

Казанский (Приволжский) федеральный университет

На правах рукописи

Аникеев Олег Алексеевич

Метод вторичного квантования с неортогональным базисом
и его приложение к теории локальных магнитных полей на
ядрах диамагнитных ионов в кристаллах с незаполненными
3d- и 4f- оболочками.

01.04.02 – теоретическая физика

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант
Еремин Михаил Васильевич
доктор физ.-мат. наук, профессор

Казань – 2014

Содержание

	Введение	5
Глава 1.	Обзор основных механизмов формирования локальных магнитных полей на ядрах диамагнитных ионов (лигандов) и формулировка проблемы	14
1.1.	Результаты, полученные ранее для лигандных сверхтонких взаимодействий	15
1.2.	Лигандные сверхтонкие взаимодействия в примесном центре $\text{KMgF}_3: \text{Dy}^{3+}$	17
1.3.	Сверхтонкое взаимодействие с ядрами второй координационной сферы в $\text{LaSrGa}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_4$	21
1.4.	Лигандная сверхтонкая структура в $\text{SrF}_2: \text{Cu}^{2+}$	24
Глава 2.	Вывод одночастичного и двухчастичного операторов в представлении вторичного квантования с неортогональным базисом	31
2.1.	Причины «катастрофы неортогональности».	31
2.2.	Вторично квантованные выражения операторов в случае неортогонального базиса	33
2.3.	Операторная ортогонализация многоэлектронных функций и оператор $\ln(I + S)$	43
2.4.	Выражения для одночастичного и двухчастичного операторов в базисе ортонормированных многочастичных функций	46
2.5.	Представление операторных форм в виде сходящихся рядов	50
2.6.	Оператор числа частиц	53
Глава 3.	Вторично-квантованные выражения для операторов, соответствующих различным механизмам	56

	формирования локальных полей на ядрах диамагнитных ионов.	
3.1.	Схема расчета по теории возмущений в случае вырожденного основного состояния	56
3.2.	Оператор ковалентного вклада в параметры лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ)	61
3.3.	Вклад в параметры ЛСТВ с участием электронно-дырочного взаимодействия в примесном центре	64
3.4.	Механизм ЛСТВ при переходе электрона с лиганда в пустые оболочки центрального иона	68
3.5.	Вклад в параметры ЛСТВ с участием процессов поляризации на лиганде	70
3.6.	Вклад в параметры ЛСТВ с участием процессов поляризации остова центрального иона	73
Глава 4.	Амплитуды перехода электронов и спиновые плотности	77
4.1.	Интегралы переноса электрона в валентную оболочку для неизовалентного замещения $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$	77
4.2.	Матричный элемент перехода электрона в пустые и остовные оболочки центрального иона	84
4.3.	Обобщенные выражения для спиновых плотностей	87
Глава 5.	Методы расчета матричных элементов операторов взаимодействий	91
5.1.	Матричные элементы кулоновского взаимодействия типа электрон – заряд иона решетки	91
5.2.	Выражения для расчета кулоновского взаимодействия электронов выделенного иона с бесконечной кристаллической решеткой в ионном приближении	94
5.3.	Кулоновское взаимодействие s-, p-, d- электронов с	99

	кристаллической решеткой	
5.4.	Кулоновское взаимодействие f- электронов с кристаллической решеткой	103
Глава 6.	Вычисление тензора ЛСТВ примесных центров $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$, Cs_2NaYF_6 . Определение орбитального упорядочения в LaMnO_3 по данным ЯМР на ядрах ^{17}O	107
6.1.	Расчет амплитуд перехода в валентную 4f- оболочку $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$	107
6.2.	Амплитуды перехода в 5d- и 6s- оболочки для $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$	114
6.3.	Вычисление амплитуд перехода в 5s- и 5p- оболочки $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$	122
6.4.	Параметры ковалентности для примесных центров $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$, Cs_2NaYF_6	126
6.5.	Сравнение с экспериментом для примесных центров $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$, Cs_2NaYF_6	131
6.6.	Расчет локальных полей на ядрах ^{17}O в монокристаллах LaMnO_3	137
	Заключение	146
	Список публикаций по теме диссертации	148
	Литература	150
	Приложение I. Поясняющий пример устранения катастрофы неортогональности	159
	Приложение II. Общие выражения для двухцентрового кулоновского взаимодействия электронов.	162
	Приложение III. Формулы для вычисления интегралов перекрывания, прямых, гибридных и обменных кулоновских интегралов.	170

Введение

При нахождении спектра многочастичных систем практически всегда используют так называемое одночастичное приближение, т.е. предполагается, что состояние каждого электрона может быть описано некоторой одночастичной функцией. В этом случае спектр и состояние системы могут быть найдены как экстремумы функционала среднего значения гамильтониана такой системы. При этом волновую функцию системы естественно представить как некоторую суперпозицию слетеровских детерминантов, составленных из этих искомых одночастичных функций. Как правило, на эти одночастичные функции накладывается условие ортонормированности. В то же время, очевидно, что функционалы с условием ортонормированности одночастичных функций и с отсутствием условий ортогональности одночастичных функций являются разными функционалами, и в общем случае должны иметь разные экстремумы. Например, в работе [1] В.А. Фок отмечал, что при учете возбужденных электронных конфигураций атомов, скорее всего, следует потребовать только частичную ортогональность орбиталей. В работе [2] данный вопрос изучался численным решением уравнений Хартри-Фока для простейших электронных конфигураций при разных условиях относительно ортогональности радиальных частей волновых функций. По результатам вычислений был сделан вывод: чем больше условий ортогональности, тем хуже согласие с экспериментально наблюдаемым энергетическим спектром. В работе [3] условие частичной неортогональности орбиталей использовалось в неограниченном методе Хартри-Фока. Дальнейшее развитие теории и практическое применение метода самосогласованного поля Хартри-Фока с использованием неортогональных орбиталей задерживается из-за математических трудностей. Это относится как к вычислению матричных элементов операторов на слетеровских детерминантах, построенных с использованием частично неортогональных

орбиталей, так и к решению самих уравнений Хартри-Фока на подобных детерминантах. В работах [4, 5], используя процедуру ортогонализации многоэлектронных функций, данную в работах [6, 7], были получены уравнения Хартри-Фока с частично неортогональным одночастичным базисом. Однако уравнения получены в операторном виде, и их конкретизация проведена только для простейшей молекулы LiH. В работах [8, 9], используя результаты работ [4, 5], были рассмотрены простейшие кристаллы типа LiF, LiCl. В уравнениях Хартри-Фока эффекты неортогональности учитывались с точностью до квадратов интегралов перекрывания орбиталей. Тем не менее, отмечалось, что полученные орбитали были успешно применены для вычисления зонной структуры этих кристаллов. Частично неортогональный одночастичный базис используется также в методе Гайтлера-Лондона [10]. В нем использовались орбитали свободных атомов или ионов. Приложение этого метода к простейшим системам также приводит к достаточно хорошим результатам. В то же время механическое перенесение его на бесконечную цепочку или трехмерное твердое тело приводит к так называемой «катастрофе неортогональности» [11, 12]. В работе [13] удалось преодолеть эти трудности для системы, основное состояние которой описывается одним слэтеровским детерминантом. Однако дальнейшее развитие этого метода, также как и приведенного выше метода Хартри-Фока наталкивается на математические трудности, отмеченные выше, и связанные с вычислением матричных элементов в координатном представлении.

В настоящее время широкое распространение получил метод функционала плотности [14]. Однако будучи по сути параметрическим и дающим хорошие результаты в одних случаях, в других, например, в случае расчета физических характеристик примесных центров испытывает трудности [15]. В то же время для примесных центров успешно применяется феноменологический подход, известный как модель «обменных зарядов» [16, 17]. В этой модели наблюдаемые физические характеристики примесного

центра описываются выражениями пропорциональными квадратам интегралов перекрывания катион-лиганд, а коэффициенты пропорциональности являются подгоночными параметрами. Видно, что здесь также используется частично неортогональный одночастичный базис.

Так как исследуемые системы практически всегда являются системами тождественных частиц, естественно было попытаться развить метод вторичного квантования также как и в случае ортонормированного одночастичного базиса. В работах [18,19] была предпринята попытка развития метода вторичного квантования с частично неортогональным одночастичным базисом. Однако в этих работах «бра»-векторы дуального базиса не являются эрмитово – сопряженными к «кет»-векторам, и, как следствие, одночастичные и двухчастичные операторы не являются эрмитовыми. Приложение данного способа введения вторичного квантования, например, в [18] было проведено только для системы из трех частиц. В [19] рассмотрены некоторые общие свойства данного способа введения без приложения к каким - либо реальным системам. В силу неэрмитовости операторов возникают трудности сравнения с экспериментом. Например, квантово-механическое усреднение таких операторов с целью получения спинового гамильтониана примесного центра просто невозможно, так как все операторы, используемые при интерпретации экспериментальных данных, являются эрмитовыми. Антиккоммутатор операторов рождения и уничтожения электронов орбиталей отличен от обычного символа Кронекера и равен соответствующему интегралу перекрывания. В силу этого возникают трудности с нормировкой многочастичных состояний и т.д.

Таким образом, возникает проблема построения эрмитовых операторов в представлении вторичного квантования с частично неортогональным одночастичным базисом. Определенный прогресс в этом направлении достигнут в работах [20,21]. Однако форма оператора была определена только с точностью до квадратов интегралов перекрывания. Будем называть ниже использование такой формы операторов как «метод приближенного

вторичного квантования» (ПВК). Как следствие, вклад эффектов неортогональности выше второго порядка по интегралам перекрывания оставался неясным. Тем не менее, большим преимуществом являлось то, что операторы рождения и уничтожения удовлетворяли обычным фермионным соотношениям и, следовательно, квантовые числа этих операторов являлись квантовыми числами орбиталей ионов. Это позволяет использовать хорошо развитую технику неприводимых тензорных операторов и метод вторичного квантования в атомной спектроскопии [22]. В работах [23, 24], используя метод ПВК, были предложены механизмы возникновения локальных магнитных полей на ядрах лигандов при отсутствии σ – или π – связей для ионов группы железа. В работах [25, 26] в рамках теории возмущений были определены основные процессы, приводящие к возникновению локальных магнитных полей на ядрах лигандов в редкоземельных примесных центрах. Тем не менее, амплитуды вероятности переходов электронов лиганд-редкоземельный ион являлись подгоночными параметрами, определяемыми по порядку величины соответствующими интегралами перекрывания. Такой подход согласуется с численными оценками параметров ковалентности для ионов группы железа. Кроме того при вычислении вкладов процессов, требующих учета членов пропорциональных степеням интегралов неортогональности выше второго, влияние последних учитывалось фактически феноменологически, а именно подбором параметров ковалентности.

Таким образом, целью настоящей работы является построение метода вторичного квантования с линейно независимым, частично неортогональным одночастичным базисом и приложение его к реальным системам. На настоящем этапе рассматривается приложение этого метода к системам в которых возможно применение теории возмущений, в данной работе к ионным кристаллам. В качестве основных объектов исследования выбраны примесные центры, а именно лигандные сверхтонкие взаимодействия (ЛСТВ).

Проблемы в интерпретации экспериментальных данных по ЛСТВ возникают уже для ионов группы железа. Применение стандартного варианта метода молекулярных орбиталей в ряде случаев затруднено. Среди примесных центров с незаполненной 3d-оболочкой к ним относятся парамагнитные центры с отсутствующими σ -связями, комплексы с орбитальным вырождением и большой класс низкосимметричных систем. В случае редкоземельных элементов трудности возрастают, так как волновая функция основного состояния, как правило, является суммой слетеровских детерминантов, поэтому вычисления в обычной (феноменологической) схеме молекулярных орбиталей становятся чрезвычайно трудоемкими.

Более того будучи выполненными для ионов в S-состоянии с использованием замены волновых функций 4f-электронов на соответствующие молекулярные орбитали, они даже по знаку не согласуются с экспериментальными данными. В этой связи возникает задача об учете пространственного распределения еще и внешних электронных оболочек. Однако интегралы перекрывания 6s-, 6p- и 5d-оболочек с лигандами достаточно большие. При этом существует проблема сходимости рядов с интегралами неортогональности, которая возникла еще в теории химической связи, известна как “катастрофа неортогональности” и осталась неразрешенной до настоящего времени.

Положения, выносимые на защиту, могут быть сформулированы следующим образом.

1. Получены выражения для одночастичного и двухчастичного операторов в методе вторичного квантования с линейно независимым, частично неортогональным одночастичным базисом. Операторы имеют вид ряда по n -ым степеням коммутатора, введенного нами оператора Q с оператором $\bar{N}$ с коэффициентами $c_n = E_{2n}/[2^{2n}(2n)!]$, где E_{2n} являются числами Эйлера. Матричные элементы оператора $\bar{N}$ являются линейной комбинацией матричных элементов гамильтониана H системы. Коэффициенты этой линейной комбинации выражаются через матричные

элементы матрицы $(I+S)^{-1}$, где I - единичная матрица, а S - матрица интегралов перекрытия выбранного одночастичного базиса. Матричные элементы оператора Q также выражаются через матричные элементы матрицы $(I+S)^{-1}$. Для сходимости полученного ряда требуется только ограниченность матричных элементов множества n -ых степеней коммутаторов.

2. Решена проблема “катастрофы неортогональности”. Полученные общие выражения не оперируют с рядами по степеням интегралов перекрытия, так как при достаточно большом наборе базисных функций, необходимых для интерпретации эксперимента, эти ряды являются расходящимися. В то же время в случае сходимости рядов по интегралам перекрытия на достаточно ограниченном базисе (фактически берущимся как тестовый базис) результаты, полученные с помощью бновых формул и с помощью традиционных разложений, совпадают.

3. Дано обобщение выражения для амплитуд перехода электрона металл-лиганд (аналога параметра ковалентности в методе молекулярных орбиталей), позволяющего рассчитать их значения не предполагая малости соответствующих интегралов перекрытия. Предложенные выражения для амплитуд перехода позволяют объяснить близость экспериментальных значений по лигандной сверхтонкой структуре для примесных центров $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$, несмотря на то, что ионы Yb^{3+} внедряются в разные кристаллы и в одном случае замещение изовалентно, а в другом неизовалентно

4. Получены эффективные операторы взаимодействия спиновых и орбитальных моментов парамагнитных ионов с ядрами соседних диамагнитных ионов. Продемонстрирована важность учета виртуальных процессов переноса заряда от диамагнитных ионов в пустые $5d$ -состояния редкоземельных ионов. Выявлена роль поляризации внешних заполненных $5s$ - и $5p$ -оболочек. Предложен механизм создания дополнительного поля на

ядрах лигандов, связанный с действием виртуально возбужденного электрического поля от дырки на лиганде.

5. Продemonстрировано, что развитая теория и предложенные механизмы перенесенных магнитных полей на ядра диамагнитных ионов позволяет объяснить основные особенности формирования локальных полей на ядрах фтора в ряде фторидов; $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$.

6. Рассчитаны значения локальных магнитных полей в LaMnO_3 , обогащенным изотопом ^{17}O , при различных вариантах кооперативного упорядочения орбиталей ионов Mn^{3+} . Наилучшее согласие с экспериментами достигается в предположении, что при кооперативном упорядочении электроны e_g – подболочки находятся в состояниях с волновой функцией вида $c_1|3z^2 - r^2\rangle + c_2|x^2 - y^2\rangle$ (определена в локальных осях октаэдрических фрагментов MnO_6). Так при $T=298\text{K}$ коэффициенты равны: $c_1 = 0.995$, $c_2 = -0.10$. Отмечена важность эффектов квантовой интерференции пропорциональных произведению c_1c_2 . Таким образом, опираясь на экспериментальные данные по ЯМР, в работе совместной с экспериментаторами однозначно определены волновые функции основных состояний ионов Mn, и тем самым установлена структура кооперативного орбитального упорядочения в этом соединении в парамагнитной фазе

Научную и практическую ценность можно определить следующим образом.

Развит метод вторичного квантования с частично неортогональным базисом. Полученные выражения для операторов перенесенных сверхтонких полей от магнитных ионов на ядра ближайших диамагнитных анионов применимы при произвольной симметрии кристаллов, а также и при наличии орбитального вырождения основных состояний магнитных ионов. На конкретных примерах продемонстрировано, что развитый метод вторичного квантования с частично неортогональным одночастичным базисом позволяет успешно объяснить основные особенности имеющихся экспериментальных

данных, полученных методами двойного электронно-ядерного (в случае примесных центров) и ядерного магнитного резонанса (для магнитно концентрированных кристаллов).

Выведены компактные выражения для вычисления кулоновского взаимодействия электронов с учетом их пространственного распределения в кристаллической решетке. Соответствующая формула для фурье-образа этого взаимодействия обладает трансляционной симметрией кристаллической решетки.

Содержание работы. Во введении показана актуальность настоящих исследований, определена главная цель, сформулированы положения, выносимые на защиту, научная и практическая ценность полученных результатов

В первой главе показано, что в рамках ПВК с подгоночными параметрами ковалентности, взятыми по порядку величины равными интегралам перекрывания, удастся объяснить большой массив экспериментальных данных по лигандной сверхтонкой структуре ионов группы железа, а также редкоземельных элементов. Это подтверждает предположение о том, что хартри – фоковские функции свободных ионов или скорректированные в случае большого перекрывания с ближайшим окружением примесного иона являются хорошим нулевым приближением.

Во второй главе получены точные выражения для операторов вторичного квантования с частично неортогональным одночастичным базисом.

В третьей главе рассматриваются лигандные сверхтонкие взаимодействия примесных центров. Используя полученные в главе 2 выражения для операторов вторичного квантования, в рамках теории возмущений строятся операторы, описывающие процессы, приводящие к возникновению сверхтонких полей на ядрах лигандов.

В четвертой главе, используя развитую технику вторичного квантования, получены выражения для амплитуд вероятности перехода

электрона с лиганда в валентную, вышележащую пустую и заполненную, с предварительно ушедшим из нее электроном, оболочку.

В пятой главе получены выражения для вычисления матричных элементов операторов, входящих в выражения для амплитуд вероятности перехода. Получены общие выражения для вычисления одноцентровых и двухцентровых матричных элементов кулоновского взаимодействия электрона с бесконечной кристаллической решеткой на орбиталях ионов исследуемого кристалла. Также получены явные выражения для матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов s-, p-, d- и f- орбиталей с бесконечной кристаллической решеткой в ионном приближении, входящие в амплитуды перехода электронов.

В шестой главе, используя полученные выражения для матричных элементов, вычисляются амплитуды перехода в примесных центрах Yb^{3+} : CsKF_3 , Yb^{3+} : Cs_2NaYF_6 . Вычисляется суперсверхтонкое взаимодействие с ядрами лигандов этих примесных центров. При вычислениях используется базис хартри-фоковских функций ионов, входящих в примесный центр. Проводится сопоставление с экспериментальными данными.

Особое внимание уделено анализу данных ЯМР на ядрах кислорода ^{17}O в монокристаллах LaMnO_3 . Это соединение привлекает повышенное внимание в связи с проблемой орбитального упорядочения. Рассчитав перенесенные локальные поля от ионов Mn на мостиковые кислороды, и, дополнительно опираясь на экспериментальные данные по ЯМР, в работе совместной с экспериментаторами мы смогли однозначно определить волновые функции основных состояний ионов Mn и тем самым установить структуру кооперативного орбитального упорядочения в этом соединении в парамагнитной фазе.

Сложные математические выкладки и поясняющий пример устранения катастрофы неортогональности вынесены в приложение.

Глава 1. Обзор основных механизмов формирования локальных магнитных полей на ядрах диамагнитных ионов (лигандов) и формулировка проблемы

Обнаружение существенного отличия электронно-ядерных взаимодействий ионов с незаполненными 3d- оболочками с ядрами соседних диамагнитных ионов (^{19}F) от диполь-дипольных сразу же привлекло повышенное внимание. В главе о влиянии ковалентной связи на спектры магнитного резонанса в книге Абрагама и Блинн [1] этой проблеме уделено значительное место и подчеркивается, что отличие измеренных параметров электронно-ядерных взаимодействий от диполь-дипольных позволяет получать уникальную информацию о характере химической связи металл- лиганд и определить её количественные характеристики, т. е. по перенесенным спиновым плотностям на ядра фтора можно определить параметры ковалентности по всем трем типам связи; σ , π и s . Для расчетов перенесенных спиновых плотностей используется метод молекулярных орбиталей. В диссертации развивается метод наложения конфигураций с переносом заряда. Это вызвано рядом трудностей в применении метода молекулярных орбиталей. В случае ионов с незаполненными 3d- оболочками на современном этапе исследований актуальными стали исследования ионов с орбитально-вырожденными основными состояниями. В этом случае, как правило, вследствие статического эффекта Яна-Теллера, возникают локальные искажения. Симметрия комплекса, лежащая в основе метода построения молекулярных орбит, нарушается. Расстояния металл-лиганд становятся различными. И это надо учитывать, так как параметры перенесенной спиновой плотности экспоненциально зависят от межъядерных расстояний. В случае редкоземельных соединений, наряду 4f-оболочкой, с лигандами контактируют также внешние заполненные 5s-, 5p- и пустые 5d-, 6s- оболочки. Поэтому даже для примесных центров с кубической симметрией применение метода молекулярных орбиталей затруднено.

1.1. Результаты, полученные ранее для лигандных сверхтонких взаимодействий

В настоящей главе приведены основные результаты, которые получены методом «приближенного вторичного квантования», предложенного в работе [20]. Следует подчеркнуть, что в случае высокосимметричных примесных центров этот метод полностью эквивалентен методу молекулярных орбиталей. Ниже мы следуем ПВК, так как обсуждаем ЛСТВ с учетом возможных искажений структуры ближайшего окружения около магнитного иона.

Актуальность исследования примесных центров $\text{K}_2\text{ZnF}_4:\text{Cu}^{2+}$ вызвана следующими обстоятельствами. Ион Zn^{2+} находится в октаэдрическом окружении из ионов фтора. Октаэдр сжат вдоль оси c кристалла. Вопрос - что произойдет при замещении иона Zn^{2+} на ион Cu^{2+} ? В сжатом октаэдре вдоль оси z основным состоянием иона меди должно быть дырочное состояние $|3z^2 - r^2\rangle$. Однако, исследования спектров ЭПР и их лигандной сверхтонкой структуры показали, что это не так [27,28]. Оказалось, что при замещении ионов Zn^{2+} на ион Cu^{2+} получаются два типа парамагнитных центров. В одном из них октаэдр из ионов фтора вытянут вдоль кристаллографической оси a . При этом основным состоянием меди является дырочная орбиталь $|z^2 - y^2\rangle$. У второго типа центров октаэдрическое окружение из ионов фтора вытянуто вдоль оси b , и основным состоянием является орбиталь $|z^2 - x^2\rangle$. Такого типа искажения связывается с проявлением статического эффекта Яна –Теллера при наличии достаточно сильного тетрагонального кристаллического поля от регулярной решетки кристалла. Расшифровка лигандной (фторовой) сверхтонкой структуры (ЛСТС) спектров ЭПР позволила полностью определить локальную структуру примесных центров, причем измеренные и рассчитанные значения спиновых плотностей

оказались вполне типичными для фторидов и согласуются с методами расчета ковалентной связи для других объектов [29,30].

В работе [26] рассмотрена лигандная сверхтонкая структура редкоземельных примесных центров с конфигурацией f^{11} . Вычислены приведенные матричные элементы неприводимых тензорных операторов $\{W^{1K}\}^{K'}$ и U^K для состояний $|f^{11}, {}^4I_{15/2}\rangle$. Рассмотрены процессы смешивания 4f и 5p, 5d орбиталей кристаллическим полем, приводящие к возникновению локальных магнитных полей на ядрах лигандов. В рамках параметрического подхода, т. е. используя параметры ковалентности как подгоночные, по порядку величины, определяемые соответствующими интегралами перекрывания, дано объяснение экспериментальных данных по лигандной сверхтонкой структуре. А именно: $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$, $\text{CaF}_2: \text{Gd}^{3+}$, $\text{CaF}_2: \text{Tm}^{2+}$, $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}$, $\text{CaF}_2: \text{Ho}^{2+}$, $\text{CaF}_2: \text{Er}^{3+}$, $\text{KMgF}_3: \text{Tm}^{2+}$, $\text{KMgF}_3: \text{Yb}^{3+}$. Следует подчеркнуть, что все экспериментальные данные по ЛСТВ, перечисленных примесных центров, удалось описать по порядку величины и по знакам, используя один набор параметров ковалентности, что естественно указывает на адекватность предлагаемой модели.

Следует отметить, что информация об интегралах переноса лиганд – металл необходима и для решения других задач теории примесных центров. Так, в работе [30], используя определенные по ЛСТВ интегралы переносы, удалось оценить роль «деформации» внешних 5s- и 5p-оболочек из-за связей с лигандами, в формировании кристаллического поля действующего на электроны незаполненной 4f-оболочки.

В работе [31] рассмотрен примесный центр $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}$. В отличие от кубических примесных центров, рассматриваемых в работе [26], в данном примесном центре ион компенсатор (F^-) “садится” во вторую координационную сферу, и тензор лигандного сверхтонкого взаимодействия является аксиальным только для него. Для ионов ближайшего окружения Ce^{3+} тензор лигандного сверхтонкого взаимодействия становится

пятикомпонентным и, естественно, разным для ионов близких и удаленных от компенсатора. Все экспериментальные данные удалось объяснить в рамках виртуальных процессов переноса заряда, предложенных в работе [26], с параметрами ковалентности близкими к параметрам для кубических центров. Также впервые были рассмотрены эффекты смешивания 4f – и 5d-состояний нечетным кристаллическим полем.

1.2. Лигандные сверхтонкие взаимодействия в примесном центре KMgF₃: Dy³⁺

В работе [32] рассмотрен примесный центр KMgF₃: Dy³⁺. В пределах крамерсового дублета спиновый гамильтониан ЛСТВ может быть записан в виде

$$H_{\text{ЛСТВ}} = A_{\parallel} \tilde{S}_z I_z + A_{\perp} (\tilde{S}_x I_x + \tilde{S}_y I_y), \quad (1.1)$$

где $\tilde{S} = 1/2$ – эффективный спин парамагнитного иона, I – спин лиганда.

Для Dy³⁺ нижним является состояние $|f^9, {}^6H_{15/2}\rangle$. Кубическое кристаллическое поле расщепляет его на Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 . Крамерсов дублет Γ_6 является нижним. Волновые функции дублета имеют следующий вид

$$\begin{aligned} \Psi_{\pm}(\Gamma_6) = & \pm \frac{1}{8} \left[\sqrt{\frac{7}{3}} \left| \frac{15}{2}, \pm \frac{9}{2} \right\rangle + \sqrt{33} \left| \frac{15}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right. \\ & \left. + \sqrt{7} \left| \frac{15}{2}, \mp \frac{7}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{65}{3}} \left| \frac{15}{2}, \mp \frac{15}{2} \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Ось квантования направлена по оси четвертого порядка.

Обозначим как $\mathbf{v}_{\text{эф}}^{(1)}$, $\mathbf{v}_{\text{эф}}^{(2)}$, $\mathbf{v}_{\text{эф}}^{(3)}$, $\mathbf{v}_{\text{эф}}^{(4)}$ операторы, соответствующие четырем различным механизмам возникновения локальных магнитных полей на ядрах лигандов. Выражения для них, с точностью до квадратов интегралов перекрытия получены в работах [25, 26]. Для проведения вычислений удобно перейти от операторов вторичного квантования к представлению

моментов [22]. Величины необходимых приведенных матричных элементов двойных неприводимых тензорных операторов для состояний $|f^9, {}^6H_{15/2}\rangle$ были вычислены и даны ниже.

$$\begin{aligned} \left(\frac{15}{2} \square \{W^{10}\}^1 \square \frac{15}{2}\right) &= \frac{4}{3} \left(\frac{3 \times 5 \times 17}{2 \times 7}\right)^{1/2}, \quad \left(\frac{15}{2} \square \{W^{12}\}^1 \square \frac{15}{2}\right) = \frac{2}{3} \left(\frac{17}{7}\right)^{1/2} \\ \left(\frac{15}{2} \square \{W^{12}\}^3 \square \frac{15}{2}\right) &= -\frac{2 \times 3}{7 \times 13} \left(\frac{13 \times 17 \times 19}{2 \times 3}\right)^{1/2}, \quad \left(\frac{15}{2} \square \{W^{14}\}^3 \square \frac{15}{2}\right) = -\frac{5 \times 16}{3 \times 7 \times 13} \left(\frac{13 \times 17 \times 19}{3 \times 5 \times 11}\right)^{1/2}, \\ \left(\frac{15}{2} \square \{W^{14}\}^5 \square \frac{15}{2}\right) &= -\frac{5 \times 8}{11 \times 13} \left(\frac{13 \times 17 \times 19}{3 \times 5 \times 7}\right)^{1/2}, \quad \left(\frac{15}{2} \square \{W^{16}\}^5 \square \frac{15}{2}\right) = -\frac{2 \times 29}{11 \times 13} \left(\frac{17 \times 19}{3 \times 7}\right)^{1/2}, \\ \left(\frac{15}{2} \square \{W^{16}\}^7 \square \frac{15}{2}\right) &= \frac{2}{3 \times 5 \times 13} \left(\frac{15 \times 17 \times 19 \times 23}{2 \times 3 \times 11}\right)^{1/2} \\ \left(\frac{15}{2} \square u^1 \square \frac{15}{2}\right) &= \frac{2}{3} \left(\frac{5 \times 17}{7}\right)^{1/2}, \quad \left(\frac{15}{2} \square u^3 \square \frac{15}{2}\right) = 0, \quad \left(\frac{15}{2} \square u^5 \square \frac{15}{2}\right) = -\frac{2 \times 3}{11 \times 13} \left(\frac{13 \times 17 \times 19}{7}\right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Вклады от 4f-оболочки, описываемые оператором $V_{эф}^{(1)}$, являются вкладами от эффектов неортогональности и процессов переноса электрона с лиганда в 4f-оболочку центрального иона, т.е. соответствуют ковалентной связи примесный ион – лиганд и имеют следующий вид

$$A_{\square}^{(1)} = -0.309\lambda_s^2 a_s + \left[-0.619\lambda_{\sigma}^2 + 0.497\lambda_{\pi}^2 - 0.108\lambda_{\sigma}\lambda_{\pi}\right] a_p \quad (1.3a)$$

$$A_{\perp}^{(1)} = 0.216\lambda_s^2 a_s + \left[-0.216\lambda_{\sigma}^2 - 0.191\lambda_{\pi}^2 - 0.02\lambda_{\sigma}\lambda_{\pi}\right] a_p, \quad (1.3б)$$

где $a_s = 45 \times 10^3$ МГц, $a_p = 1.29 \times 10^3$ МГц [28], индексы s, σ, π относятся к различным типам связи.

Оператор $V_{эф}^{(2)}$ соответствует виртуальным процессам перехода электрона в 5d-оболочку центрального иона. В результате обменного

взаимодействия с электронами 4f - оболочки, амплитуды перехода электрона в 5d оболочку со спином вверх и со спином вниз будут разными. Для этого механизма получены следующие выражения

$$A_{\square}^{(2)} = (13.437G_1 + 36.311G_3 + 247.847G_5) \left[\frac{\lambda_s \gamma_s}{|\Delta_{2s,5d}|} a_s + \frac{2\lambda_\sigma \gamma_\sigma}{|\Delta_{2p,5d}|} a_p \right] + \left[(-5.725G_1 - 47.132G_3 - 741.414G_5) \lambda_\pi \gamma_\pi + (2.663G_1 + 11.319G_3 + 1.731G_5) (\lambda_\sigma \gamma_\pi + \lambda_\pi \gamma_\sigma) \right] \frac{a_p}{|\Delta_{2p,5d}|} \quad (1.4a)$$

$$A_{\perp}^{(2)} = (8.481G_1 + 42.642G_3 + 206.276G_5) \left[\frac{\lambda_s \gamma_s}{|\Delta_{2s,5d}|} a_s - \frac{\lambda_\sigma \gamma_\sigma}{|\Delta_{2p,5d}|} a_p \right] + \left[(9.277G_1 + 41.468G_3 + 213.175G_5) \lambda_\pi \gamma_\pi + (27.436G_1 + 37.907G_3 + 478.212G_5) (\lambda_\sigma \gamma_\pi + \lambda_\pi \gamma_\sigma) \right] \frac{a_p}{|\Delta_{2p,5d}|}, \quad (1.4b)$$

где G_i – параметры Слетера, описывающие обменную часть электростатического взаимодействия 4f - и 5d - электронов; $|\Delta_{2s,5d}|, |\Delta_{2p,5d}|$ – энергия перехода из 2s - и 2p - оболочек лиганда в 5d - оболочку соответственно.

Численные оценки показывают, что для Dy^{3+} величиной вкладов от $V_{эф}^{(3)}$ можно пренебречь.

Оператор $V_{эф}^{(4)}$ учитывает виртуальные процессы перехода электрона из 4f - оболочки в 5d - оболочку в возбужденной конфигурации кристаллическим полем. Для этого механизма

$$A_{\square}^{(4)} = -0.0146\lambda_{sf}\gamma_{sd}a_s + \left[-0.124\lambda_{\sigma f}\gamma_{\sigma d} + 0.1\lambda_{\pi f}\gamma_{\pi d} \right]$$

$$- 0.011(\lambda_{\pi f}\gamma_{\sigma d} + \lambda_{\sigma f}\gamma_{\pi d})]a_p \quad (1.5a)$$

$$A_{\perp}^{(4)} = 0.011\lambda_{sf}\gamma_{sd}a_s + \left[-0.044\lambda_{\sigma f}\gamma_{\sigma d} - 0.038\lambda_{\pi f}\gamma_{\pi d} \right. \\ \left. + 0.002(\lambda_{\pi f}\gamma_{\sigma d} + \lambda_{\sigma f}\gamma_{\pi d}) \right]a_p. \quad (1.5б)$$

Сравним теоретические и экспериментальные значения, используя вышеприведенные выражения. При этом, как и в работах [25, 26], полагаем, что параметры ковалентности по крайней мере для второй половины ряда редкоземельных ионов примерно одинаковы. Поэтому возьмем их как в работе [26]: $\lambda_{sf} = 0.02$, $\lambda_{\sigma f} = -0.05$, $\lambda_{\pi f} = 0.02$, $\gamma_{sd} = 0.055$, $\gamma_{\sigma d} = -0.15$, $\gamma_{\pi d} = 0.1$. Значения $G_1 = 290 \text{ см}^{-1}$, $G_2 = 27 \text{ см}^{-1}$, $G_3 = 4 \text{ см}^{-1}$ возьмем согласно работе [33]. Энергию переноса оценим также как в [26]: $|\Delta_{2s,5d}| = 33 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{2p,5d}| = 15 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$. В работе [32] приводится также экспериментальное значение изотропной части тензора ЛСТВ A_s и анизотропной части A_p . В A_p входит ковалентный вклад A'_p и прямое диполь-дипольное взаимодействие примесного иона с ядром лиганда A_d . Для регулярной решетки $A'_p = 6.313 \text{ МГц}$. В то же время следует учесть, что при замещении ионов регулярной решетки примесным ионом может происходить локальное искажение кристаллической решетки. Однако в данном случае из-за отсутствия данных ДЭЯР от дальних координационных сфер ионов фтора экспериментально определить смещение ионов ^{19}F первой координационной сферы по методике [34,35] оказалось невозможным. Допустим, что, так же как и в [34, 35], при внедрении Dy^{3+} в KMgF_3 происходит локальное расширение первой координационной сферы на величину, примерно равную разнице ионных радиусов. Значения ионных радиусов для октаэдрической координации Dy^{3+} и Mg^{2+} , равные 0.908 и

0.720 Å [36] соответственно. В таблице 1.1 приведены теоретические и экспериментальные значения A_s и A'_p .

Таблица 1.1

Теоретические и экспериментальные значения величин A_s и A'_p
и значения вкладов в них $v_{эф}^{(i)}$ (МГц)

	$v_{эф}^{(1)}$	$v_{эф}^{(2)}$	$v_{эф}^{(3)}$	$v_{эф}^{(4)}$	$\sum_i v_{эф}^{(i)}$	Эксперимент[]
A_s	-0.357	8.434	0	-0.747	7.33	8.812
A'_p	-4.319	4.592	0	-0.534	-0.262	-1.0

Из таблицы видно, что согласие с экспериментом достаточно хорошее.

1.3. Сверхтонкое взаимодействие с ядрами второй координационной сферы в $\text{LaSrGa}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_4$

В [37] методом ЭПР в $\text{LaSrGa}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_4$ наблюдается суперсверхтонкое поле на ядрах второй координационной сферы около ионов меди, образуемой ионами Ga^{3+} . Теоретический анализ проведен методом приближенного вторичного квантования в работе [38]. Наблюдение сверхтонкого поля на ядрах Ga^{3+} явно указывает на канал перенесения спиновой плотности от меди через кислород на галлий, т.е. $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Ga}^{3+}$. Эти состояния ионов естественно взять за основную конфигурацию, обозначенную как (а). В рассмотрение были включены следующие возбужденные конфигурации: (с) электрон с кислорода переходит на ион меди и (b) электрон с галлия переходит на кислород. Систему координат выберем таким образом, чтобы все ионы лежали на оси x . Тогда нижним состоянием иона меди, определяемым кристаллическим полем, для основной конфигурации будет состояние

$$|\varepsilon\rangle = |x^2 - y^2\rangle. \quad (1.6)$$

Спиновый гамильтониан H_{STHI} взаимодействия парамагнитного иона меди с ядром галлия запишется как

$$H_{\text{STHI}} = A_x \tilde{S}_x I_x + A_y \tilde{S}_y I_y + A_z \tilde{S}_z I_z, \quad (1.7)$$

где

$$A_x = Aa_{3s} + 2Ba_{3p}, \quad A_y = A_z = Aa_{3s} - Ba_{3p}. \quad (1.8)$$

Введем следующие обозначения $S_{3d0,\theta}^{a,c}, \bar{\gamma}_{3d0,\theta}^{a,c}, S_{\theta,3s}^{c,b}, \bar{\gamma}_{\theta,3s}^{c,b}$ и $S_{\theta,3p0}^{c,b}, \bar{\gamma}_{\theta,3p0}^{c,b}$,

$\bar{\gamma} = \gamma + \frac{1}{2}s$, где γ – параметр ковалентности [28], s – интеграл перекрывания орбиталей, $3d0$ – орбиталь меди, $3s, 3p0$ – орбитали галлия, θ, ζ – орбитали кислорода. Верхние индексы a, c, b обозначают ионы меди, кислорода и галлия, соответственно. Тогда, включая в рассмотрение указанные выше виртуальные процессы, получим

$$A = \frac{3}{4} \left(\frac{9}{64} S_{3d0,\theta}^{a,c} S_{\theta,3s}^{c,b} S_{3s,\zeta}^{b,c} S_{\zeta,3d0}^{c,a} + \frac{1}{4} \bar{\gamma}_{3d0,\theta}^{a,c} S_{\theta,3s}^{c,b} S_{3s,\zeta}^{b,c} S_{\zeta,3d0}^{c,a} \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \bar{\gamma}_{3d0,\theta}^{a,c} \bar{\gamma}_{\theta,3s}^{c,b} S_{3s,\zeta}^{b,c} S_{\zeta,3d0}^{c,a} + \bar{\gamma}_{3d0,\theta}^{a,c} \bar{\gamma}_{\theta,3s}^{c,b} S_{3s,\zeta}^{b,c} \bar{\gamma}_{\zeta,3d0}^{c,a} + \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{3d0,\theta}^{a,c} \bar{\gamma}_{\theta,3s}^{c,b} \bar{\gamma}_{3s,\zeta}^{b,c} \bar{\gamma}_{\zeta,3d0}^{c,a} \right), \quad (1.9)$$

$$B = \frac{3}{4} \left(\frac{9}{64} S_{3d0,\theta}^{a,c} S_{\theta,3p0}^{c,b} S_{3p0,\zeta}^{b,c} S_{\zeta,3d0}^{c,a} + \frac{1}{4} \bar{\gamma}_{3d0,\theta}^{a,c} S_{\theta,3p0}^{c,b} S_{3p0,\zeta}^{b,c} S_{\zeta,3d0}^{c,a} \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \bar{\gamma}_{3d0,\theta}^{a,c} \bar{\gamma}_{\theta,3p0}^{c,b} S_{3p0,\zeta}^{b,c} S_{\zeta,3d0}^{c,a} + \bar{\gamma}_{3d0,\theta}^{a,c} \bar{\gamma}_{\theta,3p0}^{c,b} S_{3p0,\zeta}^{b,c} \bar{\gamma}_{\zeta,3d0}^{c,a} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{3d0,\theta}^{a,c} \bar{\gamma}_{\theta,3p0}^{c,b} \bar{\gamma}_{3p0,\zeta}^{b,c} \bar{\gamma}_{\zeta,3d0}^{c,a} \right), \quad (1.10)$$

$$a_{3s} = \frac{16}{3} \pi \beta \gamma_n |\Psi(0)|^2, \quad a_{3p} = \frac{4}{5} \pi \beta \gamma_n \langle 1/r^3 \rangle_{3p}.$$

Величины a_{3s} и a_{3p} представляют контактную и диполь-дипольную компоненты сверхтонкого взаимодействия $3s$ и $3p$ электронов галлия

соответственно. Гамильтониан H_{STHI} имеет аксиальную симметрию. Необходимые значения интегралов перекрывания даны в таблице 1.2. Они рассчитаны на соответствующих хартри-фоковских волновых функциях свободных ионов [40].

Таблица 1.2. Интегралы перекрывания

$\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$	$\text{O}^{2-} - \text{Ga}^{3+}$	$\text{O}^{2-} - \text{Ga}^{3+}$
$S_{3d0,2s} = 0.05237$	$S_{2s,3s} = 0.01875$	$S_{2p0,3s} = 0.08558$
$S_{3d0,2p0} = -0.05452$	$S_{2s,3p0} = -0.01823$	$S_{2p0,3p0} = -0.0352$

Параметры ковалентности $\gamma_s = 0.032$ и $\gamma_\sigma = 0.20$ для пары $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ были взяты из работы [39]. Параметры контактного и диполь-дипольного взаимодействия вычислены на функциях [40], и они равны $a_{3s} = 57.87 \times 10^{-1} \text{ см}^{-1}$, $a_{3p} = 3.067 \times 10^{-1} \text{ см}^{-1}$. Вклад 3d оболочки мал, и им можно пренебречь. В первоначальном варианте расчета параметры ковалентности пары галлий-кислород были положены равными нулю. Тогда для изотропной части оператора H_{STHI} получим значение $A_s = 11.46 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Экспериментальное значение $A_s = 23.4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Таким образом, только учет эффектов перекрывания дает 50% от экспериментальной величины. Это указывает на необходимость учета эффектов ковалентности. Сравнение с экспериментом дано в таблице 1.3. Параметры ковалентности брались равными: $\gamma_{2s,3s} = 0$, $\gamma_{2s,3p0} = 0$, $\gamma_{2p0,3s} = 0.0353$, $\gamma_{2p0,3p0} = 0.137$. Следует отметить, что аналогичные параметры, полученные в работе [41], имеют тот же порядок величины.

Таблица 1.3

Теоретические и экспериментальные значения параметров H_{STHI} ($\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$)

Параметр	Эксперимент [37]	Теория [38]
$A_z = A_y$	21.3	21.50
A_x	27.7	27.66

1.4. Лигандная сверхтонкая структура в $\text{SrF}_2\text{: Cu}^{2+}$

В работе [42] исследован спектр ЭПР и ДЭЯР двухвалентной меди в кристалле SrF_2 . Этот пример интересен тем, что в этом случае ион меди внедряется в кубическое окружение из восьми ионов фтора. И заранее не очевидно каким окажется структура фрагмента (комплекса) CuF_8 . Как и в случае $\text{K}_2\text{ZnF}_4\text{: Cu}^{2+}$, расшифровка экспериментальных данных по ЛСТВ с ближайшей группой лигандов позволила выяснить, что же происходит в этом случае [43]. Оказалось, что ион меди смещается из центра куба вдоль одной из осей четвертого порядка так, чтобы дырочная орбиталь типа $|x^2 - y^2\rangle$ максимально сильно притянулась к четверке ионов F^- . Здесь ось Z считается параллельной оси симметрии комплекса C_{4v} , а оси X и Y направлены параллельно осям второго порядка исходного кубического окружения. В ближайшем окружении иона меди оказываются четыре иона $\text{F}(1)$ на расстояниях примерно равных $2.072 \text{ \AA}$. Четыре иона $\text{F}(2)$ с противоположной стороны удаляются на расстояние $3.311 \text{ \AA}$. Кроме того усиливается электронно- ядерная связь с четырьмя ядрами $\text{F}(3)$, расположенными за четверкой фторов $\text{F}(1)$ из второй координационной сферы на расстоянии $3.800 \text{ \AA}$. Таким образом, вместо ожидаемого комплекса CuF_8 логично говорить о CuF_{12} .

В [42] найдено, что параметры ЛСТВ при переходе от ионов $\text{F}(1)$ к ионам $\text{F}(2)$ и $\text{F}(3)$ меняют знак, а сами значения по абсолютной величине уменьшаются почти на два порядка. Обычный ковалентный механизм переноса спиновой плотности [28] резко спадает с расстоянием и должен

быть сравнительно малым для ионов F(2) и F(3). Это говорит о том, что присутствует еще какой-то механизм возникновения спиновой плотности. Причем он имеет противоположный знак ковалентному, но остается заметным на расстояниях, соответствующих удаленным ионам. Для проведения численных оценок удобно перейти от системы координат, описанной выше, к системе координат, в которой ось Z направлена вдоль оси связи металл-лиганд. Используя найденные экспериментально угловые координаты лигандов, найдем вклад в параметры ЛСТВ от ковалентного механизма для F(1)

$$A_z^{\text{cov}}(1) = 0.7188\lambda_s^2 a_s + [1.4376\lambda_\sigma^2 - 0.0205\lambda_\pi^2] a_p \quad (1.11a)$$

$$A_x^{\text{cov}}(1) = 0.7188\lambda_s^2 a_s + [-0.7157\lambda_\sigma^2 + 0.0102\lambda_\pi^2] a_p \quad (1.11б)$$

$$A_y^{\text{cov}}(1) = 0.7188\lambda_s^2 a_s + [-0.7192\lambda_\sigma^2 + 0.0089\lambda_\pi^2] a_p \quad (1.11в)$$

Проводя аналогичные преобразования, найдем выражение для вычисления ковалентного вклада для F(2)

$$A_z^{\text{cov}}(2) = 0.1102\lambda_s^2 a_s + [0.2204\lambda_\sigma^2 - 0.2364\lambda_\pi^2] a_p, \quad (1.12a)$$

$$A_x^{\text{cov}}(2) \approx A_y^{\text{cov}}(2) = 0.1102\lambda_s^2 a_s + [-0.1092\lambda_\sigma^2 + 0.1182\lambda_\pi^2] a_p. \quad (1.12б)$$

Обычно считается, что параметры $\lambda_s, \lambda_\sigma, \lambda_\pi$ пропорциональны соответствующим интегралам перекрывания. Очевидно, что уравнения (1.12) при этом условии не могут одновременно дать значения $A_z^{\text{cov}}(2) < 0$ и $A_x^{\text{cov}}(2) \approx A_y^{\text{cov}}(2) < 0$. В то же время, как показано в работах [23, 24], виртуальные процессы перехода электрона с лиганда в пустые ns оболочки центрального иона объясняют экспериментальные данные для ионов группы

железа при отсутствии соответствующей ковалентной связи. Поэтому естественно учесть рассмотреть этот механизм. Приведем ниже выражения для оценок этих процессов в рассматриваемом случае. Согласно [23] имеем

$$A_z^{cul}(2) = -\gamma_{4s,2s}\lambda_{2s,4s} \frac{1.998 \times G(4s,3d)}{5|\Delta_{4s,2s}|} a_{2s} - \gamma_{4s,2p}\lambda_{2p,4s} \frac{3.997 \times G(4s,3d)}{5|\Delta_{4s,2p}|} a_{2p}, \quad (1.13a)$$

$$A_x^{cul}(2) \approx A_y^{cul}(2) = -\gamma_{4s,2s}\lambda_{2s,4s} \frac{1.998 \times G(4s,3d)}{5|\Delta_{4s,2s}|} a_{2s} + \gamma_{4s,2p}\lambda_{2p,4s} \frac{1.998 \times G(4s,3d)}{5|\Delta_{4s,2p}|} a_{2p}, \quad (1.13b)$$

где $G(4s,3d)$ параметр Рака для 3d и 4s электронов. Энергии перехода $\Delta_{4s,2s}$, $\Delta_{4s,2p}$ равны соответственно 340000 см^{-1} и 190000 см^{-1} , а $G(4s,3d) = 3690 \text{ см}^{-1}$ [23]. Параметры λ согласно [23, 28] определяются как $\lambda = \gamma + s$, где s соответствующий интеграл перекрывания, а подгоночный параметр γ ищется в пределах величины и знака соответствующего интеграла перекрывания. Исходя из этих предпосылок, экспериментальные данные по F(1) достаточно хорошо объясняются следующими значениями λ : $\lambda_s = 0.078$, $\lambda_\sigma = -0.311$, $\lambda_\pi = 0.081$. Для сравнения приведены значения этих параметров для октаэдрической конфигурации парамагнитного комплекса из работы [27]: $\lambda_s = 0.074$, $\lambda_\sigma = -0.24$. Видно, что полученные значения $\lambda_s, \lambda_\sigma$ являются типичными

для ионов меди, хотя σ – связь в данном случае оказалась сильнее. Проведем далее оценки параметров ковалентности для ионов F(2). Исходя из положения о пропорциональности параметров γ интегралам перекрывания и взяв значения λ для ионов F(1) как отправную точку, для параметров ковалентности 3d-оболочки ионов F(2) получим: $\lambda_s = 0.0061$, $\lambda_\sigma = -0.0212$, $\lambda_\pi = 0.008$. Поступая аналогично, для параметров ковалентности 4s оболочки получим $\gamma_s = 0.04$, $\gamma_\sigma = -0.122$ при значениях интегралов перекрывания $s_s = 0.0792$, $s_\sigma = -0.112$. Объяснение экспериментальных данных для иона F(3) вызывает некоторое затруднение. Параллельная компонента тензора ЛСТВ с этим лигандом $A_z(3)$ описывается достаточно хорошо, однако перпендикулярные компоненты не описываются не только по величине, но и по знаку. Для описания эксперимента требуется усиление σ – связи, которое выходит за рамки предположений описанных выше. Одно из объяснений этой трудности может быть связано с неточностями в определении структуры (геометрии) примесного центра. Можно также предположить, что наряду с прямым каналом перенесения спиновой плотности от меди к F(3) существует канал через мостиковый ион F(1). Теоретические и экспериментальные значения тензора ЛСТВ даны в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Теоретические значения $A_{\square}$, $A_{\perp}$ и экспериментальные значения $A_{\square}^{\text{exp}}$, $A_{\perp}^{\text{exp}}$
(в MHz)

	$A_{\square}$	$A_{\square}^{\text{exp}}$	$A_{\perp}$	$A_{\perp}^{\text{exp}}$
F(1)	388	390	101	95
F(2)	-1.25	-1.17	-0.517	-0.565

Из материалов цитированных статей [32], [37,38] и [42], а так же приведенных выше [23-27,30-32] следует однозначный вывод о том, что функции Хартри-Фока свободных ионов в подавляющем большинстве случаев являются хорошим нулевым приближением в случае кристаллов с сильными электронными корреляциями. Поэтому следует прилагать усилия для построения корректной математической теории, позволяющей из первых принципов проводить вычисления, как в случае регулярных монокристаллах, так и соединений допированных, ионами группы железа или редкоземельными элементами. Однако при выполнении этой программы возникает ряд принципиальных трудностей, которые фактически стимулируют постановку задачи. Для конкретизации её запишем гамильтониан лигандного сверхтонкого взаимодействия (1.1) через изотропную и анизотропную константы A_s и A_p соответственно.

$$H_{ЛСТВ} = A_s (\mathbf{SI}) + A_p (2S_z I_z - S_x I_x - S_y I_y).$$

На диаграмме 1.1 приведен процесс, соответствующий образованию ковалентной связи.

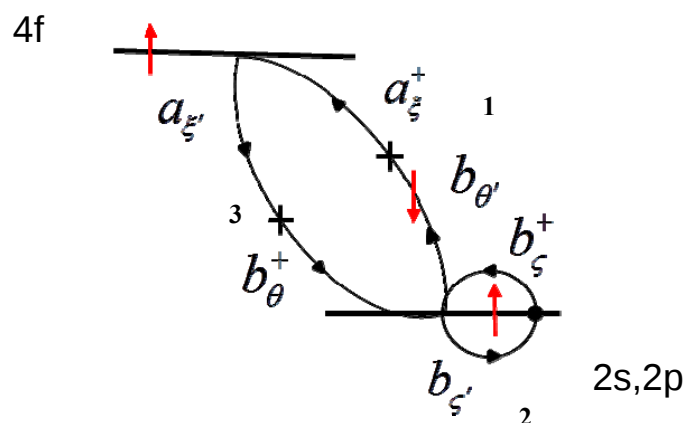


Диаграмма 1.1., соответствующая формированию перенесенного сверхтонкого поля на ядро фтора, связанная с процессом образованию ковалентной связи. В случае примесного центра $\text{KMgF}_3: \text{Tm}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, S = 1/2$

участвуют все семь орбиталей конфигурации $4f^7$. Таким образом, процессы диаграммы 1.2 могут объяснить отрицательное значение $A_s < 0$, которое наблюдается на эксперименте в случае примесных центров $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$, $S = 7/2$. Легко видеть, что процесс, начинающийся переходом электрона с направлением спина противоположным направлению, приведенному на диаграмме 1.2, запрещен правилами отбора.

В то же время необходимость использования многоконфигурационного подхода сразу ставит следующие проблемы:

- а) интегралы перекрывания $\langle 6p | \theta \rangle, \langle 6s | \theta \rangle, \langle 5d | \theta \rangle$ и т.д., где $|\theta\rangle$ - орбитали лигандов, не малы и ряды неортогональности становятся расходящимися.
- б) катастрофа неортогональности – при наличии большого числа частиц и орбиталей число интегралов перекрывания велико, поэтому даже при сравнительно малых интегралах неортогональности ряды не сходятся. Впервые это отметили Slater J.S. [11], Inglis D.R. [12].

Исходя из этого, цель работы можно сформулировать следующим образом.

- а) развить метод вторичного квантования, позволяющий проводить расчеты при произвольных интегралах неортогональности.
- б) избежать катастрофы неортогональности, т.е. определить критерий возможности использования того или иного одночастичного базиса.
- с) построить теорию лигандных сверхтонких взаимодействий с точным учетом эффектов неортогональности в рамках взятого базиса в каждом порядке теории возмущений.

Глава 2. Вывод одночастичного и двухчастичного операторов в представлении вторичного квантования с неортогональным базисом

2.1. Причины «катастрофы неортогональности»

Как уже было сказано во введении приложение метода Гайтлера-Лондона [10] к простейшим системам приводит к достаточно хорошим результатам. В то же время механическое перенесение его на бесконечную цепочку или трехмерное твердое тело приводит к так называемой «катастрофе неортогональности» [11, 12]. Суть возникающей трудности можно пояснить следующим образом [44]. Пусть состояние рассматриваемой системы описывается одним слэтеровским детерминантом, причем множество одночастичных состояний будем считать частично неортогональным.

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.1)$$

В одночастичном состоянии $\varphi_j(\mathbf{r}_k)$ индекс j обозначает квантовые числа состояния электрона, в том числе проекцию его спина.

Если рассматривается простая трехмерная кубическая решетка с одним атомом на элементарную ячейку, то число z интегралов перекрывания выделенной s -орбитали с ближайшим окружением будет равно 6. В этом случае многочастичный интеграл перекрывания $\langle \Phi | \Phi \rangle$ может быть представлен в виде [44]

$$\langle \Phi | \Phi \rangle \approx \left[\sum_{n=0}^N \left(\frac{Nz\tilde{s}^4}{4} \right)^n \right] \exp(P\tilde{s}^2) + \dots, \quad (2.2)$$

где $\tilde{s}$ – интеграл перекрывания орбиталей, P – функция от числа парных перестановок с ближайшими соседями выделенного иона, N – число

элементарных ячеек. Из выражения (2.2) видно, что при любой, сколько угодно малой величине перекрывания $\tilde{s}$, при стремлении N к бесконечности, интеграл (2.2) будет стремиться к бесконечности. Таким образом, оценки интеграла (2.2), используя малую величину интеграла перекрывания s , лишены смысла. Эту трудность и определили как «катастрофу неортогональности». Очевидно, что эта трудность связана с нормировкой состояния $|\Phi\rangle$.

В работе [13] удалось преодолеть эту трудность при вычислении средней энергии для системы, основное состояние которой описывается одним слэтеровским детерминантом (2.1). Определим гамильтониан системы H как сумму одночастичного h и двухчастичного g операторов. Тогда средняя энергия E такой системы будет равна

$$E = \frac{\int \Phi^* H \Phi dV_1 \dots dV_N}{\int \Phi^* \Phi dV_1 \dots dV_N}. \quad (2.3)$$

Прямое вычисление E с функцией (2.1) дает следующий результат [13].

$$E = \sum_i \sum_j (I + S)_{ij}^{-1} \int \varphi_j^* h(\mathbf{r}) \varphi_i dV + \sum_i \sum_j \sum_l \sum_m (I + S)_{li}^{-1} (I + S)_{mj}^{-1} \times \int [\varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) - \varphi_i^*(\mathbf{r}_2) \varphi_j^*(\mathbf{r}_1)] g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_l(\mathbf{r}_1) \varphi_m(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2, \quad (2.4)$$

где I – единичная матрица, S – матрица перекрывания орбиталей, $(I + S)^{-1}$ матрица обратная к матрице $(I + S)$.

Случай, когда состояние системы описывается одним слэтеровским детерминантом, является тривиальным. Для описания состояний реальных систем даже в случае нулевого приближения необходим ряд ортонормированных многочастичных функций, каждая из которых построена как некоторая суперпозиция функций вида (2.1). Решение этой задачи в координатном представлении практически невозможно в связи с возникающими математическими трудностями.

2.2. Вторично квантованные выражения операторов в случае неортогонального базиса

В работе [45] в представлении вторичного квантования получено выражение, позволяющее вычислять матричные элементы одночастичного оператора между функциями вида (2.1) с разными наборами квантовых чисел. Приведем общую идею, проделанного в работе [45], вывода. В качестве первого шага рассмотрим интеграл от произведения двух слетеровских детерминантов N -ого порядка, построенных из орбиталей с частично неортогональным базисом.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\{\xi\}} | \Phi_{\{\eta\}} \rangle = \frac{1}{N!} \int & \begin{vmatrix} \varphi_{\xi_1}^*(\mathbf{r}_1) & \varphi_{\xi_2}^*(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_{\xi_N}^*(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_{\xi_1}^*(\mathbf{r}_2) & \varphi_{\xi_2}^*(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_{\xi_N}^*(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{\xi_1}^*(\mathbf{r}_N) & \varphi_{\xi_2}^*(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_{\xi_N}^*(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \\ & \times \begin{vmatrix} \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_1) & \varphi_{\eta_2}(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_2) & \varphi_{\eta_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_N) & \varphi_{\eta_2}(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} dV_1 dV_2 \dots dV_N, \end{aligned} \quad (2.5a)$$

где ξ, η квантовые числа орбиталей. Можно показать (см. например [44]), что

$$\langle \Phi_{\{\xi\}} | \Phi_{\{\eta\}} \rangle = \int \varphi_{\xi_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\xi_2}^*(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{\xi_N}^*(\mathbf{r}_N) \times \begin{vmatrix} \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_1) & \varphi_{\eta_2}(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_2) & \varphi_{\eta_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_N) & \varphi_{\eta_2}(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} dV_1 dV_2 \dots dV_N =$$

$$= \int \begin{vmatrix} \varphi_{\xi_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_1) & \varphi_{\xi_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\eta_2}(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_{\xi_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_{\xi_2}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_2) & \varphi_{\xi_2}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{\eta_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_{\xi_2}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{\xi_N}^*(\mathbf{r}_N) \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_N) & \varphi_{\xi_N}^*(\mathbf{r}_N) \varphi_{\eta_2}(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_{\xi_N}^*(\mathbf{r}_N) \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} dV_1 dV_2 \dots dV_N. \quad (2.56)$$

Так как для тождественных частиц любая перестановка координат частиц в выражении для одночастичного оператора h не меняет его вид, то его матричный элемент на функциях вида (2.1) может быть представлен как

$$\langle \Phi_{\{\xi\}} | h | \Phi_{\{\eta\}} \rangle = \int \begin{vmatrix} \varphi_{\xi_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_{\xi_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_{\xi_2}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_{\xi_2}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{\xi_N}^*(\mathbf{r}_N) \varphi_{\eta_1}(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_{\xi_N}^*(\mathbf{r}_N) \varphi_{\eta_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \left(\sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) \right) dV_1 dV_2 \dots dV_N, \quad (2.6)$$

Введем обозначения в виде бра – и кет – векторов, т.е.

$$\varphi_{\xi_i}^*(\mathbf{r}) \equiv \langle \xi_i |, \quad \varphi_{\eta_j}(\mathbf{r}) \equiv | \eta_j \rangle \quad \text{и} \quad \int \varphi_{\xi_i}^*(\mathbf{r}) h \varphi_{\eta_j}(\mathbf{r}) dV \equiv \langle \xi_i | h | \eta_j \rangle.$$

Тогда матричный элемент определяемый формулой (2.6) может быть записан в виде

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\{\xi\}} | h | \Phi_{\{\eta\}} \rangle &= \begin{vmatrix} \langle \xi_1 | h | \eta_1 \rangle & \langle \xi_1 | h | \eta_2 \rangle & \dots & \langle \xi_1 | h | \eta_N \rangle \\ \langle \xi_2 | \eta_1 \rangle & \langle \xi_2 | \eta_2 \rangle & \dots & \langle \xi_2 | \eta_N \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \xi_N | \eta_1 \rangle & \langle \xi_N | \eta_2 \rangle & \dots & \langle \xi_N | \eta_N \rangle \end{vmatrix} \\ &+ \begin{vmatrix} \langle \xi_1 | \eta_1 \rangle & \langle \xi_1 | \eta_2 \rangle & \dots & \langle \xi_1 | \eta_N \rangle \\ \langle \xi_2 | h | \eta_1 \rangle & \langle \xi_2 | h | \eta_2 \rangle & \dots & \langle \xi_2 | h | \eta_N \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \xi_N | \eta_1 \rangle & \langle \xi_N | \eta_2 \rangle & \dots & \langle \xi_N | \eta_N \rangle \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} \langle \xi_1 | \eta_1 \rangle & \langle \xi_1 | \eta_2 \rangle & \dots & \langle \xi_1 | \eta_N \rangle \\ \langle \xi_2 | \eta_1 \rangle & \langle \xi_2 | \eta_2 \rangle & \dots & \langle \xi_2 | \eta_N \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \xi_N | h | \eta_1 \rangle & \langle \xi_N | h | \eta_2 \rangle & \dots & \langle \xi_N | h | \eta_N \rangle \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Таким образом, матричный элемент одночастичного оператора является суммой N определителей N -ого порядка. Для примесных центров в ионных кристаллах, а так же в зонной картине, где выполняется приближение сильной связи, наилучшими орбиталями являются орбитали Хартри-Фока свободных ионов или орбитали Хартри-Фока откорректированные на ближайшее окружение [46, 47]. Уже в случае примесных центров необходимо включать в рассмотрение 50-60 орбиталей. Это орбитали центрального иона и его ближайшего окружения, а в случае включения в рассмотрение всей элементарной ячейки - 100 и больше. Очевидно, что вычисление каких – либо матричных элементов одночастичных операторов, и тем более двухчастичных, на многочастичных ортонормированных функциях, которые, вообще говоря, должны быть еще построены, в координатном представлении для таких систем практически невозможно.

Покажем, что матричный элемент вида (2.7) может быть вычислен, используя метод вторичного квантования. Для этого введем упорядочение выбранного множества орбиталей. Нумерацию можно провести, например, по возрастанию энергии орбиталей. Введем операторы $a_{\mu}^+, a_{\mu'}$ – операторы рождения и уничтожения электронов, соответственно, с обычными фермионными соотношениями, а состояние вакуума обозначим как $|0\rangle$:

$$a_{\mu'} a_{\mu}^+ + a_{\mu}^+ a_{\mu'} = \delta_{\mu\mu'}, \quad a_{\mu} a_{\mu} + a_{\mu} a_{\mu'} = a_{\mu'}^+ a_{\mu}^+ + a_{\mu}^+ a_{\mu'}^+ = 0, \quad a_{\mu} |0\rangle = 0. \quad (2.8)$$

Используя соотношения (2.8), определим оператор $\hat{h}$ следующим образом, причем по повторяющимся индексам подразумевается суммирование:

$$\begin{aligned} \hat{h} = & \frac{1}{N!} \sum a_{\mu_1}^+ a_{\mu_2}^+ \dots a_{\mu_{N-1}}^+ a_{\mu_N}^+ a_{\mu'_N} a_{\mu'_{N-1}} \dots a_{\mu'_2} a_{\mu'_1} \\ & \times [\langle \mu_1 | h | \mu'_1 \rangle \langle \mu_2 | \mu'_2 \rangle \dots \langle \mu_N | \mu'_N \rangle + \langle \mu_1 | \mu'_1 \rangle \langle \mu_2 | h | \mu'_2 \rangle \dots \langle \mu_N | \mu'_N \rangle + \dots \\ & \dots + \langle \mu_1 | \mu'_1 \rangle \dots \langle \mu_{N-1} | h | \mu'_{N-1} \rangle \langle \mu_N | \mu'_N \rangle + \langle \mu_1 | \mu'_1 \rangle \dots \langle \mu_{N-1} | \mu'_{N-1} \rangle \langle \mu_N | h | \mu'_N \rangle] \end{aligned} \quad (2.9)$$

Рассмотрим матричный элемент

$$\langle \Phi_{\{\xi\}} | h | \Phi_{\{\eta\}} \rangle = \langle 0 | a_{\xi_1} a_{\xi_2} \dots a_{\xi_{N-1}} a_{\xi_N} \times \hat{h} \times a_{\eta_N}^+ a_{\eta_{N-1}}^+ \dots a_{\eta_2}^+ a_{\eta_1}^+ | 0 \rangle,$$

где

$$|\{\xi\}\rangle = \langle 0 | a_{\xi_1} a_{\xi_2} \dots a_{\xi_{N-1}} a_{\xi_N}, \quad |\{\eta\}\rangle = a_{\eta_N}^+ a_{\eta_{N-1}}^+ \dots a_{\eta_2}^+ a_{\eta_1}^+ | 0 \rangle. \quad (2.10)$$

В волновых функциях (2.10) операторы рождения и уничтожения расставлены в соответствии с выбранным упорядочением. Множество $\{\mu_i\} = \{\xi_i\}$, а множество $\{\mu'_i\} = \{\eta_i\}$, так как в противном случае матричный элемент равен нулю. Выберем в операторе (2.9) слагаемые с упорядочением операторов рождения

$$\mu_1 = \xi_1, \mu_2 = \xi_2, \dots, \mu_N = \xi_N, \quad (2.11)$$

и с некоторым упорядочением операторов уничтожения. Всего таких слагаемых будет $N!$. Выделим далее слагаемое с некоторым фиксированным упорядочением операторов рождения отличным от (2.11). Всего таких слагаемых будет также $N!$ по числу перестановок операторов уничтожения. Но любое такое слагаемое парными перестановками с соответствующими операторами уничтожения, связанными интегрированием, без изменения фазы может быть приведено к (2.11). При такой процедуре множество перестановок операторов уничтожения перейдет в себя. Таким образом, получим $N!$ одинаковых сумм, что ведет к сокращению $N!$ в знаменателе (2.9), и каждая из этих сумм содержит $N!$ слагаемых. Очевидно, что приложение полученного оператора к первому слагаемому в квадратных скобках в (2.9) даст первый детерминант в выражении (2.7), приложение ко второму слагаемому второй и т.д. Используя оператор $\hat{h}$ можно вычислять матричные элементы на волновых функциях вида (2.1) с различными наборами квантовых чисел. Предлагаемый вид (2.9) оператора $\hat{h}$ пока остается достаточно сложным и главное неясно как, исходя из него, построить ряд ортонормированных многочастичных функций.

Для решения этой задачи представим оператор (2.9) в виде ряда по степеням интегралов перекрывания орбиталей. Полный вывод выражения для этого ряда является чрезвычайно громоздким, поэтому общую идею получения оператора (2.9) в таком виде проиллюстрируем на примерах приведенных ниже.

Рассмотрим два ряда $\{c\}$ и $\{b\}$ одночастичных функций, определяемых операторами рождения и уничтожения $c_{\xi_i}^+, c_{\xi_j}'$ и $b_{\zeta_i}^+, b_{\zeta_j}'$ соответственно. Орбитали в пределах каждого из множеств $\{c\}$ и $\{b\}$ являются ортонормированными, но между множествами $\{c\}$ и $\{b\}$ условие ортогональности отсутствует. Рассмотрим матричный элемент оператора $\hat{h}$ на волновых функциях одной конфигурации. Конфигурацию определим как систему с числом электронов N_c из множества $\{c\}$ и числом электронов N_b из множества $\{b\}$. Выделим в операторе $\hat{h}$ слагаемые, которые дают не равный нулю результат только в случае, когда возможны не равные нулю матричные элементы, в которых отсутствует интегрирование по области перекрывания. Обозначим эти слагаемые как $\hat{h}_0$. В силу этого условия оператор $\hat{h}_0$ можно записать как

$$\begin{aligned} \hat{h}_0 = & \frac{1}{N!} \frac{N!}{N_c! N_b!} \sum c_{\xi_1}^+ \dots c_{\xi_{N_c}}^+ b_{\zeta_1}^+ \dots b_{\zeta_{N_b}}^+ b_{\zeta_{N_b}}' \dots b_{\zeta_1}' c_{\xi_1}' \dots c_{\xi_{N_c}}' \\ & [\langle \xi_1 | h | \xi_1' \rangle \langle \xi_2 | \xi_2' \rangle \dots \langle \xi_{N_c} | \xi_{N_c}' \rangle \langle \zeta_1 | \zeta_1' \rangle \dots \langle \zeta_{N_b} | \zeta_{N_b}' \rangle + \dots \\ & \dots + \langle \xi_1 | \xi_1' \rangle \dots \langle \xi_{N_c-1} | \xi_{N_c-1}' \rangle \langle \xi_{N_c} | h | \xi_{N_c}' \rangle \langle \zeta_1 | \zeta_1' \rangle \dots \langle \zeta_{N_b} | \zeta_{N_b}' \rangle + \dots \\ & \dots + \langle \xi_1 | \xi_1' \rangle \dots \langle \xi_{N_c} | \xi_{N_c}' \rangle \langle \zeta_1 | h | \zeta_1' \rangle \langle \zeta_2 | \zeta_2' \rangle \dots \langle \zeta_{N_b} | \zeta_{N_b}' \rangle + \dots \end{aligned}$$

$$\dots + \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \zeta_1 | \zeta'_1 \rangle \dots \langle \zeta_{N_b} | \zeta'_{N_b} \rangle \langle \zeta_{N_b} | h | \zeta'_{N_b} \rangle \quad (2.12)$$

Множитель $N!/(N_c!N_b!)$ является числом сочетаний из $N_c + N_b$ по N_c и возникает из-за того, что любое упорядочение операторов $c_{\xi_i}^+, c_{\xi'_j}$ и $b_{\zeta_i}^+, b_{\zeta'_j}$, отличное от упорядочения операторов в (2.12), парными перестановками операторов, которые связаны операцией интегрирования, сводится к упорядочению заданному в (2.12). Замечая, что $(N_c - 1)!$ перестановок среди множества $\{\xi_i\}$ и $(N_b - 1)!$ перестановок среди множества $\{\zeta_j\}$, которые не связываются оператором h , сводятся к одному и тому же виду, получим

$$\begin{aligned} \hat{h}_0 &= \frac{1}{N_c} \left[\sum c_{\xi_1}^+ c_{\xi'_1} \langle \xi_1 | h | \xi'_1 \rangle + \dots + \sum c_{\xi_{N_c}}^+ c_{\xi'_{N_c}} \langle \xi_{N_c} | h | \xi'_{N_c} \rangle \right] \\ &+ \frac{1}{N_b} \left[\sum b_{\zeta_1}^+ b_{\zeta'_1} \langle \zeta_1 | h | \zeta'_1 \rangle + \dots + \sum b_{\zeta_{N_b}}^+ b_{\zeta'_{N_b}} \langle \zeta_{N_b} | h | \zeta'_{N_b} \rangle \right] \\ &= \sum c_{\xi}^+ c_{\xi'} \langle \xi | h | \xi' \rangle + \sum b_{\zeta}^+ b_{\zeta'} \langle \zeta | h | \zeta' \rangle. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Хотя интуитивно можно было предположить, что оператор $\hat{h}_0$ будет иметь именно такой вид, проделанный вывод достаточно ясно показывает, как получить вид оператора, учитывающего вклад в матричный элемент слагаемого с некоторой степенью интегралов перекрытия. Например, для того чтобы найти вид оператора $\hat{h}_4$, учитывающего интегралы четвертой степени в выражении (2.9), в упорядочении операторов уничтожения в выражении (2.12) сделаем следующую перестановку.

$$b_{\zeta'_{N_b}} b_{\zeta'_{N_b-1}} b_{\zeta'_{N_b-2}} \dots b_{\zeta'_1} c_{\xi'_{N_c}} c_{\xi'_{N_c-1}} c_{\xi'_{N_c-2}} \dots c_{\xi'_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow c_{\xi'_{N_b}} c_{\xi'_{N_b-1}} b_{\xi'_{N_b-2}} \dots b_{\xi'_1} b_{\xi'_{N_c}} b_{\xi'_{N_c-1}} c_{\xi'_{N_c-2}} \dots c_{\xi'_1}. \quad (2.14)$$

Заметим также, что любой фрагмент вида

$$\dots c_{\xi_i}^+ \dots c_{\xi_j}^+ \dots b_{\xi_k}^+ \dots b_{\xi_l}^+ \dots c_{\xi'_l} \dots c_{\xi'_k} \dots b_{\xi'_j} \dots b_{\xi'_i} \dots \langle \xi_i | \xi'_i \rangle \langle \xi_j | \xi'_j \rangle \langle \xi_k | \xi'_k \rangle \langle \xi_l | \xi'_l \rangle \dots, \quad (2.15)$$

полученный перестановкой типа (2.14), парными перестановками операторов рождения и уничтожения, связанными операцией интегрирования и без изменения фазы, может быть приведен к виду

$$\dots c_{\xi_i}^+ c_{\xi_j}^+ b_{\xi_k}^+ b_{\xi_l}^+ c_{\xi'_l} c_{\xi'_k} b_{\xi'_j} b_{\xi'_i} \dots \langle \xi_i | \xi'_i \rangle \langle \xi_j | \xi'_j \rangle \langle \xi_k | \xi'_k \rangle \langle \xi_l | \xi'_l \rangle \dots.$$

Очевидно, что число упорядочений с фрагментами вида (2.15) будет равно числу сочетаний из N_c по два, умноженному на число сочетаний из N_b по два. Таким образом, оператор $\hat{h}_4$ может быть записан в следующем виде.

$$\begin{aligned} \hat{h}_4 = & \frac{1}{N!} \frac{N!}{N_c! N_b!} \frac{N_c(N_c-1)}{2!} \frac{N_b(N_b-1)}{2!} \\ & \times \sum c_{\xi_1}^+ \dots c_{\xi_{N_c-2}}^+ c_{\xi_{N_c-1}}^+ c_{\xi_{N_c}}^+ b_{\xi_1}^+ \dots b_{\xi_{N_b-2}}^+ b_{\xi_{N_b-1}}^+ b_{\xi_{N_b}}^+ \\ & \times c_{\xi'_{N_b}} c_{\xi'_{N_b-1}} b_{\xi'_{N_b-2}} \dots b_{\xi'_1} b_{\xi'_{N_c}} b_{\xi'_{N_c-1}} c_{\xi'_{N_c-2}} \dots c_{\xi'_1} \\ & \times [\langle \xi_1 | h | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_c-1} | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle + \dots \\ & \dots + \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_c-2} | h | \xi'_{N_c-2} \rangle \langle \xi_{N_c-1} | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle \\ & + \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_c-2} | \xi'_{N_c-2} \rangle \langle \xi_{N_c-1} | h | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle \\ & + \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_c-2} | \xi'_{N_c-2} \rangle \langle \xi_{N_c-1} | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | h | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_c-1} | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_1 | h | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle + \dots \\
& \dots + \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_c-1} | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_b-2} | h | \xi'_{N_b-2} \rangle \langle \xi_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle \\
& + \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_c-1} | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_b-2} | \xi'_{N_b-2} \rangle \langle \xi_{N_b-1} | h | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle \\
& + \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_c-1} | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_1 | \xi'_1 \rangle \dots \langle \xi_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | h | \xi'_{N_b} \rangle \dots \Big]. \quad (2.16)
\end{aligned}$$

Рассмотрим в каждой из первых $(N_c - 2)$ сумм в выражении (2.16) множества $\{\xi_i\}$, которые не связываются оператором h и интегралами перекрывания.

Так же как и для оператора $\hat{h}_0$ заметим, что $(N_c - 3)!$ перестановок в пределах этого множества приводят эти суммы к одинаковому виду. Для следующих двух сумм таких перестановок будет $(N_c - 2)!$. Аналогичные рассуждения можно применить и к остальным членам выражения (2.16), заменив в них N_c на N_b , и после преобразований получим следующий вид оператора $\hat{h}_4$:

$$\begin{aligned}
\hat{h}_4 = & \frac{1}{(N_c - 2)} \frac{1}{2!} \frac{1}{2!} \left[\sum c_{\xi_1}^+ c_{\xi_{N_c-1}}^+ c_{\xi_{N_c}}^+ b_{\xi_{N_b-1}}^+ b_{\xi_{N_b}}^+ c_{\xi'_{N_b}} c_{\xi'_{N_b-1}} b_{\xi'_{N_c}} b_{\xi'_{N_c-1}} a_{\xi'_1} \right. \\
& \times \langle \xi_1 | h | \xi'_1 \rangle \langle \xi_{N_c-1} | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle + \dots \\
& \dots + \sum c_{\xi_{N_c-2}}^+ c_{\xi_{N_c-1}}^+ c_{\xi_{N_c}}^+ b_{\xi_{N_b-1}}^+ b_{\xi_{N_b}}^+ c_{\xi'_{N_b}} c_{\xi'_{N_b-1}} b_{\xi'_{N_c}} b_{\xi'_{N_c-1}} c_{\xi'_{N_c-2}} \\
& \times \langle \xi_{N_c-2} | h | \xi'_{N_c-2} \rangle \langle \xi_{N_c-1} | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle \Big] \\
& + \frac{1}{2!} \frac{1}{2!} \sum c_{\xi_{N_c-1}}^+ c_{\xi_{N_c}}^+ b_{\xi_{N_b-1}}^+ b_{\xi_{N_b}}^+ c_{\xi'_{N_b}} c_{\xi'_{N_b-1}} b_{\xi'_{N_c}} b_{\xi'_{N_c-1}} \\
& \times \left[\langle \xi_{N_c-1} | h | \xi'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \xi'_{N_c} \rangle \langle \xi_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \xi_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \xi_{N_c-1} | \zeta'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | h | \zeta'_{N_c} \rangle \langle \zeta_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \zeta_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle \\
& + \langle \xi_{N_c-1} | \zeta'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \zeta'_{N_c} \rangle \langle \zeta_{N_b-1} | h | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \zeta_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle \\
& + \langle \xi_{N_c-1} | \zeta'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \zeta'_{N_c} \rangle \langle \zeta_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \zeta_{N_b} | h | \xi'_{N_b} \rangle \\
& + \frac{1}{(N_b-2)} \frac{1}{2!} \frac{1}{2!} \left[\sum c_{\xi_{N_c-1}}^+ c_{\xi_{N_c}}^+ b_{\zeta_1}^+ b_{\zeta_{N_b-1}}^+ b_{\zeta_{N_b}}^+ c_{\xi'_{N_b}} c_{\xi'_{N_b-1}} b_{\zeta_1} b_{\zeta_{N_b}} b_{\xi'_{N_c-1}} \right. \\
& \times \langle \xi_{N_c-1} | \zeta'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \zeta'_{N_c} \rangle \langle \zeta_1 | h | \zeta'_1 \rangle \langle \zeta_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \zeta_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle + \dots \\
& \dots + \sum c_{\xi_{N_c-1}}^+ c_{\xi_{N_c}}^+ b_{\zeta_{N_b-2}}^+ b_{\zeta_{N_b-1}}^+ b_{\zeta_{N_b}}^+ c_{\xi'_{N_b}} c_{\xi'_{N_b-1}} b_{\zeta_{N_b-2}} b_{\zeta_{N_b}} b_{\xi'_{N_c-1}} \\
& \times \langle \xi_{N_c-1} | \zeta'_{N_c-1} \rangle \langle \xi_{N_c} | \zeta'_{N_c} \rangle \langle \zeta_{N_b-2} | h | \zeta'_{N_b-2} \rangle \langle \zeta_{N_b-1} | \xi'_{N_b-1} \rangle \langle \zeta_{N_b} | \xi'_{N_b} \rangle \left. \right] . \quad (2.17)
\end{aligned}$$

Проводя затем все упрощения в (2.17), описанные выше для оператора $\hat{h}_4$, получим следующее выражение

$$\begin{aligned}
\hat{h}_4 &= \frac{1}{4} \sum c_{\xi}^+ c_{\eta}^+ b_{\zeta}^+ b_{\theta}^+ \left[c_{\rho}^+ c_{\rho'} \langle \rho | h | \rho' \rangle + b_{\lambda}^+ b_{\lambda'} \langle \lambda | h | \lambda' \rangle \right] c_{\theta'} c_{\zeta'} b_{\eta'} b_{\xi'} \\
& \times \langle \xi | \xi' \rangle \langle \eta | \eta' \rangle \langle \zeta | \zeta' \rangle \langle \theta | \theta' \rangle + \frac{1}{2} \sum c_{\xi}^+ c_{\eta}^+ b_{\zeta}^+ b_{\theta}^+ c_{\theta'} c_{\zeta'} b_{\eta'} b_{\xi'} \\
& \times \langle \xi | \xi' \rangle \left[\langle \eta | h | \eta' \rangle \langle \zeta | \zeta' \rangle + \langle \eta | \eta' \rangle \langle \zeta | h | \zeta' \rangle \right] \langle \theta | \theta' \rangle . \quad (2.18)
\end{aligned}$$

Покажем, что оператор $\hat{h}_4$ может быть получен из общего выражения, которое представляет оператор $\hat{h}$ в виде ряда по степеням интегралов перекрывания. Для этого введем следующие операторы

$$\hat{h}_4^{(1)} = \hat{N} \left[\frac{1}{4!} \left(\sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle \right)^4 \sum a_{\eta}^+ a_{\eta'} \langle \eta | h | \eta' \rangle \right], \quad (2.19)$$

$$\hat{h}_4^{(2)} = \hat{N} \left[\frac{1}{3!} \left(\sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle \right)^3 \sum a_{\eta}^+ a_{\eta'} \langle \eta | h | \eta' \rangle \right]. \quad (2.20)$$

Здесь $\hat{N}$ - знак нормального произведения, т.е. все операторы рождения с соответствующими фазами при перестановках должны стоять левее операторов уничтожения. Определим вид операторов (2.19), (2.20) в пределах конфигурации, рассмотренной выше, соответствующий членам четвертой степени по области перекрывания. Для этого в (2.19), (2.20) в выражении для одночастичного оператора нужно оставить, соответственно, члены вида

$$c_{\rho}^{+}c_{\rho'}\langle\rho|h|\rho'\rangle+b_{\lambda}^{+}b_{\lambda'}\langle\lambda|h|\lambda'\rangle, \quad c_{\rho}^{+}b_{\rho'}\langle\rho|h|\rho'\rangle+b_{\lambda}^{+}c_{\lambda'}\langle\lambda|h|\lambda'\rangle, \quad (2.21)$$

а в выражениях для интегралов перекрывания члены вида

$$c_{\xi_i}^{+}b_{\xi_j}^{+}c_{\xi_k}^{+}b_{\xi_l}^{+}c_{\xi_i'}b_{\xi_k'}c_{\xi_j'}b_{\xi_l'}\langle\xi_i|\xi_i'\rangle\langle\xi_j|\xi_j'\rangle\langle\xi_k|\xi_k'\rangle\langle\xi_l|\xi_l'\rangle, \quad (2.22)$$

$$b_{\xi_j}^{+}c_{\xi_k}^{+}b_{\xi_l}^{+}c_{\xi_i'}b_{\xi_k'}c_{\xi_j'}\langle\xi_j|\xi_j'\rangle\langle\xi_k|\xi_k'\rangle\langle\xi_l|\xi_l'\rangle. \quad (2.23)$$

Но легко видеть, что число перестановок, не меняющих оператор (2.22) и приводящих их к виду первого слагаемого в (2.18) равно числу сочетаний из 4 по два, а число перестановок для (2.23) равно числу перестановок из 3 по 2. В итоге получаем оператор, имеющий вид (2.18). Более подробный анализ был проведен для N -ого числа ортонормированных подмножеств выбранного базиса и для различных конфигураций, а также проведено прямое сравнение с вычислениями на слетеровских детерминантах небольшой размерности. Оказалось, что матричные элементы одночастичного оператора h и двухчастичного оператора g на волновых функциях (2.1), т.е. на функциях (2.10) в представлении вторичного квантования, могут быть вычислены, используя операторы [48]

$$\hat{h} = \hat{N} \left[\exp \left(\sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle \right) \sum a_{\eta}^{+} a_{\eta'} \langle \eta | h | \eta' \rangle \right], \quad (2.24)$$

$$\hat{g} = \hat{N} \left[\exp \left(\sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle \right) \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^{+} a_{\eta}^{+} a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | g | \xi' \eta' \rangle \right], \quad (2.25)$$

где $\hat{N}$ знак нормального произведения.

2.3. Операторная ортогонализация многоэлектронных функций и оператор $\ln(\mathbf{I} + \mathbf{S})$

Согласно (2.24) интеграл перекрывания (2.5) между многочастичными функциями $|\Phi_{\{\xi\}}\rangle$ и $|\Phi_{\{\eta\}}\rangle$ может быть вычислен по формуле

$$\langle \Phi_{\{\xi\}} | \Phi_{\{\eta\}} \rangle = \langle 0 | \left(\prod_{i=1}^N a_{\xi_i} \right) \hat{N} \left[\exp \left(\sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle \right) \right] \left(\prod_{i=1}^N a_{\eta_i}^+ \right) | 0 \rangle. \quad (2.26)$$

Представим далее оператор, стоящий в (2.26) в виде

$$I_{\Phi} = N \left[\exp \left(\sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle \right) \right] = \exp(Q). \quad (2.27)$$

Оператор Q запишем, как $Q = \sum_{n=1}^{\infty} S_n$, где оператор S_n пропорционален произведению n интегралов перекрывания. Способ получения оператора Q проиллюстрируем, получив явные выражения для операторов S_1, S_2, S_3, S_4 . Для этого выпишем $\exp(Q)$ с точностью S_4 .

$$\begin{aligned} \exp(Q) = & 1 + \frac{1}{1!} (S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + \dots) + \frac{1}{2!} (S_1 + S_2 + S_3 + \dots)^2 \\ & + \frac{1}{3!} (S_1 + S_2 + \dots)^3 + \frac{1}{4!} (S_1 + \dots)^4 + \dots. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Разлагая экспоненту в левой части равенства (2.27) под знаком нормального произведения и сравнивая её с правой частью для S_1 , получим

$$S_1 = \sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle. \quad (2.29)$$

Приравнивая в (2.27) члены пропорциональные произведению двух интегралов перекрывания для оператора S_2 , получим

$$S_2 + \frac{1}{2!} S_1 S_1 = \frac{1}{2!} N (S_1 S_1). \quad (2.30)$$

Операцию спаривания для операторов рождения и уничтожения введем стандартным образом [49]

$$a_{\xi'} a_{\xi}^+ = \delta_{\xi, \xi'}, \quad a_{\xi'} a_{\eta'} = a_{\xi'}^+ a_{\eta'}^+ = a_{\xi'}^+ a_{\xi'} = 0, \quad (2.31a)$$

$$S_1 S_1 = \sum_{\substack{\xi \neq \xi' \\ \eta \neq \eta'}} a_{\xi}^+ a_{\xi'} a_{\eta}^+ a_{\eta'} \langle \xi | \xi' \rangle \langle \eta | \eta' \rangle. \quad (2.31b)$$

Тогда, используя теорему Вика [49], равенство (2.30) можно записать как

$$S_2 + \frac{1}{2!} N(S_1 S_1) + \frac{1}{2!} S_1 S_1 = \frac{1}{2!} N(S_1 S_1), \quad (2.32)$$

$$S_2 = -\frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \eta \rangle \langle \eta | \xi' \rangle \quad (2.33)$$

Выпишем далее члены с произведением трех интегралов перекрывания

$$S_3 + \frac{1}{2!} S_1 S_2 + \frac{1}{2!} S_2 S_1 + \frac{1}{3!} S_1 S_1 S_1 = \frac{1}{3!} N(S_1 S_1 S_1) \quad (2.34)$$

Замечая, что $S_1 S_2 = S_2 S_1$ равенство (2.34) можно записать как

$$\begin{aligned} S_3 + N(S_1 S_2) + S_1 S_2 + \frac{1}{3!} N(S_1 S_1 S_1) + \frac{1}{3!} N\left(S_1 S_1 S_1\right) + \frac{1}{3!} N\left(S_1 S_1 S_1\right) \\ + \frac{1}{3!} N\left(S_1 S_1 S_1\right) + \frac{1}{3!} S_1 S_1 S_1 = \frac{1}{3!} N(S_1 S_1 S_1). \end{aligned} \quad (2.35)$$

Используя полученное ранее соотношение $S_1 S_1 = -2S_2$, получим

$$S_3 - \frac{1}{2!} S_1 S_1 S_1 + \frac{1}{3!} S_1 S_1 S_1 = 0,$$

$$S_3 = \frac{1}{3} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \eta \rangle \langle \eta | \theta \rangle \langle \theta | \xi' \rangle. \quad (2.36)$$

Получим далее выражение для оператора S_4 . Для этого выпишем из (2.28) слагаемые пропорциональные произведению четырех интегралов перекрывания

$$\begin{aligned}
& S_4 + \frac{1}{2!} S_2 S_2 + \frac{1}{2!} S_1 S_3 + \frac{1}{2!} S_3 S_1 + \frac{1}{3!} S_1 S_1 S_2 \\
& + \frac{1}{3!} S_1 S_2 S_1 + \frac{1}{3!} S_2 S_1 S_1 + \frac{1}{4!} S_1 S_1 S_1 S_1 = \frac{1}{4!} N(S_1 S_1 S_1 S_1)
\end{aligned} \quad (2.37)$$

Используя коммутационные соотношения $S_1 S_2 = S_2 S_1$, $S_1 S_3 = S_3 S_1$ и теорему Вика, получим

$$\begin{aligned}
& S_4 + \frac{1}{2} N(S_2 S_2) + \frac{1}{2} S_{\boxed{2}} S_2 + N(S_1 S_3) + S_{\boxed{1}} S_3 + \frac{1}{2} N(S_1 S_2 S_1) + N\left(S_{\boxed{1}} S_2 S_1\right) \\
& + \frac{1}{2} N\left(S_{\boxed{1} \boxed{2}} S_1\right) + \frac{1}{2} S_{\boxed{1}} S_{\boxed{2}} S_1 + \frac{1}{4!} N(S_1 S_1 S_1 S_1) + \frac{6}{4!} N\left(S_1 S_1 S_{\boxed{1}} S_1\right) \\
& + \frac{3}{4!} N\left(S_{\boxed{1}} S_1 S_{\boxed{1}} S_1\right) + \frac{4}{4!} N\left(S_{\boxed{1}} S_{\boxed{1}} S_1 S_1\right) + \frac{1}{4!} S_{\boxed{1}} S_{\boxed{1}} S_{\boxed{1}} S_1 = \frac{1}{4!} N(S_1 S_1 S_1 S_1)
\end{aligned} \quad (2.38)$$

Используя соотношения

$$S_{\boxed{1}} S_1 = -2S_2, \quad S_{\boxed{1}} S_2 = -\frac{3}{2}S_3, \quad S_3 = \frac{1}{3}S_{\boxed{1}} S_{\boxed{1}} S_1$$

получим

$$S_4 + \frac{1}{2} S_{\boxed{2}} S_2 + S_{\boxed{1}} S_3 + \frac{1}{2} S_{\boxed{1}} S_{\boxed{2}} S_1 + \frac{1}{4!} S_{\boxed{1}} S_{\boxed{1}} S_{\boxed{1}} S_1 = 0,$$

$$S_4 = -\frac{1}{4} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \eta \rangle \langle \eta | \theta \rangle \langle \theta | \zeta \rangle \langle \zeta | \xi' \rangle \quad (2.39).$$

Продолжение вывода выражений для операторов S_i показывает, что оператор Q может быть представлен в виде

$$Q = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} S^n | \xi' \rangle = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \ln(I + S) | \xi' \rangle, \quad (2.40)$$

где $\langle \xi | S | \xi' \rangle \equiv \langle \xi | \xi' \rangle$ – матричные элементы матрицы перекрывания S одноэлектронных орбиталей. Вывод оператора (2.40) основывается на сравнении одинаковых степеней интегралов перекрывания в равенстве (2.27).

Найдем более общее определение матрицы $\ln(I + S)$, не основанное на условии сходимости логарифмического ряда [50]. Для этого запишем $\ln(I + S)$ формально в виде интеграла и представим его через интегральную сумму.

$$\ln(I + S) = S \int_0^1 (I + \alpha S)^{-1} d\alpha \approx S \sum_{i=1}^N (I + \alpha_i S)^{-1} \Delta\alpha, \quad (2.41)$$

где $(I + \alpha_i S)^{-1}$ матрица обратная к $(I + \alpha_i S)$ и $\alpha_i = i / N$, $\Delta\alpha = 1 / N$. Выражение в правой части (41) является интегральной суммой этого оператора. Оно существует всегда, когда существует обратная матрица $(I + S)^{-1}$. В то же время определитель матрицы $(I + S)$, в случае выбора базиса из линейно независимых функций, положителен и не равен нулю, так как является определителем Грама [51]. Легко показать прямым вычислением, что если ряд (2.40) сходится, то уже при значении N равном 10^6 и $\Delta\alpha = 10^{-6}$ матричные элементы обоих представлений $\ln(I + S)$ совпадают с точностью 8-10 знаков после запятой. Таким образом, $\ln(I + S)$ всегда определен и не зависит от величины интегралов перекрывания, если выбранный базис является системой линейно независимых функций. Достаточно простой пример, поясняющий вышесказанное для $\ln(I + S)$, дан в приложении I.

2.4. Выражения для одночастичного и двухчастичного операторов в базисе ортонормированных многочастичных функций

Как видно из выше изложенного, система слетеровских детерминантов $|\Phi_{\{n\}}\rangle$ не является ортонормированной. Систему ортонормированных многоэлектронных функций $|\Psi_{\{n\}}\rangle$ построим следующим образом

$$|\Psi_{\{\eta\}}\rangle = \sum_{\{\xi\}} |\Phi_{\{\xi\}}\rangle \langle \{\xi\} | \exp\left(-\frac{1}{2}Q\right) |\{\eta\}\rangle \quad (2.42)$$

или в матричном виде

$$\Psi = \Phi \times \exp\left(-\frac{1}{2}Q\right), \quad (2.43)$$

где Ψ и Φ однострочные матрицы. Метод построения системы функций (2.43) называется симметричной ортогонализацией [6, 7]. В работе [52] доказана теорема, показывающая ряд преимуществ симметричной ортогонализации относительно других типов ортогонализаций волновых функций. Кроме того, например, она сохраняет инвариантность свойств кристалла относительно выбора оси квантования. Однако в координатном представлении, как правило, использовалось разложение по степеням интегралов перекрывания и только с точностью до их квадратов в связи с чрезвычайной сложностью вычислений. Предлагаемый нами метод вторичного квантования позволяет избежать таких промежуточных разложений в ряд по степеням интегралов перекрывания. В конечном итоге будут получены сразу выражения для матричных элементов операторов, которые учитывают эффекты неортогональности точно.

Перейдем далее к выводу вида операторов в базисе (2.43). Пусть гамильтониан системы H является суммой одночастичного и двухчастичного операторов h и g , соответственно. Матричные элементы H на функциях $|\Phi_{\{\eta\}}\rangle$ могут быть вычислены, согласно (2.24) и (2.25), по формуле

$$\langle \Phi_{\{\xi'\}} | H | \Phi_{\{\xi\}} \rangle = \langle \{\xi'\} | H_{\Phi} | \{\xi\} \rangle = \langle 0 | \prod_{\xi'} a_{\xi'} \times H_{\Phi} \times \prod_{\xi} a_{\xi}^+ | 0 \rangle, \quad (2.44)$$

$$|\{\xi\}\rangle = \prod_{\xi} a_{\xi}^+ | 0 \rangle, \quad H_{\Phi} = \hat{N} \left\{ \exp \left[\sum_{\eta \neq \eta'} a_{\eta}^+ a_{\eta'} \langle \eta | \eta' \rangle \right] H \right\}, \quad (2.45)$$

$$H = \sum_{\xi} a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | h | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\xi} a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | g | \xi' \eta' \rangle.$$

Тогда, согласно (2.42) и (2.43), матричный элемент произвольного оператора на функциях $|\Psi_{\{\eta\}}\rangle$ может быть вычислен по формулам

$$\langle \Psi_{\{\eta'\}} | H | \Psi_{\{\eta\}} \rangle = \left\langle \{\eta'\} \left| \exp \left(-\frac{1}{2} Q \right) \times H_{\Phi} \times \exp \left(-\frac{1}{2} Q \right) \right| \{\eta\} \right\rangle. \quad (2.46)$$

Рассмотрим более подробно оператор H_{Φ} , а именно его часть, определяемую одночастичным оператором, входящим в H . Используя коммутационные соотношения (2.8) и технику спаривания, описанную выше, получим следующее соотношение

$$\begin{aligned} & \hat{N} \left\{ \exp \left[\sum_{\eta \neq \eta'} a_{\eta}^+ a_{\eta'} \langle \eta | \eta' \rangle \right] \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | h | \xi' \rangle \right\} \\ &= \left\{ \hat{N} \exp \left[\sum_{\eta \neq \eta'} a_{\eta}^+ a_{\eta'} \langle \eta | \eta' \rangle \right] \right\} \times \left[\sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | h | \xi' \rangle \right] \\ &- \hat{N} \left\{ \exp \left[\sum_{\eta \neq \eta'} a_{\eta}^+ a_{\eta'} \langle \eta | \eta' \rangle \right] \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \theta \rangle \langle \theta | h | \xi' \rangle \right\}. \end{aligned}$$

Будем применять последовательно данное соотношение каждый раз к последнему члену получаемых выражений. Аналогичные соотношения могут быть выписаны и для двухчастичного оператора в H . В результате получим выражения, в которые входит разложение матрицы $(I + S)^{-1}$ в ряд по степеням интегралов перекрытия. Следует сразу подчеркнуть, что хотя вывод конечных выражений основан на суммируемости рядов, для их выполнения достаточно существования обратной матрицы $(I + S)^{-1}$. Это достаточно просто проверить на примерах с базисом небольшой размерности. В итоге оператор (2.45) может быть представлен в виде

$$H_{\Phi} = \hat{N} \left\{ \exp \left[\sum_{\eta \neq \eta'} a_{\eta}^+ a_{\eta'} \langle \eta | \eta' \rangle \right] H \right\} = \exp(Q) \times \tilde{H}, \quad (2.47)$$

$$\tilde{H} = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \tilde{h} | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | \tilde{g} | \xi' \eta' \rangle, \quad (2.48)$$

$$\langle \xi | \tilde{h} | \xi' \rangle = \sum \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \theta | h | \xi' \rangle, \quad (2.49)$$

$$\langle \xi \eta | \tilde{g} | \xi' \eta' \rangle = \sum \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \eta | (I + S)^{-1} | \varsigma \rangle \langle \theta \varsigma | g | \xi' \eta' \rangle, \quad (2.50)$$

где $\langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle$ – матричный элемент матрицы обратной к матрице $(I + S)$.

Подставляя (2.47) в (2.46) получим

$$\langle \Psi_{\{\eta'\}} | H | \Psi_{\{\eta\}} \rangle = \langle \{\eta'\} | H_{\Psi} | \{\eta\} \rangle, \quad (2.51)$$

$$H_{\Psi} = \exp \left(\frac{1}{2} Q \right) \times \tilde{H} \times \exp \left(-\frac{1}{2} Q \right). \quad (2.52)$$

В ряде работ были также сделаны попытки построить формализм, позволяющий работать с частично неортогональным одночастичным базисом. Например, в работе [4] рассматривались уравнения Хартри-Фока с частично неортогональным одночастичным базисом. Приведем ниже общую схему предложенного в ней формализма. Исходя из вышеупомянутого базиса, в [4] строились некоторые волновые функции Φ . Для того чтобы найти связь между формализмом настоящей работы с формализмом работы [4], заметим, что в наших обозначениях $\Phi = |\Phi\rangle$. Симметричная ортогонализация, предложенная в работах [6, 7], использовалась в [4] для построения ортонормированной системы функций Ψ следующим образом

$$\Psi = \Phi (I + S)^{-\frac{1}{2}} U. \quad (2.53)$$

Здесь, как и выше, I – единичная матрица, S – матрица перекрывания орбиталей, U – некоторая искомая унитарная матрица.

Тогда согласно формуле (28) работы [4] произвольный одночастичный оператор h в базисе (2.53) может быть представлен как

$$h_{\Psi} = T \tilde{h} T^{-1}, \quad (2.55)$$

где

$$\tilde{h} = (I + S)^{-1} \Phi^+ h \Phi, \quad (2.56)$$

$$T = U^+ (I + S)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.57)$$

Оператор (2.56) записан в координатном представлении. В то же время, если записать его в представлении вторичного квантования, то получим одночастичное слагаемое оператора (2.48) и, следовательно, оператор $T = \exp(Q/2)$.

Как уже обсуждалось во введении формализм, развитый в [4], был достаточно успешно применен при рассмотрении простейших кристаллов типа LiF, LiCl. Однако дальнейшее его развитие сдерживается чрезвычайной сложностью вычисления матричных элементов операторов.

2.5. Представление операторных форм в виде сходящихся рядов

В выражение (2.52) входит неэрмитов оператор $\tilde{H}$, и кроме того есть оператор Q в показателе экспоненты. Работать непосредственно с таким выражением достаточно сложно. Поэтому желательно записать его в виде достаточно быстро сходящегося ряда, все члены которого представлялись бы эрмитовыми операторами. Для проведения дальнейших преобразований заметим, что выражение (2.52) может быть представлено в виде ряда по степеням коммутаторов. Так как согласно (2.46) H_Ψ - эрмитов оператор, то (2.52) можно записать как

$$H_\Psi = H_\Psi^+ = \exp\left(-\frac{1}{2}Q\right) \times \tilde{H}^+ \times \exp\left(\frac{1}{2}Q\right). \quad (2.58)$$

Обозначим оператор $Q/2$ как $Q/2 = A$, а $\tilde{H}$ как $\tilde{H} = B$. Из (2.52) и (2.58) можно получить следующие равенства, взяв сумму и разность этих выражений.

$$2H_{\Psi} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m)!} [A, B + B^+]^{2m} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)!} [A, B - B^+]^{2m+1}, \quad (2.59)$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m)!} [A, B - B^+]^{2m} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)!} [A, B + B^+]^{2m+1} = 0, \quad (2.60)$$

где $[A, B]^n = [A, [A, \dots [A, B] \dots]]$ – n -ая степень коммутаторов. Используя условие (2.60), прибавим в правую часть (2.59) равное нулю выражение

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_n}{(2k)!(2n+1)!} [A, B - B^+]^{2(k+n)+1} \\ & + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_n}{(2k+1)!(2n+1)!} [A, B + B^+]^{2(k+n)+2} = 0. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Коэффициенты a_n выбираются из условия обращения в ноль всех нечетных степеней коммутаторов $[A, B - B^+]^{2m+1}$ в равенстве (2.59). При этом условии равенство (2.59) будет иметь вид

$$2H_{\Psi} = \sum_{m=0}^{\infty} b_{2m} [A, B + B^+]^{2m}, \quad (2.62)$$

где b_{2m} – искомые коэффициенты.

Пусть $k + n = 0$. Это возможно, только если $k = 0$ и $n = 0$. Видно, что при значении $a_0 = -1$ нечетная степень во второй сумме в (2.59) с $m = 0$, сокращается с нечетной степенью в (2.61) с $k + n = 0$. При этом для четных степеней сумма коэффициентов с $m = 1$ и $k + n = 0$ дает

$$b_2 = a_0 + \frac{1}{2!} = -\frac{1}{2!}.$$

Рассмотрим в (2.61) слагаемые с $k+n=1$, т.е. $k=1, n=0$ и $k=0, n=1$. Та же нечетная степень коммутаторов в (2.59) будет у слагаемого с $m=1$. Поэтому на сумму слагаемых с $k+n=1$ необходимо наложить условие

$$\frac{a_0}{2!} + \frac{a_1}{3!} = -\frac{1}{3!}.$$

Из этого условия находим, что $a_1 = 2$. Тогда для четных степеней сумма коэффициентов с $m=2$ и $k+n=1$ дает

$$b_4 = \frac{a_0}{3!} + \frac{a_1}{3!} + \frac{1}{4!} = \frac{5}{4!}.$$

Рассмотрим в (2.61) слагаемые с $k+n=2$, т.е. $k=2, n=0$, $k=1, n=1$ и $k=0, n=2$. Та же нечетная степень коммутаторов в (2.59) будет у слагаемого с $m=2$. Поэтому на сумму слагаемых с $k+n=2$ необходимо наложить условие

$$\frac{a_0}{4!} + \frac{a_1}{2!3!} + \frac{a_2}{5!} = -\frac{1}{5!}.$$

Из этого условия находим, что $a_2 = -16$. Тогда для четных степеней сумма коэффициентов с $m=3$ и $k+n=2$ дает

$$b_6 = \frac{a_0}{5!} + \frac{a_1}{3!3!} + \frac{a_2}{5!} + \frac{1}{6!} = -\frac{61}{6!}.$$

Продолжая процедуру вычислений b_{2m} , получим

$$b_8 = \frac{1385}{8!}, \quad b_{10} = -\frac{50521}{10!}, \quad b_{12} = \frac{2702765}{12!}, \quad b_{14} = -\frac{199360981}{14!} \text{ и т.д.}$$

Интересно отметить, что числа $E_2 = -1$, $E_4 = 5$, $E_6 = -61$, $E_8 = 1385$, $E_{10} = -50521$, $E_{12} = 2702765$, $E_{14} = -199360981$ являются числами Эйлера [53]. Таким образом, выражение (2.62), учитывая, что $A = Q/2$, а $B = \tilde{H}$, можно записать [50]

$$H_{\Psi} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n [Q, \bar{H}]^{2n}, \quad c_n = \frac{E_{2n}}{2^{2n} (2n)!}, \quad (2.63)$$

где E_{2n} – числа Эйлера.

$$\bar{H} = \sum a_{\xi}^{\dagger} a_{\xi'} \langle \xi | \bar{h} | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^{\dagger} a_{\eta}^{\dagger} a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | \bar{g} | \xi' \eta' \rangle, \quad (2.64)$$

$$\langle \xi | \bar{h} | \xi' \rangle = \frac{1}{2} \sum \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \theta | h | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum \langle \xi | h | \theta \rangle \langle \theta | (I + S)^{-1} | \xi' \rangle, \quad (2.65)$$

$$\begin{aligned} \langle \xi \eta | \bar{g} | \xi' \eta' \rangle &= \frac{1}{2} \sum \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \eta | (I + S)^{-1} | \zeta \rangle \langle \theta \zeta | g | \xi' \eta' \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum \langle \xi \eta | g | \theta \zeta \rangle \langle \theta | (I + S)^{-1} | \xi' \rangle \langle \zeta | (I + S)^{-1} | \eta' \rangle. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Из выражения для коэффициентов c_n видна быстрая сходимость ряда (2.63), если множество матричных элементов операторов $[Q, \bar{H}]^{2n}$ является ограниченным. Например, уже коэффициент $c_7 \approx 1.39576 \times 10^{-7}$. Отметим, что условие ограниченности

$$\| [Q, \bar{H}]^{2n} \| < \text{const.}$$

для любого n , является более слабым, чем условие

$$\| [Q, \bar{H}]^{2n} \| > \| [Q, \bar{H}]^{2(n+1)} \|, \quad (2.67)$$

где $\| \dots \|$ – норма оператора, определенная, например, как максимальный матричный элемент среди множества его матричных элементов.

2.6. Оператор числа частиц

В данном параграфе найдем вид оператора числа частиц в развиваемом формализме. Выше было получено вторично-квантованное выражение для произвольного оператора в базисе частично неортогональных орбиталей.

Найдем вид оператора числа частиц в этом представлении. Согласно (2.48) и (2.52) для произвольного одночастичного оператора имеем

$$H_{\Psi} = \exp\left(\frac{1}{2}Q\right) \times \tilde{H} \times \exp\left(-\frac{1}{2}Q\right),$$

$$\tilde{H} = \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \theta | h | \xi' \rangle, \quad (2.68)$$

h – координатное представление данного оператора. Но для оператора числа частиц в координатном представлении $h \equiv 1$. Подставляя это значение в (2.68), получим

$$\tilde{N} = \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi}, \quad (2.69)$$

и следовательно

$$N_{\Psi} = \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi}. \quad (2.70)$$

Видно, что оператор числа частиц имеет свой обычный вид.

В заключение данной главы сделаем некоторые замечания общего характера. Так как операторы (2.48) и (2.52) связаны преобразованием подобия, то спектр их собственных значений совпадает и, следовательно, могут существовать системы, для которых можно проводить вычисления непосредственно с оператором (2.48). К таким системам можно отнести, например, системы с небольшим числом частиц. Также системы, где целесообразно применение температурных функций Грина [54], в которых экспоненциальные множители в (2.52) под знаком шпура просто сокращаются.

И еще одно замечание общего свойства. Хорошо известно, что вид операторов в представлении вторичного квантования, в случае ортонормированного одночастичного базиса, для бозонов и для фермионов одинаков. Проводя анализ и преобразования, аналогичные преобразованиям, проведенным выше, можно показать, что формулы (2.63) сохраняют свой вид

и для бозонов. Для этого необходимо только, чтобы операторы рождения и уничтожения удовлетворяли бозонным коммутационным соотношениям, т.е.,

$$a_{\xi} a_{\xi'}^+ - a_{\xi'}^+ a_{\xi} = \delta_{\xi\xi'}, \quad a_{\xi} a_{\xi'} - a_{\xi'} a_{\xi} = a_{\xi}^+ a_{\xi'}^+ - a_{\xi'}^+ a_{\xi}^+ = 0, \quad (2.71)$$

а все вычисления проводились на так называемых перманентах, т.е. симметризованных относительно парных перестановок произведения одночастичных орбиталей. В обозначениях настоящей работы функции $|\{\eta\}\rangle$ должны иметь вид

$$|\{\eta\}\rangle = \prod_{\xi} \frac{(a_{\xi}^+)^{n_{\xi}}}{\sqrt{n_{\xi}!}} |0\rangle, \quad (2.72)$$

где n_{ξ} — числа заполнения орбиталей. Такой подход может оказаться полезным, если одночастичное приближение будет достаточно хорошим нулевым приближением для системы взаимодействующих бозонов.

Глава 3. Теория перенесенных сверхтонких полей на ядра лигандов

Состояние теории взаимодействия магнитного иона с ядрами окружающих его диамагнитных ионов до начала наших исследований, описанных в главе 2, было представлено в Главе 1. Там были отмечены проблемные вопросы. Ниже мы получим конкретные выражения для эффективных операторов перенесенных сверхтонких полей, в базисе произведения функций взаимодействующих ионов, с произвольной точностью по интегралам неортогональности. Предварительно мы опишем некоторые усовершенствования в схеме расчета по методу наложения конфигураций, так как рассматриваемые нами конфигурации с переносом заряда сильно вырождены.

3.1. Схема расчета по теории возмущений в случае вырожденного основного состояния

Как уже отмечалось выше, можно достаточно уверенно сказать, что волновые функции Хартри-Фока свободных ионов в подавляющем большинстве случаев являются хорошим нулевым приближением при вычислении физических характеристик кристаллов. В многочисленных работах показано, что экспериментальные данные можно объяснить при вполне разумных значениях параметров ковалентности, используемых как подгоночные параметры. Иллюстрацией этого положения могут являться три работы, подробно представленные в первой главе. Другим подтверждением этого положения может быть, например, так называемый нефелоксетический эффект [46, 55]. Энергетическую схему расщеплений на термы у примесных 3d-, 4f-, 5f- ионов можно описать простым понижением параметров Рака для соответствующего свободного иона на величину порядка 5-20%. Таким образом, появляется возможность проводить расчеты физических характеристик, по крайней мере, в ионных кристаллах, используя в качестве начальных волновых функций хартри-фоковские волновые функции свободных ионов. Энергия электронных конфигураций, как известно,

является вырожденной. В этой связи возникает проблема, как построить оператор начального приближения, чтобы ряд теории возмущений сходился как можно быстрее. Теория возмущений для вырожденного основного состояния рассматривалась в работах [56, 57] и особенно подробно в [58]. Пусть основное состояние системы является вырожденным или квазивырожденным. Обозначим P нижних квазивырожденных состояний индексами $m, m', \dots, m^{(P)}$, а остальные состояния индексами $l, l', l'', \dots$. Для гамильтониана системы H_Ψ с помощью преобразования подобия

$$\bar{H}_\Psi = e^{-B} H_\Psi e^B \quad (3.1)$$

найдем представление, в котором матрица (3.1) не содержала бы «недиагональных» компонент вида $(\bar{H}_\Psi)_{ml}$ между данными N состояниями и остальными состояниями $l, l', l'', \dots$. При этом матричное представление гамильтониана H_Ψ разобьем на блочно-диагональную $H_\Psi^{(0)} + H_\Psi^{(1)}$ и недиагональную $H_\Psi^{(2)}$ части. Такое разбиение предполагает, что $H_\Psi^{(0)}$ - нулевой гамильтониан, а $H_\Psi^{(1)}$ и $H_\Psi^{(2)}$ - возмущение. Антисимметричный оператор B ищется в виде $B = B^{(1)} + B^{(2)} + \dots$. Обозначая $(H_\Psi^{(2)})_{ml} \equiv H_{ml}^{(2)}$, $(H_\Psi^{(1)})_{mm'} \equiv H_{mm'}^{(1)}$, а энергии нулевого гамильтониана как $E_m^{(0)}, E_l^{(0)}$, для матричных элементов оператора B получим [58]

$$B_{ml}^{(1)} = -\frac{H_{ml}^{(2)}}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}}, \quad (3.2)$$

$$B_{ml}^{(2)} = -\frac{[H^{(1)}, B^{(1)}]_{ml}}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}}, \quad (3.3)$$

$$B_{ml}^{(3)} = -\frac{[H^{(1)}, B^{(2)}]_{ml}}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}} - \frac{1}{3} \frac{[[H^{(2)}, B^{(1)}], B^{(1)}]_{ml}}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}}. \quad (3.4)$$

Следует отметить, что для невырожденного основного состояния выражения (3.2)-(3.4) дают обычную форму теории возмущений для нахождения поправок к энергии нулевого приближения системы [59].

Преобразование подобия осуществляет переход от одного представления операторов к другому. Таким образом, для произвольного оператора V согласно (3.1) имеем

$$\bar{V} = e^{-B} V e^B = V + [V, B] + \frac{1}{2!} [[V, B], B] + \frac{1}{3!} [[[V, B], B], B] + \dots \quad (3.5)$$

Запишем далее выражение (3.5) для оператора $\bar{V}_\Psi$, используя разложение оператора B с точностью до членов третьего порядка.

$$\begin{aligned} \bar{V}_\Psi = & V_\Psi + [V_\Psi, B^{(1)}] + [V_\Psi, B^{(2)}] + [V_\Psi, B^{(3)}] + \frac{1}{2!} [[V_\Psi, B^{(1)}], B^{(1)}] \\ & + \frac{1}{2!} [[V_\Psi, B^{(1)}], B^{(2)}] + \frac{1}{2!} [[V_\Psi, B^{(2)}], B^{(1)}] + \frac{1}{3!} [[[V_\Psi, B^{(1)}], B^{(1)}], B^{(1)}]. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Как будет показано ниже, этого приближения оказывается достаточно для описания лигандной сверхтонкой структуры примесного центра.

Обсудим как из гамильтониана H , входящего в (2.45), определить $H^{(0)}$, соответствующий конфигурациям свободного иона. Хорошо известно, что уравнения Хартри-Фока дают наилучшее одночастичное приближение системы состоящей из N электронов. Для свободного атома или иона одночастичные орбитали ищутся в приближении центрально-симметричного среднего поля. Таким образом, если нулевой гамильтониан определить как сумму одночастичных слагаемых гамильтониана свободного атома или иона плюс оператор Хартри-Фока $F(r)$, то оператор возмущения H_1 запишется как

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N F(r_i). \quad (3.7)$$

Однако поправка к энергии от оператора H_1 содержит параметры Рака $F^{(0)}$, которые являются достаточно большими, что сильно ухудшает сходимость ряда. Поэтому, используя орбитали Хартри-Фока, оператор возмущения записывают в виде

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N U(r_i), \quad (3.8)$$

где оператор U ищется из условия исключения параметров $F^{(0)}$ из матричных элементов H_1 . Для оператора U обычно используется выражение (см. например [22])

$$U = \sum_{\xi, \eta} |\xi\rangle \langle \xi| U(r) |\eta\rangle \langle \eta|, \quad (3.9)$$

где состояния $|\xi\rangle, |\eta\rangle$ – орбитали Хартри-Фока,

$$\langle \xi | U(r) | \eta \rangle = \sum_{\varphi} \frac{N_{\bar{\varphi}}}{2[l_{\varphi}]} [\langle \xi \varphi | g | \eta \varphi \rangle - \langle \xi \varphi | g | \varphi \eta \rangle]. \quad (3.10)$$

Индекс $\bar{\varphi} \equiv n_{\varphi} l_{\varphi}$, где n_{φ}, l_{φ} главное и орбитальное квантовые числа орбитали $|\varphi\rangle$, $[l_{\varphi}] = 2l_{\varphi} + 1$, $N_{\bar{\varphi}} = N_i$ числа заполнения оболочек. Легко видеть, что (3.9) решает проблему лишь частично. Например, в случае заполненных оболочек он переходит в обычный потенциал Хартри-Фока.

В работе [60] предложен оператор, который удовлетворяет искомому требованию исключения параметров $F^{(0)}$ из матричных элементов H_1 . Из выражений для матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов видно, что параметры $F^{(0)}$ возникают только в выражениях типа $\langle \xi \eta | g | \xi \eta \rangle$. Но число таких членов в диагональном матричном элементе, вычисленном на однодетерминантных волновых функциях, равно $N(N-1)/2$, где N число электронов в электронной конфигурации, задаваемой числами N_i и дающими число электронов в i -ой оболочке.

Выразим число членов такого типа в системе, равное $N(N-1)/2$, через числа N_i .

$$\frac{1}{2}N(N-1) = \sum_i \frac{N_i(N_i-1)}{2} + \sum_{i \neq j} \frac{N_i N_j}{2}. \quad (3.11a)$$

Каждое слагаемое в первой сумме формулы (3.11a) определяет число матричных элементов типа $\langle \xi \eta | g | \xi \eta \rangle$ в соответствующей оболочке, а вторая сумма - число элементов того же типа между оболочками. Формула (3.11a) указывает на вид одночастичного оператора U , удовлетворяющего искомому свойству. Запишем его в представлении вторичного квантования

$$U = \sum_{\xi, \xi'} a_{\xi}^+ a_{\xi'} \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\varphi} \frac{(\delta_{\xi, \bar{\varphi}} + \delta_{\xi', \bar{\varphi}})(N_{\bar{\varphi}} - 1)}{2[l_{\varphi}] - 1} [\langle \xi \varphi | g | \xi' \varphi \rangle - \langle \xi \varphi | g | \varphi \xi' \rangle] \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \sum_{\xi, \xi'} \frac{(2 - \delta_{\xi, \bar{\varphi}} - \delta_{\xi', \bar{\varphi}})N_{\bar{\varphi}}}{2[l_{\varphi}]} [\langle \xi \varphi | g | \xi' \varphi \rangle - \langle \xi \varphi | g | \varphi \xi' \rangle] \right\}. \quad (3.11b)$$

Нетрудно показать, что оператор (3.11b) является оператором центрально симметричного поля [60], т.е. для него все матричные элементы, для которых орбитали с квантовыми числами ξ, ξ' отличаются значениями l, m_l, m_s , равны нулю. Определим порядок одночастичной энергии ε_{ξ} , определяемой оператором $H^{(0)}$. Если обозначить как h сумму оператора кинетической энергии электрона и его взаимодействие с ядром иона, то энергия ε_{ξ} запишется в виде

$$\varepsilon_{\xi} = \langle \xi | h | \xi \rangle + \langle \xi | U | \xi \rangle = \langle \xi | h | \xi \rangle + \langle \xi | F | \xi \rangle \\ + \langle \xi | U | \xi \rangle - \langle \xi | F | \xi \rangle = \varepsilon_{XF}^{\xi} + \langle \xi | U | \xi \rangle - \langle \xi | F | \xi \rangle, \quad (3.12)$$

где ε_{XF}^{ξ} - энергия Хартри-Фока электрона на орбитале $|\xi\rangle$. Но энергия Хартри-Фока ε_{XF}^{ξ} по своему определению это энергия необходимая для

удаления электрона находящегося на орбитале $|\xi\rangle$ из системы. Если поправка определяемая (3.8) мала, то разность второго и третьего слагаемого в (3.12) должна в достаточной степени учитывать электронные корреляции не входящие в приближение Хартри-Фока. Таким образом, энергия ε_ξ для валентных электронов должна иметь порядок величины энергии ионизации иона. Следует отметить, что как показано в работах [61,62], экспериментальные значения энергий перехода, для полос переноса заряда, действительно коррелируют с энергией ионизации ионов.

3.2. Оператор ковалентного вклада в параметры лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ)

При построении операторов вторичного квантования, учитывающих виртуальные процессы переходов электрона в примесном центре, будем следовать работе [22]. Как показано в работах [23,63] ковалентная связь эквивалентна в картине виртуальных процессов переходу электрона из оболочки лиганда в валентную оболочку центрального иона. Тогда из выражений (2.63), (3.6) и, ограничиваясь членами второго порядка теории возмущений, для оператора V_1 , отвечающего за эти процессы, получим [50]

$$V_1 = \bar{V} - \frac{1}{8}[\bar{Q}, \bar{V}]^{(2)} + [\bar{V}, B^{(1)}] + \frac{1}{2}[\bar{V}, B^{(1)}]^{(2)}. \quad (3.13)$$

Из (3.2) и антисимметричности матрицы B имеем

$$B_{ml}^{(1)} = -\frac{H_{ml}^{(2)}}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}}, \quad B_{lm}^{(1)} = \frac{H_{lm}^{(2)}}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}}, \quad (3.14a)$$

$$B_{ml}^{(2)} = \sum_{m'} \frac{H_{mm'}^{(1)} H_{m'l}^{(2)}}{(E_m^{(0)} - E_l^{(0)})(E_{m'}^{(0)} - E_l^{(0)})} - \sum_{l'} \frac{H_{ml}^{(2)} H_{ll'}^{(1)}}{(E_m^{(0)} - E_l^{(0)})(E_m^{(0)} - E_{l'}^{(0)})}. \quad (3.14b)$$

Введем обозначения $q \equiv \ln(I + S)$ и $\langle \xi || \theta \rangle \equiv \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle$.

Обозначим некоторое распределение электронов в основной конфигурации как $|m\rangle$, а в возбужденной конфигурации как $|l\rangle$. Оператор (3.13) действующий в пространстве основных состояний в представлении вторичного квантования запишется как

$$\begin{aligned}
 V_1 = & \frac{1}{4} \langle m | \sum b_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | q | \xi' \rangle | l \rangle \langle l | \sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | \nu | \theta' \rangle | l' \rangle \langle l' | \sum a_{\xi}^+ b_{\xi'} \langle \xi | q | \xi' \rangle | m' \rangle \\
 & + \langle m | \frac{1}{2} \sum b_{\xi}^+ a_{\xi'} [\langle \xi || \theta \rangle \langle \theta | \nu | \xi' \rangle + \langle \xi | \nu | \theta \rangle \langle \theta || \xi' \rangle] | l \rangle \frac{\langle l | \sum a_{\xi}^+ b_{\xi'} G_{\xi\xi'} | m' \rangle}{E_{m'}^{(0)} - E_l^{(0)}} \\
 & + \frac{\langle m | \sum b_{\xi}^+ a_{\xi'} G_{\xi\xi'} | l \rangle}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}} \langle l | \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ b_{\xi'} [\langle \xi || \theta \rangle \langle \theta | \nu | \xi' \rangle + \langle \xi | \nu | \theta \rangle \langle \theta || \xi' \rangle] | m' \rangle \\
 & + \frac{\langle m | \sum b_{\xi}^+ a_{\xi'} G_{\xi\xi'} | l \rangle}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}} \langle l | \frac{1}{2} \sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | \nu | \theta' \rangle | l' \rangle \frac{\langle l' | \sum a_{\xi}^+ b_{\xi'} G_{\xi\xi'} | m' \rangle}{E_{m'}^{(0)} - E_l^{(0)}}. \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

Здесь ν – оператор сверхтонкого взаимодействия между электронами оболочек лиганда и его ядром. Греческими буквами ξ, η и θ, ζ обозначены квантовые числа орбиталей центрального иона и лиганда, соответственно. Введем следующие обозначения

$$\bar{\gamma}_{\xi\xi} = - \frac{\langle \xi | G | \xi \rangle}{\left| \Delta_{\{\xi\}, \{\xi\}} \right|}, \quad (3.16)$$

$G_{\xi\xi} = \langle \xi | G | \xi \rangle$ – амплитуда перехода электрона с лиганда на центральный ион, $\left| \Delta_{\{\xi\}, \{\xi\}} \right|$ – энергия перехода системы из основного в возбужденное состояние.

Для рассматриваемых процессов перехода электрона с лиганда на центральный ион, приводящих к возникновению локальных магнитных полей на ядрах лигандов, изменение энергии $\left| \Delta_{\{\xi\}, \{\xi\}} \right|$ происходит при

уничтожении электрона на орбитали лиганда $|\zeta\rangle$ и рождении его на орбитали центрального иона $|\xi\rangle$ при неизменных числах заполнения других орбиталей рассматриваемого комплекса. В этом случае, хотя оператор H_Ψ имеет двухчастичное слагаемое, амплитуду $\langle\xi|G|\zeta\rangle$ записали в одночастичном виде, так как вторую пару операторов, связанных одной переменной интегрирования на центральном ионе, можно замкнуть на символ Кронекера, а для электронов лиганда в основной конфигурации выполняется $b_\theta^+ b_{\theta'} = \delta_{\theta,\theta'}$. И, окончательно, используя подход развитый в [22], получим [50]

$$V_1 = \sum a_\xi^+ a_{\xi'} \left[\frac{1}{4} \langle\xi|q|\zeta\rangle \langle\theta|q|\xi'\rangle - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{\xi\zeta} \langle\theta||\xi'\rangle - \frac{1}{2} \langle\xi||\zeta\rangle \bar{\gamma}_{\theta\xi'} + \bar{\gamma}_{\xi\zeta} \bar{\gamma}_{\theta\xi'} \right] \langle\zeta|v|\theta\rangle. \quad (3.17)$$

В (3.17) эффекты неортогональности в предположении существования матрицы $(I + S)^{-1}$ учтены точно. Выражения для амплитуд перехода электрона в валентную оболочку будут получены ниже. Сравним полученное выражение (3.17) с соответствующим выражением в методе молекулярных орбиталей. Для этого в операторе H_Ψ ограничимся одночастичным слагаемым. Положим $\bar{\gamma} = \gamma + s/2$, где s интеграл перекрывания, а γ некоторый параметр, который назовем параметром ковалентности, а $(I + S)^{-1} = I - S$. Затем перейдем от парных интегралов перекрывания к групповым, т.е. перекрыванию с молекулярной орбиталью. Тогда в случае кубических центров для группы железа получим выражения для спиновых плотностей точно совпадающие с выражениями для спиновых плотностей, приведенных в [28].

3.3. Вклад в параметры ЛСТВ с участием электронно-дырочного взаимодействия в примесном центре

В данном параграфе рассмотрим следующий процесс третьего порядка. Электрон с лиганда переходит в валентную оболочку центрального иона, затем электростатическим полем возникающей дырки на лиганде т.е. электрон-дырочным взаимодействием, переводится в одну из вышележащих орбиталей $|\varphi\rangle$ и возвращается назад. Этот процесс, предложенный в [26], фактически представляет собой процесс с участием виртуального экситона. Оператор V_2 , учитывающий вклады подобных процессов в константы суперсверхтонкого взаимодействия, был получен в [26] в рамках «приближенного вторичного квантования». Оператор V_2 , полученный в рамках указанных приближений в работе [26], имеет следующий вид

$$V_2 = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \lambda_{\xi\xi'} \langle \xi | v | \theta \rangle \gamma_{\theta\varphi} \frac{\langle \varphi | h_{eh} | \xi' \rangle}{|\Delta_{\xi\xi'}|} + h.c. \quad (3.18)$$

Здесь $\lambda = \gamma + s$, γ – параметр ковалентности, h_{eh} – оператора электронно-дырочного взаимодействия. Оператор (3.18) приведен для сравнения с последующим результатом.

Получим выражение для оператора V_2 с точным учетом эффектов неортогональности. Из выражения (3.6) выпишем слагаемые необходимые для описания этого процесса.

$$\begin{aligned} V_2 = & [V_{\Psi}, B^{(1)}] + [V_{\Psi}, B^{(2)}] + \frac{1}{2!} [[V_{\Psi}, B^{(1)}], B^{(1)}] \\ & + \frac{1}{2!} [[V_{\Psi}, B^{(1)}], B^{(2)}] + \frac{1}{2!} [[V_{\Psi}, B^{(2)}], B^{(1)}] \end{aligned} \quad (3.19)$$

Как уже говорилось, рассматриваются процессы перехода электрона с орбитали лиганда, например $|\zeta\rangle$, на орбиталь центрального иона, например, $|\xi\rangle$, при неизменных числах заполнения остальных орбиталей. Тогда, при заданной основной конфигурации, обозначение $|\Delta_{\xi,\zeta}| \equiv |\Delta_{\{\xi\},\{\zeta\}}|$ полностью определяет энергию возбуждения, хотя $|\Delta_{\{\xi\},\{\zeta\}}|$ ранее определялось как разность двух многочастичных состояний. При выводе учтем также, что матричные элементы оператора v сверхтонкого взаимодействия вычисляются только на орбиталях лиганда, а оператора электронно-дырочного взаимодействия h_{eh} вычисляются на орбиталях центрального иона. Тогда, обозначая вышележащую орбиталь, как $|\varphi\rangle$ и, отбрасывая слагаемые, не дающие вклада в ЛСТВ, получим

$$\begin{aligned}
V_2 = & \langle m | \frac{1}{2} \sum b_{\zeta}^+ a_{\xi'} \langle \zeta | v | \theta \rangle \langle \theta | \xi' \rangle | l \rangle \langle l | \frac{1}{2} \frac{\sum a_{\xi}^+ b_{\zeta'} \langle \xi | h_{eh} | \varphi \rangle \langle \varphi | \zeta' \rangle}{(-1)^{|\Delta_{\xi\zeta'}|}} | m' \rangle \\
& + \langle m | \frac{1}{2} \sum b_{\zeta}^+ a_{\xi'} \langle \zeta | v | \theta \rangle \langle \theta | \xi' \rangle | l \rangle \langle l | \frac{\sum a_{\xi}^+ d_{\varphi'} \langle \xi | h_{eh} | \varphi' \rangle}{|\Delta_{\xi\zeta'}|} | l' \rangle \langle l' | \frac{\sum d_{\varphi}^+ b_{\zeta'} G_{\varphi\zeta'}}{|\Delta_{\varphi\zeta'}|} | m' \rangle \\
& - \langle m | \frac{\sum b_{\zeta}^+ a_{\xi'} G_{\zeta\zeta'}}{|\Delta_{\zeta\zeta'}|} | l \rangle \langle l | \sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \langle l' | \frac{1}{2} \frac{\sum a_{\xi}^+ b_{\zeta'} \langle \xi | h_{eh} | \varphi \rangle \langle \varphi | \zeta' \rangle}{(-1)^{|\Delta_{\xi\zeta'}|}} | m' \rangle \\
& - \langle m | \frac{\sum b_{\zeta}^+ a_{\xi'} G_{\zeta\zeta'}}{|\Delta_{\zeta\zeta'}|} | l \rangle \langle l | \sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \langle l' | \frac{\sum a_{\xi}^+ d_{\varphi'} \langle \xi | h_{eh} | \varphi' \rangle}{|\Delta_{\xi\zeta'}|} | l'' \rangle \\
& \times \langle l'' | \frac{\sum d_{\varphi}^+ b_{\zeta'} G_{\varphi\zeta'}}{|\Delta_{\varphi\zeta'}|} | m' \rangle - \langle m | \frac{\sum b_{\zeta}^+ d_{\varphi'} G_{\zeta\varphi'}}{|\Delta_{\zeta\varphi'}|} | l \rangle \langle l | \sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \\
& \times \langle l' | \frac{\sum d_{\varphi}^+ a_{\xi'} \langle \varphi | h_{eh} | \xi' \rangle}{|\Delta_{\varphi\zeta'}|} | l'' \rangle \langle l'' | \frac{\sum a_{\xi}^+ b_{\zeta'} G_{\xi\zeta'}}{|\Delta_{\xi\zeta'}|} | m' \rangle + h.c.
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Используя соотношения $b_{\theta}^+ b_{\theta'} = \delta_{\theta, \theta'}$, $d_{\varphi} d_{\varphi}^+ = \delta_{\varphi, \varphi'}$ для основной конфигурации и коммутационные соотношения для ферми операторов согласно [22], получим [50]

$$V_2 = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{\langle \xi | h_{eh} | \varphi \rangle}{|\Delta_{\xi\zeta}|} \left[\frac{1}{4} \langle \varphi | \zeta \rangle \langle \theta | \xi' \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi | \zeta \rangle \bar{\gamma}_{\theta\xi'} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{\varphi\zeta} \langle \theta | \xi' \rangle - \left(1 + \frac{|\Delta_{\xi\zeta}|}{|\Delta_{\varphi\theta}|} \right) \bar{\gamma}_{\varphi\zeta} \bar{\gamma}_{\theta\xi'} \right] \langle \zeta | \nu | \theta \rangle + h.c., \quad (3.21)$$

где ξ, ξ' – квантовые числа орбиталей валентной оболочки, φ – квантовые числа орбиталей, вышележащих пустых оболочек, θ, ζ – квантовые числа орбиталей лиганда. h_{eh} – оператор электронно-дырочного взаимодействия. Видно, что выражения (3.18) и (3.21) заметно отличаются.

Отметим, что исходя из того, что оператор $\bar{H}$, определяемый выражением (2.64), является суммой одночастичного и двухчастичного операторов, вид оператора (3.21) может быть определен и диаграммным методом. На Рис.3.1 представлены диаграммы соответствующие оператору V_2 . Назовем образующими диаграммы ба и бб на Рис.3.1, которые соответствуют четвертому и пятому слагаемым в квадратных скобках в (3.21). Тогда диаграммы баb1, баb2, баb3, которые описывают остальные слагаемые, можно получить вставкой матричных элементов матрицы $(I + S)^{-1}$ в диаграмму ба. Диаграммы, эрмитово сопряженные к диаграммам ба, баb1, баb2, баb3, входят в слагаемое в (3.21), обозначенное как $h.c.$ Диаграмма бб не является эрмитово сопряженной к диаграмме ба. В то же время введение матричных элементов матрицы $(I + S)^{-1}$ в эту диаграмму не приводит к новым диаграммам, так как они являются эрмитово

сопряженными к 6ab1, 6ab2, 6ab3 диаграммам. Видно, что таким образом можно получить вид всех пяти операторов соответствующих рассматриваемому процессу.

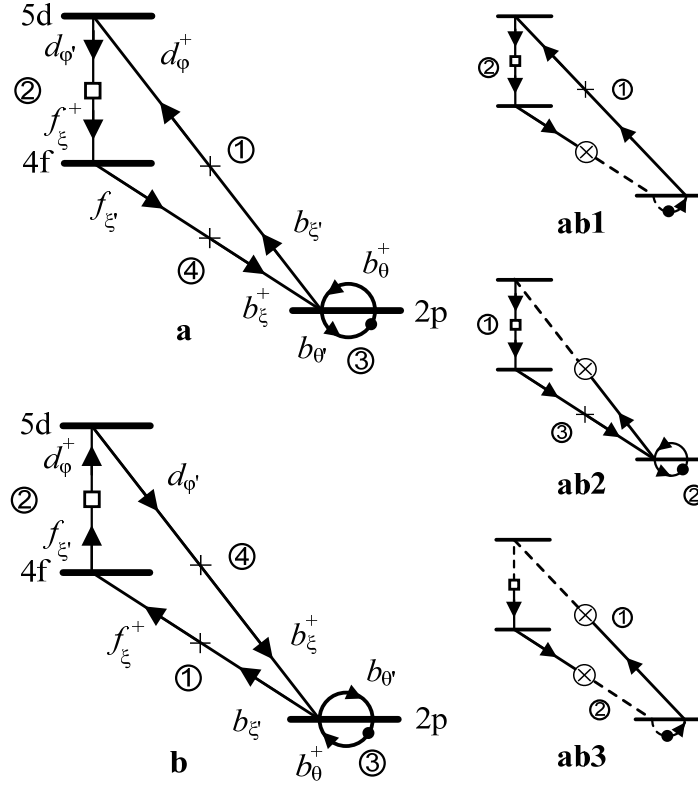


Рис. 3.1 Диаграммы, поясняющие механизмы возникновения локальных магнитных полей на ядре иона b . Орбитали $|\xi\rangle$, $|\varphi\rangle$ принадлежат 4f и 5d-оболочками редкоземельного иона (РЗИ), соответственно. $G_{\xi,\xi'}$, $G_{\varphi,\xi'}$ – амплитуды перехода электрона с лиганда в 4f– и 5d-оболочки РЗИ; h_{eh} – оператор электронно-дырочного взаимодействия; ν – оператор сверхтонкого взаимодействия; f_{ξ}^+ , $f_{\xi'}^-$ – операторы рождения и уничтожения электронов 4f-оболочки; d_{φ}^+ , $d_{\xi'}^-$ – операторы рождения и уничтожения электронов 5d-оболочки; b_{ξ}^+ , $b_{\xi'}^-$ – операторы рождения и уничтожения электронов 2s-, 2p-оболочек лиганда; 1-4 – последовательность электронных переходов.

3.4. Механизм с участием процессов перехода электрона с лиганда в пустые оболочки центрального иона

Рассмотрим следующий процесс возникновения спиновой плотности на лиганде (Диаграмма 3.1). Электрон с лиганда переходит в вышележащие пустые оболочки $|\varphi\rangle$, $|\phi\rangle$ центрального иона. Из-за обменного взаимодействия с электронами валентной оболочки амплитуда перехода электрона со спином вверх и со спином вниз будет разная, что приводит к возникновению не равного нулю магнитного поля на ядре лиганда. Оператор V_3 , соответствующий этому процессу, в рамках тех же приближений, что и в работе [26], получен в работе [25]. Приведем выражением для этого оператора из работы [25]

$$V_3 = \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \frac{\langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \varphi' \rangle}{|\Delta_{\xi, \xi'}|} \gamma_{\varphi, \xi} \langle \xi | v | \theta \rangle \lambda_{\theta, \varphi'} + h.c. \quad (3.22)$$

Здесь P - оператор перестановки квантовых чисел ξ', φ' ; $\lambda = \gamma + s$, γ определенный выше.

Получим оператор V_3 , следуя работе [50]. Для этого используем выражение (3.19), но применим его для получения оператора V_3

$$\begin{aligned} V_3 = & [V_{\Psi}, B^{(1)}] + [V_{\Psi}, B^{(2)}] + \frac{1}{2!} [[V_{\Psi}, B^{(1)}], B^{(1)}] \\ & + \frac{1}{2!} [[V_{\Psi}, B^{(1)}], B^{(2)}] + \frac{1}{2!} [[V_{\Psi}, B^{(2)}], B^{(1)}]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Так же, как и в предыдущем случае, необходимо оставлять матричные элементы оператора сверхтонкого взаимодействия, определенные на орбиталях лиганда, а из матричных элементов кулоновского взаимодействия те, которые соответствуют взаимодействию между электронами валентной оболочки и электронами вышележащих оболочек.

$$\begin{aligned}
V_3 = & \langle m | \sum b_{\zeta}^+ d_{\varphi'} \frac{1}{2} \langle \zeta | v | \theta \rangle \langle \theta | | \varphi' \rangle | l \rangle \\
& \times \langle l | \frac{1}{2} \frac{\sum d_{\varphi}^+ a_{\xi}^+ a_{\xi'} b_{\zeta'} \langle \varphi \xi | g(1-P) | \phi \xi' \rangle \langle \phi | | \zeta' \rangle \langle \xi' | | \xi' \rangle}{(-1) |\Delta_{\phi \zeta'}|} | m' \rangle \\
& + \langle m | \sum b_{\zeta}^+ d_{\varphi'} \frac{1}{2} \langle \zeta | v | \theta \rangle \langle \theta | | \varphi' \rangle | l \rangle \langle l | \frac{\sum a_{\xi}^+ d_{\varphi}^+ d_{\varphi'} a_{\xi'} \langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \varphi' \rangle}{(-1) |\Delta_{\phi \zeta'}|} | l' \rangle \\
& \times \langle l' | \frac{\sum d_{\phi}^+ b_{\zeta'} G_{\phi \zeta'}}{(-1) |\Delta_{\phi \zeta'}|} | m' \rangle - \langle m | \frac{\sum b_{\zeta}^+ d_{\varphi} G_{\zeta \varphi'}}{|\Delta_{\phi \zeta'}|} | l \rangle \langle l | \sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \\
& \times \langle l' | \frac{1}{2} \frac{\sum d_{\varphi}^+ a_{\xi}^+ a_{\xi'} b_{\zeta'} \langle \varphi \xi | g(1-P) | \phi \xi' \rangle \langle \phi | | \zeta' \rangle \langle \xi' | | \xi' \rangle}{(-1) |\Delta_{\phi \zeta'}|} | m' \rangle \\
& - \langle m | \frac{\sum b_{\zeta}^+ d_{\varphi} G_{\zeta \varphi'}}{|\Delta_{\phi \zeta'}|} | l \rangle \langle l | \sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \langle l' | \frac{\sum a_{\xi}^+ d_{\varphi}^+ d_{\varphi'} a_{\xi'} \langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \varphi' \rangle}{(-1) |\Delta_{\phi \zeta'}|} | l'' \rangle \\
& \times \langle l'' | \frac{\sum d_{\phi}^+ b_{\zeta'} G_{\phi \zeta'}}{(-1) |\Delta_{\phi \zeta'}|} | m' \rangle + h.c.
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Как и выше, используя соотношения $b_{\theta}^+ b_{\theta'} = \delta_{\theta, \theta'}$, $d_{\varphi} d_{\varphi}^+ = \delta_{\varphi, \varphi'}$ для основной конфигурации и коммутационные соотношения для ферми операторов, согласно [22], получим

$$\begin{aligned}
V_3 = & -\frac{1}{4} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{\langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \varphi' \rangle}{|\Delta_{\phi \zeta'}|} \langle \varphi' | | \zeta \rangle \langle \zeta | v | \theta \rangle \langle \theta | | \varphi \rangle \\
& -\frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{\langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \varphi' \rangle}{|\Delta_{\phi \theta}|} \bar{\gamma}_{\varphi' \zeta} \langle \zeta | v | \theta \rangle \langle \theta | | \varphi \rangle \\
& +\frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{\langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \varphi' \rangle}{|\Delta_{\phi \zeta'}|} \langle \varphi' | | \zeta \rangle \langle \zeta | v | \theta \rangle \bar{\gamma}_{\theta \varphi}
\end{aligned}$$

$$+ \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \frac{\langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \varphi' \rangle}{|\Delta_{\varphi \xi}|} \bar{\gamma}_{\varphi' \xi} \langle \xi | v | \theta \rangle \bar{\gamma}_{\theta \varphi} + h.c. \quad (3.25)$$

Легко видеть, что если явно записать в (3.25) оператор эрмитово сопряженный со вторым слагаемым, то он сократится с третьим слагаемым и наоборот эрмитово сопряженный к третьему слагаемому, сократится со вторым слагаемым. Таким образом окончательно получим [50]

$$V_3 = \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \frac{\langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \varphi' \rangle}{|\Delta_{\varphi \xi}|} \times \left[\bar{\gamma}_{\varphi' \xi} \bar{\gamma}_{\theta \varphi} - \frac{1}{4} \langle \varphi' | \xi \rangle \langle \theta | \varphi \rangle \right] \langle \xi | v | \theta \rangle + h.c. \quad (3.26)$$

Видно, что точный учет эффектов неортогональности, приводящий к выражению (3.26), дает заметное отличие от (3.22). Вид оператора (3.26) может быть получен также диаграммным методом.

3.5. Вклад в параметры ЛСТВ с участием процессов поляризации на лиганде

Обозначим как V_4 оператор, описывающий следующий процесс третьего порядка. Электрон с лиганда переходит в валентную оболочку центрального иона. Затем дырка на лиганде электронно-дырочным взаимодействием переводится на другую орбиталь, и электрон возвращается назад. Этот процесс может быть рассмотрен как поляризация на лиганде. Для получения оператора, описывающего этот процесс, используем выражение (3.23). Раскроем выражения для коммутаторов и запишем матричные элементы в (3.23) в представлении вторичного квантования:

$$\begin{aligned}
V_4 = & \langle m | \frac{1}{2} \sum b_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | v | \theta \rangle \langle \theta | \xi' \rangle | l \rangle \langle l | \frac{1}{2} \frac{\sum a_{\xi}^+ b_{\xi'} \langle \xi | \lambda \rangle \langle \lambda | h_{eh} | \xi' \rangle}{(-1) |\Delta_{\xi\xi'}|} | m' \rangle \\
& + \langle m | \frac{1}{2} \sum b_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | v | \lambda \rangle \langle \lambda | \xi' \rangle | l \rangle \langle l | \frac{\sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | h_{eh} | \theta' \rangle}{|\Delta_{\xi\theta'}|} | l' \rangle \langle l' | \frac{\sum a_{\xi}^+ b_{\xi'} G_{\xi\xi'}}{|\Delta_{\xi\xi'}|} | m' \rangle \\
& - \frac{\langle m | \sum b_{\xi}^+ a_{\xi'} G_{\xi\xi'} | l \rangle}{|\Delta_{\xi\xi'}|} \langle l | \sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \langle l' | \frac{1}{2} \frac{\sum a_{\xi}^+ b_{\xi'} \langle \xi | \lambda \rangle \langle \lambda | h_{eh} | \xi' \rangle}{(-1) |\Delta_{\xi\xi'}|} | m' \rangle \\
& - \frac{\langle m | \sum b_{\xi}^+ a_{\xi'} G_{\xi\xi'} | l \rangle}{|\Delta_{\xi\xi'}|} \langle l | \sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \langle l' | \frac{\sum b_{\lambda}^+ b_{\lambda'} \langle \lambda | h_{eh} | \lambda' \rangle}{|\Delta_{\xi\lambda'}|} | l'' \rangle \\
& \times \langle l'' | \frac{\sum a_{\xi}^+ b_{\xi'} G_{\xi\xi'}}{|\Delta_{\xi\xi'}|} | m' \rangle. \tag{3.27}
\end{aligned}$$

Буквами ξ, η и θ, ζ, λ обозначаются квантовые числа орбиталей центрального иона и лиганда, соответственно. Используя соотношения $b_{\theta}^+ b_{\theta'} = \delta_{\theta, \theta'}$ для основной конфигурации и коммутационные соотношения для ферми операторов, согласно [22], получим [50]

$$\begin{aligned}
V_4 = & \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \left[\frac{1}{4} \langle \xi | \xi \rangle \langle \theta | \xi' \rangle - \frac{1}{2} \langle \xi | \xi \rangle \bar{\gamma}_{\theta\xi'} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{\xi\xi} \langle \theta | \xi' \rangle + \right. \\
& \left. + \bar{\gamma}_{\xi\xi} \bar{\gamma}_{\theta\xi'} \right] \frac{\langle \xi | h_{eh} | \lambda \rangle}{|\Delta_{\xi\lambda}|} \langle \lambda | v | \theta \rangle + h.c., \tag{3.28}
\end{aligned}$$

где ξ, ξ' – квантовые числа орбиталей валентной оболочки, θ, ζ, λ – квантовые числа орбиталей лиганда. h_{eh} – оператор электронно-дырочного взаимодействия. Очевидно, что оператор V_4 является поправкой следующего порядка к оператору V_1 .

Форма оператора также может быть определена диаграммным методом. На Рис.3.2 даны все возможные диаграммы соответствующие этому процессу, т.е. образующая диаграмма и диаграммы со вставками матричных элементов матрицы $(I + S)^{-1}$.

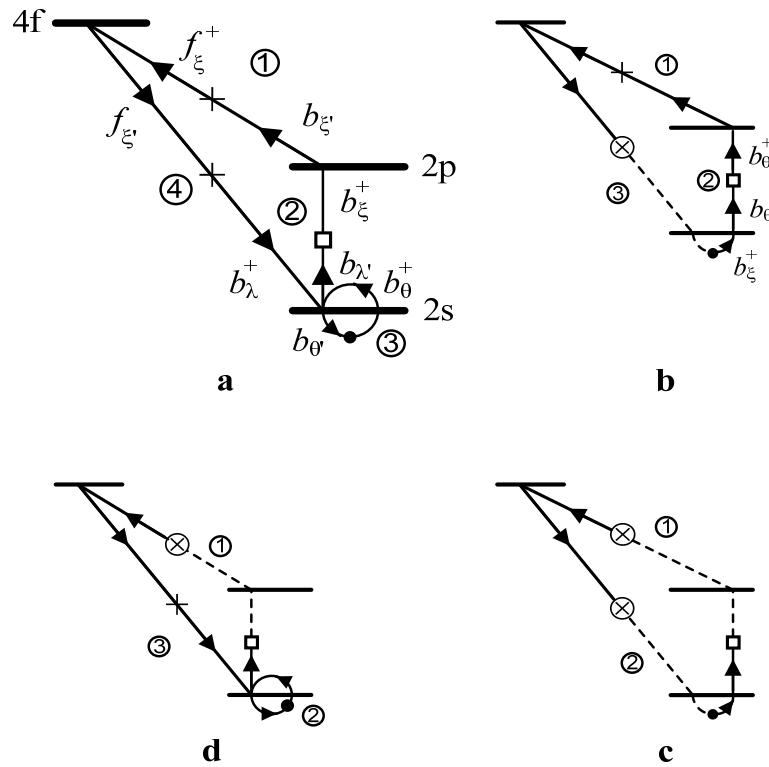


Рис. 3.2 Диаграмма, соответствующая поляризации лиганда, где $G_{\xi,\xi'}$ – амплитуда перехода электрона с 2s – и 2p – оболочек лиганда в 4f – оболочку РЗИ; h_{eh} – оператор электронно-дырочного взаимодействия; v – оператор сверхтонкого взаимодействия; f_{ξ}^{+} , $f_{\xi'}$ – операторы рождения и уничтожения электронов 4f – оболочки; b_{ξ}^{+} , $b_{\xi'}$ – операторы рождения и уничтожения электронов 2s – , 2p – оболочек лиганда; 1-4 – последовательность электронных переходов.

В отличие от оператора V_2 для V_4 следует рассмотреть два случая. Если замещение примесного иона неизоэлектронное, то оператор V_4 не включается в рассмотрение, так как дополнительное поле, в возбужденной конфигурации, на лиганде не возникает. Такое поле возникает только в случае изоэлектронного замещения.

3.6. Вклад в параметры ЛСТВ с участием процессов поляризации остова центрального иона

Влияние поляризации остова на сверхтонкую структуру самого примесного иона обсуждается уже достаточно давно [64, 65]. Влияние этого механизма на собственную сверхтонкую структуру исследовалось как методом конфигурационного взаимодействия, так и неограниченным методом Хартри-Фока. Влияние поляризации остова центрального иона на лигандную сверхтонкую структуру методом «приближенного вторичного квантования» исследовалось в работе [66]. В работе [50] влияние поляризации остова центрального иона на лигандную сверхтонкую структуру оценивалось, следуя работе [66]. Получим выражение для оператора V_5 , учитывающего поляризацию остова центрального иона, следуя работе [67]. Выше были получены выражения для оператора ЛСТВ с участием вышележащих пустых оболочек $|\varphi\rangle$, $|\phi\rangle$. Пусть теперь квантовые числа φ, ϕ - квантовые числа заполненных оболочек. Тогда согласно выражению (3.24) в выражении (3.25) останется только первое и третье слагаемое. Это легко понять, так как второе и четвертое слагаемое в (3.24) соответствует процессам, которые начинаются матричными элементами с операторами рождения и уничтожения вида $d_{\phi}^{+}b_{\zeta'}$. Но в случае заполненных оболочек $|\phi\rangle$ матричные элементы от этого оператора равны нулю. Таким образом, если

обозначить заполненные оболочки как $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$, а пустые оболочки как $|\varphi\rangle$, $|\phi\rangle$, то из (3.25) получим оператор $V_5^{(1)}$

$$V_5^{(1)} = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{\langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \alpha \rangle}{2|\Delta_{\varphi \xi}|} \langle \alpha || \xi \rangle \langle \xi | v | \theta \rangle \left[\bar{\gamma}_{\theta \varphi} - \frac{1}{2} \langle \theta || \varphi \rangle \right] + h.c. \quad (3.29)$$

Видно, что процессы, описываемые (3.29), обусловлены эффектами не ортогональности заполненных оболочек центрального иона с орбиталями лигандов. Используя (3.23), получим выражение для оператора $V_5^{(2)}$, который учитывал бы процессы виртуального перехода электрона из заполненных оболочек в пустые на центральном ионе

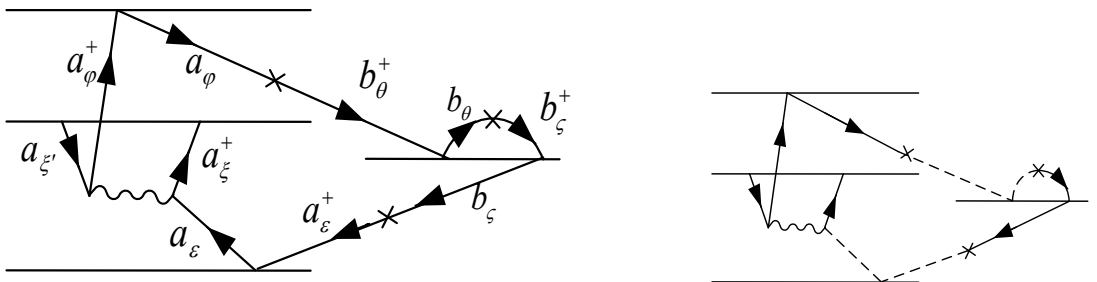
$$\begin{aligned} V_5^{(2)} = & \frac{1}{4} \langle m | \sum b_{\xi}^+ d_{\varphi'} \langle \xi | q | \varphi' \rangle | l \rangle \langle l | \sum b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \langle l' | \sum p_{\alpha}^+ b_{\xi'} \langle \xi | q | \theta \rangle | l'' \rangle \\ & \times \langle l'' | \frac{\sum a_{\xi}^+ d_{\varphi}^+ p_{\alpha'} a_{\xi'} \langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \alpha' \rangle (\langle \varphi || \varphi' \rangle + \langle \alpha || \alpha' \rangle)}{(-1)|\Delta_{\varphi \alpha'}|} | m' \rangle \\ & + \langle m | \sum b_{\xi}^+ d_{\varphi'} \frac{1}{2} \langle \xi | v | \theta \rangle \langle \theta || \varphi' \rangle | l \rangle \langle l | \sum \frac{p_{\alpha}^+ b_{\xi'} G_{\alpha \xi'}^{\varphi}}{|\Delta_{\xi' \varphi}|} | l' \rangle \\ & \times \langle l' | \frac{\sum a_{\xi}^+ d_{\varphi}^+ p_{\alpha'} a_{\xi'} \langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \alpha' \rangle (\langle \varphi || \varphi' \rangle + \langle \alpha || \alpha' \rangle)}{(-1)|\Delta_{\varphi \alpha'}|} | m' \rangle \\ & - \langle m | \frac{\sum b_{\xi}^+ d_{\varphi'} G_{\xi \varphi'}}{|\Delta_{\xi \varphi'}|} | l \rangle \langle l | \sum p_{\alpha}^+ b_{\xi'} \frac{1}{2} \langle \alpha || \theta \rangle \langle \theta | v | \xi' \rangle | l' \rangle \\ & \times \langle l' | \frac{\sum a_{\xi}^+ d_{\varphi}^+ p_{\alpha'} a_{\xi'} \langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \alpha' \rangle (\langle \varphi || \varphi' \rangle + \langle \alpha || \alpha' \rangle)}{(-1)|\Delta_{\varphi \alpha'}|} | m' \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\langle m | \sum b_{\zeta'}^+ d_{\varphi'} G_{\zeta\varphi'} | l \rangle}{|\Delta_{\zeta\varphi'}|} \langle l | \sum b_{\theta'}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \langle l' | \sum \frac{p_{\alpha'}^+ b_{\zeta'} G_{\alpha\zeta'}}{|\Delta_{\zeta'\varphi}|} | l'' \rangle \\
& \times \langle l'' | \frac{\sum a_{\xi}^+ d_{\varphi} p_{\alpha'} a_{\xi'} \langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \alpha' \rangle (\langle \varphi | \varphi' \rangle + \langle \alpha | \alpha' \rangle)}{(-1) |\Delta_{\varphi\alpha'}|} | m' \rangle + h.c., \quad (3.30)
\end{aligned}$$

где $G_{\alpha\zeta}^{\varphi}$ – амплитуда перехода электрона с орбитали лиганда $|\zeta\rangle$ на орбиталь $|\alpha\rangle$ заполненной оболочки при условии, что на орбитале $|\varphi\rangle$ находится электрон. Все остальные обозначения даны выше. Используя соотношения $b_{\theta}^+ b_{\theta'} = \delta_{\theta,\theta'}$ для основной конфигурации и коммутационные соотношения для ферми операторов, согласно [22], получим [67]

$$\begin{aligned}
V_5^{(2)} = & - \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{(\langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \alpha | \alpha \rangle)}{2 |\Delta_{\varphi\alpha}|} \langle \varphi \xi | g(1-P) | \alpha \xi' \rangle \left[\frac{1}{4} \langle \alpha | q | \zeta \rangle \langle \theta | q | \varphi \rangle \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \frac{G_{\alpha\zeta}^{\varphi}}{|\Delta_{\varphi\zeta}|} \langle \theta | \varphi \rangle - \frac{1}{2} \langle \alpha | \zeta \rangle \bar{\gamma}_{\theta\varphi} - \frac{G_{\alpha\zeta}^{\varphi}}{|\Delta_{\varphi\zeta}|} \bar{\gamma}_{\theta\varphi} \right] \langle \zeta | v | \theta \rangle + h.c. \quad (3.31)
\end{aligned}$$

Так же как и выше покажем, что оператор $V_5 = V_5^{(1)} + V_5^{(2)}$ может быть получен диаграммным методом. На Рис. 3.3 даны все возможные диаграммы, соответствующие этому процессу.



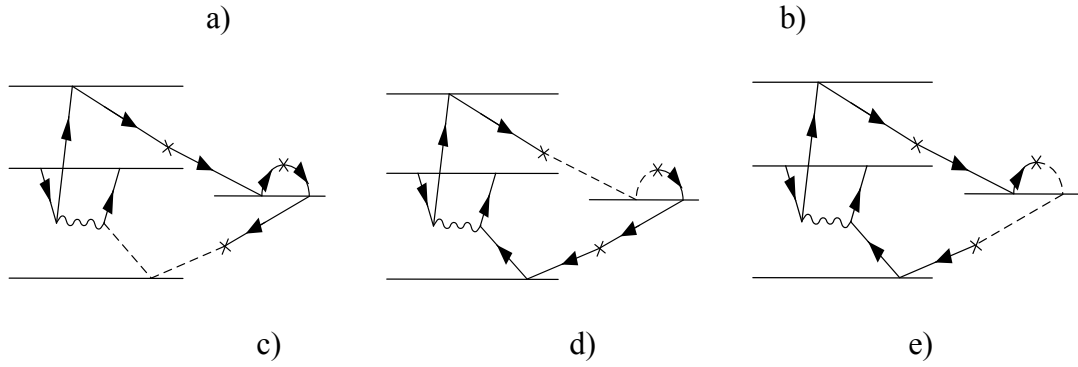


Рис. 3.3 Диаграммы, соответствующие поляризации остова центрального иона. $a_{\varphi}^{\dagger}(a_{\varphi})$, $a_{\xi}^{\dagger}(a_{\xi})$, $a_{\alpha}^{\dagger}(a_{\alpha})$ - операторы рождения (уничтожения) пустой оболочки, частично заполненной оболочки, заполненной оболочки соответственно, $b_{\lambda}^{\dagger}(b_{\lambda})$ оператор рождения (уничтожения) электрона лиганда.

На Рис.3.3 диаграмму а) можно назвать образующей. Ей соответствуют первое и четвертое слагаемое в квадратных скобках в $V_5^{(2)}$. Диаграммам б), с), d), е) соответствуют второе и первое слагаемое в квадратных скобках $V_5^{(1)}$, и второе и третье слагаемое в квадратных скобках в $V_5^{(2)}$. Видно, что диаграммы б), с), d), е) можно получить из диаграммы а) вставкой матричных элементов матрицы $(I + S)^{-1}$.

Во всех операторах, полученных в третьей главе, неопределенными пока являются только амплитуды перехода электронов с лиганда на центральный ион. В следующей главе получим явные выражения для этих амплитуд.

Глава 4. Амплитуды перехода электронов и спиновые плотности

4.1. Интегралы переноса в валентную оболочку для неизовалентного

замещения $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$

Необходимость вычисления амплитуд перехода электрона с иона на ион возникает сразу же, как только мы попытаемся, например, вычислить вклад эффектов ковалентности в сверхтонкое поле на лиганде из первых принципов. Вывод амплитуд перехода в валентную оболочку проведем, следуя работам [48, 50]. Обозначим, операторы рождения (уничтожения) электронов частично заполненной оболочки центрального иона как $a^+(a)$, заполненных оболочек центрального иона $c^+(c)$, оболочек лигандов $b^+(b)$. Обозначим, оператор перехода электрона с лиганда в частично заполненную оболочку центрального иона как $\hat{G}\langle f|b\rangle$. Выпишем первые два члена из выражения (2.63)

$$H_\Psi = \bar{H} - \frac{1}{8} [Q, \bar{H}]^{(2)} + \dots \quad (4.1)$$

Качественные оценки по порядку величины недиагонального матричного элемента оператора $\bar{H}$, связанного с переходом электрона с лиганда на центральный ион, показывают, что он пропорционален первой степени интегралов перекрывания и выше. Более точные вычисления, проведенные ниже, показывают, что это действительно так. Такие же оценки для второго слагаемого показывают, что такой же матричный элемент для него имеет порядок величины третьей степени интегралов перекрывания и выше. Поэтому на данном этапе развиваемого метода вторичного квантования при вычислениях амплитуд перехода ограничимся первым слагаемым (4.1).

Обозначим, оператор перехода электрона с орбитали лиганда $|\zeta\rangle$ на орбиталь $|\xi\rangle$ валентной оболочки центрального иона как $\hat{G}\langle f|\xi\rangle$. Тогда, согласно (4.1), получим

$$\begin{aligned}\hat{G}\langle f|b\rangle = & \sum a_{\xi}^{+}b_{\zeta'}\langle \xi|\bar{h}|\zeta'\rangle + \sum a_{\xi}^{+}c_{\eta}^{+}c_{\eta'}b_{\zeta'}\langle \xi\eta|\bar{g}|\zeta'\eta'\rangle + \\ & + \sum c_{\xi}^{+}a_{\eta}^{+}c_{\eta'}b_{\zeta'}\langle \xi\eta|\bar{g}|\zeta'\eta'\rangle + \sum a_{\xi}^{+}a_{\eta}^{+}a_{\eta'}b_{\zeta'}\langle \xi\eta|\bar{g}|\zeta'\eta'\rangle + \\ & + \sum a_{\xi}^{+}b_{\theta}^{+}b_{\theta'}b_{\zeta'}\langle \xi\theta|\bar{g}|\zeta'\theta'\rangle.\end{aligned}\quad (4.2)$$

Для заполненных оболочек выполняется $c_{\xi}^{+}c_{\xi'} = \delta_{\xi\xi'}$, $b_{\theta}^{+}b_{\theta'} = \delta_{\theta\theta'}$. Тогда

(4.2) можно переписать как

$$\begin{aligned}\hat{G}(f|b) = & \sum a_{\xi}^{+}b_{\zeta'}\langle \xi|\bar{h}|\zeta'\rangle + \sum a_{\xi}^{+}b_{\zeta'}\langle \xi\dot{\eta}_c|\bar{g}(1-P)|\zeta'\dot{\eta}_c\rangle + \\ & + \sum a_{\xi}^{+}a_{\eta}^{+}a_{\eta'}b_{\zeta'}\langle \xi\eta|\bar{g}|\zeta'\eta'\rangle + \sum a_{\xi}^{+}b_{\zeta'}\langle \xi\dot{\theta}_b|\bar{g}(1-P)|\zeta'\dot{\theta}_b\rangle,\end{aligned}\quad (4.3)$$

где $\dot{\eta}_c$, $\dot{\theta}_b$ орбитали заполненных оболочек центрального иона и лиганда, соответственно, для основной конфигурации, P – оператор перестановки.

Из (4.3) видно, что вычисление амплитуд перехода для каждого примесного центра представляет отдельную и достаточно сложную задачу. Как уже отмечалось выше, в настоящей работе рассматриваются переходы электрона при неизменных числах заполнения остальных орбиталей. В этом случае наибольший вклад от двухчастичных слагаемых будут давать матричные элементы, у которых одна пара операторов рождения и уничтожения, связанная одной переменной интегрирования, замыкается на символ Кронекера. Еще большее упрощение может быть достигнуто для ионов с одним недостающим до полного заполнения оболочки электроном (конфигурации $3d^9$, $4f^{13}$ и т.д.). Так как в дальнейшем рассматриваются

примесные центры Yb^{3+} , то все дальнейшие вычисления проводятся для этих конфигураций. Воспользуемся тем, что

$$a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} = a_{\xi}^+ \delta_{\eta\eta'} - a_{\eta}^+ \delta_{\xi\eta'} + a_{\eta'} a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ . \quad (4.4)$$

В данном случае для рассматриваемых конфигураций матричные элементы от последнего, слагаемого в (4.4), обращаются в ноль, и амплитуда перехода принимает вид

$$G\langle f|b\rangle = \sum a_{\xi}^+ b_{\zeta'} \langle \xi|G|\zeta'\rangle, \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \langle \xi|G|\zeta'\rangle &= \langle \xi|\bar{h}|\zeta'\rangle + \sum_{\dot{\eta}_c} \langle \xi\dot{\eta}_c|\bar{g}(1-P)|\zeta'\dot{\eta}_c\rangle + \\ &+ \sum_{\dot{\eta}_a} \langle \xi\dot{\eta}_a|\bar{g}(1-P)|\zeta'\dot{\eta}_a\rangle + \sum_{\dot{\theta}_b} \langle \xi\dot{\theta}_b|\bar{g}(1-P)|\zeta'\dot{\theta}_b\rangle, \end{aligned} \quad (4.6)$$

где суммирование по $\dot{\eta}_a$ согласно (4.4) проводится по всем орбиталям валентной оболочки a . Пусть электрон переходит с орбитали $|\zeta\rangle$ лиганда b на орбиталь $|\xi\rangle$ центрального иона. Тогда согласно (2.64) и (4.6) для амплитуды перехода получим

$$\begin{aligned} 2\langle \xi|G|\zeta\rangle &= \sum \langle \xi|\theta\rangle \langle \theta|h|\zeta\rangle + \sum \langle \xi|h|\theta\rangle \langle \theta||\zeta\rangle + \\ &+ \sum \langle \xi|\theta\rangle \langle \dot{\eta}||\alpha\rangle \langle \theta\alpha|g(1-P)|\zeta\dot{\eta}\rangle + \sum \langle \xi\dot{\eta}|g(1-P)|\theta\alpha\rangle \langle \theta||\zeta\rangle \langle \alpha||\dot{\eta}\rangle. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Суммирование по $\dot{\eta}$ включает в себя суммирование по $\dot{\eta}_a, \dot{\eta}_c, \dot{\theta}_b$.

В выражении (4.7) оставим только члены с θ равным ξ или ζ и $\alpha = \dot{\eta}$. Покажем на примере a оболочки, что в оставленных членах не содержатся матричные элементы вида $\langle \xi\zeta|g(1-P)|\xi\zeta\rangle$. Для этого выпишем из (4.7) необходимые для этого суммы и распишем их в следующем виде

$$\sum_{\dot{\eta}_a} \langle \xi||\zeta\rangle \langle \dot{\eta}_a||\dot{\eta}_a\rangle \langle \zeta\dot{\eta}_a|g(1-P)|\zeta\dot{\eta}_a\rangle + \sum_{\dot{\eta}_a \neq \alpha} \langle \xi||\theta\rangle \langle \dot{\eta}_a||\alpha\rangle \langle \theta\alpha|g(1-P)|\zeta\dot{\eta}_a\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\dot{\eta}_a \neq \xi} \langle \xi || \zeta \rangle \langle \dot{\eta}_a || \dot{\eta}_a \rangle \langle \zeta \dot{\eta}_a | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_a \rangle + \langle \xi || \zeta \rangle \langle \xi || \xi \rangle \langle \xi \zeta | g(1-P) | \xi \zeta \rangle \\
&+ \sum_{\dot{\eta}_a \neq \alpha, \theta \neq \xi} \langle \xi || \theta \rangle \langle \dot{\eta}_a || \alpha \rangle \langle \theta \alpha | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_a \rangle + \langle \xi || \xi \rangle \langle \xi || \zeta \rangle \langle \xi \zeta | g(1-P) | \xi \zeta \rangle \\
&= \sum_{\dot{\eta}_a \neq \xi} \langle \xi || \zeta \rangle \langle \dot{\eta}_a || \dot{\eta}_a \rangle \langle \zeta \dot{\eta}_a | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_a \rangle \\
&+ \sum_{\dot{\eta}_a \neq \alpha, \theta \neq \xi} \langle \xi || \theta \rangle \langle \dot{\eta}_a || \alpha \rangle \langle \theta \alpha | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_a \rangle. \tag{4.7a}
\end{aligned}$$

Можно видеть, что слагаемые, содержащие суммы вида $\langle \xi \zeta | g(1-P) | \xi \zeta \rangle$, сокращаются. Аналогичное доказательство можно провести и для оболочки b . Очевидно, что указанные сокращения являются следствием того, что из состояния $|\zeta\rangle$ в состояние $|\xi\rangle$ переходит один и тот же электрон.

Легко показать, что члены в (4.7а), не удовлетворяющие условиям $\theta = \xi$, $\theta = \zeta$ и $\alpha = \dot{\eta}$, являются величинами порядка третьей степени и выше по интегралам перекрывания металл-лиганд и кроме того матричные элементы операторов, входящие в них являются недиагональными. Таким образом, можно утверждать, что, по крайней мере, в ионных кристаллах отброшенные члены являются поправками к оставленным членам. Отметим, что учет второго слагаемого в (4.1) в амплитудах перехода приводит к величинам того же порядка, что и эти поправки. Рассмотрение всех этих поправок является отдельной задачей, и поэтому в данной работе они опущены.

Будем обозначать далее индексом e все величины относящиеся к центральному иону. Тогда амплитуда перехода электрона запишется как

$$\begin{aligned}
2\langle \xi | G | \zeta \rangle &= \langle \xi || \zeta \rangle \left[\langle \xi | h | \xi \rangle + \langle \zeta | h | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \zeta \dot{\eta}_e | g(1-P) | \xi \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e || \dot{\eta}_e \rangle + \right. \\
&+ \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \zeta \dot{\eta}_b | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b || \dot{\eta}_b \rangle + \left. \sum_{\dot{\eta}_e \neq \xi} \langle \zeta \dot{\eta}_e | g(1-P) | \xi \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e || \dot{\eta}_e \rangle + \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\dot{\eta}_b \neq \zeta} \left[\langle \xi \dot{\eta}_b | g(1-P) | \xi \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle \right] + (\langle \xi | \xi \rangle + \langle \zeta | \zeta \rangle) [\langle \xi | h | \zeta \rangle + \\
& + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \xi \dot{\eta}_e | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \xi \dot{\eta}_b | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle] . \quad (4.8)
\end{aligned}$$

Считая, что влияние эффектов неортогональности на амплитуду перехода определяется ближайшим окружением, кристаллическую решетку вне первой координационной сферы будем учитывать в ионном приближении. Тогда одночастичный гамильтониан запишется в виде

$$h = h_k - \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} - \sum_b \frac{Z_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} - \sum_{i \neq a, b} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} , \quad (4.9)$$

где h_k – оператор кинетической энергии электронов, Z_a, Z_b – заряды ядер центрального иона и лиганда, соответственно, q_i – заряды ионов в беспримесном кристалле. Запишем заряд ядра иона как $Z_i = q_i + n_i + m_i$, где n_i – число электронов i -ого иона для рассматриваемой конфигурации, число m_i назовем зарядовым дефектом и оно будет отлично от нуля, если заряд внедряемого иона не совпадает с зарядом q_i . Тогда $m_i > 0$ соответствует недостатку, а $m_i < 0$ избытку электронов. Целью настоящей работы является построение теории возмущений, в которой волновыми функциями нулевого приближения являются орбитали Хартри-Фока свободных ионов или скорректированных с учетом поля от ближайшее окружение. Поэтому естественно преобразовать (4.8) так, чтобы в него вошли энергии Хартри-Фока этих орбиталей (см. например [40]). Прибавим и отнимем в (4.8) к одночастичным операторам центрального иона и лиганда операторы Хартри-Фока F_a и F_b , определенные как

$$F_a = \sum_{\dot{\eta}_e} [\langle \xi \dot{\eta}_e | g | \xi \dot{\eta}_e \rangle - \langle \xi \dot{\eta}_e | g | \dot{\eta}_e \xi \rangle], \quad F_b = \sum_{\dot{\eta}_b} [\langle \zeta \dot{\eta}_b | g | \zeta \dot{\eta}_b \rangle - \langle \zeta \dot{\eta}_b | g | \dot{\eta}_b \zeta \rangle].$$

Подставляя (4.9) в (4.8) и считая, что g – кулоновское взаимодействие электронов, получим [50]

$$\begin{aligned}
2\langle \xi | G | \zeta \rangle = & \langle \xi | \zeta \rangle \left[\varepsilon_{\xi}^{q_e-1} + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \xi \dot{\eta}_e | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_e \rangle (\langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle - 1) \right. \\
& + h_{\xi} - \langle \xi | \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi \rangle + \sum_{\dot{\eta}_b \neq \zeta} \langle \xi \dot{\eta}_b | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle \\
& + \varepsilon_{\zeta}^{q_b} + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \zeta \dot{\eta}_b | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle (\langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle - 1) \\
& + h_{\zeta} - \langle \zeta | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e \neq \xi} \langle \zeta \dot{\eta}_e | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle \left. \right] \\
& + (\langle \xi | \xi \rangle + \langle \zeta | \zeta \rangle) [\langle \xi | h_k | \zeta \rangle + h_{\xi\zeta} \\
& - \langle \xi | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \xi \dot{\eta}_e | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle \\
& - \langle \zeta | \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi \rangle + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \zeta \dot{\eta}_b | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle], \quad (4.10)
\end{aligned}$$

где суммирование по орбиталям центрального иона отмечается индексом e , а по орбиталям лиганда индексом b , $\varepsilon_{\xi}^{q_e-1}$ и $\varepsilon_{\zeta}^{q_b}$ энергии Хартри-Фока электрона на орбитали $|\xi\rangle$ центрального иона и орбитали $|\zeta\rangle$ лиганда, соответственно, определенные для свободных ионов. Перенормировка $\varepsilon_{\xi}^{q_e-1}$ и $\varepsilon_{\zeta}^{q_b}$ из-за неортогональности орбиталей центрального иона и лигандов осуществляется вторым и шестым слагаемым в тех же квадратных скобках, где они находятся

$$h_{\xi} = -\langle \xi | \sum_{i \neq a} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} | \xi \rangle, h_{\zeta} = -\langle \zeta | \sum_{i \neq b} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} | \zeta \rangle, h_{\xi\zeta} = -\langle \xi | \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} | \zeta \rangle. \quad (4.11)$$

h_{ξ} – энергия кулоновского взаимодействия электрона на орбитале $|\xi\rangle$ центрального иона с бесконечной кристаллической решеткой, взятой в

ионном приближении, h_ζ — аналогично на лиганде и $h_{\xi\zeta}$ — в области перекрывания металл-лиганд соответственно, $n_e + m_e, n_b$ — числа электронов и зарядовые дефекты в основной конфигурации на центральном ионе и на лиганде, соответственно. В рассматриваемом приближении, т.е. в (4.10) эффекты неортогональности в предположении существования матрицы $(I + S)^{-1}$ учтены точно.

В конце этого параграфа сделаем замечание общего характера. При построении теории возмущений следует различать два случая. Первый случай, когда энергия перехода электрона с лиганда на центральный ион заметно больше расщепления термов возбужденной конфигурации. Этот случай рассматривается в настоящей работе. Второй случай, когда энергия перехода электрона с лиганда на центральный ион сравнима с расщеплением термов возбужденной конфигурации. В этом случае, при нахождении амплитуд перехода, необходимо вычислять матричные элементы перехода между термами основной и возбужденной конфигурациями. Но тогда при переходе электрона с орбитали лиганда $|\zeta\rangle$ на орбиталь центрального иона $|\xi\rangle$ числа заполнения остальных орбиталей не остаются неизменными.

Следовательно, слагаемое вида $\sum a_\xi^+ a_\eta^+ a_\eta b_{\zeta'} \langle \xi \eta | \bar{g} | \zeta' \eta' \rangle$ должно быть вычислено точно, так как двухчастичные слагаемые уже не будут поправками, т.е. необходимо вычислить матричный элемент вида

$$\begin{aligned} \langle l^{n+1} \alpha' S' L' M_{S'} M_{L'} | a_\xi^+ a_\eta^+ a_\eta | l^n \alpha S L M_S M_L \rangle = \sum \langle l^{n+1} \alpha' S' L' M_{S'} M_{L'} | a_\xi^+ | l^n \alpha'' S'' L'' M_{S''} M_{L''} \rangle \\ \times \langle l^n \alpha'' S'' L'' M_{S''} M_{L''} | a_\eta^+ a_\eta | l^n \alpha S L M_S M_L \rangle. \end{aligned}$$

Матричный элемент от оператора a_ξ^+ пропорционален генеалогическим коэффициентам [22, 68], для которых составлены таблицы [69]. Вычисление матричных элементов от оператора $a_\eta^+ a_\eta$ удобно провести, переходя к

представлению моментов [22]. Таким образом, развиваемый метод вторичного квантования позволяет строить математически корректные выражения рядов теории возмущений и во втором случае.

4.2 Матричный элемент перехода электрона в пустые и остовные оболочки центрального иона

В данном параграфе найдем выражения для амплитуд перехода электрона в пустые и заполненные, в основной конфигурации, оболочки центрального иона [67, 70]. Следуя [22], операторы рождения (уничтожения) электронов вышележащих пустых оболочек обозначим как $d_{\varphi}^{+}(d_{\varphi'})$, операторы электронов валентной оболочки как $a_{\xi}^{+}(a_{\xi'})$, заполненных оболочек как $c_{\alpha}^{+}(c_{\alpha'})$, операторы электронов оболочек лигандов как $b_{\zeta}^{+}(b_{\zeta'})$. Обозначая оператор перехода электрона с лиганда в пустую оболочку как $\hat{G}\langle d|b\rangle$, и в соответствии с приближениями, сделанными выше при обсуждении амплитуд перехода в валентную оболочку, получим

$$\begin{aligned} \hat{G}\langle d|b\rangle = & \sum d_{\varphi}^{+}b_{\zeta'}\langle\varphi|\bar{h}|\zeta'\rangle + \sum d_{\varphi}^{+}a_{\xi}^{+}a_{\xi'}b_{\zeta'}\langle\varphi\xi|\bar{g}|\zeta'\xi'\rangle + \\ & + \sum d_{\varphi}^{+}a_{\xi}^{+}b_{\zeta'}a_{\xi'}\langle\varphi\xi|\bar{g}|\xi'\zeta'\rangle + \sum d_{\varphi}^{+}c_{\alpha}^{+}c_{\alpha'}b_{\zeta'}\langle\xi\alpha|\bar{g}|\zeta'\alpha'\rangle + \\ & \sum d_{\varphi}^{+}c_{\alpha}^{+}b_{\zeta'}c_{\alpha'}\langle\varphi\alpha|g|\alpha'\zeta'\rangle + \sum d_{\varphi}^{+}b_{\theta}^{+}b_{\theta'}b_{\zeta'}\langle\varphi\theta|\bar{g}|\zeta'\theta'\rangle. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Только второе и третье слагаемое в (4.12) содержит операторы 4f оболочки и может дать отличный от нуля вклад в амплитуду перехода с неодинаковыми начальным и конечным состояниями этой оболочки. Как показывают оценки, амплитуды таких переходов малы. Поэтому отличными от нуля можно считать только амплитуды переходов с одним и тем же

начальным и конечным состояниями 4f оболочки. Для Yb^{3+} это может быть одно из состояний крамерсова дублета. Запишем его как

$$|+\rangle = \sum_k c_k |\xi_k\rangle, \quad (4.13)$$

где $|\xi_k\rangle$ состояние с одним удаленным из заполненной 4f оболочки электроном с проекцией орбитального момента m_l^k и проекцией спинного момента m_s^k . Тогда оператор $\hat{G}\langle d|b\rangle$ можно представить как

$$\hat{G}\langle d|b\rangle = \sum d_\varphi^+ b_{\zeta'} \langle \varphi|G|\zeta'\rangle, \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} 2\langle \varphi|G|\zeta'\rangle &= \sum \langle \varphi|\theta\rangle \langle \theta|h|\zeta'\rangle + \sum \langle \varphi|h|\theta\rangle \langle \theta||\zeta'\rangle + \\ &+ \sum \langle \varphi|\theta\rangle \langle \dot{\eta}||\dot{\eta}\rangle \langle \theta\dot{\eta}|g(1-P)|\zeta'\dot{\eta}\rangle + \sum \langle \varphi\dot{\eta}|g(1-P)|\theta\dot{\eta}\rangle \langle \theta||\zeta'\rangle \langle \dot{\eta}||\dot{\eta}\rangle \\ &- \langle \varphi||\zeta\rangle \sum c_k^2 \langle \xi_k||\xi_k\rangle \langle \zeta, \xi_k|g(1-P)|\zeta, \xi_k\rangle \\ &- (\langle \varphi||\varphi\rangle + \langle \zeta||\zeta\rangle) \sum c_k^2 \langle \xi_k||\xi_k\rangle \langle \varphi, \xi_k|g(1-P)|\zeta, \xi_k\rangle. \end{aligned} \quad (4.15)$$

$|\varphi\rangle$ – орбиталь пустой оболочки, $|\xi\rangle$ – орбиталь валентной оболочки, $|\zeta\rangle$ – орбиталь лиганда, суммирование по $\dot{\eta}$ проводится по орбиталям заполненных оболочек основной конфигурации кластера и по всем орбиталям 4f оболочки.

Используя определение оператора Хартри-Фока, получим [67]

$$\begin{aligned} 2\langle \varphi|G|\zeta\rangle &= \langle \varphi||\zeta\rangle \left[\varepsilon_\varphi^{q_e-1} + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \varphi\dot{\eta}_e|g(1-P)|\varphi\dot{\eta}_e\rangle (\langle \dot{\eta}_e||\dot{\eta}_e\rangle - 1) \right. \\ &- \sum_k c_k^2 \langle \varphi\xi_k|g(1-P)|\varphi\xi_k\rangle (\langle \xi_k||\xi_k\rangle - 1) + h_\varphi - \langle \varphi|\frac{n_b}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|}|\varphi\rangle \\ &+ \sum_{\dot{\eta}_b \neq \zeta} \langle \varphi\dot{\eta}_b|g(1-P)|\varphi\dot{\eta}_b\rangle \langle \dot{\eta}_b||\dot{\eta}_b\rangle + \varepsilon_\zeta^{q_b} + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \zeta\dot{\eta}_b|g(1-P)|\zeta\dot{\eta}_b\rangle (\langle \dot{\eta}_b||\dot{\eta}_b\rangle - 1) + \\ &+ h_\zeta - \langle \zeta|\frac{n_e+m_e}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e}|\zeta\rangle + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \zeta\dot{\eta}_e|g(1-P)|\zeta\dot{\eta}_e\rangle \langle \dot{\eta}_e||\dot{\eta}_e\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\sum_k c_k^2 \langle \zeta \xi_k | g(1-P) | \zeta \xi_k \rangle \langle \xi_k | \xi_k \rangle + (\langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \zeta | \zeta \rangle) \\
& \times \left[\langle \varphi | h_k | \zeta \rangle + h_{\varphi\zeta} - \langle \varphi | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \varphi \dot{\eta}_e | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle \right. \\
& - \sum_k c_k^2 \langle \varphi \xi_k | g(1-P) | \zeta \xi_k \rangle \langle \xi_k | \xi_k \rangle - \langle \varphi | \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \zeta \rangle + \\
& \left. + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \varphi \dot{\eta}_b | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle \right], \tag{4.16}
\end{aligned}$$

где величины, относящиеся к центральному иону, отмечаются индексом e , а величины, относящиеся к лиганду индексом b , $\langle \varphi | G | \zeta \rangle \equiv G_{\varphi\zeta}$, $\varepsilon_\varphi^{q_e-1}$ и $\varepsilon_\zeta^{q_b}$ – энергии Хартри-Фока электрона на $|\varphi\rangle$ орбитале центрального иона и $|\zeta\rangle$ орбитали лиганда, соответственно.

$$h_\varphi = -\langle \varphi | \sum_{i \neq e} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} | \varphi \rangle, \quad h_\zeta = -\langle \zeta | \sum_{i \neq b} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} | \zeta \rangle, \quad h_{\varphi\zeta} = -\langle \varphi | \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} | \zeta \rangle.$$

h_φ – энергия кулоновского взаимодействия электрона на орбитале $|\varphi\rangle$ центрального иона с учетом поля от бесконечной кристаллической решеткой, взятой в ионном приближении, h_ζ аналогично на лиганде и $h_{\varphi\zeta}$ в области перекрывания металл-лиганд соответственно, $n_e + m_e, n_b$ – числа электронов и зарядовые дефекты в основной конфигурации на центральном ионе и на лиганде, соответственно. В рассматриваемом приближении, т.е. как в (4.16) эффекты неортогональности, в предположении существования матрицы $(I + S)^{-1}$, учтены точно.

Вывод выражения для амплитуды перехода электрона в заполненную оболочку аналогичен выводу, проделанному выше, в пустую оболочку и для амплитуды $\langle \alpha | G^\varphi | \zeta \rangle \equiv G_{\alpha\zeta}^\varphi$ получим [67]

$$2\langle \alpha | G^\varphi | \zeta \rangle = \langle \alpha | \zeta \rangle \left[\varepsilon_\alpha^{q_e} + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \alpha \dot{\eta}_e | g(1-P) | \alpha \dot{\eta}_e \rangle (\langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle - 1) \right]$$

$$\begin{aligned}
& -\sum_k c_k^2 \langle \alpha \xi_k | g(1-P) | \alpha \xi_k \rangle (\langle \xi_k | \xi_k \rangle - 1) + \langle \alpha \dot{\phi} | g(1-P) | \alpha \dot{\phi} \rangle \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle \\
& + h_\alpha - \langle \alpha | \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \alpha \rangle + \sum_{\dot{\eta}_b \neq \zeta} \langle \alpha \dot{\eta}_b | g(1-P) | \alpha \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle \\
& + \varepsilon_\zeta^{q_b} + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \zeta \dot{\eta}_b | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle (\langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle - 1) + \langle \zeta \dot{\phi} | g | \zeta \dot{\phi} \rangle \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle \\
& + h_\alpha - \langle \zeta | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e \neq \alpha} \langle \zeta \dot{\eta}_e | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle \\
& - \sum_k c_k^2 \langle \zeta \xi_k | g(1-P) | \zeta \xi_k \rangle \langle \xi_k | \xi_k \rangle \Big] + (\langle \alpha | \alpha \rangle + \langle \zeta | \zeta \rangle) [\langle \alpha | h_k | \zeta \rangle \\
& + h_{\alpha\zeta} - \langle \alpha | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \alpha \dot{\eta}_e | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle \\
& - \sum_k c_k^2 \langle \alpha \xi_k | g(1-P) | \zeta \xi_k \rangle \langle \xi_k | \xi_k \rangle + \langle \alpha \dot{\phi} | g(1-P) | \zeta \dot{\phi} \rangle \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle \\
& - \langle \alpha | \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \alpha \dot{\eta}_b | g(1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle \Big]. \tag{4.17}
\end{aligned}$$

Все величины, входящие в (4.17), определены в формуле (4.16) и выше.

4.3. Обобщенные выражения для спиновых плотностей

Конечные выражения для вычисления вкладов от рассмотренных процессов в константы суперсверхтонкого взаимодействия удобно записать через спиновые плотности, подобно тому, как это делается, например, в монографии [28]. Развитая выше общая теория ниже применяется для объяснения экспериментальных данных примесных центров Yb^{3+} в кристаллах CsCaF_2 и Cs_2NaYF_6 , т.е. центров с кубической симметрией. В качестве нулевого приближения использовались орбитали свободных ионов,

определяемых квантовыми числами $|nlm_l m_s\rangle$. Поэтому введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} q_{nls} &= \langle nl0|q|2s\rangle, \quad q_{nl\sigma} = \langle nl0|q|2p0\rangle, \quad q_{nl\pi} = \langle nl1|q|2p1\rangle, \\ p_{nls} &= \langle nl0||2s\rangle, \quad p_{nl\sigma} = \langle nl0||2p0\rangle, \quad p_{nl\pi} = \langle nl1||2p1\rangle, \\ \bar{p}_{nls} &= \bar{p}_{nl\sigma} = \langle nl0||nl0\rangle, \quad \bar{p}_{nl\pi} = \langle nl1||nl1\rangle, \end{aligned}$$

где $|nl0\rangle$, $|nl1\rangle$ орбитали центрального иона; $|2p0\rangle$, $|2p1\rangle$, $|2s\rangle$ орбитали фтора. Обозначения для амплитуд перехода $\langle\varphi|G|\theta\rangle$, $\langle\alpha|G^\varphi|\zeta\rangle$ и параметров ковалентности $\bar{\gamma}_{\varphi\theta}$ введем аналогично. Например $G_{nls} = \langle nl0|G|2s\rangle$, $G_{nl\sigma}^\varphi = \langle nl0|G^\varphi|2p0\rangle$, $\bar{\gamma}_{nl\pi} = \bar{\gamma}_{nl1,2p1}$. Кроме того введем обозначения $|\Delta_{nl,2s}| = |\Delta_{nls}|$, $|\Delta_{nl,2p0}| = |\Delta_{nl\sigma}|$, $|\Delta_{nl,2p1}| = |\Delta_{nl\pi}|$.

Выпишем ниже спиновые плотности, соответствующие процессам, рассмотренным выше [50]. Верхний индекс отмечает к какому процессу относится данная спиновая плотность. При условии малости двухчастичных поправок к амплитудам переходов, вклады от рассматриваемых процессов для ионов ряда редкоземельных элементов или ряда переходных металлов будут также выражаться через эти функции.

Для ковалентного вклада, т.е. оператора V_1 получим

$$f_{fi}^{(1)} = \frac{1}{4}q_{4fi}^2 - p_{4fi}\bar{\gamma}_{4fi} + \bar{\gamma}_{4fi}^2, \quad i = s, \sigma, \pi \quad (4.18)$$

$$f_{f\sigma\pi}^{(1)} = \frac{1}{4}q_{4f\sigma}q_{4f\pi} - \frac{1}{2}p_{4f\sigma}\bar{\gamma}_{4f\pi} - \frac{1}{2}\bar{\gamma}_{4f\sigma}p_{4f\pi} + \bar{\gamma}_{4f\sigma}\bar{\gamma}_{4f\pi}. \quad (4.19)$$

Общепринятые обозначения s, σ, π определяют тип ковалентной связи [28].

Для оператора V_2 получим следующие выражения.

$$f_{di}^{(2)} = \frac{h_{ri}}{|\Delta_{4fi}|} \left(\frac{1}{4} p_{5di} p_{4fi} - \frac{1}{2} p_{5di} \bar{\gamma}_{4fi} + \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{5di} p_{4fi} - \left(1 + \frac{|\Delta_{4fi}|}{|\Delta_{5di}|} \right) \bar{\gamma}_{5di} \bar{\gamma}_{4fi} \right), \quad (4.20)$$

где $i = s, \sigma, \pi$, $|\Delta_{4fs}| = |\Delta_{4f,2s}|$, $|\Delta_{4f\sigma}| = |\Delta_{4f\pi}| = |\Delta_{4f,2p}|$ и аналогично для $|\Delta_{5di}|$,
 $|\Delta_{5ds}| = |\Delta_{5d,2s}|$, $|\Delta_{5d\sigma}| = |\Delta_{5d\pi}| = |\Delta_{5d,2p}|$,

$$\begin{aligned} \bar{f}_{d\sigma\pi}^{(2)} = \frac{h_{\sigma}}{|\Delta_{4f,2p}|} & \left[\frac{1}{4} p_{5d\sigma} p_{4f\pi} - \frac{1}{2} p_{5d\sigma} \bar{\gamma}_{4f\pi} + \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{5d\sigma} p_{4f\pi} \right. \\ & \left. - \bar{\gamma}_{5d\sigma} \bar{\gamma}_{4f\pi} \left(1 + \frac{|\Delta_{4f,2p}|}{|\Delta_{5d,2p}|} \right) \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{f}_{d\pi\sigma}^{(2)} = \frac{h_{\pi}}{|\Delta_{4f,2p}|} & \left[\frac{1}{4} p_{5d\pi} p_{4f\sigma} - \frac{1}{2} p_{5d\pi} \bar{\gamma}_{4f\sigma} + \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{5d\pi} p_{4f\sigma} \right. \\ & \left. - \bar{\gamma}_{5d\pi} \bar{\gamma}_{4f\sigma} \left(1 + \frac{|\Delta_{4f,2p}|}{|\Delta_{5d,2p}|} \right) \right], \end{aligned}$$

$$f_{d\sigma\pi}^{(2)} = \bar{f}_{d\sigma\pi}^{(2)} + \bar{f}_{d\pi\sigma}^{(2)}. \quad (4.21)$$

Спиновые плотности для процессов перехода в вышележащие пустые оболочки, т.е. для оператора V_3 , запишутся следующим образом

$$f_{dij}^{(3)} = \bar{\gamma}_{5di} \bar{\gamma}_{5dj} - \frac{1}{4} p_{5di} p_{5dj}, \quad i = s, \sigma, \pi.$$

Спиновые плотности для процессов, которые определены как поляризация на лиганде, т.е. для оператора V_4 , запишутся как

$$f_{f\sigma s}^{(4)} = \frac{h_{l\sigma s}}{|\Delta_{4fs}|} \left(\frac{1}{4} p_{4f\sigma} p_{4fs} - \frac{1}{2} p_{4f\sigma} \bar{\gamma}_{4fs} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{4f\sigma} p_{4fs} + \bar{\gamma}_{4f\sigma} \bar{\gamma}_{4fs} \right). \quad (4.22)$$

Спиновые плотности для процессов, включающих поляризацию остова центрального иона, т.е. оператор V_5 , будут иметь следующий вид [67]

$$f_{nl,n'l'}^{(5)}(i) = \left[\frac{1}{2|\Delta_{nli}|} \left(\frac{1}{2} p_{nli} - \bar{\gamma}_{nli} \right) p_{n'l'i} + \frac{(\bar{p}_{nli} + \bar{p}_{n'l'i})}{2|\Delta_{nl,n'l'}|} \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{4} q_{nli} q_{n'l'i} + \frac{p_{nli}}{2|\Delta_{nli}|} G_{n'l'i}^{\varphi} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{nli} p_{n'l'i} - \frac{\bar{\gamma}_{nli}}{|\Delta_{nli}|} G_{n'l'i}^{\varphi} \right) \right], \quad i = s, \sigma, \pi \quad (4.23)$$

$$f_{nl,n'l'}^{(5)}(\sigma\pi) = \left[\frac{1}{2|\Delta_{nli}|} \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{2} p_{nli} - \bar{\gamma}_{nli} \right) p_{n'l'j} + \sum_{i \neq j} \frac{(\bar{p}_{nli} + \bar{p}_{n'l'j})}{2|\Delta_{nl,n'l'}|} \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{4} q_{nli} q_{n'l'j} + \frac{p_{nli}}{2|\Delta_{nli}|} G_{n'l'j}^{\varphi} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{nli} p_{n'l'j} - \frac{\bar{\gamma}_{nli}}{|\Delta_{nli}|} G_{n'l'j}^{\varphi} \right) \right], \quad i, j = \sigma, \pi. \quad (4.24)$$

В предыдущих двух главах определены все матричные элементы, которые необходимо вычислить для сравнения теории с экспериментом. В следующей главе получим формулы, по которым эти матричные элементы могут быть вычислены.

Глава 5. Матричные элементы операторов

Методы расчета матричных элементов операторов взаимодействий

5.1. Матричные элементы кулоновского взаимодействия типа

электрон – заряд иона решетки

Как видно из (4.10), (4.16), (4.17) для вычисления амплитуд перехода электронов необходимо знание матричных элементов операторов вычисленных на орбиталях центрального иона и лиганда, с которого переходит электрон, т.е. так называемых двухцентровых интегралов. Волновые функции орбиталей удобно взять в Гауссовом виде и записать их в декартовой системе координат. Обозначим $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, n – главное квантовое число, s, p, d, f – орбитальные квантовые числа,

$$|ns\rangle = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \sum a_{si} \exp[-\alpha_{si} r^2], \quad |np, 0\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sum a_{pi} z \exp[-\alpha_{pi} r^2],$$

$$|np, \pm 1\rangle = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sum a_{pi} (x \pm iy) \exp[-\alpha_{pi} r^2],$$

$$|nd, 0\rangle = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \sum a_{di} (2z^2 - x^2 - y^2) \exp[-\alpha_{di} r^2],$$

$$|nd, \pm 1\rangle = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sum a_{di} z (x \pm iy) \exp[-\alpha_{di} r^2],$$

$$|nd, \pm 2\rangle = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sum a_{di} (x \pm iy)^2 \exp[-\alpha_{di} r^2],$$

$$|nf, 0\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sum a_{fi} [2z^3 - 3z(x^2 + y^2)] \exp[-\alpha_{fi} r^2],$$

$$|nf, \pm 1\rangle = \mp \sqrt{\frac{3}{16}} \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sum a_{fi} (4z^2 - x^2 - y^2)(x \pm iy) \exp[-\alpha_{fi} r^2],$$

$$|nf \pm 2\rangle = \sqrt{\frac{15}{8}} \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sum a_{fi} z (x \pm iy)^2 \exp[-\alpha_{fi} r^2],$$

$$|nf \pm 3\rangle = \mp \sqrt{\frac{5}{16}} \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sum a_{fi} (x \pm iy)^3 \exp[-\alpha_{fi} r^2].$$

Здесь предполагается, что нормировка волновой функции производится на орбиталь, а не у каждой гауссовской экспоненты.

Рассмотрим одноцентровые и двухцентровые матричные элементы взаимодействия электрона с некоторым фиксированным зарядом, находящимся в точке $\mathbf{R}$.

Пусть радиальная часть R_{nl} ионной орбитали $|\psi_{nlm}(\mathbf{r})\rangle$, на которой находится электрон, имеет вид разложения по гауссовскому типу орбиталей (GTO)

$$R_{nl} = \sum a_i r^l \exp(-\alpha_i r^2). \quad (5.1)$$

Пусть первый ион находится в узле с радиусом вектором $\mathbf{R}_0 + \mathbf{r}_j$, $\mathbf{R}_0 = 0$. Второй ион в узле с радиусом вектором $\mathbf{r}_b$. А в узле с радиусом вектором $\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p$ находится заряд q_p . Матричный элемент кулоновского взаимодействия электрона с зарядом q_p , вычисленный на волновых функциях первого и второго иона будет иметь вид

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{\xi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | -\frac{q_p}{|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p)|} | \psi_{\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) \rangle \\ &= \langle \psi_{\xi}(\mathbf{r}) | -\frac{q_p}{|\mathbf{r} - [\mathbf{R}_n + (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_j)]|} | \psi_{\xi'}[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_j)] \rangle \end{aligned} \quad (5.2)$$

Обозначим $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_j$, $\mathbf{R} = \mathbf{R}_n + (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_j)$, где $\mathbf{R}_n$ вектор n -ой элементарной ячейки кристалла, $\mathbf{r}_j$ и $\mathbf{r}_p$ - вектора ионов элементарной ячейки, ξ, ξ' - квантовые числа ионных орбиталей.

Определим функции $F(n_1 n_2 n_3)$ следующим образом

$$2\pi F(n_1 n_2 n_3) = -q_p \sum a_i b_k \int \exp(-\alpha_i \mathbf{r}^2) x^{n_1} y^{n_2} z^{n_3} \times |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-1} \exp[-\beta_k (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2] dx dy dz \quad (5.3)$$

Представим далее функции $F(n_1 n_2 n_3)$ в форме, удобной для вычислений.

Для этого проведем преобразования, предложенные в работе [71]

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dv \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2 v^2], \quad (5.4)$$

$$v^2 = \frac{\alpha_{ik} u^2}{1 - u^2}, \quad \left(\frac{1}{\alpha_{ik} + v^2} \right)^{\frac{3}{2}} dv = \frac{du}{\alpha_{ik}}, \quad (5.5)$$

где $\alpha_{ik} = \alpha_i + \beta_k$. После преобразований (5.4), (5.5) интегрирование по x, y, z в (5.3) сводится к табличным интегралам [53], и для функции $F(n_1 n_2 n_3)$ получаем следующее выражение

$$F(n_1 n_2 n_3) = -q_p \sum a_i b_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right) \int_0^1 du \prod_{s=1}^3 \left\{ n_s! \sum_{m_s=0}^{\left[\frac{n_s}{2} \right]} \frac{(1-u^2)^{m_s}}{(4\alpha_{ik})^{m_s} m_s!} \times \sum_{w_s=0}^{n_s-2m_s} \frac{[(R_s - c_s) u^2]^{n_s-2m_s-w_s}}{w_s! (n_s - 2m_s - w_s)!} c_s^{w_s} \right\} \times \exp[-\alpha_{ik} (\mathbf{R} - \mathbf{c})^2 u^2] \exp\left(-\frac{\alpha_i \beta_k}{\alpha_{ik}} \mathbf{r}_0^2\right), \quad (5.6)$$

где $[n_s/2]$ – целая часть от числа в скобках; $x_{01} = x_0, x_{02} = y_0, x_{03} = z_0$ – обозначают координаты вектора $\mathbf{r}_0$; $c_s = \beta_k x_{0s} / \alpha_{ik}$ – обозначают компоненты вектора $\mathbf{c}$; $R_1 = R_x, R_2 = R_y, R_3 = R_z$ – обозначают координаты вектора $\mathbf{R}$.

Например, матричный элемент, вычисленный на функциях $|p_z(\mathbf{r})\rangle$, будет иметь вид

$$\langle p_z(\mathbf{r}) | -\frac{q_p}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} | p_z(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \rangle = \frac{3}{2} [F(002) - z_0 F(001)]. \quad (5.7)$$

Вычисления по формулам (5.6), которые приводят рассматриваемые интегралы к виду подобному (5.7), не требуют программирования и легко вычисляются в режиме пользователя в среде «Математика» [72].

5.2. Выражения для расчета кулоновского взаимодействия электронов выделенного иона с бесконечной кристаллической решеткой в ионном приближении

В предыдущих параграфах были рассмотрены все матричные элементы, входящие в выражения для амплитуд перехода (4.10), (4.16), (4.17) и определенные в пределах парамагнитного центра, т.е. центральный ион плюс лиганд. Для корректных численных оценок амплитуд перехода, необходимо также получить формулы для вычисления матричных элементов:

$$h_\xi = -\langle \xi | \sum_{i \neq a} \frac{q_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} | \xi \rangle, \quad h_\zeta = -\langle \zeta | \sum_{i \neq b} \frac{q_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} | \zeta \rangle, \\ h_{\xi\zeta} = -\langle \xi | \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} | \zeta \rangle. \quad (4.11)$$

Сумма по i обозначает сумму по бесконечной кристаллической решетке. Выражения (4.11) являются одноцентровыми и двухцентровыми матричными элементами кулоновского взаимодействия электрона с бесконечной кристаллической решеткой, взятой в ионном приближении. Обычно для решения подобного рода задач используется метод Эвальда [73], причем ограничиваются расчетом потенциала в точке расположения узла (энергии Маделунга) [74-75]. В нашем варианте расчета, в отличие от метода Эвальда, в конечных выражениях суммирование проводится только по векторам

обратной решетки. При этом электрон может находиться в произвольной точке.

Получим выражения, позволяющие вычислять матричные элементы вида (4.11), следуя работе [76]. Для этого рассмотрим выражение (5.6). После перемножения трех фигурных скобок в (5.6) в каждом слагаемом получившейся суммы будут присутствовать множители вида

$$(R_x - c_1)^{\tilde{n}_1} (R_y - c_2)^{\tilde{n}_2} (R_z - c_3)^{\tilde{n}_3} \exp\left[-\alpha_{ik} (\mathbf{R} - \mathbf{c})^2 u^2\right], \quad (5.8)$$

где $\tilde{n}_s = n_s - 2m_s - w_s$. Согласно определению (5.2) $\mathbf{R} = \mathbf{R}_n + (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_j)$. Введем вектор $\mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_j$. Так как положения ионов в элементарной ячейке являются достаточно произвольными, считаем, что вектор $\mathbf{r}$ определен во всех точках элементарной ячейки. Введем далее функцию $D(\mathbf{r}, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3)$, областью определения которой является элементарная ячейка

$$D(\mathbf{r}, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3) = \sum_{\mathbf{R}_n} \prod_{s=1}^3 \left\{ (R_{ns} + x_s - c_s)^{n_s - 2m_s - w_s} \exp\left[-\alpha_{ik} (R_{ns} + x_s - c_s)^2 u^2\right] \right\}, \quad (5.9)$$

где $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$ координаты вектора $\mathbf{r}$; $R_{n1} = R_{nx}$, $R_{n2} = R_{ny}$, $R_{n3} = R_{nz}$ обозначают координаты вектора $\mathbf{R}_n$. Функция $D(\mathbf{r}, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3)$ является периодической функцией $\mathbf{r}$ с периодом элементарной ячейки кристалла (см., например, [77]) и так же как в [77], при нахождении коэффициентов Фурье $D(\mathbf{g}, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3)$ функции $D(\mathbf{r}, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3)$, интегрирование по элементарной ячейке может быть сведено к интегрированию по всему пространству. Таким образом,

$$D(\mathbf{r}, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3) = \sum_{\mathbf{g}} D(\mathbf{g}, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3) \exp[i(\mathbf{g}\mathbf{r})], \quad (5.10)$$

$$D(\mathbf{g}, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3) = \frac{1}{v_c} \int x^{n_1 - 2m_1 - w_1} y^{n_2 - 2m_2 - w_2} z^{n_3 - 2m_3 - w_3} \times \exp\left\{-\left[\alpha_{ik} \mathbf{r}^2 u^2 + i(\mathbf{g}\mathbf{r})\right]\right\} dx dy dz \exp[-i(\mathbf{g}\mathbf{c})], \quad (5.11)$$

где v_c – объем элементарной ячейки, $\mathbf{g} = (2\pi n_x / a, 2\pi n_y / b, 2\pi n_z / c)$ – вектор обратной решетки, a, b, c – постоянные решетки, i – мнимая единица. Проведя в (5.11) интегрирование, получим

$$D(\mathbf{g}, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3) = \frac{1}{v_c} \left(\frac{\pi}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{3}{2}} \prod_{s=1}^3 \tilde{n}_s! \left(\frac{1}{2} \right)^{\tilde{n}_s} \left\{ \sum_{h_s=0}^{\left[\frac{\tilde{n}_s}{2} \right]} \frac{(-ig_s)^{\tilde{n}_s-2h_s}}{p_s! (\tilde{n}_s-2h_s)!} \left(\frac{1}{\alpha_{ik} u^2} \right)^{\tilde{n}-h_s} \right\} \\ \times \left(\frac{1}{u^3} \right) \exp \left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik} u^2} \right) \exp[-i(\mathbf{g}\mathbf{c})], \quad (5.12)$$

где $g_1 = g_x, g_2 = g_y, g_3 = g_z$ координаты вектора $\mathbf{g}$. Введем далее функции $F_{jb}(n_1 n_2 n_3)$. Для этого в выражение (5.6) подставим $\mathbf{R} = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}$, проведем суммирование по векторам $\mathbf{R}_n$ с использованием выражений (5.9)-(5.12), затем в полученное выражение подставим $\mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_j$ и проведем суммирование по векторам $\mathbf{r}_p$ всей элементарной ячейки. Данные вычисления громоздки, но выполняются достаточно просто, и в результате получим

$$F_{jb}(n_1 n_2 n_3) = -\frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{v_c} n_1! n_2! n_3! \sum a_i b_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{5}{2}} \exp \left(-\frac{\alpha_i b_k \mathbf{r}_0^2}{\alpha_{ik}} \right) \int_0^1 du \left(\frac{1}{u} \right)^3 \times \\ \times \sum_{\mathbf{g} \neq 0} f_{jb}(n_1, g_x) f_{jb}(n_2, g_y) f_{jb}(n_3, g_z) \exp \left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik} u^2} \right) \\ \times \left(\sum_p q_p \exp[i\mathbf{g}(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_j)] \right) \exp[-i\mathbf{g}\mathbf{c}], \quad (5.13)$$

где

$$f_{jb}(n, g_s) = \sum_{m=0}^{\left[\frac{n}{2} \right]} \frac{(1-u^2)^m}{(4\alpha_{ik})^m m!} \sum_{w=0}^{n-2m} \frac{1}{w!} \left(\frac{-ig_s}{2\alpha_{ik}} \right)^{n-2m-w} c_s^w$$

$$\times \sum_{h=0}^{\left[\frac{n-2m-w}{2} \right]} \frac{(-1)^h}{h!(n-2m-w-2h)!} \left(\frac{u\sqrt{\alpha_{ik}}}{g_s} \right)^{2h}. \quad (5.14)$$

В работе [76] даны явные выражения функций $f_{jb}(n, g_s)$ для значений $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

$$Z_s = \frac{\beta_k x_{0s}}{\alpha_{ik}} - i \frac{g_s}{2\alpha_{ik}}, \quad f_{jb}(0, g_s) = 1, \quad f_{jb}(1, g_s) = Z_s, \quad f_{jb}(2, g_s) = \frac{1}{2!} Z_s^2 + \frac{1}{4\alpha_{ik}}$$

$$f_{jb}(3, g_s) = \frac{1}{3!} Z_s^3 + \frac{1}{4\alpha_{ik}} Z_s, \quad f_{jb}(4, g_s) = \frac{1}{4!} Z_s^4 + \frac{1}{8\alpha_{ik}} Z_s^2 + \frac{1}{32\alpha_{ik}^2},$$

$$f_{jb}(5, g_s) = \frac{1}{5!} Z_s^5 + \frac{1}{24\alpha_{ik}} Z_s^3 + \frac{1}{32\alpha_{ik}^2} Z_s,$$

$$f_{jb}(6, g_s) = \frac{1}{6!} Z_s^6 + \frac{1}{96\alpha_{ik}} Z_s^4 + \frac{1}{64\alpha_{ik}^2} Z_s^2 + \frac{1}{384\alpha_{ik}^3}.$$

Видно, что функции $f_{jb}(n, g_s)$ для этих значений n не зависят от параметра u . Таким образом, определены все матричные элементы для s -, p -, d - и f -орбиталей. Общее выражение для функций $f_{jb}(n, g_s)$, не зависящее от параметра u дано в [78]

$$f_{jb}(n, g_s) = \sum_{p=0}^{\left[\frac{n}{2} \right]} \frac{Z_s^{n-2p}}{(n-2p)! p!} \left(\frac{1}{4\alpha_{ik}} \right)^p. \quad (5.15)$$

Сумму по индексу p в круглых скобках в (5.13) назовем структурным фактором, обозначим, как $G_j(\mathbf{g})$ и представим в следующем виде

$$G_j(\mathbf{g}) = G_j^{(1)}(\mathbf{g}) + i G_j^{(2)}(\mathbf{g}) = \sum_p q_p \exp[i\mathbf{g}(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_j)], \quad (5.16)$$

$$G_j^{(1)}(\mathbf{g}) = \cos(\mathbf{g}\mathbf{r}_j) F_1(\mathbf{g}) + \sin(\mathbf{g}\mathbf{r}_j) F_2(\mathbf{g}), \quad (5.17a)$$

$$G_j^{(2)}(\mathbf{g}) = \cos(\mathbf{g}\mathbf{r}_j) F_2(\mathbf{g}) - \sin(\mathbf{g}\mathbf{r}_j) F_1(\mathbf{g}), \quad (5.17b)$$

$$F_1(\mathbf{g}) = \sum_p q_p \cos(\mathbf{g}\mathbf{r}_p), \quad F_2(\mathbf{g}) = \sum_p q_p \sin(\mathbf{g}\mathbf{r}_p).$$

Подставляя (5.17) в (5.13) для функций $F_{jb}(n_1 n_2 n_3)$, получим

$$F_{jb}(n_1 n_2 n_3) = -\frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{v_c} n_1! n_2! n_3! \sum a_i b_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{5}{2}} \exp\left(-\frac{\alpha_i b_k}{\alpha_{ik}} \mathbf{r}_0^2\right) \int_0^1 du \left(\frac{1}{u}\right)^3 \times \sum_{\mathbf{g} \neq 0} f_{jb}(n_1, \mathbf{g}_x) f_{jb}(n_2, \mathbf{g}_y) f_{jb}(n_3, \mathbf{g}_z) \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik} u^2}\right) G_j(\mathbf{g}) \exp[-i(\mathbf{g}\mathbf{c})]. \quad (5.18)$$

Проведя в (5.18) интегрирование по параметру u для функции $F_{jb}(n_1 n_2 n_3)$, получим окончательно выражение

$$F_{jb}(n_1 n_2 n_3) = -\frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{v_c} n_1! n_2! n_3! \sum a_i b_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\alpha_i b_k}{\alpha_{ik}} \mathbf{r}_0^2\right) \times \sum_{\mathbf{g} \neq 0} f_{jb}(n_1, \mathbf{g}_x) f_{jb}(n_2, \mathbf{g}_y) f_{jb}(n_3, \mathbf{g}_z) \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp[-i(\mathbf{g}\mathbf{c})]. \quad (5.19)$$

Введем оператор H_{LR} кулоновского взаимодействия электрона с бесконечной кристаллической решеткой

$$\langle \psi_{\xi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | H_{LR} | \psi_{\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) \rangle = \langle \psi_{\xi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | - \sum_{n,p} \frac{q_p}{|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p)|} | \psi_{\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) \rangle,$$

где $\mathbf{R}_n$ вектор n -ой элементарной ячейки кристалла, $\mathbf{r}_p$ вектора ионов элементарной ячейки. Матричные элементы оператора H_{LR} , вычисленные на орбиталях ионов решетки, будут выражаться через функции $F_{jb}(n_1 n_2 n_3)$.

Например, для орбиталей $|p_z(\mathbf{r})\rangle$ и $|p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)\rangle$ получим

$$\langle p_z(\mathbf{r}) | H_{LR} | p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \rangle = \frac{3}{2} [F_{jb}(002) - z_0 F_{jb}(001)]. \quad (5.20)$$

Одноцентровые матричные элементы можно выразить через функции $F_j(n_1 n_2 n_3)$. Для нахождения этих функций достаточно положить в (5.19)

$\mathbf{r}_0 = 0$, тогда

$$F_j(n_1 n_2 n_3) = -\frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{v_c} n_1! n_2! n_3! \sum a_i b_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{3}{2}} \times \sum_{\mathbf{g} \neq 0} f(n_1, g_x) f(n_2, g_y) f(n_3, g_z) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right). \quad (5.21)$$

Функции $f(n, g_s)$ получаются из выражений (5.14) для функций $f_{jb}(n, g_s)$, если оставить в них только члены с индексом $w=0$. Чтобы получить функции $f(n, g_s)$ для значений $n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$, необходимо в формулах $f_{jb}(n, g_s)$, приведенных в тексте для этих значений, положить $x_{0s}=0$. Таким образом, могут быть вычислены все матричные элементы оператора H_{LR} для всех типов орбиталей s -, p -, d - и f -оболочек.

5.3. Кулоновское взаимодействие s -, p -, d -электронов с кристаллической решеткой

В работе [76] получены общие выражения для вычисления матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов с бесконечной кристаллической решеткой, взятой в ионном приближении, на орбиталях взятых в гауссовом виде (5.1)

$$R_{nl} = \sum a_i r^l \exp(-\alpha_i r^2).$$

Используя общие выражения, полученные в параграфе 5.2, приведем явные формулы для вычисления матричных элементов для s -, p -, d -электронов. Матричные элементы такого типа нам потребуются при вычислении амплитуд перехода в $5s$ -, $5p$ - и $5d$ -оболочки редкоземельных ионов, а также при расчете интегралов перескока анион-катион в LaMnO_3 .

В случае s -электронов матричный элемент является энергией взаимодействия s -электрона и определяется формулой [76]

$$E_j(s) = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{3}{2}} \left[-\frac{4\pi}{v_c} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right) + 2q_j \left(\frac{\alpha_{ik}}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (5.22)$$

где $\alpha_{ik} = \alpha_i + \alpha_k$, $\mathbf{g} = (2\pi n_x / a, 2\pi n_y / b, 2\pi n_z / c)$ – вектор обратной решетки, v_c – объем элементарной ячейки, a, b, c – постоянные решетки, $G_j(\mathbf{g})$ – структурный фактор (5.16), q_j – заряд замещающего иона.

Для р-орбиталей, используя гауссово разложение орбиталей $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$, приведенное в параграфе 5.1, получим [79]

$$\langle x | H_{LR} | x \rangle = \frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{2} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{5}{2}} \left[\frac{\pi}{v_c} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \left(\frac{g_x^2}{2\alpha_{ik}} - 1 \right) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right) + \frac{q_j}{3} \left(\frac{\alpha_{ik}}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.23)$$

$$\langle x | H_{LR} | y \rangle = \frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{7}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} g_x g_y \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right) \quad (5.24)$$

Матричные элементы $\langle y | H_{LR} | y \rangle$ и $\langle z | H_{LR} | z \rangle$ можно получить из матричного элемента $\langle x | H_{LR} | x \rangle$, заменяя в нем переменную g_x на переменную g_y и g_z , соответственно. Матричный элемент $\langle x | H_{LR} | z \rangle$ можно получить из матричного элемента $\langle x | H_{LR} | y \rangle$, заменяя в нем переменную g_y на переменную g_z , а для получения матричного элемента $\langle y | H_{LR} | z \rangle$ в матричном элементе $\langle x | H_{LR} | y \rangle$ необходимо заменить g_x на g_z .

Для d – орбиталей также используем гауссово разложение орбиталей $|3z^2 - r^2\rangle$, $|x^2 - y^2\rangle$, $|xy\rangle$, $|xz\rangle$, $|yz\rangle$, приведенное в параграфе 5.1. Запишем функции $F_j(n_1 n_2 n_3)$, определяемые (5.21) в виде

$$F_j(n_1 n_2 n_3) = -\frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{v_c} n_1! n_2! n_3! \sum a_i b_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\times \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \left[\prod_{s=1}^3 f(n_s, g_s) \right] \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right). \quad (5.25)$$

Из выражения (5.25) видно, что для получения функции $F(\dots)$, соответствующей некоторой перестановке чисел $(n_1 n_2 n_3)$, достаточно в (5.25) сделать такую же перестановку с компонентами векторов обратной решетки в функциях $f(n_s, g_s)$, стоящих в квадратной скобке под знаком произведения в (5.25). Например, чтобы получить функцию $F(213)$ из функции $F(123)$ необходимо в $F(123)$ поменять местами g_x и g_y .

Для получения матричных элементов в случае d – орбиталей приведем функции (5.21), через которые эти матричные элементы выражаются [79]

$$F_j(400) = -\frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{2v_c} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{7}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \left(\frac{g_x^4}{12\alpha_{ik}^2} - \frac{g_x^2}{\alpha_{ik}} + 1\right) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \quad (5.26)$$

$$F_j(112) = -\frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{9}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} g_x g_y \left(\frac{g_z^2}{2\alpha_{ik}} - 1\right) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \quad (5.27)$$

$$F_j(013) = -\frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{9}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} g_y \left(\frac{g_z^3}{6\alpha_{ik}} - g_z\right) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right). \quad (5.28)$$

Используя функции $F_j(n_1 n_2 n_3)$, определенные в (5.26)-(5.27), получим выражения для матричных элементов кулоновского взаимодействия d – электронов с бесконечной кристаллической решеткой [79]

$$\begin{aligned} \langle 3z^2 - r^2 | H_{LR} | 3z^2 - r^2 \rangle = & \frac{5}{8} [F_j(400) + F_j(040) + 4F_j(004) \\ & + 2F_j(220) - 4F_j(202) - 4F_j(022)] + Q_j, \end{aligned} \quad (5.29)$$

$$\langle x^2 - y^2 | H_{LR} | x^2 - y^2 \rangle = \frac{15}{8} [F_j(400) + F_j(040) - 2F_j(220)] + Q_j, \quad (5.30)$$

$$\langle xy | H_{LR} | xy \rangle = \frac{15}{2} F_j(220) + Q_j, \quad \langle xz | H_{LR} | xz \rangle = \frac{15}{2} F_j(202) + Q_j, \quad (5.31)$$

$$\langle yz | H_{LR} | yz \rangle = \frac{15}{2} F_j(022) + Q_j, \quad Q_j = q_j \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^3, \quad (5.32)$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | H_{LR} | x^2 - y^2 \rangle = \frac{5\sqrt{3}}{8} [F_j(040) - F_j(400) + 2F_j(202) - 2F_j(022)], \quad (5.33)$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | H_{LR} | xy \rangle = \frac{5\sqrt{3}}{4} [2F_j(112) - F_j(310) - F_j(130)], \quad (5.34)$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | H_{LR} | xz \rangle = \frac{5\sqrt{3}}{4} [2F_j(103) - F_j(301) - F_j(121)], \quad (5.35)$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | H_{LR} | yz \rangle = \frac{5\sqrt{3}}{4} [2F_j(013) - F_j(211) - F_j(031)], \quad (5.36)$$

$$\langle x^2 - y^2 | H_{LR} | xy \rangle = \frac{15}{4} [F_j(310) - F_j(130)], \quad (5.37)$$

$$\langle x^2 - y^2 | H_{LR} | xz \rangle = \frac{15}{4} [F_j(301) - F_j(121)], \quad (5.38)$$

$$\langle x^2 - y^2 | H_{LR} | yz \rangle = \frac{15}{4} [F_j(211) - F_j(031)], \quad (5.39)$$

$$\langle xy | H_{LR} | xz \rangle = \frac{15}{2} F_j(211), \quad \langle xy | H_{LR} | yz \rangle = \frac{15}{2} F_j(121), \quad (5.40)$$

$$\langle xz | H_{LR} | yz \rangle = \frac{15}{2} F_j(112). \quad (5.41)$$

Таким образом, определены все матричные элементы для s-, p- и d-электронов.

Двухцентровые матричные элементы дальнего действия кулоновского взаимодействия также определены в работе [76]. Двухцентровые матричные элементы между катионом и анионом для ионных кристаллов или примесных центров в ионных кристаллах, при совпадении области перекрывания орбиталей аниона и катиона с областью изменения знака электростатического потенциала будут малы. Двухцентровые

матричные элементы необходимо оценивать, на наш взгляд, при вычислении амплитуд перехода заряда по анионной или катионной подрешетке, так как область перекрывания приходится на область постоянного знака электростатического потенциала.

5.4. Кулоновское взаимодействие f- электронов с кристаллической решеткой

При вычислении амплитуд перехода электрона с аниона в 4f- оболочку редкоземельного иона также необходимо вычислять матричные элементы оператора H_{LR} на орбиталях этой оболочки. В работе [76] в выражения для вычисления двухцентровых матричных элементов оператора H_{LR} входят функции $f_{jb}(n_s, g_s)$, являющиеся полиномами переменной $Z_s = \beta_k x_{0s} / \alpha_{ik} - i g_s / 2 \alpha_{ik}$. Величины x_{0s} являются компонентами вектора $\mathbf{r}_0$ расстояния между центрами. В случае $\mathbf{r}_0 = 0$ функции $f_{jb}(n_s, g_s)$ переходят в функции $f(n_s, g_s)$ входящие в выражение (5.25). Для получения явных выражений для функций $F_j(n_1 n_2 n_3)$, определяемых (5.25) и переменной Z_s для случая $\mathbf{r}_0 = 0$ и относящихся к f-орбиталям удобно ввести следующие полиномы [82]

$$\bar{f}(2, g_s) = \frac{g_s^2}{2\alpha_{ik}} - 1, \quad \bar{f}(3, g_s) = \frac{g_s^2}{6\alpha_{ik}} - 1, \quad \bar{f}(4, g_s) = \frac{g_s^4}{12\alpha_{ik}^2} - \frac{g_s^2}{\alpha_{ik}} + 1, \quad (5.42)$$

$$\bar{f}(5, g_s) = \frac{g_s^4}{60\alpha_{ik}^2} - \frac{g_s^2}{3\alpha_{ik}} + 1, \quad \bar{f}(6, g_s) = \frac{g_s^6}{120\alpha_{ik}^3} - \frac{g_s^4}{4\alpha_{ik}^2} + \frac{3g_s^2}{2\alpha_{ik}} - 1. \quad (5.43)$$

Тогда функции $F_j(n_1 n_2 n_3)$, необходимые для нахождения матричных элементов H_{LR} на f- орбиталях, запишутся следующим образом

$$F_j(600) = \frac{15\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{9}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \bar{f}(6, g_x) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \quad (5.44)$$

$$F_j(204) = \frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{9}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \bar{f}(2, g_x) \bar{f}(4, g_z) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \quad (5.45)$$

$$F_j(222) = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{9}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \bar{f}(2, g_x) \bar{f}(2, g_y) \bar{f}(2, g_z) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \quad (5.46)$$

$$F_j(501) = \frac{15\pi^{\frac{3}{2}}}{8v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{11}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} g_x g_z \bar{f}(5, g_x) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \quad (5.47)$$

$$F_j(321) = \frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{8v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{11}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} g_x g_z \bar{f}(3, g_x) \bar{f}(2, g_y) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \quad (5.48)$$

$$F_j(141) = \frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{8v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{11}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} g_x g_z \bar{f}(4, g_y) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right), \quad (5.49)$$

$$F_j(303) = \frac{9\pi^{\frac{3}{2}}}{8v_c} \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{11}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} g_x g_z \bar{f}(3, g_x) \bar{f}(3, g_z) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right). \quad (5.50)$$

Матричные элементы H_{LR} на f орбиталях, согласно [82], запишутся как

$$\begin{aligned} \langle f, 0 | H_{LR} | f, 0 \rangle = & \frac{7}{8} [4F_j(006) - 12F_j(204) - 12F_j(024) + 9F_j(402) \\ & + 9F_j(042) + 18F_j(222)] + Q_j, \end{aligned} \quad (5.51)$$

$$\begin{aligned} \langle f, \pm 1 | H_{LR} | f, \pm 1 \rangle = & \frac{21}{32} [F_j(600) + F_j(060) + 16F_j(204) + 16F_j(024) - 8F_j(402) \\ & - 8F_j(042) + 3F_j(420) + 3F_j(240) - 16F_j(222)] + Q_j, \end{aligned} \quad (5.52)$$

$$\langle f, \pm 2 | H_{LR} | f, \pm 2 \rangle = \frac{105}{16} [F_j(402) + F_j(042) + 2F_j(222)] + Q_j, \quad (5.53)$$

$$\langle f, \pm 3 | H_{LR} | f, \pm 3 \rangle = \frac{35}{32} [F_j(600) + F_j(060) + 3F_j(420) + 3F_j(240)] + Q_j, \quad (5.54)$$

$Q_j = 3q_j \sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^4$, где q_j - заряд иона замещаемого примесным ионом.

$$\begin{aligned} \langle f, 2 | H_{LR} | f, 3 \rangle = & -\frac{35}{16} \sqrt{\frac{3}{2}} \{ F_j(501) + 2F_j(321) + F_j(141) \\ & + i [F_j(051) + 2F_j(231) + F_j(411)] \}, \end{aligned} \quad (5.55)$$

$$\begin{aligned} \langle f, 1 | H_{LR} | f, 2 \rangle = & -\frac{21}{16} \sqrt{\frac{5}{2}} \{ 4F_j(303) + 4F_j(123) - F_j(501) - 2F_j(321) - F_j(141) \\ & + i [4F_j(033) + 4F_j(213) - F_j(051) - 2F_j(231) - F_j(411)] \}, \end{aligned} \quad (5.56)$$

$$\begin{aligned} \langle f, 0 | H_{LR} | f, 1 \rangle = & -\frac{7\sqrt{3}}{16} \{ 3F_j(501) + 8F_j(105) + 6F_j(321) - 14F_j(123) + 3F_j(141) \\ & - 14F_j(303) + i [3F_j(051) + 8F_j(015) + 6F_j(231) \\ & - 14F_j(213) + 3F_j(411) - 14F_j(033)] \}, \end{aligned} \quad (5.57)$$

$$\begin{aligned} \langle f, 1 | H_{LR} | f, 3 \rangle = & \frac{7\sqrt{15}}{32} \{ F_j(060) - F_j(600) - F_j(420) + F_j(240) + 4F_j(402) \\ & - 4F_j(042) + i [8F_j(312) + 8F_j(132) - 2F_j(510) - 2F_j(150) - 4F_j(330)] \}, \end{aligned} \quad (5.58)$$

$$\begin{aligned} \langle f, 0 | H_{LR} | f, 3 \rangle = & -\frac{7\sqrt{5}}{16} \{ 6F_j(321) - 6F_j(123) - 3F_j(501) + 2F_j(303) + 9F_j(141) \\ & - i [6F_j(231) - 6F_j(213) - 3F_j(051) + 2F_j(033) + 9F_j(411)] \}, \end{aligned} \quad (5.59)$$

$$\begin{aligned} \langle f, -1 | H_{LR} | f, 2 \rangle = & \frac{21}{16} \sqrt{\frac{5}{2}} \{ 3F_j(141) - F_j(501) + 2F_j(321) - 12F_j(123) + 4F_j(303) \\ & - i [3F_j(411) - F_j(051) + 2F_j(231) - 12F_j(213) + 4F_j(033)] \}, \end{aligned} \quad (5.60)$$

$$\begin{aligned} \langle f, -1 | H_{LR} | f, 3 \rangle = & -\frac{7\sqrt{15}}{32} \{ 5F_j(420) + 5F_j(240) - F_j(600) - F_j(060) + 4F_j(402) \\ & + 4F_j(042) - 24F_j(222) + i [4F_j(150) - 4F_j(510) + 16F_j(312) - 16F_j(132)] \}, \end{aligned} \quad (5.61)$$

$$\langle f, -2 | H_{LR} | f, 3 \rangle = -\frac{35}{16} \sqrt{\frac{3}{2}} \{ F_j(501) - 10F_j(321) + 5F_j(141) \}$$

$$+ i \left[F_j(051) - 10F_j(231) + 5F_j(411) \right] \}, \quad (5.62)$$

$$\begin{aligned} \langle f, -1 | H_{LR} | f, 1 \rangle = & -\frac{21}{32} \{ F_j(600) - F_j(060) + F_j(420) - F_j(240) + 8F_j(042) \\ & - 8F_j(402) + 16F_j(204) - 16F_j(024) + i \left[2F_j(510) + 2F_j(150) \right. \\ & \left. + 4F_j(330) - 16F_j(312) - 16F_j(132) + 32F_j(114) \right] \}, \end{aligned} \quad (5.63)$$

$$\begin{aligned} \langle f, -2 | H_{LR} | f, 2 \rangle = & \frac{105}{16} \{ F_j(402) + F_j(042) - 6F_j(222) \\ & + i \left[4F_j(312) - 4F_j(132) \right] \}, \end{aligned} \quad (5.64)$$

$$\begin{aligned} \langle f, -3 | H_{LR} | f, 3 \rangle = & -\frac{35}{32} \{ F_j(600) - F_j(060) + 15F_j(240) - 15F_j(420) \\ & + i \left[6F_j(510) + 6F_j(150) - 20F_j(330) \right] \}. \end{aligned} \quad (5.65)$$

Остальные матричные элементы могут быть получены из условия эрмитовости оператора H_{LR} , а также из соотношений вида

$$\langle f, 2 | H_{LR} | f, 3 \rangle = -\langle f, -3 | H_{LR} | f, -2 \rangle, \quad \langle f, 0 | H_{LR} | f, 2 \rangle = \langle f, -2 | H_{LR} | f, 0 \rangle \text{ и т. д.}$$

Таким образом, определены все матричные элементы оператора H_{LR} на f -орбиталях.

В Приложении II получены общие выражения для вычисления двухцентровых матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов, которые необходимы для вычисления амплитуд перехода.

В Приложении III общие формулы конкретизированы для вычисления интегралов перекрывания, гибридных, прямых кулоновских и обменных интегралов. Численные расчеты по приведенным формулам не требуют специального программирования. Все вычисления проводятся в режиме пользователя, например, в среде «Математика».

Глава 6. Вычисление тензора ЛСТВ в примесных центрах $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$, Cs_2NaYF_6 . Определение орбитального упорядочения в LaMnO_3 по данным ЯМР на ядрах ^{17}O

6.1. Расчет амплитуд перехода в валентную 4f- оболочку $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$

Вычислению амплитуд перехода электрона между ионами посвящено большое количество работ, начиная с одной из ранних работ [83] и опубликованных достаточно недавно, например, [81, 84, 85]. Однако внимательное рассмотрение работ имеющихся в литературе показывает, что выражения, приведенные в них, являются какой-то частью выражения (4.10), полученного нами в работе [50]. Применим выражение (4.10) для оценки величины амплитуды перехода электрона с одного иона в валентную оболочку другого иона [50].

В случае примесных центров $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$, Cs_2NaYF_6 , был выбран следующий базис одночастичных орбиталей. Радиальные волновые функции 5s-, 5p- и 4f- электронов центрального иона и функции 2s-, 2p- электронов фтора брались из работы [40], а для 5d-, 6s- из работы [86].

Рассмотрим примесный центр $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$. Обозначим незаполненную орбиталь 4f оболочки, как $|\xi\rangle = |4f0, +\rangle \equiv |4f0\rangle$, где $|\dots, +\rangle = |\dots, m_s\rangle$, m_s – проекция спина электрона, а орбиталь лиганда как $|\zeta\rangle = |2s, +\rangle \equiv |2s\rangle$. Для $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ зарядовый дефект $m_e = 1$ согласно (4.9), а для лиганда $m_b = 0$. Тогда согласно (4.10) имеем

$$2\langle 4f0|G|2s\rangle = \langle 4f0||2s\rangle \times \left[\varepsilon_{4f}^{\text{Yb}^{2+}} + \sum_{m_s} \langle 4f0, 5sm_s | g(1-P) | 4f0, 5sm_s \rangle (\langle 5sm_s || 5sm_s \rangle - 1) \right. \\ \left. + \sum_{m_l, m_s} \langle 4f0, 5pm_l m_s | g(1-P) | 4f0, 5pm_l m_s \rangle (\langle 5pm_l m_s || 5pm_l m_s \rangle - 1) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 4f0, 4fm_l m_s | g(1-P) | 4f0, 4fm_l m_s \rangle (\langle 4fm_l m_s || 4fm_l m_s \rangle - 1) + h_{4f0} \\
& - \langle 4f0 | \frac{8}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | 4f0 \rangle + \sum_{m_s \neq +} \langle 4f0, 2sm_s | g(1-P) | 4f0, 2sm_s \rangle \langle 2sm_s || 2sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 4f0, 2pm_l m_s | g(1-P) | 4f0, 2pm_l m_s \rangle \langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle \\
& + \varepsilon_{2s}^{F^-} + \sum_{m_s} \langle 2s, 2sm_s | g(1-P) | 2s, 2sm_s \rangle (\langle 2sm_s || 2sm_s \rangle - 1) \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2s, 2pm_l m_s | g(1-P) | 2s, 2pm_l m_s \rangle (\langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle - 1) \\
& + h_{2s} - \langle 2s | \frac{21+1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | 2s \rangle + \sum_{m_s} \langle 2s, 5sm_s | g(1-P) | 2s, 5sm_s \rangle \langle 5sm_s || 5sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2s, 5pm_l m_s | g(1-P) | 2s, 5pm_l m_s \rangle \langle 5pm_l m_s || 5pm_l m_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s \neq 0, +} \left[\langle 2s, 4fm_l m_s | g(1-P) | 2s, 4fm_l m_s \rangle \langle 4fm_l m_s || 4fm_l m_s \rangle \right] \\
& + (\langle 4f0 || 4f0 \rangle + \langle 2s || 2s \rangle) \left[\langle 4f0 | h_k | 2s \rangle + h_{4f0, 2s} \right. \\
& - \langle 4f0 | \frac{21+1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | 2s \rangle + \sum_{m_s} \langle 4f0, 5sm_s | g(1-P) | 2s, 5sm_s \rangle \langle 5sm_s || 5sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 4f0, 5pm_l m_s | g(1-P) | 2s, 5pm_l m_s \rangle \langle 5pm_l m_s || 5pm_l m_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 4f0, 4fm_l m_s | g(1-P) | 2s, 4fm_l m_s \rangle \langle 4fm_l m_s || 4fm_l m_s \rangle \\
& - \langle 4f0 | \frac{8}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | 2s \rangle + \sum_{m_s} \langle 4f0, 2sm_s | g(1-P) | 2s, 2sm_s \rangle \langle 2sm_s || 2sm_s \rangle \\
& \left. + \sum_{m_l, m_s} \langle 4f0, 2pm_l m_s | g(1-P) | 2s, 2pm_l m_s \rangle \langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle \right]. \quad (6.1)
\end{aligned}$$

Подробный вид амплитуды перехода (6.1) позволяет наглядно представить величины входящие в нее. Введем одночастичные операторы

$$h_e(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|}, \quad h_b(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|}. \quad (6.2)$$

Приведем матричные элементы одночастичных операторов и матричные элементы кулоновского взаимодействия, вычисленные в определенном выше базисе. Расстояние катион-лиганд в регулярной решетке практически совпадает с суммой ионных радиусов, поэтому все вычисления проводились для расстояния равного этой сумме, т.е. $R = 2.20 \text{ \AA}$. Вычисленные значения даны в таблицах приведенных ниже. Все значения даны в атомных единицах (а.е.).

Таблица 6.1

Матричные элементы матрицы $(I + S)^{-1}$

a, b	5s, 5s	5p0, 5p0	4f0, 4f0	4f1, 4f1	4f2, 4f2
$\langle a b \rangle$	1.090	1.03870	1.00068	1.00036	1.00008
a, b	4f3, 4f3	4f0, 2s	2s, 2s	2p0, 2p0	2p1, 2p1
$\langle a b \rangle$	1.00049	0.00966	1.10829	1.1093	1.02042
a, b	4f0, 2p0	4f1, 2p1	5p1, 5p1		
$\langle a b \rangle$	0.01452	- 0.00862	1.03870		

Таблица 6.2

Матричные элементы одночастичных операторов

a, b, i	4f0, 2s, k	4f0, 2s, e	4f0, 2s, b	2s, 2s, e	4f0, 4f0, b
$\langle a h_i b \rangle$	0.001155	- 0.00372	- 0.00618	0.24051	0.24290
a, b, i	4f0, 2p0, k	4f0, 2p0, e	4f0, 2p0, b	2p0, 2p0, e	
$\langle a h_i b \rangle$	- 0.00587	- 0.00638	- 0.00892	0.25166	
a, b, i	4f1, 2p1, k	4f1, 2p1, e	4f1, 2p1, b	2p1, 2p1, e	4f1, 4f1, b
$\langle a h_i b \rangle$	0.00093	0.00358	0.0040	0.23418	0.24215

Согласно работе [83], в картине виртуальных переходов электронов между ионами, при выполнении условий теории возмущений, в качестве нулевого приближения все орбитали должны вычисляться в среднем поле, соответствующему основной конфигурации. Тогда согласно определению энергии Хартри-Фока выполняется следующее соотношение [50]

$$\varepsilon_{4fm}^{Yb^{2+}} = \varepsilon_{4fm}^{Yb^{3+}} + \langle 4fm+, 4fm- | g | 4fm+, 4fm- \rangle. \quad (6.3)$$

Здесь первое слагаемое энергия Хартри-Фока трехвалентного иттербия, а второе слагаемое вычисляется также на его функциях $\langle 4f0, 4f0 | g | 4f0, 4f0 \rangle = 1.4244$, $\langle 4f1, 4f1 | g | 4f1, 4f1 \rangle = 1.41768$.

Энергии Хартри-Фока $\varepsilon_{4f0}^{Yb^{3+}} = \varepsilon_{4f1}^{Yb^{3+}} = -2.006$, $\varepsilon_{2s}^{F-} = -1.074$, $\varepsilon_{2p}^{F-} = -0.18$ даны в работе [40]. Энергия взаимодействия H_{LR} для $|4f0\rangle$ орбитали $h_{4f0} = 0.72451$, для $|4f1\rangle$ орбитали $h_{4f1} = 0.72412$, т.е. фактически равны энергии Маделунга, а полученное расщепление имеет порядок величины кристаллического поля от бесконечной кристаллической решетки в ионном приближении. Из оценок, приведенных ниже, видно, что эти расщепления фактически не влияют на величину амплитуды перехода. Поэтому и для $|2s\rangle$ и $|2pm\rangle$ орбиталей лиганда, не выходя за пределы точности рассматриваемого приближения, можно взять $h_{2s} \approx h_{2pm} = -0.37712$, т.е. равными энергии Маделунга. В таблице 6.3 приведены вычисленные матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов.

Таблица 6.3

Матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов,

где в матричном элементе $\langle ab | g | cd \rangle$ состояние

$$|a_1\rangle = |2s\rangle, |a_2\rangle = |2p0\rangle, |a_3\rangle = |2p1\rangle.$$

$b\ c\ d$	2s, 2s, 2s	2p0, 2s, 2p0	2p0, 2p0, 2s	2p1, 2s, 2p1	2p1, 2p1, 2s
$\langle a_1 b g c d \rangle$	0.883454	0.816127	0.162111	0.816127	0.162111
$b\ c\ d$	2p0, 2p0, 2p0	2p1, 2p0, 2p1	2p1, 2p1, 2p0	$b\ c\ d$	2p1, 2p1, 2p1
$\langle a_2 b g c d \rangle$	0.812545	0.73433	0.03910	$\langle a_3 b g c d \rangle$	0.77344

Таблица 6.4

Матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов ($\times 10^2$ а.е.),

где в матричном элементе $\langle ab | g | cd \rangle$ состояние $|a\rangle = |4f0\rangle$, $|a_1\rangle = |4f1\rangle$

$b\ c\ d$	5s, 4f0, 5s	5s, 5s, 4f0	5p0, 4f0, 5p0	5p0, 5p0, 4f0	5p1, 4f0, 5p1
$\langle ab g cd \rangle$	83.8974	1.65623	78.4052	2.32141	74.6571
$b\ c\ d$	5p1, 5p1, 4f0	5s, 2s, 5s	5s, 5s, 2s	5p0, 2s, 5p0	5p0, 5p0, 2s
$\langle ab g cd \rangle$	0.206214	- 0.359219	- 0.0138135	- 0.426358	- 0.099883
$b\ c\ d$	5p1, 2s, 5p1	5p1, 5p1, 2s	4f1, 2s, 4f1	4f1, 4f1, 2s	4f2, 2s, 4f2
$\langle ab g cd \rangle$	- 0.317840	0.0165205	- 0.390274	- 0.0119372	- 0.361699
$b\ c\ d$	4f2, 4f2, 2s	4f3, 2s, 4f3	4f3, 4f3, 2s	4f0, 2s, 4f0	2s, 2s, 2s
$\langle ab g cd \rangle$	0.0151758	- 0.338201	0.0136855	- 0.403948	- 0.569773
$b\ c\ d$	2p0, 2s, 2p0	2p0, 2p0, 2s	2p1, 2s, 2p1	2p1, 2p1, 2s	5s, 2p0, 5s
$\langle ab g cd \rangle$	- 0.584476	- 0.243708	- 0.518993	- 0.0505651	- 0.605976
$b\ c\ d$	5s, 5s, 2p0	5p0, 2p0, 5p0	5p0, 5p0, 2p0	5p1, 2p0, 5p1	5p1, 5p1, 2p0
$\langle ab g cd \rangle$	- 0.027884	- 0.796907	- 0.249456	- 0.492915	0.0635921
$b\ c\ d$	4f0, 2p0, 4f0	4f1, 2p0, 4f1	4f1, 4f1, 2p0	4f2, 2p0, 4f2	4f2, 4f2, 2p0
$\langle ab g cd \rangle$	- 0.752945	- 0.705224	- 0.045226	- 0.602084	0.066622
$b\ c\ d$	4f3, 2p0, 4f3	4f3, 4f3, 2p0	2s, 2p0, 2s	2s, 2s, 2p0	2p0, 2p0, 2p0
$\langle ab g cd \rangle$	- 0.524371	0.062822	- 0.838229	- 0.138923	- 0.891938
$b\ c\ d$	2p1, 2p0, 2p1	2p1, 2p1, 2p0	$b\ c\ d$	5s, 2p1, 5s	5s, 5s, 2p1
$\langle ab g cd \rangle$	- 0.756463	- 0.018636	$\langle a_1 b g cd \rangle$	0.341691	0.014523

$b\ c\ d$	5p0,2p1,5p0	5p0,5p0,2p1	5p1,2p1,5p1	5p1,5p1,2p1	4f0,2p1,4f0
$\langle a b g cd\rangle$	0.391149	0.0761252	0.308011	0.000705	0.373514
$b\ c\ d$	4f0,4f0,2p1	4f1,2p1,4f1	4f2,2p1,4f2	4f2,4f2,2p1	4f3,2p1,4f3
$\langle a b g cd\rangle$	0.000726	0.371595	0.358116	0.0251118	0.322750
$b\ c\ d$	4f3,4f3,2p1	2s,2p1,2s	2s,2s,2p1	2p0,2p1,2p0	2p0,2p0,2p1
$\langle a b g cd\rangle$	-0.022333	0.385662	0.046844	0.391698	0.041542
$b\ c\ d$	2p1,2p1,2p1	5s,4f1,5s	5s,5s,4f1	5p0,4f1,5p0	5p0,5p0,4f1
$\langle a b g cd\rangle$	0.365743	83.8974	1.65623	77.7804	2.09762
$b\ c\ d$	5p1,4f1,5p1	5p1,5p1,4f1	5p -1, 5p -1, 4f1	2p-1,2p-1,2p1	
$\langle a b g cd\rangle$	74.9692	1.34285	0.83813	0.0155846	

При оценках величин, входящих в выражение (6.1) для амплитуды перехода $\langle 4f0|G|2s\rangle$, можно пренебречь следующими слагаемыми. Поправкой к энергии Хартри-Фока от 4f-оболочки равной

$$\sum_m \langle 4f0, 4fm|g(1-P)|4f0, 4fm\rangle (\langle 4fm||4fm\rangle - 1) \approx 0.001,$$

А также вкладами в первых квадратных скобках вида

$$-\langle \xi|n_b/|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b||\xi\rangle + \sum_{\dot{n}_b} \langle \xi\dot{n}_b|g(1-P)|\xi\dot{n}_b\rangle \langle \dot{n}_b||\dot{n}_b\rangle.$$

Например, для $|\xi\rangle = |4f0\rangle$ вычисления дают значения

$$\langle 4f0|8/|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b||4f0\rangle + \sum_{\dot{n}_b} \langle 4f0,\dot{n}_b|g(1-P)|4f0,\dot{n}_b\rangle \langle \dot{n}_b||\dot{n}_b\rangle \approx -0.0015.$$

Второе слагаемое этого вида имеет тот же порядок величины. В то же время суммарная величина в первых квадратных скобках имеет порядок $0.5 \div 1$. Вычисления показывают, что в выражении (6.1) во вторых квадратных скобках можно пренебречь величиной $h_{4f0,2s}$. Ее малое значение легко понять из качественных соображений. Электростатический потенциал при переходе от катиона к аниону в области перекрывания проходит через ноль и меняет знак. Однако в случае вычисления амплитуды перехода между

катионами или анионами матричные элементы дальнегодействующего кулоновского взаимодействия могут дать некоторую поправку.

Приведем далее выражение для амплитуды перехода электрона из 2p оболочки в 4f оболочку, которые определяют σ и π ковалентные связи.

$$\begin{aligned}
& 2 \langle 4fm | G | 2pm \rangle = \langle 4fm || 2pm \rangle \\
& \times \left[\varepsilon_{4f}^{\text{Yb}^{2+}} + \sum_{m_s} \langle 4fm, 5sm_s | g(1-P) | 4fm, 5sm_s \rangle (\langle 5sm_s || 5sm_s \rangle - 1) \right. \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 4fm, 5pm_l m_s | g(1-P) | 4fm, 5pm_l m_s \rangle (\langle 5pm_l m_s || 5pm_l m_s \rangle - 1) + h_{4fm} \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 4fm, 4fm_l m_s | g(1-P) | 4fm, 4fm_l m_s \rangle (\langle 4fm_l m_s || 4fm_l m_s \rangle - 1) \\
& - \langle 4fm | \frac{8}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | 4fm \rangle + \sum_{m_s} \langle 4fm, 2sm_s | g(1-P) | 4fm, 2sm_s \rangle \langle 2sm_s || 2sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s \neq +} \langle 4fm, 2pm_l m_s | g(1-P) | 4fm, 2pm_l m_s \rangle \langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle \\
& + \varepsilon_{2p}^{F^-} + \sum_{m_s} \langle 2pm, 2sm_s | g(1-P) | 2pm, 2sm_s \rangle (\langle 2sm_s || 2sm_s \rangle - 1) \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2pm, 2pm_l m_s | g(1-P) | 2pm, 2pm_l m_s \rangle (\langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle - 1) \\
& + h_{2pm} - \langle 2pm | \frac{21+1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | 2pm \rangle + \sum_{m_s} \langle 2pm, 5sm_s | g(1-P) | 2pm, 5sm_s \rangle \langle 5sm_s || 5sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2pm, 5pm_l m_s | g(1-P) | 2pm, 5pm_l m_s \rangle \langle 5pm_l m_s || 5pm_l m_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2pm, 4fm_l m_s | g(1-P) | 2pm, 4fm_l m_s \rangle \langle 4fm_l m_s || 4fm_l m_s \rangle \left. \right] \\
& + (\langle 4fm || 4fm \rangle + \langle 2pm || 2pm \rangle) [\langle 4fm | h_k | 2pm \rangle + h_{4fm, 2pm} \\
& - \langle 4fm | \frac{21+1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | 2pm \rangle + \sum_{m_s} \langle 4fm, 5sm_s | g(1-P) | 2pm, 5sm_s \rangle \langle 5sm_s || 5sm_s \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 4f m, 5p m_l m_s | g(1-P) | 2p m, 5p m_l m_s \rangle \langle 5p m_l m_s || 5p m_l m_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 4f m, 4f m_l m_s | g(1-P) | 2p m, 4f m_l m_s \rangle \langle 4f m_l m_s || 4f m_l m_s \rangle \\
& - \langle 4f m | \frac{8}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | 2p m \rangle + \sum_{m_s} \langle 4f m, 2s m_s | g(1-P) | 2p m, 2s m_s \rangle \langle 2s m_s || 2s m_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 4f m, 2p m_l m_s | g(1-P) | 2p m, 2p m_l m_s \rangle \langle 2p m_l m_s || 2p m_l m_s \rangle \Big]. \quad (6.4)
\end{aligned}$$

В выражении (6.4) m принимает значения 0 и 1.

Подставляя в полученные выражения (6.1) и (6.4) значения матричных элементов из таблиц 6.1-6.4, получим для амплитуд перехода валентной оболочки следующие значения

$$\begin{aligned}
\langle 4f 0 | G | 2s \rangle &= 0.01465, \quad \langle 4f 0 | G | 2p 0 \rangle = 0.01738, \\
\langle 4f 1 | G | 2p 1 \rangle &= -0.007943. \quad (6.5)
\end{aligned}$$

6.2. Амплитуды перехода в 5d- и 6s- оболочки для $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$

Получим оценки амплитуд в вышележащие незаполненные 5d и 6s оболочки. В таблицах, данных ниже, приведем вычисленные значения всех необходимых матричных элементов, входящих в выражения для амплитуд перехода в 5d и 6s оболочки. В таблице 6.5 приведены вычисленные матричные элементы матрицы $(I + S)^{-1}$ и одночастичных операторов.

Таблица 6.5

Матричные элементы матрицы $(I + S)^{-1}$ и одночастичных операторов

a, b	5d0, 5d0	5d1, 5d1	6s, 6s	5d0, 2s	5d0, 2p0
$\langle a b \rangle$	1.22430	1.06655	1.67654	-0.23032	-0.21052
a, b	5d1, 2p1	6s, 2s	6s, 2p0	a, b, i	5d0, 2s, k
$\langle a b \rangle$	0.12917	-0.3146	-0.2711	$\langle a h_i b \rangle$	0.03249
a, b, i	5d0, 2s, e	5d0, 2s, b	5d0, 2p0, k	5d0, 2p0, e	5d0, 2p0, b

$\langle a h_i b\rangle$	0.05493	0.14260	0.09478	0.06209	0.10816
a, b, i	5d0, 5d0, b	5d1, 2p1, k	5d1, 2p1, e	5d1, 2p1, b	5d1, 5d1, b
$\langle a h_i b\rangle$	0.26902	– 0.03016	– 0.040743	– 0.06209	0.24401
a, b, i	6s, 2s, k	6s, 2s, e	6s, 2s, b	6s, 2p0, k	6s, 2p0, e
$\langle a h_i b\rangle$	0.021877	0.05353	0.14901	0.05693	0.06069
a, b, i	6s, 2p0, b	6s, 6s, b			
$\langle a h_i b\rangle$	0.09312	0.23697			

Аналогично равенству (6.3) согласно определению энергии Хартри-Фока и работе [86], в которой энергия $\varepsilon_{5dm}^{Yb^{3+}}$ вычисляется с одним удаленным из 4f – оболочки электроном и в среднем поле определяемым орбиталями трехвалентного иттербия, выполняется следующее соотношение

$$\varepsilon_{5dm}^{Yb^{2+}} = \varepsilon_{5dm}^{Yb^{3+}} + \langle 5dm, 4fm | g | 5dm, 4fm \rangle.$$

Первое слагаемое энергия Хартри-Фока трехвалентного иттербия, а второе слагаемое

$$\langle 5d1, 4f1 | g | 5d1, 4f1 \rangle \approx \langle 5d0, 4f0 | g | 5d0, 4f0 \rangle = 0.5578.$$

Энергии Хартри-Фока возьмем как $\varepsilon_{5d0}^{Yb^{3+}} = \varepsilon_{5d1}^{Yb^{3+}} = -1.06$,

$\varepsilon_{6s}^{Yb^{3+}} = -0.9631$ согласно работе [86].

В таблице 6.6 приведены вычисленные матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов. Следует отметить, что в силу большей пространственной протяженности 5d и 6s орбиталей по сравнению с 4f- орбиталями, отброшенные выше для 4f- оболочки, слагаемые вида $-\langle \xi | n_b / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_b| | \xi \rangle + \sum_{\dot{n}_b} \langle \xi \dot{n}_b | g(1-P) | \xi \dot{n}_b \rangle \langle \dot{n}_b | \dot{n}_b \rangle$ дают некоторую корректировку амплитуд перехода. Поэтому в таблице 6.6 даны матричные элементы прямого кулоновского и обменного взаимодействий орбиталей лиганда и центрального иона.

Таблица 6.6

Матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов,
где в матричном элементе $\langle ab|g|cd\rangle$ состояние $|a\rangle = |5d0\rangle$, $|a_1\rangle = |5d1\rangle$

$b\ c\ d$	5s,5d0,5s	5s,5s,5d0	5p0,5d0,5p0	5p0,5p0,5d0	5p1,5d0,5p1
$\langle ab g cd\rangle$	0.505909	0.037244	0.518630	0.091992	0.478181
$b\ c\ d$	5p1,5p1,5d0	5s, 2s, 5s	5s, 5s, 2s	5p0, 2s, 5p0	5p0, 5p0, 2s
$\langle ab g cd\rangle$	0.030774	0.054780	0.000886	0.059387	0.006226
$b\ c\ d$	5p1, 2s, 5p1	5p1,5p1, 2s	4f1, 2s, 4f1	4f1, 4f1, 2s	4f2, 2s, 4f2
$\langle ab g cd\rangle$	0.052089	0.000874	0.055619	0.000181	0.054820
$b\ c\ d$	4f2, 4f2, 2s	4f3, 2s, 4f3	4f3, 4f3, 2s	4f0, 2s, 4f0	4f0,4f0,2s
$\langle ab g cd\rangle$	0.000121	0.053751	0.000091	0.055943	0.000455
$b\ c\ d$	2s,5d0,2s	2s,2s,5d0	2p0,5d0,2p0	2p0,2p0,5d0	2p1,5d0,2p1
$\langle ab g cd\rangle$	0.265612	0.022611	0.27550	0.027057	0.255578
$b\ c\ d$	2p1,2p1,5d0	4d0, 2s, 4d0	4d1, 2s, 4d1	4d2, 2s, 4d2	2s, 2s, 2s
$\langle ab g cd\rangle$	0.003968	0.055605	0.055227	0.054307	0.126343
$b\ c\ d$	2p0, 2s, 2p0	2p0,2p0, 2s	2p1, 2s, 2p1	2p1, 2p1, 2s	5s, 2p0, 5s
$\langle ab g cd\rangle$	0.121650	0.033758	0.117251	0.0212991	0.0615689
$b\ c\ d$	5s, 5s, 2p0	5p0,2p0,5p0	5p0,5p0,2p0	5p1,2p0,5p1	5p1,5p1,2p0
$\langle ab g cd\rangle$	0.001961	0.07120	0.017462	0.0559579	– 0.003516
$b\ c\ d$	4f0, 2p0, 4f0	4f0,4f0,2p0	4f1,2p0,4f1	4f1,4f1,2p0	4f2,2p0,4f2
$\langle ab g cd\rangle$	0.064379	0.001038	0.063674	0.000513	0.0618619
$b\ c\ d$	4f2,4f2,2p0	4f3,2p0,4f3	2s, 2p0, 2s	2s, 2s, 2p0	2p0, 2p0, 2p0
$\langle ab g cd\rangle$	0.000012	0.059340	0.098531	0.017027	0.101307
$b\ c\ d$	2p1,2p0,2p1	2p1,2p1,2p0	$b\ c\ d$	5s, 2p1, 5s	5s, 5s, 2p1
$\langle ab g cd\rangle$	0.089981	0.003740	$\langle a_1b g cd\rangle$	– 0.0402233	– 0.000848
$b\ c\ d$	5p0,2p1,5p0	5p0,5p0,2p1	5p1,2p1,5p1	5p1,5p1,2p1	4f0,2p1,4f0
$\langle a_1b g cd\rangle$	– 0.041731	– 0.001214	– 0.039116	– 0.001784	– 0.040710

$b\ c\ d$	4f0,4f0,2p1	4f1,2p1,4f1	4f1,4f1,2p1	4f2,2p1,4f2	4f2,4f2,2p1
$\langle a b g cd\rangle$	- 0.000061	- 0.040651	- 0.000305	- 0.040421	- 0.000021
$b\ c\ d$	4f3,2p1,4f3	2s,2p1,2s	2s,2s,2p1	2p0,2p1,2p0	2p0,2p0,2p1
$\langle a b g cd\rangle$	- 0.039979	- 0.058032	- 0.005401	- 0.058051	- 0.003831
$b\ c\ d$	2p1,2p1,2p1	2s,5d1,2s	2s,2s,5d1	2p0,5d1,2p0	2p0,2p0,5d1
$\langle a b g cd\rangle$	- 0.058088	0.274005	0.004846	0.251622	0.0036681
$b\ c\ d$	2p1,5d1,2p1	2p1,2p1,5d1			
$\langle a b g cd\rangle$	0.237884	0.007147			

Интегралы $\langle 5d0, 4f3|g|4f3, 2p0\rangle \approx \langle 5d1, 4f3|g|4f3, 2p1\rangle \approx 0$. В таблице 6.7 даны матричные элементы, необходимые для вычисления амплитуд перехода в 6s- оболочку.

Таблица 6.7

Интегралы кулоновского взаимодействия электронов ($\times 10$ а.у.),

где в матричном элементе $\langle ab|g|cd\rangle$ состояние $|a\rangle = |6s\rangle$

$b\ c\ d$	2s, 2s, 2s	2p0,2s,2p0	2p0,2p0,2s	2p1,2s,2p1	2p1,2p1,2s
$\langle ab g cd\rangle$	1.32245	1.25283	0.297908	1.24019	0.263216
$b\ c\ d$	5s, 2s, 5s	5s, 5s, 2s	5p0,2s,5p0	5p0,5p0,2s	5p1,2s,5p1
$\langle ab g cd\rangle$	0.537475	-0.011704	0.567815	0.008515	0.521492
$b\ c\ d$	5p1,5p1,2s	4f0,2s, 4f0	4f0,4f0, 2s	4f1,2s, 4f1	4f1,4f1, 2s
$\langle ab g cd\rangle$	0.000801	0.540945	-0.000124	0.539311	-0.000190
$b\ c\ d$	4f2,2s,4f2	4f2,4f2, 2s	4f3,2s, 4f3	4f3,4f3, 2s	2s, 2p0, 2s
$\langle ab g cd\rangle$	0.535045	-0.000192	0.528915	-0.000145	0.860290
$b\ c\ d$	2s,2s,2p0	2p0,2p0,2p0	2p1,2p0,2p1	2p1,2p1,2p0	5s, 2p0, 5s
$\langle ab g cd\rangle$	0.123176	0.867183	0.805292	0.036049	0.616508
$b\ c\ d$	5s, 5s, 2p0	5p0,2p0,5p0	5p0,5p0,2p0	5p1,2p0,5p1	5p1,5p1,2p0
$\langle ab g cd\rangle$	-0.058841	0.650565	0.011904	0.602526	0.000742

$b\ c\ d$	4f0,2p0,4f0	4f0,4f0,2p0	4f1,2p0,4f1	4f1,4f1, 2p0	4f2,2p0, 4f2
$\langle ab g cd\rangle$	0.612441	0.002557	0.610775	-0.001447	0.606495
$b\ c\ d$	4f2,4f2,2p0	4f3,2p0,4f3	4f3,4f3, 2p0	5s, 6s, 5s	5s,5s,6s
$\langle ab g cd\rangle$	-0.001371	0.600387	-0.001206	3.48599	0.214539
$b\ c\ d$	2p1,6s,2p1	2p1,2p1,6s	5pm,6s,5pm	5pm,5pm,6s	4fm,6s,4fm
$\langle ab g cd\rangle$	2.29439	0.0604496	3.43508	0.090519	3.67124
$b\ c\ d$	4fm,4fm,6s	2s,6s,2s	2s,2s,6s	2p0,6s,2p0	2p0,2p0,6s
$\langle ab g cd\rangle$	0.017635	2.34199	0.211023	2.36851	2p0,2p0,6s

Приведем далее выражение для амплитуды перехода из 2s оболочки в вышележащие 5d0 и 6s орбитали, которые выше обозначены как $|\varphi\rangle$. Нижним для Yb^{3+} в октаэдрическом окружении является крамерсов дублет $|\Gamma_6\rangle$. Одна из волновых функций которого имеет вид

$$|\Gamma_6, +\rangle = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} |4f0, +\rangle + \frac{1}{2} |4f1, -\rangle + \left(\frac{5}{12}\right)^{1/2} |4f-3, -\rangle.$$

Запишем основное состояние в виде (4.13)

$$|\Gamma_6\rangle = \sum_k c_k |\xi_k\rangle$$

Тогда

$$\begin{aligned} 2\langle\varphi|G|2s\rangle &= \langle\varphi||2s\rangle \left[\varepsilon_{\varphi}^{\text{Yb}^{2+}} - \sum_k c_k^2 \langle\varphi\xi_k|g(1-P)|\varphi\xi_k\rangle (\langle\xi_k||\xi_k\rangle - 1) \right. \\ &\quad + \sum_{m_s} \langle\varphi, 5sm_s|g(1-P)|\varphi, 5sm_s\rangle (\langle 5sm_s||5sm_s\rangle - 1) \\ &\quad + \sum_{m_l, m_s} \langle\varphi, 5pm_l m_s|g(1-P)|\varphi, 5pm_l m_s\rangle (\langle 5pm_l m_s||5pm_l m_s\rangle - 1) \\ &\quad + \sum_{m_l, m_s} \langle\varphi, 4fm_l m_s|g(1-P)|\varphi, 4fm_l m_s\rangle (\langle 4fm_l m_s||4fm_l m_s\rangle - 1) + h_{\varphi} \\ &\quad \left. - \langle\varphi|\frac{8}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|}|\varphi\rangle + \sum_{m_s \neq +} \langle\varphi, 2sm_s|g(1-P)|\varphi, 2sm_s\rangle \langle 2sm_s||2sm_s\rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{m_l, m_s} \langle \varphi, 2pm_l m_s | g(1-P) | \varphi, 2pm_l m_s \rangle \langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle \\
& + \varepsilon_{2s}^{F^-} + \sum_{m_s} \langle 2s, 2sm_s | g(1-P) | 2s, 2sm_s \rangle (\langle 2sm_s || 2sm_s \rangle - 1) \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2s, 2pm_l m_s | g(1-P) | 2s, 2pm_l m_s \rangle (\langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle - 1) \\
& + h_{2s} - \langle 2s | \frac{21+1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | 2s \rangle + \sum_{m_s} \langle 2s, 5sm_s | g(1-P) | 2s, 5sm_s \rangle \langle 5sm_s || 5sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2s, 5pm_l m_s | g(1-P) | 2s, 5pm_l m_s \rangle \langle 5pm_l m_s || 5pm_l m_s \rangle \\
& - \sum_k c_k^2 \langle 2s, \xi_k | g(1-P) | 2s, \xi_k \rangle \langle \xi_k || \xi_k \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2s, 4fm_l m_s | g(1-P) | 2s, 4fm_l m_s \rangle \langle 4fm_l m_s || 4fm_l m_s \rangle \Big] \\
& + (\langle \varphi || \varphi \rangle + \langle 2s || 2s \rangle) \Big[\langle \varphi | h_k | 2s \rangle + h_{\varphi, 2s} \\
& - \langle \varphi | \frac{21+1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | 2s \rangle + \sum_{m_s} \langle \varphi, 5sm_s | g(1-P) | 2s, 5sm_s \rangle \langle 5sm_s || 5sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle \varphi, 5pm_l m_s | g(1-P) | 2s, 5pm_l m_s \rangle \langle 5pm_l m_s || 5pm_l m_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle \varphi, 4fm_l m_s | g(1-P) | 2s, 4fm_l m_s \rangle \langle 4fm_l m_s || 4fm_l m_s \rangle \\
& - \langle \varphi | \frac{8}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | 2s \rangle + \sum_{m_s} \langle \varphi, 2sm_s | g(1-P) | 2s, 2sm_s \rangle \langle 2sm_s || 2sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle \varphi, 2pm_l m_s | g(1-P) | 2s, 2pm_l m_s \rangle \langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle \Big]. \tag{6.6}
\end{aligned}$$

Приведем выражение для амплитуды перехода из 2p-оболочки лиганда в 5d-оболочку Yb^{3+} .

$$2 \langle 5dm | G | 2pm \rangle = \langle 5dm || 2pm \rangle$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\varepsilon_{5dm}^{\text{Yb}^{2+}} - \sum_k c_k^2 \langle 5dm \xi_k | g(1-P) | 5dm \xi_k \rangle (\langle \xi_k || \xi_k \rangle - 1) \right. \\
& + \sum_{m_s} \langle 5dm, 5sm_s | g(1-P) | 5dm, 5sm_s \rangle (\langle 5sm_s || 5sm_s \rangle - 1) \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 5dm, 5pm_l m_s | g(1-P) | 5dm, 5pm_l m_s \rangle (\langle 5pm_l m_s || 5pm_l m_s \rangle - 1) \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 5dm, 4fm_l m_s | g(1-P) | 5dm, 4fm_l m_s \rangle (\langle 4fm_l m_s || 4fm_l m_s \rangle - 1) + h_\varphi \\
& - \langle 5dm | \frac{8}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | 5dm \rangle + \sum_{m_s \neq +} \langle 5dm, 2sm_s | g(1-P) | 5dm, 2sm_s \rangle \langle 2sm_s || 2sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 5dm, 2pm_l m_s | g(1-P) | 5dm, 2pm_l m_s \rangle \langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle \\
& + \varepsilon_{2p}^{F^-} + \sum_{m_s} \langle 2pm, 2sm_s | g(1-P) | 2pm, 2sm_s \rangle (\langle 2sm_s || 2sm_s \rangle - 1) \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2pm, 2pm_l m_s | g(1-P) | 2pm, 2pm_l m_s \rangle (\langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle - 1) \\
& + h_{2p} - \langle 2pm | \frac{21+1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | 2pm \rangle + \sum_{m_s} \langle 2pm, 5sm_s | g(1-P) | 2pm, 5sm_s \rangle \langle 5sm_s || 5sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2pm, 5pm_l m_s | g(1-P) | 2pm, 5pm_l m_s \rangle \langle 5pm_l m_s || 5pm_l m_s \rangle \\
& - \sum_k c_k^2 \langle 2pm, \xi_k | g(1-P) | 2pm, \xi_k \rangle \langle \xi_k || \xi_k \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 2pm, 4fm_l m_s | g(1-P) | 2pm, 4fm_l m_s \rangle \langle 4fm_l m_s || 4fm_l m_s \rangle \Big] \\
& + (\langle 5dm || 5dm \rangle + \langle 2pm || 2pm \rangle) [\langle 5dm | h_k | 2pm \rangle + h_{5dm, 2pm} \\
& - \langle 5dm | \frac{21+1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | 2pm \rangle + \sum_{m_s} \langle 5dm, 5sm_s | g(1-P) | 2pm, 5sm_s \rangle \langle 5sm_s || 5sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 5dm, 5pm_l m_s | g(1-P) | 2pm, 5pm_l m_s \rangle \langle 5pm_l m_s || 5pm_l m_s \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 5dm, 4fm_l m_s | g(1-P) | 2pm, 4fm_l m_s \rangle \langle 4fm_l m_s || 4fm_l m_s \rangle \\
& - \langle 5dm | \frac{8}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | 2pm \rangle + \sum_{m_s} \langle 5dm, 2sm_s | g(1-P) | 2pm, 2sm_s \rangle \langle 2sm_s || 2sm_s \rangle \\
& + \sum_{m_l, m_s} \langle 5dm, 2pm_l m_s | g(1-P) | 2pm, 2pm_l m_s \rangle \langle 2pm_l m_s || 2pm_l m_s \rangle \Big]. \quad (6.7)
\end{aligned}$$

Для того, чтобы получить выражения для амплитуды перехода из 2p-оболочки лиганда в 6s-оболочку Yb^{3+} , достаточно в выражении (6.7) заменить орбиталь $|5dm\rangle$ на орбиталь $|6s\rangle$.

Подставляя в выражения (6.6) и (6.7) значения матричных элементов из таблиц 6.5-6.7, получим для амплитуд перехода электронов в незаполненные 5d и 6s оболочки следующие значения

$$\begin{aligned}
\langle 5d0 | G | 2s \rangle &= -0.2293, \quad \langle 5d0 | G | 2p0 \rangle = -0.1133, \quad \langle 5d1 | G | 2p1 \rangle = 0.06164. \\
\langle 6s | G | 2s \rangle &= -0.4642, \quad \langle 6s | G | 2p0 \rangle = -0.1293. \quad (6.8)
\end{aligned}$$

В заключении обсудим особенности нулевого приближения для вышележащих пустых оболочек, таких как 5d, 6s и т.п. Нулевое приближение основного состояния системы из N частиц практически всегда находится методом Хартри-Фока. Решения $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma) (p \leq N)$, являющиеся собственными функциями уравнений Хартри-Фока, соответствуют основной конфигурации системы. Для $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma) (p > N)$ не происходит компенсации в прямом и обменном членах уравнений Хартри-Фока. Поэтому на электрон в состоянии $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma) (p > N)$ действует потенциал, создаваемый не $N-1$ электронами, а всеми N электронами системы (см. например [87]). Таким образом, с одной стороны $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma) (p > N)$ не принадлежат системе из N частиц, а с другой вычисляются в среднем поле Хартри-Фока, образуемом $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma) (p \leq N)$, т.е. решениями для системы из N частиц. В связи с этим обычно говорится, что $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma) (p > N)$ не имеют физического смысла, а вместе с $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma) (p \leq N)$,

образуют полную систему функций, по которой можно проводить разложение. В то же время как отмечалось выше, и согласно работе [83], для виртуальных процессов перехода электрона в рамках теории возмущений, при вычислениях следует использовать орбитали основной конфигурации. Функции $\psi_p(\mathbf{r}, \sigma) (p > N)$ вычисляются в среднем поле основной конфигурации и, следовательно, должны быть хорошим нулевым приближением для вышележащих пустых орбиталей рассматриваемого иона в случае таких виртуальных переходов.

Приведенные выше рассуждения остаются справедливыми, и, когда орбитали свободных ионов из-за большой величины интегралов перекрывания не могут быть использованы в рамках теории возмущений. Как отмечалось в [50], тогда нулевое приближение должно находиться с учетом, по крайней мере, поля от ионов ближайшего окружения [47].

6.3. Вычисление амплитуд перехода в 5s- и 5p- оболочки $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$

Получим оценки амплитуд в заполненные в основном состоянии 5s и 5p оболочки. В таблицах, данных ниже, приведем вычисленные значения всех необходимых матричных элементов, входящих в выражения для амплитуд перехода в 5s и 5p оболочки. В таблице 6.8 приведены вычисленные матричные элементы матрицы $(I + S)^{-1}$ и одночастичных операторов.

Таблица 6.8.

Матричные элементы матрицы $(I + S)^{-1}$ и одночастичных операторов

a, b	5s, 2p0	5p0,2p0	5p1,2p1	a, b	5s,2p0
$\langle a b \rangle$	- 0.129379	0.121861	- 0.02930	$\langle a q b \rangle$	0.107093
a, b	5p0,2p0	5p1,2p1	a, b, i	5s,2p0,k	5s,2p0,e
$\langle a q b \rangle$	- 0.118897	0.032085	$\langle a h_i b \rangle$	-0.0066657	0.0609914
a, b, i	5s,2p0,b	5s,5s,b	5p0,2p0,k	5p0,2p0,e	5p0, 2p0, b

$\langle a h_i b\rangle$	0.0344602	0.240807	-0.125553	-0.058206	-0.054654
a, b, i	5p0, 5p0, b	5p1, 2p1, k	5p1, 2p1, e	5p1, 2p1, b	5p1, 5p1, b
$\langle a h_i b\rangle$	0.253662	-0.001860	0.0167479	0.0118725	0.233848

Энергии Хартри-Фока $\varepsilon_{5s}^{Yb^{3+}} = -3.20$, $\varepsilon_{5pm}^{Yb^{3+}} = -2.27$ согласно [40].

В таблицах 6.9, 6.10 даны матричные элементы кулоновского взаимодействия необходимые для вычисления амплитуд перехода электрона в заполненные в основном состоянии 5s и 5p оболочки.

Таблица 6.9

Интегралы кулоновского взаимодействия электронов (в а.е.). В матричном элементе $\langle ab|g|cd\rangle$ состояние $|\alpha\rangle = |5s\rangle$, $\langle \zeta b|g|cd\rangle$ состояние $|\zeta\rangle = |2p0\rangle$

$b\ c\ d$	2s, 2p0, 2s	2s, 2s, 2p0	2p0, 2p0, 2p0	2p1, 2p0, 2p1	5s, 2p0, 5s
$\langle ab g cd\rangle$	0.0339332	0.00247879	0.0355668	0.0323105	0.0572319
$b\ c\ d$	5p0, 2p0, 5p0	5p0, 5p0, 2p0	5p1, 2p0, 5p1	5p1, 5p1, 2p0	4f0, 2p0, 4f0
$\langle ab g cd\rangle$	0.0574324	0.0203064	0.0541699	0.0110537	0.0614190
$b\ c\ d$	4f0, 4f0, 2p0	4f1, 2p0, 4f1	4f2, 2p0, 4f2	4f3, 2p0, 4f3	5s, 5s, 5s
$\langle ab g cd\rangle$	0.00103640	0.0612495	0.0607854	0.060098	0.691463
$b\ c\ d$	5p0, 5s, 5p0	5p0, 5p0, 5s	5p1, 5s, 5p1	5p1, 5p1, 5s	5d0, 5s, 5d0
$\langle ab g cd\rangle$	0.652841	0.150267	0.652841	0.150267	0.505909
$b\ c\ d$	5d0, 5d0, 5s	2p0, 5s, 2p0	2p0, 2p0, 5s	2p1, 5s, 2p1	2s, 5s, 2s
$\langle ab g cd\rangle$	0.0372448	0.251182	0.00614791	0.234503	0.240769
$b\ c\ d$	5d0, 2p0, 5d0	5d0, 5d0, 2p0	$b\ c\ d$	5d0, 2p0, 5d0	5d0, 5d0, 2p0
$\langle ab g cd\rangle$	0.0480572	0.00957309	$\langle \zeta b g cd\rangle$	0.275605	0.0270593
$b\ c\ d$	2p0, 2p0, 2p0	2s, 2p0, 2s	2s, 2s, 2p0	2p1, 2p0, 2p1	2p1, 2p1, 2p0
$\langle \zeta b g cd\rangle$	0.812545	0.816127	0.162110	0.734330	0.0391072

$b\ c\ d$	$5p0, 2p0, 5p0$	$5p0, 5p0, 2p0$	$5p1, 2p0, 5p1$	$5p1, 5p1, 2p0$	$4f0, 2p0, 4f0$
$\langle \zeta b g cd \rangle$	0.265798	0.0106865	0.242832	0.00119066	0.254389
$b\ c\ d$	$4f1, 2p0, 4f1$	$4f2, 2p0, 4f2$	$4f3, 2p0, 4f3$		
$\langle \zeta_1 b g cd \rangle$	0.253470	0.251222	0.248108		

Таблица 6.10

Матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов,
где в матричном элементе $\langle ab | g | cd \rangle$ состояние $|a\rangle = |5p0\rangle$, $|a_1\rangle = |5p1\rangle$,
 $|a_2\rangle = |6p0\rangle$, $|a_3\rangle = |6p1\rangle$

$b\ c\ d$	$5s, 5p0, 5s$	$5s, 5s, 5p0$	$5p0, 5p0, 5p0$	$5p1, 5p0, 5p1$	$5p1, 5p1, 5p0$
$\langle ab g cd \rangle$	0.652841	0.150267	0.674671	0.593745	0.0404631
$b\ c\ d$	$2s, 5p0, 2s$	$2s, 2s, 5p0$	$2p0, 5p0, 2p0$	$2p0, 2p0, 5p0$	$2p1, 5p0, 2p1$
$\langle ab g cd \rangle$	0.254770	0.00197	0.265798	0.01068	0.245354
$b\ c\ d$	$2p1, 2p1, 5p0$	$5s, 2p0, 5s$	$5s, 5s, 2p0$	$5p0, 2p0, 5p0$	$5p1, 2p0, 5p1$
$\langle ab g cd \rangle$	0.000318	- 0.056012	- 0.009915	- 0.060208	- 0.052032
$b\ c\ d$	$5p1, 5p1, 2p0$	$4f0, 2p0, 4f0$	$4f0, 4f0, 2p0$	$4f1, 2p0, 4f1$	$4f1, 4f1, 2p0$
$\langle ab g cd \rangle$	- 0.002432	- 0.059493	- 0.001145	- 0.005907	- 0.000877
$b\ c\ d$	$4f2, 2p0, 4f2$	$4f2, 4f2, 2p0$	$4f3, 2p0, 4f3$	$4f3, 4f3, 2p0$	$2s, 2p0, 2s$
$\langle ab g cd \rangle$	- 0.057929	- 0.000471	- 0.056255	- 0.000142	- 0.052614
$b\ c\ d$	$2s, 2s, 2p0$	$2p0, 2p0, 2p0$	$2p1, 2p0, 2p1$	$2p1, 2p1, 2p0$	$6p0, 5p0, 6p0$
$\langle ab g cd \rangle$	- 0.003565	- 0.055076	- 0.049160	- 0.001194	0.7608
$b\ c\ d$	$5s, 5p1, 5s$	$5s, 5s, 5p1$	$5p0, 5p1, 5p0$	$5p0, 5p0, 5p1$	$5p1, 5p1, 5p1$
$\langle a_1 b g cd \rangle$	0.652841	0.150267	0.593745	0.040463	0.63421
$b\ c\ d$	$2s, 5p1, 2s$	$2s, 2s, 5p1$	$2p0, 5p1, 2p0$	$2p0, 2p0, 5p1$	$2p1, 5p1, 2p1$
$\langle a_1 b g cd \rangle$	0.233832	0.001970	0.242832	0.001191	0.228592
$b\ c\ d$	$2p1, 2p1, 5p1$	$5s, 2p1, 5s$	$5s, 5s, 2p1$	$5p0, 2p1, 5p0$	$5p0, 5p0, 2p1$
$\langle a_1 b g cd \rangle$	0.000549	0.016151	0.002754	0.015872	0.001460

$b\ c\ d$	5p1,2p1,5p1	4f0,2p1,4f0	4f0,4f0,2p1	4f1,2p1,4f1	4f1,4f1,2p1
$\langle a_1 b g c d \rangle$	0.0157797	0.016655	0.000092	0.016672	0.000209
$b\ c\ d$	4f2,2p1,4f2	4f2,4f2,2p1	4f3,2p1,4f3	4f3,4f3,2p1	2s, 2p1, 2s
$\langle a_1 b g c d \rangle$	0.016703	0.000263	0.016718	0.002265	0.011649
$b\ c\ d$	2s, 2s, 2p1	2p0,2p1,2p0	2p0,2p0,2p1	2p1,2p1,2p	
$\langle a_1 b g c d \rangle$	0.000876	0.011844	0.000925	0.011258	
$b\ c\ d$	5p0,6p0,5p0	5p0,5p0,6p0	2p0,6p0,2p0	2p0,2p0,6p0	
$\langle a_2 b g c d \rangle$	0.325802	0.0233976	0.2733976	0.0317564	
$b\ c\ d$	5p1,6p1,5p1	5p1,5p1,6p1	2p1,6p1,2p1	2p1,2p1,6p1	
$\langle a_3 b g c d \rangle$	0.315719	0.0204480	0.199489	0.009099	

Явные выражения для амплитуд перехода в 5s и 5p оболочки легко получить из их определения согласно (4.17) и сравнением с явными выражениями для амплитуд перехода в незаполненные оболочки. Поэтому приведем далее оценки, полученные для этих амплитуд. Вычисления для амплитуд перехода в 5s оболочку приводят к значениям [67]

$$G_{5ss}^{5d} = G_{5ss}^{6s} = 0, \quad G_{5s\sigma}^{5d} = -0.0638, \quad G_{5s\sigma}^{6s} = -0.0581. \quad (6.9)$$

Вычисления для амплитуд $G_{5ss}^{5d}, G_{5ss}^{6s}$ приводят к значениям $G_{5ss}^{5d} \approx G_{5ss}^{6s} \approx 0.003$, т.е. к величинам как минимум на порядок меньше остальных амплитуд перехода. В рассматриваемом приближении эти амплитуды можно положить равными нулю.

Рассмотрим далее процессы, связанные с 5p и 6p оболочками. Для этого необходимо вычислить G_{5pi}^{6p} и G_{6pi} амплитуды перехода. Как отмечалось в [50], 6p оболочку практически всегда используют в полуэмпирических расчетах. Однако для включения этих орбиталей в схему теории возмущений, возможно, недостаточно приближений, которые используются в [70,50] для амплитуд перехода. Перекрывание орбиталей 6p оболочки с орбиталями лиганда становится достаточно большим. Поэтому для амплитуд перехода G_{6pi} необходимо оценить члены, содержащие

матричные элементы пропорциональные третьей степени интегралов по области перекрывания металл-лиганд, отброшенные при выводе выражений для амплитуд в [70,50]. Для оценок по порядку величины и знака вкладов от бр оболочки с базисом настоящей работы и в обозначениях для спиновых плотностей, примем

$$\begin{aligned} q_{6ps} \approx -p_{6ps} \approx \gamma_{6ps} \approx -0.30, \quad q_{6p\sigma} \approx -p_{6p\sigma} \approx \gamma_{6p\sigma} \approx -0.16, \\ q_{6p\pi} \approx -p_{6p\pi} \approx \gamma_{6p\pi} \approx 0.16, \end{aligned} \quad (6.10)$$

т.е. величины порядка интегралов перекрывания. В силу сделанных приближений (6.10), возьмем диагональный матричный элемент $\langle 6p0 || 6p0 \rangle \approx \langle 6p1 || 6p1 \rangle \approx 1.5$, т.е. примерно равным $\langle 6s || 6s \rangle$. Используя значения, определяемые равенствами (6.10), и, проводя вычисления, аналогичные вычислениям для амплитуд G_{5si}^{5d} , для амплитуды перехода G_{5pi}^{6p} , получим

$$G_{5ps}^{6p} \approx 0, \quad G_{5p\sigma}^{6p} \approx 0.06623, \quad G_{5p\pi}^{6p} \approx -0.026487. \quad (6.11)$$

6.4. Параметры ковалентности

для примесных центров Yb^{3+} : CsCaF_3 , Cs_2NaYF_6

Согласно определению (3.16), параметр ковалентности $\bar{\gamma}_{\xi\xi} = -G_{\xi\xi} / |\Delta_{\xi\xi}|$, где $|\Delta_{\xi\xi}|$ разность энергий основной и возбужденной конфигураций, т.е. энергия перехода. В работах [24, 26] энергии перехода оценивались, следуя работам [88, 89]. Этот подход в оценках энергии перехода использовался и в работах [50, 67]. Согласно этим оценкам энергия перехода электрона из 2p-оболочки F^- в 4f-оболочку Yb^{3+} для центров Yb^{3+} : CsCaF_3 равна $|\Delta_{4f,2p}| \approx 0.27$ а.е., а $|\Delta_{4f,2s}| \approx 1.09$ а.е. Отсюда получаем

$$\bar{\gamma}_{4fs}^{(1)} = -0.0134, \quad \bar{\gamma}_{4f\sigma}^{(1)} = -0.0653, \quad \bar{\gamma}_{4f\pi}^{(1)} = 0.0298. \quad (6.12)$$

Рассмотрим далее примесные центры $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$. Для примесного центра $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ зарядовые дефекты m_e, m_b в основной конфигурации равны нулю. Таким образом, для $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ в первых квадратных скобках (4.10) будет отсутствовать слагаемое $\langle 2s|h_e|2s\rangle = \langle 2s|1/|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e||2s\rangle$ в выражении для амплитуды перехода $\langle 4f0|G|2s\rangle$, слагаемое $\langle 2p0|h_e|2p0\rangle = \langle 2p0|1/|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e||2p0\rangle$ для амплитуды перехода $\langle 4f0|G|2p0\rangle$ и слагаемое $\langle 2p1|h_e|2p1\rangle = \langle 2p1|1/|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e||2p1\rangle$ для амплитуды перехода электрона $\langle 4f1|G|2p1\rangle$. Аналогично, во вторых квадратных скобках будут отсутствовать недиагональные матричные элементы этого взаимодействия. В то же время в возбужденной конфигурации в результате перехода электрона возникает взаимодействие электрон-дырка, см., например, [90]. Обозначим это взаимодействие как h_{eh} . В силу симметричной ортогонализации это взаимодействие должно войти в выражение в первых квадратных скобках (4.10), т.е. в общее выражение с весом $\langle \xi||\zeta\rangle$, а также в выражение во вторых квадратных скобках (4.10) в виде недиагонального матричного элемента. Следует отметить, что значения $\langle a|h_e|b\rangle$ являются точными в рамках выбранного базиса, так как возникают в результате представления заряда Z ядра иона в виде $Z = q + n + m$, где q заряд иона, n число электронов иона. В [90] отмечается также, что величина матричного элемента от оператора h_{eh} достаточно чувствительна к реальному распределению электронной и дырочной плотности заряда. Для того, чтобы это учесть, примем во внимание, что при учете кристаллического поля электрон переходит на центральный ион при условии, что тот находится в состоянии $|\Gamma_6\rangle$. Тогда диагональный и недиагональный матричные элементы от оператора h_{eh} могут быть записаны как

$$\langle \zeta|h_{eh}|\zeta\rangle \equiv -\sum_k c_k^2 \langle \xi_k \zeta|g|\xi_k \zeta\rangle, \quad \langle \xi|h_{eh}|\zeta\rangle \equiv -\sum_k c_k^2 \langle \xi_k \xi|g|\xi_k \zeta\rangle. \quad (6.13)$$

Сравним слагаемые $\langle a|h_e|b\rangle$, которые следует исключить из (4.10) и матричные элементы (6.13), которые следует включить в (4.10). Используя определение состояния $|\Gamma_6\rangle$ и значения матричных элементов, данных в таблицах, получим

$$\begin{aligned}\langle 2s|\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e|}|2s\rangle &= 0.24051, & \sum_k c_k^2 \langle \xi_k, 2s|g|\xi_k, 2s\rangle &= 0.24053, \\ \langle 4f0|\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e|}|2s\rangle &= -0.00372, & \sum_k c_k^2 \langle \xi_k, 4f0|g|\xi_k, 2s\rangle &= -0.00373, \\ \langle 2p0|\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e|}|2p0\rangle &= 0.25166, & \sum_k c_k^2 \langle \xi_k, 2p0|g|\xi_k, 2p0\rangle &= 0.25154, \\ \langle 4f0|\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e|}|2p0\rangle &= -0.00638, & \sum_k c_k^2 \langle \xi_k, 4f0|g|\xi_k, 2p0\rangle &= -0.00645, \\ \langle 2p1|\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e|}|2p1\rangle &= 0.23418, & \sum_k c_k^2 \langle \xi_k, 2p1|g|\xi_k, 2p1\rangle &= 0.23423, \\ \langle 4f1|\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e|}|2p1\rangle &= 0.00357, & \sum_k c_k^2 \langle \xi_k, 4f1|g|\xi_k, 2p1\rangle &= 0.00352.\end{aligned}$$

Таким образом, суммарные значения во вторых квадратных скобках в выражениях (6.1) и (6.4) для $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ и для $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ фактически совпадают, а в первых квадратных скобках отличаются только суммами матричных элементов $h_{4f} + h_{2s}$ и $h_{4f} + h_{2p}$, которые с достаточной точностью можно оценить как сумму энергий Маделунга. Значения энергий Маделунга для CsCaF_3 известны и приведены выше. Вычислим значения энергий Маделунга для Cs_2NaYF_6 . Как показано в работе [76], энергию Маделунга можно вычислить по формуле

$$E_j(s, \alpha) = -\frac{4\pi}{v_c} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{8\alpha}\right) + 2q_j \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6.14)$$

Выражение (6.14) является энергией s – орбитали, состоящей из одной экспоненты с показателем экспоненты α . В случае достаточно

локализованной s – орбитали, т.е. уже, например, для $\alpha \geq 5$ выражение (6.14) дает точное значение энергии Маделунга, определенное как энергия взаимодействия электрона помещенного в узел решетки с бесконечной кристаллической решеткой в ионном приближении. Здесь v_c – объем элементарной ячейки, $\mathbf{g}$ – вектор обратной решетки, $G_j(\mathbf{g})$ – структурный фактор для иона находящегося в узле $\mathbf{r}_j$ элементарной ячейки, q_j – заряд иона, в не допированном кристалле, находящемся в узле $\mathbf{r}_j$. Структурный фактор, для узла в котором находится ион Y^{3+} , имеет следующий вид

$$G_{\text{Y}^{3+}}(\mathbf{g}) = \left[3 + (-1)^{n_x+n_y} \right] \left[1 + (-1)^{n_x+n_y+n_z} \right] - (-1)^{\frac{n_x+n_y}{2}} \left[1 + (-1)^{n_x} \right] \times \left[1 + (-1)^{n_y} \right] \left[1 + (-1)^{n_z} \right] - (-1)^{\frac{n_z}{2}} \left[1 + (-1)^{n_z} \right] \left[1 - (-1)^{n_x} \right] \left[1 - (-1)^{n_y} \right]. \quad (6.15)$$

Структурный фактор, для узла в котором находится ион F^-

$$G_{\text{F}^-}(\mathbf{g}) = 2(-1)^{\frac{n_x+n_y}{2}} \left[1 + (-1)^{n_x+n_y} \right] \left[1 + (-1)^{n_z} \right] - \left[1 + (-1)^{n_x} \right] \left[1 + (-1)^{n_y} \right] \times \left[1 + (-1)^{n_z} \right] - (-1)^{\frac{n_x+n_z+n_y}{2}} \left[1 + (-1)^{n_z} \right] \left[1 + (-1)^{n_x+n_y} \right] \left[1 - (-1)^{n_y} \right]. \quad (6.16)$$

Проведя вычисления по формуле (6.14), для энергий Маделунга $E_{\text{M}}^{\text{Yb}^{3+}}$ и $E_{\text{M}}^{\text{F}^-}$ получим значения $E_{\text{M}}^{\text{Yb}^{3+}} = 0.9255 \text{ a.u.}$, $E_{\text{M}}^{\text{F}^-} = -0.3765 \text{ a.u.}$ Учитывая найденные соотношения между матричными элементами оператора h_e и матричными элементами от операторов h_{eh} , суммарную величину во вторых квадратных скобках в выражениях (6.1) и (6.4) для Yb^{3+} : Cs_2NaYF_6 возьмем как для Yb^{3+} : CsCaF_3 . Заменяя в тех же выражениях сумму энергий Маделунга $h_{4f} + h_{2s}$ и $h_{4f} + h_{2p}$ для Yb^{3+} : CsCaF_3 на сумму энергий, вычисленную по формулам (6.15), (6.16), получим следующие значения для амплитуд перехода в примесном центре Yb^{3+} : Cs_2NaYF_6

$$\langle 4f0|G|2s \rangle = 0.0156, \quad \langle 4f0|G|2p0 \rangle = 0.0187,$$

$$\langle 4f1|G|2p1\rangle = -0.00881. \quad (6.17)$$

Видно, что полученные значения (6.17) незначительно отличаются от значений (6.5) для $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$.

Найдем далее энергию перехода в примесном центре $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$. Экспериментально величина этой энергии определяется так называемыми полосами переноса заряда, например, [91, 92]. Было установлено, что величина этой энергии коррелирует с энергиями ионизации ионов [61, 62], что соответствует определению нулевого гамильтониана (3.11). Поэтому, как и для $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$, для $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$, используем выражения, предложенные для оценки энергии перехода в работах [88, 89]. Согласно этим работам, для изовалентного замещения энергию перехода можно оценить по формуле

$$\left| \Delta_{4f,2p} \right| = -I_{\text{Yb}^{2+}} + I_{\text{F}^-} + E_M^{\text{Yb}^{3+}} - E_M^{\text{F}^-} + E_{eh}, \quad (6.18)$$

где $I_{\text{Yb}^{2+}} = 0.90 \text{ a.u.}$ – энергия ионизации двухвалентного иттербия [93], $I_{\text{F}^-} = 0.133 \text{ a.u.}$ – энергия ионизации иона фтора [93], $E_M^{\text{Yb}^{3+}} \approx 0.925 \text{ a.u.}$, $E_M^{\text{F}^-} \approx -0.376 \text{ a.u.}$, $E_{eh} \approx -0.251 \text{ a.u.}$ – энергия взаимодействия электрон дырка. В итоге $\left| \Delta_{4f,2p} \right| \approx 0.283 \text{ a.u.}$. Подставляя эти значения в определение параметров ковалентности для примесного центра $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$, получим

$$\bar{\gamma}_{4fs}^{(2)} = -0.0141, \quad \bar{\gamma}_{4f\sigma}^{(2)} = -0.0661, \quad \bar{\gamma}_{4f\pi}^{(2)} = 0.0311. \quad (6.19)$$

Сравнение (6.19) с (6.12) показывает, что небольшие отличия в их значениях лежат в пределах приближений, сделанных в начале вычислений. Поэтому для параметров ковалентности валентной оболочки примесных центров $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$, будут использоваться значения данные в работе [67], т.е.

$$\bar{\gamma}_{4fs} = -0.0134, \quad \bar{\gamma}_{4f\sigma} = -0.0653, \quad \bar{\gamma}_{4f\pi} = 0.0298. \quad (6.20)$$

Аналогичные оценки амплитуд перехода в незаполненные и заполненные оболочки для $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ показывают изменения в

процентном отношении того же порядка, что и для амплитуд в валентную оболочку. Поэтому для параметров ковалентности, не заполненных оболочек и амплитуд перехода для заполненных оболочек, примем значения, полученные для примесного центра $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$.

Согласно работе [26], энергии $|\Delta_{5d,2s}| \approx 1.503 \text{ а.у.}$, $|\Delta_{5d,2p}| \approx 0.683 \text{ а.у.}$. Энергия $|\Delta_{6s,5d}| \approx 0.097 \text{ а.у.}$ для настоящих вычислений взята из работы [86]. Отсюда энергии $|\Delta_{6s,2s}| \approx 1.60 \text{ а.у.}$, $|\Delta_{6s,2p}| \approx 0.78 \text{ а.у.}$ и для параметров ковалентности в 5d и 6s оболочки получим

$$\begin{aligned}\bar{\gamma}_{5ds} &= 0.152, & \bar{\gamma}_{5d\sigma} &= 0.167, & \bar{\gamma}_{5d\pi} &= -0.0906. \\ \bar{\gamma}_{6ss} &= 0.290, & \bar{\gamma}_{6s\sigma} &= 0.165.\end{aligned}\quad (6.21)$$

6.5. Сравнение с экспериментом

для примесных центров $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3, \text{Cs}_2\text{NaYF}_6$

При интерпретации экспериментальных данных примесных центров используется формализм спинового гамильтониана. В случае кубических примесных центров, в которых примесным ионом является ион Yb^{3+} , гамильтониан лигандного сверхтонкого взаимодействия запишется следующим образом

$$H_{LS} = T_{\square} \tilde{S}_z I_z + T_{\perp} (\tilde{S}_x I_x + \tilde{S}_y I_y). \quad (6.22)$$

Переход от операторов V_i в представлении вторичного квантования к спиновому гамильтониану проводится стандартным образом [22,25].

Нижним для Yb^{3+} в октаэдрическом окружении будет крамерсов дублет $|\Gamma_6\rangle$

$$|\Gamma_6, +\rangle = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} |4f0, +\rangle + \frac{1}{2} |4f1, -\rangle + \left(\frac{5}{12}\right)^{1/2} |4f-3, -\rangle. \quad (6.23)$$

Вклад от эффектов не ортогональности и ковалентности 4f-оболочки будет определяться формулами [50]

$$T_{\square}^{(1)} = \frac{1}{3} f_{4fs}^{(1)} a_s + \left(\frac{2}{3} f_{4f\sigma}^{(1)} + \frac{3}{2} f_{4f\pi}^{(1)} - \sqrt{\frac{3}{2}} f_{4f\sigma\pi}^{(1)} \right) a_p, \quad (6.24a)$$

$$T_{\perp}^{(1)} = -\frac{1}{3} f_{4fs}^{(1)} a_s + \left(\frac{1}{3} f_{4f\sigma}^{(1)} + \frac{3}{4} f_{4f\pi}^{(1)} - \frac{13}{6} \sqrt{\frac{3}{2}} f_{4f\sigma\pi}^{(1)} \right) a_p. \quad (6.24b)$$

Вклад от оператора V_2 , учитывающий процессы виртуального возбуждения электронов из 4f-оболочки в вышележащие оболочки электронно-дырочным взаимодействием, будет определяться формулами [50]

$$T_{\square}^{(2)} = \frac{2}{3} f_{ds}^{(2)} a_s + \left(\frac{4}{3} f_{d\sigma}^{(2)} + 3 f_{d\pi}^{(2)} \right) a_p - \sqrt{\frac{3}{2}} f_{d\sigma\pi}^{(2)} a_p, \quad (6.25a)$$

$$T_{\perp}^{(2)} = -\frac{2}{3} f_{ds}^{(2)} a_s + \left(\frac{2}{3} f_{d\sigma}^{(2)} + \frac{3}{2} f_{d\pi}^{(2)} \right) a_p - \frac{13}{6} \sqrt{\frac{3}{2}} f_{d\sigma\pi}^{(2)} a_p. \quad (6.25b)$$

Вклад от оператора V_3 , учитывающий процессы перехода электрона с лиганда в не заполненные оболочки центрального иона, будет определяться формулами [25, 50]

$$T_{\square}^{(3)} = -\frac{1}{3} (9G_1 - 44G_3 - 5G_5) \left(\frac{f_{dss}^{(3)}}{|\Delta_{5d,2s}|} a_s + \frac{f_{d\sigma\sigma}^{(3)}}{|\Delta_{5d,2p}|} a_p \right) - 10(2G_1 - 11G_3 - 23G_5) \frac{f_{d\pi\pi}^{(3)}}{|\Delta_{5d,2p}|} a_p + 2\sqrt{3} (2G_1 + 7G_3 + 10G_5) \frac{f_{d\sigma\pi}^{(3)}}{|\Delta_{5d,2p}|} a_p. \quad (6.26a)$$

$$T_{\perp}^{(3)} = \frac{2}{3} (9G_1 + 16G_3 + 100G_5) \left(\frac{f_{dss}^{(3)}}{|\Delta_{5d,2s}|} a_s - \frac{f_{d\sigma\sigma}^{(3)}}{|\Delta_{5d,2p}|} a_p \right) - (12G_1 + 3G_3 + 75G_5) \frac{f_{d\pi\pi}^{(3)}}{|\Delta_{5d,2p}|} a_p + \sqrt{\frac{1}{3}} (99G_1 + 31G_3 - 1070G_5) \frac{f_{d\sigma\pi}^{(3)}}{|\Delta_{5d,2p}|} a_p. \quad (6.26b)$$

Вклад от оператора V_4 , учитывающий процессы перехода электрона из $2s$ – оболочки в $2p$ – оболочку в возбужденной конфигурации электронно-дырочным взаимодействием, будет определяться формулами [50]

$$T_{\square}^{(4)} = \frac{2}{3} f_{f\sigma s}^{(4)} a_s, \quad T_{\perp}^{(4)} = -\frac{2}{3} f_{f\sigma s}^{(4)} a_s. \quad (6.27)$$

Вклад от процессов поляризации остова на центральном ионе, описываемый оператором V_5 , будет определяться следующими формулами [67]. Для компонент тензора ЛСТВ $T_{\parallel}^{(5)}(5d, 5s)$ и $T_{\perp}^{(5)}(5d, 5s)$ от процессов перехода электрона из $5s$ в $5d$ оболочку получим

$$T_{\parallel}^{(5)}(5d, 5s) = \frac{R^{(3)}(4f, 5d; 5s, 4f)}{63\sqrt{5}} \left[16f_{5d,5s}^{(5)}(s) a_s + \left(32f_{5d,5s}^{(5)}(\sigma) - 6\sqrt{3}f_{5d,5s}^{(5)}(\sigma\pi) \right) a_p \right], \quad (6.28)$$

$$T_{\perp}^{(5)}(5d, 5s) = \frac{R^{(3)}(4f, 5d; 5s, 4f)}{63\sqrt{5}} \left[-8f_{5d,5s}^{(5)}(s) a_s + \left(8f_{5d,5s}^{(5)}(\sigma) - 3\sqrt{3}f_{5d,5s}^{(5)}(\sigma\pi) \right) a_p \right]. \quad (6.29)$$

Для компонент тензора ЛСТВ $T_{\parallel}^{(5)}(6s, 5s)$ и $T_{\perp}^{(5)}(6s, 5s)$ от процессов перехода электрона из $5s$ в $6s$ оболочку получим

$$T_{\parallel}^{(5)}(6s, 5s) = -\frac{2R^{(3)}(4f, 6s; 5s, 4f)}{21} \left(f_{6s,5s}^{(5)}(s) a_s + 2f_{6s,5s}^{(5)}(\sigma) a_p \right), \quad (6.30)$$

$$T_{\perp}^{(5)}(6s, 5s) = -\frac{2R^{(3)}(4f, 6s; 5s, 4f)}{21} \left(f_{6s,5s}^{(5)}(s) a_s - f_{6s,5s}^{(5)}(\sigma) a_p \right). \quad (6.31)$$

Для компонент тензора ЛСТВ $T_{\parallel}^{(5)}(6p, 5p)$ и $T_{\perp}^{(5)}(6p, 5p)$ от процессов перехода электрона из $5p$ в $6p$ оболочку получим

$$T_{\parallel}^{(5)}(6p, 5p) = \left(\frac{6R^{(2)}}{175} - \frac{8R^{(4)}}{3 \times 189} \right) \left(f_{6p,5p}^{(5)}(s) a_s + 2f_{6p,5p}^{(5)}(\sigma) a_p \right)$$

$$+\left(\frac{36R^{(2)}}{175}+\frac{64R^{(4)}}{3\times 189}\right)f_{6p,5p}^{(5)}(\pi)a_p-\left(\frac{9R^{(2)}}{175}+\frac{3R^{(4)}}{189}\right)f_{6p,5p}^{(5)}(\sigma\pi)a_p, \quad (6.32)$$

$$T_{\perp}^{(5)}(6p,5p)=\left(\frac{18R^{(2)}}{175}+\frac{32R^{(4)}}{3\times 189}\right)\left(-f_{6p,5p}^{(5)}(s)a_s+f_{6p,5p}^{(5)}(\sigma)a_p\right) \\ +\left(\frac{15R^{(2)}}{175}-\frac{13R^{(4)}}{3\times 189}\right)f_{6p,5p}^{(5)}(\pi)a_p-\frac{1}{2}\left(\frac{159R^{(2)}}{175}+\frac{87R^{(4)}}{189}\right)f_{6p,5p}^{(5)}(\sigma\pi)a_p, \quad (6.33)$$

где $R^{(2)}=R^{(2)}(4f,6p;5p,4f)$, $R^{(4)}=R^{(4)}(4f,6p;5p,4f)$.

Величины a_s и a_p определяются следующим образом

$$a_s=\frac{16\pi}{3}\beta\gamma_n\hbar|\Psi_{2s}(0)|^2, \quad a_p=\frac{4}{5}\beta\gamma_n\hbar\langle r^{-3}\rangle_{2p}. \quad (6.34)$$

Используя волновые функции выбранного базиса для (6.34), получим

$$a_s=45\times 10^3 \text{ MHz}, \quad a_p=1.29\times 10^3 \text{ MHz}.$$

Согласно оценкам работы [26], величина $h_{eh}^{\sigma}=0.035$, а величина $h_{eh}^{\pi}=0.033$. Вычисленное значение матричного элемента $\langle 2p0|h_{eh}|2s\rangle=h_{eh}^{(l)}=-0.036$. Согласно работе [93], параметр Рака $G_1=271\text{cm}^{-1}$, $G_3=25\text{cm}^{-1}$, $G_5=4\text{cm}^{-1}$. Используя вычисленное значение $R^{(3)}(4f,5d;5s,4f)=0.061$ (см. также [94]) для процессов с участием 5d, 5s оболочек, получим

$$A_s^{(5)}(5d,5s)=0.59 \text{ MHz}, \quad A_p^{(5)}(5d,5s)=1.81 \text{ MHz}. \quad (6.35)$$

Вычисленное значение $\langle 4fm,6s|g|5s,4fm\rangle=-0.00482$ (см. также [94]) и для процессов с участием 6s, 5s оболочек получим

$$A_s^{(5)}(6s,5s)=2.76 \text{ MHz}, \quad A_p^{(5)}(6s,5s)=0.16 \text{ MHz}. \quad (6.36)$$

Значения $R^{(2)}(4f,6p;5p,4f)=-0.0318$, $R^{(4)}(4f,6p;5p,4f)=-0.0272$ (см. также [94]) и для процессов с участием 6p, 5p оболочек получим

$$A_s^{(5)}(6p,5p)=1.83 \text{ MHz}, \quad A_p^{(5)}(6p,5p)=-1.35 \text{ MHz}. \quad (6.37)$$

В экспериментальных работах обычно приводится изотропная часть тензора ЛСТВ $A_s = (T_{\parallel} + 2T_{\perp})/3$ и анизотропная $A_p = (T_{\parallel} - T_{\perp})/3$.

В таблице 6.11 даны вклады от всех рассмотренных процессов, а также экспериментальные данные.

Таблица 6.11

Теоретические значения параметров A_s и A_p ЛСТВ (в МГц) первой координационной сферы F – для Yb^{3+} в CsCaF_3 и Cs_2NaYF_6 .

(Экспериментальные данные взяты из работы [50])

Кристалл		A_d	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	Сумма	Экспер.
CsCaF_3	A_s	0	9.88	4.34	0.68	0	5.18	20.08	20.577
Cs_2NaYF_6						0.9		20.98	22.111
CsCaF_3	A_p	-9.0	2.89	1.38	-0.95	0	0.62	-5.06	-5.963
Cs_2NaYF_6						-0.8		-5.86	-6.208

Как видно из таблицы 6.11, найденное соотношение между матричными элементами оператора (6.2) и матричными элементами (6.13) оператора электронно-дырочного взаимодействия позволяет объяснить практически совпадающие значения изотропной компоненты тензора ЛСТВ, хотя ион Yb^{3+} внедряется в разные кристаллы и в одном случае замещение изовалентное, а в другом случае нет. Для сравнения в таблице 6.12 приведены экспериментальные данные по примесным центрам Yb^{3+} в других перовскитах.

Таблица 6.12

Экспериментальные данные параметров ЛСТВ A_s (в МГц) первой координационной сферы F – для Yb^{3+} в KMgF_3 [25] и KZnF_3 [35]

Кристалл	A_s	$R(\text{Å})$
----------	-------	---------------

KMgF ₃	23.279	1.987
KZnF ₃ .	23.065	2.020

Видно, что исходя из пропорциональности параметров ковалентности интегралам перекрывания, экспериментальные данные для других перовскитов легко объяснить небольшими сдвигами в сторону уменьшения расстояния между центральным ионом и лигандом.

Рассмотрим далее анизотропную часть ЛСТВ. Для Cs₂NaYF₆ вычисленная анизотропная часть ЛСТВ, которую обозначим как A_{p1} , согласуется с экспериментом. Для CsCaF₃ вычисленная анизотропная часть (обозначим как A_{p2}) согласуется несколько хуже. Экспериментальное значение $\Delta A_p = A_{p2} - A_{p1} = 0.245 \text{ MHz}$. Вычисленное в работе [67] значение $\Delta A_p = 0.8 \text{ MHz}$. Однако, в отличие от изотропной части A_s в анизотропную часть A_p входит прямое диполь-дипольное взаимодействие A_d примесного иона с ядром лиганда. Уменьшение расстояния между ионом Yb³⁺ и лигандом в CsCaF₃ по сравнению с расстоянием в Cs₂NaYF₆ на величину $\Delta R = 0.04 \text{ \AA}$ приводит к значению $\Delta A_p = 0.244 \text{ MHz}$, совпадающему с экспериментом. О том, что сдвиги порядка $\Delta R = 0.02 - 0.04 \text{ \AA}$ возможны, говорят данные по ЛСТВ для второй координационной сфере [50], а так же то, что в Cs₂NaYF₆ замещение изовалентное, а в CsCaF₃ двухвалентный ион замещается трехвалентным ионом.

Как показывают вычисления, параметры ковалентности γ и матричные элементы p и q имеют величину порядка интегралов перекрывания и пропорциональны им (по крайней мере, в рамках теории возмущений). Изменение интегралов перекрывания s при сдвиге $\Delta R = 0.04 \text{ \AA}$ для 4f-оболочки, составляет величину порядка $\Delta s \approx 0.0003$, а для 5d-оболочки $\Delta s \approx 0.002$. Изменения параметров ковалентности для 4f оболочки при

переходе от работы [50] к работе [67] составляет $\Delta\gamma_{4fi} \approx 0.002$, а для 5d оболочки $\Delta\gamma_{5di} \approx 0.02$ и величина вклада в каждом из рассмотренных выше процессов изменяется в среднем на 0.5MHz. Более того, например, вклад в A_s от 4f-оболочки не увеличивается, а уменьшается. Поэтому изменения порядка $\Delta R = 0.02 - 0.04 \text{ \AA}$ фактически не приведут к изменениям вкладов от эффектов ковалентности и перекрывания.

6.6. Расчет локальных полей на ядрах ^{17}O в монокристаллах LaMnO_3

В работе [95] методом ЯМР были исследованы локальные магнитные поля на ядрах ^{17}O в кристалла LaMnO_3 и их отличия от тех, которые можно было бы ожидать при чисто диполь-дипольном взаимодействии. Для этой цели монокристаллы LaMnO_3 были предварительно обогащены изотопами ^{17}O . Повышенный интерес к этим исследованиям вызван тем, что основное состояние иона марганца в октаэдрическом окружении из ионов кислорода орбитально вырождено. Между орбитально вырожденными состояниями ионов Mn^{3+} в LaMnO_3 имеется сильное взаимодействие через акустические колебания решетки (или иными словами взаимодействие через упругое поле) и электростатическое мультиполь-мультипольное взаимодействие. Имеется также сильное суперобменное взаимодействие через мостиковые ионы кислорода. Кроме того, в каждом фрагменте MnO_6 , из-за сильного электронно-колебательного взаимодействия и энгармонизма, возможен так называемый локальный (здесь имеется ввиду статический) эффект Яна-Теллера. В результате уже в парафразе LaMnO_3 , когда обменное взаимодействие уже значительно подавлен, реализуется определенная кооперативно упорядоченная структура, механизм формирования которой в центре внимания современных исследований различными методами.

Из экспериментальных данных по ЯМР на ядрах ^{17}O , с нашим участием, была определены волновые функции марганца в обеих позициях элементарной ячейки кристалла. Так как эти позиции получаются одна из

другой поворотом вокруг оси c - кристалла и трансляциями вдоль этой оси, ниже мы концентрируем внимание лишь на одной из них, а именно на (Mn_1) . В схеме сильного кристаллического поля основной конфигурацией Mn^{3+} является $t_{2g}^3 e$. Орбитальное вырождение связано лишь с состояниями e -электрона. В общем случае это суперпозиция состояний $|\theta\rangle = |3z^2 - r^2\rangle$ и $|\varepsilon\rangle = |x^2 - y^2\rangle$. Здесь используется локальная система координат с осью z , лежащей в плоскости ab . Как и при описании локального эффекта Яна-Теллера, она направлена вдоль наиболее длинному расстоянию $\text{Mn}_1 - \text{O}_2$. Так как в нашем методе расчета учитываются все атомы элементарной ячейки, в [96] оси координат выбраны согласно работе [97] и все вычисления проводились в кристаллографической системе координат. Основным механизм формирования недипольного поля связан с процессами виртуального перехода электрона от ионов кислорода в валентную оболочку ионов Mn^{3+} . В представлении вторичного квантования этому (ковалентному) механизму соответствует оператор

$$V_1 = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \left[\frac{1}{4} \langle \xi | q | \zeta \rangle \langle \theta | q | \xi' \rangle - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{\xi \zeta} \langle \theta | | \xi' \rangle - \frac{1}{2} \langle \xi | | \zeta \rangle \bar{\gamma}_{\theta \xi'} + \bar{\gamma}_{\xi \zeta} \bar{\gamma}_{\theta \xi'} \right] \langle \zeta | v | \theta \rangle. \quad (3.17)$$

В пренебрежении двухчастичными поправками и в случае хундовского термина оператор перехода электрона может быть записан в одночастичном виде

$$\hat{G} \langle a | b \rangle = \sum a_{\xi}^+ b_{\zeta'} \langle \xi | G | \zeta' \rangle, \quad (6.38)$$

где орбиталь $|\zeta'\rangle$ является орбиталью иона кислорода O^{2-} , а орбиталь $\langle \xi |$ - орбиталью $3d$ - оболочки иона Mn^{3+} . Выражение для амплитуды перехода в случае выполнения (6.38) будет иметь вид (4.10).

Приведем далее численные значения матричных элементов операторов, определяющих амплитуду перехода $\langle \xi | G | \zeta' \rangle$, входящую в (6.38). Для

вычисления сверхтонких полей на ядрах O^{17} в $LaMnO_3$ систему координат для элементарной ячейки возьмем согласно работе [97]. Учет ближайшего окружения двух неэквивалентных ионов кислорода приводит к выделению комплекса из пяти ионов. Все вычисления проводятся с целью интерпретации экспериментальных данных, полученных при комнатной температуре. Тогда согласно [97] для температуры $T = 298K$ имеем: $O_1(0.07452, 0.48743, 0.25)$, $O_2(0.22559, 0.19342, -0.0384)$, $Mn_1(0.5, 0, 0)$, $Mn_2(0, 0.5, 0)$, $Mn_3(0, 0.5, 0.5)$. Значения приведены в единицах постоянных решетки $a = 5.5367 \text{ \AA}$, $b = 5.7473 \text{ \AA}$, $c = 7.6929 \text{ \AA}$. Радиальные волновые функции $2s$ -, $2p$ - оболочек ионов кислорода брались из работы [98]. Волновые функции $3d$ - электронов Mn^{3+} из работы [40]. Таким образом, матрица $(I + S)$ является матрицей 23-го порядка. Изотропность сдвига линии ЯМР на ядрах иона кислорода указывает на то, что основной вклад в перенесенное сверхтонкое поле дает контактная часть сверхтонкого взаимодействия. Как показывают вычисления в выбранной системе координат, $|2s\rangle$ орбитали ионов кислорода имеют достаточно большое перекрытие с $|d0\rangle = |3z^2 - r^2\rangle \equiv |z^2\rangle$ и $|xy\rangle$ орбиталями ионов марганца (все орбитали определены в системе координат работы [97]). Амплитудами перехода в остальные орбитали в данной работе пренебрегается. Матричные элементы матриц $q = \ln(I + S)$, $(I + S)^{-1}$ и одночастичных операторов, входящих в (6.38), необходимые для вычислений амплитуд перехода при $T = 298K$, приведены в таблице 6.13.

Таблица 6.13

Матричные элементы матриц $q, (I + S)^{-1}$
и одночастичных операторов (в а.е.) для $T = 298K$.

a	$O_1:2s$	$O_2:2s$	$Mn_1:z^2$	$Mn_1:xy$	$Mn_2:z^2$	$Mn_2:xy$
---	----------	----------	------------	-----------	------------	-----------

$\langle a a \rangle$	1.0067	1.0057	1.0021	1.0061	1.0076	1.0026
a	$Mn_3:z^2$	$Mn_3:xy$				
$\langle a a \rangle$	1.0067	1.0001				
a, b	$Mn_2:z^2, O_1:2s$	$Mn_2:xy, O_1:2s$	$Mn_2:z^2, O_2:2s$	$Mn_2:xy, O_2:2s$	$Mn_1:z^2, O_2:2s$	$Mn_1:xy, O_2:2s$
$\langle a b \rangle$	-0.05457	0.00068	0.0184	0.0309	0.03057	0.05308
$\langle a q b \rangle$	0.05427	-0.00074	-0.0182	-0.0308	-0.0304	-0.0527
a, b, i	$Mn_2:z^2, O_1:2s, k$	$Mn_2:z^2, O_1:2s, e$	$Mn_2:z^2, O_1:2s, b$	$Mn_2:xy, O_2:2s, k$	$Mn_2:xy, O_2:2s, e$	$Mn_2:xy, O_2:2s, b$
$\langle a h_i b \rangle$	0.00341	0.0244	0.037	0.00207	-0.0132	-0.0189
a, b, i	$Mn_1:z^2, O_2:2s, k$	$Mn_1:z^2, O_2:2s, e$	$Mn_1:z^2, O_2:2s, b$	$Mn_1:xy, O_2:2s, k$	$Mn_1:xy, O_2:2s, e$	$Mn_1:xy, O_2:2s, b$
$\langle a h_i b \rangle$	-0.0032	-0.014	-0.0214	-0.0057	-0.0242	-0.0371

Значения необходимых двухцентровых интегралов кулоновского взаимодействия электронов приведены в Таблице 6.14.

Таблица 6.14

Двухцентровые интегралы кулоновского
взаимодействия электронов (в $\times 10$ а.у.)

$\langle ab g cd \rangle$	$ a\rangle = z^2\rangle$	пара	$Mn_2 - O_1$	
bcd	$z^2, 2s, z^2$	$x^2-y^2, 2s, x^2-y^2$	$x^2-y^2, x^2-y^2, 2s$	$xz, 2s, xz$
$\langle ab g cd \rangle$	0.264672	0.212198	-0.011867	0.246961
bcd	$xz, xz, 2s$	$yz, 2s, yz$	$yz, yz, 2s$	$2s, 2s, 2s$
$\langle ab g cd \rangle$	0.012056	0.246735	0.0115305	0.33505
bcd	$pz, 2s, pz$	$pz, pz, 2s$	$px, 2s, px$	$px, px, 2s$
$\langle ab g cd \rangle$	0.293997	0.129924	0.270852	0.05141
bcd	$py, 2s, py$	$py, py, 2s$		
$\langle ab g cd \rangle$	0.267888	0.040065		
$\langle ab g cd \rangle$	$ a\rangle = xy\rangle$	пара	$Mn_2 - O_2$	
bcd	$xy, 2s, xy$	$x^2-y^2, 2s, x^2-y^2$	$x^2-y^2, x^2-y^2, 2s$	$xz, 2s, xz$

$\langle ab g cd \rangle$	-0.132317	-0.129507	-0.001320	-0.125453
bcd	xz, xz, 2s	yz, 2s, yz	yz, yz, 2s	2s, 2s, 2s
$\langle ab g cd \rangle$	-0.002237	-0.126396	-0.002359	-0.173017
bcd	pz, 2s, pz	pz, pz, 2s	px, 2s, px	px, px, 2s
$\langle ab g cd \rangle$	-0.142061	-0.01948	-0.144009	-0.0217238
bcd	py, 2s, py	py, py, 2s		
$\langle ab g cd \rangle$	-0.153011	-0.049856		
$\langle ab g cd \rangle$	$ a\rangle = z^2\rangle$	пара	Mn ₁ – O ₂	
bcd	$z^2, 2s, z^2$	$x^2-y^2, 2s, x^2-y^2$	$x^2-y^2, x^2-y^2, 2s$	xz, 2s, xz
$\langle ab g cd \rangle$	-0.117968	-0.152783	-0.0228032	-0.12599
bcd	xz, xz, 2s	yz, 2s, yz	yz, yz, 2s	2s, 2s, 2s
$\langle ab g cd \rangle$	0.008344	-0.123419	0.00763804	-0.191254
bcd	pz, 2s, pz	pz, pz, 2s	px, 2s, px	px, px, 2s
$\langle ab g cd \rangle$	-0.152977	-0.014691	-0.163995	-0.045396
bcd	py, 2s, py	py, py, 2s		
$\langle ab g cd \rangle$	-0.16009	-0.0367821		
$\langle ab g cd \rangle$	$ a\rangle = xy\rangle$	пара	Mn ₁ – O ₂	
bcd	xy, 2s, xy	$x^2-y^2, 2s, x^2-y^2$	$x^2-y^2, x^2-y^2, 2s$	xz, 2s, xz
$\langle ab g cd \rangle$	-0.243231	-0.237455	-0.002671	-0.231318
bcd	xz, xz, 2s	yz, 2s, yz	yz, yz, 2s	2s, 2s, 2s
$\langle ab g cd \rangle$	-0.004472	-0.229573	-0.004478	-0.332081
bcd	pz, 2s, pz	pz, pz, 2s	px, 2s, px	px, px, 2s
$\langle ab g cd \rangle$	-0.26902	-0.040404	-0.28772	-0.086288
bcd	py, 2s, py	py, py, 2s		
$\langle ab g cd \rangle$	-0.271597	-0.041507		

Как отмечалось в [50], величина $\varepsilon_{\xi}^{q_e-1} = \varepsilon_{\xi}^{Mn^{2+}}$ должна вычисляться на волновых функциях трехвалентного иона Mn³⁺. Тогда в случае хундовского терма так же как и для конфигурации 4f¹³, рассматриваемой в [50], согласно определению одноэлектронной энергии хартри-фока $\varepsilon_{\xi}^{Mn^{2+}} = \varepsilon_{\xi}^{Mn^{3+}} + \langle \xi, \xi | g | \xi, \xi \rangle$.

Величина $\varepsilon_{3d}^{Mn^{3+}} = -1.95592$ а.у. Вычисленное значение $\langle z^2, z^2 | g | z^2, z^2 \rangle = 0.95842$ а.у.

Согласно работе [98] $\varepsilon_{2s}^{O^{2-}} = -0.6286$ а.у.

Матричные элементы оператора H_{LR} , входящие в амплитуду перехода, как показано в параграфе 5.3, могут быть выражены через функции (5.21). Для проведения вычислений необходимо получить выражение для структурного фактора $G_j(\mathbf{g})$. Для LaMnO_3 при комнатной температуре структурный фактор имеет следующий вид

$$\begin{aligned} G_j(\mathbf{g}) &= \cos(\mathbf{g}\mathbf{r}_j) F_1(\mathbf{g}), \quad F_2(\mathbf{g}) = 0, \\ F_1(\mathbf{g}) &= 3 \left[(-1)^{n_x} + (-1)^{n_y} \right] \left[1 + (-1)^{n_z} \right] \\ &+ 12 \cos \left[\pi (0.59802 n_y + n_x / 2 + n_z / 2) \right] \cos \left[\pi (0.51562 n_x + n_y / 2) \right] \\ &- 8 \cos \left[\pi (0.47486 n_y + n_x / 2 + n_z / 2) \right] \cos \left[\pi (0.35096 n_x - n_y / 2) \right] \\ &- 16 \cos \left[\pi (0.11316 n_y + n_x / 2 + n_z / 2) \right] \cos (\pi \times 0.4232 n_z) \\ &\times \cos \left[\pi (0.04882 n_x - n_y / 2) \right]. \end{aligned}$$

Тогда для иона O_1 матричный элемент оператора H_{LR} равен $\langle 2s | H_{LR} | 2s \rangle = -0.826167$ а.е. Для иона O_2 $\langle 2s | H_{LR} | 2s \rangle = -0.815793$ а.е. Для иона Mn^{3+} матричный элемент $\langle z^2 | H_{LR} | z^2 \rangle = 1.354241$ а.е., а $\langle xy | H_{LR} | xy \rangle = 1.349452$ а.е. Для пары $\text{Mn}_2 - \text{O}_1$ матричный элемент $\langle z^2 | 1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b| | z^2 \rangle = 0.2621$ а.е. Для пары $\text{Mn}_1 - \text{O}_2$ $\langle xy | 1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b| | xy \rangle = 0.2615$ а.е.

Подставляя значения вычисленных матричных элементов в выражение (4.10), получим следующие значения для амплитуд перехода. Для пары $\text{Mn}_2 - \text{O}_1$ получим значение $\langle z^2 | G | 2s \rangle = -0.09$. Для пары $\text{Mn}_2 - \text{O}_2$: $\langle z^2 | G | 2s \rangle = 0.026$, $\langle xy | G | 2s \rangle = 0.044$. Для пары $\text{Mn}_1 - \text{O}_2$: $\langle z^2 | G | 2s \rangle = 0.051$, $\langle xy | G | 2s \rangle = 0.086$. Не приводятся значения матричных элементов для вычисления амплитуды

$\langle z^2 | G | 2s \rangle$ пары $\text{Mn}_2 - \text{O}_2$, но все вычисления аналогичны вычислениям для других амплитуд.

Для вычисления параметров ковалентности $\bar{\gamma}$ необходимо оценить энергию перехода электрона с лиганда на катион. Для этого воспользуемся приведенной выше оценкой для энергии перехода (6.18). Согласно ему

$$|\Delta_{3d,2s}| = -I^{Mn^{2+}} + I^{O^{2-}} + E_M^{Mn^{2+}} - E_M^{O^{2-}} - \varepsilon_{2s}^{XF} + E_{eh}, \quad (6.39)$$

где $I^{Mn^{2+}}, I^{O^{2-}}$ энергии ионизации ионов марганца и кислорода. $E_M^{d0}, E_M^{xy}, E_M^{2s}$ в настоящей работе имеют смысл матричных элементов оператора H_{LR} . Энергия взаимодействия электрона и дырки E_{eh} для пары $\text{Mn}_2 - \text{O}_1$ взята равной 0.2621 а.е, а для пары $\text{Mn}_1 - \text{O}_2$ равной 0.2615 а.е. Согласно [99], энергия ионизации $I^{Mn^{2+}} = 1.234$ а.е. Ион O^{2-} в свободном состоянии не существует, поэтому величину $I^{O^{2-}}$ примем равной нулю. Используя приведенные выше оценки, получим $\Delta_{3d,2s} \approx 1.3$ а.е. И для параметров ковалентности получим следующие значения. Для пары $\text{Mn}_2 - \text{O}_1$: $\bar{\gamma}_{z^2,2s} \approx 0.069$, $\text{Mn}_2 - \text{O}_2$: $\bar{\gamma}_{z^2,2s} \approx -0.020$, $\bar{\gamma}_{xy,2s} \approx -0.033$, $\text{Mn}_1 - \text{O}_2$: $\bar{\gamma}_{z^2,2s} \approx -0.039$, $\bar{\gamma}_{xy,2s} \approx -0.067$.

Волновые функции в пространстве двух верхних состояний для ионов марганца возьмем в виде

$$\text{Mn}_2: |2\rangle = c_1 |xy\rangle + c_2 |z^2\rangle, \quad \text{Mn}_1: |1\rangle = c_1 |xy\rangle - c_2 |z^2\rangle. \quad (6.40)$$

Используем введенные выше обозначения $q_{\xi\theta} \equiv \langle \xi | q | \theta \rangle$, $p_{\xi\theta} \equiv \langle \xi | | \theta \rangle$. Как показано выше, вклады во взаимодействие $H_L = A_s(\text{SI})$ электронов марганца с ядрами кислорода, от рассматриваемых процессов, могут быть выражены через спиновые плотности. В данном случае они будут иметь следующий вид.

$$f_{\xi,\xi'}^{(ij)} = \frac{1}{4} q_{\xi,\xi'}^2 - p_{\xi,\xi'} \bar{\gamma}_{\xi,\xi'} + \bar{\gamma}_{\xi,\xi'}^2, \quad \xi, \xi' = |xy\rangle, |z^2\rangle, \xi = |2s\rangle, \quad (6.41a)$$

$$f_{\xi,\xi',\zeta}^{(ij)} = \frac{1}{4} q_{\xi,\xi'} q_{\xi',\zeta} - \frac{1}{2} p_{\xi,\xi'} \bar{\gamma}_{\xi',\zeta} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{\xi,\xi'} p_{\xi',\zeta} + \bar{\gamma}_{\xi,\xi'} \bar{\gamma}_{\xi',\zeta}, \quad (6.41b)$$

где ij определяют пару $O^2 - Mn^{3+}$.

Используя равенства (6.41) и оценки, приведенные выше, для изотропной части $A_s(1)$ тензора ЛСТВ иона O_1 , получим

$$A_s(1) = A_s(1, Mn_2) + A_s(1, Mn_3) = 2c_2^2 f_{z^2, 2s}^{(12)} a_s = 12.75 \text{ MHz}, \quad (6.42)$$

где $a_s = 3.46 \times 10^3 \text{ MHz}$ параметр контактного сверхтонкого взаимодействия иона кислорода, определенный на волновой функции $|2s\rangle$. Множитель 2 возникает из-за вкладов ионов Mn_2 и Mn_3 . Коэффициенты $c_1 = \sqrt{0.8}$ и $c_2 = \sqrt{0.2}$ определялись из экспериментальных данных. Отсутствие коэффициента c_1 в (6.42) является следствием малости матричного элемента $\langle xy || 2s \rangle$ для пары $Mn_2 - O_1$.

Для изотропной части $A_s(2)$ иона O_2 получим

$$A_s(2) = A_s(2, Mn_2) + A_s(2, Mn_1) = 22.90 \text{ MHz}, \quad (6.43)$$

$$A_s(2, Mn_2) = (c_1^2 f_{xy, 2s}^{(22)} + 2c_1 c_2 f_{z^2, xy, 2s}^{(22)} + c_2^2 f_{z^2, 2s}^{(22)}) a_s = 10.33 \text{ MHz},$$

$$A_s(2, Mn_1) = (c_1^2 f_{xy, 2s}^{(21)} - 2c_1 c_2 f_{z^2, xy, 2s}^{(21)} + c_2^2 f_{z^2, 2s}^{(21)}) a_s = 12.57 \text{ MHz},$$

где $A_s(2, Mn_2)$ вклад от иона Mn_2 , $A_s(2, Mn_1)$ вклад от иона Mn_1 .

Экспериментальные значения можно оценить, используя температурную теорию возмущений и экспериментально наблюдаемую температурную зависимость спектра. Для невзаимодействующих спинов и достаточно хорошо отделенного орбитального синглета имеем [100]

$$H = -\mu_1 H - Z^{-1} \sum_{M, M'} \frac{\langle SM | H_z | SM' \rangle \langle SM' | H_L | SM \rangle}{kT},$$

где H_z – электронное зеемановское взаимодействие, $H_L = A_s(SI)$. Для взаимодействующих спинов

$$A_s(T) = \frac{g\beta H A_s S(S+1)}{3k(T - \theta)}.$$

Как показывает эксперимент, $\theta(O_1) = -15 \text{ K}$, $\theta(O_2) = 23 \text{ K}$.

При энергии магнитного поля 11.7Т, для температуры 305К и $S=2$ получим

$$A_s(1, T) \approx 1.25 \text{ MHz}, \quad A_s^{\text{exp}}(1, T) = 1 \text{ MHz}, \quad (6.44a)$$

$$A_s(2, T) \approx 2.56 \text{ MHz}, \quad A_s^{\text{exp}}(2, T) = 2.4 \text{ MHz}. \quad (6.446)$$

Видно, что при сделанных приближениях, согласие с экспериментом достаточно хорошее.

В работе [95], из сравнения с экспериментом, была получена волновая функция для Mn_1 , которая имеет вид $|\text{Mn}_1\rangle = \bar{c}_1|\theta\rangle + \bar{c}_2|\varepsilon\rangle$, где $\bar{c}_1 = 0.995$, а $\bar{c}_2 = -0.10$, в локальной системе координат, определенной выше. Для того чтобы сравнить функцию $|\text{Mn}_1\rangle$ и функцию $\text{Mn}_1:|1\rangle = c_1|xy\rangle - c_2|z^2\rangle$ достаточно повернуть систему координат работы [97] следующим образом. Начало координат совместить с узлом Mn_1 , а ось z повернуть на 90° в плоскости, проходящей через ось z и ион кислорода O_2 , образующий наибольшую (длинную) ковалентную связь. Тогда в новой системе координат функция $\text{Mn}_1:|1\rangle = c'_1|\theta\rangle + c'_2|\varepsilon\rangle$, где $c'_1 \approx 0.998$, а $c'_2 \approx 0.06$. Видно, что коэффициенты $\bar{c}_1$ и c'_1 практически совпадают. Коэффициент c'_2 при повороте определяется как разность достаточно больших величин. В то же время его корректировка лежит в пределах приближений, возникающих при пренебрежении, ввиду их малости, перекрыванием орбиталей $|xz\rangle$, $|yz\rangle$, $|x^2 - y^2\rangle$ с орбиталями O^{2-} . Тем не менее, видно, что согласие достаточно хорошее. Отсюда возникает решение вопроса об орбитальном упорядочении. Известно, что если локальный эффект Яна-Теллера доминирует, то нижним должно быть состояние $|\theta\rangle = |3z^2 - r^2\rangle$, в случае кооперативного эффекта Яна-Теллера нижним должно быть состояние $|\varepsilon\rangle = |x^2 - y^2\rangle$. Ось z направлена вдоль длинной ковалентной связи. Таким образом, данные ЯМР явно указывают на доминирование локального эффекта Яна-Теллера.

Заключение

В заключении приведем основные результаты и выводы диссертационной работы.

1. В представлении вторичного квантования получены выражения для одночастичного и двухчастичного операторов в базисе произведения волновых функций взаимодействующих ионов, позволяющие проводить расчет матричных элементов с произвольной точностью по интегралам перекрывания.
2. Доказано, что в развитом формализме “катастрофа неортогональности” не возникает. Ряды по интегралам перекрывания являются конечными.
3. Дано обобщение выражения для амплитуд вероятности перехода электрона металл-лиганд (аналога параметра ковалентности в методе молекулярных орбиталей), позволяющего рассчитать их значения, не предполагая малости соответствующих интегралов перекрывания.
4. Развита теория взаимодействия спиновых и орбитальных моментов парамагнитных ионов с ядрами соседних диамагнитных ионов. Выявлены наиболее важные виртуальные процессы переноса заряда от диамагнитных ионов в состояния оболочек редкоземельных ионов. Отмечена важная роль поляризации внешних заполненных 5s- и 5p-оболочек. Предложен механизм создания дополнительного поля на ядрах лигандов, связанный с действием электрического поля виртуально возбужденного дырочного состояния на лиганде.
5. Проведено детальное сопоставление с экспериментом на ряде соединений и продемонстрировано, что развитая теория и предложенные механизмы перенесенных магнитных полей на ядра диамагнитных ионов позволяют объяснить основные особенности формирования локальных полей на ядрах фтора в примесных центрах: Yb^{3+} в CsCaF_3 и Yb^{3+} в Cs_2NaYF_6 .

6. Рассчитаны величины локальных магнитных полей на ядрах ^{17}O в LaMnO_3 , при различном упорядочении орбиталей ионов Mn^{3+} . Путем сопоставления с экспериментальными данными установлен вид волновой функции ионов Mn и тем самым определена картина кооперативного упорядочения в этом соединении.

В заключение хочу выразить благодарность экспериментальной группе М.Л. Фалина из Казанского физико-технического института РАН, а также группе С.В. Верховского Института Физики Металлов УРО РАН за стимулирующее обсуждение проблем интерпретации лигандной сверхтонкой структуры и перенесенных сверхтонких полей в соединениях с незаполненными 3d- и 4f- оболочками.

Список публикаций по теме диссертации

- [1] Anikeenok, O.A. ENDOR and transferred spin densities of the $4f^{11}$ ions in fluorides / O.A.Anikeenok, M.V.Eremin, M.L. Falin,A.L. et al. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1984. – 17. – N.15. – P.2813-2823.
- [2] Еремин М.В. Косвенное взаимодействие 4f-электронов с лигандами через заполненные 5p-оболочки./М.В.Еремин, М.В. А.А. Каминский, О.А. Аникеенок//ФТТ. – 1985. – Т.27. – №2. – С.455-458.
- [3] Аникеенок, О.А. Операторная техника в теории взаимодействия редкоземельных ионов с ядрами лигандов / О.А.Аникеенок, М.В.Еремин,О.Г.Хуцишвили // ФТТ. – 1986. – Т.28. – №6. – С.1690-1697.
- [4] Аникеенок, О.А. ДЭЯР и спиновые плотности на лигандах $4f^9$ -ионов во фторидах /О.А.Аникеенок, И.Р.Ибрагимов, В.А.Уланов, М.Л.Фалин // ФТТ.-1986. – Т.28. – №3. – С.821-826.
- [5] Anikeenok, O.A. Delocalization of Cu^{2+} unpaired electron on the next nearest ligands in $LaSrGa_{0.995}Cu_{0.005}O_4$ single crystal / O.A.Anikeenok, M.A.Augustyniak-Jablokow, T.A.Ivanova et al. //Phys. stat. sol. (b). – 2001. – V.226/ – №1. – R1-R3.
- [6] Anikeenok, O.A. Supertransferred hyperfine interactions in layer $LaSrGa_{0.995}Cu_{0.005}O_4$ / O.A.Anikeenok, M.A Augustyniak-Jablokow, T.A.Ivanova et al. // Physica B. – 2003 – V.325. – P.246-255.
- [7] Уланов, В.А. Электронная структура нецентрального комплекса двухвалентной меди в кристалле SrF_2 по данным ЭПР и ДЭЯР / В.А.Уланов, О.А.Аникеенок, М.М.Зарипов, И.И.Фазлижанов // ФТТ. – 2003. – Т.45. – №10. – С.1814-1817.
- [8] Аникеенок, О.А. Вычисление из первых принципов сверхтонких полей на лигандах во фторидах / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2003. – Т.45. – №5. – С.812-816.

- [9] Аникеенок, О.А. Кристаллическое поле на примесных центрах в ионных кристаллах / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2005. – Т.47. – №6. – С.1065-1070.
- [10] Аникеенок, О.А. Вычисление из первых принципов амплитуд перехода электрона с лиганда в 5d-оболочку $\text{Yb}^{3+}:\text{KZnF}_3$ / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2006 – Т.48. – №10. – С.1771-1776.
- [11] Falin, M.L. Transferred hyperfine interactions for Yb^{3+} ions in CsCaF_3 and Cs_2NaYF_6 single crystals: Experimental and *ab initio* study / M.L.Falin, O.A.Anikeenok, V.A.Latypov *et al.* // Phys. Rev. B. – 2009. – V.80. – №17. – P.174110 (1-11).
- [12] Аникеенок, О.А. Лигандное сверхтонкое взаимодействие Yb^{3+} в кристаллах CsCaF_2 и Cs_2NaYF_6 / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2011. – Т.53, – №11. – С.2209-2215.
- [13] Anikeenok, O.A. Approach to calculation of long-range Coulomb interactionmatrix elements in ion crystals / O.A.Anikeenok // Magn. Resonance in Solids.EJ. – 2011.- V.13. – №2. – P.27-35.
- [14] Аникеенок, О.А. Дальнодействующее кулоновское взаимодействие в ионных кристаллах / О.А. Аникеенок // ФТТ. – 2012. – Т.54. – №9. – С.1733-1738.
- [15] Trokiner, A. S. Melting of the orbital order in LaMnO_3 probed by NMR / A.Trokiner, S.Verkhovskii, A.Gerashenko, Z.Volkova, O.Anikeenok, K. Mikhalev, M. Eremin, L. Pinsard-Gaudard // Phys. Rev. B. – 2013. – V.87. – №12. – P.125142(1-6).
- [16] Аникеенок, О.А. Дальнодействующее кулоновское взаимодействие электронов 4f-орбиталей в примесных центрах $\text{Yb}^{3+}:\text{KZnF}_3$, CsCaF_3 и $\text{Sm}^{3+}:\text{CaF}_2$ / О.А. Аникеенок // ФТТ. – 2013. – Т.55. – №11. – С.2190-2195.
- [17] Anikeenok, O.A. Transferred hyperfine interactions for $\text{O}^{17}:\text{LaMnO}_3$ / О.А.Аникеенок // Magn. Resonance in Solids. EJ. – 2014. – V.16. – №1. – P.14101(1-7).

Литература

- [1] Фок, В.А. Приближенный способ решения квантовой задачи многих тел В.А.Фок // УФН. – 1967. – Т.93. – №.10. – С.342-361.
- [2] Froese, Ch. The orthogonality assumption in the Hartree-Fock approximation / Ch.Froese // Canad. J. Phys. – 1967. – V.45. – No.1. - P.7-12.
- [3] Визбарайте, Я.И. О расширенных методах Хартри и Фока / Я.И.Визбарайте, К.К.Эрингис, А.П.Юцис // ДАН СССР. – 1960. – Т.135. – №4. – С.809-810.
- [4] Adams, W.H. On the solution of the Hartree-Fock equation in terms of localized orbitals / W.H.Adams // J. Chem. Phys. – 1961. – V.34. – N.1. – P.89-102.
- [5] Adams, W.H. Orbital theories of electronic structure / W.H.Adams // J. Chem. Phys. – 1962. – V.37. – N.9. – P. 2009-2018.
- [6] Lowdin, P.-O. On the nonorthogonality problem connected with the use of atomic wave function in the theory of molecules and crystals / P.-O.Lowdin // J. Chem. Phys. – 1950. – V.18. – N.3. – P.365-375.
- [7] Lowdin, P.-O. On the nonorthogonality problem / P.-O.Lowdin // Adv. Quantum. Chemistry. – 1970. – V.5. – N.1. – P.185-199.
- [8] Kunz, A.B. Self-consistent local orbitals for lithium halide crystals / A.B.Kunz // Phys. Rev. – 1970. – V.2. – N.6. – P.2224-2230.
- [9] Kunz, A.B. Self-consistent local orbitals for lithium halide crystals / A.B.Kunz // Phys. Rev. – 1971. – V.4. – N.2. – P.609-614.
- [10] Heitler, W. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik / W.Heitler, F.London // Z. Phys. – 1927. – V.44. – N2. – P.455-472.
- [11] Slater, J.C. Cohesion in monovalent metals / J.C.Slater // Phys. Rev. – 1930. – V.35. – N.5. – P.509-529.
- [12] Inglis, D.R. Non-orthogonal wave functions and ferromagnetism / D.R.Inglis // Phys. Rev. – 1934. – V.46. – N.2. – P.135-138.

- [13] Carr, W.J. Use of non-orthogonal wave functions in the treatment of solids, with applications to ferromagnetism / W.J.Carr // Phys. Rev. – 1953. – V.92. – N.1. – P.28-35.
- [14] Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P.Hohenberg, W.Kohn // Phys.Rev. . – 1964. – V.136. – N.3. – P.864-871.
- [15] Ning, L. Density functional theory calculation of crystal-field energy levels for Yb^{3+} in the $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ crystal / L.Ning, G.P.Brivio // Phys. Rev. – 2007. – V.75. – N.23. – P.235126(1-7).
- [16] Malkin B.Z., in Spectroscopy of Solids Containing Rare-earth Ions, edited by A.A. Kaplyanskii and Macfarlane (Njrrth-Holland, Amsterdam, 1987), p.13.
- [17] Malkin B.Z., EPR and optical spectra of Yb^{3+} in CsCdBr_3 : Charge-transfer effects on the energy-level structure of Yb^{3+} in the symmetrical pair centers / B.Z.Malkin, A.M.Leushin, A.I.Iskhakova, J.Heber, *et al.* / Phys. Rev. – 2000. – V.62. – N.11. – P.7063-7070.
- [18] Moshinsky, M. Group theory and second quantization for nonorthogonal orbitals / M.Moshinsky, T.H.Seligman // Annals of Phys. – 1971. – V.66. – N.1. – P.311-334.
- [19] Artacho, E. Nonorthogonal basis sets in quantum mechanics: representation and second quantization / E.Artacho, L.M.Bosch // Phys. Rev. – 1991. – V.43. – N.11. – P.5770-5777.
- [20] Еремин, М.В. Техника вторичного квантования в обобщенном методе Гайтлера-Лондона / М.В. Еремин, А.М.Леушин //ФТТ. – 1974. – Т.16. – №7, – С.1917-1923.
- [21] Еремин, М.В. Техника учета переноса заряда в методе эффективного гамильтониана / М.В.Еремин, А.А.Корниенко // ФТТ. – 1977. – Т.19. – №.10. – С.3024-3030.
- [22] Judd, B.R. Second Quantization and Atomic Spectroscopy. – Baltimore: The Johns Hopkins Press, 1967. – 210 p.

- [23] Аникеенок, О.А. Теория электронно-ядерных взаимодействий парамагнитных ионов с лигандами при отсутствии σ – или π – связей / О.А.Аникеенок, М.В.Еремин // ФТТ. – 1981. – Т.23. – №3. – С.706-713.
- [24] Anikeenok, O.A. The peculiarities of the transferred hyperfine interaction in $\text{CaF}_2:\text{Ti}^{2+}$, V^{2+} and $\text{SrF}_2:\text{Ti}^{2+}$ / O.A.Anikeenok, M.V.Eremin, M.L.Falin, V.P.Meiklyar // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – V.15. – N.5. – L105-L107.
- [25] Anikeenok, O.A. ENDOR and transferred spin densities of the $4f^{13}$ ions in fluorides / O.A.Anikeenok, M.V.Eremin, M.L.Falin, V.P.Meiklyar // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – V.15. – N.7. – P.1557-1567.
- [26] Anikeenok, O.A. ENDOR and transferred spin densities of the $4f^{11}$ ions in fluorides / O.A.Anikeenok, M.V.Eremin, M.L.Falin, V.P.Konkeen, *et al.* // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1984. – V.17. – N.15. – P.2813-2823.
- [27] Аникеенок, О.А. Лигандная сверхтонкая структура псевдоантеллеровских центров CuF_6 в кристалле K_2ZnF_4 / О.А.Аникеенок, Р.М.Гумеров, М.В.Еремин, Т.А.Иванова, и др. // ФТТ. – 1984. – Т.26. – №8. – С.2249-2253.
- [28] Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А.Абрагам, Б.Блини. – М.: Мир, 1973. – Т.1. – 651 с.; Т. 2. – 349 с.
- [29] Taketa, H. Gaussian-expansion methods for molecular integrals / H.Taketa, S.Huzinaga, K.Ohata / J. Phys. Soc. Japan. – 1966. – V.21. – N.11. – P.2313 – 2324.
- [30] Еремин, М.В. Косвенное взаимодействие $4f$ -электронов с лигандами через заполненные $5p$ -оболочки / М.В.Еремин, А.А.Каминский, О.А.Аникеенок // ФТТ. – 1985. – Т.27. – №2. – С.455-458.
- [31] Аникеенок, О.А. Операторная техника в теории взаимодействия редкоземельных ионов с ядрами лигандов / О.А.Аникеенок, М.В.Еремин, О.Г.Хуцишвили // ФТТ. – 1986. – Т.28. – №6. – С.1690-1697.

- [32] Аникеенко, О.А. ДЭЯР и спиновые плотности на лигандах $4f^9$ -ионов во фторидах / О.А.Аникеенко, И.Р.Ибрагимов, В.А.Уланов, М.Л.Фалин // ФТТ. – 1986. – Т.28. – №3. – С.821-826.
- [33] Спектроскопия кристаллов / Н.В.Старостин, П.Ф. Груздев, Е.П.Пашинина, В.А.Ганин. – М.: Наука, 1975. – С. 275.
- [34] Суперсверхтонкое взаимодействие Yb^{3+} в PbF_2 / Р.Ю.Абдулсабиров, А.Д.Горлов, В.Г.Степанов, В.П.Мейкляр, и др // ФТТ. – 1978. – Т.20. – №10. – С.3189-3191.
- [35] Falin, M.L. ENDOR of Yb^{3+} in perovskite-type crystals / M.L.Falin, V.P.Meiklyar, A.L.Konkin // J. Phys. C: Sol.St. Phys. – 1980. – V.13. – N.7. – P.1299-1303.
- [36] Shanon, R.D. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluoride / R.D. Shanon, C.T. Prewitt // Acta.Crystallogr. – 1969. – V.25. – N.5. – P.925-946.
- [37] Anikeenok, O.A. Delocalization of Cu^{2+} unpaired electron on the next nearest ligands in $LaSrGa_{0.995}Cu_{0.005}O_4$ single crystal / O.A.Anikeenok, M.A.Augustyniak-Jablokow, T.A.Ivanova, P.Reiche *et al.* // Phys. stat. sol. (b) . – 2001. – V.226. – N.1. – R1-R3.
- [38] Anikeenok, O.A. Supertransferred hyperfine interactions in layer $LaSrGa_{0.995}Cu_{0.005}O_4$ / O.A.Anikeenok, M.A.Augustyniak-Jablokow, T.A.Ivanova, P.Reiche *et al.* // Physica B . – 2003. – V.325. – P.246-255.
- [39] Eremin, M.V. Charge transfer process contribution to the zero-field splitting of the S-state transition ions / M.V.Eremin, I.I.Antonova // J. Phys.: Condens. Matter . – 1998. – V.10. – N.25. – P.5567-5575.
- [40] Clementi E., Roetti C. Atom. Data Nucl. Data Tables 14 (3-4) 177, 1977.
- [41] Еремин, М.В. Механизмы возникновения локальных магнитных полей на ядрах диамагнитных катионов в парамагнетиках / М.В.Еремин, О.Г.Хуцишвили // ФТТ. – 1987. – Т.29. – №9. – С.2687-2693.
- [42] Уланов, В.А. Электронная структура нецентрального комплекса двухвалентной меди в кристалле SrF_2 по данным ЭПР и ДЭЯР /

- В.А.Уланов, О.А.Аникеенок, М.М.Зарипов, И.И.Фазлижанов // ФТТ. – 2003. – Т.45. – №10. – С.1814-1817.
- [43] Ulanov, V.A. Effects of hydrostatic pressure and temperature on the electron paramagnetic resonance spectrum of off-centre Jahn–Teller $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ complexes in SrF_2 crystal. /V.A.Ulanov, M.Krupski, S.K.Hoffman, M.M.Zaripov // J. Phys.: Cond. Matter. – 2003. – V.15. – N.7. – P.1081-1096.
- [44] Маттис, Д. Теория магнетизма / Д.Маттис. – М.: Мир, 1967. – 408с.
- [45] Аникеенок О.А. Точные вторично-квантованные выражения, для матричных элементов произвольных операторов в базисе произведения неортогональных волновых функций / О.А.Аникеенок // Деп. в ВИНТИ от 06.04.1987. – Рег.№ 2442-B87.
- [46] Кулагин, Н.А. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов / Н.А.Кулагин, Д.Т.Свиридов. – М.: Наука, 1986. – 278 с.
- [47] Кристоффель, Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах / Н.Н.Кристоффель. – М.: Наука, 1974. – 336 с.
- [48] Аникеенок О.А. Вычисление из первых принципов сверхтонких полей на лигандах во фторидах / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2003. – Т.45. – №5. – С.812-816.
- [49] Марч, Н. Проблема многих тел в квантовой механике / Н.Марч, У.Янг, С.Сампантхар. – М.: Мир, 1969. – 496 с.
- [50] Transferred hyperfine interactions for Yb^{3+} ions in CsCaF_3 and Cs_2NaYF_6 single crystals: Experimental and ab initio study / M.L.Falin, O.A.Anikeenok, V.A.Latypov, N.M.Khaidukov *et al.* // Phys. Rev. B. – 2009. – V.80. – N.17. – P.174110(1-11).
- [51] Шилов, Г.Е. Конечномерные линейные пространства / Г.Е.Шилов. – М.: Наука, 1969. – 432 с.
- [52] Aiken, J.G. Löwdin orthonormalization as a minimum energy perturbation / J.G.Aiken, H.B.Jonassen. H.S.Aldrich / J. Chem. Phys. – 1975. – V.62. – N.7. – P.2745-2746.

- [53] Прудников, А.П. Интегралы и ряды / А.П.Прудников, Ю.А.Брычков, О.И.Маричев. – М.: Наука, 1981. – 800 с.
- [54] Абрикосов, А.А. Методы квантовой теории поля в статистической физике / А.А.Абрикосов, Л.П.Горьков, И.Е.Дзялошинский. – М.: Физматгиз, 1962. – 444 с.
- [55] Еремин, М.В. Ковалентное ослабление и анизотропия кулоновского взаимодействия электронов в примесных центрах / М.В.Еремин // Опт. и спектр. – 1981. – Т.51. – №1. – С.136-140.
- [56] Тябликов, С.В. Методы квантовой теории магнетизма / С.В.Тябликов. – М.: Наука, 1965. – 336 с.
- [57] Бир, Г.Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. – М.: Наука, 1972. – 584 с.
- [58] Еремин, М.В. Избранные лекции / М.В.Еремин. – Казань: КПФУ, 2007. – Часть 2. – 20 с.
- [59] Ландау, Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. – М.: Наука, 1974. – Т.III. – 752 с.
- [60] Аникеенок, О.А. Метод самосогласованного поля в приближении Хартри-Фока. Избранные лекции / О.А.Аникеенок, М.В.Еремин. – Казань: КПФУ, 2000. – С.23-49.
- [61] Mc Clure, D.C. Interconfigurational and Charge transfer transitions / D.C.Mc Clure // Electron State of Inorganic Compounds; ed. R. Day. – Dordrecht-Holland, 1975. – P.113-139.
- [62] Еремин М.В. Межконфигурационные переходы в примесных центрах кристаллов / М.В.Еремин // Спектроскопия кристаллов. – Л.: Наука, 1978. – с.39-45.
- [63] Hubbard, J. Weak covalency in transition metal salts / J.Hubbard, D.E.Rimmer, F.R.A.Hopgood // Proc. Phys. Soc. – 1966. – V.88. – N.1. – P.13-36.
- [64] Watson, R.E. Hyperfine Interactions / R.E.Watson, A.J.Freeman. – New York, 1967. – P.53.

- [65] Moser, C.M. Hyperfine Interactions / C.M.Moser. – New York, 1967. – P.95.
- [66] Falin, M.L. ENDOR and Transferred Hyperfine Interaction of Impurity Rare-Earth Ions with Nearest Diamagnetic Ions in Crystals / M.L.Falin, M.V.Eremin, H.Bill, D.Lovy // Appl. Magn. Reson. – 1995. – V.9. – N.3. – P.329-354.
- [67] Аникеенок, О.А. Лигандное сверхтонкое взаимодействие Yb^{3+} в кристаллах CsCaF_2 и Cs_2NaYF_6 / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2011. – Т.53. – №11. – С.2209-2215.
- [68] Собельман, И.И. Введение в теорию атомных спектров / И.И. Собельман. – М.: Наука, 1977. – 320 с.
- [69] Racah, G. Theory of complex spectra III / G. Racah // Phys.Rev. – 1943. – V.63. – N.10. – P.367-382.
- [70] Аникеенок, О.А. Вычисление из первых принципов амплитуд перехода электрона с лиганда в 5d-оболочку $\text{Yb}^{3+}:\text{KZnF}_3$ / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2006. – Т.48. – №10. – С. 1771-1776.
- [71] Аникеенок, О.А. Кристаллическое поле на примесных центрах в ионных кристаллах / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2005. – Т.47. – №6. – С.1065-1070.
- [72] Капустина, Т.В. Компьютерная система MATHEMATICA для пользователей / Т.В.Капустина. – М.: СОЛОН-Р, 1999. – 240 с.
- [73] Ewald, P.P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale / P.P. Ewald // Ann. der Physik – 1921. – V.64. – N.3. – P.253-287.
- [74] Evjen, H.M. On the stability of certain heteropolar crystals / H.M. Evjen. – // Phys. Rev. – 1932. – V.39. – N.4. – P.675-687.
- [75] Sabry, A. Simulation of ionic crystals and calculation of electrostatic potentials / A.Sabry, M.Ayadi, A.Chouikn // Computational Materials science. – 2000. – V.18. – P.345-354.
- [76] Anikeenok, O. A. Approach to calculation of long-range Coulomb interaction matrix elements in ion crystals / O.A.Anikeenok // Magn. Resonance in Solids. EJ. – 2011. – V.13. – N.2. – P.27-35.
- [77] Займан, Дж. Принципы теории твердого тела / Дж.Займан. – М.: Мир, 1974. – 472 с.

- [78] Khamzin, A. A. (частное сообщение).
- [79] Аникеенок, О.А. Дальнодействующее кулоновское взаимодействие в ионных кристаллах / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2012. – Т.54. – №9. – С.1733-1738.
- [80] Meetsma, A. Inversion Symmetry in the Spin-Peierls Compound α' - NaV_2O_5 / A. Meetsma, J.L. de Boer, A. Damaselli, J. Jegoudez *et al.* // Acta Cryst. C – 1998. – V.54. – N.11. – P.1558-1561.
- [81] McMahan, A.K. Cuprate parameters from Numerical Wannier functions / A.K.McMahan, J.F.Annett, R.M.Martin // Phys. Rev. B – 1990. – V.42. – N.10. – P.6268-6282.
- [82] Аникеенок, О.А. Дальнодействующее кулоновское взаимодействие электронов 4f-орбиталей в примесных центрах $\text{Yb}^{3+}:\text{KZnF}_3$, CsCaF_3 и $\text{Sm}^{3+}:\text{CaF}_2$ / О.А. Аникеенок // ФТТ. – 2013. – Т.55. – №11. – С.2190-2195.
- [83] Huang, N.L. Cation-cation interaction contributions to the hyperfine interaction. The supertransferred hyperfine interaction / N.L.Huang, R.Orbach, E.Simanek, J.Owen *et al.* // Phys. Rev. – 1967. – V.156. – N.2. – P.383-390.
- [84] Shen, Y. *Ab initio* calculation on crystal fields of Sm^{3+} in solids with Cl and F ligands / Y.Shen, K.L.Bray // Phys. Rev. B – 1998. – V.58. – N.9. – P.5305-5313.
- [85] Sakumo, R. Effective quasiparticle hamiltonia based on Lowdin's orthogonalization / R.Sakumo, T.Miyake, F.Aryasetiawan // Phys. Rev. B – 2009. – V.80. – N.23. – P.235128(1-8).
- [86] Rajnak, K. Approximate excited eigenfunctions for Pr^{3+} and Tm^{3+} / K.Rajnak // J. Chem. Phys. – 1962. – V.37. – N.10. – P.2440-2444.
- [87] Веселов, М.Г. Теория атома: строение электронных оболочек / М.Г.Веселов, Л.Н.Лабзовский. – М.: Наука, 1989. – 250 с.
- [88] Axe, J.D. Influence of covalency upon rare-earth ligand field splitting / J.D.Axe, G.Burns // Phys. Rev. – 1966. – V.152. – N.1. – P.331-340.
- [89] McClure, D.S. NATO Adv. Study Inst. Chem. Lab. and St. John's Colledge, Oxford. – 1974. – P.113-139.

- [90] Маделунг, О. Теория твердого тела / О.Маделунг. – М.: Наука, 1980. – 416 с.
- [91] Пилипенко, Г.И. Донорные экситоны в монокристаллах LiH и LiD / Г.И.Пилипенко // ФТТ. – 2005. – Т.47. – №8. – С.1512-1514.
- [92] Radzhabov, E. Charge-transfer band in alkaline-earth fluoride crystals doped by Eu^{3+} or Yb^{3+} ions / E.Radzhabov, A.Nepomnyaschikh //Solid State Communications. – 2008. – V.146. – N.9. – P.376-379.
- [93] Старостин, Н.В. Спектроскопия кристаллов / Н.В.Старостин, П.Ф.Груздев, Е.П.Пашина, В.А.Ганин. – М.: Наука, 1975. – 278 с.
- [94] Falin, M.L. The peculiarities of electron-nuclear and pseudo-Zeeman interactions of ^{19}F nuclei in $\text{KZnF}_3:\text{Er}^{3+}$ / M.L.Falin, M.V.Eremin, M.M.Zaripov, L.R.Ibragimov *et al.* // J. Phys. Cond. Matter . – 1989. – V.1. – N.13. – P.2331-2340.
- [95] Trokiner A., Melting of the orbital order in LaMnO_3 probed by NMR / A.Trokiner, S.Verkhovskii, A.Gerashenko, Z.Volkova, O.Anikeenok *et al.* // Phys. Rev. B. – 2013. – V.87. – N.12. – P.125142(1-6).
- [96] Anikeenok, O. A., Transferred hyperfine interactions for O^{17} : LaMnO_3 / O.A.Anikeenok // Magn. Resonance in Solids. EJ. – 2014. – V.16. – P.141107 (7pp.).
- [97] Rodriguez-Carvajal, J. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3 / J.Rodriguez-Carvajal, M.Hennion, F.Moussa *et al.* // Phys. Rev. B. – 1998. – V.57. – N.6. – R3189-R3192.
- [98] Clementi, E. Atomic negative ions / E.Clementi, A.D.McLean //Phys. Rev. – 1964. – V.133. – N.2A. – A419-A423.
- [99] Lide, D.R. Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed / D.R. Lide. – CRC PRESS, 1994. – P.12-34.
- [100] White, R.M. Quantum theory of magnetism / R.M. White. -. Springer Berlin Heidelberg, 2007. – 361p.

Поясняющий пример устранения катастрофы неортогональности

Пусть дана система из трех орбиталей с интегралами перекрывания

$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0.2$, $i \neq j$ и $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$. Матрица интегралов перекрывания S будет иметь вид

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 0.2 & 0.2 \\ 0.2 & 0 & 0.2 \\ 0.2 & 0.2 & 0 \end{pmatrix}.$$

Тогда матрица $\ln(I + S)$, полученная с помощью сходящегося ряда, будет иметь вид

$$\ln(I + S) \approx \sum_{n=1}^{100} \frac{(-1)^{n-1}}{n} S^n = \begin{pmatrix} -0.30566 & 0.186539 & 0.186539 \\ 0.186539 & -0.30566 & 0.186539 \\ 0.186539 & 0.186539 & -0.30566 \end{pmatrix}.$$

Матрица $\ln(I + S)$, полученная с помощью интегрального представления, равна

$$\ln(I + S) = S \int_0^1 (I + \alpha S)^{-1} d\alpha,$$

$$\ln(I + S) \approx S \sum_{i=1}^N (I + \alpha_i S)^{-1} \Delta\alpha = \begin{pmatrix} -0.30566 & 0.186539 & 0.186539 \\ 0.186539 & -0.30566 & 0.186539 \\ 0.186539 & 0.186539 & -0.30566 \end{pmatrix},$$

$$N = 10^6, \alpha_i = i / N, \Delta\alpha = 1 / N.$$

Видно, что матрицы обоих представлений совпадают.

Матрица S для системы из трех орбиталей с интегралами перекрывания $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0.9$, $i \neq j$, $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$ имеет вид

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 0.9 & 0.9 \\ 0.9 & 0 & 0.9 \\ 0.9 & 0.9 & 0 \end{pmatrix}.$$

Легко показать, что логарифмический ряд для этой матрицы расходится.

$$\ln(I + S) \approx \sum_{n=1}^{50} \frac{(-1)^{n-1}}{n} S^n = \begin{pmatrix} -2.46898 \times 10^{10} & -2.46898 \times 10^{10} & -2.46898 \times 10^{10} \\ -2.46898 \times 10^{10} & -2.46898 \times 10^{10} & -2.46898 \times 10^{10} \\ -2.46898 \times 10^{10} & -2.46898 \times 10^{10} & -2.46898 \times 10^{10} \end{pmatrix}$$

В то же время интегральное выражение дает следующую матрицу

$$\ln(I + S) \approx S \sum_{i=1}^N (I + \alpha_i S)^{-1} \Delta \alpha = \begin{pmatrix} -1.19185 & 1.11073 & 1.11073 \\ 1.11073 & -1.19185 & 1.11073 \\ 1.11073 & 1.11073 & -1.19185 \end{pmatrix}, \quad N = 10^8.$$

Будем считать ниже, что 3 орбитали образуют базис, а система состоит из 2 электронов. Базисные функции удовлетворяют $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0.9$, $i \neq j$, $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$.

$$|\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) \end{vmatrix}, \quad |\Phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_3(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_3(r_2) \end{vmatrix},$$

$$|\Phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_2(r_1) & \varphi_3(r_1) \\ \varphi_2(r_2) & \varphi_3(r_2) \end{vmatrix}.$$

Матрица перекрывания $A = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$, $A = \begin{pmatrix} 0.19 & 0.09 & -0.09 \\ 0.09 & 0.19 & 0.09 \\ -0.09 & 0.09 & 0.19 \end{pmatrix}$.

В диссертации получено выражение

$$\hat{A} = N \left[\exp \left(\sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle \right) \right] = \exp(\hat{Q}) = \hat{B}.$$

$|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, |\xi_3\rangle$ орбитали с интегралами перекрывания $\langle \xi_i | \xi_j \rangle = 0.9$, $\langle \xi_i | \xi_i \rangle = 1$.

Для системы из двух частиц, возможны состояния

$$a_{\xi_2}^+ a_{\xi_1}^+ |0\rangle, a_{\xi_3}^+ a_{\xi_1}^+ |0\rangle, a_{\xi_3}^+ a_{\xi_2}^+ |0\rangle$$

Тогда оператор $\hat{A}$ будет иметь вид

$$\hat{A} = 1 + \sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\xi \neq \xi', \eta \neq \eta'} a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta} a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle \langle \eta | \eta' \rangle.$$

Матрица A оператора $\hat{A}$ равна: $A = \begin{pmatrix} 0.19 & 0.09 & -0.09 \\ 0.09 & 0.19 & 0.09 \\ -0.09 & 0.09 & 0.19 \end{pmatrix}.$

$$\hat{B} = \exp(\hat{Q}), \quad \hat{Q} = \sum_{\xi, \xi'} a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \ln(I + S) | \xi' \rangle,$$

$$\ln(I + S) \approx S \sum_{i=1}^N (I + \alpha_i S)^{-1} \Delta \alpha = \begin{pmatrix} -1.19185 & 1.11073 & 1.11073 \\ 1.11073 & -1.19185 & 1.11073 \\ 1.11073 & 1.11073 & -1.19185 \end{pmatrix}.$$

Матрица Q оператора $\hat{Q}$ равна:

$$Q = \begin{pmatrix} -2 \times 1.19185034305464 & 1.1107348804396766 & -1.1107348804396766 \\ 1.1107348804396766 & -2 \times 1.19185034305464 & 1.1107348804396766 \\ -1.1107348804396766 & 1.1107348804396766 & -2 \times 1.19185034305464 \end{pmatrix}$$

Матрица B оператора $\hat{B}$ равна:

$$B = \sum_{n=0}^{100} \frac{1}{n!} Q^n = \begin{pmatrix} 0.19 & 0.09 & -0.09 \\ 0.09 & 0.19 & 0.09 \\ -0.09 & 0.09 & 0.19 \end{pmatrix}.$$

Видно, что хотя логарифмический ряд расходится, интегральное выражение для логарифма дает правильный результат. Для сходимости же интегрального выражения достаточно выбрать базис одночастичных функций линейно независимым.

Общие выражения для двухцентрового кулоновского взаимодействия электронов.

Рассмотрим матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов. Из определения волновых функций нулевого приближения видно, что если вычисления проводить в системе координат, в которой ось z направлена вдоль оси пары металл-лиганд, то для матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов будут выполняться следующие правила отбора

$$\langle n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2 | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | n_3 l_3 m_3, n_4 l_4 m_4 \rangle \propto \delta_{m_1+m_2, m_3+m_4}. \quad (\text{П.1})$$

Таким образом, в интегральном выражении перед экспонентой будет стоять суперпозиция полиномов вида

$$L = z_1^{n_1} (x_1^2 + y_1^2)^{n_2} z_2^{n_3} (x_2^2 + y_2^2)^{n_4} (x_1 x_2 + y_1 y_2)^m.$$

Получим выражения для кулоновских интегралов подобного типа. При этом в ходе преобразований используется следующие два типа интегралов. Первый тип интегралов [53]

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n \exp(-px^2 - qx) = n! \left(\frac{\pi}{p} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{q}{2p} \right)^n \exp\left(\frac{q^2}{4p} \right) \sum_{k=0}^{\left[\frac{n}{2} \right]} \frac{p^k q^{-2k}}{k!(n-2k)!}, \quad (\text{П.2})$$

где верхний предел в сумме по k – целая часть от числа в квадратных скобках.

Для интегралов второго типа, необходимых для вычисления кулоновских интегралов, содержащих полиномы L с $m = 0, 1, 2, 3$, после ряда преобразований получим следующие выражения [70].

$$\iint (x^2 + y^2)^n \exp \left[-p(x^2 + y^2) + 2q(xR_x + yR_y) \right] dx dy$$

$$\begin{aligned}
&= \iint \sum_{m=0}^n C_m^n x^{2n-2m} y^{2m} \exp \left[-p(x^2 + y^2) + 2q(xR_x + yR_y) \right] dx dy \\
&= \frac{\pi}{p} \left(\frac{1}{4} \right)^n \sum_{m=0}^n C_m^n (2m)! (2n-2m)! \left[\sum_{s=0}^{n-m} \left(\frac{1}{p} \right)^{2n-2m-s} \frac{(2qR_x)^{2n-2m-2s}}{s!(2n-2m-2s)!} \right] \\
&\quad \times \left[\sum_{k=0}^m \left(\frac{1}{p} \right)^{2m-2k} \frac{(2qR_y)^{2m-2k}}{k!(2m-2k)!} \right] \exp \left[\frac{q^2 (R_x^2 + R_y^2)}{p} \right] = \\
&= \frac{\pi}{p} \sum_{l=0}^n \frac{(n!)^2 q^{2n-2l}}{[(n-l)!]^2 l!} \left(\frac{1}{p} \right)^{2n-l} (R_x^2 + R_y^2)^{n-l} \exp \left[\frac{q^2 (R_x^2 + R_y^2)}{p} \right], \quad (\text{П.3})
\end{aligned}$$

где C_m^n – биномиальные коэффициенты.

$$\begin{aligned}
&\iint (x^2 + y^2)^n (xR_x + yR_y) \exp \left[-p(x^2 + y^2) + 2q(xR_x + yR_y) \right] dx dy = \\
&= \frac{\pi}{p} \sum_{l=0}^n \frac{(n!)^2 q^{2n-2l}}{[(n-l)!]^2 l!} \left(\frac{1}{p} \right)^{2n-l} (R_x^2 + R_y^2)^{n-l} \\
&\quad \times \left[\frac{n-l}{q} + \frac{q(R_x^2 + R_y^2)}{p} \right] \exp \left[\frac{q^2 (R_x^2 + R_y^2)}{p} \right], \quad (\text{П.4})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\iint (x^2 + y^2)^n (xR_x + yR_y)^2 \exp \left[-p(x^2 + y^2) + 2q(xR_x + yR_y) \right] dx dy = \\
&= \frac{1}{2} \frac{\pi}{p} \sum_{l=0}^n \frac{(n!)^2 q^{2n-2l}}{[(n-l)!]^2 l!} \left(\frac{1}{p} \right)^{2n-l} (R_x^2 + R_y^2)^{n-l} \left[\frac{(n-l)(2n-2l-1)}{q^2} + \right. \\
&\quad \left. + (4n-4l+1) \frac{(R_x^2 + R_y^2)}{p} + 2q^2 \frac{(R_x^2 + R_y^2)^2}{p^2} \right] \exp \left[\frac{q^2 (R_x^2 + R_y^2)}{p} \right], \quad (\text{П.5})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \iint (x^2 + y^2)^n (xR_x + yR_y)^3 \exp \left[-p(x^2 + y^2) + 2q(xR_x + yR_y) \right] dx dy = \\
& = \frac{1}{2} \frac{\pi}{p} \sum_{l=0}^n \frac{(n!)^2 q^{2n-2l}}{[(n-l)!]^2 l!} \left(\frac{1}{p} \right)^{2n-l} (R_x^2 + R_y^2)^{n-l} \left[\frac{(n-l)(n-l-1)(2n-2l-1)}{q^3} \right. \\
& \quad + 6 \frac{(n-l)^2 (R_x^2 + R_y^2)}{q} \frac{1}{p} + 3(2n-2l+1)q \frac{(R_x^2 + R_y^2)^2}{p^2} \\
& \quad \left. + 2q^3 \frac{(R_x^2 + R_y^2)^3}{p^3} \right] \exp \left[\frac{q^2 (R_x^2 + R_y^2)}{p} \right]. \quad (\text{П.6})
\end{aligned}$$

Рассмотрим далее приведение исходных кратных интегралов к одномерным интегралам от нуля до единицы.

Используя формулы (П.2) – (П.6) найдем функции, через которые будут выражаться определенные выше двухчастичные кулоновские интегралы. Для этого используем замену переменных, предложенную в [70].

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dv \exp \left[-(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 v^2 \right], \quad v^2 = \frac{\alpha_{ik} \theta_{jl} x^2}{\alpha_{ijkl} (1 - x^2)}, \quad (\text{П.7})$$

где $\alpha_{ik} = \alpha_i + \beta_k$, $\theta_{jl} = \varepsilon_j + \gamma_l$, $\alpha_{ijkl} = \alpha_{ik} + \theta_{jl}$, α_i , ε_j , β_k , γ_l – коэффициенты, стоящие в показателях экспонент гауссовского типа орбиталей, причем индексы i, j, k, l относятся к орбиталям расположенным в интеграле в порядке $\langle i, j | g | k, l \rangle$. Введем также следующие функции:

$$y = \frac{\alpha_{ik} x^2}{\alpha_{ik} + \theta_{jl} (1 - x^2)}, \quad z = \frac{\alpha_{ijkl} (1 - x^2)}{\theta_{jl} (\alpha_{ik} + \theta_{jl} (1 - x^2))}, \quad u = \frac{\alpha_{ik} + \theta_{jl} (1 - x^2)}{\alpha_{ik} \alpha_{ijkl}}. \quad (\text{П.8})$$

Приведем далее выражения, необходимые для вычисления матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов вида $\langle l_e m_1, l'_b m_2 | g | l_b m_1, l''_b m_2 \rangle$, $\langle l_e m, l'_b m \pm m' | g | l''_b m \pm m', l_b m \rangle$, где $m' = 0, 1, 2, 3$, и

определим функции $F_{m'}(ebbb : n_1 n_2 n_3 n_4)$, где e, b обозначают, что индекс i относится к орбиталям центрального иона, индексы j, k, l к орбиталям лиганда (0, 0, - a), следующим образом

$$2\pi^{\frac{5}{2}} F_{m'}(ebbb : n_1 n_2 n_3 n_4) = \sum a_i b_j c_k d_l \int z_1^{n_1} (x_1^2 + y_1^2)^{n_2} z_2^{n_3} (x_2^2 + y_2^2)^{n_4} \times \frac{(x_1 x_2 + y_1 y_2)^{m'}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times \times \exp \left[- \left(\alpha_{ik} \mathbf{r}_1^2 + \theta_{jl} \mathbf{r}_2^2 - 2\alpha_i a z_1 + \alpha_i a^2 \right) \right] dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2, \quad (\text{П.9})$$

$$F(ebbb : n_1 n_3) = n_3! \sum_{m=0}^{\left[\frac{n_3}{2} \right]} \frac{y^{n_3-2m} z^m (n_1 + n_3 - 2m)!}{4^m m! (n_3 - 2m)!} \times \sum_{s=0}^{\left[\frac{n_1+n_3-2m}{2} \right]} \frac{u^{n_1+n_3-2m-s} (\alpha_i a)^{n_1+n_3-2m-2s}}{4^s s! (n_1 + n_3 - 2m - 2s)!}. \quad (\text{П.10})$$

В (П.10) верхний предел в сумме $[p]$ обозначает целую часть от числа p . Выражения для одноцентровых интегралов можно получить из приведенных выше предельным переходом при a стремящемся к нулю.

Введем далее следующие функции

$$F_0(n_2 n_4) = \sum_{l=0}^{n_4} \frac{(n_4!)^2 y^{2n_4-2l}}{[(n_4-l)!]^2 l!} z^l u^{n_2+n_4-l} (n_2 + n_4 - l)!, \quad (\text{П.11})$$

$$F_1(n_2 n_4) = \sum_{l=0}^{n_4} \frac{(n_4!)^2 z^l u^{n_2+n_4-l}}{[(n_4-l)!]^2 l!} (n_2 + n_4 - l)! \times \left[(n_4 - l) y^{2n_4-2l-1} z + y^{2n_4-2l+1} u (n_2 + n_4 - l + 1) \right], \quad (\text{П.12})$$

$$F_2(n_2 n_4) = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{n_4} \frac{(n_4!)^2 z^l u^{n_2+n_4-l}}{[(n_4-l)!]^2 l!} (n_2 + n_4 - l)! \times \left[(n_4 - l)(2n_4 - 2l - 1) y^{2n_4-2l-2} z^2 + (4n_4 - 4l + 1)(n_2 + n_4 - l + 1) y^{2n_4-2l} z u \right]$$

$$+ 2(n_2 + n_4 - l + 1)(n_2 + n_4 - l + 2)y^{2n_4-2l+2}u^2], \quad (\text{П.13})$$

$$\begin{aligned} F_3(n_2n_4) = & \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{n_4} \frac{(n_4!)^2 z^l u^{n_2+n_4-l}}{[(n_4-l)!]^2 l!} [(n_4-l)(n_4-l-1)(2n_4-2l-1) \\ & \times (n_2+n_4-l)! y^{2n_4-2l-3} z^3 + 6(n_4-l)^2 (n_2+n_4-l+1)! y^{2n_4-2l-1} z^2 u \\ & + 3(2n_4-2l+1)(n_2+n_4-l+2)! y^{2n_4-2l+1} zu^2 \\ & + 2(n_2+n_4-l+3)! y^{2n_4-2l+3} u^3]. \end{aligned} \quad (\text{П.14})$$

Тогда

$$\begin{aligned} F_{m'}(ebbb : n_1n_2n_3n_4) = & \sum a_i b_j c_k d_l \left(\frac{1}{\alpha_{ik} \theta_{jl}} \right) \left(\frac{1}{\alpha_{ijkl}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{\alpha_i \beta_k}{\alpha_{ik}} a^2 \right) \\ & \times \int_0^1 dx F(ebbb : n_1n_3) F_{m'}(n_2n_4) \exp \left(-\frac{\alpha_i^2 \theta_{jl} a^2}{\alpha_{ik} \alpha_{ijkl}} x^2 \right). \end{aligned} \quad (\text{П.15})$$

Выпишем ниже выражения для вычислений интегралов вида $\langle l_e m_1, l'_e m_2 | g | l'_b m_1, l''_e m_2 \rangle$ и $\langle l'_e m, l_e m \pm m' | g | l'_b m \pm m', l''_e m \rangle$. Индексы i, j, k, l как и выше относятся к орбиталям, расположенным в порядке $\langle i, j | g | k, l \rangle$. Введем функции $F_{m'}(eebe : n_1n_2n_3n_4)$, где e, b обозначают что индексы i, j, l относятся к орбиталям центрального иона, индекс k - к орбиталям лиганда (0,0,-a).

$$\begin{aligned} 2\pi^{\frac{5}{2}} F_{m'}(eebe : n_1n_2n_3n_4) = & \sum a_i b_j c_k d_l \int z_1^{n_1} (x_1^2 + y_1^2)^{n_2} z_2^{n_3} (x_2^2 + y_2^2)^{n_4} \\ & \times \frac{(x_1 x_2 + y_1 y_2)^{m'}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \exp \left[-(\alpha_{ik} \mathbf{r}_1^2 + \theta_{jl} \mathbf{r}_2^2 + 2\beta_k a z_1 + \beta_k a^2) \right] dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \end{aligned} \quad (\text{П.16})$$

$$F(eebe : n_1n_3) = n_3! \sum_{m=0}^{\left[\frac{n_3}{2} \right]} \frac{y^{n_3-2m} z^m (n_1 + n_3 - 2m)!}{4^m m! (n_3 - 2m)!}$$

$$\times \sum_{s=0}^{\left[\frac{n_1+n_3-2m}{2} \right]} \frac{u^{n_1+n_3-2m-s} (-\beta_k a)^{n_1+n_3-2m-2s}}{4^s s! (n_1+n_3-2m-2s)!} \quad (\text{П.17})$$

$$F_{m'}(eebe : n_1 n_2 n_3 n_4) = \sum a_i b_j c_k d_l \left(\frac{1}{\alpha_{ik} \theta_{jl}} \right) \left(\frac{1}{\alpha_{ijkl}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{\alpha_i \beta_k}{\alpha_{ik}} a^2 \right) \\ \times \int_0^1 dx F(eebe : n_1 n_3) F_{m'}(n_2 n_4) \exp \left(-\frac{\beta_k^2 \theta_{jl} a^2}{\alpha_{ik} \alpha_{ijkl}} x^2 \right). \quad (\text{П.18})$$

Рассмотрим далее интегралы вида $\langle l_b m_1, l'_e m_2 | g | l_b m_1, l''_e m_2 \rangle$, $\langle l_b m, l'_e m \pm m' | g | l''_e m \pm m', l_e m \rangle$. Индексы i, j, k, l относятся к орбиталям расположенным в порядке $\langle i, j | g | k, l \rangle$. Введем функции $F_{m'}(bebe : n_1 n_2 n_3 n_4)$, где e, b обозначают, что индексы j, l относятся к орбиталям центрального иона, индекс i, k - к орбиталям лиганда (0, 0, - а). Для этого введем функции

$$2\pi^{\frac{5}{2}} F_{m'}(bebe : n_1 n_2 n_3 n_4) = \sum a_i b_j c_k d_l \int z_1^{n_1} (x_1^2 + y_1^2)^{n_2} z_2^{n_3} (x_2^2 + y_2^2)^{n_4} \\ \times \frac{(x_1 x_2 + y_1 y_2)^{m'}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ \times \exp \left[-\left(\alpha_{ik} (\mathbf{r}_1^2 + 2az_1 + a^2) + \theta_{jl} \mathbf{r}_2^2 \right) \right] dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (\text{П.19})$$

$$F(bebe : n_1 n_3) = n_3! \sum_{m=0}^{\left[\frac{n_3}{2} \right]} \frac{y^{n_3-2m} z^m (n_1+n_3-2m)!}{4^m m! (n_3-2m)!} \\ \times \sum_{s=0}^{\left[\frac{n_1+n_3-2m}{2} \right]} \frac{u^{n_1+n_3-2m-s} (-\alpha_{ik} a)^{n_1+n_3-2m-2s}}{4^s s! (n_1+n_3-2m-2s)!}. \quad (\text{П.20})$$

Из (П.19) и (П.20) получим

$$F_{m'}(bebe : n_1 n_2 n_3 n_4) = \sum a_i b_j c_k d_l \left(\frac{1}{\alpha_{ik} \theta_{jl}} \right) \left(\frac{1}{\alpha_{ijkl}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \times \int_0^1 dx F(bebe : n_1 n_3) F_{m'}(n_2 n_4) \exp \left(- \frac{\alpha_{ik} \theta_{jl} a^2}{\alpha_{ijkl}} x^2 \right). \quad (\text{П.21})$$

Рассмотрим далее обменные интегралы вида $\langle l_e m_1, l'_b m_2 | g | l_b m_1, l''_e m_2 \rangle$, $\langle l_e m, l'_b m \pm m' | g | l''_b m \pm m', l_e m \rangle$. Для этого введем функции

$$2\pi^{\frac{5}{2}} F_{m'}(ebbe : n_1 n_2 n_3 n_4) = \sum a_i b_j c_k d_l \int z_1^{n_1} (x_1^2 + y_1^2)^{n_2} z_2^{n_3} (x_2^2 + y_2^2)^{n_4} \\ \times \frac{(x_1 x_2 + y_1 y_2)^{m'}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \exp \left[- \left(\alpha_{ik} \mathbf{r}_1^2 + \theta_{jl} \mathbf{r}_2^2 + 2a(\varepsilon_j z_1 + \beta_k z_2) + \alpha_{jk} a^2 \right) \right] \\ \times dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2, \quad (\text{П.22})$$

$$F(ebbe : n_1 n_3) = (-1)^{n_1 + n_3} n_3! \sum_{m=0}^{\left[\frac{n_3}{2} \right]} \frac{z^m}{4^m m!} \sum_{w=0}^{n_3 - 2m} \frac{y^{n_3 - 2m - w} z^w (\varepsilon_j a)^w}{w! (n_3 - 2m - w)!} \\ \times (n_1 + n_3 - 2m - w)! \sum_{s=0}^{\left[\frac{n_1 + n_3 - 2m - w}{2} \right]} \frac{u^{n_1 + n_3 - 2m - w - s} \left[(\beta_k \theta_{jl} z + \varepsilon_{jk} y) a \right]^{n_1 + n_3 - 2m - w - 2s}}{4^s s! (n_1 + n_3 - 2m - w - 2s)!}, \quad (\text{П.23})$$

$$F_{m'}(ebbe : n_1 n_2 n_3 n_4) = \sum a_i b_j c_k d_l \left(\frac{1}{\alpha_{ik} \theta_{jl}} \right) \left(\frac{1}{\alpha_{ijkl}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\frac{\alpha_i \beta_k}{\alpha_{ik}} + \frac{\varepsilon_j \gamma_l}{\theta_{jl}} \right) a^2 \right] \\ \times \int_0^1 dx F(ebbe : n_1 n_3) F_{m'}(n_2 n_4) \exp \left(- \frac{(\alpha_i \varepsilon_j - \beta_k \gamma_l)^2 a^2}{\alpha_{ik} \theta_{jl} \alpha_{ijkl}} x^2 \right), \quad (\text{П.24})$$

где $\varepsilon_{jk} = \varepsilon_j + \beta_k$.

Отметим, что все выражения для вычисления двухцентровых интегралов кулоновского взаимодействия электронов являются аналитическими функциями расстояния между ионами.

**Формулы для вычисления интегралов перекрывания, прямых,
гибридных и обменных кулоновских интегралов.**

Интегралы перекрывания

$\langle \alpha |$ - атомная орбиталь центрированная в начале координат с коэффициентами гауссова разложения a_i и α_i , $|\beta\rangle$ - атомная орбиталь центрированная в точке $\mathbf{R} = (R_x, R_y, R_z)$ с коэффициентами гауссова разложения b_j и β_j , $p = (\alpha_i + \beta_j)^{-1}$, $\alpha_i \beta_j p = q$, $E = \text{Exp}(-q\mathbf{R}^2)$, i - мнимая единица, $R_x \pm iR_y = R_{\pm}$, $R_x^2 + R_y^2 = R_{\perp}^2$.

$$\langle s|s\rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum a_i b_j p^{\frac{3}{2}} E, \quad \langle s|p0\rangle = -\frac{\sqrt{3\pi}}{4} \sum a_i b_j p^{\frac{5}{2}} \alpha_i R_z E,$$

$$\langle s|p \pm 1\rangle = \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \sum a_i b_j p^{\frac{5}{2}} \alpha_i R_{\pm} E, \quad \langle p \pm 1|s\rangle = \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \sum a_i b_j p^{\frac{5}{2}} \beta_j R_{\mp} E,$$

$$\langle p0|s\rangle = \frac{\sqrt{3\pi}}{4} \sum a_i b_j p^{\frac{5}{2}} \beta_j R_z E, \quad \langle p \pm 1|p \pm 1\rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \sum a_i b_j p^{\frac{5}{2}} \beta_j [1 - qR_{\perp}^2] E,$$

$$\langle p0|p \pm 1\rangle = \pm \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum a_i b_j p^{\frac{5}{2}} q R_{\pm} R_z E, \quad \langle p \mp 1|p \pm 1\rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \sum a_i b_j p^{\frac{5}{2}} q R_{\pm}^2 E,$$

$$\langle p \pm 1|p0\rangle = \pm \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum a_i b_j p^{\frac{5}{2}} q R_{\mp} R_z E, \quad \langle p0|p0\rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \sum a_i b_j p^{\frac{5}{2}} [1 - 2qR_z^2] E,$$

$$\langle d \pm 2|s\rangle = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{15\pi}{2}} \sum a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j^2 R_{\mp}^2 E, \quad \langle d \pm 1|s\rangle = \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15\pi}{2}} \sum a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j^2 R_{\mp} R_z E,$$

$$\langle d0|s\rangle = \frac{\sqrt{5\pi}}{8} \sum a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j^2 (2R_z^2 - R_{\perp}^2) E,$$

$$\begin{aligned}
\langle d \pm 2 | p \pm 1 \rangle &= \mp \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} \Sigma a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j [2 - qR_{\perp}] R_{\mp} E \\
\langle d \pm 1 | p \pm 1 \rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{8} \Sigma a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j [1 - qR_{\perp}] R_z E \\
\langle d 0 | p \pm 1 \rangle &= \pm \frac{1}{8} \sqrt{\frac{15\pi}{2}} \Sigma a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j [1 + q(2R_z^2 - R_{\perp})] R_{\pm} E \\
\langle d \mp 1 | p \pm 1 \rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{8} \Sigma a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j q R_{\pm}^2 R_z E, \quad \langle d \mp 2 | p \pm 1 \rangle = \pm \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} \Sigma a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j q R_{\pm}^3 E, \\
\langle d \pm 2 | p 0 \rangle &= -\frac{3}{8} \sqrt{\frac{5\pi}{2}} \Sigma a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j q R_{\mp}^2 R_z E, \\
\langle d \pm 1 | p 0 \rangle &= \mp \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5\pi}{2}} \Sigma a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j (1 - 2qR_z^2) R_{\mp} E, \\
\langle d 0 | p 0 \rangle &= \frac{\sqrt{15\pi}}{8} \Sigma a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j [2 - q(2R_z^2 - R_{\perp})] R_z E, \\
\langle f \pm 3 | s \rangle &= \mp \frac{\sqrt{35\pi}}{16} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^3 R_{\mp}^3 E, \quad \langle f \pm 2 | s \rangle = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{105\pi}{2}} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^3 R_{\mp}^2 R_z E, \\
\langle f \pm 1 | s \rangle &= \mp \frac{\sqrt{21\pi}}{16} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^3 (4R_z^2 - R_{\perp}) R_{\mp} E, \\
\langle f 0 | s \rangle &= \frac{\sqrt{7\pi}}{8} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^3 (2R_z^2 - 3R_{\perp}) R_z E, \\
\langle f \pm 3 | p \pm 1 \rangle &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{105\pi}{2}} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 (3 - qR_{\perp}) R_{\mp}^2 E, \\
\langle f \pm 2 | p \pm 1 \rangle &= \mp \frac{3\sqrt{35\pi}}{16} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 (2 - qR_{\perp}) R_{\mp} R_z E, \\
\langle f \pm 1 | p \pm 1 \rangle &= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 [(4R_z^2 - R_{\perp})(1 - qR_{\perp}) - R_{\perp}] E, \\
\langle f 0 | p \pm 1 \rangle &= \pm \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21\pi}{2}} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 [3 + q(2R_z^2 - 3R_{\perp})] R_{\pm} R_z E, \\
\langle f \mp 1 | p \pm 1 \rangle &= \pm \frac{3}{16} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 [1 + q(4R_z^2 - R_{\perp})] R_{\pm}^2 E,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle f \mp 2 | p \pm 1 \rangle &= \pm \frac{3\sqrt{35}\pi}{16} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 q R_{\pm}^3 R_z E, \\
\langle f \mp 3 | p \pm 1 \rangle &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{105\pi}{2}} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 q R_{\pm}^4 E, \\
\langle f \pm 3 | p 0 \rangle &= \pm \frac{\sqrt{105}\pi}{16} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 q R_{\mp}^3 R_z E, \\
\langle f \pm 2 | p 0 \rangle &= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35\pi}{2}} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 (1 - 2q R_z^2) R_{\mp}^2 E, \\
\langle f \pm 1 | p 0 \rangle &= \mp \frac{3\sqrt{7}\pi}{16} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 [4 - q(4R_z^2 - R_{\perp})] R_{\mp} R_z E, \\
\langle f 0 | p 0 \rangle &= \frac{\sqrt{21}\pi}{16} \Sigma a_i b_j p^{\frac{9}{2}} \beta_j^2 [3(2R_z^2 - R_{\perp}) - 2q R_z^2 (2R_z^2 - 3R_{\perp})] E.
\end{aligned}$$

Двухцентровые интегралы гибридного типа кулоновского
взаимодействия электронов вида $ebbb$.

$$\begin{aligned}
\langle s, s | g | s, s \rangle &= \frac{\sqrt{\pi}}{8} F_0(0000), \quad \langle s, p 0 | g | s, p 0 \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} F_0(0020), \\
\langle s, p 0 | g | p 0, s \rangle &= \frac{3\sqrt{\pi}}{8} F_0(1010), \quad \langle s, p 1 | g | s, p 1 \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_0(0001), \\
\langle s, p 1 | g | p 1, s \rangle &= \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_1(0000), \quad \langle s, s | g | p 0, s \rangle = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} F_0(1000), \\
\langle s, s | g | s, p 0 \rangle &= \frac{\sqrt{3}\pi}{8} F_0(0010), \quad \langle s, p 1 | g | p 0, p 1 \rangle = \frac{3\sqrt{3}\pi}{16} F_0(1001), \\
\langle s, p 1 | g | p 1, p 0 \rangle &= \frac{3\sqrt{3}\pi}{16} F_1(0010), \quad \langle p 0, s | g | s, s \rangle = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} [F_0(1000) - aF_0(0000)], \\
\langle p 0, p 0 | g | s, p 0 \rangle &= \frac{3\sqrt{3}\pi}{8} [F_0(1020) - aF_0(0020)], \\
\langle p 0, p 0 | g | p 0, s \rangle &= \frac{3\sqrt{3}\pi}{8} [F_0(2010) - aF_0(1010)], \\
\langle p 0, p 1 | g | s, p 1 \rangle &= \frac{3\sqrt{3}\pi}{16} [F_0(1001) - aF_0(0001)],
\end{aligned}$$

$$\langle p0, p1 | g | p1, s \rangle = \frac{3\sqrt{3\pi}}{16} [F_1(1000) - aF_1(0000)],$$

$$\langle p0, s | g | p0, s \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} [F_0(2000) - aF_0(1000)],$$

$$\langle p0, s | g | s, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} [F_0(1010) - aF_0(0010)],$$

$$\langle p0, p0 | g | p0, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{8} [F_0(2020) - aF_0(1020)],$$

$$\langle p0, p1 | g | p0, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} [F_0(2001) - aF_0(1001)],$$

$$\langle p0, p1 | g | p1, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} [F_1(1010) - aF_0(0010)],$$

$$\langle p1, s | g | p1, s \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_0(0100), \quad \langle p1, s | g | s, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_1(0000),$$

$$\langle p1, p0 | g | p1, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} F_0(0120), \quad \langle p1, p0 | g | p0, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} F_1(1010),$$

$$\langle p1, p1 | g | p1, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{32} F_0(0101),$$

$$\langle d0, s | g | s, s \rangle = \frac{\sqrt{5\pi}}{16} [2F_0(2000) - 4aF_0(1000) + 2a^2F_0(0000) - F_0(0100)],$$

$$\langle d0, p0 | g | s, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} [2F_0(2020) - 4aF_0(1020) + 2a^2F_0(0020) - F_0(0120)],$$

$$\langle d0, p0 | g | p0, s \rangle = \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} [2F_0(3010) - 4aF_0(2010) + 2a^2F_0(1010) - F_0(1110)],$$

$$\langle d0, p1 | g | s, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{5\pi}}{32} [2F_0(2001) - 4aF_0(1001) + 2a^2F_0(0001) - F_0(0101)],$$

$$\langle d0, p1 | g | p1, s \rangle = \frac{3\sqrt{5\pi}}{32} [2F_1(2000) - 4aF_1(1000) + 2a^2F_1(0000) - F_1(0100)],$$

$$\begin{aligned}
\langle d0,s|g|p0,s\rangle &= \frac{\sqrt{15\pi}}{16} [2F_0(3000) - 4aF_0(2000) + 2a^2F_0(1000) - F_0(1100)], \\
\langle d0,s|g|s,p0\rangle &= \frac{\sqrt{15\pi}}{16} [2F_0(2010) - 4aF_0(1010) + 2a^2F_0(0010) - F_0(0110)], \\
\langle d0,p0|g|p0,p0\rangle &= \frac{3\sqrt{15\pi}}{16} [2F_0(3020) - 4aF_0(2020) + 2a^2F_0(1020) - F_0(1120)], \\
\langle d0,p1|g|p0,p1\rangle &= \frac{3\sqrt{15\pi}}{32} [2F_0(3001) - 4aF_0(2001) + 2a^2F_0(1001) - F_0(1101)], \\
\langle d0,p1|g|p1,p0\rangle &= \frac{3\sqrt{15\pi}}{32} [2F_1(2010) - 4aF_1(1010) + 2a^2F_1(0010) - F_1(0110)], \\
\langle d1,s|g|p1,s\rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} [F_0(1100) - aF_0(0100)], \\
\langle d1,s|g|s,p1\rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} [F_1(1000) - aF_1(0000)], \\
\langle d1,p0|g|p1,p0\rangle &= \frac{9\sqrt{5\pi}}{16} [F_0(1120) - aF_0(0120)], \\
\langle d1,p0|g|p0,p1\rangle &= \frac{9\sqrt{5\pi}}{16} [F_1(2010) - aF_1(1010)], \\
\langle d1,p1|g|p1,p1\rangle &= \frac{9\sqrt{5\pi}}{32} [F_0(1101) - aF_1(0101)], \\
\langle f0,s|g|s,s\rangle &= \frac{\sqrt{7\pi}}{16} [2F_0(3000) - 6aF_0(2000) + 6a^2F_0(1000) - \\
&\quad - 2a^3F_0(0000) - 3F_0(1100) + 3aF_0(0100)], \\
\langle f0,p0|g|s,p0\rangle &= \frac{3\sqrt{7\pi}}{16} [2F_0(3020) - 6aF_0(2020) + 6a^2F_0(1020) - \\
&\quad - 2a^3F_0(0020) - 3F_0(1120) + 3aF_0(0120)], \\
\langle f0,p0|g|p0,s\rangle &= \frac{3\sqrt{7\pi}}{16} [2F_0(4010) - 6aF_0(3010) + 6a^2F_0(2010) - \\
&\quad - 2a^3F_0(1010) - 3F_0(2110) + 3aF_0(1110)], \\
\langle f0,p1|g|s,p1\rangle &= \frac{3\sqrt{7\pi}}{32} [2F_0(3001) - 6aF_0(2001) + 6a^2F_0(1001) - \\
&\quad - 2a^3F_0(0001) - 3F_0(1101) + 3aF_0(0101)],
\end{aligned}$$

$$\langle f0, p1 | g | p1, s \rangle = \frac{3\sqrt{7\pi}}{32} [2F_1(3000) - 6aF_1(2000) + 6a^2F_1(1000) - 2a^3F_1(0000) - 3F_1(1100) + 3aF_1(0100)],$$

$$\langle f0, s | g | p0, s \rangle = \frac{\sqrt{21\pi}}{16} [2F_0(4000) - 6aF_0(3000) + 6a^2F_0(2000) - 2a^3F_0(1000) - 3F_0(2100) + 3aF_0(1100)],$$

$$\langle f0, s | g | s, p0 \rangle = \frac{\sqrt{21\pi}}{16} [2F_0(3010) - 6aF_0(2010) + 6a^2F_0(1010) - 2a^3F_0(0010) - 3F_0(1110) + 3aF_0(0110)],$$

$$\langle f0, p0 | g | p0, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{21\pi}}{16} [2F_0(4020) - 6aF_0(3020) + 6a^2F_0(2020) - 2a^3F_0(1020) - 3F_0(2120) + 3aF_0(1120)],$$

$$\langle f0, p1 | g | p0, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{21\pi}}{32} [2F_0(4001) - 6aF_0(3001) + 6a^2F_0(2001) - 2a^3F_0(1001) - 3F_0(2101) + 3aF_0(1101)],$$

$$\langle f0, p1 | g | p1, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{21\pi}}{32} [2F_1(3010) - 6aF_1(2010) + 6a^2F_1(1010) - 2a^3F_1(0010) - 3F_1(1110) + 3aF_1(0110)],$$

$$\langle f1, s | g | p1, s \rangle = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_0(2100) - 8aF_0(1100) + 4a^2F_0(0100) - F_0(0200)],$$

$$\langle f1, s | g | s, p1 \rangle = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_1(2000) - 8aF_1(1000) + 4a^2F_1(0000) - F_1(0100)],$$

$$\langle f1, p0 | g | p1, p0 \rangle = \frac{9}{32} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_0(2120) - 8aF_0(1120) + 4a^2F_0(0120) - F_0(0220)],$$

$$\langle f1, p0 | g | p0, p1 \rangle = \frac{9}{32} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_1(3010) - 8aF_1(2010) + 4a^2F_1(1010) - F_1(1110)],$$

$$\langle f1, p1 | g | p1, p1 \rangle = \frac{9}{64} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_0(2101) - 8aF_0(1101) + 4a^2F_0(0101) - F_0(0201)],$$

$$\langle f1, p-1 | g | p-1, p1 \rangle = \frac{9}{64} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [8F_2(2000) - 16aF_2(1000) + 8a^2F_2(0000) - 2F_2(0100) - 4F_0(2101) + 8aF_0(1101) - 4a^2F_0(0101) + F_0(0201)],$$

Двухцентровые интегралы гибридного типа кулоновского
взаимодействия электронов вида $eebe$

$$\begin{aligned}
\langle p1, s | g | s, p1 \rangle &= \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_1(0000), \quad \langle s, s | g | s, s \rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{8} F_0(0000), \\
\langle s, p0 | g | s, p0 \rangle &= \frac{3\sqrt{\pi}}{8} F_0(0020), \\
\langle p0, s | g | s, p0 \rangle &= \frac{3\sqrt{\pi}}{8} F_0(1010), \quad \langle s, p1 | g | s, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_0(0001), \\
\langle s, d0 | g | s, d0 \rangle &= \frac{5\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(0040) - 4F_0(0021) + F_0(0002)], \\
\langle d0, s | g | s, d0 \rangle &= \frac{5\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(2020) - 2F_0(2001) - 2F_0(0120) + F_0(0101)], \\
\langle s, d1 | g | s, d1 \rangle &= \frac{15\sqrt{\pi}}{16} F_0(0021), \quad \langle d1, s | g | s, d1 \rangle = \frac{15\sqrt{\pi}}{16} F_1(1010), \\
\langle s, d2 | g | s, d2 \rangle &= \frac{15\sqrt{\pi}}{64} F_0(0002), \quad \langle d2, s | g | s, d2 \rangle = \frac{15\sqrt{\pi}}{64} [2F_2(0000) - F_0(0101)], \\
\langle s, f0 | g | s, f0 \rangle &= \frac{7\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(0060) - 12F_0(0041) + 9F_0(0022)], \\
\langle f0, s | g | s, f0 \rangle &= \frac{7\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(3030) - 6F_0(3011) - 6F_0(1130) + 9F_0(1111)], \\
\langle s, f1 | g | s, f1 \rangle &= \frac{21\sqrt{\pi}}{128} [16F_0(0041) - 8F_0(0022) + F_0(0003)], \\
\langle f1, s | g | s, f1 \rangle &= \frac{21\sqrt{\pi}}{128} [16F_1(2020) - 4F_1(2001) - 4F_1(0120) + F_1(0101)], \\
\langle s, f2 | g | s, f2 \rangle &= \frac{105\sqrt{\pi}}{64} F_0(0022), \quad \langle f2, s | g | s, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{\pi}}{64} [2F_2(1010) - F_0(1111)], \\
\langle s, f3 | g | s, f3 \rangle &= \frac{35\sqrt{\pi}}{128} F_0(0003), \quad \langle f3, s | g | s, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{\pi}}{128} [4F_3(0000) - 3F_1(0101)], \\
\langle s, s | g | p0, s \rangle &= \frac{\sqrt{3\pi}}{8} [F_0(1000) + aF_0(0000)], \\
\langle s, p0 | g | p0, p0 \rangle &= \frac{3\sqrt{3\pi}}{8} [F_0(1020) + aF_0(0020)],
\end{aligned}$$

$$\langle p0, s | g | p0, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{3\pi}}{8} [F_0(2010) + aF_0(1010)],$$

$$\langle s, p1 | g | p0, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{3\pi}}{16} [F_0(1001) + aF_0(0001)],$$

$$\langle p1, s | g | p0, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{3\pi}}{16} [F_1(1000) + aF_1(0000)],$$

$$\langle s, d0 | g | p0, d0 \rangle = \frac{5\sqrt{3\pi}}{32} [4F_0(1040) - 4F_0(1021) + F_0(1002) + 4aF_0(0040) - 4aF_0(0021) + aF_0(0002)],$$

$$\langle d0, s | g | p0, d0 \rangle = \frac{5\sqrt{3\pi}}{32} [4F_0(3020) - 2F_0(3001) - 2F_0(1120) + F_0(1101) + 4aF_0(2020) - 2aF_0(2001) - 2aF_0(0120) + aF_0(0101)],$$

$$\langle s, d1 | g | p0, d1 \rangle = \frac{15\sqrt{3\pi}}{16} [F_0(1021) + aF_0(0021)],$$

$$\langle d1, s | g | p0, d1 \rangle = \frac{15\sqrt{3\pi}}{16} [F_1(2010) + aF_1(1010)],$$

$$\langle s, d2 | g | p0, d2 \rangle = \frac{15\sqrt{3\pi}}{64} [F_0(1002) + aF_0(0002)],$$

$$\langle d2, s | g | p0, d2 \rangle = \frac{15\sqrt{3\pi}}{64} [2F_2(1000) + 2aF_2(0000) - F_0(1101) - aF_0(0101)],$$

$$\langle s, f0 | g | p0, f0 \rangle = \frac{7\sqrt{3\pi}}{32} [4F_0(1060) - 12F_0(1041) + 9F_0(1022) + 4aF_0(0060) - 12aF_0(0041) + 9aF_0(0022)],$$

$$\langle f0, s | g | p0, f0 \rangle = \frac{7\sqrt{3\pi}}{32} [4F_0(4030) - 6F_0(4011) - 6F_0(2130) + 9F_0(2111) + 4aF_0(3030) - 6aF_0(3011) - 6aF_0(1130) + 9aF_0(1111)],$$

$$\langle s, f1 | g | p0, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{3\pi}}{128} [16F_0(1041) - 8F_0(1022) + F_0(1003) + 16aF_0(0041) - 8aF_0(0022) + aF_0(0003)],$$

$$\langle f1, s | g | p0, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{3\pi}}{128} [16F_1(3020) - 4F_1(3001) - 4F_1(1120) + F_1(1101) + 16aF_1(2020) - 4aF_1(2001) - 4aF_1(0120) + aF_0(0101)],$$

$$\langle s, f2 | g | p0, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{3\pi}}{64} [F_0(1022) + aF_0(0022)],$$

$$\langle f2, s | g | p0, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{3\pi}}{64} [2F_2(2010) + 2aF_2(1010) - F_0(2111) - aF_0(1111)],$$

$$\langle s, f3 | g | p0, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{3\pi}}{128} [F_0(1003) + aF_0(0003)],$$

$$\langle f3, s | g | p0, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{3\pi}}{128} [4F_3(1000) + 4aF_3(0000) - 3F_1(1101) - 3aF_1(0101)],$$

$$\langle p0, s | g | s, s \rangle = \frac{\sqrt{3\pi}}{8} F_0(1000), \quad \langle s, p0 | g | s, s \rangle = \frac{\sqrt{3\pi}}{8} F_0(0010)$$

$$\langle p0, p0 | g | s, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{3\pi}}{8} F_0(1020), \quad \langle p0, p1 | g | s, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{3\pi}}{16} F_0(1001)$$

$$\langle p1, p0 | g | s, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{3\pi}}{16} F_1(0010),$$

$$\langle p0, d0 | g | s, d0 \rangle = \frac{5\sqrt{3\pi}}{32} [4F_0(1040) - 4F_0(1021) + F_0(1002)],$$

$$\langle d0, p0 | g | s, d0 \rangle = \frac{5\sqrt{3\pi}}{32} [4F_0(2030) - 2F_0(2011) - 2F_0(0130) + F_0(0111)],$$

$$\langle p0, d1 | g | s, d1 \rangle = \frac{15\sqrt{3\pi}}{16} F_0(1021), \quad \langle d1, p0 | g | s, d1 \rangle = \frac{15\sqrt{3\pi}}{16} F_1(1020)$$

$$\langle p0, d2 | g | s, d2 \rangle = \frac{15\sqrt{3\pi}}{64} F_0(1002), \quad \langle d2, p0 | g | s, d2 \rangle = \frac{15\sqrt{3\pi}}{64} [2F_2(0010) - F_0(0111)]$$

$$\langle p0, f0 | g | s, f0 \rangle = \frac{7\sqrt{3\pi}}{32} [4F_0(1060) - 12F_0(1041) + 9F_0(1022)],$$

$$\langle f0, p0 | g | s, f0 \rangle = \frac{7\sqrt{3\pi}}{32} [4F_0(3040) - 6F_0(3021) - 6F_0(1140) + 9F_0(1121)],$$

$$\langle p0, f1 | g | s, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{3\pi}}{128} [16F_0(1041) - 8F_0(1022) + F_0(1003)],$$

$$\langle f1, p0 | g | s, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{3\pi}}{128} [16F_1(2030) - 4F_1(2011) - 4F_1(0130) + F_0(0111)],$$

$$\langle p0, f2 | g | s, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{3\pi}}{64} F_0(1022),$$

$$\langle f2, p0 | g | s, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{3}\pi}{64} [2F_2(1020) - F_0(1121)],$$

$$\langle p0, f3 | g | s, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{3}\pi}{128} F_0(1003),$$

$$\langle f3, p0 | g | s, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{3}\pi}{128} [4F_3(0010) - 3F_1(0111)],$$

$$\langle p0, s | g | p0, s \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} [F_0(2000) + aF_0(1000)],$$

$$\langle s, p0 | g | p0, s \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} [F_0(1010) + aF_0(0010)],$$

$$\langle p0, p0 | g | p0, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{8} [F_0(2020) + aF_0(1020)],$$

$$\langle p0, p1 | g | p0, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} [F_0(2001) + aF_0(1001)],$$

$$\langle p1, p0 | g | p0, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} [F_1(1010) + aF_1(0010)],$$

$$\begin{aligned} \langle p0, d0 | g | p0, d0 \rangle = & \frac{15\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(2040) - 4F_0(2021) + F_0(2002) + \\ & + 4aF_0(1040) - 4aF_0(1021) + aF_0(1002)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle d0, p0 | g | p0, d0 \rangle = & \frac{15\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(3030) - 2F_0(3011) - 2F_0(1130) + F_0(1111) + \\ & + 4aF_0(2030) - 2aF_0(2011) - 2aF_0(0130) + aF_0(0111)], \end{aligned}$$

$$\langle p0, d1 | g | p0, d1 \rangle = \frac{45\sqrt{\pi}}{16} [F_0(2021) + aF_0(1021)],$$

$$\langle d1, p0 | g | p0, d1 \rangle = \frac{45\sqrt{\pi}}{16} [F_1(2020) + aF_1(1020)],$$

$$\langle p0, d2 | g | p0, d2 \rangle = \frac{45\sqrt{\pi}}{64} [F_0(2002) + aF_0(1002)],$$

$$\langle d2, p0 | g | p0, d2 \rangle = \frac{45\sqrt{3}\pi}{64} [2F_2(1010) + 2aF_2(0010) - F_0(1111) - aF_0(0111)],$$

$$\langle p0, f0 | g | p0, f0 \rangle = \frac{21\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(2060) - 12F_0(2041) + 9F_0(2022) + 4aF_0(1060) - 12aF_0(1041) + 9aF_0(1022)],$$

$$\langle f0, p0 | g | p0, f0 \rangle = \frac{21\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(4040) - 6F_0(4021) - 6F_0(2140) + 9F_0(2121) + 4aF_0(3040) - 6aF_0(3021) - 6aF_0(1140) + 9aF_0(1121)],$$

$$\langle p0, f1 | g | p0, f1 \rangle = \frac{63\sqrt{\pi}}{128} [16F_0(2041) - 8F_0(2022) + F_0(2003) + 16aF_0(1041) - 8aF_0(1022) + aF_0(1003)],$$

$$\langle f1, p0 | g | p0, f1 \rangle = \frac{63\sqrt{\pi}}{128} [16F_1(3030) - 4F_1(3011) - 4F_1(1130) + F_1(1111) + 16aF_1(2030) - 4aF_1(2011) - 4aF_1(0130) + aF_0(0111)],$$

$$\langle p0, f2 | g | p0, f2 \rangle = \frac{315\sqrt{\pi}}{64} [F_0(2022) + aF_0(1022)],$$

$$\langle f2, p0 | g | p0, f2 \rangle = \frac{315\sqrt{\pi}}{64} [2F_2(2020) + 2aF_2(1020) - F_0(2121) - aF_0(1121)],$$

$$\langle p0, f3 | g | p0, f3 \rangle = \frac{105\sqrt{\pi}}{128} [F_0(2003) + aF_0(1003)],$$

$$\langle f3, p0 | g | p0, f3 \rangle = \frac{105\sqrt{\pi}}{128} [4F_3(1010) + 4aF_3(0010) - 3F_1(1111) - aF_1(0111)],$$

$$\langle p1, s | g | p1, s \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_0(0100), \quad \langle p1, s | g | s, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_1(0000),$$

$$\langle p1, p0 | g | p1, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} F_0(0120), \quad \langle p0, p1 | g | p1, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} F_1(1010),$$

$$\langle p1, p1 | g | p1, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{32} F_0(0101),$$

$$\langle p1, d0 | g | p1, d0 \rangle = \frac{15\sqrt{\pi}}{64} [4F_0(0140) - 4F_0(0121) + F_0(0102)],$$

$$\langle d0, p1 | g | p1, d0 \rangle = \frac{15\sqrt{\pi}}{64} [4F_1(2020) - 2F_1(2001) - 2F_1(0120) + F_0(0101)],$$

$$\langle p1, d1 | g | p1, d1 \rangle = \frac{45\sqrt{\pi}}{32} F_0(0121), \quad \langle d1, p1 | g | p1, d1 \rangle = \frac{45\sqrt{\pi}}{32} F_0(1111)$$

$$\begin{aligned}
\langle p1, d2 | g | p1, d2 \rangle &= \frac{45\sqrt{\pi}}{128} F_0(0102), & \langle d2, p1 | g | p1, d2 \rangle &= \frac{45\sqrt{\pi}}{128} F_1(0101), \\
\langle p1, f0 | g | p1, f0 \rangle &= \frac{21\sqrt{\pi}}{64} [4F_0(0160) - 12F_0(0141) + 9F_0(0122)], \\
\langle f0, p1 | g | p1, f0 \rangle &= \frac{21\sqrt{\pi}}{64} [4F_1(3030) - 6F_1(3011) - 6F_1(1130) + 9F_1(1111)], \\
\langle p1, f1 | g | p1, f1 \rangle &= \frac{63\sqrt{\pi}}{256} [16F_0(0141) - 8F_0(0122) + F_0(0103)], \\
\langle f1, p1 | g | p1, f1 \rangle &= \frac{63\sqrt{\pi}}{256} [16F_0(2121) - 4F_0(0221) - 4F_0(2102) + F_0(0202)], \\
\langle p1, f2 | g | p1, f2 \rangle &= \frac{315\sqrt{\pi}}{128} F_0(0122), & \langle f2, p1 | g | p1, f2 \rangle &= \frac{315\sqrt{\pi}}{128} F_1(1111) \\
\langle p1, f3 | g | p1, f3 \rangle &= \frac{105\sqrt{\pi}}{256} F_0(0103), \\
\langle f3, p1 | g | p1, f3 \rangle &= \frac{105\sqrt{\pi}}{256} [2F_2(0102) - F_0(0202)], \\
\langle d0, s | g | s, s \rangle &= \frac{\sqrt{5\pi}}{16} [2F_0(2000) - F_0(0100)], \\
\langle s, d0 | g | s, s \rangle &= \frac{\sqrt{5\pi}}{16} [2F_0(0020) - F_0(0001)], \\
\langle d0, p0 | g | s, p0 \rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} [2F_0(2020) - F_0(0120)], \\
\langle p0, d0 | g | s, p0 \rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} [2F_0(1030) - F_0(1011)], \\
\langle d0, p1 | g | s, p1 \rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{32} [2F_0(2001) - F_0(0101)], \\
\langle p1, d0 | g | s, p1 \rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{32} [2F_1(0020) - F_1(0001)], \\
\langle d0, f0 | g | s, f0 \rangle &= \frac{7\sqrt{5\pi}}{64} [8F_0(2060) - 4F_0(0160) - 24F_0(2041) + \\
&+ 12F_0(0141) + 18F_0(2022) - 9F_0(0122)],
\end{aligned}$$

$$\langle f0, d0 | g | s, f0 \rangle = \frac{7\sqrt{5\pi}}{64} [8F_0(3050) - 16F_0(3031) + 6F_0(3012) - 12F_0(1150) + 24F_0(1131) - 9F_0(1112)],$$

$$\langle d0, f1 | g | s, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{5\pi}}{256} [32F_0(2041) - 16F_0(0141) - 16F_0(2022) + 8F_0(0122) + 2F_0(2003) - F_0(0103)],$$

$$\langle f1, d0 | g | s, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{5\pi}}{256} [32F_1(2040) - 24F_1(2021) + 4F_1(2002) - 8F_1(0140) + 6F_1(0121) - F_1(0102)],$$

$$\langle d0, f2 | g | s, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{5\pi}}{128} [2F_0(2022) - F_0(0122)],$$

$$\langle f2, d0 | g | s, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{5\pi}}{128} [4F_2(1030) - 2F_2(1011) - 2F_0(1131) - F_0(1112)],$$

$$\langle d0, f3 | g | s, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{5\pi}}{256} [2F_0(2003) - F_0(0103)],$$

$$\langle f3, d0 | g | s, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{5\pi}}{256} [8F_3(0020) - 4F_3(0001) - 6F_1(0121) + 3F_1(0102)],$$

$$\langle d0, s | g | p0, s \rangle = \frac{\sqrt{15\pi}}{16} [2F_0(3000) - F_0(1100) + 2aF_0(2000) - aF_0(0100)],$$

$$\langle s, d0 | g | p0, s \rangle = \frac{\sqrt{15\pi}}{16} [2F_0(1020) - F_0(1001) + 2aF_0(0020) - aF_0(0001)],$$

$$\langle d0, p0 | g | p0, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{15\pi}}{16} [2F_0(3020) - F_0(1120) + 2aF_0(2020) - aF_0(0120)],$$

$$\langle p0, d0 | g | p0, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{15\pi}}{16} [2F_0(2030) - F_0(2011) + 2aF_0(1030) - aF_0(1011)],$$

$$\langle d0, p1 | g | p0, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{15\pi}}{32} [2F_0(3001) - F_0(1101) + 2aF_0(2001) - aF_0(0101)],$$

$$\langle p1, d0 | g | p0, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{15\pi}}{32} [2F_1(1020) - F_1(1001) + 2aF_1(0020) - aF_1(0001)],$$

$$\langle d0, f0 | g | p0, f0 \rangle = \frac{7\sqrt{15}\pi}{64} [8F_0(3060) - 4F_0(1160) - 24F_0(3041) + 12F_0(1141) + \\ + 18F_0(3022) - 9F_0(1122) + 8aF_0(2060) - 4aF_0(0160) - 24aF_0(2041) + \\ + 12aF_0(0141) + 18aF_0(2022) - 9aF_0(0122)],$$

$$\langle f0, d0 | g | p0, f0 \rangle = \frac{7\sqrt{15}\pi}{64} [8F_0(4050) - 16F_0(4031) + 6F_0(4012) - 12F_0(2150) + \\ + 24F_0(2131) - 9F_0(2112) + 8aF_0(3050) - 16aF_0(3031) + 6aF_0(3012) - \\ - 12aF_0(1150) + 24aF_0(1131) - 9aF_0(1112)],$$

$$\langle d0, f1 | g | p0, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{15}\pi}{256} [32F_0(3041) - 16F_0(1141) - 16F_0(3022) + 8F_0(1122) + \\ + 2F_0(3003) - F_0(1103) + 32aF_0(2041) - 16aF_0(0141) - 16aF_0(2022) + \\ + 8aF_0(0122) + 2aF_0(2003) - aF_0(0103)],$$

$$\langle f1, d0 | g | p0, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{15}\pi}{256} [32F_1(3040) - 24F_1(3021) + 4F_1(3002) - 8F_1(1140) + \\ + 6F_1(1121) - F_1(1102) + 32aF_1(2040) - 24aF_1(2021) + 4aF_1(2002) - \\ - 8aF_1(0140) + 6aF_1(0121) - aF_1(0102)],$$

$$\langle d0, f2 | g | p0, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{15}\pi}{128} [2F_0(3022) - F_0(1122) + 2aF_0(2022) - aF_0(0122)],$$

$$\langle f2, d0 | g | p0, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{15}\pi}{128} [4F_2(2030) - 2F_2(2011) + 4aF_2(1030) - 2aF_2(1011) - \\ - 2F_0(2131) + F_0(2112) - 2aF_0(1131) + aF_0(1112)],$$

$$\langle d0, f3 | g | p0, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{15}\pi}{256} [2F_0(3003) - F_0(1103) + 2aF_0(2003) - aF_0(0103)],$$

$$\langle f3, d0 | g | p0, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{15}\pi}{256} [8F_3(1020) - 4F_3(1001) + 8aF_3(0020) - 4aF_3(0001) - \\ - 6F_1(1121) + 3F_1(1102) - 6aF_1(0121) + 3aF_1(0102)],$$

$$\langle d1, s | g | p1, s \rangle = \frac{3\sqrt{5}\pi}{16} F_0(1100), \quad \langle s, d1 | g | p1, s \rangle = \frac{3\sqrt{5}\pi}{16} F_1(0010)$$

$$\langle d1, p0 | g | p1, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{5}\pi}{16} F_0(1120), \quad \langle p0, d1 | g | p1, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{5}\pi}{16} F_1(1020)$$

$$\langle d1, p1 | g | p1, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{5}\pi}{32} F_0(1101), \quad \langle p1, d1 | g | p1, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{5}\pi}{32} F_0(0111)$$

$$\langle d1, f0 | g | p1, f0 \rangle = \frac{21\sqrt{5\pi}}{64} [4F_0(1160) - 12F_0(1141) + 9F_0(1122)],$$

$$\langle f0, d1 | g | p1, f0 \rangle = \frac{21\sqrt{5\pi}}{64} [4F_1(3040) - 6F_1(3021) - 6F_1(1140) + 9F_1(1121)],$$

$$\langle d1, f1 | g | p1, f1 \rangle = \frac{63\sqrt{5\pi}}{256} [16F_0(1141) - 8F_0(1122) + F_0(1103)],$$

$$\langle f1, d1 | g | p1, f1 \rangle = \frac{63\sqrt{5\pi}}{256} [16F_0(2131) - 4F_0(2112) - 4F_0(0231) + F_0(0212)],$$

$$\langle d1, f2 | g | p1, f2 \rangle = \frac{315\sqrt{5\pi}}{128} F_0(1122), \quad \langle d1, f3 | g | p1, f3 \rangle = \frac{105\sqrt{5\pi}}{256} F_0(1103)$$

$$\langle f2, d1 | g | p1, f2 \rangle = \frac{315\sqrt{5\pi}}{128} F_1(1121),$$

$$\langle f3, d1 | g | p1, f3 \rangle = \frac{105\sqrt{5\pi}}{256} [2F_2(0111) - F_0(0212)],$$

$$\langle f0, s | g | s, s \rangle = \frac{\sqrt{7\pi}}{16} [2F_0(3000) - 3F_0(1100)],$$

$$\langle s, f0 | g | s, s \rangle = \frac{\sqrt{7\pi}}{16} [2F_0(0030) - 3F_0(0011)],$$

$$\langle f0, p0 | g | s, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{7\pi}}{16} [2F_0(3020) - 3F_0(1120)],$$

$$\langle p0, f0 | g | s, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{7\pi}}{16} [2F_0(1040) - 3F_0(1021)]$$

$$\langle f0, p1 | g | s, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{7\pi}}{32} [2F_0(3001) - 3F_0(1101)],$$

$$\langle p1, f0 | g | s, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{7\pi}}{32} [2F_1(0030) - 3F_1(0011)]$$

$$\langle f0, f0 | g | s, f0 \rangle = \frac{7\sqrt{7\pi}}{64} [8F_0(3060) - 24F_0(3041) + 18F_0(3022) - 12F_0(1160) + 36F_0(1141) - 27F_0(1122)],$$

$$\langle f0, f1 | g | s, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{7\pi}}{256} [32F_0(3041) - 48F_0(1141) - 16F_0(3022) + 24F_0(1122) + 2F_0(3003) - 3F_0(1103)],$$

$$\langle f1, f0 | g | s, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{7\pi}}{256} [32F_1(2050) - 8F_1(0150) - 56F_1(2031) + 14F_1(0131) + 12F_1(2012) - 3F_1(0112)],$$

$$\langle f0, f2 | g | s, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{7\pi}}{128} [2F_0(3022) - 3F_0(1122)],$$

$$\langle f2, f0 | g | s, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{7\pi}}{128} [4F_2(1040) - 6F_2(1021) - 2F_0(1141) + 3F_0(1122)],$$

$$\langle f0, f3 | g | s, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{7\pi}}{256} [2F_0(3003) - 3F_0(1103)],$$

$$\langle f3, f0 | g | s, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{7\pi}}{256} [8F_3(0030) - 12F_3(0011) - 6F_1(0131) + 9F_1(0112)],$$

$$\langle f0, s | g | p0, s \rangle = \frac{\sqrt{21\pi}}{16} [2F_0(4000) - 3F_0(2100) + 2aF_0(3000) - 3aF_0(1100)],$$

$$\langle s, f0 | g | p0, s \rangle = \frac{\sqrt{21\pi}}{16} [2F_0(1030) - 3F_0(1011) + 2aF_0(0030) - 3aF_0(0011)],$$

$$\langle f0, p0 | g | p0, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{21\pi}}{16} [2F_0(4020) - 3F_0(2120) + 2aF_0(3020) - 3aF_0(1120)],$$

$$\langle p0, f0 | g | p0, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{21\pi}}{16} [2F_0(2040) - 3F_0(2021) + 2aF_0(1040) - 3aF_0(1021)],$$

$$\langle f0, p1 | g | p0, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{21\pi}}{32} [2F_0(4001) - 3F_0(2101) + 2aF_0(3001) - 3aF_0(1101)],$$

$$\langle p1, f0 | g | p0, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{21\pi}}{32} [2F_1(1030) - 3F_1(1011) + 2aF_1(0030) - 3aF_1(0011)],$$

$$\begin{aligned} \langle f0, f0 | g | p0, f0 \rangle = & \frac{7\sqrt{21\pi}}{64} [8F_0(4060) - 24F_0(4041) + 18F_0(4022) - 12F_0(2160) + \\ & + 36F_0(2141) - 27F_0(2122) + 8aF_0(3060) - 24aF_0(3041) + 18aF_0(3022) - \\ & - 12aF_0(1160) + 36aF_0(1141) - 27aF_0(1122)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle f0, f1 | g | p0, f1 \rangle = & \frac{21\sqrt{21\pi}}{256} [32F_0(4041) - 16F_0(4022) + 2F_0(4003) - 48F_0(2141) + \\ & + 24F_0(2122) - 3F_0(2103) + 32aF_0(3041) - 16aF_0(3022) + 2aF_0(3003) - \\ & - 48aF_0(1141) + 24aF_0(1122) - 3aF_0(1103)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle f1, f0 | g | p0, f1 \rangle &= \frac{21\sqrt{21}\pi}{256} [32F_1(3050) - 56F_1(3031) + 12F_1(3012) - 8F_1(1150) + \\
&+ 14F_1(1131) - 3F_1(1112) + 32aF_1(2050) - 56aF_1(2031) + 12aF_1(2012) - \\
&- 8aF_1(0150) + 14aF_1(0131) - 3aF_1(0112)], \\
\langle f0, f2 | g | p0, f2 \rangle &= \frac{105\sqrt{21}\pi}{128} [2F_0(4022) - 3F_0(2122) + 2aF_0(3022) - 3aF_0(1122)], \\
\langle f2, d0 | g | p0, f2 \rangle &= \frac{105\sqrt{21}\pi}{128} [4F_2(2040) - 6F_2(2021) + 4aF_2(1040) - 6aF_2(1021) - \\
&- 2F_0(2141) + 3F_0(2122) - 2aF_0(1141) + 3aF_0(1122)], \\
\langle f0, f3 | g | p0, f3 \rangle &= \frac{35\sqrt{21}\pi}{256} [2F_0(4003) - 3F_0(2103) + 2aF_0(3003) - 3aF_0(1103)], \\
\langle f3, f0 | g | p0, f3 \rangle &= \frac{35\sqrt{21}\pi}{256} [8F_3(1030) - 12F_3(1011) + 8aF_3(0030) - 12aF_3(0011) - \\
&- 6F_1(1131) + 9F_1(1112) - 6aF_1(0131) + 9aF_1(0112)], \\
\langle f1, s | g | p1, s \rangle &= \frac{3}{32} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_0(2100) - F_0(0200)], \\
\langle s, f1 | g | p1, s \rangle &= \frac{3}{32} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_1(0020) - F_1(0001)], \\
\langle f1, p0 | g | p1, p0 \rangle &= \frac{9}{32} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_0(2120) - F_0(0220)], \\
\langle p0, f1 | g | p1, p0 \rangle &= \frac{9}{32} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_1(1030) - F_1(1011)], \\
\langle f1, p1 | g | p1, p1 \rangle &= \frac{9}{64} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_0(2101) - F_0(0201)], \\
\langle p1, f1 | g | p1, p1 \rangle &= \frac{9}{64} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_0(0121) - F_0(0102)], \\
\langle p-1, f1 | g | p1, p-1 \rangle &= \frac{9}{64} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [8F_2(0020) - 2F_2(0001) - 4F_0(0121) + F_0(0102)], \\
\langle f1, f0 | g | p1, f0 \rangle &= \frac{21}{128} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [16F_0(2160) - 48F_0(2141) + 36F_0(2122) - \\
&- 4F_0(0260) + 12F_0(0241) - 9F_0(0222)],
\end{aligned}$$

$$\langle f0, f1 | g | p1, f0 \rangle = \frac{21}{128} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [16F_1(3050) - 28F_1(3031) + 6F_1(3012) - \\ - 24F_1(1150) + 42F_1(1131) - 9F_1(1112)],$$

$$\langle f1, f1 | g | p1, f1 \rangle = \frac{63}{512} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [64F_0(2141) - 32F_0(2122) + 4F_0(2103) - \\ - 16F_0(0241) + 8F_0(0222) - F_0(0203)],$$

$$\langle f-1, f1 | g | p1, f-1 \rangle = \frac{63}{512} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [128F_2(2040) - 64F_2(2021) + 8F_2(2002) - \\ - 32F_2(0140)_0 + 16F_2(0121) - 2F_2(0102) - 64F_0(2141) + 32F_0(2122) - 4F_0(2103) + \\ + 16F_0(0241) - 8F_0(0222) + F_0(0203)],$$

$$\langle f1, f2 | g | p1, f2 \rangle = \frac{315}{256} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_0(2122) - F_0(0222)],$$

$$\langle f2, f1 | g | p1, f2 \rangle = \frac{315}{256} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_1(1131) - F_1(1112)],$$

$$\langle f-2, f1 | g | p1, f-2 \rangle = \frac{315}{256} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [16F_3(1030) - 4F_3(1011) - 12F_1(1131) + 3F_1(1112)],$$

$$\langle f1, f3 | g | p1, f3 \rangle = \frac{105}{512} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [4F_0(2103) - F_0(0203)],$$

$$\langle f3, f1 | g | p1, f3 \rangle = \frac{105}{512} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} [8F_2(0121) - 2F_2(0102) - 4F_0(0222) + F_0(0203)],$$

Прямые двухцентровые интегралы кулоновского
взаимодействия электронов вида *bebe*

$$\langle s, s | g | s, s \rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{8} F_0(0000), \quad \langle s, p0 | g | s, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} F_0(0020),$$

$$\langle s, p1 | g | s, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_0(0001),$$

$$\langle s, d0 | g | s, d0 \rangle = \frac{5\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(0040) - 4F_0(0021) + F_0(0002)],$$

$$\langle s, f0 | g | s, f0 \rangle = \frac{7\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(0060) - 12F_0(0041) + 9F_0(0022)],$$

$$\langle s, f1 | g | s, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{\pi}}{128} [16F_0(0041) - 8F_0(0022) + F_0(0003)],$$

$$\langle s, f2 | g | s, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{\pi}}{64} F_0(0022), \quad \langle s, f3 | g | s, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{\pi}}{128} F_0(0003)$$

$$\langle p0, s | g | p0, s \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} [F_0(2000) + 2aF_0(1000) + a^2F_0(0000)],$$

$$\langle p0, p0 | g | p0, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{8} [F_0(2020) + 2aF_0(1020) + a^2F_0(0020)],$$

$$\langle p0, p1 | g | p0, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} [F_0(2001) + 2aF_0(1001) + a^2F_0(0001)],$$

$$\langle p0, d0 | g | p0, d0 \rangle = \frac{15\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(2040) - 4F_0(2021) + F_0(2002) + 8aF_0(1040) - 8aF_0(1021) + 2aF_0(1002) + 4a^2F_0(0040) - 4a^2F_0(0021) + a^2F_0(0002)],$$

$$\langle p0, f0 | g | p0, f0 \rangle = \frac{21\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(2060) - 12F_0(2041) + 9F_0(2022) + 8aF_0(1060) - 24aF_0(1041) + 18aF_0(1022) + 4a^2F_0(0060) - 12a^2F_0(0041) + 9a^2F_0(0022)],$$

$$\langle p0, f1 | g | p0, f1 \rangle = \frac{63\sqrt{\pi}}{128} [16F_0(2041) - 8F_0(2022) + F_0(2003) + 32aF_0(1041) - 16aF_0(1022) + 2aF_0(1003) + 16a^2F_0(0041) - 8a^2F_0(0022) + a^2F_0(0003)],$$

$$\langle p0, f2 | g | p0, f2 \rangle = \frac{315\sqrt{\pi}}{64} [F_0(2022) + 2aF_0(1022) + a^2F_0(0022)],$$

$$\langle p0, f3 | g | p0, f3 \rangle = \frac{105\sqrt{\pi}}{128} [F_0(2003) + 2aF_0(1003) + a^2F_0(0003)],$$

$$\langle p1, s | g | p1, s \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_0(0100), \quad \langle p1, p0 | g | p1, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} F_0(0120),$$

$$\langle p1, p1 | g | p1, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} F_0(0101),$$

$$\langle p1, f0 | g | p1, f0 \rangle = \frac{21\sqrt{\pi}}{64} [4F_0(0160) - 12F_0(0141) + 9F_0(0122)],$$

$$\langle p1, f1 | g | p1, f1 \rangle = \frac{63\sqrt{\pi}}{256} [16F_0(0141) - 8F_0(0122) + F_0(0103)],$$

$$\langle p1, f2 | g | p1, f2 \rangle = \frac{315\sqrt{\pi}}{128} F_0(0122), \quad \langle p1, f3 | g | p1, f3 \rangle = \frac{105\sqrt{\pi}}{256} F_0(0103).$$

Обменные двухцентровые интегралы кулоновского
взаимодействия электронов вида *ebbe*

$$\langle s, s | g | s, s \rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{8} F_0(0000), \quad \langle p0, s | g | s, p0 \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} F_0(1010),$$

$$\langle p1, s | g | s, p1 \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_1(0000),$$

$$\langle f0, s | g | s, f0 \rangle = \frac{7\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(3030) - 6F_0(3011) - 6F_0(1130) + 9F_0(1111)],$$

$$\langle f1, s | g | s, f1 \rangle = \frac{21\sqrt{\pi}}{128} [16F_1(2020) - 4F_1(2001) - 4F_1(0120) + F_1(0101)],$$

$$\langle f2, s | g | s, f2 \rangle = \frac{105\sqrt{\pi}}{64} [2F_2(1010) - F_0(1111)],$$

$$\langle f3, s | g | s, f3 \rangle = \frac{35\sqrt{\pi}}{128} [4F_3(0000) - 3F_1(0101)],$$

$$\langle d0, s | g | s, d0 \rangle = \frac{5\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(2020) - 2F_0(2001) - 2F_0(0120) + F_0(0101)],$$

$$\langle s, p0 | g | p0, s \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} [F_0(1010) + aF_0(1000) + aF_0(0010) + a^2F_0(0000)],$$

$$\langle p0, p0 | g | p0, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{8} [F_0(2020) + aF_0(2010) + aF_0(1020) + a^2F_0(1010)],$$

$$\langle p1, p0 | g | p0, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} [F_1(1010) + aF_1(1000) + aF_1(0010) + a^2F_1(0000)],$$

$$\begin{aligned} \langle d0, p0 | g | p0, d0 \rangle = & \frac{15\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(3030) - 2F_0(4021) - 2F_0(1130) + 9F_0(1111) + \\ & + 4aF_0(3020) - 2aF_0(3001) - 2aF_0(1120) + aF_0(1101) + 4aF_0(2030) - \\ & - 2aF_0(2011) + 4a^2F_0(2020) - 2a^2F_0(2001) - 2aF_0(0130) + aF_0(0111) - \\ & - 2a^2F_0(0120) + a^2F_0(0101)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle f0, p0 | g | p0, f0 \rangle = & \frac{21\sqrt{\pi}}{32} [4F_0(4040) - 6F_0(4021) - 6F_0(2140) + 9F_0(2121) + \\ & + 4aF_0(4030) - 6aF_0(4011) - 6aF_0(2130) + 9aF_0(2111) + 4aF_0(3040) - \\ & - 6aF_0(3021) + 4a^2F_0(3030) - 6a^2F_0(3011) - 6aF_0(1140) + 9aF_0(1121) - \\ & - 6a^2F_0(1130) + 9a^2F_0(1111)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle f1, p0 | g | p0, f1 \rangle = & \frac{63\sqrt{\pi}}{128} [16F_1(3030) - 4F_1(3011) - 4F_1(1130) + F_1(1111) + \\ & + 16aF_1(3020) - 4aF_1(3001) - 4aF_1(1120) + aF_1(1101) + 16aF_1(2030) - \\ & - 4aF_1(2011) + 16a^2F_1(2020) - 4a^2F_1(2001) - 4aF_1(0130) + aF_1(0111) - \\ & - 4a^2F_1(0120) + a^2F_1(0101)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle f2, p0 | g | p0, f2 \rangle = & \frac{315\sqrt{\pi}}{64} [2F_2(2020) + 2aF_2(2010) + 2aF_2(1020) + 2a^2F_2(1010) - \\ & - F_0(2121) - aF_0(2111) - aF_0(1121) - a^2F_0(1111)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle f3, p0 | g | p0, f3 \rangle = & \frac{105\sqrt{\pi}}{128} [4F_3(1010) + 4aF_3(1000) + 4aF_3(0010) + 4a^2F_3(0000) - \\ & - 3F_1(1111) - 3aF_1(1101) - 3aF_1(0111) - 3a^2F_1(0101)] \end{aligned}$$

$$\langle s, p1 | g | p1, s \rangle = \frac{3\sqrt{\pi}}{16} F_1(0000), \quad \langle p0, p1 | g | p1, p0 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{16} F_1(1010),$$

$$\langle p1, p1 | g | p1, p1 \rangle = \frac{9\sqrt{\pi}}{32} F_0(0101),$$

$$\langle f0, p1 | g | p1, f0 \rangle = \frac{21\sqrt{\pi}}{64} [4F_1(3030) - 6F_1(3011) - 6F_1(1130) + 9F_1(1111)]$$

$$\langle f1, p1 | g | p1, f1 \rangle = \frac{63\sqrt{\pi}}{256} [16F_0(2121) - 4F_0(2102) - 4F_0(0221) + F_0(0202)]$$

$$\langle f2, p1 | g | p1, f2 \rangle = \frac{315\sqrt{\pi}}{128} F_1(1111),$$

$$\langle f-2, p1 | g | p1, f-2 \rangle = \frac{315\sqrt{\pi}}{128} [4F_3(1010) - 3F_1(1111)],$$

$$\langle f3, p1 | g | p1, f3 \rangle = \frac{105\sqrt{\pi}}{256} [2F_2(0101) - F_0(0202)].$$