ν_m , отвечающие электронным спиновым переходам $|\Delta M| = 1$, равны

$$h\nu_m = (g_1\beta H + A_1m) \pm (g_2\beta H + A_2m) \{1 - 3(\xi^2\eta^2 + \eta^2\xi^2 + \xi^2\xi^2)\}^{1/2}. \quad (21.37a)$$

Читатель может задаться вопросом, какой смысл рассчитывать форму спектров, подобных (21.34a) и (21.37a), если предположение о кубической симметрии, при котором выведены указанные формулы, становится неприменимым в силу теоремы Яна — Теллера. Дело в том, что такие анизотропные спектры действительно наблюдаются. Более того, как будет показано ниже, их существование ни в коем случае не запрещается теоремой Яна — Теллера, а в действительности является ярким проявлением динамического эффекта Яна — Теллера.

§ 4. Статический эффект Яна — Теллера в состоянии 2E

Используя табл. 26, в которой приведены различные непригодные представления Γ' , осуществляемые нормальными координатами, и формулу приведения (21.12), находим, что орбитальное вырождение дублета Γ_3 может быть снято только деформацией $\Gamma_3(E)$ (Q_θ , Q_ε). Из сказанного о трансформационных свойствах матриц Паули $\sigma_1 = U_\varepsilon$ и $\sigma_3 = -U_\theta$ в пределах многообразия Γ_3 ясно, что определенное в (21.11) линейное по деформации электронно-ядерное взаимодействие обязательно имеет вид

$$\delta V = V(Q_\varepsilon U_\varepsilon + Q_\theta U_\theta), \quad (21.38)$$

где V — константа. Мы должны добавить к этому выражению потенциальную энергию $\kappa(Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2)$, обусловленную колебаниями нормальных координат Q_θ , Q_ε . Можно записать $\kappa = \mu\omega^2/2$, где ω — частота, отвечающая E -типу гармонических колебаний, а имеющий размерность массы коэффициент μ в первом приближении можно приравнять массе M каждого из ядер XY_6 .

Оператор потенциальной энергии

$$U = V(Q_\theta U_\theta + Q_\varepsilon U_\varepsilon) + \frac{M\omega^2}{2}(Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) \quad (21.39)$$

можно переписать в виде функции переменных ρ и φ , введенных в (21.15),

$$U = V\rho(U_\theta \cos \varphi + U_\varepsilon \sin \varphi) + \frac{M\omega^2\rho^2}{2}. \quad (21.39a)$$

Две собственные функции оператора (21.39a) имеют вид

$$\psi_- = \theta \cos \frac{\varphi}{2} - \varepsilon \sin \frac{\varphi}{2}, \quad \psi_+ = \theta \sin \frac{\varphi}{2} + \varepsilon \cos \frac{\varphi}{2}, \quad (21.40)$$

и два собственных значения равны

$$U = \pm V\rho + \frac{M\omega^2\rho^2}{2}, \quad (21.41)$$

где нижний знак соответствует ψ_- . Ясно, что $\rho = 0$ не дает положения устойчивого равновесия комплекса и что при $\rho_0 = |V|/M\omega^2$ получаем непрерывную совокупность конфигураций, отвечающих минимальному значению энергии

$$W_{JT} = \frac{|V|\rho_0}{2} = \frac{V^2}{2M\omega^2} = \frac{M\omega^2\rho_0^2}{2}. \quad (21.42)$$

Выражение (21.41) для потенциальной энергии имеет серьезный недостаток: симметрия потенциала оказывается существенно

выше кубической, так как он не зависит от φ , а мы показали ранее, что потенциальная энергия должна быть инвариантной только при изменении φ на угол $2\pi/3$. Описание рассматриваемой системы можно сделать более реалистичным, изменив вид поверхности потенциальной энергии, т. е. добавив члены более высокого порядка либо к квазиупругому слагаемому второго порядка $M\omega^2\rho^2/2$, либо к ян-теллеровскому взаимодействию первого порядка (21.39). Обладающее кубической симметрией выражение, которое прежде всего следует добавить к потенциальной энергии, будет иметь вид $V_3\rho^3 \cos 3\varphi$, поскольку, как было показано в § 3 этой главы, $\cos 3\varphi$ — кубический инвариант. К ян-теллеровскому взаимодействию можно также добавить член второго порядка, который, как инвариант кубической группы, должен иметь вид

$$V_2\rho^2(-U_\theta \cos 2\varphi + U_\varepsilon \sin 2\varphi), \quad (21.43)$$

так как $\cos 2\varphi$ преобразуется подобно $-\theta$ и $\sin 2\varphi$ — подобно ε , что было показано также в § 3. Электронный гамильтониан принимает вид

$$V\rho \left\{ U_\theta \left(\cos \varphi - \frac{V_2\rho}{V} \cos 2\varphi \right) + U_\varepsilon \left(\sin \varphi + \frac{V_2\rho}{V} \sin 2\varphi \right) \right\} + \left(\frac{M\omega^2\rho^2}{2} + V_3\rho^3 \cos 3\varphi \right). \quad (21.44)$$

Собственные значения этого гамильтониана равны

$$\begin{aligned} & \pm V\rho \left\{ \left(\cos \varphi - \frac{V_2\rho}{V} \cos 2\varphi \right)^2 + \left(\sin \varphi + \frac{V_2\rho}{V} \sin 2\varphi \right)^2 \right\}^{1/2} + \\ & \quad + \left(\frac{M\omega^2\rho^2}{2} + V_3\rho^3 \cos 3\varphi \right) = \\ & = \pm V\rho \left(1 + \frac{V_2^2\rho^2}{V^2} - \frac{2V_2\rho}{V} \cos 3\varphi \right)^{1/2} + \frac{M\omega^2\rho^2}{2} + V_3\rho^3 \cos 3\varphi; \quad (21.45) \end{aligned}$$

кубическая симметрия проявляется здесь в зависимости от φ в виде $\cos 3\varphi$. Из выражения (21.45) следует, что минимумы потенциальной энергии больше не образуют непрерывного набора, а имеют место только при дискретных значениях угла φ . Эти значения в зависимости от относительных знаков и величин коэффициентов V_2 и V_3 равны либо 0, $2\pi/3$, $4\pi/3$, либо $\pi/3$, π , $5\pi/3$. Для простоты мы будем считать (если не сделаны другие допущения), что $V_2 = 0$. В частности, это упрощение имеет то преимущество, что собственные функции гамильтониана (21.44) сохраняют простую форму (21.40) и не затрагиваются все качественные особенности проблемы. При $V_3 < 0$ минимумы имеют место при $\varphi = 0, 2\pi/3, 4\pi/3$ и соответствуют растяжению

октаэдра вдоль одной из трех его осей четвертого порядка. При $V_3 > 0$ энергия минимизируется при сжатии вдоль тех же осей.

Рассмотрим, в частности, деформацию вдоль оси z , когда $\varphi = 0$ или $\varphi = \pi$. Основное состояние определено в табл. 21.1.

Электронные волновые функции в случае деформаций вдоль осей Ox или Oy можно получить из функций табл. 21.1 по формулам (21.13), которые эквивалентны циклической перестановке координат x, y, z в волновых функциях θ и ε . В силу эквивалентности трех осей число октаэдров, деформированных вдоль каждой оси, составит одну треть от их полного числа в кристалле, и наблюдаемый спектр парамагнитного резонанса будет представлять собой суперпозицию трех нормальных тетрагональных спектров в равных пропорциях. Параметры g_{\parallel} и g_{\perp} этих спектров определяются при вычислении средних значений коэффициентов при S_z или S_x в (21.16) с помощью приведенных в табл. 21.1 электронных волновых функций соответствующего основного состояния. Для определения параметров A_{\parallel} и A_{\perp} аналогичным образом вычисляем средние значения коэффициентов при $I_z S_z$ или $I_x S_x$ в (21.29). Результаты приведены ниже [ср. с табл. 7.22 (т. 1)]:

Таблица 21.1

V	V_3	φ	Основное состояние
+	+	π	$\psi_{-}(\pi) = -\varepsilon$
+	-	0	$\psi_{-}(0) = \theta$
-	+	π	$\psi_{+}(\pi) = \theta$
-	-	0	$\psi_{+}(0) = \varepsilon$

$$g_{\parallel}^{\pm} = g_1 \pm g_2, \quad g_{\perp}^{\pm} = g_1 \mp \frac{g_2}{2}, \quad (21.46)$$

$$A_{\parallel}^{\pm} = A_1 \pm A_2, \quad A_{\perp}^{\pm} = A_1 \mp \frac{A_2}{2}, \quad (21.47)$$

где знаки \pm в g^{\pm} или A^{\pm} в соответствии с табл. 21.1 совпадают со знаком произведения VV_3 , и g_1, g_2, A_1, A_2 определены в (21.27) и (21.31). Такой спектр действительно наблюдался в некоторых солях меди при 20 К и детально рассматривался в т. 1, гл. 7, § 16. Как показал анализ экспериментальных данных, в случае иона $Cu^{2+}, 3d^9$ в (21.47) нужно брать верхний знак.

§ 5. Динамические характеристики статического эффекта Яна — Теллера

В представленном выше исследовании неявно предполагалось, что в каждом минимуме параметры ρ и φ , характеризующие расположение ядер комплекса, имеют фиксированные

значения, т. е. совершенно не учитывались нулевые колебания ядер; это, очевидно, неверно. В действительности в случае деформации вдоль оси Oz волновую функцию комплекса XU_6 , предполагая для определенности, что $V > 0$, $V_3 < 0$, следовало бы записать (если справедливо приближение Борна — Оппенгеймера) в виде

$$\Phi_Z = \psi_- \Psi_Z(\rho, \varphi), \quad (21.48)$$

где ядерная волновая функция $\Psi_Z(\rho, \varphi)$ локализована вблизи точки $\rho = \rho_0$, $\varphi = 0$. Использование приближения Борна — Оппенгеймера будет оправдано, если допустить, что расстояние между двумя электронными уровнями энергии, отвечающими волновым функциям ψ_- и ψ_+ , порядка $2|V|_{\rho_0} = 4W_{JT}$, намного больше энергии нулевых колебаний ядер $\hbar\omega/2$. Это соответствует сильному ян-теллеровскому взаимодействию. Более того, чтобы ядерная волновая функция Ψ_Z была в основном локализована в окрестности минимума, отвечающего $\varphi = 0$, потребуем, чтобы высота барьера $V_\varphi = |2V_3\rho^3|$, отделяющего этот минимум от двух других при значениях $\varphi = \pm 2\pi/3$, намного превышала нулевую энергию $\hbar\omega/2$, соответствующую малым осцилляциям координаты φ .

Частота ω' по порядку величины равна

$$\omega' \approx \left(\frac{9V_\varphi}{2M\rho_0^2} \right)^{1/2} \approx \frac{3\omega}{2} \left(\frac{V_\varphi}{W_{JT}} \right)^{1/2}. \quad (21.49)$$

Чтобы оценить величину ω' для иона Cu^{2+} , окруженного шестью молекулами воды, можно использовать данные Опики и Прайса [14]:

$$W_{JT} \approx 3000 \text{ см}^{-1}, \quad V_\varphi \approx 600 \text{ см}^{-1}, \\ \omega \approx 350 \text{ см}^{-1}, \text{ и из (21.49)} \quad \omega' \approx \frac{2\omega}{3}.$$

Применение волновых функций из табл. 21.1 при расчете параметров спектров парамагнитного резонанса (21.46), (21.47) равносильно предположению о том, что ядерная волновая функция $\Psi_Z(\rho, \varphi)$ в (21.48) имеет вид δ -функции $\delta(\varphi)$. В более реалистичном расчете следовало бы принять во внимание конечность области распространения $\Psi_Z(\varphi)$. Используя соотношения

$$(\psi_\pm | U_\theta | \psi_\pm) = \pm \cos \varphi, \quad (\psi_\pm | U_\varepsilon | \psi_\pm) = \pm \sin \varphi, \quad (21.50)$$

находим параметры g и A :

$$g_{\parallel}^{\pm} = g_1 \pm ug_2, \quad g_{\perp}^{\pm} = g_1 \mp \frac{ug_2}{2}, \\ A_{\parallel}^{\pm} = A_1 \pm uA_2, \quad A_{\perp}^{\pm} = A_1 \mp \frac{uA_2}{2}, \quad (21.51)$$

где

$$u = \langle \cos \varphi \rangle = \int \int \cos \varphi |\Psi_Z(Q)|^2 dQ_\theta dQ_\varphi.$$

Суть дела состоит в том, что благодаря конечной пространственной протяженности $\Psi_Z(\rho, \varphi)$ электронная волновая функция, равная в точности θ при $\varphi = 0$, имеет частично характер функции ϵ , что и определяет изменения значений g и A [7]. Как уже указывалось в т. 1, гл. 7, § 16, таким образом можно объяснить некоторые особенности суперсверхтонкой структуры в спектре Ni^+ в NaF .

Предшествующее обсуждение имеет несколько очень сильных ограничений. Во-первых, оно применимо только к основному состоянию комплекса, тогда как имеется много возбужденных состояний, обусловленных колебаниями ядер, которые могут быть заметно заселены при температуре эксперимента. Во-вторых, рассматривая комплекс XY_6 как изолированную систему и пренебрегая его взаимодействием с окружением в кристалле, мы не учитываем возможность быстрых релаксационных переходов из одной конфигурации в другую, что может коренным образом изменить вид наблюдаемых спектров. Наконец, и это наиболее важное обстоятельство, динамические особенности проблемы, обусловленные существованием кинетической энергии ядер, имеют далеко идущие последствия, из которых конечная протяженность ядерной волновой функции в каждом минимуме, приводящая к уточненным формулам (21.51), является только одним из второстепенных аспектов.

Перейдем теперь к изучению динамического эффекта Яна — Теллера; в результате этого исследования станет ясно, при каких условиях может наблюдаться статический эффект, подобный описанному в настоящем параграфе.

§ 6. Динамический эффект Яна — Теллера в состоянии 2E

Общее рассмотрение

В предыдущем параграфе сказано, что при сильном ян-теллеровском взаимодействии, т. е. когда разность энергий $4W_{JT}$ двух электронных состояний ψ_+ и ψ_- намного больше энергии нулевых колебаний ядер $\hbar\omega/2$, применимо приближение Борна — Оппенгеймера, и волновая функция системы может быть записана в виде только одного произведения электронной волновой функции, скажем θ , и ядерной волновой функции, скажем Ψ_Z . Более тщательное рассмотрение показывает, что практически даже в этом случае дело обстоит гораздо сложнее, и электронное и ядерное движения тесно переплетаются. В дей-

ствительности имеются три минимума потенциала, которым отвечают три волновые функции $\Phi_z = \theta\psi_z$, $\Phi_x = R\theta\psi_x$, $\Phi_y = R^2\theta\psi_y$, и полная энергия комплекса XU_6 одинакова в каждом из них. Это вырождение, которое более детально будет обсуждаться ниже, снимается по крайней мере частично благодаря конечному перекрытию ядерных функций ψ_x , ψ_y , ψ_z . «Хорошие» волновые функции нулевого порядка в этом случае представляются соответствующими линейными комбинациями из трех функций Φ . Состояния, описываемые такими линейными комбинациями, в которых электронное и ядерное движения нельзя разделить, называются вибранными состояниями.

Мы предпримем теперь изучение этих состояний в общем случае, т. е. при произвольном ян-теллеровском взаимодействии. Полный вибранный гамильтониан \mathcal{H}_v получим, добавив к выражению (21.44) кинетическую энергию ядер ($1/2M$)($P_\theta^2 + P_\varepsilon^2$). Этот гамильтониан действует на две ядерные переменные Q_θ и Q_ε и две электронные переменные C_θ и C_ε , представляющие собой коэффициенты при электронных волновых функциях θ и ε в линейных комбинациях, образующих электронный дублет Γ_3 . При операциях группы симметрии куба переменные Q_θ и Q_ε , с одной стороны, и C_θ и C_ε — с другой, преобразуются по Γ_3 и гамильтониан \mathcal{H}_v инвариантен относительно *одновременного* преобразования

$$\begin{pmatrix} Q'_\theta \\ Q'_\varepsilon \end{pmatrix} = D^{\Gamma_3} \begin{pmatrix} Q_\theta \\ Q_\varepsilon \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} C'_\theta \\ C'_\varepsilon \end{pmatrix} = D^{\Gamma_3} \begin{pmatrix} C_\theta \\ C_\varepsilon \end{pmatrix},$$

где D^{Γ_3} — одна из трансформационных матриц второго ранга представления Γ_3 . Следовательно, \mathcal{H}_v является инвариантом при преобразовании *четырех* его переменных Q_θ , Q_ε , C_θ , C_ε матрицами представления $\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$.

Очень важным следствием этого факта является то, что все вибранные собственные состояния оператора \mathcal{H}_v представляют собой либо дублеты Γ_3 , либо синглеты Γ_1 или Γ_2 . Этот результат является совершенно общим и остается справедливым, если добавить в (21.44) даже члены более высокого порядка либо в ян-теллеровском взаимодействии, либо в потенциальной энергии.

Мнение о том, что эффект Яна — Теллера снимает вырождение, обусловленное высокой симметрией, в действительности только вводит в заблуждение, так как ян-теллеровское взаимодействие само имеет ту же симметрию. Это взаимодействие только заменяет чисто электронное вырождение вибранным вырождением, отвечающим точно той же симметрии. Рассмотрим, в частности, основной вибранный уровень комплекса XU_6 . В отсутствие ян-теллеровского взаимодействия движение ядер соответствует двумерному гармоническому осциллятору с *не-*

вырожденным основным состоянием $\Psi_0(Q)$. Полное вырождение совпадает в этом случае с вырождением электронного дублета Γ_3 , образованного двумя функциями Борна — Оппенгеймера $\Psi_0(Q)\theta$ и $\Psi_0(Q)\varepsilon$. Ян-теллеровское взаимодействие переводит основной уровень в *вибронный* дублет Γ_3 , т. е. двукратное вырождение сохраняется.

Мы должны теперь последовательно изучить характер спектра парамагнитного резонанса для случаев, когда вибронное состояние является а) дублетом, б) синглетом, предполагая в каждом случае, что рассматриваемый уровень достаточно удален от других вибронных уровней, так что их смешиванием за счет зеемановского взаимодействия можно пренебречь. Наконец, нам необходимо объяснить существование статического эффекта Яна — Теллера, проявление которого в виде трех спектров, отвечающих низкой симметрии окружения, кажется совершенно не согласующимся с нашей картиной вибронных синглетов и дублетов.

Вибронный дублет

Вибронный дублет образуется двумя волновыми функциями, которые мы обозначим Θ и \mathcal{E} . Они зависят от электронных и ядерных переменных и преобразуются подобно θ и ε , когда электронные и ядерные переменные совместно испытывают преобразование группы симметрии куба. Следуя Хэму [9], введем операторы $U_{g\theta}$ и $U_{g\varepsilon}$, представляемые в базисе из состояний Θ и \mathcal{E} матрицами $-\sigma_3$ и σ_1 , которые можно записать в виде

$$\begin{aligned} U_{g\theta} &= |\mathcal{E}\rangle\langle\mathcal{E}| - |\Theta\rangle\langle\Theta|, \\ U_{g\varepsilon} &= |\mathcal{E}\rangle\langle\Theta| + |\Theta\rangle\langle\mathcal{E}|. \end{aligned} \quad (21.52)$$

Операторы, подобные U_θ и U_ε , которые были представлены матрицами Паули — σ_3 и σ_1 в базисе из чисто электронных состояний θ и ε , имеют в пределах многообразия вибронного дублета следующие матричные элементы:

$$\langle\mathcal{E}|U_\theta|\mathcal{E}\rangle = -\langle\Theta|U_\theta|\Theta\rangle = \langle\Theta|U_\varepsilon|\mathcal{E}\rangle = \langle\mathcal{E}|U_\varepsilon|\Theta\rangle = q, \quad (21.53)$$

где q — число, меньшее единицы; все остальные матричные элементы операторов U_θ и U_ε равны нулю. Это является следствием теоремы Вигнера — Эккарта, так как $(U_\theta, U_\varepsilon)$ имеют такие же трансформационные свойства, как и $(U_{g\theta}, U_{g\varepsilon})$. Единичный оператор \mathcal{I} , естественно, имеет те же матричные элементы на волновых функциях вибронного дублета, что и на функциях чисто электронного дублета. Электронный оператор, подобный зеемановскому гамильтониану (21.26), который без учета эффекта Яна — Теллера можно было записать как

$$G_0\mathcal{I} + G_\varepsilon U_\varepsilon + G_\theta U_\theta, \quad (21.54)$$

теперь принимает вид

$$G_0 \mathcal{Y} + q(G_e U_{ge} + G_\theta U_{g\theta}), \quad (21.54a)$$

где, повторяем, при нашем выборе в качестве базиса вибронных функций Θ и \mathcal{E} операторы $U_{g\theta}$ и U_{ge} являются просто матрицами Паули $-\sigma_3$ и σ_1 . В действительности выражение (21.54a) не представляет наиболее общего вида оператора, действующего на волновые функции вибронного дублета, и может быть дополнено членом $G_2 A_2$, пропорциональным третьей матрице Паули $\sigma_2 = A_2$. Введем коэффициент $\rho = i \langle \Theta | A_2 | \mathcal{E} \rangle$ и оператор $A_{g_2} = i(|\mathcal{E}\rangle \langle \Theta| - |\Theta\rangle \langle \mathcal{E}|)$; тогда электронный оператор (21.54a) становится равным

$$G_0 \mathcal{Y} + q(G_e U_{ge} + G_\theta U_{g\theta}) + \rho G_2 A_{g_2}. \quad (21.55)$$

Следует отметить, что ρ , коэффициент пропорциональности для оператора A_2 , отличается от соответствующего коэффициента для операторов U_θ и U_e , поскольку A_2 отвечает другому представлению группы куба. Так как зеэмановский гамильтониан (21.26) не содержит оператора A_2 , спектр парамагнитного резонанса при наличии ян-теллеровского взаимодействия должен иметь точно ту же форму, что и спектр, рассчитанный в § 3 этой главы, при условии, что в формулах (21.26), (21.29), а также в (21.34) и (21.37) фактор спектроскопического расщепления g_2 и постоянная сверхтонкой структуры A_2 (которую не следует смешивать с оператором A_2 , пропорциональным σ_2) заменяются на qg_2 и qA_2 .

Одной из основных задач теории является, естественно, расчет коэффициента q для каждого вибронного дублета. Это трудная проблема, требующая определения собственных функций довольно сложного гамильтониана \mathcal{H}_v .

В случае слабого ян-теллеровского взаимодействия (это означает, что $W_{JT}/\hbar\omega \ll 1$) можно упростить задачу, пренебрегая искажающими вид энергетической поверхности членами в гамильтониане, которые можно считать малыми при значениях $\rho \sim |V|/M\omega^2$. Одной из нежелательных особенностей этого так называемого линейного приближения является введение мнимого вырождения. При отбрасывании выражений, деформирующих поверхность потенциальной энергии, все вибронные состояния (не только дублеты Γ_3) двукратно вырождены, т. е. синглеты, принадлежащие представлениям Γ_1 и Γ_2 , имеют одинаковую энергию. Это можно показать следующим образом. Линейный вибронный гамильтониан \mathcal{H}_v^L вида

$$\mathcal{H}_v^L(Q) = \frac{1}{2M} (P_\theta^2 + P_e^2) + \frac{M\omega^2}{2} (Q_\theta^2 + Q_e^2) + V (U_\theta Q_\theta + U_e Q_e) \quad (21.56)$$

инвариантен относительно преобразования

$$\mathcal{H}_v^L(Q_\theta, Q_\varepsilon) = U_\theta^{-1} \mathcal{H}_v^L(Q_\theta, -Q_\varepsilon) U_\theta, \quad (21.56a)$$

что является следствием коммутационных соотношений для U_θ и U_ε . Отсюда следует, что если $\Phi(Q_\theta, Q_\varepsilon) = \theta \Psi_\theta(Q_\theta, Q_\varepsilon) + \varepsilon \Psi_\varepsilon \times(Q_\theta, Q_\varepsilon)$ является собственным состоянием оператора (21.56), то и $\tilde{\Phi}(Q_\theta, Q_\varepsilon) = U_\theta \Phi(Q_\theta - Q_\varepsilon)$ также есть собственное состояние. Ниже мы покажем, что $\tilde{\Phi} \neq \Phi$ [уравнение (21.58a)], и, таким образом, наличие двукратного вырождения будет доказано. При введении в гамильтониан в качестве возмущения слагаемых, искажающих вид энергетической поверхности, синглеты A_1 и A_2 разделяются, тогда как дублеты Γ_3 , естественно, остаются вырожденными.

Если нас интересует только основной дублет и первый возбужденный синглет достаточно удален от него, это мнимое вырождение не ведет к серьезным последствиям, и линейное приближение оказывается полезным. Чтобы найти вид волновых функций, образующих основной дублет, возьмем пробную функцию в виде $\Psi_\pm(Q) \psi_\pm$, где электронные функции ψ_\pm приведены в (21.40). Вибронный гамильтониан \mathcal{H}_v^L при действии на эту функцию дает

$$\mathcal{H}_v^L \{ \Psi_\pm(Q) \psi_\pm \} = \left(T + \frac{M\omega^2 \rho^2}{2} \pm V\rho \right) \Psi_\pm(\rho, \varphi) \psi_\pm, \quad (21.57)$$

где T — оператор кинетической энергии

$$T = -\frac{\hbar^2}{2M} \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}.$$

Так как уравнение (21.57) не содержит φ в явном виде, можно разделить в нем переменные и искать вибронные собственные функции в следующем виде:

$$e^{in\varphi} \{ f_n(\rho) \psi_- + i g_n(\rho) \psi_+ \}. \quad (21.58)$$

Две неизвестные функции $f_n(\rho)$ и $g_n(\rho)$ удовлетворяют следующей полученной из (21.57) системе связанных уравнений:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2M} \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{n^2 + 1/4}{\rho^2} \right\} (f_n) + \\ & + \left(\frac{1}{2} M\omega^2 \rho^2 \mp V\rho - W_n \right) (f_n) = -\frac{\hbar^2 n}{2M\rho^2} (g_n). \end{aligned} \quad (21.59)$$

Уравнения (21.59) имеют действительные коэффициенты, и функция

$$e^{-in\varphi} \{ f_n(\rho) \psi_- - i g_n(\rho) \psi_+ \}, \quad (21.58a)$$

комплексно сопряженная (21.58), также является собственной функцией гамильтониана \mathcal{H}_v^L с той же энергией W_n . Это соот-

ветствует упомянутому ранее двукратному вырождению всех собственных состояний \mathcal{H}_v^L . Вместо двух вырожденных решений (21.58) и (21.58а) удобнее пользоваться их действительной и мнимой частями по отдельности. Так как электронные волновые функции ψ_{\pm} из (21.40) зависят только от $\varphi/2$, то для того, чтобы вибронные функции (21.58) и (21.58а) были однозначными, постоянная n должна быть полуцелым числом.

При $n = (1/2) + 3m$ или $n = (5/2) + 3m$ дублеты представляют собой истинные дублеты Γ_3 и остаются таковыми при включении в гамильтониан членов, изменяющих вид потенциальной энергии, тогда как при $n = (3/2) + 3m$ получаем два состояния, соответствующие одномерным представлениям A_1 и A_2 , которые расщепляются при деформации энергетической поверхности. В частности, волновые функции $\Theta_{1/2}$ и $\mathcal{E}_{1/2}$, образующие основной вибронный дублет и пропорциональные действительной и мнимой частям (21.58) соответственно, имеют вид

$$\begin{aligned} \sqrt{2} \Theta_{1/2} &= (f_{1/2} + g_{1/2})(-\theta \cos \varphi + \varepsilon \sin \varphi) + (g_{1/2} - f_{1/2})\theta, \\ \sqrt{2} \mathcal{E}_{1/2} &= (f_{1/2} + g_{1/2})(\theta \sin \varphi + \varepsilon \cos \varphi) + (g_{1/2} - f_{1/2})\varepsilon. \end{aligned} \quad (21.60)$$

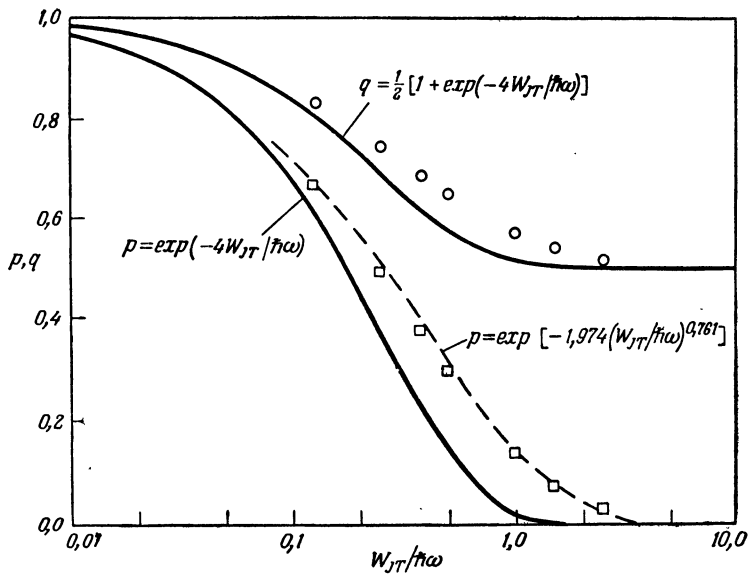
Такая запись в соответствии с (21.17) показывает в явном виде характер их преобразования как θ и ε .

Если ян-теллеровская энергия W_{JT} мала по сравнению с $\hbar\omega$, то первое возбужденное состояние с $n = 3/2$ отделено от основного дублета примерно одним колебательным квантом $\hbar\omega$, значительно большим зеемановской энергии, и не заселено при гелиевых и водородных температурах. Коэффициенты p и q , равные единице в отсутствие ян-теллеровского взаимодействия, при слабом взаимодействии только незначительно меньше единицы. В случае линейного приближения они были рассчитаны численно [15]; результаты представлены на фиг. 21.1. На фиг. 21.2 приведены результаты вычислений энергии первого возбужденного состояния.

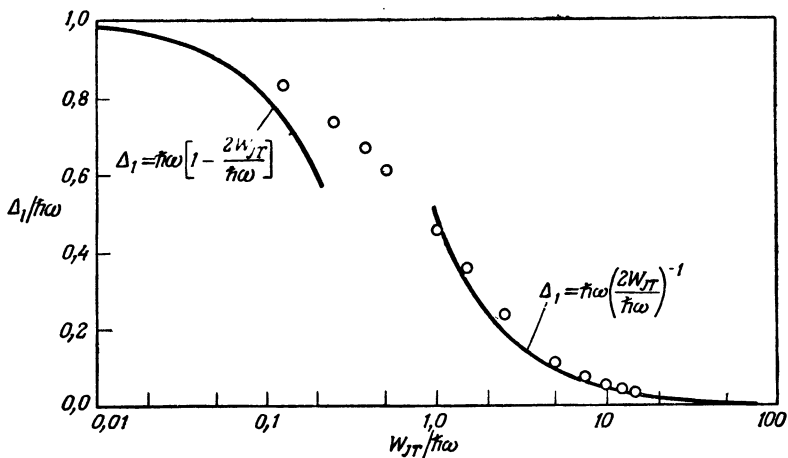
В случае сильного ян-теллеровского взаимодействия можно использовать приближение Борна — Оппенгеймера; тогда одна из компонент волновой функции (21.58), скажем g_n , обращается в нуль, и можно опустить правую часть уравнения (21.59). Энергетическая щель Δ_1 между основным дублетом и первым возбужденным состоянием становится приблизительно равной

$$\Delta_1 \approx \frac{\hbar^2}{2M} \left\{ \left(\frac{3}{2} \right)^2 \langle f_{3/2} | \frac{1}{\rho^2} | f_{3/2} \rangle - \left(\frac{1}{2} \right)^2 \langle f_{1/2} | \frac{1}{\rho^2} | f_{1/2} \rangle \right\}.$$

Так как значения ρ в основном локализованы вблизи положе-



Фиг. 21.1. Кривые зависимости коэффициентов p и q от $W_{JT}/\hbar\omega$ и приближенные аналитические выражения для этих функций.



Фиг. 21.2. Графическая зависимость разности энергий синглета и дублета Δ_1 от $W_{JT}/\hbar\omega$.

ния минимума энергии $\rho_0 \sim |V|/M\omega^2$, имеем

$$\langle f_{3/2} | 1/\rho^2 | f_{3/2} \rangle \approx \langle f_{1/2} | 1/\rho^2 | f_{1/2} \rangle \approx M^2\omega^4/V^2 \text{ и}$$

$$\Delta_1 \approx 2 \frac{\hbar^2}{2M} \frac{M^2\omega^4}{V^2} \approx \hbar\omega \frac{\hbar\omega}{2W_{JT}}. \quad (21.60a)$$

Если подставить значения ω и W_{JT} , предложенные Опиком и Прайсом для иона Cu^{2+} [14], получим $\Delta_1 \approx 20 \text{ см}^{-1}$. К сожалению, линейное приближение теряет в основном свое значение при сильном ян-теллеровском взаимодействии. В частности, энергия первого возбужденного состояния очень сильно зависит от формы поверхности потенциальной энергии. Когда ян-теллеровское взаимодействие и другие слагаемые вибронного гамильтониана, деформирующие энергетическую поверхность, велики, более подходящим оказывается другое приближение, которое мы кратко опишем ниже.

Ввиду трудностей, возникающих при рассмотрении проблемы в общем случае, было бы интересно получить максимум информации только из соображений симметрии. Элементарные теоретико-групповые соображения, основанные на соотношениях (21.12) и (21.17), показывают, что наиболее общие выражения для двух волновых функций, образующих вибронный дублет Γ_3 , имеют вид

$$\Theta = -b_\theta\theta + b_\varepsilon\varepsilon + a_1\theta + a_2\varepsilon,$$

$$\mathcal{E} = b_\theta\theta + b_\varepsilon\varepsilon + a_1\varepsilon - a_2\theta. \quad (21.61)$$

Здесь θ и ε — электронные волновые функции, коэффициенты при которых a , b являются функциями ядерных переменных Q и преобразуются следующим образом: $b_\theta(Q)$ и $b_\varepsilon(Q)$ осуществляют представление Γ_3 и преобразуются как θ и ε , $a_1(Q)$ принадлежит Γ_1 и $a_2(Q)$ — Γ_2 . В результате получаем следующие очевидные соотношения ортогональности:

$$\langle b_\theta^2 \rangle = \langle b_\varepsilon^2 \rangle = \langle b^2 \rangle,$$

$$\langle b_\theta b_\varepsilon \rangle = \langle b_\theta a_{1,2} \rangle = \langle b_\varepsilon a_{1,2} \rangle = \langle a_1 a_2 \rangle = 0, \quad (21.62)$$

где символ $\langle \rangle$ означает интегрирование по переменным Q . Мы видим, что при $a_2(Q) = 0$ волновые функции (21.60), полученные в линейном приближении, по форме совпадают с функциями (21.61).

Из условий нормировки и ортогональности определенных в (21.61) функций Θ и \mathcal{E} , используя (21.62), находим

$$\langle a_1^2 \rangle + \langle a_2^2 \rangle + 2\langle b^2 \rangle = 1. \quad (21.63)$$

Коэффициенты p и q получаем в виде

$$p = i \langle \Theta | A_2 | \mathcal{E} \rangle = \langle a_1^2 \rangle + \langle a_2^2 \rangle - 2\langle b^2 \rangle,$$

$$q = \langle \Theta | U_\varepsilon | \mathcal{E} \rangle = \langle a_1^2 \rangle - \langle a_2^2 \rangle. \quad (21.64)$$

Соотношения общего характера (21.64), основанные только на соображениях симметрии, не зависят от величины и вида ян-теллеровского взаимодействия и других слагаемых вибронного гамильтониана, изменяющих форму энергетической поверхности. Из (21.63) и (21.64) получаем

$$q = \frac{1+p}{2} - 2\langle a_2^2 \rangle. \quad (21.65)$$

В линейном приближении, когда $a_2 = 0$, для основного дублета имеем $q = (1/2)(1+p)$, что совпадает с результатом работы Хема [9].

В случае сильного ян-теллеровского взаимодействия очень велика разность энергий состояний, отвечающих двум диагонализующим его электронным волновым функциям ψ_{\pm} [имеющим вид (21.40) в линейном приближении]; тогда справедливо приближение Борна — Оппенгеймера, и в основном состоянии только одна из этих функций, скажем ψ_{-} , является множителем в обеих компонентах вибронного дублета. Это означает, что в функциях Θ и \mathcal{Z} в (21.61) отношения коэффициентов при θ и ε одинаковы. Следовательно,

$$\frac{a_1 - b_{\theta}}{a_2 + b_{\varepsilon}} = \frac{b_{\varepsilon} - a_2}{a_1 + b_{\theta}} \quad (21.66)$$

или

$$\langle a_1^2 \rangle + \langle a_2^2 \rangle = 2\langle b^2 \rangle = \frac{1}{2}.$$

Используя равенство (21.66), из (21.64) и (21.65) получаем

$$p = 0, \quad q = \frac{1}{2} - 2\langle a_2^2 \rangle \leq \frac{1}{2}. \quad (21.67)$$

Результаты (21.67) имеют место в случае сильного ян-теллеровского взаимодействия произвольного вида, для основного дублета они были получены ранее Хемом [9] в предположении, что это взаимодействие содержит только члены первого порядка.

Вибронные синглеты

Эти состояния рассмотреть очень легко. Ясно, что в синглетных состояниях, отвечающих представлениям A_1 или A_2 , средние значения операторов U_{θ} и U_{ε} , преобразующихся подобно θ и ε из Γ_3 , равны нулю. Тогда зеэмановский спиновый гамильтониан и сверхтонкое взаимодействие имеют полностью изотропный вид

$$g_1\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + A_1(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}). \quad (21.68)$$

Соответствующие этому гамильтониану спектры действительно наблюдались. Именно в связи с первым наблюдением

Блини и Ингремом в 1950 г. изотропного спектра иона Cu^{2+} во фторсиликате меди Абрагам и Прайс [4] для объяснения возникновения этого спектра, непонятного в рамках теории статического кристаллического поля, ввели динамический эффект Яна — Теллера. Однако, как мы увидим ниже, быстрая релаксация может привести к спектру, подобному (21.68), даже в том случае, когда основным состоянием системы является вибронный дублет и выполняются условия, при которых в отсутствие релаксации наблюдался бы статический эффект Яна — Теллера. Таким образом, наблюдение изотропного спектра не обязательно означает, что система находится в синглетном состоянии.

Влияние деформаций

Первостепенная важность учета влияния деформаций в связи с рассмотрением эффекта Яна — Теллера была подчеркнута Хемом [8, 9]. Тензор однородной деформации лучше всего определить шестью его компонентами, принадлежащими соответственно представлениям

$$\begin{aligned} \Gamma_1 (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} = e_0), \\ \Gamma_3 \left\{ e_\theta = \frac{1}{2} (3e_{zz} - e_0), \quad e_\varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} (e_{xx} - e_{yy}) \right\}, \quad (21.69) \\ \Gamma_5 (e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}). \end{aligned}$$

Уровень энергии иона, волновые функции которого осуществляют неприводимое представление Γ_3 кубической группы, расщепляется в приближении первого порядка только благодаря деформации, осуществляемой компонентами e_θ и e_ε . Тригональные компоненты e_{xy} могут оказать влияние на расщепление через спин-орбитальное взаимодействие [9] и только в приближении второго порядка.

Обусловленное деформацией изменение энергии иона в приближении первого порядка относительно компонент тензора деформации можно записать в виде оператора

$$V_{ES} (e_\theta U_\theta + e_\varepsilon U_\varepsilon), \quad (21.69a)$$

где V_{ES} — константа (индекс E означает представление $E = \Gamma_3$, а S — деформацию). Рассмотрим искажение комплекса XY_n , описываемое нормальными координатами Q_i и обусловленное деформацией e . По порядку величины $Q_i \sim eR$, где R — расстояние между ближайшими соседями. Следовательно, можно ожидать наличия связи между постоянной V_{ES} , характеризующей влияние деформации, и постоянной ян-теллеровского взаимодействия V вида $V \sim V_{ES}/R$. Элементарный расчет, основанный на приведенных в табл. 26 выражениях для нормальных коор-

динат Q_i , приводит к следующим формулам [9]:

$$\text{шестикратное октаэдрическое окружение } V = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{V_{ES}}{R},$$

$$\text{восьмикратное кубическое окружение } V = \frac{3}{4} \frac{V_{ES}}{R}, \quad (21.69б)$$

$$\text{четырёхкратное тетраэдрическое окружение } V = \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{V_{ES}}{R}.$$

Таким образом, ионы наиболее чувствительны к деформации при сильном ян-теллеровском взаимодействии. В численном примере Опики и Прайса (ион Cu^{2+})

$$W_{JT} = 3000 \text{ см}^{-1} = \frac{V_{\rho_0}}{2} = 0,3 \cdot 10^{-8} V,$$

приняв расстояние до ближайших соседей равным $R = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, находим

$$V_{ES} = \frac{2}{\sqrt{3}} V R = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot 2 \cdot \frac{V_{\rho_0}}{2} \frac{R}{\rho_0} \approx 20000 \text{ см}^{-1}.$$

В данном частном случае орбитальный дублет Γ_3 расщепляется на величину порядка 1 см^{-1} под воздействием очень слабых деформаций порядка 10^{-4} , и даже в кристаллах очень хорошего качества можно ожидать существенного влияния случайных локальных деформаций на спектр парамагнитного резонанса.

Вызванные деформациями изменение энергии (21.69а) при рассмотрении вибронного дублета следует, конечно, умножить на определенный в (21.53) коэффициент q , так же как и константы анизотропии g_2 и A_2 в гамильтонианах зеемановского и сверхтонкого взаимодействий (21.26) и (21.29). Полный гамильтониан, включающий зеемановское и сверхтонкое взаимодействия, с учетом деформации можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_1 \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + A_1 (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) + \\ & + q U_{\theta} \left\{ V_{ES} e_{\theta} + \frac{g_2 \beta}{2} (3H_z S_z - \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}) + \frac{A_2}{2} (3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) \right\} + \\ & + q U_{\varepsilon} \left\{ V_{ES} e_{\varepsilon} + \frac{\sqrt{3} g_2 \beta}{2} (H_x S_x - H_y S_y) + \frac{\sqrt{3} A_2}{2} (I_x S_x - I_y S_y) \right\}. \end{aligned} \quad (21.70)$$

Чтобы не усложнять задачу, сохраним условия $|g_2| \ll |g_1|$, $|A_2| \ll |A_1|$, тогда можно переписать (21.70) в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_1 \beta H M + A_1 M m + \\ & + q U_{\theta} \left\{ V_{ES} e_{\theta} + \frac{1}{2} g_2 \beta H M (3\xi^2 - 1) + \frac{1}{2} A_2 M m (3\xi^2 - 1) \right\} + \\ & + q U_{\varepsilon} \left\{ V_{ES} e_{\varepsilon} + \frac{\sqrt{3}}{2} g_2 \beta H M (\xi^2 - \eta^2) + \frac{\sqrt{3}}{2} A_2 M m (\xi^2 - \eta^2) \right\}. \end{aligned} \quad (21.71)$$

В зависимости от величины деформации мы рассмотрим теперь два крайних случая:

а. *Очень слабые деформации*

Они удовлетворяют неравенству

$$V_{ES}(e_\theta^2 + e_\varepsilon^2)^{1/2} \ll \frac{1}{2} |g_2 \beta H + A_2 m| \{1 - 3(\xi^2 \eta^2 + \eta^2 \zeta^2 + \zeta^2 \xi^2)\}^{1/2}. \quad (21.72)$$

В этом случае правильные собственные функции гамильтониана (21.71) все еще определяются формулами (21.35) и (21.36), в которых только следует заменить электронные функции θ и ε вибронными функциями Θ и \mathcal{E} ; случайные деформации изменяют значения частот резонанса и уширяют линии во втором приближении относительно компонент тензора деформаций на величину порядка

$$\frac{V_{ES}^2 (e_\theta^2 + e_\varepsilon^2)}{|g_2 \beta H + A_2 m|}.$$

Условие (21.72) может выполняться для некоторых линий сверхтонкой структуры и определенных ориентаций магнитного поля и не выполняться для других линий и ориентаций (в частности, оно никогда не выполняется при направлении поля вдоль пространственной диагонали). Поскольку величина $g_2 \beta H$ малая (порядка $0,1 \text{ см}^{-1}$ для иона Cu^{2+} в поле 10 кЭ), кристалл, удовлетворяющий условию (21.72), должен быть совершенно свободным от деформаций.

б. *Большие деформации*

При обратном знаке неравенства (21.72) правильные волновые функции гамильтониана (21.71) отличаются от функций, приведенных в (21.35); теперь они равны

$$\begin{aligned} \Phi_a^M &= |M\rangle \left(\Theta \cos \frac{\alpha}{2} - \mathcal{E} \sin \frac{\alpha}{2} \right), \\ \Phi_b^M &= |M\rangle \left(\Theta \sin \frac{\alpha}{2} + \mathcal{E} \cos \frac{\alpha}{2} \right), \end{aligned} \quad (21.73)$$

где

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= e_\theta (e_\theta^2 + e_\varepsilon^2)^{-1/2}, \\ \sin \alpha &= e_\varepsilon (e_\theta^2 + e_\varepsilon^2)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (21.73a)$$

Замена в (21.71) операторов U_θ и U_ε их средними значениями в состояниях $\Phi_{a,b}$, равными соответственно $\pm \cos \alpha$ и $\pm \sin \alpha$, приводит к следующей формуле для спектра, отвечающего гамильтониану (21.71):

$$\begin{aligned} h\nu_{a,b}(m) &= (g_1 \beta H + A_1 m) \pm \\ &\pm q (g_2 \beta H + A_2 m) \{1 - 3(\xi^2 \eta^2 + \eta^2 \zeta^2 + \zeta^2 \xi^2)\}^{1/2} \cos(\omega - \alpha), \end{aligned} \quad (21.74)$$

где $\cos \omega$ и $\sin \omega$ были определены в (21.36). Так как угол α , связанный со случайными деформациями соотношениями (21.73а), может принимать все значения от 0 до 2π , казалось бы, каждая линия спектра (21.74) должна была бы ушириться в пределах области

$$2q(g_2\beta H + A_2 m) \{1 - 3(\xi^2\eta^2 + \eta^2\zeta^2 + \zeta^2\xi^2)\}^{1/2}$$

и стать ненаблюдаемой. Однако, как указал Хем [3], каждая уширенная таким образом линия, определенная уравнением (21.74), имеет особую точку в ее спектральной плотности при $|\cos(\omega - \alpha)| = 1$. Если все значения случайной переменной α равновероятны, то спектральная плотность пропорциональна

$$\frac{dv}{|dv/d\alpha|} \sim \frac{1}{|\sin(\omega - \alpha)|} \sim \frac{1}{V|v - v_0|}, \quad (21.75)$$

где v_0 — вполне определенная частота соответствующего перехода в отсутствие деформационного уширения. Таким образом, квазинепрерывный спектр (21.74) содержит узкие линии на тех же частотах, что и в отсутствие деформации, а именно

$$h\nu_{a,b}(m) = g_1\beta H + A_1 m \pm q(g_2\beta_2 H + A_2 m) \{1 - 3(\xi^2\eta^2 + \eta^2\zeta^2 + \zeta^2\xi^2)\}^{1/2}. \quad (21.76)$$

Мы уже говорили при выводе выражения (21.37), что предположение $|A_2| \ll |A_1|$ часто оказывается неприемлемым. Если отказаться от этого условия, но сохранить неравенство $|g_2| \ll |g_1|$, формулу (21.74) следует заменить следующей:

$$h\nu_{a,b} = g_1\beta H \pm qg_2\beta H (1 - 3\bar{u})^{1/2} \cos(\omega - \alpha) + m\mathcal{A}, \quad (21.74a)$$

где мы для краткости обозначили $\xi^2\eta^2 + \eta^2\zeta^2 + \zeta^2\xi^2 = \bar{u}$, и

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^2 = A_1^2 \pm 2qA_1A_2(1 - 3\bar{u})^{1/2} \cos(\omega - \alpha) + \\ + \frac{1}{2}q^2A_2^2\{1 + (1 - 3\bar{u})^{1/2} \cos(\omega + 2\alpha)\}. \end{aligned}$$

Здесь m — проекция ядерного спина \mathbf{I} на ось, направляющие косинусы которой определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \mathcal{A}\xi' &= \xi \left\{ A_1 \pm \frac{1}{2}qA_2(-\cos\alpha + \sqrt{3}\sin\alpha) \right\}, \\ \mathcal{A}\eta' &= \eta \left\{ A_1 \pm \frac{1}{2}qA_2(\cos\alpha + \sqrt{3}\sin\alpha) \right\}, \\ \mathcal{A}\zeta' &= \zeta(A_1 \pm qA_2\cos\alpha). \end{aligned} \quad (21.74б)$$

Эти формулы очень легко получить, если учесть то обстоятельство, что при сильной деформации операторы U_θ и U_ξ в (21.70) можно заменить их средними значениями в состояниях

(21.73), а именно величинами $\pm \cos \alpha$ и $\pm \sin \alpha$. Деформации играют также важную роль в проблеме, к которой мы сейчас приступаем, — в переходе от статического к динамическому эффекту Яна — Теллера.

Модель с туннелированием и переход от динамического к статическому эффекту Яна — Теллера

В проведенном выше исследовании влияния возмущений, обусловленных зеемановским и сверхтонким взаимодействиями, а также деформациями, на основной вибронный дублет мы предполагали, что соответствующие изменения энергии существенно меньше интервала между дублетом и синглетом, поэтому можно было не учитывать недиагональные матричные элементы операторов возмущения на волновых функциях дублета и синглета. Мы видели, однако, что даже в линейном приближении усиление ян-теллеровского взаимодействия имеет тенденцию совместить основной дублет и два первых возбужденных синглетных уровня (имеющих в этом приближении одинаковые энергии), причем интервал между ними Δ_1 , или, как мы будем обозначать его в дальнейшем, 3Γ в соответствии с (21.60а), приблизительно равен $\hbar\omega$ ($\hbar\omega/2W_{JT}$). Численные расчеты [7] показали, что включение в гамильтониан членов, искажающих форму энергетической поверхности, приводит к двум эффектам: во-первых, разделяются синглеты A_1 и A_2 , во-вторых, нижний из двух синглетов опускается значительно ближе к основному дублету, чем это предсказывается линейным приближением.

Мы видели ранее [уравнение (21.54а)], что возмущения, обусловленные взаимодействием с магнитным полем или с деформацией, воздействие которых на чисто электронный дублет G_3 представляется оператором

$$G_0\mathcal{J} + G_e U_e + G_\theta U_\theta, \quad (21.54)$$

в пределах многообразия вибронного дублета, образованного двумя вибронными функциями Θ и \mathcal{E} , можно представить в виде $G_0\mathcal{J} + q(G_e U_{g_e} + G_\theta U_{g_\theta})$; для вибронных синглетных состояний эти возмущения имеют вид $G_0\mathcal{J}$. Если интервал 3Γ между синглетом и дублетом сравним с энергией взаимодействия (21.54), то нужно знать матричные элементы операторов U_θ и U_e между состояниями дублета и синглета. Они удовлетворяют следующим соотношениям, которые можно вывести, используя уравнения (21.13),

$$\begin{aligned} \langle A_1 | U_\theta | \Theta \rangle &= \langle A_1 | U_e | \mathcal{E} \rangle = r, \\ \langle A_2 | U_\theta | \mathcal{E} \rangle &= -\langle A_2 | U_e | \Theta \rangle = r', \end{aligned} \quad (21.77)$$

причем все остальные матричные элементы U_{θ} и U_{ε} , отвечающие переходам синглет — дублет, равны нулю.

Запишем матрицу возмущения (21.54); она имеет несколько различный вид в зависимости от того, какой синглет (A_1 или A_2) лежит вблизи дублета. Если это синглет A_1 , то матрица имеет вид

$$A_1 \begin{pmatrix} 3\Gamma + G_0 & rG_{\theta} & rG_{\varepsilon} \\ rG_{\theta} & -qG_{\theta} + G_0 & qG_{\varepsilon} \\ rG_{\varepsilon} & qG_{\varepsilon} & qG_{\theta} + G_0 \end{pmatrix}, \quad (21.78)$$

но если возбужденное состояние представляет собой синглет A_2 , то rG_{θ} и rG_{ε} в (21.78) следует заменить соответственно на $-r'G_{\varepsilon}$ и $r'G_{\theta}$. Величины G_{θ} , G_{ε} обычно меньше 1 см^{-1} , и чтобы величина 3Γ была того же порядка, необходимо достаточно сильное ян-теллеровское взаимодействие при существенном искажении формы поверхности потенциальной энергии, что соответствует предположению, принятому при изучении статического эффекта Яна — Теллера. Это предположение составляет основу так называемой модели с туннелированием [5].

Обратимся вновь к статическому эффекту Яна — Теллера, положив для определенности $V > 0$, $V_3 < 0$. Минимум потенциальной энергии в этом случае имеет место при $\varphi = 0$, и полная волновая функция системы вблизи минимума описывается произведением Борна — Оппенгеймера

$$\Phi_Z = \psi_z(\varphi) \Psi_Z(\rho, \varphi). \quad (21.79)$$

Ядерная волновая функция $\Psi_Z(\rho, \varphi)$ в основном локализована вблизи значения $\rho = \rho_0 \approx |V|/M\omega^2$. Вполне оправданным приближением для $\Psi_Z(\rho, \varphi)$ будет функция Гаусса, соответствующая основному состоянию двумерного гармонического осциллятора

$$\Psi_Z(\rho, \varphi) = \left(\frac{\alpha\alpha'}{\pi}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{2}\{\alpha^2(\rho - \rho_0)^2 + \alpha'^2\rho_0^2\varphi^2\}\right], \quad (21.80)$$

где $\alpha = (\hbar/M\omega)^{-1/2}$, $\alpha' = (\hbar/M\omega')^{-1/2}$. Здесь ω — частота радиальных колебаний, фигурирующая в квадратичной по ρ потенциальной энергии $1/2 M\rho^2\omega^2$, и ω' — определенная в уравнении (21.49) частота азимутальных колебаний внутри потенциальной ямы при $\varphi = 0$, обусловленных искажением формы энергетической поверхности. Благодаря сильной локализации ядерной волновой функции можно в первом приближении заменить электронную волновую функцию $\psi_z(\varphi)$ на $\psi_z(0)$. При желании можно учесть

конечную протяженность ядерной волновой функции (21.80), заменив $\psi_z(\varphi)$ в окрестности значения $\varphi = 0$ выражением

$$\psi_z(\varphi) = \theta \cos \frac{\varphi}{2} - \varepsilon \sin \frac{\varphi}{2}, \quad (21.81)$$

которое использовалось при выводе уточненных формул (21.51) для g_{\parallel} и g_{\perp} .

Две другие волновые функции системы Φ_x и Φ_y , отвечающие минимумам при значениях $\varphi = \pm 2\pi/3$, можно получить из функции

$$\Phi_z = \psi_z \Psi_z \approx \theta \Psi_z \sim (3z^2 - r^2) \Psi_z, \quad (21.82)$$

используя условия, что Φ_x , Φ_y , Φ_z переходят друг в друга при циклической перестановке $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$,

$$\Phi_x \approx (3x^2 - r^2) \Psi_x(\rho, \varphi) = (3x^2 - r^2) \Psi_z\left(\rho, \varphi - \frac{2\pi}{3}\right), \quad (21.82a)$$

$$\Phi_y \approx (3y^2 - r^2) \Psi_y(\rho, \varphi) = (3y^2 - r^2) \Psi_z\left(\rho, \varphi + \frac{2\pi}{3}\right).$$

Более точное представление функции Φ_x в окрестности значения $\varphi = 2\pi/3$ в соответствии с (21.81) имеет вид

$$\left\{ (3x^2 - r^2) \cos \frac{1}{2} \left(\varphi - \frac{2\pi}{3} \right) - \right. \\ \left. - \sqrt{3} (y^2 - z^2) \sin \frac{1}{2} \left(\varphi - \frac{2\pi}{3} \right) \right\} \Psi_z \left(\rho, \varphi - \frac{2\pi}{3} \right), \quad (21.82b)$$

подобным образом записывается и Φ_y .

Три волновые функции Φ_x , Φ_y , Φ_z , отвечающие одной и той же энергии системы, осуществляют приводимое представление кубической группы. Построенная из этих функций линейная комбинация

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Phi_x + \Phi_y + \Phi_z), \quad (21.83)$$

нормированная, если пренебречь их малым перекрытием, очевидно, инвариантна при операциях группы куба и осуществляет представление A_1 . Две комбинации

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Phi_z - \Phi_x - \Phi_y), \\ \varepsilon &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_x - \Phi_y) \end{aligned} \quad (21.83a)$$

принадлежат Γ_3 и преобразуются как θ и ε . Если ввести перекрытие $\delta = \langle \Phi_x | \Phi_z \rangle$ двух функций Φ , то уравнения (21.83),

(21.83а) принимают вид

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{3+6\delta}} (\Phi_X + \Phi_Y + \Phi_Z),$$

$$\Theta = \frac{1}{\sqrt{6-6\delta}} (2\Phi_Z - \Phi_X - \Phi_Y). \quad (21.84)$$

В работах [5, 11] перекрытие $\delta = \langle \Phi_X | \Phi_Z \rangle$ было представлено в виде произведения интеграла перекрытия $\gamma = \langle \Psi_X | \Psi_Z \rangle$ ядерных волновых функций и интеграла перекрытия $\langle 3x^2 - r^2 | 3z^2 - r^2 \rangle = -1/2$ [непосредственное следствие соотношений (21.13)] электронных волновых функций. Однако следует напомнить, что для ψ_x , например, выражение $\psi_x(2\pi/3) = 3x^2 - r^2$ и даже более точное выражение (21.82б) справедливы только в окрестности значения $\varphi = 2\pi/3$; то же самое относится к выражению (21.81) для $\psi_z(\varphi)$ в окрестности $\varphi = 0$. [Выражения, подобные (21.81), не могут быть справедливыми при всех значениях φ , ибо в противном случае функция Φ_Z , определенная в (21.79), (21.80), была бы неоднозначной функцией Q_θ и Q_ϵ .] Основной вклад в перекрытие двух функций Φ_X и Φ_Y дает удаленная от минимумов область значений φ . Это означает, что скалярное произведение векторов электронных состояний $\langle \psi_x(\varphi) | \psi_z(\varphi) \rangle$ является неизвестной функцией φ , и формула $\delta = -\gamma/2$ ничем не оправдана.

Предположим теперь, что произведение VV_3 больше нуля, тогда в соответствии с табл. 21.1 три волновые функции Φ_X , Φ_Y и Φ_Z равны

$$\Phi_Z \approx \sqrt{3} (x^2 - y^2) \Psi_Z,$$

$$\Phi_X \approx \sqrt{3} (y^2 - z^2) \Psi_X,$$

$$\Phi_Y \approx \sqrt{3} (z^2 - x^2) \Psi_Y, \quad (21.85)$$

где ядерные волновые функции Ψ центрированы относительно $\varphi = \pi$ и $\varphi = \pi \pm 2\pi/3$. В противоположность комбинации (21.83) функция

$$A_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Phi_X + \Phi_Y + \Phi_Z) \quad (21.86)$$

теперь принадлежит одномерному представлению A_2 , а не A_1 . В этом можно убедиться, обратив внимание на то, что вращение на угол $\pi/2$ вокруг, скажем, оси Oz переводит приведенную в (21.86) функцию A_2 в $-A_2$. Две комбинации

$$\Theta' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_Y - \Phi_X),$$

$$\mathcal{E}' = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Phi_Z - \Phi_X - \Phi_Y) \quad (21.86a)$$

принадлежат снова Γ_3 и преобразуются как θ и ε [в (21.86) и (21.86а) мы пренебрегли перекрытием δ].

Уравнения (21.83), (21.83а) [или (21.86), (21.86а)] дают приближенные выражения для вибронных волновых функций, отвечающих основному дублету и первому возбужденному синглету, причем последний представляет синглет A_1 или A_2 в зависимости от знака произведения VV_3 . Три волновые функции Φ_X , Φ_Y , Φ_Z являются собственными функциями приближенного гамильтониана, отвечающими одной и той же энергии, причем приближение состоит во введении бесконечно высокого барьера между двумя соседними минимумами потенциала. Туннельные переходы через барьеры между минимумами теперь можно представить как результат действия некоторого возмущения \mathcal{H}_1 . Нет необходимости исследовать истинный вид этого возмущения: тот простой факт, что оно имеет кубическую симметрию, автоматически означает, что A , Θ , \mathcal{E} , определенные в (21.83) или (21.86) и в следующих за ними уравнениях, являются «хорошими» волновыми функциями нулевого порядка и что трехкратно вырожденный уровень с функциями Φ_X , Φ_Y , Φ_Z расщепится на синглет A и дублет (Θ , \mathcal{E}). Это приближение оправдано только в том случае, когда барьер очень высок и величина перекрытия δ очень мала. Предположим, что разность энергий синглета и дублета больше нуля, исходя из непрерывности ее изменения, начиная с отсутствия ян-теллеровского взаимодействия, когда, как известно, дублет лежит внизу. Мы не будем обсуждать здесь приближенных методов расчета величины Γ в рамках ВКБ-приближения или другими способами [5, 16]. Этот расчет, как и расчет перекрытия δ , приводит к результатам, в сильной степени зависящим от довольно неопределенной формы «хвостов» волновых функций Φ_X , Φ_Y , Φ_Z между минимумами.

Имея явные выражения (21.83), (21.83а) или (21.86), (21.86а) для вибронных функций A , Θ , \mathcal{E} , можно вычислить коэффициенты q , r и r' [в соответствии с уравнением (21.67) при сильном ян-теллеровском взаимодействии $p = 0$]. Величину q , например, можно получить из соотношения $q = \langle \mathcal{E} | U_\theta | \mathcal{E} \rangle$, где функция \mathcal{E} приведена в (21.83а). Приняв во внимание выражение (21.82б) для Φ_X (и аналогичное выражение для Φ_Y), получаем $q = 1/2u$, где

$$u = \langle \cos \varphi \rangle = \int \Psi_Z^2(\rho, \varphi) \cos \varphi d\varphi \quad (21.87)$$

— среднее значение $\cos \varphi$ в потенциальной яме при $\varphi = 0$. Перекрытием между Ψ_X и Ψ_Y мы здесь пренебрегли. Использование в расчете перекрытия для Φ_X и Φ_Y приближенных выражений (21.82а) приводит к малой поправке к q , равной $3\gamma/4$ [11]. В действительности, как упоминалось ранее, форма электронных вол-

получаем в виде

$$\langle \Phi_Z | Z | \Phi_Z \rangle = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) \quad (21.90)$$

(подобные выражения имеют место и для состояний с функциями Φ_X и Φ_Y), где в соответствии с (21.51)

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_1 \mp 2qg_2 \approx g_1 \mp ug_2, \\ g_{\perp} &= g_1 \pm qg_2 \approx g_1 \pm \frac{ug_2}{2}, \end{aligned} \quad (21.90a)$$

верхний знак отвечает определению Φ_Z в (21.82).

Мы уже упоминали о том, что величина $g_2 \beta H$ мала ($\sim 0,1$ см⁻¹ для иона Cu^{2+} в поле 10 кЭ), так что маловероятно, чтобы она была больше туннельного расщепления 3Γ . Однако величины G_{θ} и G_e могут иметь и другое происхождение; обусловленное деформацией кристалла изменение энергии имеет вид (21.69a) $V_{ES}(e_{\theta}U_{\theta} + e_e U_e)$, откуда $G_{\theta} = V_{ESE_{\theta}}$, $G_e = V_{ESE_e}$. В соответствии с (21.89) и определениями e_{θ} и e_e в (21.69) это приводит к изменению энергии состояния с волновой функцией Φ_Z на величину $\mp qV_{ES}(2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})$ и к аналогичным выражениям для состояний Φ_X и Φ_Y .

Обусловленные деформацией изменения энергии могут быть намного больше $g_2 \beta H$ и больше Γ . Теперь истинную причину статического эффекта Яна — Теллера можно представить так, как было предложено Хемом [9]. Когда частота туннелирования $3\Gamma/\hbar$ между тремя минимумами (которая на языке динамического эффекта Яна — Теллера равна интервалу между основным дублетом и первым возбужденным синглетом) из-за сильного ян-теллеровского взаимодействия и большой высоты потенциального барьера становится меньше энергии деформации, последняя «запирает» систему в одном из трех минимумов потенциала, соответствующих статическим тетрагональным искажениям (оставляя возможность совершать малые нулевые колебания вблизи каждого минимума). Если величина обусловленного деформацией расщепления меньше kT , все три состояния Φ_X , Φ_Y , Φ_Z заселяются поровну; даже если величина kT очень мала, число ионов в кристалле в каждом состоянии будет одинаковым благодаря случайному характеру локальных деформаций.

Промежуточный случай, когда величина Γ не велика и не мала по сравнению с $g_2 \beta H$, рассматривался в литературе на основании секулярного уравнения для матрицы (21.89) [67] до того, как была полностью осознана важная роль деформаций. Мы не воспроизводим здесь этих исследований, так как в особенности для ионов с сильным ян-теллеровским взаимодействием доминирующим, вероятно, является влияние дислокаций.

§ 7. Сужение ян-теллеровского спектра за счет движения

Обзор различных типов спектров

В соответствии с выполненным выше исследованием можно было бы ожидать наблюдения следующих трех типов спектров парамагнитного резонанса ионов с основным состоянием 2E :

а) полный спектр, состоящий из трех анизотропных спектров тетрагональной симметрии с параметрами, приведенными в (21.46), (21.47) и уточненными в (21.51); наблюдается при статическом эффекте Яна — Теллера;

б) характерный для вибронного синглета совершенно изотропный спектр с изотропным g -фактором и постоянной сверхтонкой структуры, равными соответственно g_1 и A_1 ;

в) анизотропный спектр, описываемый параметрами g_1, qg_2, A_1, qA_2 , характерный для вибронного дублета. В действительности подобные спектры можно разделить еще на два типа, которые наблюдаются, когда

1) средняя энергия взаимодействия с локальными деформациями больше анизотропной части магнитных взаимодействий

$$V_{ES}(e_0^2 + e_e^2)^{1/2} \gg |g_2\beta H + A_2 m|, \quad (21.91)$$

и резонансные частоты определяются уравнением (21.74);

2) знак неравенства (21.91) обращается, и вид спектра вновь определяется выражением (21.74), но без множителя $\cos(\omega - \alpha)$ в анизотропной части.

Какой из перечисленных спектров будет наблюдаться, зависит от относительной величины следующих трех параметров: расстояния между синглетом и дублетом 3Γ , средней энергии взаимодействия с деформациями $V_{ES}(e_0^2 + e_e^2)^{1/2}$, в дальнейшем для краткости обозначаемой Δ_s , и энергии анизотропного магнитного взаимодействия $|g_2\beta H + A_2 m|$, обозначаемой Δ_m .

Если $3\Gamma \gg \Delta_s, \Delta_m$, что всегда имеет место при слабом или умеренном ян-теллеровском взаимодействии, вибронный дублет лежит существенно ниже первого возбужденного синглета и в зависимости от относительной величины Δ_s и Δ_m дает спектр либо 1, либо 2. Изотропный спектр «б» вибронного синглета будет наблюдаться, если отношение $kT/3\Gamma$ достаточно велико, чтобы синглет был заметно заселен.

При очень сильном ян-теллеровском взаимодействии величина расщепления 3Γ становится значительно меньше, тогда как в этом случае можно ожидать в соответствии с (21.69б) относительно большого деформационного расщепления Δ_s , причем вполне вероятно, что $\Delta_s \gg \Delta_m$, и остается под вопросом только относительная величина 3Γ и Δ_s .

Если $3\Gamma \gg \Delta_s$, можно наблюдать изотропный спектр синглета «б» и спектр дублета типа 1.

Если $3\Gamma \ll \Delta_s$, то, как показано в предыдущем параграфе, должен наблюдаться соответствующий статическому эффекту Яна — Теллера спектр типа «а».

Сужение за счет движения

До сих пор мы рассматривали комплекс XU_6 как изолированную систему, пренебрегая его взаимодействием с другими степенями свободы кристалла (в частности, с колебаниями решетки), в котором находится комплекс. Это взаимодействие обуславливает быстрые переходы между различными состояниями комплекса с испусканием или поглощением одного или нескольких фононов, что приводит к заметному изменению наблюдаемого спектра. Наиболее существенного изменения следует ожидать, когда эти переходы происходят достаточно быстро; тогда анизотропные спектры «а» и «в» трансформируются в изотропные спектры, подобные спектру «б» синглета. Таким образом, причина появления изотропного спектра с увеличением температуры остается неопределенной: ею может оказаться либо увеличившаяся заселенность возбужденного синглета, либо возрастание скорости релаксации, которая, как будет описано ниже, переводит анизотропный спектр «а» или «в» в изотропный спектр «б».

Предположим, что имеет место статический эффект Яна — Теллера. Обозначим через $1/\tau$ обусловленную тепловой релаксацией скоростью изменения заселенности любой из трех искаженных конфигураций комплекса, в которых его состояние описывается волновыми функциями Φ_x , Φ_y , Φ_z . Из кинетических уравнений можно легко вывести следующее соотношение: $1/\tau = 3P_{xy}$, где P_{xy} — вероятность вызванного колебаниями решетки перехода из конфигурации Φ_x в конфигурацию Φ_y . Обусловленная анизотропией полная ширина $\Delta\nu$ спектра парамагнитного резонанса определяется уравнением

$$h\Delta\nu = |(g_{\parallel} - g_{\perp})\beta H + (A_{\parallel} - A_{\perp})m| = \frac{3}{2} u |g_2\beta H + A_2m|, \quad (21.92)$$

при записи которого мы использовали соотношения (21.51). Если время τ настолько мало, что выполняется неравенство $\Delta\nu\tau \ll 1$, то в соответствии с известной теорией сужения за счет движения будет наблюдаться только средняя резонансная частота трех анизотропных спектров, равная, как и в спектре синглета,

$$h\nu(m) = \left(\frac{1}{3}g_{\parallel} + \frac{2}{3}g_{\perp}\right)\beta H + \left(\frac{1}{3}A_{\parallel} + \frac{2}{3}A_{\perp}\right)m = g_1\beta H + A_1m. \quad (21.93)$$

Переориентации из одной конфигурации в другую могут происходить в результате нескольких процессов, из которых мы кратко опишем, как и в теории спин-решеточной релаксации, рассмотренной в гл. 10, только процессы Орбаха, прямые и рамановские процессы.

Происходящий в процессе Орбаха реальный переход в возбужденное вибронное состояние, лежащее на высоте W_0 над основным состоянием, имеет вероятность порядка

$$\tau^{-1} \approx \nu_0 \exp\left(-\frac{W_0}{kT_0}\right), \quad (21.94)$$

где, как показано в гл. 10, ν_0 есть по существу обратное время жизни возбужденного состояния, и $\exp(-W_0/kT_0)$ — относительная вероятность обнаружить в кристалле при температуре T_0 фонон с частотой W_0/h .

При очень низких температурах процесс Орбаха становится маловероятным и возрастает роль прямого процесса, соответствующего поглощению или испусканию одного фонана с энергией, равной обусловленной взаимодействием с деформацией кристалла разности энергий Δ_{XY} комплекса в состояниях Φ_X и Φ_Y . Ниже мы рассмотрим этот процесс более подробно.

Как показано в § 6 этой главы, наблюдение спектра типа «а», характерного для статического эффекта Яна — Теллера, означает, что $|\Gamma| \ll |\Delta_{XY}, \Delta_{YZ}, \Delta_{ZX}|$. Рассматривая фононы как меняющиеся во времени деформации кристаллической решетки, расчет соответствующего времени релаксации можно выполнить стандартным образом, за исключением одной особенности: отличные от нуля матричные элементы между различными состояниями нашей системы будут иметь только те слагаемые гамильтониана взаимодействия с деформацией, которые обусловлены фононами со свойствами симметрии компонент тензора деформации e_θ и e_ε (если только не учитываются члены высших порядков, включающие спин-орбитальное взаимодействие). С другой стороны, как можно увидеть из (21.89), гамильтониан $V_{ES}(e_\theta U_\theta + e_\varepsilon U_\varepsilon)$ совсем не имеет недиагональных матричных элементов между состояниями Φ_X . Такие матричные элементы возникают только за счет того, что функции Φ_X не являются точными собственными волновыми функциями системы: недиагональные матричные элементы Γ в (21.89) приводят к смешиванию различных состояний Φ , в частности функция Φ_Z получает вклад порядка $(\Gamma/\Delta)(\Phi_X + \Phi_Y)$. Отсюда следует, что вероятность перехода P_{XY} не пропорциональна (как обычно) квадрату разности энергий Δ_{XY} (т. 1, гл. 10), а не зависит от нее благодаря множителю $(\Gamma/\Delta)^2$.

За исключением этого множителя, вероятность перехода, обусловленного прямым процессом, имеет обычный вид [3]

$$P_{XY} = \frac{9\Gamma^2 (qV_{ES})^2 kT_0}{5\pi\rho\hbar^4 v_t^5} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(\frac{v_t}{v_l} \right)^5 \right\}, \quad (21.95)$$

где ρ — плотность кристалла, v_t и v_l — поперечная и продольная скорости звука.

Вероятность перехода для рамановского процесса, имеющая необычную температурную зависимость (она пропорциональна T^3), получена в работе [17] и равна

$$P_{XY} = \frac{27\Gamma^2 (qV_{ES})^4 (kT_0)^3}{50\pi\hbar^7 \rho^2 v_t^{10}} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(\frac{v_t}{v_l} \right)^5 \right\}^2. \quad (21.96)$$

Рассмотрим теперь преобразование спектра типа 1, отвечающего вибронному дублету, в изотропный спектр, подобный спектру «б» синглета, в том случае, когда деформационное расщепление больше энергии магнитного анизотропного взаимодействия, но значительно меньше интервала между синглетом и дублетом 3Γ . Орбитальные состояния описываются определенными в (21.73) волновыми функциями

$$\begin{aligned} \Psi_a &= \Theta \cos \frac{\alpha}{2} - \mathcal{E} \sin \frac{\alpha}{2}, & \cos \alpha &= e_\theta (e_\theta^2 + e_\varepsilon^2)^{-1/2}, \\ \Psi_b &= \Theta \sin \frac{\alpha}{2} + \mathcal{E} \cos \frac{\alpha}{2}, & \sin \alpha &= e_\varepsilon (e_\theta^2 + e_\varepsilon^2)^{-1/2} \end{aligned} \quad (21.73a)$$

и разделены энергетическим интервалом

$$\Delta = W_b - W_a = 2qV_{ES} (e_\theta^2 + e_\varepsilon^2)^{1/2}.$$

Разброс значений резонансной частоты из-за анизотропии равен

$$\hbar\Delta\nu(m) = 2q(g_2\beta H + A_2 m) \{1 - 3(\xi^2\eta^2 + \eta^2\zeta^2 + \zeta^2\xi^2)\}^{1/2}. \quad (21.97)$$

Этот разброс частот будет отсутствовать при быстрых переходах между состояниями Ψ_a и Ψ_b , когда скорость релаксации $1/\tau$ удовлетворяет неравенству $\Delta\nu\tau \ll 1$.

Расчет вероятностей переходов выполняется стандартным образом. Для прямых процессов получаем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3|\Delta|^3 (qV_{ES})^2}{20\pi\hbar^4 \rho v_t^5} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(\frac{v_t}{v_l} \right)^5 \right\} \operatorname{cth} \left(\frac{\Delta}{2kT_0} \right), \quad (21.98)$$

или, если $kT_0 \gg |\Delta|$,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3\Delta^3 (qV_{ES})^2}{10\pi\hbar^4 \rho v_t^5} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(\frac{v_t}{v_l} \right)^5 \right\} kT_0. \quad (21.98')$$

Скорость релаксации, обусловленной рамановским процессом, зависит от пятой степени температуры [9]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{6\pi (qV_{ES})^4 (kT_0)^5}{125h^7 \rho^2 v_l^{10}} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(\frac{v_t}{v_l} \right)^5 \right\}^2. \quad (21.99)$$

Все описанные выше переходы — чисто орбитальные, без переворачивания спина электрона. Изменение спина может быть обусловлено тем, что орбитальные волновые функции состояний с противоположным спином, отвечающие различным конфигурациям комплекса, не строго ортогональны. Это отсутствие ортогональности связано с парамагнитной анизотропией, соответствующие скорости спин-решеточной релаксации $1/\tau_1$ включают множители порядка $(g_2/g_1)^2$ или $(A_2/g_1\beta H)^2$ и в результате оказываются меньше вычисленных выше скоростей чисто орбитальных переходов.

Тем не менее скорости переходов с переворачиванием спина в этом случае могут значительно превышать скорости релаксации ионов в менее симметричном окружении в отсутствие эффекта Яна — Теллера. Детальное обсуждение процессов спин-решеточной релаксации, характерных для ионов в 2E -состоянии, можно найти в работах [3, 18].

§ 8. Сравнение с экспериментом

Анизотропные спектры «а» иона $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ в кубическом или близком к кубическому окружении, соответствующие статическому эффекту Яна — Теллера, уже обсуждались в т. 1, гл. 7, § 16 и не нуждаются в дополнительном рассмотрении. Обзорная статья Хема [3], побудившая нас к написанию настоящей главы и послужившая источником необходимой информации, содержит достаточно полное обсуждение экспериментальных доказательств наблюдения эффекта Яна — Теллера в спектрах ЭПР ионов в 2E -состоянии; к этой статье мы и отсылаем читателя. Здесь в качестве иллюстрации теории мы кратко обсудим измеренный Кофменом спектр иона $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ в MgO [10, 19, 20] и измеренные Хёхли и Истлом спектры иона Sc^{2+} в CaF_2 и SrF_2 [11, 21].

В кристалле MgO , содержащем ионы Cu^{2+} , наблюдался характерный для вибронного дублета анизотропный спектр типа «в» при 1,2 К с параметрами

$$g_1 = 2,195, \quad qg_2 = 0,108, \quad q = \frac{qg_2}{g_1 - g_s} \sim 0,5.$$

Это значение q свидетельствует о сильном эффекте Яна — Теллера. Не совсем ясно, представляет ли рассматриваемый спектр

уширенный за счет деформаций спектр 1, определенный в (21.74), или спектр 2, наблюдаемый в отсутствие деформаций. Приравняв параметр V_{ES} , характеризующий взаимодействие с деформациями, величине, определенной для иона Ni^{3+} в Al_2O_3 , и используя полученное для иона Fe^{2+} в MgO среднее значение $\sim 10^{-4}$ остаточных деформаций в месте расположения иона Cu^{2+} , Хем нашел для деформационного расщепления $\Delta_s \sim 2qV_{ES}(e_0^2 + e_e^2)^{1/2}$ значение порядка 1 см^{-1} , что значительно превышает энергию анизотропии Δ_m . Если только эта оценка не содержит грубой ошибки, наблюдаемый Кофменом при 1,2 К, спектр иона Cu^{2+} в MgO соответствует уширенному за счет деформаций спектру типа 1. При 77 К этот спектр переходит в изотропный спектр «б», который можно интерпретировать как спектр вибронного дублета 1, суженный в результате быстрых релаксационных переходов между орбитальными состояниями (21.73).

Спектры парамагнитного резонанса иона $Sc^{2+}(3d^1)$ в CaF_2 и SrF_2 представляют интересный пример спектра вибронного дублета «в», соответствующего очень слабому эффекту Яна — Теллера. Следует отметить, что, хотя ион Sc^{2+} имеет один неспаренный электрон, а не дырку, как $Cu^{2+}(3d^9)$, основной электронный мультиплет представляет дублет Γ_3 , поскольку в CaF_2 координационное число равно 8, а не 6, как в MgO . Так как постоянная спин-орбитального взаимодействия в этом случае больше нуля, величина g_1 должна была бы быть меньше g_s , а g_2 — меньше нуля. Из значений $g_1 = 1,973$, $qg_2 = -0,022$ получаем $q = qg_2/(g_1 - g_s) = 0,75$; в соответствии с неравенством (21.67) это значение q свидетельствует против сильного эффекта Яна — Теллера и при оценке $W_{JT}/\hbar\omega$ приводит к величине порядка 0,25 [9]. (В SrF_2 величина q равна 0,71, оценка $W_{JT}/\hbar\omega$ дает 0,34.) При таких слабых взаимодействиях должна быть адекватной линейная теория, основанная на уравнениях (21.59). Предположение, что наблюдаемый спектр уширен за счет деформаций, подтверждается тем фактом, что описанное Хёхли сжатие образцов вплоть до 250 кг/см^2 не приводило к каким-либо наблюдаемым изменениям в спектре. Это свидетельствует о том, что в кристалле уже имелись случайные большие локальные деформации.

При повышении температуры до нескольких градусов Кельвина спектр «в» переходит в изотропный спектр, подобный спектру синглета. Это изменение было интерпретировано Хёхли как результат увеличения заселенности первого возбужденного синглета; расстояние между синглетом и дублетом для иона Sc^{2+} в CaF_2 и SrF_2 , оцененное по температурной зависимости интенсивности спектра парамагнитного резонанса, оказалось

равным соответственно 10 см^{-1} и 8 см^{-1} . Это явно не согласуется с предположением о слабости эффекта Яна — Теллера, основанном на величине $q \sim 0,75$, так как при слабом ян-теллеровском взаимодействии величины соответствующих расщеплений $\hbar\omega$ были бы порядка 200 или 300 см^{-1} . Поэтому Хем полагает, что, как и в случае иона Cu^{2+} в MgO , появление изотропного спектра у иона Sc^{2+} обусловлено сужением за счет движения низко-температурного спектра.

§ 9. Эффект Яна — Теллера в триплетном состоянии

Проблема эффекта Яна — Теллера в орбитальных триплетных состояниях Γ_4 или Γ_5 отличается от аналогичной проблемы для орбитального дублета Γ_3 в нескольких отношениях, причем все изменения некоторым образом связаны с формулой приведения

$$\Gamma_4 \times \Gamma_4 = \Gamma_5 \times \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5, \quad (21.100)$$

заменяющей для данного случая уравнение (21.12). Даже в отсутствие ян-теллеровского взаимодействия это соотношение приводит к важным следствиям для ионов с вырожденным основным триплетным состоянием, классифицированных в гл. 19, § 3 как ионы типа Б. Для удобства мы кратко повторим здесь некоторые результаты.

Первое важное следствие уравнения (21.100) связано с наличием в его правой части трехмерного представления Γ_4 , компоненты которого преобразуются подобно компонентам вектора. Это означает, что матричные элементы компонент орбитального момента на волновых функциях триплетных состояний Γ_4 или Γ_5 в противоположность соответствующим матричным элементам на функциях дублета Γ_3 не равны нулю. Используя теорему Вигнера — Экарта, мы показали в гл. 14, § 2, что в данном случае удобно пользоваться псевдоугловым моментом, компоненты которого в пределах многообразия Γ_4 или Γ_5 имеют такие же матричные элементы, как и матричные элементы орбитального момента $L = 1$ в p -состоянии:

$$\langle \mathbf{L} \rangle = \alpha \tilde{\mathbf{I}}, \quad (21.101)$$

где коэффициент α зависит от конкретной структуры орбитальных триплетов Γ_4 и Γ_5 , а символ $\langle \quad \rangle$ означает проектирование на триплетное многообразие. В частности, $\alpha = -1$ для триплетного Γ_5 , происходящего из D -терма; $\alpha = +1/2$, если уровень Γ_5 принадлежит F -терму, и $\alpha = -3/2$ для триплетного Γ_4 , принадлежащего F -терму. В качестве базисных векторов триплетов Γ_4 и Γ_5 можно использовать либо собственные функции $|\pm \tilde{\mathbf{I}}\rangle$, $|\tilde{\mathbf{0}}\rangle$ оператора

\tilde{l}_z , отвечающие значениям $\tilde{l}_z = \pm 1, 0$, либо вещественные волновые функции ψ_x, ψ_y, ψ_z , связанные с ними соотношениями

$$|\pm \tilde{1}\rangle = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_x \pm i\psi_y), \quad |\tilde{0}\rangle = \psi_z. \quad (21.102)$$

Существование конечного орбитального момента $\langle \mathbf{L} \rangle = \alpha \tilde{\mathbf{I}}$ обуславливает наличие также отличного от нуля спин-орбитального взаимодействия

$$\lambda \langle \mathbf{L} \rangle \cdot \mathbf{S} = \alpha \lambda (\tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{S}). \quad (21.103)$$

Если (в противоположность тому, что мы делали при исследовании дублета Γ_3) пренебречь эффектами второго порядка, связанными с матричными элементами оператора $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$, отвечающими переходам в возбужденные кубические мультиплеты, то можно сложить полный спин \mathbf{S} и псевдомомент $\tilde{\mathbf{I}}$; в результате мы получим мультиплеты $\tilde{\mathcal{F}}$, причем $\tilde{\mathcal{F}}$ принимает все значения от $|S - 1|$ до $S + 1$. Спектроскопический фактор расщепления для мультиплета $\tilde{\mathcal{F}}$ определяется формулой Ланде

$$\begin{aligned} g(\tilde{\mathcal{F}}) &= \frac{1}{\tilde{\mathcal{F}}(\tilde{\mathcal{F}} + 1)} \{ \tilde{g}_l (\tilde{\mathbf{I}} \cdot \tilde{\mathcal{F}}) + g_s (\mathbf{S} \cdot \tilde{\mathcal{F}}) \} = \\ &= \frac{1}{2\tilde{\mathcal{F}}(\tilde{\mathcal{F}} + 1)} [\tilde{g}_l \{ \tilde{\mathcal{F}}(\tilde{\mathcal{F}} + 1) + 2 - S(S + 1) \} + \\ &\quad + g_s \{ \tilde{\mathcal{F}}(\tilde{\mathcal{F}} + 1) + S(S + 1) - 2 \}]. \quad (21.104) \end{aligned}$$

В (21.104) $\tilde{g}_l = \alpha g_L$, где g_L — истинное орбитальное гиромангнитное отношение, которое может быть меньше единицы из-за ковалентности (гл. 20, § 5).

Наличие Γ_5 и Γ_3 в правой части формулы (21.100) означает, что электронные состояния вырожденного триплета подвержены воздействию двух типов четных колебаний комплекса из табл. 26; оператор электронно-колебательного взаимодействия теперь содержит две константы V_E и V_T (E и T_2 — другие обозначения для представлений Γ_3 и Γ_5).

Наша задача состоит теперь в том, чтобы найти действующие в пределах вырожденного триплетного многообразия электронные операторы, преобразующиеся по представлениям Γ_3 и Γ_5 , т. е. выполняющие ту роль, которую играют U_θ и U_e при рассмотрении дублета. Соответствующие операторы можно легко образовать из компонент псевдомомента $\tilde{\mathbf{I}}$. Представление Γ_3 осуществляется операторами

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_\theta &= \frac{1}{2} \{ 3\tilde{l}_z^2 - \tilde{l}(\tilde{l} + 1) \} = \frac{1}{2} (3\tilde{l}_z^2 - 2), \\ \mathcal{E}_e &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\tilde{l}_x^2 - \tilde{l}_y^2) \end{aligned} \quad (21.105)$$

и представление Γ_5 — операторами

$$T_{2X} = (\tilde{l}_y \tilde{l}_z + \tilde{l}_z \tilde{l}_y), \quad T_{2Y} = (\tilde{l}_z \tilde{l}_x + \tilde{l}_x \tilde{l}_z), \quad T_{2Z} = (\tilde{l}_x \tilde{l}_y + \tilde{l}_y \tilde{l}_x). \quad (21.105a)$$

Можно легко убедиться в том, что операторы \mathcal{E}_θ и \mathcal{E}_ε коммутируют друг с другом, записав их в представлении ψ_x, ψ_y, ψ_z , в котором (в отличие от представления $|\pm \tilde{1}\rangle, |\tilde{0}\rangle$) они приводятся к диагональному виду. [Очевидно, это *не является* общим свойством тензорных операторов вида (21.105); в частности, не коммутируют операторы U_θ и U_ε , имеющие в соответствии с (21.19) вид (21.105) с $L=2$ вместо $L=1$.] Данное свойство операторов \mathcal{E}_θ и \mathcal{E}_ε значительно упрощает изучение янтеллеровского взаимодействия с тетрагональными колебаниями (типа Γ_3) по сравнению с исследованием взаимодействия с тригональными колебаниями (типа Γ_5), так как операторы (21.105a) не коммутируют друг с другом. В представлении ψ_x, ψ_y, ψ_z операторы (21.105), (21.105a) определяются следующими матрицами:

$$\mathcal{E}_\theta = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & & \\ & \frac{1}{2} & \\ & & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{E}_\varepsilon = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} & & \\ & \frac{\sqrt{3}}{2} & \\ & & 0 \end{pmatrix},$$

$$T_{2X} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (21.106)$$

с очевидными изменениями для T_{2Y} и T_{2Z} .

Вибронный гамильтониан можно записать в виде $\mathcal{H}_v = \mathcal{H}_v^E + \mathcal{H}_v^T$, где

$$\mathcal{H}_v^E = \frac{1}{2\mu} (P_\theta^2 + P_\varepsilon^2) + \frac{\mu\omega^2}{2} (Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + V_E (Q_\theta \mathcal{E}_\theta + Q_\varepsilon \mathcal{E}_\varepsilon), \quad (21.107)$$

$$\mathcal{H}_v^T = \frac{1}{2\mu'} (P_4^2 + P_5^2 + P_6^2) + \frac{\mu'\omega'^2}{2} (Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2) + V_T (Q_4 T_{2X} + Q_5 T_{2Y} + Q_6 T_{2Z}). \quad (21.107a)$$

Как мы увидим в следующем параграфе, при учете взаимодействия только с тетрагональными колебаниями ($V_T = 0$), проблема имеет точное и довольно простое решение. С другой стороны, при рассмотрении взаимодействия с тригональными колебаниями или с обоими типами колебаний одновременно можно получить только качественные результаты.

Прежде чем обсуждать указанные два типа взаимодействий, следует сделать некоторые допущения относительно величины спин-орбитального взаимодействия. Как обычно, мы рассмотрим два случая, когда это взаимодействие либо много больше, либо много меньше ян-теллеровского взаимодействия, избегая сложной промежуточной ситуации. В работах [14, 22] показано, что спин-орбитальное взаимодействие, значительно более сильное, чем ян-теллеровское взаимодействие, может в существенной мере подавить последнее. В этом можно убедиться следующим образом. Рассмотрим уровень \tilde{J} , обусловленный спин-орбитальным взаимодействием, которое записывается в форме $\alpha\lambda(\tilde{I} \cdot \mathbf{S})$. Если $|\alpha\lambda| \gg |V_E, V_T|$, можно не учитывать недиагональные матричные элементы оператора ян-теллеровского взаимодействия, отвечающие переходам между мультиплетами с различными \tilde{J} , и оставить только матричные элементы на волновых функциях рассматриваемого мультиплета с данным \tilde{J} . В пределах этого мультиплета пять операторов (21.105), (21.105а) в соответствии с теоремой Вигнера — Экарта можно представить в виде аналогичных комбинаций из $\tilde{J}_x, \tilde{J}_y, \tilde{J}_z$, умноженных на константу σ , одинаковую для всех пяти операторов:

$$\langle 3I_z^2 - \tilde{I}(\tilde{I} + 1) \rangle_{\tilde{J}} = \sigma \{ 3\tilde{J}_z^2 - \tilde{J}(\tilde{J} + 1) \} \quad \text{и т. п.} \quad (21.108)$$

Константу σ можно либо определить прямым расчетом, либо вычислить с помощью $6j$ -символов Рака [уравнение (16.29)]. Если для основного мультиплета $\tilde{J} = 1/2$, то пять операторов (21.105), (21.105а) обращаются в нуль. Этого можно было ожидать уже только потому, что в противном случае ян-теллеровское взаимодействие могло бы снять крамерово вырождение, чего оно не в состоянии сделать, будучи четным по времени оператором.

При значениях \tilde{J} , больших $1/2$, коэффициент σ часто оказывается малым. Так, например, основной мультиплет \tilde{J} иона $F^{2+}(3d^6)$ в MgO [основное состояние — орбитальный триплет $\Gamma_5(^5D)$] представляет собой триплет $\tilde{J} = 1$. Прямой расчет среднего значения величины $1/2 \{ 3I_z^2 - \tilde{I}(\tilde{I} + 1) \}$ в состоянии с $\tilde{J}_z = \tilde{J} = 1$ дает $1/20$, откуда получаем $\sigma = 1/10$. Таким образом, эффективное ян-теллеровское взаимодействие уменьшается в 10 раз, а энергия Яна — Теллера — в 100 раз.

В последующих параграфах мы сделаем обратное предположение: будем считать спин-орбитальное взаимодействие слабым и рассматривать его в качестве возмущения после того, как учтено ян-теллеровское взаимодействие; это означает, что спин-орбитальное взаимодействие предполагается также меньшим колебательного кванта $\hbar\omega$.

§ 10. Эффект Яна — Теллера в орбитальном триплетном состоянии. Взаимодействие с тетрагональными (Γ_3) колебаниями

Вибронные волновые функции

Собственные функции вибронного гамильтониана \mathcal{H}_v^E [уравнение (21.107)] в приближении Борна — Оппенгеймера представляются произведениями вида

$$\Phi_X = \psi_X \Psi_X, \quad \Phi_Y = \psi_Y \Psi_Y, \quad \Phi_Z = \psi_Z \Psi_Z,$$

где ψ_X, ψ_Y, ψ_Z — электронные волновые функции орбитального триплета и Ψ_X, Ψ_Y, Ψ_Z — три ядерные функции нормальных координат комплекса Q_θ и Q_ϵ . Действуя оператором \mathcal{H}_v^E на $\psi_Z \Psi_Z$, находим для Ψ_Z уравнение [используя матричное представление (21.106) операторов \mathcal{E}_θ и \mathcal{E}_ϵ]

$$\left\{ \frac{1}{2\mu} (P_\theta^2 + P_\epsilon^2) + \frac{\mu\omega^2}{2} (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) - V_E Q_\theta \right\} \Psi_Z = W \Psi_Z, \quad (21.109)$$

которое совпадает с уравнением двумерного гармонического осциллятора в плоскости (Q_θ, Q_ϵ) , находящегося в точке с координатами

$$Q_\epsilon^Z = 0, \quad Q_\theta^Z = \frac{V_E}{\mu\omega^2} \quad (21.110)$$

(полярные координаты этой точки $\rho_0 = V_E/\mu\omega^2$, $\varphi = 0$), в которой его потенциальная энергия (21.109) минимальна и по абсолютной величине равна энергии Яна — Теллера $W_{JT} = V_E^2/2\mu\omega^2$. Благодаря кубической симметрии две другие функции Ψ_X и Ψ_Y также являются волновыми функциями осцилляторов, расположенных в точках $\rho = \rho_0$, $\varphi = \pm 2\pi/3$; в соответствии с видом операторов \mathcal{E}_θ и \mathcal{E}_ϵ в (21.106) координаты этих точек равны

$$\begin{aligned} Q_\theta^X &= -\frac{1}{2} \frac{V_E}{\mu\omega^2}, & Q_\epsilon^X &= \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{V_E}{\mu\omega^2}, \\ Q_\theta^Y &= -\frac{1}{2} \frac{V_E}{\mu\omega^2}, & Q_\epsilon^Y &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{V_E}{\mu\omega^2}. \end{aligned} \quad (21.110a)$$

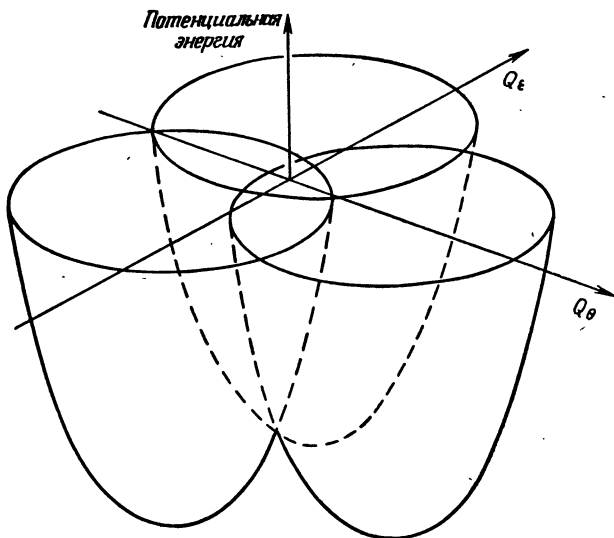
Если пренебречь движением ядер, как это принято в теории статического эффекта Яна — Теллера, то три точки в Q -пространстве

$$\{Q_\epsilon^X, Q_\theta^X; Q_\epsilon^Y, Q_\theta^Y; Q_\epsilon^Z, Q_\theta^Z\}$$

будут соответствовать стабильным равновесным конфигурациям искаженного комплекса с электронными функциями ψ_X, ψ_Y, ψ_Z . В каждой из этих точек, скажем в точке $(Q_\theta^Z, Q_\epsilon^Z)$, энергия двух

состояний (ψ_x, ψ_y) больше энергии основного состояния (ψ_z) на величину $3W_{JT} = 3V_E^2/2\mu\omega^2$.

Поверхности потенциальной энергии, соответствующие трем состояниям ψ_x, ψ_y, ψ_z , представляют собой три параболоида, показанные на фиг. 21.3, которые переходят друг в друга при вращении на угол $2\pi/3$. Данная ситуация до некоторой степени напоминает модель с туннелированием, описанную в § 6 этой



Фиг. 21.3. Поверхности потенциальной энергии для триплета, взаимодействующего с тетрагональными колебаниями.

главы, с тремя минимумами потенциала, опущенными на величину энергии Яна — Теллера W_{JT} , которым отвечали три волновые функции (21.82), (21.82a) или (21.85). Имеется, однако, и существенная разница: рассмотренные в модели с туннелированием три волновые функции неортогональны, и вырождение соответствующих состояний было только кажущимся из-за близости синглета с волновой функцией A к дублету E , образованному двумя волновыми функциями Θ и \mathcal{E} . Линейные комбинации A, Θ и \mathcal{E} из Φ_x, Φ_y, Φ_z были «хорошими» волновыми функциями, и при соответствующем учете неортогональности функций Φ_x, Φ_y, Φ_z дублет и синглет разделялись энергетическим интервалом 3Γ .

В рассматриваемом теперь случае функции Φ_x, Φ_y, Φ_z строго ортогональны, так как строго ортогональны электронные функции ψ_x, ψ_y, ψ_z , и образуют истинный триплет. Таким образом, основное состояние, являвшееся триплетом Γ_4 или Γ_5 до включения ян-теллеровского взаимодействия (волновая функция

колебательного движения ядер представляет тогда невырожденное основное состояние двумерного гармонического осциллятора, и полное вырождение совпадает с вырождением электронного триплета), должно остаться триплетом того же характера, Γ_4 или Γ_5 , и при учете ян-теллеровского взаимодействия.

Собственные состояния гамильтониана \mathcal{H}_v^E [уравнение (21.107)] можно записать в виде

$$\Phi_{i, n_\theta, n_e}(q, Q) = \psi_i(q) F_{n_\theta}(Q_\theta - Q_\theta^i) F_{n_e}(Q_e - Q_e^i), \quad (21.111)$$

индекс i в этой формуле означает X, Y, Z ; Q_θ^i, Q_e^i — положения равновесия гармонических осцилляторов, приведенные в (21.110), (21.110а); n_θ, n_e — целые квантовые числа и $F_{n_\theta}(Q_\theta), F_{n_e}(Q_e)$ — обычные волновые функции одномерного гармонического осциллятора. Волновая функция (21.111) отвечает состоянию с энергией

$$W_{i, n_\theta, n_e} = W_0 - \frac{V_E^2}{2\mu\omega^2} + (n_\theta + n_e + 1)\hbar\omega. \quad (21.112)$$

В данном случае возбужденные уровни имеют высокое, отчасти мнимое вырождение, обусловленное линейным характером гамильтониана \mathcal{H}_v^E [уравнение (21.107)]. Мы не сочли нужным ввести в \mathcal{H}_v^E деформирующие энергетическую поверхность слагаемые более высокого порядка, к чему мы были вынуждены при изучении электронного дублета и что приводило к снятию мнимого вырождения синглетов A_1 и A_2 . В данном случае с помощью соотношений (см. табл. 2)

$$\Gamma_3 \times \Gamma_4 = \Gamma_3 \times \Gamma_5 = \Gamma_4 + \Gamma_5$$

и тех же рассуждений, что и в § 6 этой главы, находим, что уровни энергии вибронного гамильтониана самого общего вида, соответствующего взаимодействию электронного триплета Γ_4 или Γ_5 с тетрагональными колебаниями (типа Γ_3), представляют собой триплеты Γ_4 и Γ_5 , причем основной уровень имеет ту же симметрию, что и в отсутствие ян-теллеровского взаимодействия.

Эффекты первого порядка

Вооруженные волновыми функциями (21.111), мы можем вычислить матричные элементы различных электронных операторов, представляющих интерес при изучении спектров парамагнитного резонанса, и прежде всего вычислим матричные элементы орбитального момента \tilde{I} . Из вида вибронных функций $\Phi_{in} = \psi_i \Psi_{in}$ [n означает (n_θ, n_e)] вытекает, что для любого электронного оператора O_e , диагонального в представлении ψ_i ,

выполняется соотношение

$$\langle \Phi_{in} | O_d | \Phi_{in'} \rangle = \delta_{nn'} \langle \psi_i | O_d | \psi_i \rangle, \quad (21.113)$$

т. е. ян-теллеровское взаимодействие не влияет на соответствующие физические величины. С другой стороны, для оператора O_{od} с недиагональными матричными элементами, например для оператора орбитального момента, получаем

$$\langle \Phi_{in} | O_{od} | \Phi_{in'} \rangle = \langle \psi_i | O_{od} | \psi_j \rangle \langle \Psi_{in} | \Psi_{in'} \rangle. \quad (21.114)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{in} | \Psi_{in'} \rangle &= \langle F_{in_\theta} | F_{in'_\theta} \rangle \langle F_{in_\varepsilon} | F_{in'_\varepsilon} \rangle = \\ &= \langle F_{n_\theta} (Q_\theta - Q'_\theta) | F_{n'_\theta} (Q_\theta - Q'_\theta) \rangle \langle F_{n_\varepsilon} (Q_\varepsilon - Q'_\varepsilon) | F_{n'_\varepsilon} (Q_\varepsilon - Q'_\varepsilon) \rangle, \end{aligned} \quad (21.115)$$

скалярные произведения $\langle F_{in_\theta} | F_{in'_\theta} \rangle$ можно вычислить точно, подставив известные волновые функции гармонического осциллятора [8]. Для основного триплета соотношение (21.114) принимает вид

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ioo} | O_{od} | \Phi_{ioo} \rangle &= \langle \psi_i | O_{od} | \psi_j \rangle \langle F'_o | F'_o \rangle^2 = \\ &= \langle \psi_i | O_{od} | \psi_j \rangle \exp\left(-\frac{3W_{JT}}{2\hbar\omega}\right). \end{aligned} \quad (21.116)$$

Полученный результат означает, что в основном триплетном состоянии орбитальный момент, имеющий в представлении ψ_i только недиагональные матричные элементы, «замораживается» благодаря множителю $\exp(-3W_{JT}/2\hbar\omega)$.

При рассмотрении вибронного дублета мы ввели вибронные операторы $U_{g\theta}$, $U_{g\varepsilon}$; подобным же образом [уравнение (21.52)] введем здесь оператор I_g , налагая условие $\langle \Phi_{io} | I_g | \Phi_{jo} \rangle = \langle \psi_i | \tilde{I} | \psi_j \rangle$. Оператор орбитального момента \tilde{I} в пределах основного триплета можно заменить на оператор

$$I_g \exp\left(-\frac{3W_{JT}}{2\hbar\omega}\right).$$

Легко заметить, что все электронные тензорные операторы, преобразующиеся по представлениям Γ_4 , т. е. как \tilde{I}_x , \tilde{I}_y , \tilde{I}_z , или Γ_5 , т. е. как T_{2x} , T_{2y} , T_{2z} , у которых отличны от нуля только недиагональные матричные элементы, имеют одинаковые коэффициенты ослабления. С другой стороны, тензорные операторы, преобразующиеся как \mathcal{E}_θ и \mathcal{E}_ε , диагональны и не испытывают влияния ян-теллеровского взаимодействия. Следуя Хему [3], мы представим эти результаты в следующем виде:

$$\kappa(T_1) = \kappa(T_2) = \exp\left(-\frac{3W_{JT}}{2\hbar\omega}\right), \quad \kappa(E) = 1. \quad (21.117)$$

Из выражения (21.117) следует, в частности, что взаимодействие с малым статическим искажением кубического комплекса частично ослабляется, если соответствующая компонента кристаллического поля имеет тригональную симметрию (преобразуется по T_2), и не меняется, если это искажение имеет тетрагональную симметрию (преобразуется по Γ_3).

Оператор спин-орбитального взаимодействия $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) = \alpha\lambda(\tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{S})$, естественно, должен включать теперь коэффициент ослабления $\kappa(T_1) = \kappa_1$ и в первом приближении принимает вид $\kappa_1\alpha\lambda(\mathbf{I}_g \cdot \mathbf{S})$. Это означает, что в данном случае еще можно использовать метод, развитый ранее для ионов типа Б в отсутствие эффекта Яна—Теллера, и, сложив вибронный оператор орбитального момента \mathbf{I}_g с оператором спина \mathbf{S} , образовать мультиплеты $\tilde{\mathcal{F}}$, но интервалы $\alpha\lambda\tilde{\mathcal{F}}$ между соседними мультиплетами $\tilde{\mathcal{F}}$ и $\tilde{\mathcal{F}} - 1$ уменьшаются вследствие умножения на κ_1 .

Члены второго порядка и переход к статическому эффекту

Очевидно, представленные выше результаты имеют смысл только тогда, когда ослабленное спин-орбитальное взаимодействие $\kappa_1\alpha\lambda(\mathbf{I}_g \cdot \mathbf{S})$ остается значительно больше возмущений, обусловленных взаимодействием с магнитным полем или деформациями; средние значения этих возмущений в основном мультиплете $\tilde{\mathcal{F}}$ мы и хотим здесь вычислить. Дополнительное ограничение заключается в том, что оператор $\kappa_1\alpha\lambda(\mathbf{I}_g \cdot \mathbf{S})$, действующий на волновые функции основного вибронного триплета, представляет только члены первого порядка по спин-орбитальному взаимодействию. Обусловленные этим взаимодействием члены второго порядка для иона в статическом кристаллическом поле малы из-за больших энергетических знаменателей, характеризующих кубические расщепления. Если учесть ян-теллеровское взаимодействие, то члены второго порядка могут стать заметными, особенно ввиду ослабления членов первого порядка, так как отвечающие переходам в возбужденные вибронные состояния матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия $\langle \Phi_{i0} | \alpha\lambda(\tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{S}) | \Phi_{jn} \rangle = \langle \psi_i | \alpha\lambda(\tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{S}) | \psi_j \rangle \langle \Psi_{i0} | \Psi_{jn} \rangle$ отличны от нуля при $i \neq j$, и соответствующие энергетические знаменатели $n\hbar\omega$ намного меньше кубических расщеплений. Исходя из соображений симметрии, члены второго порядка по спин-орбитальному взаимодействию можно записать следующим образом:

$$\mathcal{H}_{SO}^{(2)} = \frac{\lambda^2\alpha^2}{\hbar\omega} \{k_1(\mathbf{I}_g \cdot \mathbf{S})^2 + k_2(l_{gx}^2S_x^2 + l_{gy}^2S_y^2 + l_{gz}^2S_z^2)\}. \quad (21.118)$$

Коэффициенты k_1 и k_2 можно вычислить точно [8]. Если обозначить $3W_{JT}/\hbar\omega = x$, то они примут вид

$$k_1(x) = e^{-x}G\left(\frac{1}{2}x\right), \quad k_2(x) = e^{-x}\left\{G(x) - G\left(\frac{1}{2}x\right)\right\}, \quad (21.119)$$

где

$$G(x) = \int_0^x \frac{1}{u}(e^u - 1) du \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^x}{x} \left(1 + \frac{1}{x} + \dots\right). \quad (21.119a)$$

В соответствии с (21.119) коэффициенты k_1 и k_2 должны, естественно, обращаться в нули в отсутствие ян-теллеровского взаимодействия. В случае относительно малых значений x , когда $\mathcal{H}_{SO}^{(2)}$ значительно меньше члена первого порядка $\mathcal{H}_{SO}^{(1)} = \alpha\lambda e^{-x/2}(\mathbf{l}_g \cdot \mathbf{S})$, влияние членов второго порядка по спин-орбитальному взаимодействию проявляется только в нарушении правила интервалов Ланде для мультиплетов \tilde{J} и в расщеплении мультиплетов с $\tilde{J} \geq 2$.

В случае очень сильного ян-теллеровского взаимодействия ($W_{JT}/\hbar\omega \rightarrow \infty$) в первом приближении орбитальный момент и спин-орбитальное взаимодействие полностью замораживаются множителем $\exp(-3W_{JT}/2\hbar\omega)$. Члены второго порядка (21.118) принимают асимптотический вид

$$-\frac{\lambda^2\alpha^2}{(\hbar\omega)x}(l_{gx}^2S_x^2 + l_{gy}^2S_y^2 + l_{gz}^2S_z^2) = -\frac{\lambda^2\alpha^2}{3W_{JT}}\{\dots\}. \quad (21.120)$$

В основном состоянии Φ_{Z0} среднее значение оператора (21.120) равно

$$-\frac{\lambda^2\alpha^2}{3W_{JT}}(S_x^2 + S_y^2) = D\{S_z^2 - S(S+1)\}, \quad D = \frac{\lambda^2\alpha^2}{3W_{JT}}. \quad (21.121)$$

Выражение (21.121) можно было бы получить в рамках статической теории кристаллического поля для иона типа А с невырожденным электронным состоянием ψ_Z в искаженном комплексе, конфигурации которого отвечает точка $(Q_\theta^Z, Q_\epsilon^Z)$ в основании параболоида Z , а возбужденные состояния с электронными волновыми функциями ψ_X и ψ_Y (параболоиды X и Y) отделены от основного интервалом $3W_{JT}$. Таким образом, полученный результат совпадает с тем, что можно было бы ожидать при статическом эффекте Яна — Теллера.

Зеemanовская энергия Z представляется оператором

$$Z = \beta g_L(\mathbf{L} \cdot \mathbf{H}) + \beta g_s(\mathbf{S} \cdot \mathbf{H}) = \beta \tilde{g}_l(\tilde{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{H}) + \beta g_s(\mathbf{S} \cdot \mathbf{H}). \quad (21.122)$$

Если члены второго порядка настолько малы, что ими можно пренебречь, Z можно переписать в виде

$$Z^{(1)} = \beta \kappa_1 \tilde{g}_l(\mathbf{l}_g \cdot \mathbf{H}) + \beta g_s(\mathbf{S} \cdot \mathbf{H}). \quad (21.122a)$$

Для гиромангнитного отношения $g(\tilde{\mathcal{F}})$ можно все еще использовать выражение (21.104), в котором $\tilde{g}_l = \alpha g_L$ заменяется на $\kappa_l \tilde{g}_l = \alpha \kappa_l g_L$, где коэффициент $\kappa_l = \kappa(T_1)$ определен в (21.117). Во втором приближении из перекрестных комбинаций зеемановского гамильтониана с оператором спин-орбитального взаимодействия получаем выражение $Z^{(2)}$, похожее на оператор (21.118),

$$Z^{(2)} = g_1 \beta \{ (\mathbf{l}_g \cdot \mathbf{S}) (\mathbf{l}_g \cdot \mathbf{H}) + (\mathbf{l}_g \cdot \mathbf{H}) (\mathbf{l}_g \cdot \mathbf{S}) \} + \\ + g_2 \beta (l_{gx}^2 S_x H_x + l_{gy}^2 S_y H_y + l_{gz}^2 S_z H_z), \quad (21.123)$$

где

$$g_1 = -\frac{\lambda \alpha^2}{\hbar \omega} g_L k_1(x), \quad g_2 = -\frac{2\lambda \alpha^2}{\hbar \omega} g_L k_2(x).$$

В случае очень сильного ян-теллеровского взаимодействия, когда $x \rightarrow \infty$,

$$g_1 \rightarrow 0, \quad g_2 \rightarrow -\frac{2\lambda \alpha^2}{3W_{JT}} g_L.$$

Предельное среднее значение $Z^{(2)}$, в состоянии $\Phi_{Z0} = \Psi_Z \Psi_{Z0}$ равно

$$\langle \Phi_{Z0} | Z^{(2)} | \Phi_{Z0} \rangle = -\frac{2\lambda \alpha^2}{3W_{JT}} g_L (S_x H_x + S_y H_y). \quad (21.124)$$

Это снова совпадает с тем, что можно было бы получить, используя теорию статического эффекта Яна — Теллера.

Результаты выполненного здесь исследования орбитального триплета, взаимодействующего с тетрагональными колебаниями, можно кратко сформулировать следующим образом. При умеренном ян-теллеровском взаимодействии система формально ведет себя так, как если бы эффект Яна — Теллера отсутствовал, за исключением уменьшения таких величин, как постоянная спин-орбитального взаимодействия, фактор орбитального расщепления и потенциал тригональной составляющей кристаллического поля, и увеличения членов второго порядка, подобных (21.118). При очень сильном ян-теллеровском взаимодействии справедлива простая теория статического эффекта Яна — Теллера; в этом случае орбитальная зеемановская энергия и спин-орбитальное взаимодействие в первом приближении обращаются в нуль, а во втором порядке теории возмущений определяются обычными выражениями для ионов типа А с невырожденным основным состоянием, причем энергия возбуждения, равная $3W_{JT}$, представляет собой расстояние от точки устойчивого равновесия до верхних слоев поверхности адиабатического потенциала.

§ 11. Эффект Яна — Теллера в орбитальном триплетном состоянии. Взаимодействие с тригональными (Γ_5) колебаниями

Мы уже упоминали о трудности решения данной проблемы, обусловленной тем, что в вибронном гамильтониане \mathcal{H}_v^T [уравнение (21.107а)] операторы T_{2X} , T_{2Y} , T_{2Z} не коммутируют. Легче всего рассмотреть предельный случай очень сильного, почти статического эффекта Яна — Теллера, когда можно использовать модель с туннелированием. Поэтому мы пренебрежем сначала кинетической энергией ядер и будем искать точки в Q -пространстве, отвечающие минимуму потенциальной энергии, используя метод Олика и Прайса [14]. Слегка изменив обозначения ($Q_4 \rightarrow Q_X$, $Q_5 \rightarrow Q_Y$, $Q_6 \rightarrow Q_Z$ и аналогично для P_4 , P_5 , P_6), можно переписать вибронный гамильтониан (21.107а) в виде

$$\mathcal{H}_v^T = T(P) + V + U_0(Q), \quad (21.125)$$

где

$$T(P) = \frac{1}{2\mu'}(P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) \quad (21.125а)$$

— кинетическая энергия ядер,

$$V(Q) = V_T(Q_X T_{2X} + Q_Y T_{2Y} + Q_Z T_{2Z}) \quad (21.125б)$$

— оператор ян-теллеровского взаимодействия и

$$U_0(Q) = \frac{\mu'\omega'^2}{2}(Q_X^2 + Q_Y^2 + Q_Z^2) \quad (21.125в)$$

— потенциальная энергия квазиупругого движения ядер. Пусть $\psi = a_X \psi_X + a_Y \psi_Y + a_Z \psi_Z$ — собственная функция оператора V , отвечающая собственному значению $\epsilon'(Q)$, так что

$$V|a\rangle = \epsilon'(Q)|a\rangle, \quad \epsilon'(Q) = \langle a|V|a\rangle, \quad \langle a|a\rangle = 1, \quad (21.126)$$

где $|a\rangle$ представляет совокупность коэффициентов a_X , a_Y , a_Z . Координаты точек в Q -пространстве, отвечающих минимуму потенциальной энергии $U(Q) = U_0(Q) + \epsilon'(Q)$, определяются из уравнений

$$\frac{\partial U_0}{\partial Q_i} + \frac{\partial \epsilon'}{\partial Q_i} = \mu'\omega'^2 Q_i + \langle a|\frac{\partial V}{\partial Q_i}|a\rangle = 0. \quad (21.127)$$

С учетом матричного представления (21.106) операторов T_{2X} , T_{2Y} , T_{2Z} уравнения (21.126) принимают вид

$$\begin{aligned} V_T(Q_Y a_Z + Q_Z a_Y) &= -\epsilon' a_X, \\ V_T(Q_Z a_X + Q_X a_Z) &= -\epsilon' a_Y, \\ V_T(Q_X a_Y + Q_Y a_X) &= -\epsilon' a_Z, \end{aligned} \quad (21.126а)$$

где

$$\varepsilon' = -2V_T(Q_X a_Y a_Z + Q_Y a_Z a_X + Q_Z a_X a_Y) \quad (21.126б)$$

и

$$a_X^2 + a_Y^2 + a_Z^2 = 1. \quad (21.126в)$$

Уравнения (21.127) теперь можно записать в виде

$$Q_X = \frac{2V_T}{\mu'\omega'^2} a_Y a_Z, \quad Q_Y = \frac{2V_T}{\mu'\omega'^2} a_Z a_X, \quad Q_Z = \frac{2V_T}{\mu'\omega'^2} a_X a_Y. \quad (21.127а)$$

Подставив (21.127а) в (21.126а) и используя (21.126б), (21.126в), получаем

$$a_X^2 = a_Y^2 = a_Z^2 = \frac{1}{3},$$

$$\varepsilon' = -\frac{4V_T^2}{3\mu'\omega'^2}, \quad U_0 = \frac{2V_T^2}{3\mu'\omega'^2}, \quad (21.128)$$

$$U = \varepsilon' + U_0 = -\frac{2V_T^2}{3\mu'\omega'^2}, \quad Q_X = \frac{2V_T}{\mu'\omega'^2} a_Y a_Z.$$

Таким образом, в пространстве нормальных координат Q имеются четыре точки, отвечающие эквивалентным равновесным конфигурациям парамагнитного комплекса. Электронные волновые функции в этих четырех точках имеют вид

$$\psi_\nu = \frac{1}{\sqrt{3}} (m_X \psi_X + m_Y \psi_Y + m_Z \psi_Z), \quad (21.128а)$$

где коэффициенты m_X, m_Y, m_Z равны ± 1 и $\nu = 1, 2, 3, 4$. (Изменение знака всех коэффициентов m , естественно, не меняет электронного состояния.) Положения равновесия комплекса в Q -пространстве определяются выражениями

$$(Q_X)_\nu = \frac{2V_T}{3\mu'\omega'^2} (m_Y m_Z)_\nu. \quad (21.129)$$

Энергия Яна — Теллера в каждой из четырех точек, а именно разность энергий комплекса в конфигурации правильного октаэдра и в равновесной конфигурации, равна

$$W_{JT} = -U(Q_0) = \frac{2V_T^2}{3\mu'\omega'^2}. \quad (21.130)$$

Проведенное выше исследование неявно включает предположение о том, что необходимое условие минимума энергии в Q -пространстве (21.127) является также и достаточным условием. Это было доказано Опиком и Прайсом [14], которые также показали, что при наличии взаимодействия *как* с тетрагональными (Γ_3), *так* и с тригональными (Γ_5) колебаниями рассмотрение каждого взаимодействия в отдельности *все еще* позволяет найти

относительные минимумы потенциальной энергии, что представляет отнюдь не тривиальный результат. Положение абсолютного минимума определяется тогда из сравнения двух энергий Яна — Теллера [14]

$$(W_{JT})_{\Gamma_3} = \frac{V_E^2}{2\mu\omega^2}, \quad (W_{JT})_{\Gamma_5} = \frac{2V_T^2}{3\mu'\omega^2}.$$

Упрощенное представление о статическом эффекте Яна — Теллера заключается в следующем: предполагается, что система «запирается» преимущественно в том искаженном состоянии, которое соответствует наинизшему минимуму или минимумам, и совсем не учитываются вышележащие минимумы. Мы знаем теперь, что благодаря динамическим эффектам будет иметь место туннелирование, и система не будет находиться в одном определенном минимуме, если только не помочь ей в этом каким-нибудь внешним воздействием, подобным деформации. Что же касается комбинированных эффектов, обусловленных взаимодействием с тетрагональными и тригональными колебаниями, то их просто невозможно рассмотреть количественно на основе существующих теорий.

Возвращаясь к изучению взаимодействия с тригональными колебаниями, свяжем с каждой электронной функцией $\psi_{\nu}(m_x, m_y, m_z)$ ядерные функции $\Psi_{\nu}(Q - Q_{\nu})$, локализованные вблизи положений минимума Q_{ν} , и построим четыре вибронные функции $\Phi_{\nu} = \psi_{\nu}\Psi_{\nu}$. Индекс ν связан со значениями m_x, m_y, m_z следующим образом:

$$\nu = 1, 2, 3, 4 \rightarrow (1, 1, 1), (-1, -1, 1), (1, -1, -1), (-1, 1, -1).$$

Исследуя орбитальный триплет в поле кубической симметрии, мы неожиданно сталкиваемся здесь с четырехкратным вырождением. Эта ситуация очень похожа на описанную в § 6 данной главы, где, изучая орбитальный дублет, мы пришли к трехкратно вырожденному состоянию. Дело в том, что подобно этому мнимому триплету наш квадруплет, образованный функциями Φ_{ν} , не является истинным квадруплетом, а обусловлен слиянием синглета и триплета, волновые функции которых можно представить в виде линейных комбинаций из Φ_{ν} . Волновая функция синглета равна

$$\Phi_S = (2\Lambda)^{-1} (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4), \quad (21.131)$$

где Λ — число порядка единицы, введенное для учета слабого перекрытия функций Φ_{ν} . Правильные волновые функции триплета равны

$$\begin{aligned} \Phi_X &= (2\Lambda')^{-1} (\Phi_1 - \Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_4), \\ \Phi_Y &= (2\Lambda')^{-1} (\Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3 + \Phi_4), \\ \Phi_Z &= (2\Lambda')^{-1} (\Phi_1 + \Phi_2 - \Phi_3 - \Phi_4). \end{aligned} \quad (21.132)$$

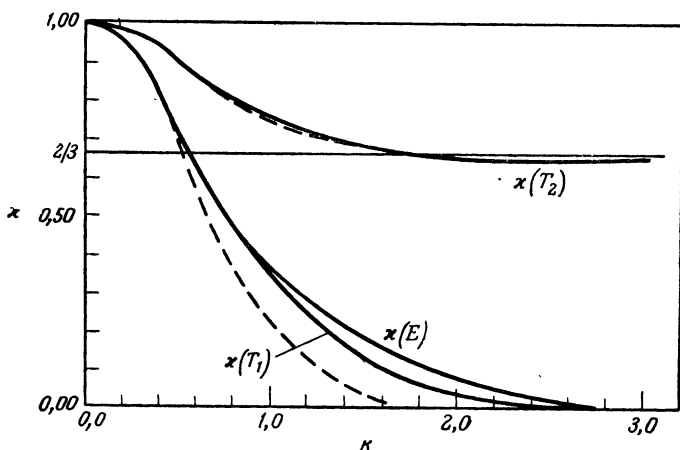
Выражения (21.132) можно использовать для вычисления предельных значений множителей $\kappa(T_1) = \kappa(\tilde{I})$, $\kappa(T_2)$ и $\kappa(E)$. Рассмотрим сначала чисто мнимый матричный элемент

$$\langle \Phi_X | \tilde{I}_z | \Phi_Y \rangle = -i\kappa(T_1).$$

Подстановка Φ_X и Φ_Y из (21.132) дает

$$\langle \Phi_X | \tilde{I}_z | \Phi_Y \rangle = 2(\Lambda')^{-2} \langle \Phi_3 | \tilde{I}_z | \Phi_1 \rangle. \quad (21.133)$$

Отметим, что диагональные матричные элементы $\langle \Phi_v | \tilde{I}_z | \Phi_v \rangle$ равны нулю, так как Φ_v — вещественные функции, и \tilde{I}_z — чисто мнимый эрмитов оператор. С увеличением ян-теллеровского



Фиг. 21.4 Зависимость множителей $\kappa(T_1)$, $\kappa(T_2)$, $\kappa(E)$ от k , где $k^2 = 3/2 (W_{JT} / \hbar\omega)$.

Пунктирные кривые соответствуют приближенным выражениям (21.136) [8].

взаимодействия перекрытие локализованных функций Φ_v стремится к нулю, и $\kappa(T_1)$ также стремится к нулю. Матричный элемент

$$\langle \Phi_X | \mathcal{E}_e | \Phi_X \rangle = 2(\Lambda')^{-2} \langle \Phi_3 | \mathcal{E}_e | \Phi_1 \rangle \quad (21.134)$$

тоже стремится к нулю при увеличении ян-теллеровского взаимодействия с тригональными колебаниями, тогда как в случае взаимодействия с тетрагональными колебаниями коэффициент $\kappa(E)$ равнялся единице. Наконец,

$$\langle \Phi_X | T_{2Z} | \Phi_Y \rangle = (\Lambda')^{-2} \{ \langle \Phi_1 | T_{2Z} | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_1 | T_{2Z} | \Phi_2 \rangle \}. \quad (21.135)$$

Предельное значение $\kappa(T_2)$ при усилении ян-теллеровского взаимодействия равно $2/3$. Различие в свойствах тензоров \mathcal{E} и T_2

можно объяснить довольно просто [8]. Деформация типа \mathcal{E} , например сжатие вдоль оси [100], не приводит к расщеплению, так как четыре искаженные конфигурации комплекса эквивалентны относительно этого направления, а при деформации типа T_2 (сжатие вдоль оси [111]) четыре конфигурации не эквивалентны.

Коэффициенты $\kappa(T_1)$, $\kappa(T_2)$, $\kappa(E)$ были рассчитаны Канером и Инглменом [23]. Характер их изменения в зависимости от величины ян-теллеровского взаимодействия показан на фиг. 21.4, где также приведены графики приближенных выражений, предложенных Хемом [8] в качестве экстраполяции результатов Моффита и Торсона [24], полученных по теории возмущений:

$$\begin{aligned}\kappa(E) &\approx \kappa(T_1) \approx \exp\left\{-\frac{9}{4} \frac{W_{JT}}{\hbar\omega}\right\}, \\ \kappa(T_2) &\approx \frac{1}{3} \left[2 + \exp\left\{-\frac{9}{4} \frac{W_{JT}}{\hbar\omega}\right\}\right].\end{aligned}\tag{21.136}$$

§ 12. Сравнение с экспериментом

Мы вновь отсылаем читателя, желающего более детально ознакомиться с результатами экспериментальных исследований, к обзорной статье Хема [3]. Имеется несколько примеров анизотропных спектров в окружениях с несомненной кубической симметрией, которые можно интерпретировать как следствие статических ян-теллеровских искажений. Довольно убедительным примером является спектр иона V^{2+} в CaF_2 [25, 26]. Так как V^{2+} имеет тот же заряд, что и замещаемый им ион Ca^{2+} , зарядовой компенсации не требуется, и в отсутствие эффекта Яна — Теллера кристаллическое поле должно было бы иметь кубическую симметрию. В действительности наблюдаются спектры, соответствующие тригональной симметрии, что, по-видимому, указывает на доминирующий характер взаимодействия с тригональными колебаниями Γ_5 .

Несколько замечательных примеров проявления динамического эффекта Яна — Теллера представляют спектры примесных ионов группы железа, занимающих межузельные положения в кремнии, и спектры примесей замещения в MgO и CaO [8]. Соответствующие значения g -факторов приведены в табл. 21.2 [8].

Спектроскопический фактор расщепления g ионов в состоянии ${}^5T_2(3d^6)$ в отсутствие замораживания орбитального момента должен был бы определяться выражением (21.104) с $\tilde{f} = 1$, $S = 2$ и $\alpha = -1$, из которого получаем $g_{\tilde{f}} = g_l = 1,5g_s + +0,5g_L$, где g_L — истинное орбитальное гироманнитное отношение, возможно слегка уменьшенное за счет ковалентности. Таким образом, следовало бы ожидать значения $g_l \approx 3,5$. Приве-

Таблица 21.2

Ион		g
${}^5T_2 (3d^6)$	$\text{Fe}^{2+} : \text{MgO}$	3,428
	$\text{Fe}^{2+} : \text{CaO}$	3,30
	$\text{Mn}^{+} : \text{Si}$	3,01
	$\text{Cr}^0 : \text{Si}$	2,97
${}^4T_1 (3d^7)$	$\text{Co}^{2+} : \text{MgO}$	4,278
	$\text{Fe}^{+} : \text{MgO}$	4,15
	$\text{Mn}^0 : \text{Si}$	3,362
	$\text{Fe}^{+} : \text{Si}$	3,524

денные в табл. 21.2 значения g -фактора для Mn^{+} и Cr^0 свидетельствуют о том, что происходит значительное уменьшение орбитального момента. С другой стороны, в системе $\text{Fe}^{2+} : \text{MgO}$ имеет место только слабое (порядка 0,8) замораживание орбитального момента, которое может быть обусловлено ковалентностью. Возможно, что это отсутствие ян-теллеровского замораживания является результатом стабилизирующего влияния спин-орбитального взаимодействия, рассмотренного в § 9 этой главы. Экспериментальное значение $g = 3,30$ в $\text{Fe}^{2+} : \text{CaO}$ означает, что орбитальный момент уменьшается в 0,60 раз. Причиной такого уменьшения может быть либо более сильное ян-теллеровское взаимодействие, либо бóльшая, чем в $\text{Fe}^{2+} : \text{MgO}$, ковалентность. Второе маловероятно, так как измерения изомерного сдвига в мессбауэровских спектрах этих соединений свидетельствуют о менее ковалентном характере связи иона Fe^{2+} в CaO по сравнению с MgO [27].

Для ионов в состоянии ${}^4T_1(3d^7)$ из уравнения (21.104) с $S = 3/2$, $\tilde{J} = 1/2$, $\alpha = -3/2$ без учета замораживания орбитального момента получаем $g_{1/2} = (5/3)g_s + g_L \approx 13/3 \approx 4,33$. Сравнение этой величины с экспериментальными данными показывает, что в $\text{Mn}^0 : \text{Si}$ замораживающий множитель при орбитальном моменте почти обращается в нуль и равен 0,2 в $\text{Fe}^{+} : \text{Si}$. По-видимому, в этих соединениях спин-орбитальное взаимодействие меньше ян-теллеровского взаимодействия, и потому оно не в состоянии стабилизировать состояния примесных ионов. Противоположный случай должен, очевидно, иметь место для иона Co^{2+} в MgO (и в меньшей степени для иона Fe^{+} в MgO), когда g -фактор почти точно равен величине, вычисленной в теории кристаллического поля.

Обсуждение спектра Ti^{3+} в Al_2O_3 , необычный характер которого недавно был объяснен как результат эффекта Яна — Теллера, читатель может найти в статье Хема [3] (см. также т. 1, конец гл. 7, § 8).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jahn H. A., Teller E.*, Proc. Roy. Soc., **A161**, 220 (1937).
2. *van Vleck J. H.*, Journ. Chem. Phys., **7**, 72 (1939).
3. *Ham F. S.*, Jahn-Teller Effects in Electron Paramagnetic Resonance Spectra, Electron Paramagnetic Resonance, New York, 1969.
4. *Abraham A., Pryce M. H. L.*, Proc. Phys. Soc., **A63**, 409 (1950).
5. *Берсукер И. Б.*, ЖЭТФ, **43**, 1315 (1962).
6. *Берсукер И. Б.*, ЖЭТФ, **44**, 1239 (1963).
7. *O'Brien M. C. M.*, Proc. Roy. Soc., **A281**, 323 (1964).
8. *Ham F. S.*, Phys. Rev., **A138**, 1727 (1965).
9. *Ham F. S.*, Phys. Rev., **166**, 307 (1968).
10. *Coffman R. E.*, Phys. Lett., **19**, 475 (1965).
11. *Höchli U. T.*, Phys. Rev., **162**, 262 (1957).
12. *Born M., Oppenheimer R.*, Ann. Phys., **84**, 457 (1927).
13. *Feynman R. P.*, Phys. Rev., **56**, 340 (1939).
14. *Opik U., Pryce M. H. L.*, Proc. Roy. Soc., **A238**, 425 (1957).
15. *Child M. S., Longuet-Higgins H. C.*, Phil. Trans. Roy. Soc., **A254**, 259 (1962).
16. *Sturge M. D.*, Solid State Phys., **20**, 91 (1967).
17. *Pirc R., Zeks B., Gosar P.*, Phys. Chem. Sol., **27**, 1219 (1966).
18. *Williams F. I. B., Крупка D. С., Breen D. P.*, Phys. Rev., **179**, 255 (1969).
19. *Coffman R. E.*, Phys. Lett., **21**, 381 (1966).
20. *Coffman R. E.*, Journ. Chem. Phys., **48**, 609 (1968).
21. *Höchli U. T., Estle T. L.*, Phys. Rev. Lett., **18**, 128 (1967).
22. *van Vleck J. H.*, Physica, **26**, 544 (1960).
23. *Caner M., Englman R.*, Journ. Chem. Phys., **44**, 4054 (1966).
24. *Moffitt W., Thorson W.*, Phys. Rev., **108**, 1251 (1957).
25. *Зарунов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г.*, ФТТ, **9**, 209 (1967).
26. *Höchli U. T.*, Bull. Am. Phys. Soc., **11**, 203 (1966).
27. *Chappert J., Frankel R. B., Blum N. A.*, Phys. Lett., **25A**, 149 (1967).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ТЕПЛОВЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ ВЕЩЕСТВ

Хотя мы и не рассматривали в настоящей книге термодинамических характеристик (тепловых и магнитных) парамагнитных веществ, соотношения, связывающие эти величины с параметрами спинового гамильтониана, возможно, окажутся полезными читателю. Прежде всего мы приведем основные уравнения статистической механики и термодинамики, позволяющие вычислять энтропию и намагниченность в общем случае, а затем получим ряд полезных формул, справедливых при высоких температурах.

Магнитные и тепловые характеристики системы с набором энергетических уровней W_i определяются из статистической суммы

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right) \quad (\text{A.1})$$

и свободной энергии

$$F = U - TS - HM, \quad (\text{A.2})$$

связанной со статистической суммой соотношением

$$F = -NkT \ln Z = -RT \ln Z, \quad (\text{A.3})$$

записанным в предположении, что мы имеем дело с одним грамм-молем вещества. Из второго начала термодинамики

$$T dS = dQ = dU - H dM \quad (\text{A.4})$$

получаем

$$dF = -S dT - M dH, \quad (\text{A.5})$$

откуда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H = -S \quad (\text{A.6})$$

и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = -M. \quad (\text{A.7})$$

Таким образом, энтропия и намагниченность связаны со статистической суммой уравнениями

$$S = R \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \quad (\text{A.8})$$

и

$$M = RT \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z), \quad (\text{A.9})$$

которое, конечно, удовлетворяет термодинамическому равенству

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \quad (\text{A.10})$$

представляющему собой следствие того, что dF есть полный дифференциал.

Если уровни энергии W_i известны, то термодинамические и магнитные характеристики системы можно вычислить по приведенным формулам. В частности, мы можем определить характер зависимости внутренней энергии U от магнитного поля H , записав в соответствии со вторым началом термодинамики (A.4) и равенством (A.10)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T + H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H + H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T. \quad (\text{A.11})$$

Уровни энергии идеального парамагнетика, определяемого как вещество, энергия которого во внешнем магнитном поле равна

$$W = -\mu \cdot \mathbf{H} = g\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}), \quad (\text{A.12})$$

изменяются прямо пропорционально H , и соответствующая статистическая сумма и, следовательно, энтропия и намагниченность являются функциями только отношения H/T . Запишем намагниченность в виде $M = f(H/T)$, тогда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T = T \left(-\frac{Hf'}{T^2}\right) + H \left(\frac{f'}{T}\right) = 0, \quad (\text{A.13})$$

т. е. внутренняя энергия U идеального парамагнетика является функцией только температуры T и не зависит от H . Очевидно, последнее утверждение справедливо и в отношении теплоемкости при постоянной намагниченности $C_M = (\partial U / \partial T)_M$. Часто

требуется знать теплоемкость при постоянном поле

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H, \quad (\text{A.14})$$

которая связана с C_M в соответствии с (A.4) соотношением

$$C_H = C_M - H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (\text{A.15})$$

При высоких температурах идеальный парамагнетик подчиняется закону Кюри

$$\frac{M}{H} = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3kT}; \quad (\text{A.16})$$

используя (A.16), получаем

$$C_H = C_M + \frac{Rg^2\beta^2 S(S+1)H^2}{3(kT)^2}. \quad (\text{A.17})$$

Мы увидим ниже, что в высокотемпературном приближении подобное соотношение имеет место и для «неидеальных» (в соответствии с нашим определением) парамагнетиков.

Высокотемпературное приближение

При рассмотрении характеристик парамагнетика в области температур, в которой разности уровней энергии W_i малы по сравнению с kT , можно использовать разложения в ряды по обратным степеням T . Разлагая экспоненты в статистической сумме Z , получаем

$$\frac{Z}{m} = 1 - \frac{\langle W \rangle}{kT} + \frac{\langle W^2 \rangle}{2(kT)^2} - \dots = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} b_p T^{-p}, \quad (\text{A.18})$$

где m — полное число уровней W_i , коэффициенты b_p равны

$$b_p = \frac{(-1)^p \langle (W/k)^p \rangle}{p!}, \quad (\text{A.19})$$

и $\langle (W/k)^p \rangle$ — среднее значение p -й степени энергии, измеряемой в градусах Кельвина. Разложение в ряд $\ln Z$ имеет вид

$$\ln Z = \ln m - \sum_{n=1}^{\infty} a_n T^{-n}, \quad (\text{A.20})$$

где

$$a_n = b_n - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{n-1} b_{n-p} b_p + \frac{1}{3} \sum_{p=1}^{n-2} \sum_{q=1}^{n-2} b_{n-p-q} b_p b_q + \dots \quad (\text{A.21})$$

Используя далее термодинамические соотношения, получаем

$$\frac{S}{R} = \ln m - \sum_{n=2}^{\infty} (n-1) a_n T^{-n}, \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{C}{R} = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n T^{-n}, \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{M}{R} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\partial a_n}{\partial H} \right)_T T^{-(n-1)}. \quad (\text{A.24})$$

Приведенные формулы можно существенно упростить, если начало отсчета энергии выбрать так, чтобы среднее значение энергии равнялось нулю ($\langle W \rangle = 0$); в этом случае главные члены разложения для C и M принимают вид

$$\frac{C}{R} = \left\langle \left(\frac{W}{k} \right)^2 \right\rangle T^{-2} - \left\langle \left(\frac{W}{k} \right)^3 \right\rangle T^{-3} + \dots, \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{M}{N} = \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial \langle W^2 \rangle}{\partial H} \right)_T - \frac{1}{6(kT)^2} \left(\frac{\partial \langle W^3 \rangle}{\partial H} \right)_T + \dots \quad (\text{A.26})$$

В этих выражениях C — теплоемкость при постоянном поле S_H , так как при оценке средних значений W^n поле H предполагается постоянным.

Система невзаимодействующих ионов

Теперь мы выразим восприимчивость и теплоемкость через параметры спинового гамильтониана системы невзаимодействующих ионов. Под последними мы подразумеваем не взаимодействующие друг с другом парамагнитные ионы, находящиеся в полях лигандов, т. е. пренебрегаем спин-спиновым взаимодействием. Влияние поля лигандов на магнитные свойства иона и сверхтонкую структуру описывается спиновым гамильтонианом

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + \\ & + D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z + \\ & + P_x I_x^2 + P_y I_y^2 + P_z I_z^2 - g_n \beta_n (\mathbf{H} \cdot \mathbf{I}). \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Это выражение не представляет наиболее общей формы спинового гамильтониана, но именно оно встречается в большинстве интересных нас случаев. Здесь предполагается, что главные оси различных «тензорных» взаимодействий одинаковы и совпадают с осями x , y , z . Электронные мультипольные члены выше второго порядка и все «псевдоядерные» зеемановские взаимодействия опущены. Для выполнения условия $\langle W \rangle = 0$ потребуем,

чтобы

$$D_x + D_y + D_z = 0, \quad P_x + P_y + P_z = 0. \quad (\text{A.28})$$

Остальные слагаемые удовлетворяют равенству $\langle W \rangle = 0$, так как положительные и отрицательные компоненты векторов \mathbf{S} и \mathbf{I} встречаются в равной степени часто.

Преимущество использования высокотемпературных разложений (A.25) и (A.26) состоит в том, что при этом отпадает необходимость вычислять уровни энергии ввиду возможности использовать теорему об инвариантности следа матрицы. В частности, при нахождении величины $\langle W^2 \rangle$ мы возводим в квадрат гамильтониан и отбираем слагаемые с отличными от нуля диагональными матричными элементами; при суммировании по всем возможным состояниям большинство сумм обращается в нуль, так как положительные и отрицательные величины встре-

чаются с равной вероятностью. Например, $\sum_{-S}^S S_z = 0$. Подобный способ расчета оказывается очень удобным при определении средних значений низших степеней энергии ($\langle W^2 \rangle$, $\langle W^3 \rangle$). Кроме того, при вычислении восприимчивости можно, очевидно, пренебречь всеми слагаемыми, которые не включают H .

Пренебрежем сначала сверхтонким взаимодействием. Направляющие косинусы магнитного поля \mathbf{H} по отношению к осям x , y , z обозначим l , m , n . Первое слагаемое в восприимчивости включает величину $\langle W^2 \rangle$, которая оказывается равной

$$\langle W^2 \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) \beta^2 H^2 (l^2 g_x^2 + m^2 g_y^2 + n^2 g_z^2) + \quad (\text{A.29})$$

$$+ \frac{1}{30} (D_x^2 + D_y^2 + D_z^2) S(S+1)(2S-1)(2S+3). \quad (\text{A.30})$$

Таким образом, записав

$$g^2 = l^2 g_x^2 + m^2 g_y^2 + n^2 g_z^2, \quad (\text{A.31})$$

находим, что первое слагаемое в восприимчивости

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Ng^2 S(S+1) \beta^2}{3kT} \quad (\text{A.32})$$

точно соответствует обычной записи закона Кюри. Дополнительные слагаемые с D в $\langle W^2 \rangle$ в этом приближении не дают вклада в χ , так как они не зависят от H . По той же причине в сверхтонком взаимодействии следует учесть только ядерную зеемановскую энергию, так что оно обуславливает лишь добавление к члену с T^{-1} в восприимчивости дополнительной величины

$$\chi_n = \frac{Ng_n^2 \beta_n^2 I(I+1)}{3kT}, \quad (\text{A.33})$$

которой почти всегда можно пренебречь по сравнению с (А.32), так как она меньше примерно в $(\beta/\beta_n) \approx 10^6$ раз.

Продолжая расчет с целью определения слагаемого с T^{-2} в восприимчивости, получаем единственное выражение

$$-\frac{N\beta^2}{30(kT)^2}(l^2g_x^2D_x + m^2g_y^2D_y + n^2g_z^2D_z)S(S+1)(2S-1)(2S+3), \quad (\text{А.34})$$

не считая подобного слагаемого порядка $P\beta_n^2$, которым в большинстве случаев можно пренебречь. Таким образом, сверхтонкое взаимодействие практически не влияет на величину двух первых слагаемых с T^{-1} и T^{-2} в восприимчивости.

Так как $D_x + D_y + D_z = 0$, приведенное в (А.34) слагаемое с T^{-2} меняет знак при изменении направления поля. Это приводит к тому, что в случае изотропного g -фактора, т. е. если $g_x = g_y = g_z$, восприимчивость порошкообразного образца не будет содержать членов с T^{-2} , так как среднее значение $(l^2g_x^2D_x + m^2g_y^2D_y + n^2g_z^2D_z)$ становится равным

$$\frac{1}{3}g^2(D_x + D_y + D_z) = 0.$$

При записи формулы для теплоемкости мы ограничимся в соответствующем разложении по обратным степеням температуры первым отличным от нуля членом (пропорциональным T^{-2}), который в случае гамильтониана вида (А.27) равен

$$C = \frac{R}{(kT)^2} \left\{ \frac{1}{3}g^2\beta^2H^2S(S+1) + \right. \quad (\text{А.35})$$

$$+ \frac{1}{30}(D_x^2 + D_y^2 + D_z^2)S(S+1)(2S-1)(2S+3) + \quad (\text{А.36})$$

$$+ \frac{1}{9}(A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)S(S+1)I(I+1) + \quad (\text{А.37})$$

$$+ \frac{1}{30}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)I(I+1)(2I-1)(2I+3) + \quad (\text{А.38})$$

$$+ \left. \frac{1}{3}g_n^2\beta_n^2H^2I(I+1) \right\}. \quad (\text{А.39})$$

Приведенное выражение характеризует теплоемкость при постоянном поле C_H ; теплоемкость, измеряемую при постоянной намагниченности C_M , можно найти с помощью уравнения (А.15). Используя соотношения (А.32) и (А.33), получаем

$$-H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \frac{RH^2}{3(kT)^2} \{g^2\beta^2S(S+1) + g_n^2\beta_n^2I(I+1)\}, \quad (\text{А.40})$$

что точно совпадает с первым и последним слагаемыми (А.35) и (А.39). Отсюда следует, что величина C_M точно равна сумме трех остальных слагаемых (А.36) — (А.38). Таким образом, в рас-

смотренном приближении вещество ведет себя как «идеальный» парамагнетик, поскольку в соответствии с (А.32) и (А.33) M является функцией только от H/T , а внутренняя энергия U и ее производная $C_M = (\partial U/\partial T)_M$ не зависят от H , т. е. выполняется условие (А.13). При учете членов более высокого порядка в разложении теплоемкости по степеням T^{-1} (пропорциональных T^{-3} и т. п.) это утверждение становится несправедливым, так как в соответствии с (А.34) намагниченность не является в этом случае функцией только (H/T) .

Влияние спин-спинового взаимодействия

Предположим, что гамильтониан спин-спинового взаимодействия имеет вид $(\mathbf{S}_i \cdot \mathcal{F}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j)$ и главные оси тензора \mathcal{F}_{ij} совпадают с осями g -тензора. Если внешнее поле направлено вдоль оси z (т. е. вдоль одной из главных осей), гамильтониан системы взаимодействующих спинов подобен выражению (9.46):

$$\mathcal{H} = g_z \beta H_z \sum_i S_{iz} + \sum_{i>j} (\mathbf{S}_i \cdot \mathcal{F}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j). \quad (\text{А.41})$$

Чтобы выяснить, какое влияние оказывает спин-спиновое взаимодействие на восприимчивость, необходимо вычислить соответствующие вклады в $\langle W^2 \rangle$ и $\langle W^3 \rangle$, пропорциональные H^2 . Используя (А.41), находим

$$\langle W^2 \rangle = \frac{1}{3} g_z^2 \beta^2 H_z^2 S(S+1) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{3} S(S+1) \right)^2 \sum_{i>j} (\mathcal{F}_{xx}^2 + \mathcal{F}_{yy}^2 + \mathcal{F}_{zz}^2)_{ij}. \quad (\text{А.42})$$

Здесь первое слагаемое совпадает с выражением, приведенным в (А.29), если поле H направить вдоль оси z ; второе слагаемое не содержит H , так что спин-спиновое взаимодействие не меняет вида главного члена в восприимчивости, пропорционального T^{-1} . Содержащееся в $\langle W^3 \rangle$ выражение, пропорциональное H^2 , обуславливает добавку к восприимчивости в магнитном поле вдоль оси z вида

$$- \frac{H g_z^2 \beta^2 S^2 (S+1)^2}{9 (kT)^2} \sum_{i>j} (\mathcal{F}_{zz})_{ij}; \quad (\text{А.43})$$

аналогичные пропорциональные T^{-2} вклады в восприимчивость, отвечающую направлению поля вдоль осей x или y , находятся простой заменой индексов. По поводу полученного результата следует сделать следующие замечания.

а) Ограничение в разложении по степеням T^{-1} членами второго порядка приводит к результату, отвечающему приближению молекулярного поля. Если записать намагниченность в виде

$$M = \frac{c}{T} (H + \lambda M),$$

то получим

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{c}{T(1 - (\lambda c/T))} = \frac{c}{T} + \frac{\lambda c^2}{T^2} + \dots, \quad (\text{A.44})$$

г.е. пропорциональное T^{-2} слагаемое в восприимчивости системы в магнитном поле, параллельном оси z , равно

$$\frac{\lambda c^2}{T^2} = \lambda \left\{ \frac{Ng_z^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT} \right\}^2. \quad (\text{A.45})$$

В приближении молекулярного поля выражение $\sum_{j>i} (\mathcal{F}_{zz})_{ij} S_{iz} S_{jz}$ заменяется на

$$S_{iz} \langle S_{jz} \rangle \sum_{j>i} (\mathcal{F}_{zz})_{ij} = S_{iz} \left(-\frac{M_z}{Ng_z \beta} \right) \sum_{j>i} (\mathcal{F}_{zz})_{ij},$$

что эквивалентно $g_z \beta S_{iz} (\lambda M_z)$. Таким образом,

$$\lambda = -\frac{1}{Ng_z^2 \beta^2} \sum_{j>i} (\mathcal{F}_{zz})_{ij}$$

или

$$\frac{\lambda c^2}{T^2} = \frac{Ng_z^2 \beta^2 S^2 (S+1)^2}{9(kT)^2} \sum_{j>i} (\mathcal{F}_{zz})_{ij},$$

что в точности совпадает с полученным нами выше выражением (A.43).

б) Сумма $\sum_{j>i} (\mathcal{F}_{zz})_{ij}$ не обязательно сходится; в случае дипольного взаимодействия имеет значение форма образца, определяющая «размагничивающее поле».

в) В случае изотропного g -фактора в восприимчивость порошка дает вклад только изотропная часть спин-спинового взаимодействия, так как [ср. с (9.46) — (9.48)]

$$\frac{1}{3} (\mathcal{F}_{xx} + \mathcal{F}_{yy} + \mathcal{F}_{zz})_{ij} = \mathcal{F}_{ij} + \frac{1}{3} (\mathcal{F}'_{xx} + \mathcal{F}'_{yy} + \mathcal{F}'_{zz})_{ij} = \mathcal{F}_{ij}.$$

г) В использованном приближении вклад в восприимчивость от спин-спиновых взаимодействий подобен по форме вкладу электронного квадрупольного взаимодействия $D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2$, равному в соответствии с (A.34)

$$-\frac{Ng_z^2 \beta^2}{30(kT)^2} D_z S(S+1)(2S-1)(2S+3)$$

при направлении поля вдоль оси z . Оба выражения складываются, так что при $S \geq 1$ пропорциональное T^{-2} слагаемое в восприимчивости нельзя использовать для однозначного определения каждого вклада, за исключением особых случаев, например, когда D обращается в нуль в кубической решетке, или

при изотропном g -факторе, когда восприимчивость порошка зависит только от постоянной \mathcal{F}_{ij} изотропного спин-спинового взаимодействия.

Пропорциональный T^{-2} вклад в теплоемкость получаем непосредственно из $\langle W^2 \rangle$; дополнительное слагаемое равно

$$C = \frac{R}{T^2} \cdot \frac{1}{2} \left\{ \frac{S(S+1)}{3k} \right\}^2 \sum_{i>1} (\mathcal{F}_{xx}^2 + \mathcal{F}_{yy}^2 + \mathcal{F}_{zz}^2)_{ij}; \quad (\text{A.46})$$

его следует прибавить к (A.35) — (A.39). Вклады от изотропного и анизотропного обменных взаимодействий можно разделить, так как

$$\mathcal{F}_{xx}^2 + \mathcal{F}_{yy}^2 + \mathcal{F}_{zz}^2 = 3\mathcal{F}^2 + (\mathcal{F}'_{xx}{}^2 + \mathcal{F}'_{yy}{}^2 + \mathcal{F}'_{zz}{}^2),$$

но нельзя разделить вклады от анизотропного обменного и дипольного взаимодействий, ибо они имеют одинаковый вид.

Вклад в теплоемкость от спин-спиновых взаимодействий можно выразить через среднеквадратичное внутреннее поле $\langle H_i^2 \rangle$, записав его в виде, подобном выражению (A.35):

$$C = \frac{R}{(kT)^2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} g^2 \beta^2 \langle H_i^2 \rangle S(S+1).$$

Очевидно,

$$g^2 \beta^2 \langle H_i^2 \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) \sum_{i>1} \{\mathcal{F}_{xx}^2 + \mathcal{F}_{yy}^2 + \mathcal{F}_{zz}^2\}_{ij}, \quad (\text{A.47})$$

и, подставив постоянную Кюри $c = Ng^2 \beta^2 S(S+1)/3k$, получаем

$$C_H = \frac{c}{T^2} \left(H^2 + \frac{1}{2} \langle H_i^2 \rangle \right). \quad (\text{A.48})$$

Появление множителя $1/2$ во втором слагаемом в (A.42) и в теплоемкости обусловлено тем, что спин-спиновое взаимодействие отвечает внутренней энергии системы, которая при суммировании не должна учитываться дважды.

Более подробные вычисления и дополнительные формулы можно найти в работе ван Флека [1], уточненной в работах [2] и [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *van Vleck J. H.*, Journ. Chem. Phys., **5**, 320 (1937).
2. *Joseph R. I., van Vleck J. H.*, Journ. Chem. Phys., **32**, 1573 (1960).
3. *Daniels J. M.*, Proc. Phys. Soc., **A66**, 673 (1953).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ТАБЛИЦЫ

Таблица 1

Характеры неприводимых представлений кубической группы O

Представления	Классы				
	E	(3) C_2	(6) C_4	(6) C'_2	(8) C_3
A_1, Γ_1	1	1	1	1	1
A_2, Γ_2	1	1	-1	-1	1
E, Γ_3	2	2	0	0	-1
T_1, Γ_4	3	-1	1	-1	0
T_2, Γ_5	3	-1	-1	1	0

Таблица 2

Разложение на неприводимые части прямых произведений $\Gamma_i \times \Gamma_j$ неприводимых представлений кубической группы O

Индексы S и A в разложениях диагональных произведений $\Gamma_i \times \Gamma_i$ обозначают представления, относящиеся к симметричному и антисимметричному представлениям

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_1	Γ_1^S	Γ_2	Γ_3	Γ_5
Γ_2	Γ_2	Γ_1^S	Γ_3	Γ_4
Γ_3	Γ_3	Γ_3	$\Gamma_1^S + \Gamma_2^A + \Gamma_3^S$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$
Γ_4	Γ_4	Γ_5	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1^S + \Gamma_3^S + \Gamma_4^A + \Gamma_5^S$
Γ_5	Γ_5	Γ_4	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
			$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1^S + \Gamma_3^S + \Gamma_4^A + \Gamma_5^S$

Таблица 3

Разложение представлений D^J по неприводимым представлениям кубической группы O при целых значениях J от 0 до 10

J	Неприводимые представления	J	Неприводимые представления
0	Γ_1	6	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
1	Γ_4	7	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$
2	$\Gamma_3 + \Gamma_5$	8	$\Gamma_1 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$
3	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	9	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + 3\Gamma_4 + 2\Gamma_5$
4	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	10	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 3\Gamma_5$
5	$\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$		

Таблица 4

Линейные комбинации состояний $|J, M_J\rangle$, преобразующиеся по неприводимым представлениям кубической группы при $J=1, 2, 3, 4$

Константа α является коэффициентом пропорциональности между J и фиктивным моментом \tilde{I} : $J = \alpha \tilde{I}$

$$\begin{array}{l}
 J=1 \\
 \alpha=1 \\
 \Gamma_4 \\
 \left. \begin{array}{l} |\tilde{1}\rangle = |1\rangle \\ |\tilde{0}\rangle = |0\rangle \\ |-\tilde{1}\rangle = |-1\rangle \end{array} \right\} \\
 \\
 J=2 \\
 \alpha=-1 \\
 \Gamma_5 \\
 \left. \begin{array}{l} |\tilde{1}\rangle = |-1\rangle \\ |\tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle - |-2\rangle\} \\ |-\tilde{1}\rangle = -|+1\rangle \end{array} \right\} \\
 \\
 \Gamma_3 \\
 \left. \begin{array}{l} \theta = |0\rangle \\ \varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle + |-2\rangle\} \end{array} \right\} \\
 \\
 J=3 \\
 \alpha=-\frac{3}{2} \\
 \Gamma_2 \\
 \left. \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle - |-2\rangle\} \\ |\tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{5}{8}}| -3\rangle + \sqrt{\frac{3}{8}}|1\rangle \\ |\tilde{0}\rangle = -|0\rangle \\ |-\tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{5}{8}}|3\rangle + \sqrt{\frac{3}{8}}| -1\rangle \end{array} \right\} \\
 \\
 \Gamma_4 \\
 \left. \begin{array}{l} |\tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{5}{8}}| -1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}}|3\rangle \\ |\tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle + |-2\rangle\} \\ |-\tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{5}{8}}|1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}}| -3\rangle \end{array} \right\} \\
 \\
 \Gamma_5 \\
 \alpha=+\frac{1}{2} \\
 \left. \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle + |-2\rangle\} \\ |-\tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{5}{8}}|1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}}| -3\rangle \end{array} \right\}
 \end{array}$$

$$J=4 \left[\begin{array}{l} \Gamma_1 \left\{ \frac{1}{\sqrt{24}} \{ \sqrt{14} |0\rangle + \sqrt{5} |4\rangle + \sqrt{5} |-4\rangle \} \right. \\ \Gamma_3 \left\{ \begin{array}{l} \theta = \frac{1}{\sqrt{24}} \{ -\sqrt{10} |0\rangle + \sqrt{7} |4\rangle + \sqrt{7} |-4\rangle \} \\ \varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |2\rangle + |-2\rangle \} \end{array} \right. \\ \Gamma_4 \left\{ \begin{array}{l} |\tilde{1}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{8}} \{ |-3\rangle + \sqrt{7} |1\rangle \} \\ |\tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |4\rangle - |-4\rangle \} \\ |-\tilde{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \{ |3\rangle + \sqrt{7} |-1\rangle \} \end{array} \right. \\ \Gamma_5 \left\{ \begin{array}{l} |\tilde{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \{ \sqrt{7} |3\rangle - |-1\rangle \} \\ |\tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |2\rangle - |-2\rangle \} \\ |-\tilde{1}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{8}} \{ \sqrt{7} |-3\rangle - |1\rangle \} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Таблица 5

Базисные состояния представлений Γ_4 и Γ_5 кубической группы при разложении представлений D^2 и D^3

В качестве оси квантования взята ось третьего порядка. Эти состояния отличаются от указанных на фиг. 7.4 и 7.6 (т. 1): они пропорциональны собственным состояниям спинового гамильтониана $O_4^2 - 20\sqrt{2} O_4^3$, а не $O_4^2 + 20\sqrt{2} O_4^3$. Обе формы записи справедливы, поскольку они переходят друг в друга при повороте вокруг оси z на угол π , однако следует быть внимательным при выборе правильных состояний для каждого из спиновых гамильтонианов

$$J=2 \left[\begin{array}{l} \Gamma_5 \left\{ \begin{array}{l} |\tilde{1}\rangle_r = -\frac{1}{\sqrt{3}} \{ \sqrt{2} |-2\rangle + |1\rangle \} \\ |\tilde{0}\rangle_r = |0\rangle \\ |-\tilde{1}\rangle_r = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \sqrt{2} |2\rangle - |-1\rangle \} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$J=3 \left[\begin{array}{l} \Gamma_4 \\ \alpha = -\frac{3}{2} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} |\tilde{1}\rangle_T = \frac{1}{\sqrt{6}} \{-\sqrt{5}| -2\rangle + |1\rangle\} \\ |\tilde{0}\rangle_T = -\frac{2}{3}|0\rangle - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{5}{2}}\{|3\rangle - |-3\rangle\} \\ |-\tilde{1}\rangle_T = \frac{1}{\sqrt{6}}\{\sqrt{5}|2\rangle + |-1\rangle\} \end{array} \right. \right. \\ \\ \left. \begin{array}{l} \Gamma_5 \\ \alpha = +\frac{1}{2} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} |\tilde{1}\rangle_T = \frac{1}{\sqrt{6}}\{|-2\rangle + \sqrt{5}|1\rangle\} \\ |\tilde{0}\rangle_T = \frac{|3\rangle + |-3\rangle}{\sqrt{2}} \\ |-\tilde{1}\rangle_T = \frac{1}{\sqrt{6}}\{|2\rangle - \sqrt{5}|-1\rangle\} \end{array} \right. \right.
 \end{array}$$

Таблица 6

Характеры дополнительных представлений двойной кубической группы O^+

Характеры представлений $\Gamma_1, \dots, \Gamma_7$ такие же, как и приведенные в табл. 1

Представления	Классы							
	E	R	C_2	C_2'	C_3	RC_3	C_4	RC_4
Γ_6, E'	2	-2	0	0	1	-1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
Γ_7, E''	2	-2	0	0	1	-1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
Γ_8, U'	4	-4	0	0	-1	1	0	0

Таблица 7

Разложение представлений D^J по неприводимым представлениям двойной кубической группы O^+ при полуцелых значениях J от $\frac{1}{2}$ до $\frac{15}{2}$

J		J	
$\frac{1}{2}$	Γ_6	$\frac{9}{2}$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$
$\frac{3}{2}$	Γ_8	$\frac{11}{2}$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
$\frac{5}{2}$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\frac{13}{2}$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_7 + 2\Gamma_8$
$\frac{7}{2}$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$	$\frac{15}{2}$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 3\Gamma_8$

Таблица 8

Разложение на неприводимые части прямых произведений неприводимых представлений двойной кубической группы O^+

Индексы S и A относятся к симметричному и антисимметричному произведениям

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_1	Γ_1^S	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_2	Γ_2	Γ_3	Γ_5	Γ_4	Γ_7	Γ_6	Γ_8
Γ_3	Γ_3	$\Gamma_1^S + \Gamma_2^A + \Gamma_3^S$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	Γ_8	Γ_8	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
Γ_4	Γ_4	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1^S + \Gamma_3^S + \Gamma_4^A + \Gamma_5^S$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
Γ_5	Γ_5	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1^S + \Gamma_3^S + \Gamma_4^A + \Gamma_5^S$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
Γ_6	Γ_6	Γ_8	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_1^A + \Gamma_4^S$	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
Γ_7	Γ_7	Γ_8	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_1^A + \Gamma_4^S$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
Γ_8	Γ_8	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1^A + \Gamma_2^S + \Gamma_3^A + 2\Gamma_4^S + 2\Gamma_5^S + \Gamma_5^A$

Таблица 9

Волновые функции нулевого приближения или состояния, которые преобразуются по неприводимым представлениям двойной кубической группы O^+ и являются линейными комбинациями состояний $|J, M_J\rangle$ при полуцелых значениях J , встречающихся в качестве квантовых чисел основных состояний парамагнитных ионов

$$\begin{array}{l}
 J = \frac{1}{2} \quad \Gamma_6 \quad \left| \pm \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\
 \\
 J = \frac{3}{2} \quad \Gamma_8 \quad \left[\begin{array}{l} \left| \pm \frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle = \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle \\ \left| \pm \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{array} \right. \\
 \\
 J = \frac{5}{2} \quad \left[\begin{array}{l} \Gamma_7 \quad \left[\begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \left| \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \right\} \\ \beta = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \left| -\frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \right\} \end{array} \right] \\ \Gamma_8 \quad \left[\begin{array}{l} \left| \frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \left| \frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{5} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle \right\} \\ \left| \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| -\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = - \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| -\frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{5} \left| \frac{5}{2} \right\rangle \right\} \end{array} \right] \end{array} \right. \\
 \\
 J = \frac{7}{2} \quad \left[\begin{array}{l} \Gamma_6 \quad \left[\begin{array}{l} \left| \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \left\{ \sqrt{7} \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{5} \left| -\frac{7}{2} \right\rangle \right\} \\ \left| -\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = -\frac{1}{\sqrt{12}} \left\{ \sqrt{7} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{5} \left| \frac{7}{2} \right\rangle \right\} \end{array} \right] \\ \Gamma_7 \quad \left[\begin{array}{l} \alpha = \sqrt{\frac{3}{4}} \left| \frac{5}{2} \right\rangle - \frac{1}{2} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \\ \beta = -\sqrt{\frac{3}{4}} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \end{array} \right] \\ \Gamma_8 \quad \left[\begin{array}{l} \left| \frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\{ \left| -\frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{3} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \right\} \\ \left| \frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \left\{ \sqrt{7} \left| -\frac{7}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \right\} \\ \left| -\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \left\{ \sqrt{7} \left| \frac{7}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right\} \\ \left| -\frac{\tilde{3}}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\{ \left| \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{3} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \right\} \end{array} \right] \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 J = \frac{9}{2} \quad \Gamma_6 \quad & \left[\begin{aligned} \left| \tilde{\Gamma}_1 \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{24}} \left\{ 3 \left| \frac{9}{2} \right\rangle + \sqrt{14} \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{7}{2} \right\rangle \right\} \\ \left| -\tilde{\Gamma}_2 \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{24}} \left\{ 3 \left| -\frac{9}{2} \right\rangle + \sqrt{14} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{7}{2} \right\rangle \right\} \end{aligned} \right] \\
 J = \frac{15}{2} \quad & \left[\begin{aligned} \Gamma_6 \quad & \left[\begin{aligned} \left| \tilde{\Gamma}_1 \right\rangle &= \frac{1}{8} \left\{ \sqrt{\frac{7}{3}} \left| \frac{9}{2} \right\rangle + \sqrt{33} \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{7} \left| -\frac{7}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{65}{3}} \left| -\frac{15}{2} \right\rangle \right\} \\ \left| -\tilde{\Gamma}_2 \right\rangle &= -\frac{1}{8} \left\{ \sqrt{\frac{7}{3}} \left| -\frac{9}{2} \right\rangle + \sqrt{33} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{7} \left| \frac{7}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{65}{3}} \left| \frac{15}{2} \right\rangle \right\} \end{aligned} \right] \\ \Gamma_7 \quad & \left[\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{8\sqrt{3}} \left\{ \sqrt{77} \left| \frac{13}{2} \right\rangle + \sqrt{65} \left| \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{39} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{11} \left| -\frac{11}{2} \right\rangle \right\} \\ \beta &= -\frac{1}{8\sqrt{3}} \left\{ \sqrt{77} \left| -\frac{13}{2} \right\rangle + \sqrt{65} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{39} \left| \frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{11} \left| \frac{11}{2} \right\rangle \right\} \end{aligned} \right] \end{aligned}
 \end{aligned}$$

Таблица 10

Характеры неприводимых представлений Γ_k^t
тетрагональной группы

Представления	E	C_2	$(2)C_4$	$(2)C_2'$	$(2)C_2''$
Γ_1^t	1	1	1	1	1
Γ_2^t	1	1	1	-1	-1
Γ_3^t	1	1	-1	1	-1
Γ_4^t	1	1	-1	-1	1
Γ_5^t	2	-2	0	0	0

Таблица 11

Характеры неприводимых представлений Γ_k^T
тригональной группы

	E	C_3	C_2'
Γ_1^T	1	1	1
Γ_2^T	1	1	-1
Γ_3^T	2	-1	0

Таблица 12

Разложение представлений D^J по неприводимым представлениям Γ_k^T при целых значениях J от 0 до 6

J	D^J	J	D^J
0	Γ_1^T	4	$2\Gamma_1^T + \Gamma_2^T + 3\Gamma_3^T$
1	$\Gamma_2^T + \Gamma_3^T$	5	$\Gamma_1^T + 2\Gamma_2^T + 4\Gamma_3^T$
2	$\Gamma_1^T + 2\Gamma_3^T$	6	$3\Gamma_1^T + 2\Gamma_2^T + 4\Gamma_3^T$
3	$\Gamma_1^T + 2\Gamma_2^T + 2\Gamma_3^T$		

Таблица 13

Характеры дополнительных неприводимых представлений Γ_k^T двойной тригональной группы

	E	R	C_3	RC_3	C_2'	RC_2'
Γ_4^T	1	-1	-1	1	i	$-i$
Γ_5^T	1	-1	-1	1	$-i$	i
Γ_6^T	2	-2	1	-1	0	0

Таблица 14

Разложение представлений D^J по неприводимым представлениям двойной тригональной группы при полуцелых значениях J от $J = \frac{1}{2}$ до $\frac{15}{2}$

Отметим, что при $J \geq \frac{9}{2}$ имеет место соотношение $D^J = D^{J-3} + \Gamma_4^T + \Gamma_5^T + 2\Gamma_6^T$

$J = \frac{1}{2}$	Γ_6^T	$J = \frac{9}{2}$	$2\Gamma_4^T + 2\Gamma_5^T + 3\Gamma_6^T$
$J = \frac{3}{2}$	$\Gamma_4^T + \Gamma_5^T + \Gamma_6^T$	$J = \frac{11}{2}$	$2\Gamma_4^T + 2\Gamma_5^T + 4\Gamma_6^T$
$J = \frac{5}{2}$	$\Gamma_4^T + \Gamma_5^T + 2\Gamma_6^T$	$J = \frac{13}{2}$	$2\Gamma_4^T + 2\Gamma_5^T + 5\Gamma_6^T$
$J = \frac{7}{2}$	$\Gamma_4^T + \Gamma_5^T + 3\Gamma_6^T$	$J = \frac{15}{2}$	$3\Gamma_4^T + 3\Gamma_5^T + 5\Gamma_6^T$

Таблица 15

Некоторые однородные полиномы P_k^q четной степени, часто встречающиеся в теории ЭПР, и соотношения между коэффициентами A_k^q и B_k^q в формулах (16.10) и (16.1)

$P_2^0 = 3z^2 - r^2$	$P_2^2 = x^2 - y^2$
$P_4^0 = 35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4$	$P_4^2 = (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$
$P_4^4 = xz(x^2 - 3y^2)$	$P_4^4 = x^4 - 6x^2y^2 + y^4$
$P_6^0 = 231z^6 - 315r^2z^4 + 105r^4z^2 - 5r^6$	$P_6^2 = (11z^2 - 3r^2)(x^2 - 3y^2)xz$
$P_6^4 = (11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$P_6^6 = x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6$
$A_2^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} B_2^0$	$A_2^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} B_2^2$
$A_4^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{3\sqrt{2}}{16} B_4^0$	$A_4^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{3\sqrt{5}}{4} B_4^2$
$A_4^4 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{3\sqrt{70}}{4} B_4^4$	$A_4^4 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{3\sqrt{35}}{8} B_4^4$
$A_6^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{26}}{32} B_6^0$	$A_6^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{26 \cdot 105}}{16} B_6^2$
$A_6^4 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{3\sqrt{13 \cdot 28}}{32} B_6^4$	$A_6^6 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{13 \cdot 21 \cdot 22}}{32} B_6^6$

Таблица 16

Эквивалентные операторы для полиномов, приведенных в табл. 15

Выражение $\frac{1}{2}(AB + BA)$ сокращенно обозначено символом $\{A, B\}_S$, так что, например, равенство $O_4^3 = \frac{1}{2} \{J_z(J_+^3 + J_-^3)\}_S$ равносильно $O_4^3 = \frac{1}{4} \{J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z\}$.

$k=2$	$\begin{cases} O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1) \\ O_2^2 = \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2) \end{cases}$
$k=4$	$\begin{cases} O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \\ O_4^2 = \frac{1}{2} \{(7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 + J_-^2)\}_S \\ O_4^4 = \frac{1}{2} \{J_z(J_+^3 + J_-^3)\}_S \\ O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \end{cases}$
$k=6$	$\begin{cases} O_6^0 = 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - \\ - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \\ O_6^3 = \frac{1}{2} \{(11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z)(J_+^3 + J_-^3)\}_S \\ O_6^4 = \frac{1}{2} \{(11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4)\}_S \\ O_6^6 = \frac{1}{2}(J_+^6 + J_-^6) \end{cases}$

Таблица 17

Матричные элементы операторов O_k^j из табл. 16

Числа F являются общими множителями всех элементов соответствующей строки. Строки, в которых все матричные элементы равны нулю, опущены. Матричные элементы операторов $O_{\pm 1}^{\pm 1}$, $O_{\pm 4}^{\pm 1}$, $O_{\pm 6}^{\pm 5}$ табулированы Бакмастером ¹⁾

Матричные элементы оператора $O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$

J_2	J	F	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{5}{2}$	$\pm \frac{7}{2}$	$\pm \frac{9}{2}$	$\pm \frac{11}{2}$	$\pm \frac{13}{2}$	$\pm \frac{15}{2}$	
	$\frac{3}{2}$	3	-1	1							
	$\frac{5}{2}$	2	-4	-1	5						
	$\frac{7}{2}$	3	-5	-3	1	7					
	$\frac{9}{2}$	6	-4	-3	-1	2	6				
	$\frac{11}{2}$	1	-35	-29	-17	1	25	55			
	$\frac{13}{2}$	6	-8	-7	-5	-2	2	7	13		
	$\frac{15}{2}$	3	-21	-19	-15	-9	-1	9	21	35	
J_2	J	F	0	± 1	± 2	± 3	± 4	± 5	± 6	± 7	± 8
	1	1	-2	1							
	2	3	-2	-1	2						
	3	3	-4	-3	0	5					
	4	1	-20	-17	-8	7	28				
	5	3	-10	-9	-6	-1	6	15			
	6	3	-14	-13	-10	-5	2	11	22		
	7	1	-56	-53	-44	-29	-8	19	52	91	
	8	3	-24	-23	-20	-15	-8	1	12	25	40

¹⁾ H. A. Bakmaster, Can. Journ. Phys., 40, 1670 (1962).

Матричные элементы оператора $O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$

J_z	J	F	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{5}{2}$	$\pm \frac{7}{2}$	$\pm \frac{9}{2}$	$\pm \frac{11}{2}$	$\pm \frac{13}{2}$	$\pm \frac{15}{2}$
	$\frac{5}{2}$	60	2	-3	1					
	$\frac{7}{2}$	60	9	-3	-13	7				
	$\frac{9}{2}$	84	18	3	-17	-22	18			
	$\frac{11}{2}$	120	28	12	-13	-33	-27	33		
	$\frac{13}{2}$	60	108	63	-13	-92	-132	-77	143	
	$\frac{15}{2}$	60	189	129	23	-101	-201	-221	-91	273

J_z	J	F	0	± 1	± 2	± 3	± 4	± 5	± 6	± 7	± 8
	2	12	6	-4	1						
	3	20	6	1	-7	3					
	4	60	18	9	-11	-21	14				
	5	420	6	4	-1	-6	-6	6			
	6	60	84	64	11	-54	-96	-66	99		
	7	12	756	621	251	-249	-704	-869	-429	1001	
	8	420	36	31	17	-3	-24	-39	-39	-13	52

Матричные элементы оператора

$$O_6^0 = 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$$

J_z	J	F						
J_z	$7 \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{5}{2}$	$\pm \frac{7}{2}$	$\pm \frac{9}{2}$	$\pm \frac{11}{2}$	$\pm \frac{13}{2}$	$\pm \frac{15}{2}$
	1260	-5	9	-5	1			
	$9 \frac{1}{2}$	-8	6	10	-11	3		
	5040	-8	6	10	-11	3		
	$11 \frac{1}{2}$	-20	4	25	11	-31	11	
	7560	-20	4	25	11	-31	11	
J_z	$13 \frac{1}{2}$	-200	-25	185	227	-11	-319	143
	2160	-200	-25	185	227	-11	-319	143
	$15 \frac{1}{2}$	-75	-25	45	87	59	-39	-117
	13860	-75	-25	45	87	59	-39	-117
	J	F						
			0	± 1	± 2	± 3	± 4	± 5
J_z	3	180	-20	15	-6	1		
	4	1260	-20	1	22	-17	4	
	5	2520	-40	-12	36	29	-48	15
	6	7560	-40	-20	22	43	8	22
	7	3780	-200	-125	50	197	176	-55
	8	13860	-120	-85	2	93	128	65

Матричные элементы оператора $O_2^2 = \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$

J	$\langle \pm 1 \mp 1 \rangle$	$\langle \pm 2 0 \rangle$	$\langle \pm 3 \pm 1 \rangle$	$\langle \pm 4 \pm 2 \rangle$	$\langle \pm 5 \pm 3 \rangle$	$\langle \pm 6 \pm 4 \rangle$	$\langle \pm 7 \pm 5 \rangle$	$\langle \pm 8 \pm 6 \rangle$
1	1							
2	3	$\sqrt{6}$						
3	6	$\sqrt{30}$	$\sqrt{15}$					
4	10	$3\sqrt{10}$	$3\sqrt{7}$	$2\sqrt{7}$				
5	15	$\sqrt{210}$	$2\sqrt{42}$	$6\sqrt{3}$	$3\sqrt{5}$			
6	21	$2\sqrt{105}$	$6\sqrt{10}$	$3\sqrt{30}$	$\sqrt{165}$	$\sqrt{66}$		
7	28	$6\sqrt{21}$	$15\sqrt{3}$	$5\sqrt{22}$	$6\sqrt{11}$	$3\sqrt{26}$	$\sqrt{91}$	
8	36	$6\sqrt{35}$	$\sqrt{1155}$	$3\sqrt{110}$	$2\sqrt{195}$	$\sqrt{546}$	$3\sqrt{35}$	$2\sqrt{30}$
$\frac{3}{2}$	$\langle \pm \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{7}{2} \pm \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{9}{2} \pm \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{11}{2} \pm \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{13}{2} \pm \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{15}{2} \pm \frac{11}{2} \rangle$	
	$\sqrt{3}$							
$\frac{5}{2}$	$3\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$						
$\frac{7}{2}$	$2\sqrt{15}$	$3\sqrt{5}$	$\sqrt{21}$					
$\frac{9}{2}$	$5\sqrt{6}$	$3\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$	6				
$\frac{11}{2}$	$3\sqrt{35}$	$2\sqrt{70}$	$6\sqrt{6}$	$3\sqrt{15}$	$\sqrt{55}$			
$\frac{13}{2}$	$14\sqrt{3}$	$6\sqrt{15}$	$15\sqrt{2}$	$\sqrt{330}$	$3\sqrt{22}$	$\sqrt{78}$		
$\frac{15}{2}$	$12\sqrt{7}$	$3\sqrt{105}$	$5\sqrt{33}$	$2\sqrt{165}$	$6\sqrt{13}$	$\sqrt{273}$	$\sqrt{105}$	

Матричные элементы оператора

$$O_4^2 = \frac{1}{4} \{ [J_2^2 - J(J+1) - 5] (J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2) \{ 7J_2^2 - J(J+1) - 5 \} \}$$

J	F	$\langle \pm 1 \pm 1 \rangle$	$\langle \pm 2 0 \rangle$	$\langle \pm 3 \pm 1 \rangle$	$\langle \pm 4 \pm 2 \rangle$	$\langle \pm 5 \pm 3 \rangle$	$\langle \pm 6 \pm 4 \rangle$	$\langle \pm 7 \pm 5 \rangle$	$\langle \pm 8 \pm 6 \rangle$
2	3	-4	$\sqrt{6}$						
3	3	-20	$-\sqrt{30}$	$6\sqrt{15}$					
4	3	-60	$-11\sqrt{10}$	$10\sqrt{7}$	$30\sqrt{7}$				
5	21	-20	$-\sqrt{210}$	0	$10\sqrt{3}$	$12\sqrt{5}$			
6	3	-280	$-22\sqrt{105}$	$-24\sqrt{10}$	$23\sqrt{30}$	$24\sqrt{165}$	$45\sqrt{66}$		
7	3	-504	$-94\sqrt{21}$	$-130\sqrt{3}$	$15\sqrt{22}$	$116\sqrt{11}$	$121\sqrt{26}$	$66\sqrt{91}$	
8	7	-360	$-54\sqrt{35}$	$-6\sqrt{1155}$	$-3\sqrt{110}$	$12\sqrt{195}$	$15\sqrt{546}$	$78\sqrt{35}$	$78\sqrt{30}$
J	F	$\langle \pm \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{7}{2} \pm \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{9}{2} \pm \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{11}{2} \pm \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{13}{2} \pm \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{15}{2} \pm \frac{11}{2} \rangle$	
$\frac{5}{2}$	3	$-5\sqrt{2}$	$3\sqrt{10}$						
$\frac{7}{2}$	6	$-4\sqrt{15}$	$\sqrt{5}$	$5\sqrt{21}$					
$\frac{9}{2}$	21	$-5\sqrt{6}$	$-\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$	18				
$\frac{11}{2}$	12	$-8\sqrt{35}$	$-3\sqrt{70}$	$5\sqrt{6}$	$13\sqrt{15}$	$9\sqrt{55}$			
$\frac{13}{2}$	3	$-210\sqrt{3}$	$-62\sqrt{15}$	$-15\sqrt{2}$	$13\sqrt{330}$	$95\sqrt{22}$	$55\sqrt{78}$		
$\frac{15}{2}$	6	$-120\sqrt{7}$	$-23\sqrt{105}$	$-15\sqrt{33}$	$8\sqrt{165}$	$80\sqrt{13}$	$25\sqrt{273}$	$39\sqrt{105}$	

Матричные элементы оператора

$$O_6^2 = \frac{1}{4} \left[\left\{ 33J_+^4 - 18J_+^2J(J+1) - 123J_+^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102 \right\} (J_+^2 + J_-^2) + \right. \\ \left. + (J_+^2 + J_-^2) \left\{ 33J_-^4 - 18J_-^2J(J+1) - 123J_-^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102 \right\} \right]$$

J	F	$\langle \pm 1 \mp 1 \rangle$	$\langle \pm 2 0 \rangle$	$\langle \pm 3 \pm 1 \rangle$	$\langle \pm 4 \pm 2 \rangle$	$\langle \pm 5 \pm 3 \rangle$	$\langle \pm 6 \pm 4 \rangle$	$\langle \pm 7 \pm 5 \rangle$	$\langle \pm 8 \pm 6 \rangle$
3	24	15	$-2\sqrt{30}$	$\sqrt{15}$					
4	30	84	0	$-36\sqrt{7}$	$24\sqrt{7}$				
5	120	84	$2\sqrt{210}$	$-11\sqrt{42}$	$-42\sqrt{3}$	$42\sqrt{5}$			
6	72	420	$22\sqrt{105}$	$-63\sqrt{10}$	$-84\sqrt{30}$	$-14\sqrt{65}$	$70\sqrt{66}$		
7	1080	70	$10\sqrt{21}$	$-7\sqrt{3}$	$-14\sqrt{22}$	$-21\sqrt{11}$	0	$11\sqrt{91}$	
8	264	630	$78\sqrt{35}$	$\sqrt{1155}$	$-42\sqrt{110}$	$-49\sqrt{195}$	$-20\sqrt{546}$	$39\sqrt{35}$	$182\sqrt{30}$
J	F	$\langle \pm \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{7}{2} \pm \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{9}{2} \pm \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{11}{2} \pm \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{13}{2} \pm \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{15}{2} \pm \frac{11}{2} \rangle$	
$\frac{7}{2}$	24	$7\sqrt{15}$	$-21\sqrt{5}$	$5\sqrt{21}$					
$\frac{9}{2}$	240	$7\sqrt{6}$	$-3\sqrt{14}$	$-5\sqrt{21}$	21				
$\frac{11}{2}$	216	$12\sqrt{35}$	$-\sqrt{70}$	$-35\sqrt{6}$	$-14\sqrt{15}$	$14\sqrt{55}$			
$\frac{13}{2}$	720	$35\sqrt{3}$	$3\sqrt{15}$	$-36\sqrt{2}$	$-4\sqrt{330}$	$-3\sqrt{22}$	$11\sqrt{78}$		
$\frac{15}{2}$	1320	$30\sqrt{7}$	$3\sqrt{105}$	$-7\sqrt{33}$	$-7\sqrt{165}$	$-21\sqrt{13}$	$\sqrt{273}$	$13\sqrt{105}$	

Матричные элементы оператора $O_4^3 = \frac{1}{4} \{J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z\}$

J	F	$\langle 2 -1 \rangle$	$\langle 3 0 \rangle$	$\langle 4 1 \rangle$	$\langle 5 2 \rangle$	$\langle 6 3 \rangle$	$\langle 7 4 \rangle$	$\langle 8 5 \rangle$
2	3	1						
3	3	$\sqrt{10}$	$3\sqrt{5}$					
4	3	$5\sqrt{2}$	$3\sqrt{35}$	$5\sqrt{14}$				
5	3	$5\sqrt{7}$	$6\sqrt{35}$	$10\sqrt{21}$	$7\sqrt{30}$			
6	3	$7\sqrt{10}$	$6\sqrt{105}$	$50\sqrt{3}$	$7\sqrt{165}$	$9\sqrt{55}$		
7	3	$14\sqrt{6}$	$15\sqrt{42}$	$25\sqrt{33}$	$35\sqrt{22}$	$9\sqrt{286}$	$11\sqrt{91}$	
8	3	$6\sqrt{70}$	$3\sqrt{2310}$	$25\sqrt{77}$	$7\sqrt{1430}$	$9\sqrt{910}$	$11\sqrt{455}$	$26\sqrt{35}$
J	F	$\langle \frac{5}{2} -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \frac{9}{2} \rangle$	
$\frac{5}{2}$	3	$\sqrt{10}$						
$\frac{7}{2}$	3	$4\sqrt{5}$	$2\sqrt{35}$					
$\frac{9}{2}$	3	$5\sqrt{14}$	$8\sqrt{14}$	$6\sqrt{21}$				
$\frac{11}{2}$	$12\sqrt{5}$	$\sqrt{14}$	$\sqrt{42}$	$3\sqrt{6}$	$\sqrt{33}$			
$\frac{13}{2}$	3	$14\sqrt{15}$	$40\sqrt{6}$	$15\sqrt{66}$	$16\sqrt{55}$	$5\sqrt{286}$		
$\frac{15}{2}$	6	$4\sqrt{105}$	$5\sqrt{231}$	$30\sqrt{11}$	$4\sqrt{715}$	$10\sqrt{91}$	$3\sqrt{455}$	

Заметим, что для этих матричных элементов $\langle -M | -M' \rangle = -\langle M | M' \rangle$.

Матричные элементы оператора

$$O_6^3 = \frac{1}{4} [(11J_z^3 - 3J_z J(J+1) - 59J_z)(J_+^3 + J_+ J_+^2 + J_+^3) + (J_+^3 + J_+^2 + J_+^3)(11J_z^3 - 3J_z J(J+1) - 59J_z)]$$

J	F	$\langle 2 -1 \rangle$	$\langle 3 0 \rangle$	$\langle 4 1 \rangle$	$\langle 5 2 \rangle$	$\langle 6 3 \rangle$	$\langle 7 4 \rangle$	$\langle 8 5 \rangle$
3	18	$-3\sqrt{10}$	$2\sqrt{5}$					
4	90	$-7\sqrt{2}$	$-2\sqrt{35}$	$4\sqrt{14}$				
5	180	$-6\sqrt{7}$	$-5\sqrt{35}$	$-\sqrt{21}$	$7\sqrt{30}$			
6	36	$-63\sqrt{10}$	$-43\sqrt{105}$	$-175\sqrt{3}$	$14\sqrt{165}$	$84\sqrt{55}$		
7	90	$-70\sqrt{6}$	$-64\sqrt{42}$	$-70\sqrt{33}$	$-21\sqrt{22}$	$21\sqrt{286}$	$66\sqrt{91}$	
8	198	$-18\sqrt{70}$	$-8\sqrt{2310}$	$-50\sqrt{77}$	$-7\sqrt{1430}$	$3\sqrt{910}$	$22\sqrt{455}$	$104\sqrt{35}$
J	F	$\langle \frac{5}{2} -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \frac{9}{2} \rangle$	
$7 \frac{1}{2}$	36	$-7\sqrt{5}$	$2\sqrt{35}$					
$9 \frac{1}{2}$	360	$-2\sqrt{14}$	$-\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$				
$11 \frac{1}{2}$	$36\sqrt{5}$	$-27\sqrt{14}$	$-16\sqrt{42}$	$7\sqrt{6}$	$28\sqrt{33}$			
$13 \frac{1}{2}$	360	$-14\sqrt{15}$	$-29\sqrt{6}$	$-4\sqrt{66}$	$6\sqrt{55}$	$6\sqrt{286}$		
$15 \frac{1}{2}$	1980	$-2\sqrt{105}$	$-2\sqrt{231}$	$-7\sqrt{11}$	0	$3\sqrt{91}$	$2\sqrt{455}$	

Заметим, что для этих матричных элементов $\langle -M | -M' \rangle = -\langle M | M' \rangle$.

Матричные элементы оператора $O_4^1 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$

J	F	$(2 -2)$	$(\pm 3 \pm 1)$	$(\pm 4 0)$	$(\pm 5 \pm 1)$	$(\pm 6 \pm 2)$	$(\pm 7 \pm 3)$	$(\pm 8 \pm 4)$
2	12	1						
3	12	5	$\sqrt{15}$					
4	12	15	$5\sqrt{7}$	$\sqrt{70}$				
5	12	35	$5\sqrt{42}$	$3\sqrt{70}$	$\sqrt{210}$			
6	12	70	$21\sqrt{10}$	$15\sqrt{14}$	$5\sqrt{66}$	$3\sqrt{55}$		
7	12	126	$70\sqrt{3}$	$5\sqrt{462}$	$15\sqrt{33}$	$5\sqrt{143}$	$\sqrt{1001}$	
8	12	210	$6\sqrt{1155}$	$15\sqrt{154}$	$5\sqrt{1001}$	$\sqrt{15015}$	$5\sqrt{273}$	$2\sqrt{455}$
J	F	$(\pm \frac{5}{2} \pm \frac{3}{2})$	$(\pm \frac{7}{2} \pm \frac{1}{2})$	$(\pm \frac{9}{2} \pm \frac{1}{2})$	$(\pm \frac{11}{2} \pm \frac{3}{2})$	$(\pm \frac{13}{2} \pm \frac{5}{2})$	$(\pm \frac{15}{2} \pm \frac{7}{2})$	
5	$\frac{12}{2}$	$\sqrt{5}$						
7	$\frac{12}{2}$	$5\sqrt{3}$	$\sqrt{35}$					
9	$\frac{12\sqrt{7}}{2}$	$5\sqrt{3}$	$5\sqrt{2}$	$3\sqrt{2}$				
11	$\frac{12\sqrt{2}}{2}$	35	$3\sqrt{105}$	$5\sqrt{21}$	$\sqrt{165}$			
13	$\frac{12}{2}$	$42\sqrt{5}$	$35\sqrt{6}$	$15\sqrt{22}$	$15\sqrt{11}$	$\sqrt{715}$		
15	$\frac{12}{2}$	$42\sqrt{15}$	$10\sqrt{231}$	$15\sqrt{77}$	$5\sqrt{429}$	$\sqrt{5005}$	$\sqrt{1365}$	

Матричные элементы оператора

$$O_6^4 = \frac{1}{4} \{ (11J_2^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_2^2 - J(J+1) - 38) \}$$

J	F	$\langle 2 -2 \rangle$	$\langle \pm 3 \mp 1 \rangle$	$\langle \pm 4 0 \rangle$	$\langle \pm 5 \pm 1 \rangle$	$\langle \pm 6 \pm 2 \rangle$	$\langle \pm 7 \pm 3 \rangle$	$\langle \pm 8 \pm 4 \rangle$
3	60	-6	$\sqrt{15}$					
4	180	-14	$-\sqrt{7}$	$2\sqrt{70}$				
5	60	-168	$-13\sqrt{42}$	$12\sqrt{70}$	$15\sqrt{210}$			
6	180	-168	$-35\sqrt{10}$	$8\sqrt{14}$	$21\sqrt{66}$	$28\sqrt{55}$		
7	60	-1260	$-546\sqrt{3}$	$-6\sqrt{462}$	$147\sqrt{33}$	$126\sqrt{143}$	$45\sqrt{1001}$	
8	660	-252	$-6\sqrt{1155}$	$-6\sqrt{154}$	$3\sqrt{1001}$	$2\sqrt{15015}$	$19\sqrt{273}$	$12\sqrt{455}$
J	F	$\langle \pm \frac{5}{2} \mp \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{7}{2} \mp \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{9}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{11}{2} \pm \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{13}{2} \pm \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{15}{2} \pm \frac{7}{2} \rangle$	
$\frac{7}{2}$	60	$-7\sqrt{3}$	$3\sqrt{35}$					
$\frac{9}{2}$	$60\sqrt{7}$	$-16\sqrt{3}$	$6\sqrt{2}$	$30\sqrt{2}$				
$\frac{11}{2}$	$180\sqrt{2}$	-63	$-\sqrt{105}$	$13\sqrt{21}$	$7\sqrt{165}$			
$\frac{13}{2}$	360	$-56\sqrt{5}$	$-21\sqrt{6}$	$13\sqrt{22}$	$46\sqrt{11}$	$6\sqrt{715}$		
$\frac{15}{2}$	660	$-42\sqrt{15}$	$-6\sqrt{231}$	$3\sqrt{77}$	$7\sqrt{429}$	$3\sqrt{5005}$	$5\sqrt{1365}$	

Матричные элементы оператора $O_6^6 = \frac{1}{2}(J_+^6 + J_-^6)$

J	F	$\langle 3 -3 \rangle$	$\langle \pm 4 \mp 2 \rangle$	$\langle \pm 5 \mp 1 \rangle$	$\langle \pm 6 0 \rangle$	$\langle \pm 7 \pm 1 \rangle$	$\langle \pm 8 \pm 2 \rangle$
3	360	1					
4	360	7	$2\sqrt{7}$				
5	360	28	$14\sqrt{3}$	$\sqrt{210}$			
6	360	84	$14\sqrt{30}$	$7\sqrt{66}$	$2\sqrt{231}$		
7	360	210	$42\sqrt{22}$	$28\sqrt{33}$	$2\sqrt{21 \cdot 143}$	$\sqrt{21 \cdot 143}$	
8	360	462	$42\sqrt{110}$	$12\sqrt{13 \cdot 77}$	$14\sqrt{3 \cdot 143}$	$7\sqrt{13 \cdot 55}$	$2\sqrt{14 \cdot 143}$
J	F	$\langle \pm \frac{7}{2} \mp \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{9}{2} \mp \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{11}{2} \mp \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{13}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \pm \frac{15}{2} \pm \frac{3}{2} \rangle$	
$\frac{7}{2}$	360	$\sqrt{7}$					
$\frac{9}{2}$	360	14	$2\sqrt{21}$				
$\frac{11}{2}$	360	$28\sqrt{3}$	$7\sqrt{30}$	$\sqrt{462}$			
$\frac{13}{2}$	720	$21\sqrt{10}$	$7\sqrt{66}$	$7\sqrt{33}$	$\sqrt{429}$		
$\frac{15}{2}$	$360\sqrt{11}$	$42\sqrt{5}$	84	$4\sqrt{273}$	$7\sqrt{39}$	$\sqrt{35 \cdot 13}$	

Таблица 18

Коэффициенты α , β , γ для одного электрона

$$\begin{aligned} \langle l \| \alpha \| l \rangle &= - \frac{2}{(2l-1)(2l+3)} \\ \langle l \| \beta \| l \rangle &= + \frac{6}{(2l-1)(2l-3)(2l+3)(2l+5)} \\ \langle l \| \gamma \| l \rangle &= - \frac{20}{(2l-1)(2l-3)(2l-5)(2l+3)(2l+5)(2l+7)} \\ &\quad l=1 \quad l=2 \quad l=3 \\ \langle l \| \alpha \| l \rangle &\quad - \frac{2}{5} \quad - \frac{2}{21} \quad - \frac{2}{45} \\ \langle l \| \beta \| l \rangle &\quad - \quad + \frac{2}{63} \quad + \frac{2}{11 \cdot 45} \\ \langle l \| \gamma \| l \rangle &\quad - \quad - \quad - \frac{4}{11 \cdot 13 \cdot 27} \end{aligned}$$

Таблица 19

Коэффициенты $\langle L \| \alpha \| L \rangle$, $\langle L \| \beta \| L \rangle$ для основных состояний ионов 3d-группы

Общие формулы для основного состояния, удовлетворяющего правилам Хунда, записываются следующим образом (верхний знак относится к оболочке, заполненной менее чем наполовину, нижний — к оболочке, заполненной более чем наполовину):

$$\begin{aligned} \langle L \| \alpha \| L \rangle &= \mp \frac{2(2l+1-4s)}{(2l-1)(2l+3)(2L-1)} \\ \langle L \| \beta \| L \rangle &= \langle L \| \alpha \| L \rangle \frac{3\{3(l-1)(l+2)-7(l-2s)(l+1-2s)\}}{2(2l-3)(2l+5)(L-1)(2L-3)} \end{aligned}$$

		$\langle L \ \alpha \ L \rangle$	$\langle L \ \beta \ L \rangle$
$3d^1$ (Ti^{3+})	2D	$-\frac{2}{21}$	$+\frac{2}{63}$
$3d^2$ (V^{3+})	3F	$-\frac{2}{105}$	$-\frac{2}{315}$
$3d^3$ (V^{2+} , Cr^{3+})	4F	$+\frac{2}{105}$	$+\frac{2}{315}$
$3d^4$ (Cr^{2+} , Mn^{3+})	5D	$+\frac{2}{21}$	$-\frac{2}{63}$
$3d^5$ (Mn^{2+} , Fe^{3+})	6S		
$3d^6$ (Fe^{2+} , Co^{3+})	5D	$-\frac{2}{21}$	$+\frac{2}{63}$
$3d^7$ (Co^{2+})	4F	$-\frac{2}{105}$	$-\frac{2}{315}$
$3d^8$ (Ni^{2+})	3F	$+\frac{2}{105}$	$+\frac{2}{315}$
$3d^9$ (Cu^{2+})	2D	$+\frac{2}{21}$	$-\frac{2}{63}$

Таблица 20

Некоторые множители для ионов 4f-группы

	Ce ³⁺ 4f ¹ 2F _{7/2}	Pr ³⁺ 4f ² 3H ₄	Nd ³⁺ 4f ³ 4I _{0/2}	Pm ³⁺ 4f ⁴ 5I ₄	Sm ³⁺ 4f ⁵ 6H _{5/2}	Tb ³⁺ 4f ⁶ 7F ₆
$\langle J \ \Lambda \ J \rangle$	$\frac{6}{7}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{8}{11}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{2}{7}$	$\frac{3}{2}$
$\langle J \ \Lambda \ J + 1 \rangle$	$\frac{1}{7}$	$\frac{\sqrt{66}}{5 \cdot 11}$	$\frac{\sqrt{14}}{2 \cdot 11}$	$\frac{1}{5} \sqrt{\frac{14}{11}}$	$\frac{\sqrt{30}}{2 \cdot 7}$	$\frac{1}{2\sqrt{11}}$
$\nu = -\xi$	$-\frac{2}{3^2 \cdot 5}$	-1	-2	1	$\frac{2}{3^3 \cdot 5^2}$	$\frac{1}{3^3 \cdot 5}$
$\langle J \ N \ J \rangle$	$\frac{24 \cdot 3}{5 \cdot 7}$	$\frac{2^3 \cdot 37}{3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{2^2 \cdot 7 \cdot 17}{3 \cdot 11^2}$	$\frac{2^8 \cdot 7}{3 \cdot 5 \cdot 11}$	$\frac{2^3 \cdot 61}{3^3 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{5}{9}$
$\langle J \ N \ J + 1 \rangle$	$-\frac{1}{14}$	$-\frac{7\sqrt{66}}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$	$-\frac{193\sqrt{14}}{2^2 \cdot 3^2 \cdot 11^2}$	$-\frac{133}{5 \cdot 2^2 \cdot 3 \cdot 11} \sqrt{\frac{14}{11}}$	$-\frac{19 \cdot 23 \cdot \sqrt{30}}{4 \cdot 3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$	$-\frac{\sqrt{11}}{2 \cdot 3^2}$
$\langle J \ \alpha \ J \rangle$	$-\frac{2}{5 \cdot 7}$	$-\frac{2^2 \cdot 13}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 11}$	-7	2.7	13	-1
$\langle J \ \beta \ J \rangle$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$-\frac{2^2}{3^2 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$-\frac{2^3 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{2^3 \cdot 7 \cdot 17}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{2 \cdot 13}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	$\frac{2}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2}$
$\langle J \ \gamma \ J \rangle$	0	$\frac{2^4 \cdot 17}{3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{-5 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$	$\frac{2^3 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$	0	-1
$\langle J \ \alpha \ J + 1 \rangle$	$\frac{2^2}{3 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{13 \cdot \sqrt{66}}{3^3 \cdot 5^2 \cdot 11}$	$\frac{2\sqrt{14}}{11^2 \cdot 13}$	$-\frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 11} \sqrt{\frac{14}{11}}$	$-\frac{2^2 \cdot 13}{3^3 \cdot 7 \cdot \sqrt{30}}$	$\frac{1}{3 \cdot 5 \cdot \sqrt{11}}$
$\langle J \ \beta \ J + 1 \rangle$	$-\frac{2^3}{3^2 \cdot 7 \cdot 11}$	$\frac{2^2 \cdot \sqrt{66}}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2}$	$\frac{2^5 \cdot 17 \cdot \sqrt{14}}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$-\frac{2^5 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^2 \cdot 13 \cdot \sqrt{154}}$	$-\frac{2^4 \cdot 5 \cdot 13}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot \sqrt{30}}$	-1
$\langle J \ \gamma \ J + 1 \rangle$	$\frac{2^3}{3^2 \cdot 11 \cdot 13}$	$-\frac{17 \cdot \sqrt{66}}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2 \cdot 5 \cdot 19 \cdot \sqrt{14}}{3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$	$-\frac{2 \cdot 17 \cdot 19}{3^2 \cdot 11^2 \cdot 13^2 \cdot \sqrt{154}}$	$\frac{2^4 \cdot 5 \cdot 17}{3^4 \cdot 11^2 \cdot 13 \cdot \sqrt{30}}$	$\frac{1}{3^4 \cdot 11 \cdot 13 \cdot \sqrt{11}}$

	Dy ³⁺ 4f ⁹ 6H _{10L}	Ho ³⁺ 4f ¹⁰ 5I ₈	Er ³⁺ 4f ¹¹ 4I _{10L}	Tm ³⁺ 4f ¹² 3H ₆	Yb ³⁺ 4f ¹³ 2F _{7/2}
$\langle J \parallel \Lambda \parallel J \rangle$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{8}{7}$
$\langle J \parallel \Lambda \parallel J + 1 \rangle$	$\frac{1}{3\sqrt{7}}$	$\frac{1}{4\sqrt{5}}$	$\frac{2}{5\sqrt{14}}$	$\frac{5}{6\sqrt{55}}$	$\frac{1}{7}$
$\nu = -\xi$	$\frac{2}{3^3 \cdot 5^2}$	$\frac{1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5 \cdot 11}$	$\frac{-2}{3^3 \cdot 5 \cdot 11}$	$\frac{-1}{3^3 \cdot 5}$	$\frac{-2}{3^2 \cdot 5}$
$\langle J \parallel N \parallel J \rangle$	$\frac{2^5}{3^2 \cdot 5}$	$\frac{23}{2 \cdot 3 \cdot 5}$	$\frac{2^4 \cdot 11}{3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{7}{3^2}$	$\frac{2^4}{3 \cdot 7}$
$\langle J \parallel N \parallel J + 1 \rangle$	$\frac{-\sqrt{7}}{2 \cdot 3^2}$	$\frac{-4}{3 \cdot 5 \cdot \sqrt{5}}$	$\frac{-83}{3^2 \cdot 5^2 \cdot \sqrt{14}}$	$\frac{-11}{2 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{55}}$	$\frac{-1}{14}$
$\langle J \parallel \alpha \parallel J \rangle$	$\frac{-2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{2^2}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$	$\frac{1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 7}$
$\langle J \parallel \beta \parallel J \rangle$	$\frac{-2^3}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{-1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^3}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{-2}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$
$\langle J \parallel \nu \parallel J \rangle$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{-5}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{2^3}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{-5}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$
$\langle J \parallel \alpha \parallel J + 1 \rangle$	$\frac{2^2 \sqrt{7}}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 13}$	$\frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \sqrt{5}}$	$\frac{-2^2 \sqrt{14}}{3 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 13}$	$\frac{-1}{3 \cdot 5 \cdot \sqrt{55}}$	$\frac{-2^2}{3 \cdot 5 \cdot 7}$
$\langle J \parallel \beta \parallel J + 1 \rangle$	$\frac{2^5 \sqrt{7}}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{\sqrt{5}}{2 \cdot 3^2 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{-2^2 \sqrt{14}}{3^2 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^4 \cdot 11 \cdot \sqrt{55}}$	$\frac{2^3}{3^2 \cdot 7 \cdot 11}$
$\langle J \parallel \nu \parallel J + 1 \rangle$	$\frac{-2^3 \sqrt{7}}{3^4 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{5\sqrt{5}}{3^3 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{-2^3 \sqrt{14}}{3^4 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{\sqrt{55}}{3^4 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{-2^3}{3^2 \cdot 11 \cdot 13}$

Таблица 21

Значения коэффициентов m , n [формулы (19.47)] для орбитальных триплетных состояний, вычисленные при помощи волновых функций табл. 4

Орбитальный триплет		m	n
$L = 2$,	Γ_6	-3	+3
$L = 3$,	Γ_4	+6	$-\frac{3}{2}$
$L = 3$,	Γ_5	0	$-\frac{15}{2}$

Таблица 22

Значения g -факторов „изолированных“ крамерсовых дублетов Γ_6 и Γ_7 для различных редкоземельных ионов в случае кубической симметрии

J	Γ	$g' = g/\Lambda$	Ион	Λ	g
$\frac{5}{2}$	Γ_6	$-\frac{5}{3}$	Ce ³⁺	$\frac{6}{7}$	$-\frac{10}{7}$
$\frac{7}{2}$	Γ_6	$-\frac{7}{3}$	Yb ³⁺ Tm ²⁺	$\frac{8}{7}$	$-\frac{8}{3}$
	Γ_7	3	Yb ³⁺ Tm ²⁺	$\frac{8}{7}$	$\frac{24}{7}$
$\frac{9}{2}$	Γ_6	$\frac{11}{3}$	Nd ³⁺	$\frac{8}{11}$	$\frac{8}{3}$
$\frac{15}{2}$	Γ_6	-5	Γ Er ³⁺ Ho ²⁺	$\frac{6}{5}$	-6
			Γ Dy ³⁺	$\frac{4}{3}$	$-\frac{20}{3}$
	Γ_7	$\frac{17}{3}$	Γ Er ³⁺ Ho ²⁺	$\frac{6}{5}$	$\frac{34}{5}$
			Γ Dy ³⁺	$\frac{4}{3}$	$\frac{68}{9}$

Таблица 23

Комбинации орбиталей центрального иона и орбиталей лигандов
комплекса XU_6

Геометрические иллюстрации приведены на фиг. 7.17 и 7.18 (т. 1)

Представления	Орбитали центрального иона	σ -орбитали (s или p) лигандов	π -орбитали лигандов
a_{1g}	$4s$	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \dots + \sigma_6)$	
e_g	$3d \left\{ \begin{array}{l} 3z^2 - r^2 \\ \sqrt{3}(x^2 - y^2) \end{array} \right.$	$\frac{1}{\sqrt{12}} (2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$	
		$\frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$	
t_{2g}	$3d \left\{ \begin{array}{l} xy \\ yz \\ zx \end{array} \right.$		$\frac{1}{2} (Y_1 - Y_4 + X_2 - X_5)$
			$\frac{1}{2} (Z_2 - Z_5 + Y_3 - Y_6)$
			$\frac{1}{2} (X_3 - X_6 + Z_1 - Z_4)$
t_{1u}	$4p \left\{ \begin{array}{l} x \\ y \\ z \end{array} \right.$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_4)$	$\frac{1}{2} (X_2 + X_3 + X_5 + X_6)$
		$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_5)$	$\frac{1}{2} (Y_1 + Y_3 + Y_4 + Y_6)$
		$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_3 - \sigma_6)$	$\frac{1}{2} (Z_1 + Z_2 + Z_4 + Z_5)$

Таблица 24

Линейные комбинации атомных орбиталей, соответствующие молекулярным орбиталям с симметрией t_{2g} , e_g , для комплекса XU_6 , где X — ион d -электронной переходной группы

$$t_{2g} \left[\begin{array}{l} \eta_x = \Psi_\xi = iN_t^{-1/2} \left\{ d_\xi - \frac{\lambda_t}{2} (Z_2 - Z_5 + Y_3 - Y_6) \right\} \\ \eta_y = \Psi_\eta = iN_t^{-1/2} \left\{ d_\eta - \frac{\lambda_t}{2} (X_3 - X_6 + Z_1 - Z_4) \right\} \\ \eta_z = \Psi_\zeta = iN_t^{-1/2} \left\{ d_\zeta - \frac{\lambda_t}{2} (Y_1 - Y_4 + X_2 - X_5) \right\} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 e_g \left[\begin{aligned}
 \theta &= \Psi_\theta = N_\sigma^{-1/2} \left[d_\theta - \frac{\lambda_{\sigma_s}}{\sqrt{12}} \{2\sigma_{s3} + 2\sigma_{s6} - (\sigma_{s1} + \sigma_{s2} + \sigma_{s4} + \sigma_{s5})\} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\lambda_{\sigma_p}}{\sqrt{12}} \{2\sigma_{p3} + 2\sigma_{p6} - (\sigma_{p1} + \sigma_{p2} + \sigma_{p4} + \sigma_{p5})\} \right] \\
 \varepsilon &= \Psi_\varepsilon = N_\sigma^{-1/2} \left\{ d_\varepsilon - \frac{\lambda_{\sigma_s}}{2} (\sigma_{s1} + \sigma_{s4} - \sigma_{s2} - \sigma_{s5}) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\lambda_{\sigma_p}}{2} (\sigma_{p1} + \sigma_{p4} - \sigma_{p2} - \sigma_{p5}) \right\}
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

функции d_ξ, η, ζ преобразуются как yz, zx, xy ; d_θ, ε преобразуются как $3z^2 - r^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)$, а

$$N_t = 1 - 2\lambda_t S_t + \lambda_t^2,$$

$$N = 1 - 2\lambda_{\sigma_s} S_s - 2\lambda_{\sigma_p} S_p + \lambda_{\sigma_s}^2 + \lambda_{\sigma_p}^2$$

Таблица 25

Основные термы ионов группы железа

Термы свободных ионов, обладающих конфигурацией $3d^n$ с $n > 5$, такие же, как и термы ионов с конфигурацией $3d^{10-n}$; последовательность расположения по энергии кубических термов обращена (например, в случае конфигурации $3d^7$ основным кубическим термом является 4T_1).

Конфигурация свободного иона	Низшие термы свободного иона с максимальным спином	Низшие кубические термы с максимальным спином	Конфигурация в приближении сильного поля
$3d^1$	2D	2T_2	t_2
$3d^2$	$\begin{bmatrix} {}^3F \\ {}^3P \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} {}^3T_1 \\ {}^3T_2 \end{bmatrix}$	$(t_2)^2, t_2 e$ $t_2 e$
$3d^3$	$\begin{bmatrix} {}^4F \\ {}^4P \end{bmatrix}$	4A_2 4T_2 4T_1	$(t_2)^3$ $(t_2)^2 e$ $(t_2)^2 e, t_2 e^2$
$3d^4$	5D	5E 5T_2	$(t_2)^3 e$ $(t_2)^2 e^2$
$3d^5$	6S	6A_1	$(t_2)^3 e^2$

Нормальные координаты октаэдрического комплекса XU_6 , которые преобразуются по четным представлениям группы O_h

$$\begin{array}{l}
 \Gamma_{1g} \quad Q_1 = \{(X_1 - X_4) + (Y_2 - Y_5) + (Z_3 - Z_6)\}/\sqrt{6} \\
 \Gamma_{3g} \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_2 = \{(X_1 - X_4) - (Y_2 - Y_5)\}/2 \\ Q_3 = \{2(Z_3 - Z_6) - (X_1 - X_4) - (Y_2 - Y_5)\}/\sqrt{12} \end{array} \right. \\
 \Gamma_{5g} \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_4 = \{(Z_2 - Z_5) + (Y_3 - Y_6)\}/2 \\ Q_5 = \{(X_3 - X_6) + (Z_1 - Z_4)\}/2 \\ Q_6 = \{(Y_1 - Y_4) + (X_2 - X_5)\}/2 \end{array} \right.
 \end{array}$$

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абе (Abe) 1, 564, 565
Абрагам А. (Abraham A.) 1, 94, 97, 100, 474, 496, 507, 517; 2, 239
Абрагам М. (Abraham M.) 1, 391
Авен (Aven) 1, 370
Азарбайджани (Azarbayejani) 1, 546
Айян (Ayant) 1, 370
Аллен (Allen) 1, 565
Альтшулер А. С. 1, 354
Аминов Л. К. 1, 622
Андерсон (Anderson) 1, 371, 372, 553, 587, 591
Ансворт (Unsworth) 1, 290
Армстронг (Armstrong) 1, 395
Аузинс (Auzins) 1, 503, 505, 517
- Бакмастер (Buckmaster) 2, 319**
Барнес (Barnes) 1, 339
Бауерс (Bowers) 1, 361, 507, 508, 537, 538, 564
Баукамп (Bouwkamp) 1, 163, 165
Бегьюли (Bagguley) 1, 349
Бейкер (Baker) 1, 256, 301, 351, 355, 371, 375, 376, 382, 383, 537, 538, 622
Бек (Beck) 1, 284
Белорицкий (Belorizky) 1, 370
Бенуа (Benoit) 1, 361
Берггрен (Berggren) 1, 471
Бернс (Burns) 1, 340, 367, 443
Берсукер (Bersuker) 2, 239
Бессент (Bessent) 1, 302, 303
Бивинс (Bivins) 2, 51
Биргенау (Birgeneau) 1, 349
Бириг (Bierig) 1, 366, 367, 635
Блейк (Blake) 1, 371, 382, 383
Блини (Bleaney) 1, 210, 214, 215, 230, 245, 290, 337, 342, 351, 355, 366, 371, 392, 402, 507, 508, 531, 537, 538, 541, 564, 578; 2, 158, 239, 266
Блок (Blok) 1, 339
Блоте (Blöte) 1, 522
Блох (Bloch) 1, 127, 133
Блум (Blum) 1, 320, 341, 443, 531; 2, 17, 114
- Блумберг (Blumberg) 1, 502
Бодайер (Bordarier) 1, 285
Бор (Bohr) 1, 387
Боргини (Borghini) 1, 100
Брайа (Brya) 1, 643, 645
Брауер (Brower) 1, 356
Брейт (Breit) 2, 113
Брин (Breen) 1, 514, 517
Брохард (Brochard) 1, 362
- Вагнер (Wagner) 1, 643, 645
Вайборн (Wybourne) 1, 309, 316, 320, 360, 378, 390
Валлер (Waller) 1, 77, 574, 613
Валтерс (Walters) 1, 522
Вальтер (Walther) 1, 285
Ван Виринген (van Wieringen) 1, 459
Ван Никерк (van Niekerk) 1, 564
Ван Флек (Van Vleck) 1, 11, 78, 82, 153, 511, 531, 575, 587, 618, 619, 621, 641; 2, 80, 239, 309
Варшав (Warsaw) 1, 635
Ватанабе (Watanabe) 1, 490, 491
Ватсон (Watson) 1, 320, 336, 340, 366, 456, 530, 531, 536; 2, 114, 123, 141, 143
Вебер (Weber) 1, 365, 367, 635
Вилинга (Wielinga) 1, 522
Вейнсток (Weinstock) 1, 26, 397
Вегер (Weger) 1, 494
Вейсс (Weiss) 1, 587
Велла-Колейро (Vella-Colleiro) 1, 349
Вертц (Wertz) 1, 503, 505, 517
Вигнер (Wigner) 2, 42
Викмен (Wickman) 1, 391
Вильямс (Williams) 1, 301, 351, 376, 380, 514, 517; 2, 178
Вольф (Wolf) 1, 362, 366, 367, 370, 392, 622
Ву (Wu) 1, 90
Вуд (Wood) 1, 316
Вудгейт (Woodgate) 1, 284
Вунтон (Wooton) 1, 481
Вутен (Wooten) 2, 51

- Габриэл (Gabriel) 1, 490, 491
 Гаррет (Garrett) 1, 367
 Гатикар (Ghatikar) 1, 339
 Гейзенберг (Heisenberg) 1, 553
 Гере (Gere) 1, 97
 Герц (Herz) 1, 363
 Гешвинд (Geschwind) 1, 298, 301, 376, 459, 502, 503
 Горак (Horak) 1, 635
 Гордон (Gordon) 1, 565
 Гортер (Gorter) 1, 88, 587
 Гремберг (Gramberg) 1, 355
 Гринслейд (Greenslade) 1, 537
 Гриффитс (Griffith) 1, 410, 503, 505, 517, 542, 572, 591, 592
 Гуггенхейм (Guggenheim) 1, 367
- Дайер (Dyer) 1, 481
 Деббс (Dabbs) 1, 402
 Де Вит (de Wit) 1, 522, 523
 Джадд (Judd) 1, 285, 316, 320, 336, 337, 352, 354, 359, 360, 361, 372, 391, 592; 2, 42
 Джаккарино (Jaccarino) 1, 410
 Джеффрис (Jeffries) 1, 82, 94, 100, 278, 352, 359, 395, 619, 622
 Джилл (Gill) 1, 356
 Джойс (Joyce) 1, 471, 476
 Джонс (Jones) 1, 375
 Джонстон (Johnston) 1, 490, 491
 Джордмайн (Giordmaine) 1, 638
 Дзялошинский (Dzialoshinsky) 1, 553
 Дике (Dieke) 1, 363
 Дирак (Dirac) 1, 553
 Дитц (Dietz) 1, 523
 Дорейн (Dorain) 1, 536
 Доусон (Dawson) 1, 387
 Дунн (Dunn) 1, 443, 531
- Ергенсен (Jorgensen) 1, 532
- Завойский Е. К. 1, 409
 Залкин (Zalkin) 1, 312
 Зарипов М. М. 1, 354
 Зверев Г. М. 1, 476
- Изли (Easley) 1, 393
 Ингвессон (Yngvesson) 1, 623
 Инглмен (Englman) 2, 298
 Инграм (Ingram) 1, 210, 578; 2, 266
 Ину (Inoue) 1, 349, 371
 Истл (Estle) 1, 522; 2, 281
- Кай (Kui, Ru-Tao) 1, 535
 Кайзер (Kaiser) 1, 316
- Калвехоуз (Culvahouse) 1, 97; 2, 178
 Камбе (Kambe) 1, 589
 Камимура (Kamimura) 1, 531, 537
 Канкелейт (Kankeleit) 1, 339
 Каск Н. Е. 1, 471
 Кернол (Carnall) 1, 391
 Кингсли (Kingsley) 1, 370
 Кисс (Kiss) 1, 366, 370, 371
 Клейпиш (Klapisch) 1, 285
 Коиде (Koide) 1, 531, 537
 Кокоска (Kokoszka) 1, 565
 Конвей (Conway) 1, 316, 320, 390
 Копланд (Copland) 1, 371, 382, 383
 Корниенко Л. С. 1, 471
 Костер (Koster) 1, 380
 Котани (Kotani) 1, 531
 Кофмен (Coffman) 1, 518; 2, 240, 281
 Крикорян (Krikorian) 1, 369
 Крониг (Kronig) 1, 78, 163, 165, 618
 Крупка (Krupka) 1, 514, 517
- Лавджой (Lovejoy) 1, 354
 Лайл (Lyle) 1, 518
 Лакруа (Lackoix) 1, 170
 Ларсон (Larson) 1, 622
 Левеллин (Lewellyn) 1, 302, 392, 402, 405
 Леммерман (Lämmerman) 1, 363
 Ли (Lea) 1, 366, 367, 370, 392
 Линдгрэн (Lindgren) 1, 320, 336, 337, 372
 Лиск (Leask) 1, 362, 366, 367, 370, 392
 Лоу (Low) 1, 170, 233, 368, 370, 374, 494, 535
 Лочер (Locher) 1, 298, 301, 503
 Льюис (Lewis) 1, 190, 406
- Мак-Клур (McClure) 1, 434
 Мак-Коннел (McConnell) 1, 517
 Мак-Лафлан (McLaughlan) 1, 393
 Мак-Леллан (McLellan) 1, 360
 Макмагон (McMahon) 1, 559
 Макмиллан (McMillan) 1, 589, 600
 Мак-Ферлейн (McFarlane) 1, 472
 Мандельштам Т. С. 1, 471
 Маррус (Marrus) 1, 395
 Маршалл (Marshall) 1, 439, 484
 Маттисон (Mattison) 1, 518
 Мергерян (Mergerian) 1, 368, 369
 Мерло (Merlo) 1, 546
 Меррит (Merritt) 1, 367
 Мессебауэр (Mössbauer) 1, 339
 Мессиа (Messiah) 2, 42
 Метрополис (Metropolis) 2, 51
 Миккельсон (Mikkelson) 1, 342, 612

- Мозер (Moser) 2, 143
 Мориа (Moriya) 1, 553
 Моригаки (Morigaki) 1, 522
 Моффит (Moffit) 2, 298
 Мюллер (Müller) 1, 285
- Нельсон (Nelson) 1, 471**
 Неш (Nash) 1, 638
 Нокс (Knox) 2, 227
 Нолле (Nolle) 1, 635
- О'Брайен (O'Brien) 1, 531, 538, 541;**
 2, 239
 Оверхаузер (Overhauser) 1, 100
 Опеховский (Opuchowski) 1, 589, 600
 Опи́к (Opik) 2, 239, 256, 264, 295
 Орбах (Orbach) 1, 78, 80, 355, 362,
 560, 619, 622
 Орлих (Orlich) 1, 348
 Ортон (Orton) 1, 361, 505
 Оуэн (Owen) 1, 62, 361, 410, 435, 444,
 540, 542
 Офелт (Ofelt) 1, 316
- Пайерлс (Peierls) 1, 341**
 Паркер (Parker) 1, 402
 Паунд (Pound) 1, 89
 Пауэлл (Powell) 1, 355, 362, 490, 491
 Пенроуз (Penrose) 1, 409, 507; 2, 115
 Пипкин (Pipkin) 1, 97
 Пойндекстер (Poindexter) 1, 339
 Поуп (Pope) 1, 375
 Прайс (Pryce) 1, 389, 399, 400, 401,
 404, 405, 474, 476, 496, 507, 508,
 517, 572, 589; 2, 239, 264, 295
 Проктор (Proctor) 1, 97
 Прохоров А. М. 1, 471, 476, 622
- Райнберг (Reinberg) 1, 523**
 Рака́ (Racah) 1, 428; 2, 42, 50, 110,
 111
 Ран (Pahn) 1, 536
 Рандл (Rundle) 1, 310
 Рансимен (Runciman) 1, 476
 Ремейка (Remeika) 1, 376
 Ремптон (Rampton) 1, 484
 Ричардс (Richards) 1, 471, 476
 Робертс (Roberts) 1, 402
 Ротенберг (Rotenberg) 2, 51
 Роуз (Rose) 1, 88
 Руби (Ruby) 1, 361
 Рубинс (Rubins) 1, 214, 215, 230, 368,
 370
- Рэй (Ray) 1, 339, 342, 380
 Рэйчаудхури (Raychaudhuri) 1, 339
- Сабиски (Sabisky) 1, 190, 368, 370,**
 371
 Сайдел (Seidel) 1, 600
 Свейр (Svare) 1, 600
 Серге (Segré) 2, 132, 135
 Секияма (Sekiyama) 1, 531, 537
 Сандарс (Sandars) 1, 284
 Сиборг (Seaborg) 1, 387
 Силсби (Silsbee) 1, 559
 Сквилл (Scovill) 1, 245
 Скотт (Scott) 1, 82, 619
 Смит (Smith) 1, 290; 2, 56
 Соломон (Solomon) 1, 149
 Статц (Statz) 1, 380
 Степлтон (Stapleton) 1, 342, 352, 356,
 395, 612
 Стердж (Sturge) 1, 472
 Стивенс (Stevens) 1, 322, 324, 340,
 348, 484, 490, 537, 589, 603, 638; 2,
 56, 111
 Стомблер (Stomblér) 1, 368
 Стрендберг (Strandberg) 1, 641
 Стюарт (Stuart) 1, 439
 Стюдел (Stuedel) 1, 285
 Сугано (Sugano) 1, 430, 437, 531, 537
 Сугихара (Sugihara) 1, 559
- Таккер (Tucker) 1, 443**
 Танабе (Tanabe) 1, 430, 437, 531
 Татики (Tachiki) 1, 560
 Твиделл (Twidell) 1, 546
 Темплтон (Templeton) 1, 312
 Теплов М. А. 1, 354, 358
 Тинкхем (Tinkham) 1, 410; 2, 42
 Торнли (Thornley) 1, 62, 361, 435,
 444, 539, 542; 2, 56
 Торсон (Thorson) 2, 298
 Тренам (Trenam) 1, 245, 312
- Уиклем (Weakliem) 1, 370**
 Уилкенс (Wilkins) 1, 516
 Уолкер (Walker) 1, 628
 Уонг (Wong) 1, 351, 352, 361, 471, 472
 Уорд (Ward) 1, 535
 Усуи (Usui) 1, 589
- Файдон (Fidone) 1, 490**
 Феер (Feher) 1, 97, 100, 248, 250,
 263—265, 267, 269, 272
 Ферми (Fermi) 2, 132, 135
 Финн (Finn) 1, 622

- Фитцватер (Fitzwater) 1, 310
 Флетчер (Fletcher) 1, 484
 Форд (Ford) 1, 622
 Форрестер (Forrester) 1, 312
 Фостер (Foster) 2, 178
 Фрай (Fry) 1, 302
 Фридрих (Friederich) 1, 363
 Фримен (Freeman) 1, 320, 336, 340, 366, 456, 531, 536; 2, 123, 141, 143

 Хайес (Hayes) 1, 302, 303, 516, 546
 Харгривс (Hargreaves) 1, 393
 Харрел (Hurrell) 1, 256
 Харрис (Harris) 1, 624
 Харроп (Harrop) 1, 368, 369
 Хатчисон (Hutchison) 1, 26, 322, 342, 397, 400, 406
 Хаусман (Hausmann) 1, 523
 Хейнауэр (Hanauer) 1, 402
 Хелвеге (Hellwege) 1, 348, 362, 363
 Хелфорд (Halford) 1, 286—291
 Хем (Ham) 1, 473; 2, 96, 239, 265, 266, 269, 281—283, 298, 299
 Хёхли (Höchli) 2, 240, 281, 282
 Холл (Hall) 1, 402, 405
 Хьюскемп (Huiskamp) 1, 522
 Хюфнер (Hüfner) 1, 355, 362, 490, 491

 Цанг (Tsang) 1, 400

 Чайлд (Child) 2, 239
 Чакраварти (Chakravarty) 1, 474, 475
 Чанг (Chang, Tse-Tse) 1, 535

 Шаак (Schaak) 1, 348
 Шайрен (Shiren) 1, 83, 612, 645
 Шалмен (Shulman) 1, 410, 441; 2, 213, 227
 Швингер (Schwinger) 1, 320
 Шелтил (Shalliel) 1, 233
 Шенинг (Schoening) 1, 564
 Шимада (Shimada) 1, 564, 565
 Шинке (Schinke) 2, 178
 Ширли (Shirley) 1, 339, 352, 354
 Шмидт (Schmidt) 1, 149
 Шрайбер (Schreiber) 1, 523
 Штернхаймер (Sternheimer) 1, 341; 2, 123, 139, 145

 Эванс (Evans) 1, 284
 Эдельштейн (Edelstein) 1, 393
 Эдмондс (Edmonds) 1, 354
 Эйзенштейн (Eisenstein) 1, 389, 399, 400, 401, 403—405
 Эйзингер (Eisinger) 1, 502
 Экс (Axe) 1, 367, 372, 395
 Эллиот (Elliott) 1, 322, 323, 340, 348, 354

 Ястребов 1, 354

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адиабатические условия 1, 120
Аксиальная симметрия 1, 28, 179, 201
Аксиальное поле 1, 464
Актинидов группа 1, 327
Акустический парамагнитный резонанс 1, 484
Алмаз 1, 61, 68
Анизотропия 1, 52
— g -фактора 1, 72, 154, 465
Анизотропное обменное взаимодействие 1, 72, 553
Анизотропный спектр 2, 278
Антилинейный антиунитарный оператор 2, 74
Антисимметричное прямое произведение 2, 89, 91
Антиунитарный оператор 2, 75
Антизкранирования эффекты 1, 68, 549, 559; 2, 122
- Бака — Гаудсмита область 1, 17
Биквадратный член 1, 595
Блоха уравнения 1, 133
Болометра чувствительность 1, 150
Бора магнетон 1, 14; 2, 8
Борна — Оппенгеймера приближение 2, 240, 256, 262, 265
— — функции 2, 259
- Валлера процесс 1, 613
Вибронные операторы 2, 291
— состояния 2, 258
— функции 2, 268, 274, 287, 289
Вибронный гамильтониан 2, 261, 287, 289
— дублет 2, 259, 281, 290
— синглет 2, 259, 265, 276
Вигнера коэффициенты 2, 47, 53
Внутренняя энергия 1, 606; 2, 302, 307
Вращающаяся система координат 1, 111, 120, 122, 124, 130
- Вращающееся магнитное поле 1, 112, 113, 138
Время релаксации поперечной 1, 126, 131
— — продольной 1, 126
Второй момент 1, 68, 575, 578, 582, 585, 587
«Выгорание провала» в линии 1, 85, 86, 266, 267
- Гауссова форма линии 1, 68, 582, 588
Гауссово распределение 1, 68, 239; 2, 176
Гиромагнитное отношение 1, 12
Гранат 1, 519
«Грубой силы» метод 1, 88, 91, 97
Группа абелева 2, 27
— вращений 2, 25, 29, 34, 44, 57, 82
— кубическая 2, 57
— — двойная 2, 63, 313
— — прямое произведение 2, 314
— — таблица характеров 2, 313
— перестановок 2, 71
— ромбическая 2, 69, 85
— тетрагональная 2, 67
— треугольная 2, 69, 80
— унимодулярная 2, 63
- Дефекты 1, 231
Диамagnetизм 1, 11
Динамическое насыщение 1, 136
Дислокации 1, 231
Доноры в кремнии 1, 248, 263
Допплера эффект 1, 66
- Заселенности уровней 1, 305
Зеемана взаимодействие 1, 21, 25, 446, 451; 2, 112, 189, 192
— гамильтониан 2, 163, 250
— энергия 1, 21, 163, 292, 293
— эффект для свободного атома 2, 9
— — псевдоядерный 1, 49

- Измерения в нулевом поле 1, 183, 186
 — — сильном поле 1, 32
 Икосаэдр 1, 312
 Икосаэдрическое кристаллическое поле 1, 363
 Импульсы 1, 131
 Инвариантность 2, 26
 Инверсия 2, 72, 92, 209
 — заселенностей 1, 84, 96, 248
 Индуцированная эмиссия 1, 73, 620, 622
 Индуцированное поглощение 1, 73, 620
 Интенсивность 1, 137, 185
 — распределение 1, 227
 Искажение октаэдра 1, 413
 — — ромбическое 1, 413
 — — тетрагональное 1, 412, 418
 — — тригональное 1, 413
 — — угловое 1, 413
- Квадруполь-квадрупольное взаимодействие 1, 559**
 Классические уравнения движения 1, 119
 Клебша — Гордана коэффициенты 2, 47, 54, 110, 199
 Ковалентная связь 1, 536; 2, 23, 93, 160, 169, 206
 Ковалентность 2, 210, 284
 Комплексное сопряжение 2, 75
 Контактное взаимодействие 1, 59, 288; 2, 131, 198, 234
 Конфигурации 1, 52, 55, 61; 2, 14
 Конфигурационное взаимодействие 1, 61, 62; 2, 15, 131, 206
 Крамерса вырождение 1, 324; 2, 78, 245, 286
 — дублеты 1, 23, 379, 451, 465, 559, 620, 627; 2, 80, 120, 170, 178, 203
 — ионы 1, 324; 2, 80, 202
 — в слабом кристаллическом поле 2, 151
 — теорема 1, 23, 324; 2, 69, 80
 Крамерса — Кронига соотношения 1, 141
 Крамерсов дублет 1, 23, 68
 Кристаллический потенциал 1, 22, 57, 321, 322, 619
 Кристаллическое поле 1, 22, 321, 426
 — — конфигурация 2, 23
 — — параметры 1, 341
 — — сильное 1, 422; 2, 22
 — — слабое 2, 21, 151, 207
 — — теория, S_h симметрия 1, 321
 — — члены 2, 23
 — — энергия 1, 423, 426
- Кросс-релаксация 1, 84, 85, 297, 302, 303
 Круговая поляризация 1, 26, 138, 151, 201; 2, 166
 Кубического поля оператор 1, 416
 — — параметр 1, 422, 434, 520
 — — состояния 1, 421
 Кубическое поле 1, 364, 418
 Кулоновская энергия 1, 320, 426, 429; 2, 242
 Кулоновское взаимодействие 1, 423, 429, 437, 548, 560; 2, 240
 — отталкивание 1, 406; 2, 133
 — поле 1, 53
 Кюри закон 1, 52, 607
- Ланде множитель 2, 10, 55, 112**
 — правило интервалов 1, 14, 15, 320, 444, 593; 2, 17, 113
 — формула 1, 14; 2, 10, 197
 Лантанидов двойные нитраты 1, 312, 359
 — ионы в поле кубической симметрии 1, 364
 — ряд 1, 311
 — нитриды 1, 559
 — соединения 1, 309
 — хлориды 1, 312, 340; 2, 174
 — этилсульфаты 1, 311, 322, 340; 2, 174
 Лантаниды 1, 309
 Лапласа уравнение 2, 59
 Ларморовская угловая скорость 1, 133
 Лигандов ионы 1, 435, 440
 — орбитали 1, 435
 — поле 1, 22, 50, 53, 55, 57
 — — модуляция 1, 78
 — — энергия 1, 415
 — сверхтонкая структура 1, 62, 107; 216, 280, 302
 — — — дополнительные члены 2, 228
 — — — измерения методом ДЭЯР 1, 291
 — — — ионы типа A 2, 224
 — — — — B 2, 231
 — — — — — квадрупольная 2, 235
 — — — — — сверхтонкое взаимодействие 1, 125, 295, 440
 Локальные поля 1, 126
 Лоренцева форма линии 1, 71, 581
 — — — разбавленных солей 1, 591
 — функция 1, 127
- Магнитная сверхтонкая структура 1, 35, 191, 194, 199, 222, 536; 2, 189, 198, 201, 237**

- Магнитное дипольное взаимодействие 1, 65, 68, 557, 581, 589
 Магнитное охлаждение 1, 52, 409
 — разбавление 1, 589
 Магнитное сверхтонкое взаимодействие 1, 17, 46, 92, 255, 364, 406, 451, 494; 2, 123
 — — — гамильтониан 1, 332; 2, 163
 — — — тепловая модуляция 1, 278
 — — — эффекты второго порядка 1, 289
 Магнитный диполь 1, 52, 188, 318; 2, 124
 — резонанс 1, 53, 90, 322
 Магнитостатические моды 1, 600
 Мазер 1, 87
 Мессбауэра спектры 2; 299
 Механизм «сдвига спиновых пакетов» 1, 267
 Мозаичная структура 1, 231
 Мультиплетное основное состояние 1, 628
 Мультипольные взаимодействия 1, 557
- Намагниченность 1, 119, 120, 122, 123, 124, 126, 131, 134; 2, 302
 Насыщение 1, 92, 93, 94, 95, 113, 248, 270, 277
 Некрамерсовы дублеты 1, 33, 42, 239, 350, 352, 357, 362, 380, 406, 504, 522, 559, 628; 2, 179
 — — сверхтонкие взаимодействия 1, 331
 — — спиновый гамильтониан 1, 330, 331
 — — форма линии 1, 331
 Нелинейное экранирование 1, 341
 Неоднородное уширение 1, 66, 86, 105, 127, 131, 249, 297, 299, 581, 595; 2, 174
 Нормальные координаты 2, 243, 245, 253
- Обменное взаимодействие 1, 53, 70, 72, 456, 549, 552, 557
 — — изотропное 1, 70, 553, 556, 565
 — — модулированное фононами 1, 613
 — — форма линии 1, 580
 — сужение 1, 72, 587
 Однородное уширение 1, 66, 84, 106, 127, 129, 581
 Октаэдрическая координация 1, 411, 418; 2, 187
 — симметрия 1, 364, 411, 418
- Октаэдрический комплекс 1, 61; 2, 246
 Орбаха — Блюма процесс 1, 623
 Орбаха процесс 1, 79, 361, 495, 623, 631; 2, 279
 Орбитали антисвязывающие 2, 210, 212, 220, 227, 233
 — несвязывающие 2, 213
 — связывающие 2, 210, 212, 236
 Орбитальный момент 1, 63, 445; 2, 219
 Отрицательная температура 1, 83, 86
- Парамагнетизм 1, 11
 Парамагнитная восприимчивость 2, 9
 — релаксация 1, 143
 Парамагнитное антиэкранирование 1, 189, 250
 — экранирование 1, 189
 Паули матрицы 2, 44, 83, 127, 253, 260
 — принцип 2, 14
 Первый момент 1, 599
 Переходы разрешенные 1, 38
 — — нормально 1, 43
 — — слабо 1, 39, 43
 — «сателлиты» 1, 224
 — «флип-флоп» 1, 92, 224
 Поглощаемая мощность 1, 75, 138, 143
 Поляризации правила 1, 39
 — эффекты 2, 99
 Поляризация остова 1, 58, 282, 285, 289, 299, 333, 457, 459, 479, 481, 503, 508, 536; 2, 139, 147, 149, 228, 235, 252
 Поляризованные ядерные мишени 1, 97
 Полупроводники 1, 51
 Представление изолированное 2, 160
 — неприводимое 2, 28, 39, 44, 48, 52, 210, 243
 — приводимое 2, 39, 40, 71
 Прецессии угловая частота 1, 12, 13, 112
 Прецессия 1, 12, 19, 112
 — магнитного диполя 1, 12
 — намагниченности 1, 121, 133, 136, 140
 Примеси 1, 231
 Промежуточная связь 1, 372; 2, 22
 Промежуточного кристаллического поля приближение 1, 416, 424; 2, 22, 111, 207
 Промежуточное поле лигандов 1, 55, 58, 415, 442, 452

- Псевдоядерное электрическое квадрупольное взаимодействие 1, 48, 288, 354, 391, 463; 2, 154, 156
 — зеемановское взаимодействие 1, 41, 187, 289, 354; 2, 154
 Псевдоядерный эффект Зеемана 1, 49, 187, 354; 2, 154

 Рака́ операторы 2, 56
 — параметры B 1, 427, 430, 435, 437, 532, 536; 2, 218
 — — C 1, 430, 435, 437, 536
 — — уменьшение 1, 437
 Рамановский процесс 1, 76, 615, 623, 624, 631, 633, 635; 2, 80, 279
 Расщепления уровней в кубическом поле 1, 56, 161, 378, 417, 422, 520
 Редкоземельные этилсульфаты 1, 321, 340
 Релаксационные переходы 1, 92, 97, 99, 103, 275
 — процессы 1, 92, 94, 98, 102, 273
 — эффекты 1, 125, 272
 Релятивистский вклад 1, 59, 284, 299, 335
 Решеточные напряжения 1, 484, 610

 Сверхтонкая аномалия 1, 268, 282, 283, 503; 2, 144, 149, 156
 — структура 1, 15, 196
 — — в нулевом поле 1, 202
 — — диамагнитные эффекты 1, 454
 — — европия 1, 282
 — — контактное взаимодействие 1, 455
 — — орбитальный синглет 1, 458
 — — — триплет 1, 460
 — — переходы 1, 207
 — — релятивистские поправки 2, 149
 — — — эффекты 1, 333, 454, 457
 — — свободных атомов 1, 186
 — — тензор 1, 154; 2, 83, 86, 152
 — — уровни энергии 1, 207
 Свободная энергия 2, 301
 LS -связь 1, 14, 22, 54, 55, 56, 316, 390, 415, 453, 521; 2, 16, 22, 119, 153
 Слэтеровский детерминант 2, 14, 99, 104, 107, 135, 140, 142, 206, 216, 224
 Солид-эффект 1, 97, 98
 Соотношения коммутации 2, 43, 161, 193
 — ортогональности 2, 29, 35
 Спектрометра чувствительность 1, 106, 143

 Спектр порошка 1, 225
 Спектры пар 1, 560, 590
 — — анизотропный обмен 1, 563
 — — изотропный обмен 1, 562
 — — неодинаковых ионов 1, 568
 — — одинаковых ионов 1, 560
 Спиновая диффузия 1, 84, 297, 306
 — намагниченность 2, 229
 — плотность 1, 440, 453, 455
 — температура 1, 73, 84, 135, 141, 306, 606, 639
 Спиновый гамильтониан 1, 107, 152, 415; 2, 82, 190, 194, 301
 — квадруплет 1, 477
 — квинтет 1, 482
 — магнитный момент 2, 9
 — оператор 1, 160, 322, 413, 421
 — пакет 1, 67, 69, 86, 106, 129, 148, 265, 274, 297, 303
 Спиновых волн теория 1, 592
 Спин-орбитальное взаимодействие 1, 14, 54, 62, 320, 415, 420, 429, 442, 448, 464, 472, 480, 619; 2, 16, 21, 79, 114, 189, 203, 222, 230
 Спин-спиновое взаимодействие 1, 55, 64, 107, 126, 142, 303, 442, 607; 2, 17, 79, 113, 189, 198, 304
 Спонтанное излучение 1, 73, 84
 Статистическая сумма 2, 301
 Сужение, обусловленное движением 1, 517, 587, 596; 2, 282

 Тензор A 1, 36, 188; 2, 195
 Тензор D 1, 173, 193
 Тензор g 1, 24, 26, 33, 154, 190; 2, 194
 Тензор P 1, 189, 193; 2, 194
 Теплоемкость 2, 306, 309
 Тетрагональная координация 1, 413
 Тонкая структура 1, 27, 125, 159
 — — аксиальная симметрия 1, 179
 — — в кубических полях 1, 161
 — — — сильном магнитном поле 1, 178
 — — постоянная 1, 13
 — — спектров парамагнитного резонанса 1, 447
 — — спиновые операторы 1, 160
 Точечные группы 1, 291
 — дефекты 1, 50
 — дипольные взаимодействия 1, 292, 295
 Точечных зарядов приближение 2, 99, 187
 Туннелирование 1, 514
 Туттонова соль 1, 69

- Угловой момент 2, 43
- Фазовая когерентность 1, 128
- Фазовый угол 1, 134
- g -фактор 1, 154
- — определение знака 1, 25, 158, 468
- — отрицательный 1, 164
- — эллипс 1, 468
- Фиктивное вращение 2, 84
- Фиктивный орбитальный момент 1, 417; 2, 216
- спин 2, 83, 161, 175, 182, 194
- угловой момент 1, 448, 474; 2, 61, 91, 196
- Фононная лавина 1, 83, 637
- «Фононное узкое горло» 1, 82, 628, 637
- Фононов взаимодействия 1, 63
- время жизни 1, 637
- длина волны 1, 613
- плотность энергии 1, 609
- поле 1, 549, 609
- рассеяние 1, 638
- спектральная плотность 1, 610
- средняя длина свободного пробега 1, 638
- температура 1, 610, 637, 638
- тепловой резервуар 1, 75, 609, 637
- теплоемкость 1, 637, 639
- удельная теплоемкость системы 1, 612, 639
- число заполнения 1, 609
- ширина линии 1, 638
- Функция формы 1, 117, 136, 137
- Характеры 2, 31, 33, 58, 89
- Хартри—Фока волновые функции 2, 19, 23, 100, 140, 147, 206, 208, 213, 222
- — вычисления 2, 142
- — метод 2, 13, 135, 140, 149
- — — ограниченный 2, 141
- Химический сдвиг 2, 155
- Хлориды 1, 340
- Хунда правило 1, 53, 316, 423; 2, 15, 106, 113, 129, 135, 147, 204
- Четность 2, 72, 92, 117
- Шпинель 1, 519
- Штарковское расщепление 1, 22
- Шумовая мощность 1, 86
- Эйнштейна коэффициенты 1, 604
- Электрический дипольный момент 1, 241, 331
- — переход 1, 239
- Электрическое дипольное взаимодействие 1, 557
- Электронное зеemanовское взаимодействие 1, 18
- Электронный магнитный дипольный момент 1, 11, 14
- окупольный момент 1, 379
- Электронный спиновый гамильтониан 1, 442
- Электростатическое взаимодействие 1, 68, 415
- отталкивание 2, 18
- экранирование 1, 461
- Энергия связи спинов 1, 423
- Эффективный спин 1, 21, 153
- спиновый гамильтониан 1, 45, 452
- Эффект «узкого фононного горла» 1, 82
- Ядерная индукция 1, 123
- поляризация 1, 88, 90, 94, 99, 100
- Ядерное выстраивание 1, 52, 90, 409
- зеemanовское взаимодействие 1, 18, 37, 88, 220, 460; 2, 190
- электрическое квадрупольное взаимодействие 1, 19, 41, 47, 186, 201, 204, 253, 285, 291, 337, 364, 379, 382, 405, 460, 481, 494, 508, 534; 2, 115, 182, 190, 199
- — — вклад, обусловленный решеткой 1, 290
- — — — поля лигандов 1, 461
- — — — тепловая модуляция 1, 278
- Ядерные переходы 1, 39, 102
- — вероятность 1, 261
- — — увеличение 1, 249, 257, 281
- Ядерный магнетон 1, 15
- Ядерный эффект Зеемана 1, 16, 220
- Яна—Теллера взаимодействие 2, 239, 259, 297, 299
- — искажения 1, 546; 2, 298
- — теорема 1, 415; 2, 176, 238, 240, 252
- — энергия 1, 511, 254, 295
- — эффект 1, 63, 451, 484, 499, 509, 511; 2, 238, 252, 255

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ III ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

ГЛАВА 11. ЭНЕРГИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ	7
§ 1. Взаимодействие электронов с магнитным полем	7
§ 2. Эффект Зеемана для свободного атома (или иона)	9
§ 3. <i>LS</i> -тип связи и формула Ланде	10
§ 4. Электронные конфигурации в методе самосогласованного поля	13
§ 5. Спин-орбитальное взаимодействие	16
§ 6. Матричные элементы между слэтеровскими детерминантами	17
§ 7. Введение кристаллического поля	19
Литература	24
ГЛАВА 12. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ГРУПП	25
§ 1. Инвариантность гамильтониана и вырождение уровней энергии	26
§ 2. Линейные представления групп, эквивалентные и неприводимые представления	27
§ 3. Соотношения ортогональности, характеры представлений и классы группы	29
§ 4. Разложение представления и вычисление характеров неприводимых представлений	31
§ 5. Расщепление вырожденных уровней энергии под действием возмущения низкой симметрии	34
§ 6. Прямое произведение двух представлений	38
Литература	41
ГЛАВА 13. ГРУППА ВРАЩЕНИЙ	42
§ 1. Угловой момент	43
§ 2. Неприводимые представления группы вращений	44
§ 3. Сложение моментов	47
§ 4. Векторное сложение нескольких моментов и символы Рака	49

§ 5. Неприводимые тензорные операторы, теорема Вигнера — Эккарта и эквивалентные операторы	51
Литература	56
ГЛАВА 14. КУБИЧЕСКАЯ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ГРУППЫ	57
§ 1. Кубическая группа	57
§ 2. Фиктивный угловой момент	61
§ 3. Мультиплеты Γ_4 и Γ_5 в тригональных осях	62
§ 4. Двойная кубическая группа	63
§ 5. Группы более низкой симметрии	67
§ 6. Несобственные вращения	70
Литература	72
ГЛАВА 15. ОБРАЩЕНИЕ ВРЕМЕНИ И КРАМЕРСОВО ВЫРОЖДЕНИЕ	73
§ 1. Преобразования, включающие время	73
§ 2. Комплексное сопряжение	75
§ 3. Определение оператора обращения времени	76
§ 4. Крамерсово вырождение	78
§ 5. Оператор обращения времени в $ J, M\rangle$ -представлении	81
§ 6. Спиновый гамильтониан для крамерсова дублета	82
§ 7. Ромбическая группа	85
§ 8. Тригональная симметрия	86
§ 9. Правила отбора, связанные с обращением времени	88
§ 10. Парамагнитный ион во внешнем электрическом поле	91
Литература	97
ГЛАВА 16. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ	98
§ 1. Кристаллическое поле (или кристаллический потенциал)	98
§ 2. Эквивалентные операторы	104
§ 3. НедиAGONАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ	111
§ 4. Электронные зеемановские взаимодействия	112
§ 5. Электронные спин-спиновые взаимодействия	113
Литература	114
ГЛАВА 17. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА	115
§ 1. Электростатические сверхтонкие взаимодействия	115
§ 2. Магнитные сверхтонкие взаимодействия	123
§ 3. Другой способ вывода гамильтониана магнитного сверхтонкого взаимодействия	126
§ 4. Эквивалентные операторы, описывающие магнитную сверхтонкую структуру	128
§ 5. Влияние s -электронов: конфигурационное взаимодействие	131
§ 6. Влияние s -электронов: поляризация остова	139
§ 7. Более тонкие эффекты в теории сверхтонкой структуры	143
Литература	150

ГЛАВА 18. ИОНЫ В СЛАБОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ (<i>f</i> -ЭЛЕКТРОНЫ) . . .	151
§ 1. Ионы с нечетным числом электронов в слабом кристаллическом поле	151
§ 2. Ионы редкоземельных элементов в кристаллах кубической симметрии	158
§ 3. Квадруплет Γ_8	161
§ 4. Представление неприводимого тензора в пределах квадруплета Γ_8 — квадрупольное взаимодействие	171
§ 5. Ионы редкоземельных элементов с четным числом электронов	173
§ 6. Ионы редкоземельных элементов с четным числом электронов в кубическом окружении	181
Литература	184
ГЛАВА 19. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛЯ (ГРУППА ЖЕЛЕЗА) 185	
§ 1. Действие кубического кристаллического потенциала	185
§ 2. «Синглетные» орбитальные основные состояния (ионы типа А)	189
§ 3. Триплетное орбитальное основное состояние (ионы типа Б)	196
§ 4. Отклонения от кубической симметрии	200
§ 5. Влияние возбужденных термов	203
ГЛАВА 20. ВЛИЯНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ	206
§ 1. Краткие выводы из предшествующей теории	206
§ 2. Ковалентная связь в модели молекулярных орбиталей	208
§ 3. Связывающие и антисвязывающие орбитали, перекрытие и ковалентность	210
§ 4. Основные состояния в соединениях со слабой ковалентной связью 213	
§ 5. Орбитальный момент и спин-орбитальное взаимодействие при наличии ковалентной связи	219
§ 6. Суперсверхтонкая структура в спектрах ионов типа А	224
§ 7. Дополнительные члены в гамма-тонииане суперсверхтонкого взаимодействия лигандов для орбитальных синглетов	228
§ 8. Суперсверхтонкая структура в спектрах ионов типа Б	231
§ 9. Квадрупольная суперсверхтонкая структура	235
Литература	237
ГЛАВА 21. ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА В ПАРАМАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ	238
§ 1. Введение	238
§ 2. Приближение Борна — Оппенгеймера и теорема Яна — Теллера 240	
§ 3. Магнитные свойства уровня 2E	245
§ 4. Статический эффект Яна — Теллера в состоянии 2E	253
§ 5. Динамические характеристики статического эффекта Яна — Теллера	255
§ 6. Динамический эффект Яна — Теллера в состоянии 2E	257
§ 7. Сужение ян-теллеровского спектра за счет движения	277
§ 8. Сравнение с экспериментом	281
§ 9. Эффект Яна — Теллера в триплетном состоянии	283

- § 10. Эффект Яна — Теллера в орбитальном триплетном состоянии.
Взаимодействие с тетрагональными (Γ_3) колебаниями 287
- § 11. Эффект Яна — Теллера в орбитальном триплетном состоянии.
Взаимодействие с тригональными (Γ_5) колебаниями 294
- § 12. Сравнение с экспериментом 298
Литература 300

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ТЕПЛОВЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ
ВЕЩЕСТВ 301

Литература 309

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ТАБЛИЦЫ 310

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 337

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 341

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир», редакция физики.

