УДК 539.184.01

К РАСЧЕТУ f-ОБОЛОЧКИ В СХЕМЕ СИЛЬНОГО КУБИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Д. Т. Свиридов и *С. Д. Свиридов*

Обычно ионы с недостроенной f-оболочкой в кристаллах рассматриваются в схеме слабого кристаллического поля. Однако в случае f-оболочки можно применить и схему сильного кристаллического поля. Эта схема удобна вследствие ее универсальности, наличия малых по объему таблиц $n\Gamma$-символов и генеалогических коэффициентов (ГК) точечных групп и возможности обобщения процедуры расчетов для учета ковалентности.

Естественно работать в базисе сильного кубического поля. В кубическом поле O_h f^n-оболочка разбивается на три подоболочки $a_{2u}^{n_1}t_{1u}^{n_2}t_{2u}^{n_3}$ $(n_1+n_2+n_3=n)$. Хотя для ионов редких земель и актинидов кубическое поле много слабее спин-орбитального взаимодействия V_{SO} в кулоновского взаимодействия V_{ee}, можно рассчитывать для f-оболочки $V_{\text{куб.}}+V_{SO}+V_{ee}$ в схеме сильного кубического поля (разумеется, если учесть взаимодействие термов за счет V_{SO} и V_{ee}). Схема сильного кубического поля позволяет рассчитывать спектры f^n-конфигураций в кристаллическом поле с любым n.

Развитый математический аппарат может быть применен и к учету перемешивания d^n-конфигураций с лежащими выше конфигурациями в базисе сильного кубического поля.

В книге [1] допущены ошибки в трехоболочечных генеалогических коэффициентах отделения двух частиц из разных подоболочек.

В настоящей статье приводятся исправленные формулы для вычисления трехоболочечных ГК точечных групп. Следует отметить, что все приведенные ниже формулы справедливы лишь в том случае, если все $n\Gamma$-, nj-символы и ГК — действительные числа. Ниже приняты следующие обозначения: γ_i — неприводимое представление (НП) точечной группы, по которому преобразуется орбитальная часть одноэлектронной волновой функции i-й подоболочки; Γ_i — НП, по которому преобразуется орбитальная часть n_i-электронной волновой функции; S_i — полный спин n_i-электронной волновой функции; α_i — дополнительные квантовые числа, дополняющие их набор для $\gamma_i^{n_i}$-оболочки до полного; $[\Gamma]$ — размерность НП Γ;

$\begin{bmatrix} \gamma_1 & \Gamma_1' & \Gamma_1 \\ \Gamma_2 & \Gamma' & \Gamma'' \end{bmatrix}$ — 6Г-символ точечных групп ([1], с. 160);

$\begin{Bmatrix} 1/2 & S_1' & S_1 \\ S_2 & S' & S'' \end{Bmatrix}$ — 6j-символ группы вращений ([1], с. 57);

$\begin{bmatrix} \Gamma_1' & \Gamma_2' & \Gamma'' \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \Gamma_0 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma' \end{bmatrix}$ — 9Г-символ точечных групп ([1], с 162);

$\begin{Bmatrix} S_1' & S_2' & S'' \\ 1/2 & 1/2 & S_0 \\ S_1 & S_2 & S' \end{Bmatrix}$ — 9j-символ группы вращений ([1], с 62);

$\langle \gamma_1^{n_1}\alpha_1\Gamma_1S_1 | \gamma_1^{n_1-1}\alpha_1'\Gamma_1'S_1' \rangle$ — одноконфигурационный ГК отделения одной частицы из первой оболочки ([1], с. 183).

Как показано в монографии [1], для придания буквального смысла фазовым множителям $(-1)^{\Gamma}$ для кубических групп следует положить для A_1 $\Gamma=0$, для A_2 $\Gamma=1$, для E $\Gamma=2$, для T_1 $\Gamma=3$ и для T_2 $\Gamma=4$.

ГК для отделения одной частицы из первой оболочки и одной частицы из второй оболочки имеют вид

$$
\begin{gathered}
\langle \gamma_1^{n_1}\alpha_1\Gamma_1 S_1,\ \gamma_2^{n_2}\alpha_2\Gamma_2 S_2\,(\Gamma' S');\ \gamma_3^{n_3}\alpha_3\Gamma_3 S_3 : \Gamma S \,|\times \\
\times|\, \gamma_1^{n_1-1}\alpha_1'\Gamma_1' S_1',\ \gamma_2^{n_2-1}\alpha_2'\Gamma_2' S_2'\,(\Gamma'' S'');\ \gamma_3^{n_3}\alpha_3\Gamma_3 S_3 : \Gamma''' S''';\ \gamma_1\gamma_2\Gamma_0 S_0\rangle = \\
= (-1)^{\Gamma_0+S_0+\Gamma'+S'+\Gamma_3+S_3+\Gamma'''+S'''}\left\{\frac{2n_1 n_2}{n\,(n-1)}\,[\Gamma']\,(2S'+1)\times\right. \\
\left.\times[\Gamma''']\,(2S'''+1)\,[\Gamma_1]\,(2S_1+1)\,[\Gamma_2]\,(2S_2+1)\,[\Gamma'']\,(2S''+1)\,[\Gamma_0]\,(2S_0+1)\right\}^{1/2}\times \\
\times\begin{bmatrix}\Gamma_0 & \Gamma'' & \Gamma' \\ \Gamma_3 & \Gamma & \Gamma'''\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}S_0 & S'' & S' \\ S_3 & S & S'''\end{Bmatrix}\begin{bmatrix}\Gamma_1' & \Gamma_2' & \Gamma'' \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \Gamma_0 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma'\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}S_1' & S_2' & S'' \\ 1/2 & 1/2 & S_0 \\ S_1 & S_2 & S'\end{Bmatrix}\times \\
\times\langle \gamma_1^{n_1}\alpha_1\Gamma_1 S_1 \,|\, \gamma_1^{n_1-1}\alpha_1'\Gamma_1' S_1'\rangle\langle \gamma_2^{n_2}\alpha_2\Gamma_2 S_2 \,|\, \gamma_2^{n_2-1}\alpha_2'\Gamma_2' S_2'\rangle.
\end{gathered}
\tag{1}
$$

ГК для отделения одной частицы из первой оболочки и одной частицы из третьей оболочки вычисляются по формуле

$$
\begin{gathered}
\langle \gamma_1^{n_1}\alpha_1\Gamma_1 S_1,\ \gamma_2^{n_2}\alpha_2\Gamma_2 S_2\,(\Gamma' S');\ \gamma_3^{n_3}\alpha_3\Gamma_3 S_3 : \Gamma S \,|\times \\
\times|\, \gamma_1^{n_1-1}\alpha_1'\Gamma_1' S_1',\ \gamma_2^{n_2}\alpha_2\Gamma_2 S_2\,(\Gamma'' S'');\ \gamma_3^{n_3-1}\alpha_3'\Gamma_3' S_3' : \Gamma''' S''';\ \gamma_1\gamma_3\Gamma_0 S_0\rangle = \\
= (-1)^{n_2+n_3+\gamma_1-1/2+\Gamma_1+S_1+\Gamma_2+S_2+\Gamma''+S''}\left\{\frac{2n_1 n_3}{n\,(n-1)}\,[\Gamma_1]\,(2S_1+1)\times\right. \\
\left.\times[\Gamma'']\,(2S''+1)\,[\Gamma']\,(2S'+1)\,[\Gamma_3]\,(2S_3+1)\,[\Gamma''']\,(2S'''+1)\,[\Gamma_0]\,(2S_0+1)\right\}^{1/2}\times \\
\times\begin{bmatrix}\gamma_1 & \Gamma_1' & \Gamma_1 \\ \Gamma_2 & \Gamma' & \Gamma''\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}1/2 & S_1' & S_1 \\ S_2 & S' & S''\end{Bmatrix}\begin{bmatrix}\Gamma'' & \Gamma_3' & \Gamma''' \\ \gamma_1 & \gamma_3 & \Gamma_0 \\ \Gamma' & \Gamma_3 & \Gamma\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}S'' & S_3' & S''' \\ 1/2 & 1/2 & S_0 \\ S' & S_3 & S\end{Bmatrix}\times \\
\times\langle \gamma_1^{n_1}\alpha_1\Gamma_1 S_1 \,|\, \gamma_1^{n_1-1}\alpha_1'\Gamma_1' S_1'\rangle\langle \gamma_3^{n_3}\alpha_3\Gamma_3 S_3 \,|\, \gamma_3^{n_3-1}\alpha_3'\Gamma_3' S_3'\rangle.
\end{gathered}
\tag{2}
$$

ГК для отделения одной частицы из второй оболочки и одной частицы из третьей оболочки равны

$$
\begin{gathered}
\langle \gamma_1^{n_1}\alpha_1\Gamma_1 S_1,\ \gamma_2^{n_2}\alpha_2\Gamma_2 S_2\,(\Gamma' S');\ \gamma_3^{n_3}\alpha_3\Gamma_3 S_3 : \Gamma S \,|\times \\
\times|\, \gamma_1^{n_1}\alpha_1\Gamma_1 S_1,\ \gamma_2^{n_2-1}\alpha_2'\Gamma_2' S_2'\,(\Gamma'' S'');\ \gamma_3^{n_3-1}\alpha_3'\Gamma_3' S_3' : \Gamma''' S''';\ \gamma_2\gamma_3\Gamma_0 S_0\rangle = \\
= (-1)^{n_3+\Gamma_1+S_1+\Gamma_2'+S_2'+\gamma_2-1/2+\Gamma'+S'}\left\{\frac{2n_2 n_3}{n\,(n-1)}\,[\Gamma'']\,(2S''+1)\times\right. \\
\left.\times[\Gamma_2]\,(2S_2+1)\,[\Gamma']\,(2S'+1)\,[\Gamma_3]\,(2S_3+1)\,[\Gamma''']\,(2S'''+1)\,[\Gamma_0]\,(2S_0+1)\right\}^{1/2}\times \\
\times\begin{bmatrix}\Gamma_1 & \Gamma_2' & \Gamma'' \\ \gamma_2 & \Gamma' & \Gamma_2\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}S_1 & S_2' & S'' \\ 1/2 & S' & S_2\end{Bmatrix}\begin{bmatrix}\Gamma'' & \Gamma_3' & \Gamma''' \\ \gamma_2 & \gamma_3 & \Gamma_0 \\ \Gamma' & \Gamma_3 & \Gamma\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}S'' & S_3' & S''' \\ 1/2 & 1/2 & S_0 \\ S' & S_3 & S\end{Bmatrix}\times \\
\times\langle \gamma_2^{n_2}\alpha_2\Gamma_2 S_2 \,|\, \gamma_2^{n_2-1}\alpha_2'\Gamma_2' S_2'\rangle\langle \gamma_3^{n_3}\alpha_3\Gamma_3 S_3 \,|\, \gamma_3^{n_3-1}\alpha_3'\Gamma_3' S_3'\rangle.
\end{gathered}
\tag{3}
$$

С помощью формул (1)—(3), а также формул (13. 16)—(13. 18) [1] для трехоболочечных ГК отделения двух частиц легко выводятся расчетные формулы для приведенных матричных элементов двухчастичных тензорных операторов, а также двухчастичных скалярных операторов

$$
V = \sum_{i<j}^{n} V_{ij}. \tag{4}
$$

Из операторов (4) наиболее важным является оператор кулоновского взаимодействия между f-электронами V_{ee}. Всего отличны от нуля десять типов матричных элементов. Соответствующие расчетные формулы из-за их громоздкости мы здесь не приводим.

После расчета V_{ee} необходимо учесть спин-орбитальное взаимодействие. Оператор спин-орбитального взаимодействия V_{SO} есть сумма одночастичных двойных тензорных операторов $V^{\gamma\Sigma}(i)$, где $\gamma = T_1 = 3$, а $\Sigma = 1$.

Формулы для вычисления приведенных матричных элементов таких операторов на трехоболочечных волновых функциях легко выводятся с помощью формул (13. 13)—(13. 15) [1] для трехоболочечных ГК отделения одной частицы. Соответствующие расчетные формулы мы также не приводим ввиду их громоздкости.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Ю. Ф. Смирнову за ценные советы.

Литература

[1] Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. «Наука», М., 1977.

Поступило в Редакцию 22 мая 1980 г.