

75. Ткачук А. М., Клокишнер С. И., Петров М. В. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60, № 5. С. 983—992.
76. Knights M. G., Mosto J., Chicklis E. P. // Dig. techn. pap. CLEO-85. Baltimore, 1985. P. 94.
77. Barnes N. P., Gettemy D. J. // IEEE. J. Quant. Electron. 1981. Vol. QE-17, N 7. P. 1303—1308.
78. Beck R., Gurs K. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46, N 12. P. 5224—5226.
79. Алпатеев А. Н., Жаринов Е. В., Калитин С. П. и др. // Квантовая электроника. 1987. Т. 14, № 5. С. 922—923.
80. Hemmati H. // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51, N 8. P. 564—565.
81. Chicklis E. P., Naiman C. S., Linz A. // IEEE. J. Quant. Electron. 1972. Vol. QE-8, N 4. P. 535.
82. Кораблева С. Л., Ливанова Л. Д., Петров М. В., Ткачук А. М. // ЖТФ. 1981. Т. 51, № 12. С. 2572—2575.
83. Каминский А. А., Саркисов С. Э., Сейранян К. Б., Федоров В. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1982. Т. 18, № 3. С. 527—528.
84. Антипенко Б. М., Мак А. А., Николаев В. Б. и др. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56, № 3. С. 484—489.
85. Chicklis E. P. // Laser Focus. 1973. Vol. 9, N 8. P. 30.
86. Ткачук А. М., Петров М. В., Ливанова Л. Д., Кораблева С. Л. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 54, № 6. С. 1120—1123.
87. Петров М. В. // Матер. Республ. научно-техн. школы-семинара «Лазерное оптическое и спектральное приборостроение». Минск, 1983. С. 99—102.
88. Barnes N. P., Allen R. E., Esterowitz L. et al. // IEEE. J. Quant. Electron. 1986. Vol. QE-22, N 2. P. 337—343.
89. Антипенко Б. М., Раба О. Б., Сейранян К. Б., Сухарева Л. К. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10, № 9. С. 1874—1877.
90. Kintz G. J., Allen R., Esterowitz L. // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 50, N 22. P. 1553—1555.
91. Esterowitz L., Allen R., Eckardt R. // Rare earth mod. sci. and technol.: Proc. 15th rare earth res. conf. New York; London, 1982. P. 159—160.
92. Каминский А. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1983. Т. 19, № 8. С. 1388—1391.
93. Laser Focus. 1984. Vol. 20, N 5. P. 66.
94. Курбанов К., Каминский А. А., Пелевин А. В. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т. 23, № 11. С. 1934—1935.
95. Kaminskii A. A., Fedorov V. A. // Trends quantum electron.: Proc. 2-nd Conf. Bucharest; Berlin, 1986. P. 69—91.
96. Laser Focus. 1981. Vol. 17, N 6. P. 114.

М. В. ЕРЕМИН

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Под кристаллическим полем понимают поле, действующее на пробную частицу, находящуюся внутри вещества. В качестве таких пробных частиц обычно выбирают ионы с незаполненными d - и f -оболочками (активирующие магнитные ионы). Количественной характеристикой поля являются так называемые параметры кристаллического поля B_q^k и $B_t^{(k_1 k_2) p}$, характеризующие энергию взаимодействия магнитного иона с окружающими его частицами вещества (лигандами). Оператор энергии обычно представляют в виде [1, 2]

$$\mathcal{H} = \sum B_q^k C_q^k + \sum B_t^{(k_1 k_2) p} \{C^{k_1} C^{k_2}\}_t^p. \quad (1)$$

Здесь

$$C_q^k = \sum_i c_q^k(i), \quad (2)$$

где i — индекс переменных электронов незаполненной оболочки. Сферические тензоры $c_q^k(i)$ связаны со сферическими функциями соотношением

$$c_q^k(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i). \quad (3)$$

Через $\{C^{k_1} C^{k_2}\}$ обозначено неприводимое тензорное произведение [3].

Параметры кристаллического поля определяют по данным оптических и микроволновых спектров так, чтобы рассчитанная с помощью

(1) энергетическая диаграмма и относительные интенсивности экспериментально

Оператор C_q^k можно считать безразмерным оператором. Тогда первые члены ряда по степеням $1/r$ являются членами разложения в ряд по степеням $1/r$. Члены со степенями $1/r^2$ и $1/r^3$ являются членами разложения в ряд по степеням $1/r$. Члены со степенями $1/r^2$ и $1/r^3$ являются членами разложения в ряд по степеням $1/r$. Первые члены ряда являются членами разложения в ряд по степеням $1/r$. Как поправки к энергии основного состояния взаимодействия электронов с лигандами

Следующие члены ряда являются членами разложения в ряд по степеням $1/r$. Сделанное пояснение к сферическим функциям электронов. Столь полную аналогию с эффективными параметрами кристаллического поля. Современная теория кристаллического поля. Члены параметров B_q^k и $B_t^{(k_1 k_2) p}$ фактами перекрывающимися гамильтонианами и процессами, они тесно связаны с

Модель точечных зарядов Бете и Ван Флека. В ряду величин B_q^k являются в виде точечных зарядов, помещенного в начало координат

где углы θ и φ — углы ориентации заряда (рис. 1); $\langle r^k \rangle$ — средние значения степеней радиуса-вектора r в функциях. Суммируя по всем ионам окрестности, получим $R_b \approx 100$ А. Лишь в редких случаях достаточно близкими лигандами. Ионы лигандов, находящихся без центра инверсии, имеют ненулевой момент $d = \langle r \rangle$

где E — электрическое поле, $\mathbf{r}$ — положение лиганда. Сферическая симметрия для ионов не замечательно отличается от свободного иона. Электронные ионы в кристалле [6]. Влияние окружающей среды на потенциальную яму

и спектроскопия. 1986.
LEO-85. Baltimore, 1985.
1981. Vol. QE-17, N 7.
—5226.
Квантовая электроника.
Л. К. // Оптика и спектро-
пара «Лазерное оптиче-
Quant. Electron. 1986.
Л. К. // Квантовая элек-
Vol. 50, N 22. P. 1553—
and technol.: Proc. 15th
9, № 8. C. 1388—1391.
в. АН СССР. Неопр.
Proc. 2-nd Conf. Bucha-

произведение [3].
данным оптиче-
ная с помощью

(3) Сфе-
шными соотноше-

(2) (1)

твующее на проб-
е таких пробных
д- и f-оболочками
характеристикой
электрического поля
твия магнитного
ндами). Оператор

ЭЛЕКТРИКАХ

где углы θ и φ фиксируют направление радиуса-вектора на точечный заряд (рис. 1); $\langle r^k \rangle$ — средние значения r^k , вычисленные на радиальных функциях. Суммирование осуществляется по всем ионам окружения до значений $R_b \approx 100$ Å. Лишь в случае $k=6$ редко достаточно бывает ограничиться ближайшими лигандами.
Ионы лигандов, находящиеся в позициях без центра инверсии, имеют дипольный момент $d = \alpha_r E$, где E — электрическое поле в месте расположения лиганда; α_r — дипольная поляризуемость для ионов в кристалле. Она заметно отличается от поляризуемости свободного иона. Значения α_r для ряда ионов в кристалле рассчитаны в работе [6]. Влияние окружения моделировалось потенциальной ямой.

$$d = \alpha_r E, \quad (6)$$

Модель точечных зарядов была введена в классических работах Бете и Ван Флека для оценки эффектов кристаллического поля по ряду величин. В этой модели ионы окружения (лиганды) представляются в виде точечных зарядов $Z_b |e|$. Для парамагнитного иона, помещенного в начало координат, B_k^q вычисляются по формуле

$$B_k^q(r, z) = - \sum_b Z_b e^2 \frac{r^{k+1}}{\langle r^k \rangle} (-1)^q C_k^{-q}(\theta, \varphi), \quad (5)$$

1. МОДЕЛЬ ТОЧЕЧНЫХ ЗАРЯДОВ

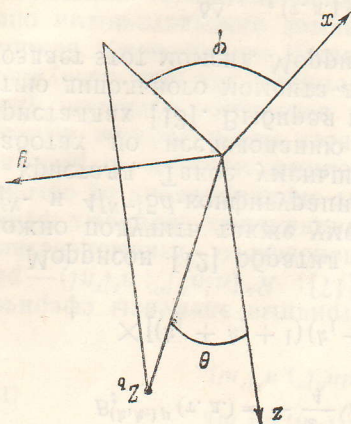
Следующие члены суммы с $p \neq 0$ связаны с тем, что взаимодействие электронов становится анизотропным. Следует подчеркнуть, однако, что сделанное пояснение о соответствии выражения (1) известным в классической электродинамике не является вполне точным. Несмотря на столь полную аналогию, оператор (1) следует рассматривать как один из эффективных операторов, известных в учении о магнетизме [4, 5]. Современная теория кристаллического поля является квантовой. Беличины параметров B_k^q и $B_k^{(k,k,p)}$ в значительной степени определяются эффектами перекрывания электронных оболочек магнитного иона с лигандами и процессами виртуального переноса электронов. Иначе говоря, они тесно связаны с конкретной электронной структурой вещества.

Следующие члены суммы с $p \neq 0$ связаны с тем, что взаимодействие электронов становится анизотропным. Следует подчеркнуть, однако, что сделанное пояснение о соответствии выражения (1) известным в классической электродинамике не является вполне точным. Несмотря на столь полную аналогию, оператор (1) следует рассматривать как один из эффективных операторов, известных в учении о магнетизме [4, 5]. Современная теория кристаллического поля является квантовой. Беличины параметров B_k^q и $B_k^{(k,k,p)}$ в значительной степени определяются эффектами перекрывания электронных оболочек магнитного иона с лигандами и процессами виртуального переноса электронов. Иначе говоря, они тесно связаны с конкретной электронной структурой вещества.

Оператор C_k^q можно считать специальным образом нормированным и безразмерным оператором мультипольного момента магнитного иона. Тогда первые члены в (1) соответствуют взаимоделинью мультипольных моментов пробного иона с электростатическим полем от ионов вещества. Члены со сложной тензорной структурой представляют так называемое корреляционное кристаллическое поле [2] и соответствуют изменению электростатического взаимодействия электронов незаполненных оболочек иона друт с другим при помещении этого иона в вещество. Первые члены корреляционного поля с $p=0$ могут быть представлены как поправки к параметрам Слетера F_k , описывающим кулоновское взаимодействие электронов в свободном ионе:

$$\delta F_k = \sqrt{2k+1} B_k^{(k,0)}. \quad (4)$$

Рис. 1. Система координат.



Наведенные на лигандах квадрупольные моменты пропорциональны градиентам электрических полей:

$$Q_{\alpha\beta} = \alpha_q \frac{\partial E_\alpha}{\partial x_\beta}, \quad (7)$$

где α_q — квадрупольная поляризуемость. Так как поле E есть сумма полей от точечных зарядов, диполей и квадрупольных моментов, расчет дипольных и квадрупольных моментов на лигандах проводится самосогласованным образом. В частности, в работе [7] такие расчеты проведены для 17 различных соединений.

Параметры кристаллического поля от дипольных и квадрупольных моментов вычисляются по формулам [7]

$$\begin{aligned} B_q^k(\text{т. д.}) = & (-1)^q |e| \sum \frac{\langle r^k \rangle}{R^{k+2}} \left\{ d_z [(k-q+1)(k+q+1)]^{1/2} C_{-q}^{k+1}(\theta, \varphi) + \right. \\ & + \frac{1}{2} (d_x + id_y) [(k+q+1)(k+q+2)]^{1/2} C_{-q-1}^{k+1}(\theta, \varphi) - \\ & - \frac{1}{2} (d_x - id_y) [(k-q+1)(k-q+2)]^{1/2} C_{-q+1}^{k+1}(\theta, \varphi) \left. \right\}, \quad (8) \\ B_q^k(\text{т. к.}) = & (-1)^{q+1} |e| \sum \frac{\langle r^k \rangle}{6R^{k+3}} \left\{ \frac{3}{2} Q_{zz} \times \right. \\ & \times [(k-q+1)(k+q+1)(k+q+2)(k-q+2)]^{1/2} C_{-q}^{k+2}(\theta, \varphi) + \\ & + (Q_{xz} + iQ_{yz}) [(k+q+1)(k+q+2)(k+q+3)(k-q+1)]^{1/2} C_{-q-1}^{k+2}(\theta, \varphi) - \\ & - (Q_{xz} - iQ_{yz}) [(k-q+1)(k-q+2)(k+q+1)(k-q+3)]^{1/2} C_{-q-1}^{k+2}(\theta, \varphi) + \\ & + \frac{(Q_{xx} - Q_{yy} + 2iQ_{xy})}{4} [(k+q+1)(k+q+2)(k+q+3)(k+q+4)]^{1/2} C_{-q-2}^{k+2}(\theta, \varphi) + \\ & + \frac{(Q_{xx} - Q_{yy} - 2iQ_{xy})}{4} [(k-q+1)(k-q+2)(k-q+3)(k-q+4)]^{1/2} C_{-q+2}^{k+2}(\theta, \varphi) \left. \right\}. \quad (9) \end{aligned}$$

Здесь дипольный и квадрупольный моменты определены как в [8]. В работах [9, 10] приведены расчеты полей от наведенных диполей, когда дипольная поляризуемость α_d — не скаляр, как в (6) и (8), а тензор второго ранга.

На простой механизм возникновения корреляционного кристаллического поля в рамках точечной модели обратил внимание Джадд [11]. Он состоит в следующем. Электрон i из незаполненной оболочки магнитного иона поляризует лиганд. Образующийся при этом мультипольный момент взаимодействует с j -электроном из той же оболочки магнитного иона. В частности, при учете лишь дипольной поляризуемости лигандов величины $B_t^{(k_1 k_2) p}$ определяются выражением [12]

$$\begin{aligned} B_t^{(k_1 k_2) p}(\text{т. д.}) = & -\frac{e^2}{4} \langle r^{k_1+k_2} \rangle (-1)^{k_1+k_2} \sqrt{2p+1} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & p \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ & \times [(k_1 + k_2 + 1)(k_1 + k_2 + 2) - p(p+1)] \sum_b (-1)^t \alpha_d \frac{C_{-t}^p(\theta, \varphi)}{R_b^{k_1+k_2+4}}. \quad (10) \end{aligned}$$

Моррисон [12] обратил внимание, что в рамках данного механизма можно получить также уменьшение энергетических интервалов между $4f^N$ - и $4f^{N-1}5d$ -конфигурациями при внедрении редкоземельных ионов в кристалл. Такое уменьшение $\delta\Delta_{5d, 4f}$ зафиксировано уже в ранних работах по исследованию $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ -переходов в активированных кристаллах [13]. Выбирая в (1) с учетом (10) члены, отвечающие действию дипольного момента лиганда на тот же самый электрон, который создает этот момент, Моррисон получил

$$\delta\Delta_{5d, 4f}(\text{т. д.}) = -(\langle r^2 \rangle_{5d, 5d} - \langle r^2 \rangle_{4f, 4f}) \sum_b \frac{\alpha_d e^2}{R_b^6}. \quad (11)$$

При сопоставлении с экспериментом $\delta\Delta_{5d, 4f}$ вычисленный по формуле (11) в 3 раза меньше, чем экспериментальный. Это объясняется тем, что в формуле (11) учтен только дипольный момент лиганда, а не квадрупольный. Единственный.

2. ЭФФЕКТЫ СМЕ

Действие кристаллического поля заметно видоизменяется при переходе от одной оболочки к другой [16]. Авторы [16] считают, что магнитного иона с тр

Через nl , $n'l'$ и $n''l''$ обозначены заполненная, незаполненная и пустая оболочки соответственно. Особенно важны для расчета энергии кристаллического поля оболочки $4f$ -электроны. Расчеты показывают, что эти процессы могут замедлять

где σ_k — константы [16]

Здесь $|\Delta_{l'l''}|$ — энергия

Через $(l||C^k||l)$ обозначены матричные элементы тензоров, которые интегрируются по координатам электронов. Из-за того, что возбужденные электроны не участвуют в расчетах [18] и [19] значения $\delta\Delta_{5d, 4f}$ для редких земель. В надежде на то, что расчеты второго и третьего порядка будут точнее. Однако эти процессы могут быть рассмотрены с помощью квантового поля. В слу

(11)

$$C_p^{-t}(\theta, \phi) \cdot \frac{R_{k_1+k_2+4}^6}{(10)} \quad (10)$$

$$\times \begin{pmatrix} 0 \\ p \end{pmatrix}$$

и полиразъемности
же обложки мал-
этом мультиточеч-
ой обложки мал-
Джид [11].

делены как в [8].

$$(6) \quad \left\{ \cdot (\phi, \theta)^{-q+2} C_{\frac{q+2}{2}}^{q+2} \right\}.$$

$$[{}^{1/2}C_{k+2}^{-q-2}(\theta, \phi) +$$

$$- (\phi, \theta) \mathcal{C}_{\frac{b}{2} + \frac{1}{2}}^{-1} + (\phi, \theta) \mathcal{C}_{\frac{b}{2} + \frac{1}{2}}^{-1}$$

$$+ (\phi, \theta)_{2+2}^{b-}$$
$$8) \quad \left\{ (\phi, \theta) \right.$$
$$+ (\phi, \theta)_{b-2} - (\phi, \theta)_{-}$$

х и квадратурных

поле E есть сумма
и, расчет дипольных
самосогласованным
оведены для 17 раз-

(8)
$$\{ (\theta, \varphi) \}$$

(9)
$$- \frac{1}{2} C_{k+2}^{-q-1}(\theta, \varphi) +$$

(10)
$$C_{k+2}^{-q-1}(\theta, \varphi) +$$

(11)
$$C_{k+2}^{-q-1}(\theta, \varphi) +$$

(12)
$$C_{k+2}^{-q-1}(\theta, \varphi) +$$

(13)
$$C_{k+2}^{-q-1}(\theta, \varphi) +$$

(14)
$$C_{k+2}^{-q-1}(\theta, \varphi) +$$

(15)
$$C_{k+2}^{-q-1}(\theta, \varphi) +$$

2. ЭФФЕКТЫ СМЕШИВАНИЯ КОНФИГУРАЦИИ МАГНИТНОГО ИОНА

При сопоставлении с экспериментом выражение в скобках (11) счита-
лось параметром [12]. Значение этого параметра, однако, примерно
в 3 раза меньше, чем это следует из расчетных значений $\langle r^2 \rangle_{4f, 4f}$ и
состояний примесного иона в кристалле, как будет ясное ниже, не
единственный.

Действие кристаллического поля на электроны незаполненных обо-
лочек заметно видоизменяется из-за виртуальных переходов электро-
нов из одной оболочки в другую. Авторы [16] рассмотрели смешивание основной конфигурации
магнитного иона с тремя типами возбужденных конфигураций:

(12)
$$(n l)_N (n l')_{4l'+2} \quad c \quad (n l)_N (n l')_{4l'+1} n'' l',$$

Через $n l, n' l'$ и $n'' l''$ обозначены квантовые числа незаполненной, за-
полненной и пустой оболочки соответственно. Внешние $5s, 5p$ -элек-
троны из-за кристаллического поля возбуждаются в пустые $5d, 6p$ - и
другие оболочки, экранируя тем самым действие поля на внутреннее
4f-электроны. Расчет во втором порядке теории возмущений показал,
что эти процессы могут быть учтены по формулам (5), (8) и (9) путем
замены

(13)
$$\langle r^k \rangle_{l l'} \rightarrow \langle r^k \rangle_{l l'} (1 - \sigma_k)$$

где σ_k — константы экранирования, которые оцениваются по формуле

(14)
$$\sigma_k = -2 \frac{\langle r^k \rangle_{l l'} \langle r^k \rangle_{l l'} (l' \| c^k \| l'')}{\langle r^k \rangle_{l l'} (l' \| c^k \| l'') \times \left[\frac{2\theta_k}{2k+1} + \sum_{k'} (-1)^{k'+1} \left\{ \begin{matrix} l' & l'' & k' \\ l & k & k' \end{matrix} \right\} \theta_k^2 \right]}$$

Здесь $|\Delta l l''|$ — энергии возбуждения, а

(15)
$$\theta_k^1 = (l \| c^k \| l') (l'' \| c^k \| l') R_k(n' l'' n l; n' l' n l),$$

$$\theta_k^2 = (l \| c^k \| l') (l'' \| c^k \| l') R_k(n l n' l''; n' l' n l).$$

Через $(l \| c^k \| l')$ обозначены приведенные матричные элементы сфериче-
ских тензоров, которые табулированы в [17]; $R_k(n l n' l''; n' l' n l)$ — ра-
диальные интегралы внутреннего кудлоновского взаимодействия
электронов. Из-за трудностей определения радиальных волновых функ-
ций возбужденных состояний расчет констант экранирования σ_k обычно
проводится не по формуле (14), а вариационным методом. В работах
[18] и [19] значения σ_k рассчитаны для всех ионов групп железа
и редких земель. Вообще говоря, имеются некоторые сомнения [20]
в надежности расчетов σ_k вариационным методом, так как возбужде-
ния второго и третьего типов (см. (12)) также, по-видимому, важны.
Однако эти процессы не полностью описываются одночастичными опе-
раторами, а приводят также к вкладу в корреляционное кристалли-
ческое поле. В случае редкоземельных солей, в частности, процессы

возбуждения $5p$ -электронов в $4f$ -оболочку дают [16]

$$B_t^{(k_1 k_2)} (\text{к. с.}) = - \frac{4B_t^p(5p, 4f) (1 \| c^p \| 3)}{|\Delta_{5p, 4f}|} \times \\ \times (-1)^{k_2} \frac{(3 \| c^{k_2} \| 1) (2k_2 + 1)}{(3 \| c^{k_2} \| 3) \sqrt{2k_2 + 1}} \left\{ \begin{matrix} k_1 & p & k_2 \\ 3 & 3 & 1 \end{matrix} \right\} R^{k_2}(4f4f; 4f5p). \quad (16)$$

Численные оценки $B_t^{(k_1 k_2) p}$ (к. с.) приведены в [20]. В работе [21] приведены расчеты корреляционного поля из-за конфигурационного смешивания для Pr^{3+} в LaCl_3 . Корреляционное поле было представлено в виде поправок к параметрам одночастичных операторов B_q^k , которые, таким образом, становятся различными для различных термов Pr^{3+} . При этом кристаллическое поле, смешивающее основные и возбужденные состояния, учитывалось лишь только от ближайших хлоров.

Вклады в B_q^k , не сводящиеся к простому экранированию, из-за смешивания $(nl)^N$ - и $(nl)^{N-1}n'l'$ -конфигураций кристаллическим полем в общем случае определяются выражением [16]

$$B_q^k (\text{к. с.}) = - \frac{1}{|\Delta_{l''l}|} \sum (-1)^q (2k + 1) \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k \\ l & l & l' \end{matrix} \right\} \times \\ \times \left(\begin{matrix} k_1 & k & k_2 \\ q_1 & -q & q_2 \end{matrix} \right) B_{q_1}^{k_1} B_{q_2}^{k_2} (l \| c^{k_1} \| l') (l' \| c^{k_2} \| l). \quad (17)$$

Эффект возбуждения заполненных оболочек $(nl)^N (n'l')^{4l'+2} \rightarrow (nl)^{N+1} \times (n'l')^{4l'+1}$ описывается формулой, аналогичной (17). Отличие заключается лишь в том, что множитель $(-1)^q$ в (17) заменяется на $(-1)^{q+k}$. Наибольшие поправки в случае редкоземельных элементов зафиксированы у центров с локальной компенсацией заряда, например $\text{CaF}_2\text{—Ce}^{3+}$ [22], когда нечетное кристаллическое поле, смешивающее $4f^n$ - и $4f^{n-1}5d$ -конфигурации, особенно велико. Интересно отметить, что вклады возбуждений $4f\text{—}5d$ и $5p\text{—}4f$ разного знака. Так, например, для кристаллов с ромбической симметрией

$$B_0^2 (\text{к. с.}) = - \frac{1}{49 |\Delta_{fd}|} \left[21 B_0^1 B_0^1 + 12 B_0^1 B_0^3 + \frac{19}{45} B_0^3 B_0^3 + \right. \\ \left. + \frac{50}{99} B_0^3 B_0^5 + \frac{5\sqrt{7}}{33} (B_2^2 B_{-2}^5 + B_2^5 B_{-2}^3) + \frac{875}{1089} B_0^5 B_0^5 - \right. \\ \left. - \frac{350}{363} (B_2^5 B_{-2}^5 - B_4^5 B_{-4}^5) \right] + \frac{1}{49 |\Delta_{pf}|} \left[\frac{54}{5} (B_0^2 B_0^2 - 2 B_2^2 B_{-2}^2) + \right. \\ \left. + 2 B_0^2 B_0^4 + 2 \sqrt{\frac{5}{3}} (B_2^4 B_{-2}^2 + B_2^2 B_{-2}^4) + \frac{125}{27} B_0^4 B_0^4 + \right. \\ \left. + \frac{100}{27} B_2^4 B_{-2}^4 - \frac{350}{27} B_4^4 B_{-4}^4 \right]. \quad (18)$$

В правой части (18) B_q^k с нечетными и четными k относятся к $4f\text{—}5d$ - и $5p\text{—}4f$ -возбуждениям соответственно. Для элементов группы железа интересный эффект ожидается из-за смешивания d^N - и $d^N s$ -конфигураций. Согласно [23], возможно, именно оно способствует стабилизации искажения (удлинения) октаэдрически координированных комплексов меди. Математически такого рода стабилизация описывается путем разложения параметров кристаллического поля $B_q^k(d, s)$, соответствующих матричным элементам оператора (1) между d - и s -состояниями, в ряд по нормальным координатам октаэдра. Аналогично, как отмечалось в [24, 25], смешивание $3d^N$ - и $3d^{N-1}4p$ -конфигураций нечетными колебаниями играет важную роль в стабилизации нецентральных положений у активированных ионов в кристаллах.

В заключение данного раздела подчеркнем, что, несмотря на некоторые успехи, модель точечных зарядов не в состоянии объяснить

измеряемые значения из (5), последовательности. В частности, для B_q^k важными, чем B_q^k , и считалось в р с экспериментальным порядком больше р случае все параметры бора $0 < k \leq 2l$ вить, что, соглас чечных зарядов во

3. МОДЕЛИ К ПЕРЕКРЫВАНИИ

В кластерной шие лиганды ра плекса, который ионов решетки [26—28]. В серии расчетов по мето было выяснено, ч ких кластеров су тронных оболочек и процессы вирту нные оболочки залось, что поста методом молекул ских расщеплений с этим высказыва ческого поля нес все эффекты пер ках оператора (1 ствующий в про ионов. Описание поля начнем с эф

Рассмотрим При расчете мат l_a и l'_a эти эффек

$$B_q^k (l_a) + \sum_{b k_1 q_1 k_2 q_2} \frac{(2}{2} \times \int_0^\infty$$

Здесь Q_b — заряд

$$i^k (l_a)$$

Через $\rho_{k_2 q_2}(r_2)$ о тов модулей одн

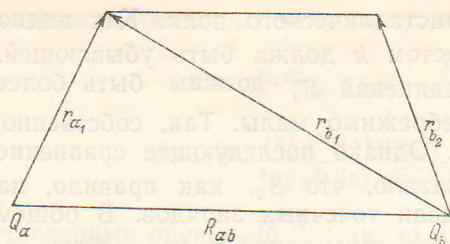
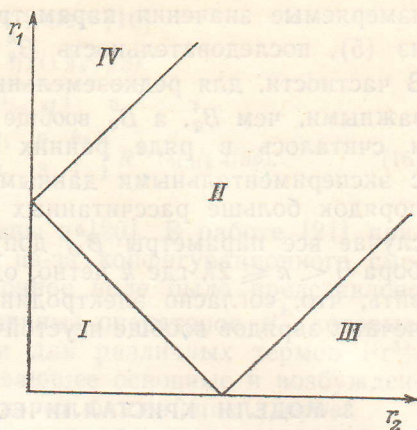


Рис. 2. Координаты для биполярного разложения.

Рис. 3. Области биполярного разложения.



тензорам:

$$\sum_{\kappa\pi} |\kappa\pi|^2 = \sum_{k_2 q_2} \frac{\rho_{k_2 q_2}(r_2)}{4\pi} C_{q_2}^{k_2}(\theta_{2b}, \varphi_{2b}), \quad (21)$$

$b_{kk_2}^q(r_1, r_2, R_b)$ — коэффициенты биполярного разложения энергии отталкивания электронов e^2/r_{12} (рис. 2) в локальных системах координат с осями z_1 и z_2 вдоль R_{ab} [34, 35]:

$$\frac{e^2}{r_{12}} = \sum_{k, k_2} b_{kk_2}^{q_2}(r_1, r_2, R) C_{q_2}^k(\theta_{1a}, \varphi_{1a}) (-1)^{q_2} C_{-q_2}^{k_2}(\theta_{2b}, \varphi_{2b}). \quad (22)$$

Для сферически-симметричных лигандов из (21) следует, что $k_2 = q_2 = 0$. Тогда в области I (рис. 3) $b_{k0}^0 = e^2 r_1^k / R^{k+1}$, в области III $b_{k0}^0 = 0$, в области IV $b_{k0}^0 = e^2 R^k / r_1^{k+1}$, а в области II

$$b_{k0}^0(r_1, r_2, R) = \frac{R^{k-1}}{2r_2 r_1^{k-1}} \sum_{v=0}^k \left(\frac{r_1^2}{4R^2} \right)^v \left\{ \frac{1}{2v+2} \left[1 - \left(\frac{R-r_2}{r_1} \right)^{2v+2} \right] + \frac{1}{2v+1-2k} \left[\left(\frac{R+r_2}{r_1} \right)^{2v+1-2k} - 1 \right] \right\} \sum_{p=p_1}^{k-v} \frac{(-1)^{k-v-p} (2v+2p)! \left(\frac{R^2-r_2^2}{4R^2} \right)^p}{(k-v-p)! (p+2v-k)! p! (v+p)!}. \quad (23)$$

В (23) $p_1 = k - 2v$, когда $v \leq \frac{1}{2}k$ или $\frac{1}{2}(k-1)$; в других случаях $p_1 = 0$. Индексы суммирования v и p — целые. Явные выражения для $b_{k0}^0(r_1, r_2, R)$ приведены в приложении I. В [36] проведены численные расчеты B_0^k (кулон) для девяти типов пар: Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} — F^- , O^{2-} , Cl^- .

Формула (19) обобщает соотношения (5), (8) и (9). Она переходит в (5), (8) и (9) соответственно при $k_2 = 0$, $k_2 = 1$ и $k_2 = 2$, когда r_1 и $r_2 \ll R$, т. е. когда нет перекрывания электронных плотностей магнитного иона и лиганда.

Общее выражение для B_q^k , обусловленное эффектами перекрывания обменного типа в случае сферических лигандов, приведено в [32]. Там же отмечалось, что наибольший вклад связан с одночастичными операторами. Ограничиваясь лишь такими вкладами для произвольных лигандов, имеем

$$B_q^k(s) = \sum \frac{G}{R_b} \frac{(2k_1+1)(2k_2+1)(2k+1)}{(l_a \| c^k \| l'_a)} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{pmatrix} \times J_s^{(k_2 k)}(l_b l'_b \kappa) C_{q_1}^{k_1}(\theta, \varphi) M_{q_2}^{k_2}(l_b, l'_b, \kappa), \quad (24)$$

где

$$G \approx (Q_a - Z_a + Q_b - Z_b) e^2 + (\varepsilon_L + \varepsilon_M) R_b. \quad (25)$$

ε_L — энергия элементарных зарядов, ε_M — энергия комбинации координат с осями z_1 и z_2 .

$$J_s^{(k_2 k)}(l_b l'_b \kappa) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \dots$$

$M_{q_2}^{k_2}$ — аналог функции $M_{q_2}^{k_2}(l_b l'_b \kappa)$.

$$M_{q_2}^{k_2}(l_b l'_b \kappa) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \dots$$

где $c_{l_b m' \kappa l}$ — коэффициенты разложения функций лигандов в сферические функции.

Индекс π служит для обозначения радиальных функций. Формула (24) в виде поля мультипольных диполей, квадрупольных и в другом виде.

где $d_{qq'}^k$ — элементы матрицы $d_{qq'}^k$.

$$S_{q'}^k(l_a l'_a R_b) = \sum_{\kappa} \dots$$

В (30) интегрирование по координатам с осями z_1 и z_2 по линиям узлов (рис. 3).

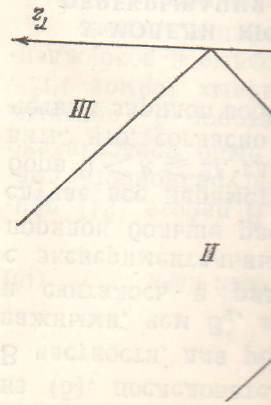
Отметим, что для учета всех частей интегралов в модели упрощенные интегралы там интегралов переменных лигандов соотношений симметрии эти комбинации разложения по лигандам Г/Р.

В случае сферических лигандов $|m_b| \leq 1$.

$$B_q^k = \dots$$

$$+ \frac{l_a(l_a+1)}{\sqrt{l_a(l_a+1)}} \dots$$

Выражение (31) в которой считаем зарядами, дипольными моментами, квадрупольными моментами и т.д.



(21)

жения энергии от-
системах координат

$\theta_{2b} \Phi_{2b}$).

лует, что $k_2 = q_2 =$
части III $b_{k0} = 0$, в

$\left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{2a+2} +$

$\left(\frac{4R^2}{R^2 - r_2^2} \right)^p + 2p \left(\frac{4R^2}{R^2 - r_2^2} \right)^{p-1} + 2a - k \left(\frac{4R^2}{R^2 - r_2^2} \right)^{p-1} + p \left(\frac{4R^2}{R^2 - r_2^2} \right)^{p-2}$

в других случаях

е выражения для
ведены численные

Eu³⁺, Tm³⁺—F⁻,
и $k_2 = 2$, когда

и плотности мат-
ли перекрыва-
ли-
операционными

$\times \left(\frac{q}{k} \right)$

(24)
(25)

ϵ_L — энергия электрона лиганда (энергия Маделунга). Через I_s обо-
значены комбинации интегралов перекрывания в локальных системах
координат с осями z вдоль R_b :

$$I_{k_2 k_1}^{s, l_b, l_a} (l_b, l_a, k_1, k_2) = \sum_{q, m} \begin{pmatrix} -q & q & 0 \\ k_2 & k_1 & 0 \end{pmatrix} (-1)^{l_a - m} \begin{pmatrix} l_a & k & l_a \\ l_a & k & l_a \end{pmatrix} \times$$

$$\times (-1)^{l_b - m} \begin{pmatrix} l_b & k_2 & l_b \\ l_b & k_2 & l_b \end{pmatrix} S_{l_a, k_1, l_b, m}^{l_a, k_1, l_b, m} S_{l_a, k_2, l_b, m}^{l_a, k_2, l_b, m} \quad (26)$$

$M_{k_2}^{q_2} (l_b, l_a, k_2) = \sum_{m, m'} (-1)^{l_b - m} \begin{pmatrix} l_b & k_2 & l_b \\ l_b & k_2 & l_b \end{pmatrix} C_{l_b m', k_2 l_b, m}^{l_b, k_2, l_b, m} \quad (27)$

где $C_{l_b m', k_2 l_b, m}^{l_b, k_2, l_b, m}$ — коэффициенты разложения одноэлектронных волновых
функций лигандов $|k_2\rangle$ в кристаллографической системе осей по сфе-
рическим функциям:

$$|k_2\rangle = \sum_{l_b m} C_{l_b m, k_2 l_b, m}^{l_b, k_2, l_b, m} \quad (28)$$

Индекс l служит для различия угловых зависимостей при одних и тех
же радиальных функциях.

Формула (24) интересна тем, то имеет свой классический аналог
в виде полей мультиполей. Можно говорить об обменном усилении по-
лей диполей, квадруполь и т. д. Ее, однако, можно представить еще
и в другом виде, более удобном для дальнейших обобщений, а именно:

$$B_k^q(s) = \sum_{l_a, l_b, k} S_k^{q, l_a, l_b} (l_a, l_b, k) d_{kq}^{l_a, l_b}(\theta) e^{-i q \phi} \quad (29)$$

где $d_{kq}^{l_a, l_b}$ — элементы функции Вигнера [3],

$$S_k^{q, l_a, l_b} (l_a, l_b, k) = \sum_{m, m'} (-1)^{l_a - m} \begin{pmatrix} l_a & k & l_a \\ l_a & k & l_a \end{pmatrix} \left(\frac{R_b}{G} S_{l_a m, k l_b, m}^{l_a, k, l_b, m} \right) \quad (30)$$

В (30) интегралы перекрывания определены в локальных системах
координат с осями z_a и z_b вдоль R_b , а оси x_a и x_b направлены вдоль
линии узлов (рис. 1).

Отметим, что формулы (23) и (29) позволяют довольно быстро по-
лучить все частные соотношения модели углового перекрывания [37,
38]. В модели углового перекрывания предполагается, что энергетиче-
ские интегралы расщеплений в комплексах пропорциональны квадра-
там интегралов перекрывания и определенным комбинациям угловых
переменных лигандов. Явный вид этих комбинаций определяется из
соображений симметрии. Формулы (23) и (29) позволяют получить все
эти комбинации без привлечения теории групп путем простого сумми-
рования по лигандам, при этом роль параметра модели играет множи-
тель G/R .

В случае сферически-симметричных лигандов ($k_2 = q_2 = 0$), когда
 $|m_b| \leq 1$,

$$B_k^q(s) = \frac{\sqrt{(2l_a + 1)(2l_b + 1)}}{(2k + 1)} \sum_{l_a, l_b, k} \frac{R_b}{G} S_{l_a, l_b, k}^{l_a, l_b, k} +$$

$$+ \frac{l_a(l_a + 1) + l_b(l_b + 1) - k(k + 1)}{\sqrt{l_a(l_a + 1)l_b(l_b + 1)}} S_{l_a, l_b, k}^{l_a, l_b, k} (-1)^q C_k^{-q}(\theta, \phi). \quad (31)$$

Выражение (31) является основным в модели обменных зарядов [39],
в которой считается, что кристаллическое поле создается точечными
зарядами, диполями и т. д. ионов решетки и обменными зарядами.

локализованными на связях металл — лиганд. Величины обменных зарядов предполагаются пропорциональными квадратам интегралов перекрывания. Выражение для параметров кристаллического поля от обменных зарядов в точности совпадает с (31). Величина $G/2$ — это параметр модели обменных зарядов.

Явные выражения для интегралов перекрывания на радиальных функциях R_{nl} , представленных в виде линейных комбинаций орбиталей гауссовского типа, приведены в приложении II. Соответствующие радиальные функции для редкоземельных ионов получены в [40, 41]. В приложении III приведены гауссовские разложения функций для F^- , O^{2-} [42], Cl^- [43], а в приложении IV — для ряда двух- и трехрядных ионов группы железа [43].

Вклады в параметры корреляционного кристаллического поля на электронах l_a -оболочки из-за перекрывания определяются выражением [32]

$$B_t^{(k_1 k_2) p}(s) \approx \frac{1}{2} \sqrt{(2p+1)} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & p \\ l_a & l_a & l_a \end{matrix} \right\} \left[\frac{(2k_1+1)(l_a \| c^{k_2} \| l_a)}{(l_a \| c^{k_1} \| l_a)} F^{(k_2)} + \right. \\ \left. + \frac{(2k_2+1)(l_a \| c^{k_1} \| l_a)}{(l_a \| c^{k_2} \| l_a)} F^{(k_1)} \right] \times \\ \times \sum_{l_b m} (-1)^{l_a-m} \begin{pmatrix} l_a & p & l_a \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} S_{l_a, l_b}^2 (-1)^t C_{-t}^p(\theta, \varphi). \quad (32)$$

Распределение электронной плотности на лиганде в [32] предполагалось сферически-симметричным.

4. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА ЛИГАНД—МЕТАЛЛ

Вклад в B_q^k из-за процессов переноса заряда от лиганда в незаполненную оболочку l_a^N магнитного иона при $k \neq 0$ определяется формулой, аналогичной (29), в которой величины S_q^k заменены на

$$\Gamma_q^k(l_a, R_b) = \sum_{\xi, m, m'} (-1)^{l_a-m} \frac{(2k+1)}{(l_a \| c^k \| l_a)} \begin{pmatrix} l_a & k & l_a \\ -m & q & m' \end{pmatrix} |\Delta_{l_a, \xi}| \gamma_{l_a m, \xi} \gamma_{\xi, l_a m'}. \quad (33)$$

Здесь $\Delta_{l_a, \xi}$ — энергия переноса заряда из состояния лиганда ξ в l_a -оболочку; γ — безразмерные интегралы переноса (параметры ковалентности):

$$\gamma_{\xi, \eta} = - \frac{1}{|\Delta_{\xi, \eta}|} \left\{ (\xi | h | \eta) - \sum_{\theta} (\xi | h | \theta) (\theta | \eta) + \right. \\ \left. + \sum_{\xi} \frac{N_{\xi}}{2(2l_{\xi}+1)} \left[(\xi_1 \xi_2 | \delta g_{12} | \eta_1 \xi_2) - \sum_{\rho} (\xi_1 \xi_2 | \delta g_{12} | \rho_1 \xi_2) (\rho | \eta) \right] + \right. \\ \left. + \sum_{\rho} \left[(\xi_1 \rho_2 | \delta g_{12} | \eta_1 \rho_2) - \sum_{\theta} (\xi_1 \rho_2 | \delta g_{12} | \theta_1 \rho_2) (\theta | \eta) \right] \right\}, \quad (34)$$

где для краткости через (ξ, θ, ρ) , (η, ξ) обозначены наборы орбитальных квантовых чисел электронов лигандов и магнитного иона соответственно; h — оператор кинетической и потенциальной энергии электрона в поле остовов ионов; δg_{12} — остаточное электростатическое взаимодействие электронов.

Следует отметить, что обычно конфигурации $l^{N-1}l'$ или $l^{N+1}(l')^{2l'+1}$ отстоят от основных на величину $\sim \Delta_{l_a, \xi}$, поэтому ковалентный вклад в B_q^k , фигурирующих в правой части формул (15) — (17), отсутствует. Вклады же, связанные с перекрыванием, имеются и оцениваются по формулам (19), (24) или (29).

Случай $k=0$
ний при внедрен
перекрывания эн

которая в реали
ряда в незаполне
гии [33]:

Вклады в B_q^k
стые l_a -оболочки
ние электронной

В общем слу
в котором роль в

$$- \frac{(2k+1)}{(l_a \| c^k \| l_a)} \sum$$

У редкоземельн
оба типа перев
заполненных бр
в [47]. Они игра

Влияние ко
рассмотрено в
логичной (32),
заменяются на

Формула дл
в кристалл [48,

$$\frac{\delta F^{(k)}}{F^{(k)}} = -$$

По порядку ве
фактам.

При сопоста
тается, что лиг
сительных вел
табл. 1 приведе
 B_q^4 и B_q^6 вклад
щими. Этот вы
перекрывания
отметим недавн
редкоземельны
дах и хлоридах
ляются эффек
рого порядка,
в табл. 2 прин
польные и квад
дели. Возможн

При сопоставлении теории с экспериментом пока, как правило, сходятся, что лиганды сферически-симметричны. Для иллюстрации относительных величин вкладов в параметры кристаллического поля в табл. 1 приведены их значения для LiF_4-Nd^{3+} [50]. Видно, что для B_4^q и B_6^q вклады перекрывания и ковалентности являются определяющими. Этот вывод является общим для всех работ, связанных с учетом перекрывания и ковалентности различными методами. В этой связи отметим недавнюю работу [52], где приведены расчеты для двенадцати редкоземельных соединений и одного актинидного. Во фторидах, оксидах и хлоридах наборы параметров B_4^q и B_6^q главным образом определяются эффектами перекрывания и ковалентности. Для гармоник второго порядка, как видно из табл. 1, все вклады важны. Для примера в табл. 2 приведены результаты расчета [52] для $LaCl_3-Nd^{3+}$. Дипольные и квадрупольные вклады учитывались в рамках точечной модели. Возможно, что расхождение экспериментального и расчетного

По порядку величины и знаку она соответствует экспериментальным фактам.

$$\frac{\delta F(k)}{F(k)} = -\frac{(2l_a + 1)}{2} \sum_{m, \zeta} (|V_{l_a m, \zeta}|^2 + \frac{1}{2} V_{l_a m, \zeta} S_{\zeta, l_a m} - |S_{l_a m, \zeta}|^2).$$

В кристаллах [48, 49] имеет вид
Формула для изменения параметров Стертера при внедрении иона

заменился на $V_{l_a, l_b m}^{l_a, l_b m} - V_{l_a, l_b m}^{l_a, l_b m} S_{l_a, l_b m}$
логичной (32), в которой квадраты интегралов перекрывания $S_{l_a, l_b m}^2$ рассмотрено в [48, 49]. Вклады $B_{(k, \zeta)}^q$ определяются формулой, ана-

Влияние ковалентности на корреляционное кристаллическое поле в [47]. Они играют сравнительно малую роль.
заполненных d , $5d$ -оболочек редкоземельных ионов анализировались оба типа переносов важны. Переносы циклического типа с участием

Y редкоземельных элементов $Y_{5d, \zeta}$ заметно больше, чем $Y_{4f, \zeta}$, поэтому $Y_{5d, \zeta}$ замечено больше, чем $Y_{4f, \zeta}$, поэтому

$$\Pi_k^q(l_a, R_b) = \left[2(l_a^q \| c_k \| l_a^q) R_b^q(l_a, l_a^q) - \sum_{m, \zeta} (-1)^{l_a - m} \left(l_a^q \| c_k \| l_a^q \right) \left(l_a^q \| c_k \| l_a^q \right) \right] \times$$

в котором роль величины $S_{k, \zeta}^q$ выполняются

В общем случае вклад B_k^q определяется выражением типа (29),
ние электронной плотности на лиганде сферически-симметрично.
стие l_a -оболочки исследованы в [46]. Предполагалось, что распреде-

Вклады в B_k^q из-за процессов переноса заряда от лигандов в пу-

$$\delta E(V) = - \sum_{b, m, \zeta} |V_{l_a m, \zeta}|^2 \left(2 - \frac{2l_a + 1}{N} \right). \quad (36)$$

которая в реальных кристаллах положительна. Процессы переноса за-
ряда в незаполненную оболочку l_a^N приводят к уменьшению этой энер-

$$\delta E(s) = N B^0(\text{кулон}) + \frac{2l_a + 1}{N} \sum_{b, m, \zeta} \frac{R}{G} |S_{l_a m, \zeta}|^2. \quad (35)$$

Случай $k=0$ интересен при анализе эффекта стабилизации состоя-
ний при внедрении иона в кристалл. Согласно (24), (30), при учете

определяются по

(17), отсутствует

лигандный вклад

$l^{N+1} l^{2l'+1}$

атомическое взаи-

и энергии элек-

то иона соответ-

аборы орбиталь-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

и энергии элек-

Таблица 1

Значения отдельных вкладов в параметры кристаллического поля
LiYF₄—Nd³⁺ (в см⁻¹) [50]

B_q^k	Т. з.	Т. д.	S_{4f}^2	γ_{4f}^2	Плотность— плотность	γ_{5d}^2	Сумма *	Теория	Эксперимент [51]
B_0^2	95	100	16	50	-24	173	410	410	401±23
B_0^4	-427	-41	-183	-504	151	-10	-1014	-1014	-1008±6
Re B_4^4	-417	-3	-193	-520	158	-9	-984	-1123	-1230±36
Im B_4^4	-382	44	-201	-540	164	-9	924	0	0
B_0^6	-1	5	20	-20	-14	—	-10	-10	30±54
Re B_4^6	-119	-9	-170	-539	136	—	-701	-726	-1017±35
Im B_4^6	-95	4	-144	-426	110	—	-551	52	0

* Значения параметров после поворота системы координат так, чтобы Im B_4^4 обратилась в нуль, приведены в графе «Теория».

П р и м е ч а н и е. S_{4f}^2 —эффекты перекрывания в 4f-оболочке; γ_{4f}^2 —перенос электрона в 4f-оболочку; γ_{5d}^2 —перенос электрона в 5d-оболочку.

Таблица 2

Величины отдельных вкладов в кристаллическое поле для LaCl₃—Nd³⁺ [52]

B_q^k	Т. з.	Т. д.	Т. к.	Плотность— плотность	Перекрыва- ние и кова- лентность	Сумма	Экспе- римент
B_0^2	-675	1456	206	-110	153	1030	163
B_0^4	-138	0	4	88	-445	-491	-336
B_0^6	-45	-27	-7	68	-710	-721	-713
B_6^6	25	4	20	-55	510	504	462

значений B_0^2 связано с учетом асимметрии электронной плотности на Cl⁻ при расчете перекрывания и ковалентности. Такие же расхождения имеются и для других хлоридов и оксидов. Для фторидов расхождений нет, по-видимому из-за того, что поляризуемость фтора самая маленькая и приближение сферически-симметричных лигандов для них, таким образом, оправдывается. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

Автор благодарен Б. З. Малкину за просмотр рукописи и критические замечания.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Явные выражения b_{k0}^0 для области II (рис. 3)

$$b_{20}^0(r_1, r_2, R) = \frac{1}{2} \frac{R}{r_1 r_2} \{ (5 - 3u^2 - 2v^3) \omega^2 + t(5 - u^4 - 4v)(3\omega - 1/2) - t^2(5 + u^6 - 6/v) \},$$

$$b_{40}^0(r_1, r_2, R) = \frac{1}{2} \frac{R^3}{r_1^3 r_2} \{ 5(9 - 7u^2 - 2v^7) \omega^4 + t(9 - 5u^4 - 4v^5)(14\omega^3 - 3\omega^2) +$$

$$+ t^2(3 - u^6 - 2v^3)(70\omega^3 - 20\omega + 1) + t^3(9 - u^8 - 8v)(35\omega - 15/2) - t^4(9 + u^{10} - 10/v) \cdot 7 \},$$

$$b_{60}^0(r_1, r_2, R) = \frac{1}{2} \frac{R^5}{r_2^5 r_1} \{ (13 - 11u^2 - 2v^{11}) 42\omega^6 + t(13 - 9u^4 - 4v^9)(154\omega^5 - 35\omega^4) +$$

$$+ t^2(13 - 7u^6 - 6v^7)(330\omega^4 - 120\omega^3 + 10\omega^2) + t^3(13 - 5u^8 - 8v^5) \times$$

$$\times (462\omega^3 - 189\omega^2 + 21\omega - 1/2) + t^4(13 - 3u^{10} - 10v^3)(462\omega^2 - 168\omega + 14) +$$

$$+ t^5(13 - u^{12} - 12v)(462\omega - 105) - t^6(13 + u^{14} - 14/v) \cdot 66 \}.$$

Таблица 1

Теория
Эксперимент

410	401 ± 23	-1014	-1008 ± 6	-1123	-1230 ± 36	0	0	-10	30 ± 54	-1017 ± 35	52
											0

с электрона в 4f-об-
4 обратилась в нуль.

Таблица 2
13-Nd³⁺ [52]

Сумма	Экспе- римент
1030	163
-491	-336
-721	-713
504	462

плотности на
расхождений
расхождений
самая ма-
для них,
нейших иссле-
и критиче-
ПРИЛОЖЕНИЕ I

Здесь введены обозначения:

$$u = \frac{R - r_2}{r_1}, \quad v = \frac{r_1}{r_1 + r_2}, \quad \omega = \frac{r_2}{r_2 - r_1}, \quad t = \frac{r_2}{r_2 - r_1}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Интегралы перекрывания $S_{l_a m, l_b m} = \langle l_a m | l_b m \rangle$

Радiallyные функции определены в виде

$$R_{l_a} = \sum C_{l_a} r_a^a e^{-a r_a^2}, \quad R_{l_b} = \sum S_{l_b} r_b^b e^{-b r_b^2},$$

$$\langle 30 | 10 \rangle = \frac{\sqrt{21\pi}}{8} \sum_{ij} C_{ij} S_{ij} \frac{R_{ij}^2}{R_{ij}^2} e_{ij}^{\frac{1}{4}} (3 - 2r_{ij}) e^{-r_{ij}},$$

$$\langle 31 | 11 \rangle = \frac{3}{2} \sum_{ij} C_{ij} S_{ij} \frac{R_{ij}^2}{R_{ij}^2} e_{ij}^{\frac{1}{4}} e^{-r_{ij}},$$

$$\langle 30 | 00 \rangle = \sum_{ij} C_{ij} S_{ij} \frac{R_{ij}^2}{R_{ij}^2} e_{ij}^{\frac{1}{4}} e^{-r_{ij}},$$

$$\langle 20 | 10 \rangle = \frac{\sqrt{15\pi}}{8} \sum_{ij} C_{ij} S_{ij} \frac{R_{ij}^2}{R_{ij}^2} e_{ij}^{\frac{1}{4}} e^{-r_{ij}},$$

$$\langle 21 | 11 \rangle = \frac{3\sqrt{5\pi}}{8} \sum_{ij} C_{ij} S_{ij} \frac{R_{ij}^2}{R_{ij}^2} e_{ij}^{\frac{1}{4}} e^{-r_{ij}},$$

$$\langle 20 | 00 \rangle = \sum_{ij} C_{ij} S_{ij} \frac{R_{ij}^2}{R_{ij}^2} e_{ij}^{\frac{1}{4}} e^{-r_{ij}},$$

$$v_{ij} = a_{ij} + b_{ij}, \quad r_{ij} = \frac{a_{ij} b_{ij} R_{ij}^2}{v_{ij}}, \quad e_{ij} = \sqrt{\frac{v_{ij}}{1}}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ III
Радiallyные функции $F^-(2p^2 s^2)$ [42], $O^-(2p^6, 2s^2)$ [42], $Cl^-(3p^6, 3s^2)$ [43],
представленные в виде линейных комбинаций гауссовского типа

2p [44]		2s [44]	
S_{ij}	β_{ij}	S_{ij}	β_{ij}
4.045968055	71.79513764	-2.602198630	-3.721648424
4.251286923	18.31148581	-3.987689226	-3.987689226
3.595169514	6.198762283	2.391832481	0.990998230
2.257921040	2.391832481	-2.380085915	0.904677942
0.926231980	0.963513717	0.361637877	0.809600874
0.278692401	0.389469211	0.163249065	0.071649974
0.051051224	0.150327328		
0.005441180	0.059682215		

Таблица 1

Эксперимент [51]	Теория
------------------	--------

410	401 ± 23	-1014	-1008 ± 6	-1123	-1230 ± 36	0	0	-10	30 ± 54	-726	-1017 ± 35	52	0
-----	----------	-------	-----------	-------	------------	---	---	-----	---------	------	------------	----	---

и B_4^4 обратилась в нуль, нос электрона в 4f-об-

Таблица 2

Эксперимент	Сумма
-------------	-------

1030	163	-491	-336	-713	504	462
------	-----	------	------	------	-----	-----

он плотности на же расхождение ов расхождений тора самая ма- янов для них, бнейших иссле- инси и критиче-

ПРИЛОЖЕНИЕ I

$$\begin{aligned} & 4\omega^3 - 3\omega^2 + \dots \\ & (9 + u^{10} - 10/v) \cdot 7, \\ & (154\omega^5 - 35\omega^4) + \dots \\ & 8\omega^5 \times \\ & 58\omega + 14) + \dots \end{aligned}$$

Здесь введены обозначения:

$$u = \frac{R - r_2}{R - r_1}, \quad v = \frac{r_1}{r_1 + r_2}, \quad \bar{\omega} = \frac{r_1^2 R^2 - r_2^2}{4R^2}, \quad t = \frac{r_2^2}{4R^2}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Интегралы перекрывания $S_{l_a m, l_b m} = \langle l_a m | l_b m \rangle$ Раднальные функции определены в виде

$$R_{l_a} = \sum C_{l_a r_a} e^{-a_l r_a}, \quad R_{l_b} = \sum S_{l_b r_b} e^{-b_l r_b},$$

$$\langle 30 | 10 \rangle = \frac{\sqrt{21\pi}}{8} \sum_{ij} C_{l_a} S_{l_b} \frac{b_{l_b}^2 R^2}{b_{l_b}^2 R^2} e_{ij}^4 (3 - 2r_{ij}) e^{-r_{ij}},$$

$$\langle 31 | 11 \rangle = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{7\pi}{2}} \sum_{ij} C_{l_a} S_{l_b} \frac{b_{l_b}^2 R^2}{b_{l_b}^2 R^2} e_{ij}^4 e^{-r_{ij}},$$

$$\langle 30 | 00 \rangle = \frac{\sqrt{7\pi}}{4} \sum_{ij} C_{l_a} S_{l_b} \frac{b_{l_b}^2 R^2}{b_{l_b}^2 R^2} e_{ij}^4 e^{-r_{ij}},$$

$$\langle 20 | 10 \rangle = \frac{\sqrt{15\pi}}{4} \sum_{ij} C_{l_a} S_{l_b} \frac{b_{l_b}^2 R^2}{b_{l_b}^2 R^2} e_{ij}^4 e^{-r_{ij}},$$

$$\langle 21 | 11 \rangle = \frac{3\sqrt{5\pi}}{8} \sum_{ij} C_{l_a} S_{l_b} \frac{b_{l_b}^2 R^2}{b_{l_b}^2 R^2} e_{ij}^4 e^{-r_{ij}},$$

$$\langle 20 | 00 \rangle = \frac{\sqrt{5\pi}}{4} \sum_{ij} C_{l_a} S_{l_b} \frac{b_{l_b}^2 R^2}{b_{l_b}^2 R^2} e_{ij}^4 e^{-r_{ij}}.$$

Здесь

$$v_{ij} = a_i + b_j, \quad r_{ij} = \frac{a_i b_j R^2}{v_{ij}}, \quad e_{ij} = \sqrt{\frac{1}{v_{ij}}}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Раднальные функции $F^-(2p^6 2s^2) [42], O^-(2p^6, 2s^2) [42], Cl^-(3p^6, 3s^2) [43]$ представляются в виде линейных комбинаций гауссовского типа

F ⁻			
2p [44]		2s [44]	
S _i	P _j	S _i	P _j
4.045968055	71.79513764	-2.602198630	526.9698753
4.251286923	18.31148581	-3.721648424	96.8756894
3.595169514	6.198762283	-3.987689226	26.41074999
2.257921040	2.391832481	-2.380085915	9.013316042
0.926231980	0.963513717	0.990998230	1.653716684
0.278692401	0.389469211	0.904677942	0.809600874
0.051051224	0.150327328	0.401294212	0.361637877
0.005441180	0.059682215	0.071649974	0.163249065

Cl ⁻			
3p *		3s *	
S _j	β _j	S _j	β _j
0.010364576	0.055	0.12411294	0.117
0.07263325	0.13489437	0.61907903	0.293904
0.32089074	0.33084531	0.85384585	0.73828684
0.69887467	0.81143949	-1.3002706	1.8545765
-0.072539122	1.9901567	-2.5886421	4.6586963
-2.7155578	4.8811083	-0.60834771	11.702645
-5.8868898	11.971528	1.9448632	29.397044
-7.6669355	29.361669	3.6574580	73.845376
-6.4631670	72.013164	1.9318330	185.49958
-7.4699858	176.62128	3.8693532	465.97495

O ²⁻			
2p **		2s *	
S _j	β _j	S _j	β _j
0.000960067	0.01122	-0.12616201	0.11375
0.003928763	0.02222	-0.37537504	0.2900625
0.007805307	0.04380	-0.51331696	0.73965937
0.033564047	0.127725	-0.16889899	1.8861314
0.203660575	0.31165	0.14474204	4.809635
0.591784752	0.758	0.14468714	12.264569
1.402994766	1.87	0.075181831	31.274652
2.104431092	4.72	0.029373364	79.750362
2.375859618	12.82	0.007764518	203.36342
2.637298226	46.0	0.005446737	518.57673

* Аппроксимация получена Э. Х. Ивойловой.

** Аппроксимация получена Р. Л. Гарифуллин.

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

Радиальные 3d-функции для некоторых ионов группы железа

Cr ³⁺		Cr ²⁺	
C _i	α _i	C _i	α _i
0.0004139048	0.1169531	0.0022054367	0.12802732
0.014171584	0.24212946	0.034474678	0.26205591
0.19606805	0.50128365	0.24776639	0.5363957
0.93624897	1.0378138	0.94875309	1.0979349
3.0447581	2.1485989	2.9773170	2.2473356
7.1713276	4.4482712	6.6145346	4.6000150
11.058780	9.2093114	10.191770	9.4156558
15.897926	19.066152	14.409565	19.272670
13.717528	39.472894	12.512864	39.448747
20.993852	81.721225	19.037057	80.746655

C _i
0.000125848
0.02682349
0.23053824
1.04450810
3.6968580
9.3250871
15.766750
22.025586
20.403151
28.391596

C _i
0.001433014
0.048978411
0.365517403
1.596607908
4.697425961
10.8195759
16.0639541
23.3962218
17.6227655
33.6956134

Примечание

- Wyborne B./J. 1965. 236 p.
- Newman D. J.
- Варшавский Д. момент. М., 1
- Альшулер С. ний элементов
- Абрагам А., М., 1973. Т. 2.
- Schmidt P. C. 5534.
- Faucher M., C
- Landau L. D.
- Reid M. F., 5742.
- Reid M. F., I P. 5743—5751.
- Judd B. R./P
- Morrison C.
- Феофилов П.
- Rajnak K./J.
- Старостин Н. кристаллов. М.
- Rajnak K., W
- Собельман И.
- Gupta R. P.,
- Gupta R. P., S
- Newman D. J. N 18. P. 3234.
- Copland G. M. N 10. P. 2029.
- Архипов С. М.
- Gerloch M./I
- Вухнин В. С./

0.117	0.293904	0.73828684	1.8545765	4.6586963	11.702645	29.397044	73.845376	185.49958	465.97495
b_1									
0.11375	0.2900625	0.73965937	1.8861314	4.809635	12.264569	31.274652	79.750362	203.36342	518.57673
b_2									
0.12802732	0.26205591	0.5363957	1.0979349	2.2473356	4.6000150	9.4156558	19.272670	39.448747	80.746655

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

железа

a_1

0.12802732

0.5363957

1.0979349

2.2473356

4.6000150

9.4156558

19.272670

39.448747

80.746655

185.49958

465.97495

73.845376

29.397044

11.702645

4.6586963

1.8545765

0.73828684

0.293904

0.117

0.23053824

0.02692349

0.001026848

0.12591794

0.26364069

0.55199770

1.15574520

2.41984150

5.0665431

10.608075

22.210656

46.503561

97.366831

35.70947

0.0015164589

0.030165775

0.28344485

1.2612942

4.5885163

11.845052

19.487716

27.654542

24.367101

35.70947

113.89063

0.13775388

0.29057459

0.61293077

1.2929008

2.727127

5.7527143

12.134632

25.596489

53.992594

113.89063

134.8619487

0.1526367187

0.32433530273

0.6892501831

0.6892501831

1.464656639

3.112395358

6.613840136

14.05441029

29.86562186

63.46444646

134.8619487

0.001420052

0.0381209665

0.316500495

1.560913449

5.899377982

15.96426052

28.38859875

35.21642640

49.19757984

134.8619487

134.8619487

ИНТЕРПАРТА

Примечание. Точность аппроксимации, как и в [40, 41], не хуже чем 10^{-7} .

C_2	a_2	C_2	a_2	C_2	a_2	C_2	a_2	C_2	a_2
Fe^{3+} [45]	0.001433014	0.18	0.001420052	0.1526367187	0.13775388	0.29057459	0.61293077	1.2929008	2.727127
	0.04978411	0.36	0.0381209665	0.32433530273	0.6892501831	1.464656639	3.112395358	6.613840136	14.05441029
	0.365517403	0.72	0.316500495	0.6892501831	1.464656639	3.112395358	6.613840136	14.05441029	29.86562186
	1.596607908	1.44	1.560913449	1.464656639	3.112395358	6.613840136	14.05441029	29.86562186	63.46444646
	4.697425961	2.88	5.899377982	5.899377982	15.96426052	28.38859875	35.21642640	49.19757984	134.8619487
	10.8195759	5.76	15.96426052	15.96426052	28.38859875	35.21642640	49.19757984	134.8619487	134.8619487
	16.0639541	11.52	28.38859875	28.38859875	35.21642640	49.19757984	134.8619487	134.8619487	134.8619487
	23.3962218	23.04	35.21642640	35.21642640	49.19757984	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487
	17.6227655	46.08	49.19757984	49.19757984	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487
	33.6956134	92.16	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487
Fe^{2+}	0.001026848	0.12591794	0.0015164589	0.13775388	0.29057459	0.61293077	1.2929008	2.727127	5.7527143
	0.02692349	0.26364069	0.030165775	0.32433530273	0.6892501831	1.464656639	3.112395358	6.613840136	14.05441029
	0.23053824	0.55199770	0.28344485	0.6892501831	1.464656639	3.112395358	6.613840136	14.05441029	29.86562186
	1.04450810	1.15574520	1.2612942	1.464656639	3.112395358	6.613840136	14.05441029	29.86562186	63.46444646
	3.6968580	2.41984150	4.5885163	5.7527143	12.134632	25.596489	53.992594	113.89063	134.8619487
	9.3250871	5.0665431	11.845052	19.487716	27.654542	24.367101	35.70947	113.89063	134.8619487
	15.766750	10.608075	19.487716	27.654542	24.367101	35.70947	113.89063	134.8619487	134.8619487
	22.025586	22.210656	27.654542	24.367101	35.70947	113.89063	134.8619487	134.8619487	134.8619487
	20.403151	46.503561	35.70947	113.89063	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487
	28.391596	97.366831	113.89063	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487	134.8619487

25. Шашкин С. Ю., Никифоров А. Е. // ФТТ. 1985. Т. 27, № 1. С. 118—125.
26. Kleiner W. H. // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20, N 5. P. 1784—1791.
27. Phillips J. C. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. Vol. 11, N 3/4. P. 226—230.
28. Sugano S., Shulman R. G. // Phys. Rev. 1963. Vol. 130, N 2. P. 517—530.
29. Дагис Р. С. // Электронное строение и спектры $3d^N$ -ионов в кристаллах. Вильнюс, 1974. 104 с.
30. Moskowitz J. W., Hollister C., Hornbak C. J., Basch H. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53, N 7. P. 2570—2580.
31. Soules T. F., Richardson J. W., Vaught D. M. // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 3, N 7. P. 2186—2204.
32. Eremin M. V., Kornienko A. A. // Phys. Stat. Solidi (b). 1977. Vol. 79, N 2. P. 775—785.
33. Еремин М. В. // ФТТ. 1979. Т. 21, № 12. С. 3634—3640.
34. Buehler R. J., Horschfelder J. O. // Phys. Rev. 1951. Vol. 83, N 3. P. 628—633.
35. Buehler R. J., Hirschfelder J. O. // Phys. Rev. 1952. Vol. 85, N 1. P. 149.
36. Garcia D., Faucher M. // Phys. Rev. 1984. Vol. 30, N 4. P. 1703—1707.
37. Jorgensen C. K., Pappalardo R., Schmidt K. C. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 309, N 6. P. 1422—1430.
38. Wooley G. G. // Mol. Phys. 1981. Vol. 42, N 3. P. 703.
39. Малкин Б. З. Кристаллическое поле и электрон-фононное взаимодействие в ионных редкоземельных парамагнетиках: Автореф. докт. дис. Казань. 1984. 34 с.
40. Еремин М. В., Ивойлова Э. Х., Кудров В. Н. Хартри-фоковские волновые функции редкоземельных ионов, представленные в виде линейных комбинаций гауссовских орбиталей. М., 1977. 16 с. Деп. ВИНТИ № 1817-77.
41. Van Piggelen H. V., Nieuwport W. C., Van der Velde G. A. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, N 6. P. 3727—3730.
42. Clementi E., McLean A. D. // Phys. Rev. A. 1964. Vol. 133, N 2. P. 419—425.
43. Clementi E., Roetti C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. Vol. 14, N 3—4. P. 177—478.
44. Fuchikami N. // J. Phys. Soc. Japan. 1970. Vol. 28, N 4. P. 871—890.
45. Леушин А. М., Еремин М. В., Гарифуллина Р. Л. // Парамагнитный резонанс. Казань, 1974. Вып. 9. С. 123—163.
46. Еремин М. В., Каминский А. А., Корниенко А. А. // ФТТ. 1982. Т. 24, № 6. С. 1842—1843.
47. Еремин М. В., Каминский А. А., Аникиенко О. А. // ФТТ. 1985. Т. 27, № 2. С. 455—458.
48. Еремин М. В. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51, № 1. С. 136—140.
49. Еремин М. В., Корниенко А. А. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53, № 1. С. 79—85.
50. Еремин М. В. // ФТТ. 1987. Т. 29, № 1. С. 254—256.
51. S de Gama A. A., F de Sa, Porcher P., Caro P. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75, N 6. P. 2583—2591.
52. Carcia D., Faucher M. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82, N 12. P. 5554—5564.

А. Е. НИКИФОРОВ, С. Ю. ШАШКИН

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СВЯЗИ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Известно, что многие кристаллы со структурой перовскита (ABX_3) неустойчивы относительно поворотов октаэдров BX_6 , что приводит к каскадам структурных фазовых переходов. Причина подобной неустойчивости связывается с ангармоническими взаимодействиями в решетке. Среди кристаллов семейства перовскита можно выделить также особую группу соединений, катионная подрешетка которых образована ионами с основным орбитально вырожденным состоянием (ян-теллеровские ионы). Структурные искажения здесь связаны с приводящей к снятию электронного вырождения деформацией октаэдров, окружающих ян-теллеровские катионы (кооперативный эффект Яна — Теллера). По-видимому, возможны случаи, когда могут проявиться обе причины неустойчивости перовскитовой структуры.

Наиболее исследованными экспериментально соединениями являются фториды меди со структурой перовскита $ACuF_3$ и соединения с перовскитоподобными плоскостями A_2CuF_4 ($A = K, Na, Rb, NH_4, Tl$) [1, 2]. Традиционный интерес для физики твердого тела представляют

детали низкосимметричных и их своеобразных с интенсивным магнетизмом оксиды (типа $LaMnO_3$) в окружении искаженных октаэдров.

Микроскопическая теория структур до конца неясна, но электронные орбитали взаимодействуют, что приводит к вторичной фазировке. Оценка ионами меди в соединениях (~ 1 см⁻¹) релаксационных структурных изменений (плавления).

В обменном взаимодействии с зависимостью обменного взаимодействия [3], позволяющей структуру низкого электронного магнетизма меди в октаэдрических полях от идеальной геометрии, низм может быть объяснен колебательной связью магнетических уровней.

Третий механизм колебательного взаимодействия является как следствием упругости, так и вырожденным состоянием, являющимся ределяющей электростатической магнетизмом.

Установление частоты требует минимального стандарт ЭКВ, обменного взаимодействия исследования параметров.

В данной работе рассмотрены слабоискаженные структуры $KCuF_3$ и $LaCuF_4$ «пов», состоящие из одной теории фазовых структурных изменений, ответственным за параметры, подмеханический релаксационный ЭКВ; 3) оптимизацией найденных параметров.

В дальнейшем используются для оптимального состояния соединений.