

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

03.04.02 – Физика
Теоретическая и математическая физика

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(Магистерская работа)
СУПЕРСВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ С НЕЗАПОЛНЕННЫМИ
3d – ОБОЛОЧКАМИ

Работа завершена:

"21" июня 2018 г. Мягков (А. Е. Мягков)

Работа допущена к защите:

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., доцент

"21" июня 2018 г. Аникеенко (О. А. Аникеенко)

Заведующий кафедрой:

д. ф.-м. н., профессор

"21" июня 2018 г. Прошин (Ю. Н. Прошин)

Казань 2018

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Структура кристалла LaMnO_3	5
Глава 2. Гамильтониан иона Mn^{3+} в кристалле LaMnO_3	9
2.1. Метод вторичного квантования с неортогональным базисом.....	9
2.2. Одночастичный базис кластера MnO_6	10
2.3 Гамильтониан иона Mn^{3+} в кристалле LaMnO_3	11
2.4. Дальнействующие взаимодействия гамильтониана.....	13
Глава 3. Оператор вклада ковалентного механизма в процесс ЛСТВ...	15
3.1. Схема расчёта по теории возмущений.....	15
3.2. Оператор ковалентного механизма ЛСТВ.....	16
3.3. Матричные элементы оператора ЛСТВ.....	20
3.4. Операторы перехода и параметры ковалентности.....	24
Глава 4. Вычисление вкладов в параметры кристаллического поля....	28
4.1. Учёт неортогональности орбиталей кластера MnO_6	28
4.2. Дальнействующее кулоновское взаимодействие.....	29
4.3. Кинетическая энергия.....	35
4.4. Кулоновское взаимодействие в кластере MnO_6	36
4.5. Основное состояние иона Mn^{3+} в кристалле LaMnO_3	41
Глава 5. Вклад ковалентного механизма в процесс ЛСТВ.....	49
Заключение.....	55
Список литературы.....	57
Приложение А. Выражения для вычисления матричных элементов...	59
Приложение Б. Значения матричных элементов.....	68

Введение

Кристалл LaMnO_3 относится к манганитам лантана и является основным их представителем. Интересным с практической точки зрения свойством манганитов лантана является гигантское магнитосопротивление, которым эти материалы могут обладать при определённом допировании. Обзор манганитов лантана и их свойств был проведён в работе [1].

Определённую информацию о физических свойствах кристалла можно извлечь, изучая сверхтонкое взаимодействие парамагнитных ионов с окружающими их лигандами или лигандное сверхтонкое взаимодействие (ЛСТВ). Механизмы ЛСТВ были рассмотрены в работе [2].

В работе [3] была дана качественная интерпретация экспериментальных данных по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) в недопированном кристалле LaMnO_3 . Волновая функция иона Mn^{3+} была определена как суперпозиция одночастичных состояний $|Mn\rangle = c_1|\theta\rangle + c_2|\varepsilon\rangle$, где $|\theta\rangle = |3z^2 - r^2\rangle$, $|\varepsilon\rangle = |x^2 - y^2\rangle$. Параметры ковалентности $\bar{\gamma}_{\eta,2s}$, фигурирующие в операторе ЛСТВ, брались пропорциональными соответствующим интегралам перекрытия: $\bar{\gamma}_{\eta,2s} = \sqrt{g} \langle \eta | 2s \rangle$. Параметры g , c_1 , c_2 находились из согласия с экспериментом.

В работе [4] основное состояние определялось аналогичным образом. Но подгоночными параметрами являлись только c_1 , c_2 . Были рассчитаны спиновые плотности, изотропные части спиновых тензоров ЛСТВ, а также по термодинамической теории возмущений были рассчитаны сдвиги ЯМР.

Как будет показано в данной работе, интегралы перекрытия волновых функций электронов иона Mn^{3+} с электронами ионов O^{2-} достаточно малы. Ион Mn^{3+} имеет электронную конфигурацию $3d^4$. Основным термом по правилу Гунда является 5D . Экспериментально известно, что спин иона Mn^{3+} $S=2$ [5]. Правило Гунда выполняется, и, следовательно, реализуется случай промежуточного кристаллического поля.

В качестве нулевого приближения теории возмущений можно использовать термы включенных в рассмотрение конфигураций.

Результаты работы [4] указывают на то, что существенный вклад в процесс ЛСТВ в кристалле LaMnO_3 вносит ковалентный механизм. С помощью формализма вторичного квантования с неортогональным базисом, разработанного в работах [2, 6], и теории возмущений, рассмотренной в книгах [7, 8], необходимо получить оператор ковалентного вклада в процесс ЛСТВ, действующий в пространстве основного состояния иона Mn^{3+} , то есть на состояниях термов.

Целями настоящей работы являются:

1. Интерпретация экспериментальных данных по ЯМР в недопированном кристалле LaMnO_3 из первых принципов.
2. Определение основного состояния иона Mn^{3+} в кристалле LaMnO_3 .

Задачи, которые необходимо выполнить для достижения целей:

1. Записать гамильтониан иона Mn^{3+} в кристалле LaMnO_3 в представлении вторичного квантования с неортогональным базисом.
2. Вычислить все необходимые матричные элементы и из первых принципов сделать оценки параметров кристаллического поля (ПКП) иона Mn^{3+} .
3. Зная ПКП, записать основное состояние иона Mn^{3+} в параметрическом виде.
4. Получить выражение для оператора ковалентного вклада в процесс ЛСТВ.
5. Получить выражения для вычисления параметров ковалентности.
6. Провести вычисления по полученным формулам, из наилучшего согласия с экспериментом ЯМР подобрать параметры основного состояния.

Глава 1. Структура кристалла LaMnO_3

Кристалл LaMnO_3 имеет структуру перовскита. Структуру идеального кубического перовскита ABO_3 можно представить как совокупность правильных октаэдров BO_6 , которые касаются друг друга вершинами. Здесь А — большой катион, который находится в центре кубооктаэдра, В — малый катион, который находится в центре октаэдра. В вершинах полиэдров расположены ионы кислорода. В случае LaMnO_3 большой катион — это La^{3+} с радиусом 122 пм, а малый — Mn^{3+} с радиусом 70 пм [1].

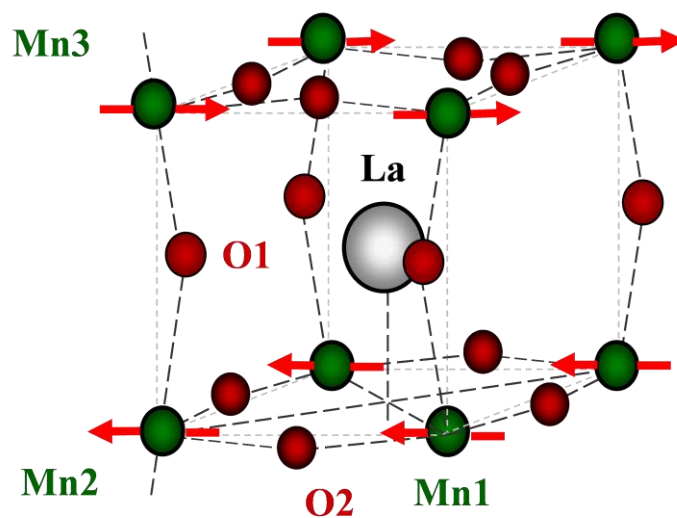


Рис. 1.1 – Изображение структуры ячейки кристалла LaMnO_3

Стрелками изображены спины ионов Mn

Соединения со структурой идеального кубического перовскита встречаются редко. Как правило, кристаллическая решетка имеет различного рода искажения, которые можно разбить на две группы: 1) обусловленные несоответствием размеров катионов размерам занимаемых ими пор; 2) обусловленные эффектом Яна-Теллера. В первом случае минимум свободной энергии достигается путем поворота октаэдров BO_6 вокруг одной или нескольких осей исходной решетки. Если октаэдры поворачиваются вокруг оси $\{100\}$, имеет место тетрагональное искажение, если вокруг оси $\{110\}$ — орторомбическое ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) и вокруг оси $\{111\}$ — ромбоэдрическое [1].

Во втором случае искажение вызвано тем, что ион Mn^{3+} , входящий в рассматриваемые здесь манганиты, в кубическом поле вырожден по d-орбиталям: такое поле расщепляет атомный d-уровень на двукратно и трехкратно вырожденные подуровни e_g и t_{2g} . Первый из них лежит выше второго, и потому четыре d-электрона иона Mn^{3+} занимают уровень t_{2g} полностью, а уровень e_g — лишь частично. Этим и обусловлена возможность кооперативного эффекта Яна-Теллера, который уменьшает энергию такой вырожденной системы путем понижения ее симметрии, снимающего вырождение с электронных уровней [1].

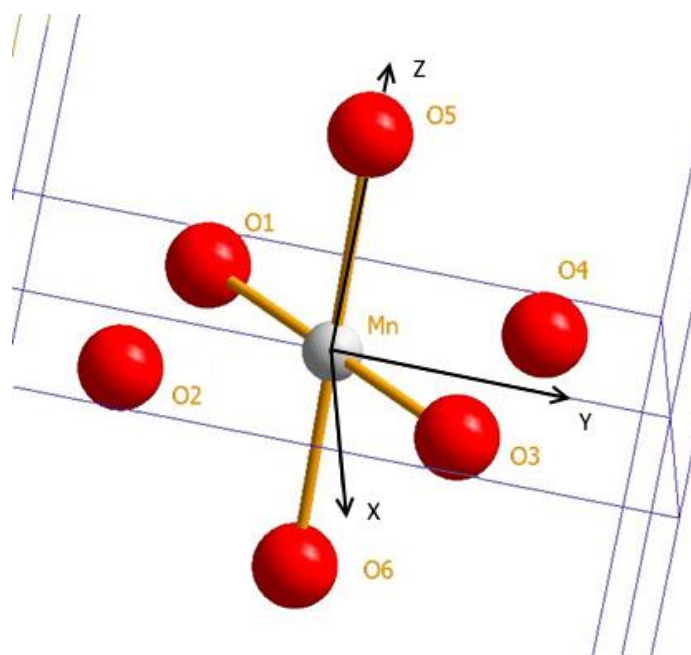


Рис. 1.2 – Ближайшее окружение иона Mn^{3+} в кристалле $LaMnO_3$. Нумерация ионов O^{2-} и направление осей соответствует таблице 1.3

Структурные данные для $LaMnO_3$ взяты согласно работе [9] и приведены в таблицах 1.1 – 1.3. На рисунке 1.2 изображён кластер MnO_6 . Можно видеть, что он образует искажённый октаэдр.

Таблица 1.1

Постоянные решётки кристалла $LaMnO_3$ при $T=298$ К

a	5.5367(1) Å	10.462(9) а. е.
b	5.7473(1) Å	10.860(8) а. е.
c	7.6929(2) Å	14.537(5) а. е.

Таблица 1.2

Координаты и заряды ионов кристалла LaMnO_3 в пределах одной ячейки при $T=298$ К.

Значения координат в относительных к постоянным решётки единицах.

Ион	№	Координаты
La^{3+}	1	-0.00781(30), 0.04901(20), 0.25000
	2	0.50781(30), 0.54901(20), 0.25000
	3	0.49219(30), 0.45099(20), 0.75000
	4	0.00781(30), 0.95099(20), 0.75000
Mn^{3+}	1	0.50000, 0.00000, 0.00000
	2	0.50000, 0.00000, 0.50000
	3	0.00000, 0.50000, 0.50000
	4	0.00000, 0.50000, 0.00000
O_1^{2-}	1	0.07452(30), 0.48743(30), 0.25000
	2	0.42548(30), 0.98743(30), 0.25000
	3	0.92548(30), 0.51257(30), 0.75000
	4	0.57452(30), 0.01257(30), 0.75000
O_2^{2-}	1	0.72559(20), 0.30658(20), 0.0384(2)
	2	0.77441(20), 0.80658(20), 0.0384(2)
	3	0.77441(20), 0.80658(20), 0.4616(2)
	4	0.72559(20), 0.30658(20), 0.4616(2)
	5	0.22559(20), 0.19342(20), 0.5384(2)
	6	0.27441(20), 0.69342(20), 0.5384(2)
	7	0.27441(20), 0.69342(20), 0.9616(2)
	8	0.22559(20), 0.19342(20), 0.9616(2)

Таблица 1.3

Ближайшее окружение иона Mn №4 из таблицы 2.2 при $T=298$ К.

Значения координат в относительных к постоянным решётки единицах.

Ион	№	Координаты
O_2^{2-}	1	-0.27441(20), 0.30658(20), 0.0384(2)
O_2^{2-}	2	0.22559(20), 0.19342(20), -0.0384(2)
O_2^{2-}	3	0.27441(20), 0.69342(20), -0.0384(2)
O_2^{2-}	4	-0.22559(20), 0.80658(20), 0.0384(2)
O_1^{2-}	5	0.07452(30), 0.48743(30), 0.25000
O_1^{2-}	6	-0.07452(30), 0.51257(30), -0.25000

С точки зрения магнитных свойств кристалл LaMnO_3 является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T = 139.5 \text{ K}$ [5]. В плоскостях ионов Mn^{3+} упорядочение спинов является ферромагнитным, между плоскостями – антиферромагнитным. По расположению в кристалле имеются 2 типа ионов O^{2-} . Ионы первого типа находятся между плоскостями ионов Mn^{3+} , ионы второго – в плоскостях. В таблицах 1.2 и 1.3 тип иона O^{2-} обозначается через нижний индекс.

Глава 2. Гамильтониан иона Mn^{3+} в кристалле $LaMnO_3$

2.1. Метод вторичного квантования с неортогональным базисом

В данной работе используется метод вторичного квантования с частично неортогональным базисом, разработанный в работах [2, 6]. В статье [6] было показано, что выражение для произвольного оператора H_Ψ в базисе частично неортогональных орбиталей может быть представлено в форме рядов. Тогда, если матрица $(I + S)^{-1}$ существует, где I – единичная матрица, S – матрица интегралов перекрытия одноэлектронных орбиталей, то эффекты неортогональности учитываются в каждом члене вышеуказанного ряда. Согласно работе [6]

$$H_\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n [Q, \bar{H}]^{(2n)}, \quad c_n = \frac{E_{2n}}{2^{2n} (2n)!}, \quad (2.1)$$

где оператор H_Ψ определён на функциях $|\{\xi\}\rangle = \prod_{\xi} a_{\xi}^+ |0\rangle$.

$a_{\xi}^+(a_{\xi})$ – операторы рождения (уничтожения) электронов ионных орбиталей. Причём для их антикоммутаторов сохраняются привычные соотношения Ферми операторов:

$$a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ + a_{\eta}^+ a_{\xi}^+ = a_{\xi} a_{\eta} + a_{\eta} a_{\xi} = 0, \quad a_{\xi}^+ a_{\eta} + a_{\eta} a_{\xi}^+ = \delta_{\xi\eta}$$

Коэффициенты E_{2n} – Эйлеровы числа ($E_0 = 1, E_2 = -1, E_4 = 5, E_6 = -61, E_8 = 1385, E_{10} = -50521, \dots$). Из свойств рядов с коэффициентами c_n следует, что для сходимости ряда (2.1) достаточно ограниченности матричных элементов $[Q, \bar{H}]^{(2n)}$.

Величины Q, \bar{H} и $[Q, \bar{H}]^{(n)}$ определяются следующим образом [6]:

$$Q = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | q | \xi' \rangle, \quad q = \ln(I + S), \quad (2.2)$$

$$\bar{H} = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \bar{h} | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | \bar{g} | \xi' \eta' \rangle, \quad (2.3a)$$

$$\langle \xi | \theta \rangle \equiv \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle, \quad \langle \xi \eta | \theta_{\zeta} \rangle \equiv \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \eta | (I + S)^{-1} | \zeta \rangle, \quad (2.3б)$$

$$\langle \xi | \bar{h} | \xi' \rangle = \frac{1}{2} \sum \langle \xi | \theta \rangle \langle \theta | h | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum \langle \xi | h | \theta \rangle \langle \theta | \xi' \rangle, \quad (2.3в)$$

$$\langle \xi \eta | \bar{g} | \xi' \eta' \rangle = \frac{1}{2} \sum \langle \xi \eta | \theta_{\zeta} \rangle \langle \theta_{\zeta} | g | \xi' \eta' \rangle + \frac{1}{2} \sum \langle \xi \eta | g | \theta_{\zeta} \rangle \langle \theta_{\zeta} | \xi' \eta' \rangle, \quad (2.3г)$$

$$[Q, \bar{H}]^{(n)} = [Q, [Q, \dots, [Q, \bar{H}] \dots]] \quad (2.4)$$

где h, g – одночастичный и двухчастичный операторы, соответственно.

В формуле (2.2) фигурирует натуральный логарифм от матрицы интегралов перекрывания. Он может быть вычислен, если только определитель $\det(I + S) \neq 0$. Это условие имеет физический смысл линейной независимости базиса одночастичных волновых функций и является естественным.

2.2. Одночастичный базис кластера MnO_6

Для определения волновой функции основного состояния иона Mn^{3+} в нулевом приближении используются волновые функции Хартри-Фока свободных ионов кластера MnO_6 , взятые из работ [10, 11]. Ион Mn^{3+} имеет незаполненную $3d$ оболочку, у иона O^{2-} учитываются $2s$ и $2p$ оболочки. Поэтому в качестве базиса используются данные волновые функции ионов Mn^{3+} №4 таблицы 1.2. и его ближайшего окружения (таблица 1.3).

Эти волновые функции могут быть представлены в виде разложения по Гауссовому базису:

$$\begin{aligned} |n, d, 0\rangle &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \sum a_i (2z^2 - r_{\perp}) \exp[-\alpha_i r^2], \\ |n, d, \pm 1\rangle &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sum a_i z r_{\pm} \exp[-\alpha_i r^2], \\ |n, d, \pm 2\rangle &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sum a_i r_{\pm}^2 \exp[-\alpha_i r^2], \\ |n, s\rangle &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \sum a_i \exp[-\alpha_i r^2], \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$|n, p, 0\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sum a_i z \exp[-\alpha_i r^2], \quad (2.5)$$

$$|n, p, \pm 1\rangle = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sum a_i r_{\pm} \exp[-\alpha_i r^2]$$

Здесь n - главное квантовое число, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, $r_{\pm} = x \pm iy$, $r_{\perp} = x^2 + y^2$, суммирование ведётся по i . Значения коэффициентов разложения a_i и α_i интересующих волновых функций даны в таблицах 2.1 – 2.3.

Таблица 2.1

Коэффициенты гауссова разложения $3d$ волновых функций иона Mn^{3+}

a_i , а.е.	0.0150345	0.2317682	1.3087708	4.5935159
α_i , а.е.	0.248487	0.546423	1.20158	2.64228
a_i , а.е.	10.8888004	16.8159418	20.6755159	26.2205609
α_i , а.е.	5.81038	12.777	28.0967	61.7846

Таблица 2.2

Коэффициенты гауссова разложения $2s$ волновых функций иона O^{2-}

a_i , а.е.	0.062431992	0.37484275	1.0343665	0.68678539	-1.1876646
α_i , а.е.	0.11375,	0.2900625	0.73965937	1.8861314	4.809635
a_i , а.е.	-2.3957096	-2.5120153	-1.9804697	-1.056414	-1.4954188
α_i , а.е.	12.264569	31.274652	79.750362	203.36342	518.57673

Таблица 2.3

Коэффициенты гауссова разложения $2p$ волновых функций иона O^{2-}

a_i , а.е.	0.000960067	0.003928763	0.007805307	0.033564047	0.203660575
α_i , а.е.	0.01122	0.02222	0.0438	0.127725	0.31165
a_i , а.е.	0.591784752	1.402994766	2.104431092	2.375859618	2.637298266
α_i , а.е.	0.758	1.87	4.72	12.82	46

2.3 Гамильтониан иона Mn^{3+} в кристалле $LaMnO_3$

В соответствии с формулой (2.3) гамильтониан ионного кристалла может быть записан в следующем виде:

$$\begin{aligned} \bar{H} = & \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^{+} a_{\xi'} \langle \xi || \theta \rangle \langle \theta | h_k + \sum_b \frac{-Z_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi' \rangle + \\ & + \frac{1}{4} \sum a_{\xi}^{+} a_{\eta}^{+} a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta || \theta \zeta \rangle \langle \theta \zeta | g | \xi' \eta' \rangle + h.c. \end{aligned} \quad (2.6)$$

где a_{ξ}^+, a_{ξ} - операторы рождения и уничтожения электронов кристалла, ξ, θ, η, ζ - индексы суммирования, Z_b - заряд ядра иона b , \mathbf{R}_b - радиус вектор иона b , h_k - оператор кинетической энергии электронов, $g = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$ - оператор кулоновского взаимодействия, $h.c.$ - эрмитово-сопряжённые слагаемые. В суммировании b пробегает все ионы кристаллической решётки.

Выделим из гамильтониана (2.6) слагаемые, действующие в пространстве основного состояния выделенного иона Mn^{3+} в кристалле LaMnO_3 . При этом учтём, что ионы O^{2-} в основном состоянии имеют заполненные оболочки.

$$\begin{aligned} \bar{H} = & \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi || \theta \rangle \langle \theta | h_k - \frac{Z_a}{|\mathbf{r}|} - \sum_b \frac{q_b + n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi' \rangle + \\ & + \frac{1}{4} \sum a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi || \theta \rangle \langle \eta || \zeta \rangle \langle \theta \zeta | g | \xi' \eta' \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi || \theta \rangle \langle \theta_b || \zeta \rangle \langle \theta \zeta | g (1 - P) | \xi' \theta_b \rangle + h.c. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Здесь a_{ξ}^+, a_{ξ} - операторы рождения и уничтожения электронов иона Mn^{3+} , θ_b - заполненные орбитали ионов O^{2-} , $\langle \xi || \theta \rangle \equiv \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle$ - матрица, обратная к матрице интегралов перекрытия кластера MnO_6 , $g = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_b - \mathbf{r}'|^{-1}$ - оператор кулоновского взаимодействия, P - оператор перестановки. Заряд ядра иона $Z_b = q_b + n_b$ представлен как сумма заряда иона q_b и числа электронов на нём n_b . Из суммирования по ионам элементарной ячейки выделено слагаемое, соответствующее иону Mn^{3+} , который помещён в начало координат. Остальные обозначения совпадают с (2.6).

Взаимодействия в кластере MnO_6 записываются точно. Остальная кристаллическая решетка в первом приближении учитывается в ионном приближении.

От операторов вторичного квантования можно перейти к неприводимым тензорным операторам, а затем одночастичную часть

выразить через сферические функции. Поэтому одночастичную часть гамильтониана можно переписать в виде разложения

$$\tilde{H} = \sum B_q^k C_q^k(\theta, \varphi), \quad (2.8)$$

где $C_q^k(\theta, \varphi)$ - сферические функции, B_q^k - параметры кристаллического поля, которые вычисляются по формуле

$$B_q^k = \sum_{\xi, \xi', \theta} \langle \xi \| \theta \rangle \langle \theta | h_k - \frac{Z_a}{|\mathbf{r}|} - \dots | \xi' \rangle (-1)^{l-m_\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & q & m_{\xi'} \end{pmatrix} \frac{(2k+1)}{(l \| C^k \| l)}. \quad (2.9)$$

Здесь $\begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix}$ - 3j-символ. $(l \| C^k \| l)$ - приведённый матричный элемент

сферической функции, который вычисляется по формуле:

$$(l \| C^k \| l) = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

2.4. Дальнодействующие взаимодействия гамильтониана

В гамильтониане (2.7) присутствуют дальнодействующие взаимодействия:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum a_\xi^+ a_{\xi'} \langle \xi \| \theta \rangle \langle \theta | \sum_b -\frac{q_b + n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi' \rangle \\ & + \frac{1}{2} \sum a_\xi^+ a_{\xi'} \langle \xi \| \theta \rangle \langle \theta_b \| \zeta \rangle \langle \theta_\zeta | g(1-P) | \xi' \theta_b \rangle + h.c. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Покажем математическую корректность их записи.

Оператор $H_{LR} = \sum_b -\frac{q_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|}$ учитывает взаимодействие с бесконечной

кристаллической решёткой в ионном приближении и рассмотрен позже. Поэтому рассмотрим оставшиеся слагаемые, переписав их в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum a_\xi^+ a_{\xi'} \langle \xi \| \theta \rangle \left(\langle \theta_b \| \zeta \rangle \langle \theta_\zeta | g | \xi' \theta_b \rangle - \langle \theta | \sum_b \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi' \rangle \right) - \\ & - \frac{1}{2} \sum a_\xi^+ a_{\xi'} \langle \xi \| \theta \rangle \langle \theta_b \| \zeta \rangle \langle \theta_\zeta | g | \theta_b \xi' \rangle + h.c. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Оценим эти слагаемые при достаточно больших расстояниях $|\mathbf{R}_b|$. Второе слагаемое пропорционально квадрату интегралов перекрывания и с увеличением расстояния экспоненциально уменьшается:

$$\begin{aligned} & \langle \xi || \theta \rangle \langle \theta_b || \zeta \rangle \langle \theta_\zeta | g | \theta_b \xi' \rangle \sim \\ & \sim \langle \xi || \xi \rangle \langle \theta_b || \theta_b \rangle \langle \xi \theta_b | g | \theta_b \xi' \rangle + \langle \xi || \theta_b \rangle \langle \theta_b || \xi' \rangle \langle \theta_b \xi' | g | \theta_b \xi' \rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

Для оценки первого слагаемого (2.12) заметим, что при $|\mathbf{r}'| \ll |\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|$,

$$g = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_b - \mathbf{r}'|^{-1} = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|^{-1} + (\mathbf{E}_1, \mathbf{r}') + \dots = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|^{-1} + H_{qp}, \quad (2.14)$$

где $\mathbf{E}_1 = \mathbf{0}$ - поле на центральном ионе, H_{qp} - квадрупольные взаимодействия и выше. Если учесть, что произведение взаимобратных матриц равно единичной матрице:

$$\sum_{\zeta} \langle \theta_a || \zeta \rangle \langle \zeta | \theta_b \rangle = \delta_{ab}, \quad (2.15)$$

то получим

$$\sum_{\zeta, \theta_b} \langle \theta_b || \zeta \rangle \langle \theta_\zeta | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi' \theta_b \rangle = \langle \theta | \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi' \rangle \quad (2.16)$$

Из (2.13), (2.15) и (2.16) можно видеть, что дальнедействующие взаимодействия (2.12) имеют квадрупольный характер и достаточно быстро убывают с расстоянием. Следовательно, представление заряда ядра в виде суммы $Z_b = q_b + n_b$ заряда иона q_b и числа электронов на ионе n_b приводит к сходящимся выражениям.

Заметим, что слагаемое (2.16) сокращается с таким же слагаемым в (2.12). Поэтому величину

$$\frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi || \theta \rangle \langle \theta | \sum_b \frac{-n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi' \rangle + h.c. \quad (2.17)$$

будем называть компенсатором.

Глава 3. Оператор вклада ковалентного механизма в процесс ЛСТВ

3.1. Схема расчёта по теории возмущений

Для вывода оператора сверхтонкого взаимодействия (СТВ), определённого на лигандах, воспользуемся формализмом теории возмущений для квазивырожденного случая, который рассмотрен в книгах [7, 8].

Пусть основное состояние системы является N -кратно вырожденным или квазивырожденным. Обозначим N нижних квазивырожденных состояний системы индексами $m, m', \dots, m^{(N)}$, а остальные состояния – индексами l, l', l'', \dots . С помощью преобразования подобия гамильтониан системы \bar{H}_Ψ может быть преобразован к виду, в котором его матрица не содержит недиагональных компонент $(\bar{H}_\Psi)_{ml}$ между данными N состояниями и остальными:

$$\begin{aligned} \bar{H}_\Psi &= e^{-B} H_\Psi e^B, \\ (\bar{H}_\Psi)_{ml} &= 0. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Гамильтониан представляется в виде суммы блочно-диагональной и недиагональной частей:

$$H_\Psi = H_\Psi^{(0)} + H_\Psi^{(1)} + H_\Psi^{(2)}, \quad (3.2)$$

где $H_\Psi^{(0)}$ – нулевой гамильтониан, $H_\Psi^{(1)}$, $H_\Psi^{(2)}$ – блочно-диагональная и недиагональная части возмущения. Антиэрмитов оператор B ищется в виде

$$B = B^{(1)} + B^{(2)} + \dots \quad (3.3)$$

Для матричных элементов оператора B имеем [8]

$$\begin{aligned} B_{ml}^{(1)} &= -\frac{(H_\Psi^{(2)})_{ml}}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}}, \quad B_{ml}^{(2)} = -\frac{[H_\Psi^{(1)}, B^{(1)}]_{ml}}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}}, \\ B_{ml}^{(3)} &= -\frac{[H_\Psi^{(1)}, B^{(2)}]_{ml}}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}} - \frac{1}{3} \frac{[[H_\Psi^{(2)}, B^{(1)}], B^{(1)}]_{ml}}{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Здесь $E_m^{(0)}, E_l^{(0)}$ – энергии нулевого гамильтониана состояний m, l .

Преобразование подобия осуществляет переход от одного представления операторов к другому. Таким образом, для произвольного оператора V согласно (1) имеем

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

3.2. Оператор ковалентного механизма ЛСТВ

Согласно работам [12, 13], учёт ковалентной связи эквивалентен учёту виртуального процесса перехода электрона из оболочки лиганда в валентную оболочку центрального иона. Тогда для оператора V_1 , отвечающего за эти процессы, используя формулы (2.1), (3.3) и (3.5), ограничиваясь слагаемыми второго порядка малости теории возмущений, получим [2]

$$V_1 = \bar{V} - \frac{1}{8} [Q, \bar{V}]^{(2)} + [\bar{V}, B^{(1)}] - B^{(1)} \bar{V} B^{(1)}, \quad (3.6)$$

$$B_{ml}^{(1)} = -\frac{\bar{H}_{ml}}{\Delta_{ml}}, \quad \Delta_{ml} = E_m^{(0)} - E_l^{(0)}$$

Запишем матричный элемент этого оператора, на основных состояниях в представлении вторичного квантования:

$$\begin{aligned} \langle m | V_1 | m' \rangle &= \sum \frac{1}{4} \langle m | b_{\zeta'}^+ a_{\xi'} \langle \zeta | q | \xi' \rangle | l \rangle \langle l | b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \times \\ &\times \langle l' | a_{\xi}^+ b_{\zeta'} \langle \xi | q | \zeta' \rangle | m' \rangle + \\ &+ \sum \langle m | \frac{1}{2} b_{\zeta'}^+ a_{\xi'} [\langle \zeta || \theta \rangle \langle \theta | v | \xi' \rangle + \langle \zeta | v | \theta \rangle \langle \theta || \xi' \rangle] | l \rangle \frac{\langle l | \hat{G} | m' \rangle}{\Delta_{ml}} + \\ &+ \sum \frac{\langle m | \hat{G} | l \rangle}{\Delta_{ml}} \langle l | \frac{1}{2} a_{\xi}^+ b_{\zeta'} [\langle \xi || \theta \rangle \langle \theta | v | \zeta' \rangle + \langle \xi | v | \theta \rangle \langle \theta || \zeta' \rangle] | m' \rangle + \\ &+ \sum \frac{\langle m | \hat{G} | l \rangle}{\Delta_{ml}} \langle l | b_{\theta}^+ b_{\theta'} \langle \theta | v | \theta' \rangle | l' \rangle \frac{\langle l' | \hat{G} | m' \rangle}{\Delta_{ml}} \\ &\langle l | \hat{G} | m \rangle = \langle l | \sum a_{\zeta}^+ b_{\zeta'} G_{\zeta \zeta'}^{(1)} + \sum a_{\zeta}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} b_{\zeta'} G_{\zeta \eta \zeta' \eta'}^{(2)} | m \rangle \\ &\langle m | \hat{G} | l \rangle = \langle m | \sum b_{\zeta}^+ a_{\xi} G_{\zeta \xi}^{(1)} + \sum b_{\zeta}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\xi} G_{\zeta \eta \xi \eta'}^{(2)} | l \rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

Здесь $|m\rangle, |l\rangle$ - состояния основной и возбуждённой конфигураций соответственно, \hat{G} - оператор перехода электрона, a_{ξ}^+, a_{ξ} и b_{θ}^+, b_{θ} - операторы

рождения и уничтожения электронов валентной оболочки центрального иона и заполненных оболочек лиганда, ν – оператор сверхтонкого взаимодействия.

Конкретный вид амплитуд перехода $G_{\xi\xi'}^{(1)}$ и $G_{\xi\eta\xi'\eta'}^{(2)}$ будет рассмотрен позже. Отметим, что в работах [2, 4] при выводе того же оператора предполагалось, что электрон лиганда в состоянии ζ уничтожается и рождается в состоянии ξ центрального иона, а остальные числа заполнения рассматриваемого комплекса остаются неизменными. В отличие от этих работ оператор перехода содержит двухчастичное слагаемое.

Используя подход, развитый в книге [14], выражение (3.7) преобразуем к виду

$$\begin{aligned}
 V_1 = & \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \left[\frac{1}{4} \langle \xi | q | \zeta \rangle \langle \theta | q | \xi' \rangle - \frac{1}{4} \langle \xi | \zeta \rangle \langle \theta | \xi' \rangle + \tilde{\gamma}_{\xi\xi'} \tilde{\gamma}_{\theta\xi'} \right] \langle \zeta | \nu | \theta \rangle + \\
 & + \sum a_{\xi}^+ a_{\xi} a_{\eta}^+ a_{\eta'} \left[\gamma_{\xi\eta\xi'\eta'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\theta\xi'} + \tilde{\gamma}_{\eta\xi} \gamma_{\theta\xi'\eta'}^{(2)} \right] \langle \zeta | \nu | \theta \rangle + \\
 & + \sum a_{\xi}^+ a_{\xi} a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\mu}^+ a_{\mu'} \gamma_{\theta\xi'\eta'}^{(2)} \gamma_{\eta\mu\xi\mu'}^{(2)} \langle \zeta | \nu | \theta \rangle
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

$$\tilde{\gamma}_{\xi\xi'} = -\frac{1}{2} \langle \xi | \zeta \rangle + \frac{G_{\xi\xi'}^{(1)}}{-|\Delta_{\xi\xi'}|}, \quad \gamma_{\xi\eta\xi'\eta'}^{(2)} = \frac{G_{\xi\eta\xi'\eta'}^{(2)}}{-|\Delta_{\xi\xi'}|} \tag{3.9}$$

Здесь $q = \ln(I + S)$ и $\langle \xi | \theta \rangle = \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle$ определены формулами (2.2), (2.3), $\Delta_{\xi\xi'}$ – энергия перехода электрона из состояния ζ лиганда в состояние ξ центрального иона. Величины $\tilde{\gamma}_{\xi\xi'}$ и $\gamma_{\xi\eta\xi'\eta'}^{(2)}$ будем называть параметрами ковалентности. ζ , θ – s орбиталь лиганда.

Двухчастичное и трёхчастичное слагаемые формулы (3.8) можно преобразовать к более симметричному виду, после чего получим

$$\begin{aligned}
V_1 = & \sum a_\xi^+ a_\xi \left[\frac{1}{4} \langle \xi | q | \zeta \rangle \langle \theta | q | \xi' \rangle - \frac{1}{4} \langle \xi | \zeta \rangle \langle \theta | \xi' \rangle + \tilde{\gamma}_{\xi\zeta} \tilde{\gamma}_{\theta\xi'} + \right. \\
& + \gamma_{\xi\eta\zeta\xi'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\theta\eta} + \gamma_{\xi\theta\eta\xi'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\eta\zeta} + \gamma_{\xi\theta\eta\mu}^{(2)} \gamma_{\eta\mu\zeta\xi'}^{(2)} \left. \right] \langle \zeta | v | \theta \rangle + \\
& + \frac{1}{2} \sum a_\xi^+ a_\eta^+ a_{\eta'} a_{\xi'} \left[\gamma_{\xi\eta\zeta\eta'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\theta\xi'} + \gamma_{\xi\theta\xi'\eta'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\eta\zeta} + \gamma_{\eta\xi\zeta\xi'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\theta\eta'} + \tilde{\gamma}_{\xi\zeta} \gamma_{\eta\theta\eta'\xi'}^{(2)} + \right. \\
& + \gamma_{\xi\theta\mu\xi'}^{(2)} \gamma_{\mu\eta\zeta\eta'}^{(2)} + \gamma_{\xi\theta\xi'\mu}^{(2)} \gamma_{\eta\mu\zeta\eta'}^{(2)} + \gamma_{\xi\theta\mu\eta'}^{(2)} \gamma_{\eta\mu\zeta\xi'}^{(2)} + \\
& + \gamma_{\mu\xi\zeta\xi'}^{(2)} \gamma_{\eta\theta\mu\eta'}^{(2)} + \gamma_{\xi\mu\zeta\xi'}^{(2)} \gamma_{\eta\theta\eta'\mu}^{(2)} + \gamma_{\xi\mu\zeta\eta'}^{(2)} \gamma_{\eta\theta\mu\xi'}^{(2)} \left. \right] \langle \zeta | v | \theta \rangle + \\
& + \frac{1}{6} \sum a_\xi^+ a_\eta^+ a_\mu^+ a_{\mu'} a_{\eta'} a_{\xi'} \left[\gamma_{\xi\theta\xi'\eta'}^{(2)} \gamma_{\eta\mu\zeta\mu'}^{(2)} + \gamma_{\xi\theta\xi'\mu'}^{(2)} \gamma_{\mu\eta\zeta\eta'}^{(2)} + \right. \\
& + \gamma_{\xi\mu\zeta\mu'}^{(2)} \gamma_{\eta\theta\eta'\xi'}^{(2)} + \gamma_{\mu\xi\zeta\xi'}^{(2)} \gamma_{\eta\theta\eta'\mu'}^{(2)} + \gamma_{\xi\eta\zeta\eta'}^{(2)} \gamma_{\mu\theta\mu'\xi'}^{(2)} + \gamma_{\eta\xi\zeta\xi'}^{(2)} \gamma_{\mu\theta\mu'\eta'}^{(2)} \left. \right] \langle \zeta | v | \theta \rangle
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Для вычисления на состояниях терма удобно от операторов вторичного квантования перейти к неприводимым тензорным операторам. После перехода окончательно получим

$$\begin{aligned}
V_1 = & \left(V_1^{(1)} + V_1^{(2)} + V_1^{(3)} \right) \frac{(\mathbf{SI})}{2S}, \tag{3.11} \\
V_1^{(1)} = & \sum \langle \xi | v^{(1)} | \xi' \rangle [k] (-1)^{l-m_\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & m_\xi - m_{\xi'} & m_{\xi'} \end{pmatrix} U_p^k, \\
V_1^{(2)} = & \frac{1}{2} \sum \langle \xi\eta | v^{(2)} | \xi'\eta' \rangle [k][k'] (-1)^{l-m_\xi} (-1)^{l-m_\eta} \times \\
& \times \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & p & m_{\xi'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k' & l \\ -m_\eta & p' & m_{\eta'} \end{pmatrix} U_p^k U_{p'}^{k'} - \\
& - \frac{1}{2} \sum \langle \xi\eta | v^{(2)} | \eta\xi' \rangle [k] (-1)^{l-m_\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & p & m_{\xi'} \end{pmatrix} U_p^k,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_1^{(3)} = & \frac{1}{6} \sum \langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \xi' \eta' \mu' \rangle [k][k'] [k''] (-1)^{l-m_\xi} (-1)^{l-m_\eta} (-1)^{l-m_\mu} \times \\
& \times \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & p & m_{\xi'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k' & l \\ -m_\eta & p' & m_{\eta'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k'' & l \\ -m_\mu & p'' & m_{\mu'} \end{pmatrix} U_p^k U_{p'}^{k'} U_{p''}^{k''} - \\
& - \frac{1}{6} \sum \left[2 \langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \mu \eta' \xi' \rangle + \langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \xi' \mu \eta' \rangle \right] [k][k'] (-1)^{l-m_\xi} (-1)^{l-m_\eta} \times \\
& \times \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & p & m_{\xi'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k' & l \\ -m_\eta & p' & m_{\eta'} \end{pmatrix} U_p^k U_{p'}^{k'} + \\
& + \frac{1}{6} \sum \left[\langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \mu \xi' \eta \rangle + \langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \eta \mu \xi' \rangle \right] [k] (-1)^{l-m_\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & p & m_{\xi'} \end{pmatrix} U_p^k
\end{aligned}$$

где введены матричные элементы

$$\begin{aligned}
\langle \xi | v^{(1)} | \xi' \rangle &= a_{ns} \left[\frac{1}{4} \langle \xi | q | \zeta \rangle \langle \theta | q | \xi' \rangle - \frac{1}{4} \langle \xi | \zeta \rangle \langle \theta | \xi' \rangle + \right. \\
& \left. + \tilde{\gamma}_{\xi\xi} \tilde{\gamma}_{\theta\xi'} + \gamma_{\xi\eta\xi\xi'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\theta\eta} + \gamma_{\xi\theta\eta\xi'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\eta\xi} + \gamma_{\xi\theta\eta\mu}^{(2)} \gamma_{\eta\mu\xi\xi'}^{(2)} \right] \\
\langle \xi \eta | v^{(2)} | \xi' \eta' \rangle &= a_{ns} \left[\gamma_{\xi\eta\xi\eta'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\theta\xi'} + \gamma_{\xi\theta\xi'\eta'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\eta\xi} + \gamma_{\eta\xi\xi\xi'}^{(2)} \tilde{\gamma}_{\theta\eta'} + \right. \\
& + \tilde{\gamma}_{\xi\xi} \gamma_{\eta\theta\eta'\xi'}^{(2)} + \gamma_{\xi\theta\mu\xi'}^{(2)} \gamma_{\mu\eta\xi\eta'}^{(2)} + \gamma_{\xi\theta\xi'\mu}^{(2)} \gamma_{\eta\mu\xi\eta'}^{(2)} + \gamma_{\xi\theta\mu\eta'}^{(2)} \gamma_{\eta\mu\xi\xi'}^{(2)} + \\
& \left. + \gamma_{\mu\xi\xi\xi'}^{(2)} \gamma_{\eta\theta\mu\eta'}^{(2)} + \gamma_{\xi\mu\xi\xi'}^{(2)} \gamma_{\eta\theta\eta'\mu'}^{(2)} + \gamma_{\xi\mu\xi\eta'}^{(2)} \gamma_{\eta\theta\mu\xi'}^{(2)} \right] \\
\langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \xi' \eta' \mu' \rangle &= a_{ns} \left[\gamma_{\xi\theta\xi'\eta'}^{(2)} \gamma_{\eta\mu\xi\mu'}^{(2)} + \gamma_{\xi\theta\xi'\mu}^{(2)} \gamma_{\mu\eta\xi\eta'}^{(2)} + \right. \\
& \left. + \gamma_{\xi\mu\xi\mu'}^{(2)} \gamma_{\eta\theta\eta'\xi'}^{(2)} + \gamma_{\mu\xi\xi\xi'}^{(2)} \gamma_{\eta\theta\eta'\mu'}^{(2)} + \gamma_{\xi\eta\xi\eta'}^{(2)} \gamma_{\mu\theta\mu'\xi'}^{(2)} + \gamma_{\eta\xi\xi\xi'}^{(2)} \gamma_{\mu\theta\mu'\eta'}^{(2)} \right]
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Здесь введено обозначение $a_{ns} = \frac{16\pi}{3} \beta \gamma_n \hbar (\varphi_{ns}^*(0) \varphi_{ns}(0))$, β - магнетон

Бора, γ_n - ядерный магнитный момент, \hbar - приведённая постоянная Планка, $\varphi_{ns}(0)$ - значение волновой функции состояния ns на ядре лиганда, $[k] = 2k + 1$, $\mathbf{S} = \mathbf{e}_x S_x + \mathbf{e}_y S_y + \mathbf{e}_z S_z$ - оператор полного спина системы электронов центрального иона, \mathbf{I} - спин ядра лиганда. Суммирование по спиновым индексам в формулах (3.11) уже проведено.

Можно показать, что матричные элементы (3.12) обладают следующими свойствами симметрии относительно изменения знака проекции орбитального момента:

$$\begin{aligned}
\langle \xi | v^{(1)} | \xi' \rangle &= (-1)^{m_\xi + m_{\xi'}} \langle -\xi' | v^{(1)} | -\xi \rangle, \\
\langle \xi \eta | v^{(2)} | \xi' \eta' \rangle &= (-1)^{m_\xi + m_\eta + m_{\xi'} + m_{\eta'}} \langle -\xi' - \eta' | v^{(2)} | -\xi - \eta \rangle \\
\langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \xi' \eta' \mu' \rangle &= (-1)^{m_\xi + m_\eta + m_\mu + m_{\xi'} + m_{\eta'} + m_{\mu'}} \langle -\xi' - \eta' - \mu' | v^{(3)} | -\xi - \eta - \mu \rangle
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Здесь, если $\xi = (n, l, m_l)$, то $-\xi \equiv (n, l, -m_l)$.

Из этих свойств следует, что в разложениях формулы (3.11) присутствуют только слагаемые с чётными суммами рангов в произведениях неприводимых тензорных операторов. То есть в операторе $V_1^{(1)}$ k чётное, в $V_1^{(2)}$ сумма $k + k'$ чётная, в $V_1^{(3)}$ $k + k' + k''$ чётная.

Заметим также, что двухчастичный и трёхчастичный матричные элементы симметричны относительно всевозможных перестановок электронов:

$$\begin{aligned}
\langle \xi \eta | v^{(2)} | \xi' \eta' \rangle &= \langle \eta \xi | v^{(2)} | \eta' \xi' \rangle \\
\langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \xi' \eta' \mu' \rangle &= \langle \xi \mu \eta | v^{(3)} | \xi' \mu' \eta' \rangle = \langle \eta \xi \mu | v^{(3)} | \eta' \xi' \mu' \rangle = \\
&= \langle \eta \mu \xi | v^{(3)} | \eta' \mu' \xi' \rangle = \langle \mu \xi \eta | v^{(3)} | \mu' \xi' \eta' \rangle = \langle \mu \eta \xi | v^{(3)} | \mu' \eta' \xi' \rangle
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Первый множитель оператора (3.11) действует только в орбитальном пространстве. Действие оператора в спиновом пространстве определяется множителем (**SI**).

3.3. Матричные элементы оператора ЛСТВ

Будет показано, что в качестве нулевого приближения основного состояния иона Mn^{3+} можно использовать состояния терма 5D конфигурации $3d^4$. Поэтому необходимо рассчитать матричные элементы полученного оператора на данных состояниях.

Для расчёта используем теорему Вигнера-Экарта [15]:

$$\langle \gamma, L, M_L | U_p^k | \gamma', L', M_L' \rangle = \sum (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ M_L & p & M_L' \end{pmatrix} \langle \gamma, L \| U^k \| \gamma', L' \rangle \tag{3.15}$$

Здесь $\begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix}$ - 3j-символ, $\langle \gamma, L \| U^k \| \gamma', L' \rangle$ - приведённый матричный

элемент.

В данной работе расчёт ведётся на состояниях $|3d^4, S=2, L=2, M_L, M_S\rangle$. Неприводимые тензорные операторы формулы (3.11) действуют только в орбитальном пространстве и спиновую часть состояний можно рассматривать отдельно. Для краткости здесь введём обозначения $|2, M\rangle \equiv |3d^4, S=2, L=2, M_L=M\rangle$, $(\|U^k\|) \equiv \langle 3d^4, {}^5D \| U^k \| 3d^4, {}^5D \rangle$. Тогда для вычисления матричных элементов оператора (3.11) можно написать формулы:

$$\begin{aligned}
\langle 2, M | V_1^{(1)} | 2, M' \rangle &= \sum \langle \xi | v^{(1)} | \xi' \rangle [k] (-1)^{M+m_\xi} \times \\
&\begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & m_\xi - m_{\xi'} & m_{\xi'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -M & m_\xi - m_{\xi'} & M' \end{pmatrix} (\|U^k\|) \\
\langle 2, M | V_1^{(2)} | 2, M' \rangle &= \\
&= \frac{1}{2} \sum \langle \xi \eta | v^{(2)} | \xi' \eta' \rangle [k][k'] (-1)^{2-m_\xi} (-1)^{2-m_\eta} \times \\
&\times \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -m_\xi & m_\xi - m_{\xi'} & m_{\xi'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & k' & 2 \\ -m_\eta & m_\eta - m_{\eta'} & m_{\eta'} \end{pmatrix} \times \\
&\times (-1)^{2-M} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -M & m_\xi - m_{\xi'} & M'' \end{pmatrix} \times \\
&\times (-1)^{2-M''} \begin{pmatrix} 2 & k' & 2 \\ -M'' & m_\eta - m_{\eta'} & M' \end{pmatrix} (\|U^k\|) (\|U^{k'}\|) - \\
&-\frac{1}{2} \sum \langle \xi \eta | v^{(2)} | \eta \xi' \rangle [k] (-1)^{2-m_\xi} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -m_\xi & m_\xi - m_{\xi'} & m_{\xi'} \end{pmatrix} \times \\
&\times (-1)^{2-M} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -M & m_\xi - m_{\xi'} & M' \end{pmatrix} (\|U^k\|)
\end{aligned} \tag{3.16}$$

$$\begin{aligned}
\langle 2, M | V_1^{(3)} | 2, M' \rangle &= \frac{1}{6} \sum \langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \xi' \eta' \mu' \rangle [k][k'] [k''] (-1)^{l-m_\xi} (-1)^{l-m_\eta} (-1)^{l-m_\mu} \times \\
&\times \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -m_\xi & m_\xi - m_{\xi'} & m_{\xi'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & k' & 2 \\ -m_\eta & m_\eta - m_{\eta'} & m_{\eta'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & k'' & 2 \\ -m_\mu & m_\mu - m_{\mu'} & m_{\mu'} \end{pmatrix} \times \\
&\times (-1)^{2-M} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -M & m_\xi - m_{\xi'} & M'' \end{pmatrix} (-1)^{2-M''} \begin{pmatrix} 2 & k' & 2 \\ -M'' & m_\eta - m_{\eta'} & M''' \end{pmatrix} \times \\
&\times (-1)^{2-M'''} \begin{pmatrix} 2 & k'' & 2 \\ -M''' & m_\mu - m_{\mu'} & M' \end{pmatrix} (\|U^k\|) (\|U^{k'}\|) (\|U^{k''}\|) - \\
&- \frac{1}{6} \sum [2 \langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \mu \eta' \xi' \rangle + \langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \xi' \mu \eta' \rangle] [k][k'] (-1)^{l-m_\xi} (-1)^{l-m_\eta} \times \\
&\times \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & m_\xi - m_{\xi'} & m_{\xi'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k' & l \\ -m_\eta & m_\eta - m_{\eta'} & m_{\eta'} \end{pmatrix} \times \\
&\times (-1)^{2-M} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -M & m_\xi - m_{\xi'} & M'' \end{pmatrix} \times \\
&\times (-1)^{2-M''} \begin{pmatrix} 2 & k' & 2 \\ -M'' & m_\eta - m_{\eta'} & M''' \end{pmatrix} (\|U^k\|) (\|U^{k'}\|) + \\
&+ \frac{1}{6} \sum [\langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \mu \xi' \eta \rangle + \langle \xi \eta \mu | v^{(3)} | \eta \mu \xi' \rangle] [k] (-1)^{l-m_\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & m_\xi - m_{\xi'} & m_{\xi'} \end{pmatrix} \times \\
&\times (-1)^{2-M} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -M & m_\xi - m_{\xi'} & M'' \end{pmatrix} (\|U^k\|)
\end{aligned}$$

При выводе этих формул использовалось свойство полноты $I = \sum_{S,L,M} |S, L, M\rangle \langle S, L, M|$ и единственность термина с $S = 2$ для рассматриваемой конфигурации. Суммирование по спиновым индексам уже проведено.

Найдём приведённые матричные элементы, фигурирующие в формулах (3.16). Для этого рассмотрим произведение операторов рождения и уничтожения электронов в состояниях с одинаковыми спинами:

$$a_{\xi}^{+} a_{\xi'} = \sum_{k,p} [k] (-1)^{l-m_\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & p & m_{\xi'} \end{pmatrix} U_p^k, \quad (3.17)$$

где l – орбитальное число состояний ξ, ξ' , $m_\xi, m_{\xi'}$ – проекции орбитального момента этих состояний. Спиновая часть в разложении (3.17) отсутствует,

так как в спиновом пространстве рассматриваемый оператор действует как единичный. Положим в (3.17) $\xi = \xi'$, $l=2$ и рассмотрим диагональный матричный элемент этого оператора на состоянии $|3d^4, L=2, M_L=2, S=2, M_S=2\rangle = \left\{ -1, 0, 1, 2 \right\}$. С одной стороны с учётом формулы (3.17) и теоремы Вигнера-Эккарта можно записать

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\{ -1, 0, 1, 2 \right\} \left| a_{\xi}^+ a_{\xi} \right| \left\{ -1, 0, 1, 2 \right\} \right\rangle = \sum_k [k] (-1)^{m_{\xi}} \times \\ & \times \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -m_{\xi} & 0 & m_{\xi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -2 & 0 & 2 \end{pmatrix} (\|U^k\|) \end{aligned} \quad (3.18)$$

С другой стороны рассматриваемое состояние легко записать во вторично-квантованном виде

$$\left\{ -1, 0, 1, 2 \right\} = \left| \xi_1 \xi_2 \xi_3 \xi_4 \right\rangle = a_{\xi_4}^+ a_{\xi_3}^+ a_{\xi_2}^+ a_{\xi_1}^+ |0\rangle \quad (3.19)$$

и посчитать матричный элемент методом вторичного квантования:

$$\langle 0 | a_{\xi_1} a_{\xi_2} a_{\xi_3} a_{\xi_4} a_{\xi}^+ a_{\xi} a_{\xi_4}^+ a_{\xi_3}^+ a_{\xi_2}^+ a_{\xi_1}^+ | 0 \rangle = \begin{cases} 1, & \xi \text{ совпадает с одним из } \xi_i \\ 0, & \text{не совпадает ни с одним} \end{cases} \quad (3.20)$$

Перебирая значения проекции орбитального момента $m_{\xi} = -2, \dots, 2$ и производя вычисления по формулам (3.18) и (3.20) можно получить 5 линейных уравнений на приведённые матричные элементы $(\|U^k\|)$. Решая эти уравнения, получим значения, приведённые в таблице 3.1.

Таблица 3.1
Значения приведённых матричных элементов $\langle 3d^4, {}^5D \| U^k \| 3d^4, {}^5D \rangle$

k	0	1	2	3	4
$\langle 3d^4, {}^5D \ U^k \ 3d^4, {}^5D \rangle$	4	1	-1	1	-1

Зная эти значения по формулам (3.16) можно получить все необходимые выражения для матричных элементов оператора ЛСТВ на состояниях термина 5D конфигурации $3d^4$ через матричные элементы,

определённые формулами (3.12). Они приведены в разделе А.7 приложения А.

3.4. Операторы перехода и параметры ковалентности

Оператор перехода \hat{G} , фигурирующий в (3.7) получается выделением из гамильтониана (2.6) слагаемых, связывающих основное состояние с возбуждённым, в котором 1 электрон перешёл с лиганда на центральный ион. Он может быть записан в виде:

$$\hat{G} = \sum a_{\xi}^{+} b_{\zeta} \langle \xi | \bar{h} | \zeta \rangle + \sum a_{\xi}^{+} a_{\eta}^{+} a_{\eta} b_{\zeta} \langle \xi \eta | \bar{g} | \zeta \eta' \rangle + \sum a_{\xi}^{+} b_{\zeta} \langle \xi \theta_b | \bar{g} (1-P) | \zeta \theta_b \rangle + \sum a_{\xi}^{+} b_{\zeta} \langle \xi \eta_c | \bar{g} (1-P) | \zeta \eta_c \rangle, \quad (3.21)$$

где a_{ξ}^{+}, a_{ξ} - операторы рождения и уничтожения состояний валентной оболочки центрального иона, b_{ζ} оператор уничтожения состояний заполненных оболочек лиганда, θ_b, η_c - состояния заполненных оболочек лиганда и центрального иона соответственно, P - оператор перестановки, операторы \bar{h}, \bar{g} определяются формулами (2.3).

Здесь и далее в этом разделе индексы a относятся к валентной оболочке центрального иона, b и c - к заполненным оболочкам лигандов и центрального иона соответственно, e - состояния заполненной и валентной оболочек центрального иона.

Представим оператор перехода (3.21) как сумму одночастичного и двухчастичного слагаемых:

$$\hat{G} = \sum a_{\xi}^{+} b_{\zeta} G_{\xi\zeta}^{(1)} + \sum a_{\xi}^{+} a_{\eta}^{+} a_{\eta} b_{\zeta} G_{\xi\eta\zeta\eta'}^{(2)}, \quad (3.22)$$

$$G_{\xi\zeta}^{(1)} = \langle \xi | \bar{h} | \zeta \rangle + \sum \langle \xi \theta_b | \bar{g} (1-P) | \zeta \theta_b \rangle + \sum \langle \xi \eta_c | \bar{g} (1-P) | \zeta \eta_c \rangle, \quad (3.23)$$

$$G_{\xi\eta\zeta\eta'}^{(2)} = \langle \xi \eta | \bar{g} | \zeta \eta' \rangle. \quad (3.24)$$

Получим выражения для вычисления одночастичных амплитуд перехода. Рассмотрим первое слагаемое (3.23), которое согласно (2.3) можно переписать в виде:

$$2 \langle \xi | \bar{h} | \zeta \rangle = \sum \langle \xi | | \theta \rangle \langle \theta | h | \zeta \rangle + \sum \langle \xi | h | \theta \rangle \langle \theta | | \zeta \rangle. \quad (3.25)$$

Выделим из сумм в (3.25) слагаемые, дающие наибольший вклад, пренебрегая остальными:

$$2\langle \xi | \bar{h} | \zeta \rangle = (\langle \xi | \xi \rangle + \langle \zeta | \zeta \rangle) \langle \xi | h | \zeta \rangle + \langle \xi | \zeta \rangle (\langle \zeta | h | \zeta \rangle + \langle \xi | h | \xi \rangle) \quad (3.26)$$

В данном случае учтём точно только центральный ион и рассматриваемый лиганд, а остальную кристаллическую решётку учтём в ионном приближении. Тогда одночастичный оператор запишется в виде:

$$h = h_k - \frac{Z_c}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_c|} - \frac{Z_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} - \sum_{i \neq b,c} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}, \quad (3.27)$$

где h_k - кинетическая энергия, Z_c, Z_b - заряды ядра центрального иона и лиганда соответственно, q_i - заряд i -го иона, $\mathbf{R}_b, \mathbf{R}_c, \mathbf{R}_i$ - соответствующие радиус-векторы.

Если поступить аналогично для остальных слагаемых (3.23), с учётом (3.27) получим выражение

$$\begin{aligned} G_{\xi\zeta}^{(1)} = & \frac{\langle \xi | \xi \rangle + \langle \zeta | \zeta \rangle}{2} \left[\langle \xi | h_k | \zeta \rangle + \langle \xi | H_{LR} | \zeta \rangle + \right. \\ & + \sum_{\eta_c} \langle \eta_c | \eta_c \rangle \langle \xi \eta_c | g(1-P) | \zeta \eta_c \rangle + \sum_{\theta_b} \langle \theta_b | \theta_b \rangle \langle \xi \theta_b | g(1-P) | \zeta \theta_b \rangle - \\ & \left. - \langle \xi | \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \zeta \rangle - \langle \xi | \frac{n_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_c|} | \zeta \rangle \right] + \\ & + \frac{\langle \xi | \zeta \rangle}{2} \left[\langle \xi | h_k | \xi \rangle - \langle \xi | \frac{Z_c}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_c|} | \xi \rangle + \langle \xi | H_{LR} | \xi \rangle - \langle \xi | \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi \rangle + \right. \\ & + \sum_{\eta_c} \langle \eta_c | \eta_c \rangle \langle \xi \eta_c | g(1-P) | \xi \eta_c \rangle + \sum_{\theta_b \neq \zeta} \langle \theta_b | \theta_b \rangle \langle \xi \theta_b | g(1-P) | \xi \theta_b \rangle + \\ & + \langle \zeta | h_k | \zeta \rangle - \langle \zeta | \frac{Z_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \zeta \rangle + \langle \zeta | H_{LR} | \zeta \rangle - \langle \zeta | \frac{n_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_c|} | \zeta \rangle + \\ & \left. + \sum_{\eta_c} \langle \eta_c | \eta_c \rangle \langle \zeta \eta_c | g(1-P) | \zeta \eta_c \rangle + \sum_{\theta_b} \langle \theta_b | \theta_b \rangle \langle \zeta \theta_b | g(1-P) | \zeta \theta_b \rangle \right] \quad (3.28) \end{aligned}$$

Здесь использовано представление заряда ядра, как суммы заряда иона и числа электронов $Z_i = q_i + n_i$, и учтено определение оператора дальнегодействующего кулоновского взаимодействия (ДКВ) H_{LR} (4.3),

который рассмотрен в работе [16], n_b - число электронов на лиганде, $n_e = n_a + n_c$ - число электронов на центральном ионе.

Энергия Хартри-Фока состояния ξ свободного иона с зарядом q_c в случае центрального иона может быть записана следующим образом:

$$\varepsilon_{\xi}^{q_c} = \langle \xi | h_k | \xi \rangle - \langle \xi | \frac{Z_c}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_c|} | \xi \rangle + \sum \langle \xi \eta_e | g(1-P) | \xi \eta_e \rangle \quad (3.29)$$

Здесь суммирование ведётся только по занятым состояниям.

И аналогично для лиганда:

$$\varepsilon_{\zeta}^{q_b} = \langle \zeta | h_k | \zeta \rangle - \langle \zeta | \frac{Z_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \zeta \rangle + \langle \zeta \theta_b | g(1-P) | \zeta \theta_b \rangle \quad (3.30)$$

Чтобы не рассматривать состояния заполненных оболочек центрального иона, напишем приближенные равенства:

$$\begin{aligned} \langle \eta_c | | \eta_c \rangle &\approx 1 \\ \langle \zeta | \frac{n_c}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_c|} | \zeta \rangle &\approx \sum_{\eta_c} \langle \zeta \eta_c | (1-P) g | \zeta \eta_c \rangle \\ \langle \xi | \frac{n_c}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_c|} | \xi \rangle &\approx \sum_{\eta_c} \langle \xi \eta_c | (1-P) g | \zeta \eta_c \rangle \end{aligned} \quad (3.31)$$

Тогда с учётом формул (3.29)-(3.31) выражение (3.28) переписется следующим образом:

$$\begin{aligned} G_{\xi\zeta}^{(1)} &= \frac{\langle \xi | | \xi \rangle + \langle \zeta | | \zeta \rangle}{2} \left[\langle \xi | h_k | \zeta \rangle + \langle \xi | H_{LR} | \zeta \rangle + \right. \\ &+ \sum_{\theta_b} \langle \theta_b | | \theta_b \rangle \langle \xi \theta_b | g(1-P) | \zeta \theta_b \rangle - \langle \xi | \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \zeta \rangle - \left. \langle \xi | \frac{n_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_c|} | \zeta \rangle \right] + \\ &+ \frac{\langle \xi | | \xi \rangle}{2} \left[\varepsilon_{\xi}^{q_c} - \sum_{\eta_a} \langle \xi \eta_a | g(1-P) | \xi \eta_a \rangle + \langle \xi | H_{LR} | \xi \rangle - \langle \xi | \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi \rangle + \right. \\ &+ \sum_{\theta_b \neq \zeta} \langle \theta_b | | \theta_b \rangle \langle \xi \theta_b | g(1-P) | \xi \theta_b \rangle + \varepsilon_{\zeta}^{q_b} + \\ &+ \left. \sum_{\theta_b} \langle \zeta \theta_b | g(1-P) | \zeta \theta_b \rangle (\langle \theta_b | | \theta_b \rangle - 1) + \langle \zeta | H_{LR} | \zeta \rangle - \langle \zeta | \frac{n_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_c|} | \zeta \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.32)$$

Отметим, что здесь в суммировании по η_a участвуют только состояния валентной оболочки центрального иона, заполненные в приближении Хартри-Фока, в котором была получена величина $\varepsilon_{\xi}^{q_c}$.

Как и в случае одночастичного слагаемого, оставляя в (3.24) только слагаемые, дающие наибольший вклад, можно получить следующее выражение для вычисления двухчастичного слагаемого амплитуды перехода:

$$G_{\xi\eta\zeta\eta'}^{(2)} = \frac{1}{2} (\langle \xi \| \xi \rangle \langle \eta \| \eta \rangle + \langle \zeta \| \zeta \rangle \langle \eta' \| \eta' \rangle) \langle \xi\eta | g | \zeta\eta' \rangle + \frac{1}{2} \left[\langle \eta \| \eta \rangle \langle \xi \| \zeta \rangle \langle \zeta\eta | g | \zeta\eta' \rangle + \sum_{\eta_a} \langle \xi\eta | g | \eta_a \eta' \rangle \langle \eta' \| \eta' \rangle \langle \eta_a \| \zeta \rangle \right] \quad (3.33)$$

Если при переходе электрона с лиганда на центральный ион пренебречь процессами, в которых происходит изменение остальных чисел заполнения валентной оболочки центрального иона, то состояние η' должно совпадать либо с ξ , либо с η . Тогда для двухчастичного слагаемого амплитуды перехода можно написать следующие выражения:

$$G_{\xi\eta\zeta\eta}^{(2)} = \frac{\langle \xi \| \xi \rangle + \langle \zeta \| \zeta \rangle}{2} \langle \eta \| \eta \rangle \langle \xi\eta | g | \zeta\eta \rangle + \frac{\langle \xi \| \zeta \rangle}{2} \langle \eta \| \eta \rangle [\langle \zeta\eta | g | \zeta\eta \rangle + \langle \xi\eta | g | \xi\eta \rangle] \quad (3.34)$$

$$G_{\xi\eta\zeta\xi}^{(2)} = \frac{\langle \eta \| \eta \rangle + \langle \zeta \| \zeta \rangle}{2} \langle \xi \| \xi \rangle \langle \xi\eta | g | \zeta\xi \rangle + \frac{1}{2} [\langle \eta \| \eta \rangle \langle \xi \| \zeta \rangle \langle \zeta\eta | g | \zeta\xi \rangle + \langle \xi\eta | g | \eta\xi \rangle \langle \xi \| \xi \rangle \langle \eta \| \zeta \rangle] \quad (3.35)$$

Глава 4. Вычисление вкладов в параметры кристаллического поля

4.1. Учёт неортогональности орбиталей кластера MnO_6

В формализме метода вторичного квантования с неортогональным базисом, который разработан в работах [2, 6] и кратко описан в главе 2, эффекты неортогональности учитываются с помощью матрицы, обратной к матрице интегралов перекрывания $\langle \xi || \theta \rangle \equiv \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle$ и натурального логарифма от матрицы интегралов перекрывания $\langle \xi | q | \theta \rangle = \langle \xi | \ln(I + S) | \theta \rangle$. Поэтому необходимо найти данные матрицы для орбиталей кластера MnO_6 .

Элемент матрицы интегралов перекрывания равен соответствующему интегралу перекрывания:

$$\langle \xi | (I + S) | \xi' \rangle \equiv \langle \xi | \xi' \rangle = \int dV \varphi_{\xi}^* (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\xi}) \varphi_{\xi'} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\xi'}) \quad (4.1)$$

Для вычисления были использованы формулы, приведённые в разделе А.1 приложения А. Приведена часть необходимых формул. Остальные можно получить, применяя следующее свойство:

$$\langle \beta | \alpha \rangle = (-1)^{l_{\alpha} + l_{\beta}} \langle \alpha | \beta \rangle^*, \quad (4.2)$$

где l_{α}, l_{β} - орбитальные моменты соответствующих состояний, $*$ - комплексное сопряжение. Множитель $(-1)^{l_{\alpha} + l_{\beta}}$ возникает, так как в формулах первая орбиталь центрирована в начале координат, а вторая – в точке \mathbf{R} .

Абсолютные значения интегралов перекрывания орбиталей иона Mn^{3+} с орбиталями ионов O^{2-} не превышают 0.052.

Были вычислены матрицы $\langle \xi || \theta \rangle \equiv \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle$ и $\langle \xi | q | \theta \rangle = \langle \xi | \ln(I + S) | \theta \rangle$. Те их блоки, которые требуются для вычислений данной работы, приведены в таблицах Б.1 – Б.6 приложения Б. Остальные могут быть получены из симметрии кластера MnO_6 и эрмитовости оператора.

По величине интегралов перекрытия можно сделать вывод, что для нахождения основного состояния иона Mn^{3+} применимо приближение промежуточного кристаллического поля.

4.2. Дальнедействующее кулоновское взаимодействие

Одним из наиболее существенных вкладов в параметры кристаллического поля (ПКП) (2.9) является вклад взаимодействия с бесконечной кристаллической решёткой в ионном приближении, которое называется также дальнедействующим кулоновским взаимодействием (ДКВ). Оператор ДКВ имеет следующий вид [16]:

$$H_{LR} = \sum_{n,p} - \frac{q_p}{|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p)|}, \quad (4.3)$$

здесь q_p - заряд p -го иона, \mathbf{R}_n - радиус-вектор n -ой ячейки кристалла, \mathbf{r}_p - радиус-вектор p -го иона в координатах ячейки, \mathbf{r} - радиус-вектор электрона. Суммирование по n обозначает суммирование по элементарным ячейкам кристалла, суммирование по p – по ионам элементарной ячейки.

Вычисление матричных элементов данного оператора производится с учётом их инвариантности относительно трансляций [16]:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{\xi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | \sum_{n,p} \frac{-q_p}{|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p)|} | \Psi_{\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) \rangle = \\ & = \langle \Psi_{\xi}(\mathbf{r}) | \sum_{n,p} \frac{-q_p}{|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_j)|} | \Psi_{\xi'}(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_j)) \rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

Здесь Ψ_{ξ} , $\Psi_{\xi'}$ - волновые функции электронов с центрами \mathbf{r}_j и \mathbf{r}_b соответственно.

Для вычисления (4.4) в работе [16] определяется функция $F(n_1 n_2 n_3)$:

$$\begin{aligned} 2\pi F_j(n_1 n_2 n_3) & \equiv \sum_{n,p} -q_p \sum_{i,k} a_i b_k \int \exp(-\alpha_i r^2) x^{n_1} y^{n_2} z^{n_3} \times \\ & \times |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-1} \exp(-\beta_k (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2) dx dy dz \end{aligned} \quad (4.5)$$

Здесь a_i, α_i - коэффициенты гауссова разложения 1-ой волновой функции, b_k, β_k - коэффициенты гауссова разложения 2-ой волновой функции, $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_j$, $\mathbf{R} = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_j$.

В работе [16] показано, что вычисление (4.5) можно произвести по следующей формуле:

$$F_{jb}(n_1 n_2 n_3) = -\frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{v^c} n_1! n_2! n_3! \sum_{i,k} a_i b_k \alpha_{ik}^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\alpha_i \beta_k}{\alpha_{ik}} \mathbf{r}_0^2\right) \times \quad (4.6)$$

$$\times \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} f_{jb}(n_1, g_x) f_{jb}(n_2, g_y) f_{jb}(n_3, g_z) \frac{G_j(\mathbf{g})}{g^2} \exp\left(-\frac{g^2}{4\alpha_{ik}}\right) \exp[-i(\mathbf{g}\mathbf{c})]$$

где $\mathbf{g} = (2\pi n_x / a, 2\pi n_y / b, 2\pi n_z / c)$ - вектор обратной решётки, a, b, c - постоянные решётки, $\alpha_{ik} \equiv \alpha_i + \alpha_k$, $v_c = abc$ - объём элементарной ячейки, $c_s = \beta_k r_{0s} (\alpha_{ik})^{-1}$. Вектор \mathbf{g} при суммировании принимает все возможные значения, кроме $\mathbf{0}$. Т.е. в (4.6) имеем суммирование ряда по пространству обратной решётки.

Величина $G_j(\mathbf{g})$ определена в работе [16] как структурный фактор:

$$G_j(\mathbf{g}) = \sum_p q_p \exp(i\mathbf{g}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_p)) \quad (4.7)$$

где q_p - заряд соответствующего иона, $\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_p$ - радиус-векторы ионов в элементарной ячейке. Суммирование по p происходит по всем ионам элементарной ячейки. j - индекс атома, для которого считается структурный фактор.

Функция $f(n, g_s)$ в работе [16] определяется формулой (5). Также приводятся её значения для $n=0,1,2,3,4$.

$$f(n, g_s) = \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \frac{(1-u^2)^m}{(4\alpha_{ik})^m m!} \sum_{w=0}^{n-2m} \frac{1}{w!} \left(\frac{-ig_s}{2\alpha_{ik}}\right)^{n-2m-w} c_s^w \times \quad (4.8)$$

$$\times \sum_{h=0}^{\lfloor \frac{n-2m-w}{2} \rfloor} \frac{(-1)^h}{h!(n-2m-w-2h)!} \left(\frac{u\sqrt{\alpha_{ik}}}{g_s}\right)^{2h}$$

$$Z_s = c_s - \frac{ig_s}{2\alpha_{ik}}$$

$$f(0, g_s) = 1, f(1, g_s) = Z_s, f(2, g_s) = \frac{1}{2}Z_s^2 + \frac{1}{4\alpha_{ik}},$$

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

Структурный фактор (4.7) можно представить в следующем виде [16]:

$$\begin{aligned} G_j(\mathbf{g}) &= G_j^{(1)}(\mathbf{g}) + iG_j^{(2)}(\mathbf{g}) \\ G_j^{(1)}(\mathbf{g}) &= \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j)F_1(\mathbf{g}) + \sin(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j)F_2(\mathbf{g}) \\ G_j^{(2)}(\mathbf{g}) &= -\sin(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j)F_1(\mathbf{g}) + \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j)F_2(\mathbf{g}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

где функции $F_1(\mathbf{g})$ и $F_2(\mathbf{g})$ уже зависят только от вектора обратной решётки \mathbf{g} , не зависят от индекса j и вычисляются по формулам [16]:

$$\begin{aligned} F_1(\mathbf{g}) &= \sum_p q_p \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_p) \\ F_2(\mathbf{g}) &= \sum_p q_p \sin(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_p) \end{aligned} \quad (4.10)$$

С помощью значений \mathbf{r}_p и q_p из таблицы 1.2. можно получить аналитические выражения для $F_1(\mathbf{g})$ и $F_2(\mathbf{g})$ для кристалла LaMnO_3 :

$$\begin{aligned} F_1(\mathbf{g}) &= 12 \cos[\pi(0.5n_x + 0.40198n_y - 0.5n_z)] \cos[\pi(0.48438n_x + 0.5n_y)] - \\ &- 8 \cos[\pi(0.5n_x + 0.47486n_y + 0.5n_z)] \cos[\pi(-0.35096n_x + 0.5n_y)] - \\ &- 16 \cos[\pi \cdot 0.4232n_z] \cos[\pi(-0.5n_x + 0.11316n_y + 0.5n_z)] \times \\ &\times \cos[\pi(-0.04882n_x + 0.5n_y)] + 3((-1)^{n_x} + (-1)^{n_y})((-1)^{n_z} + 1) \\ F_2(\mathbf{g}) &= 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

С учётом равенства нулю $F_2(\mathbf{g})$ для кристалла LaMnO_3 выражение для структурного фактора (4.9) можно переписать в виде:

$$G_j(\mathbf{g}) = \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j)F_1(\mathbf{g}) - i\sin(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j)F_1(\mathbf{g}) \quad (4.12)$$

Для одноцентровых матричных элементов $\mathbf{r}_b = \mathbf{r}_j$, $\mathbf{r}_0 = \mathbf{0}$. Благодаря этому формула (4.6) упрощается и принимает следующий вид [16]:

$$F_j(n_1 n_2 n_3) = -\frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{v_c} n_1! n_2! n_3! \sum_{i,k} a_i a_k \alpha_{ik}^{-\frac{3}{2}} \times \quad (4.13)$$

$$\times \sum_{\mathbf{g} \neq 0} f(n_1, g_x) f(n_2, g_y) f(n_3, g_z) \frac{G_j(\mathbf{g})}{g^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right)$$

Выражения для вычисления всех необходимых одноцентровых и двухцентровых матричных элементов ДКВ даны в разделах А.2 – А.3 приложения А.

Поясним смысл параметра Q , фигурирующего в этих формулах. Одноцентровый диагональный матричный элемент $\langle \psi | H_{LR} | \psi \rangle$, определённый по формуле (4.4), имеет физический смысл энергии E кулоновского взаимодействия электрона с кристаллической решёткой, включая взаимодействие с ионом, которому данный электрон принадлежит. С другой стороны, естественно отнести взаимодействия электрона со своим ядром к энергии Хартри-Фока. Поэтому необходимо исключить энергию взаимодействия электрона с зарядом иона q из энергии E . В работе [16] показано, что данное исключение делается прибавлением к диагональным матричным элементам параметра $Q = \langle \psi | \frac{q}{|\mathbf{r}|} | \psi \rangle$.

Для d - и s -электронов параметр Q даётся следующей формулой:

$$Q_d = q \sum_{i,k} \frac{a_i a_k}{(\alpha_i + \alpha_k)^3}, \quad Q_s = \frac{q}{2} \sum_{i,k} \frac{a_i a_k}{\alpha_{ik}} \quad (4.14)$$

где q – заряд иона, a_i , α_i – коэффициенты Гауссова разложения (2.5).

Вклад одноцентровых матричных элементов ДКВ в ПКП (2.9) вычисляется по формуле:

$$B_q^k = \sum_{\xi, \xi', \xi_a} \langle \xi | \xi_a \rangle \langle \xi_a | H_{LR} | \xi' \rangle (-1)^{l-m_\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & q m_\xi' & m_\xi' \end{pmatrix} \frac{(2k+1)}{(l \parallel C^k \parallel l)}, \quad (4.15)$$

где ξ, ξ', ξ_a - 3d орбитали иона Mn^{3+} .

Для расчёта матричных элементов ДКВ, фигурирующих в (4.15) необходимо знать коэффициенты (4.13) с $n_1 + n_2 + n_3 = 4$. Они были рассчитаны по формуле (4.13) с учётом (4.11) и (4.12) и приведены в таблице 4.1. Параметр Q для 3d-электронов иона Mn^{3+} рассчитанный по формуле (4.14) и равен $Q = 3.761794$ а. е.. Одноцентровые матричные элементы ДКВ приведены в таблице Б.7 приложения Б. Вклад в параметры кристаллического поля от одноцентровых матричных элементов приведён в таблице 4.2.

Таблица 4.1

Значения $F(n_1 n_2 n_3)$ для расчёта одноцентровых матричных элементов оператора ДКВ

$n_1 n_2 n_3$	$F(n_1 n_2 n_3)$, а. е.	$n_1 n_2 n_3$	$F(n_1 n_2 n_3)$, а. е.	$n_1 n_2 n_3$	$F(n_1 n_2 n_3)$, а. е.
004	-0.96383	103	0.0011341	211	-0.0002670
013	-0.0002312	112	0.00082705	220	-0.321646
022	-0.32320	121	-0.00021348	301	-0.00006100
031	-0.00001939	130	0.0024897	310	0.0035337
040	-0.97007	202	-0.322445	400	-0.96601

Таблица 4.2

Вклад в ПКП B_q^k одноцентровых матричных элементов ДКВ (а. е.)

B_0^2	0.01256	B_1^4	-0.03982 + 0.00089i
B_1^2	-0.00346 - 0.00533i	B_2^4	0.00183 + 0.01382i
B_2^2	0.01241 - 0.03476i	B_3^4	-0.01008 - 0.01393i
B_0^4	0.07318	B_4^4	-0.03861 - 0.02720i

Значения с отрицательным q можно получить из свойства

$$B_{-q}^k = (-1)^q (B_q^k)^* \quad (4.16)$$

Значение величины B_0^0 отвечает за центрально-симметричную часть гамильтониана. Её учёт приведёт лишь к сдвигу энергии всей конфигурации, что для нахождения основного состояния не имеет значения.

Вклад двухцентровых матричных элементов ДКВ в ПКП (2.9) вычисляется по формуле:

$$B_q^k = \sum_{\xi, \xi', \theta_b} \langle \xi | \theta_b \rangle \langle \theta_b | H_{LR} | \xi' \rangle (-1)^{l-m_l^\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_l^\xi & q & m_l^{\xi'} \end{pmatrix} \frac{(2k+1)}{(l \| C^k \| l)}, \quad (4.17)$$

где ξ, ξ' - 3d орбитали иона Mn^{3+} , θ_b - 2s и 2p орбитали ионов O^{2-} .

По формуле (4.6) с учётом формул (4.11), (4.12) были вычислены все необходимые параметры F . Вычисленные значения двухцентровые матричных элементы ДКВ приведены в таблице Б.8 приложения Б. Вклад в ПКП двухцентровых матричных элементов ДКВ был вычислен по формуле (4.17):

Таблица 4.3

Вклад в ПКП B_q^k двухцентровых

матричных элементов ДКВ ($\times 10^3$, а. е.)

B_0^2	B_1^2	B_2^2	B_0^4
0.1405	0.0318 + 0.092 I	-0.3467 + 1.0486 I	-4.2821
B_1^4	B_2^4	B_3^4	B_4^4
2.3718 - 0.3123 I	-0.0026 - 1.1971 I	0.6267 + 0.9604 I	2.7372 + 1.8496 I

Из сравнения таблиц 4.2 и 4.3 видно, что вклад двухцентровых матричных элементов является небольшой поправкой к вкладу одноцентровых.

Для оценки эффектов ковалентности в данной работе потребуются матричные элементы ДКВ, вычисленные на 2s-орбиталях ионов O^{2-} кристалла $LaMnO_3$.

С учётом определения (4.5) и формулы (4.14) для матричного элемента j -го иона можно записать:

$$\langle s_j | H_{LR} | s_j \rangle = \frac{1}{2} F_j(000) + \frac{q_j}{2} \sum_{i,k} \frac{a_i a_k}{\alpha_{ik}} \quad (4.18)$$

Для параметра $F_j(000)$ формула (4.13) принимает следующий вид:

$$F_j(000) = -\frac{2\pi^2}{v^c} \sum_{i,k} a_i b_k \alpha_{ik}^{-\frac{3}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right) \quad (4.19)$$

По расположению в кристалле LaMnO_3 имеется 2 типа ионов O^{2-} . Ионы, принадлежащие одному и тому же типу, эквивалентны друг другу, и матричные элементы данного вида, вычисленные на их орбиталях совпадают. В качестве представителя иона 1-го типа можно взять ион 5 таблицы 1.3, а второго типа – ион 1 той же таблицы.

С учётом формул (4.11), (4.12), (4.18) и (4.19) были получены значения матричных элементов для ионов O^{2-} первого и второго типов:

$$\langle s_1 | H_{LR} | s_1 \rangle = -0.826166 \text{ а.е.}, \quad \langle s_2 | H_{LR} | s_2 \rangle = -0.81578 \text{ а.е.}$$

4.3. Кинетическая энергия

В данном разделе рассматривается вклад в параметры кристаллического поля двухцентровых матричных элементов оператора кинетической энергии.

Оператор кинетической энергии записывается следующим образом:

$$h_k = -\frac{1}{2} \Delta, \quad (4.20)$$

где $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ - оператор Лапласа.

Вклад двухцентровых матричных элементов оператора кинетической энергии в ПКП (2.9) вычисляется по следующей формуле:

$$B_q^k = \sum_{\xi, \xi', \theta_b} \langle \xi | \theta_b \rangle \langle \theta_b | h_k | \xi' \rangle (-1)^{l-m_\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & q & m_\xi' \end{pmatrix} \frac{(2k+1)}{(l \| C^k \| l)}, \quad (4.21)$$

где ξ, ξ' - 3d орбитали иона Mn^{3+} , θ_b - 2s и 2p орбитали ионов O^{2-} .

Были получены формулы для вычисления всех необходимых в данной работе матричных элементов. Они приведены в разделе А.4 приложения А. Матричные элементы, рассчитанные с помощью этих формул, приведены в таблице Б.9 приложения Б.

Вклад двухцентровых матричных элементов оператора кинетической энергии, рассчитанный по формуле (4.21) приведён в таблице 4.4.

Вклад в ПКП B_q^k двухцентровых матричных элементов оператора кинетической энергии ($\times 10^2$, а. е.)

B_0^2	-0.14806	B_1^4	0.76839 - 0.09441 I
B_1^2	0.0203 + 0.12594 I	B_2^4	0.01247 - 0.4144 I
B_2^2	-0.17379 + 0.48467 I	B_3^4	0.14651 + 0.29892 I
B_0^4	-1.33736	B_4^4	0.66786 + 0.47446 I

4.4. Кулоновское взаимодействие в кластере MnO_6

За кулоновское взаимодействие в кластере MnO_6 в гамильтониане (2.7) отвечают следующие слагаемые:

$$\begin{aligned} \bar{H}_{cl} = & \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi || \theta \rangle \langle \theta | - \sum_b \frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi' \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi || \theta \rangle \langle \theta_b || \zeta \rangle \langle \theta \zeta | g(1 - P) | \xi' \theta_b \rangle + h.c. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Здесь ξ, ξ' - 3d орбитали иона Mn^{3+} , θ_b - 2s и 2p орбитали ионов O^{2-} кластера, θ, ζ - 2s и 2p орбитали ионов O^{2-} и 3d орбитали иона Mn^{3+} . Индекс b пробегает по ионам O^{2-} кластера, n_b - число электронов на ионе b , учитываемых точно. В данном случае $n_b = 8$.

Первое слагаемое (4.22) – компенсатор. Он имеет физический смысл вычитания взаимодействия с электронами, как с точечными зарядами. Подробнее о компенсаторах рассказывалось в главе 2. Для расчёта компенсаторов аналогично (4.5) определим функцию:

$$\begin{aligned} 2\pi G(n_1 n_2 n_3) = & - \sum_{i,k} a_i b_k \int dx dy dz \exp(-\alpha_i \mathbf{r}^2) x^{n_1} y^{n_2} z^{n_3} \times \\ & \times |\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|^{-1} \exp(-\beta_k (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Для расчёта интегралов вида (4.23) можно использовать следующую формулу [16]:

$$G(n_1 n_2 n_3) = -\sum a_i b_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_i \beta_k}{\alpha_{ik}} \mathbf{r}_0^2 \right) \times \\ \times \int_0^1 du \prod_{s=1}^3 \left\{ n_s! \sum_{m_s=0}^{\lfloor \frac{n_s}{2} \rfloor} \frac{(1-u^2)^{m_s} [(R_{bs} - c_s) u^2 + c_s]^{n_s - 2m_s}}{(4\alpha_{ik})^{m_s} m_s! (n_s - 2m_s)!} \right\} \times \\ \times \exp \left[-\alpha_{ik} (\mathbf{R}_b - \mathbf{c})^2 u^2 \right] \quad (4.24)$$

Здесь $\alpha_{ik} = \alpha_i + \beta_k$, $c_s = \beta_k r_{0s} (\alpha_{ik})^{-1}$.

В случае одноцентровых матричных элементов $\mathbf{r}_0 = 0$, и формула (4.24) упрощается:

$$G(n_1 n_2 n_3) = -\sum a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right) \int_0^1 du \times \\ \times \prod_{s=1}^3 \left\{ n_s! \sum_{m_s=0}^{\lfloor \frac{n_s}{2} \rfloor} \frac{(1-u^2)^{m_s} [R_{bs} u^2]^{n_s - 2m_s}}{(4\alpha_{ik})^{m_s} m_s! (n_s - 2m_s)!} \right\} \exp \left[-\alpha_{ik} \mathbf{R}_b^2 u^2 \right] \quad (4.25)$$

При расчёте матричных элементов кулоновского взаимодействия $\langle \theta \zeta | g | \xi \eta \rangle$ возникают интегралы следующего вида:

$$F \begin{pmatrix} l_t \\ \tilde{l}_t \end{pmatrix} = \int \left[\sum a_i (x_1 - A_x)^{l_1} (y_1 - A_y)^{l_2} (z_1 - A_z)^{l_3} e^{-\alpha_i (\mathbf{r}_1 - \mathbf{A})^2} \right] \times \\ \times \left[\sum c_j (x_2 - C_x)^{\tilde{l}_1} (y_2 - C_y)^{\tilde{l}_2} (z_2 - C_z)^{\tilde{l}_3} e^{-\gamma_j (\mathbf{r}_2 - \mathbf{C})^2} \right] \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times \\ \times \left[\sum b_k (x_1 - B_x)^{l_4} (y_1 - B_y)^{l_5} (z_1 - B_z)^{l_6} e^{-\beta_k (\mathbf{r}_1 - \mathbf{B})^2} \right] \times \\ \times \left[\sum d_l (x_2 - D_x)^{\tilde{l}_4} (y_2 - D_y)^{\tilde{l}_5} (z_2 - D_z)^{\tilde{l}_6} e^{-\varepsilon_l (\mathbf{r}_2 - \mathbf{D})^2} \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.26)$$

Здесь для краткости обозначено

$$F \begin{pmatrix} l_t \\ \tilde{l}_t \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 & l_4 & l_5 & l_6 \\ \tilde{l}_1 & \tilde{l}_2 & \tilde{l}_3 & \tilde{l}_4 & \tilde{l}_5 & \tilde{l}_6 \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

Для расчёта (4.26) можно использовать следующую формулу:

$$\begin{aligned}
F \begin{pmatrix} l_t \\ \tilde{l}_t \end{pmatrix} &= \sum_{i,j,k,l} a_i b_k c_j d_l e^{-\frac{\alpha_i \beta_k (\mathbf{A}-\mathbf{B})^2}{\alpha_{ik}} - \frac{\gamma_j \varepsilon_l (\mathbf{C}-\mathbf{D})^2}{\gamma_{jl}}} \times \\
&\times \sum_{m_s, \tilde{m}_s} \prod_s \left\{ h(l_s, l_{s+3}, m_s, \alpha_i, \beta_k) h(\tilde{l}_s, \tilde{l}_{s+3}, \tilde{m}_s, \gamma_j, \varepsilon_l) \times \right. \\
&\left. (B_s - A_s)^{m_s} (D_s - C_s)^{\tilde{m}_s} \right\} \bar{F} \begin{pmatrix} l_s + l_{s+3} - m_s \\ \tilde{l}_s + \tilde{l}_{s+3} - \tilde{m}_s \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.28}$$

где индекс $s = x, y, z \equiv 1, 2, 3$,

$$h(l_1, l_4, m_1, \alpha_i, \beta_k) = \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{m_1} \sum_{\substack{w_1, w_2 \\ m_1 = w_1 + w_2}} \frac{l_1! l_4! \beta_k^{w_1} (-\alpha_i)^{w_2}}{w_1! (l_1 - w_1)! w_2! (l_4 - w_2)!} \tag{4.29}$$

$$\mathbf{R} = \frac{\alpha_i \mathbf{A} + \beta_k \mathbf{B}}{\alpha_i + \beta_k} - \frac{\gamma_j \mathbf{C} + \varepsilon_l \mathbf{D}}{\gamma_j + \varepsilon_l} \tag{4.30}$$

$$\bar{F} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & n_3 \\ \tilde{n}_1 & \tilde{n}_2 & \tilde{n}_3 \end{pmatrix} \equiv \int x_1^{n_1} x_2^{\tilde{n}_1} y_1^{n_2} y_2^{\tilde{n}_2} z_1^{n_3} z_2^{\tilde{n}_3} \times \tag{4.31}$$

$$\times \exp \left[-\alpha_{ik} \mathbf{r}_1^2 - \gamma_{jl} \mathbf{r}_2^2 \right] \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 + \mathbf{R}|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$\begin{aligned}
\bar{F} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & n_3 \\ \tilde{n}_1 & \tilde{n}_2 & \tilde{n}_3 \end{pmatrix} &= \frac{2\pi^{\frac{5}{2}}}{\alpha_{ik} \gamma_{jl} \sqrt{\alpha_{ik} + \gamma_{jl}}} \int_0^1 dx \prod_{s=1}^3 \left\{ \left(\frac{1}{2} \right)^{f_i} \times \right. \\
&\sum_{w_s=0}^{f_s} a(w_s) w_s! \sum_{q_s=0}^{\left[\frac{w_s}{2} \right]} \left(\frac{1}{\alpha_{ik} + \gamma_{jl}} \right)^{w_s - q_s} \frac{(\alpha_{ik} - \gamma_{jl})^{w_s - 2q_s}}{q_s! (w_s - 2q_s)!} \times \\
&\times (f_s - 2q_s)! \sum_{\bar{q}_s=0}^{\left[\frac{f_s - 2q_s}{2} \right]} \frac{\left(\frac{\alpha_{ik} + \gamma_{jl}}{4\alpha_{ik}\gamma_{jl}} \right)^{\bar{q}_s} (R_s)^{f_s - 2q_s - 2\bar{q}_s}}{\bar{q}_s! (f_s - 2q_s - 2\bar{q}_s)!} \times \\
&\times (1 - x^2)^{\bar{q}_s} (x^2)^{f_s - 2q_s - 2\bar{q}_s} \left. \right\} \exp \left[-\frac{\alpha_{ik} \gamma_{jl} x^2}{\alpha_{ik} + \gamma_{jl}} \mathbf{R}^2 \right]
\end{aligned} \tag{4.32}$$

$$a(w_1) = \sum_{\substack{k_1, \tilde{k}_1 \\ w_1 = k_1 + \tilde{k}_1}}^{n_1, \tilde{n}_1} \frac{n_1! \tilde{n}_1! (-1)^{n_1 - k_1}}{(n_1 - k_1)! k_1! (\tilde{n}_1 - \tilde{k}_1)! \tilde{k}_1!}, \quad f_i = n_i + \tilde{n}_i \tag{4.33}$$

Заметим, что формулы (4.28) – (4.33) позволяют производить расчёт любых матричных элементов кулоновского взаимодействия, вплоть до

четырёхцентровых. В частных случаях двух- и, тем более, одноцентровых матричных элементов эти формулы заметно упрощаются.

Представим вклад в ПКП (2.9) от оператора (4.22) в виде суммы вкладов компенсаторов и матричных элементов кулоновского взаимодействия. Вклад в ПКП компенсаторов вычисляется по следующей формуле:

$$B_q^k = \sum_{\xi, \xi', b, \theta} \langle \xi || \theta \rangle \langle \theta | -\frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi' \rangle (-1)^{l-m_\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & q & m_\xi' \end{pmatrix} \frac{(2k+1)}{(l \| C^k \| l)} \quad (4.34)$$

где ξ, ξ' - 3d орбитали иона Mn^{3+} . В случае одноцентрового компенсатора $\theta = \xi_a$ - 3d орбитали иона Mn^{3+} , в случае двухцентрового - $\theta = \theta_b$ - 2s и 2p орбитали b -го иона O^{2-} .

Вклад в ПКП от матричных элементов кулоновского взаимодействия вычисляется по следующей формуле:

$$B_q^k = \sum (\langle \xi || \theta \rangle \langle \theta_b || \zeta \rangle - \langle \xi || \zeta \rangle \langle \theta_b || \theta \rangle) \langle \theta \zeta | g | \xi' \theta_b \rangle \times \\ \times (-1)^{l-m_\xi} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\xi & q & m_\xi' \end{pmatrix} \frac{(2k+1)}{(l \| C^k \| l)} \quad (4.35)$$

где ξ, ξ' - 3d орбитали иона Mn^{3+} . θ_b - 2s и 2p орбитали b -го иона O^{2-} . θ, ζ могут принимать значения $\xi_a, \eta_a, \theta_b', \zeta_b$, где ξ_a, η_a - 3d орбитали иона Mn^{3+} , θ_b', ζ_b - 2s и 2p орбитали b -го иона O^{2-} .

Заметим, что в формулах (4.34) и (4.35) присутствуют только одно- и двухцентровые матричные элементы. Матричные элементы такого вида как, например, $\langle \theta_{b'} | -\frac{n_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \xi' \rangle$ или $\langle \xi \zeta_{b'} | g | \xi' \theta_b \rangle$, где b, b' - индексы разных лигандов, не учитываются.

Матричные элементы, фигурирующие в (4.34), (4.35) были рассчитаны по формулам данного раздела и формулам раздела А.5 приложения А. Значения матричных элементов приведены в таблицах Б.10 – Б.22 приложения Б. С помощью формул (4.34) и (4.35) были получены величины соответствующих вкладов. Они приведены в таблицах 4.5 и 4.6. В таблице

4.7 приведён суммарный вклад в ПКП кулоновского взаимодействия в кластере MnO_6 в кристалле $LaMnO_3$.

Сравнение значений таблицы 4.7 и таблицы 4.3 показывает, что точный учёт кулоновского взаимодействия в кластере ближайшего окружения изменяет значения ПКП, рассчитанные в ионном приближении на 15-20%. То есть взаимодействие (4.22) является заметной поправкой.

Таблица 4.5

Вклад в ПКП B_q^k матричных элементов кулоновского взаимодействия (4.35) ближайшего окружения иона Mn^{3+} (а. е.)

Индексы суммирования θ, ζ пробегает соответствующие значения

θ	ξ_a	ζ_b
ζ	ζ_b	ξ_a
B_0^2	0.069439	-0.003359
B_1^2	-0.012399 - 0.056674 I	0.000459 + 0.002954 I
B_2^2	0.071297 - 0.188909 I	-0.003956 + 0.010668 I
B_0^4	0.504518	-0.022435
B_1^4	-0.282903 + 0.006919 I	0.015231 - 0.000342 I
B_2^4	0.012989 + 0.099867 I	-0.000511 - 0.005583 I
B_3^4	-0.06986 - 0.091404 I	0.003989 + 0.004979 I
B_4^4	-0.261854 - 0.190377 I	0.017388 + 0.010621 I
θ	ξ_a	ζ_b
ζ	η_a	θ'_b
B_0^2	0.00071	-0.014043
B_1^2	-0.000108 - 0.000635 I	0.002242 + 0.010961 I
B_2^2	0.00086 - 0.002374 I	-0.014707 + 0.040361 I
B_0^4	0.003254	-0.139467
B_1^4	-0.003765 + 0.008244 I	0.078714 - 0.004082 I
B_2^4	-0.00628 + 0.014555 I	-0.002272 - 0.031871 I
B_3^4	-0.003845 - 0.010651 I	0.018165 + 0.026825 I
B_4^4	-0.022084 - 0.01565 I	0.071464 + 0.05164 I

Таблица 4.6

Вклад в ПКП B_q^k одноцентровых и двухцентровых компенсаторов
(4.34) ближайшего окружения иона Mn^{3+} (а. е.)

Индекс суммирования θ пробегает соответствующие значения

θ	ξ_a	θ_b
B_0^2	-0.074639	0.019961
B_1^2	0.013148 + 0.061597 I	-0.003145 - 0.015726 I
B_2^2	-0.077686 + 0.206213 I	0.021159 - 0.058163 I
B_0^4	-0.535427	0.202934
B_1^4	0.30045 - 0.008073 I	-0.114713 + 0.006598 I
B_2^4	-0.013271 - 0.107457 I	0.002869 + 0.047685 I
B_3^4	0.07404 + 0.097688 I	-0.02625 - 0.039592 I
B_4^4	0.27825 + 0.202263 I	-0.104096 - 0.075166 I

Таблица 4.7

Суммарный вклад в ПКП B_q^k кулоновского взаимодействия в
кластере MnO_6 ($\times 10^2$, а. е.)

B_0^2	B_1^2	B_2^2	B_0^4
-0.193199	0.019811 + 0.247662 I	-0.303225 + 0.779546 I	1.33775
B_1^4	B_2^4	B_3^4	B_4^4
-0.698578 + 0.926389 I	-0.647563 + 1.71964 I	-0.375916 - 1.2156 I	-2.09328 - 1.66686 I

4.5. Основное состояние иона Mn^{3+} в кристалле $LaMnO_3$

Интегралы перекрытия волновых функций электронов иона Mn^{3+} с электронами ионов O^{2-} в кристалле $LaMnO_3$ рассчитаны в главе 4 и имеют порядки величин равные 0.05. Ион Mn^{3+} имеет электронную конфигурацию $3d^4$. Основным термом по правилу Гунда является 5D . Экспериментально известно, что в кристалле $LaMnO_3$ спин иона Mn^{3+} $S=2$ [5]. Правило Гунда выполняется, и, следовательно, реализуется случай промежуточного кристаллического поля. Следовательно, в качестве нулевого приближения теории возмущений можно использовать термы включенных в рассмотрение конфигураций.

Введём в кристалле LaMnO_3 локальную систему координат с центром на ионе Mn №4 из таблицы 2.2. Временно обозначим локальную систему координат $S = Oxyz$, а систему координат, как в статье [4] – $S' = O'x'y'z'$. Направление осей системы S однозначно определяется следующими критериями:

- Ион O №2 из таблицы 2.3. лежит на оси Oz
- Ион O №5 из таблицы 2.3. в плоскости Oyz
- Угол между осью Ox и направлением на ион O^{2-} №1 острый
- Система координат левая

Орты системы координат S в координатах S' приведены в таблице 4.8. Из курса линейной алгебры известно, что матрица поворота $S \rightarrow S'$ совпадает с той же таблицей и параметризуется углами Эйлера согласно следующей формуле [15]:

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\sin \alpha \cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma & \cos \alpha \cos \gamma - \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (4.36)$$

Сопоставляя формулу (4.36) и таблицу 4.8 можно найти углы Эйлера:

$$\alpha = 98.6158^\circ, \beta = 97.7883^\circ, \gamma = 234.669^\circ \quad (4.37)$$

Таблица 4.8

Скалярное произведение ортов локальной системы координат S и системы координат S' $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j$

$j \setminus i$	x	y	z
x'	0.794873	0.1997	0.572971
y'	0.588342	-0.0226724	-0.808295
z'	-0.148426	0.979595	-0.135514

Сложив все вклады от взаимодействий, вычисление которых описано в данной главе, получим значения параметров кристаллического поля B_q^k (2.9) в системе координат S' для иона Mn^{3+} . Результат приведён в таблице 4.9.

Таблица 4.9

Значения параметров кристаллического поля B_q^k иона Mn^{3+} в кристалле $LaMnO_3$ в системе координат S' (а. е.)

B_0^2	B_1^2	B_2^2	B_0^4
0.009292	-0.003029 - 0.001503i	0.007291 - 0.021068 i	0.068900
B_1^4	B_2^4	B_3^4	B_4^4
-0.036751 + 0.008900i	-0.004520 + 0.025678i	-0.011748 - 0.022142i	-0.050136 - 0.037282i

В произвольном случае гамильтониан может быть представлен в виде разложения по НТО, которое аналогично разложению (2.8):

$$H = \sum_{k,p} \bar{B}_p^k U_p^k \quad (4.38)$$

Здесь U_p^k - неприводимый тензорный оператор. При этом коэффициенты разложений (2.8) и (4.38) связаны соотношением

$$\bar{B}_p^k = (l \| C^k \| l) B_p^k, \quad (4.39)$$

где приведённый матричный элемент $(l \| C^k \| l)$ определяется формулой (2.10).

При повороте $S \rightarrow S'$ неприводимые тензорные операторы преобразуются следующим образом [15]:

$$U_{p'}^k = \sum_p U_p^k D_{pp'}^k(\alpha, \beta, \gamma), \quad (4.40)$$

где $U_p^k, U_{p'}^k$ - неприводимые тензорные операторы в системах S, S' соответственно, α, β, γ - углы Эйлера, задающие поворот, $D_{pp'}^k(\alpha, \beta, \gamma)$ - D -функции Вигнера.

Следовательно, чтобы форма разложения (4.38) сохранялась, при таком же повороте параметры кристаллического поля должны преобразовываться согласно следующей формуле:

$$\bar{B}_p^k = \sum_{p'} D_{pp'}^k(\alpha, \beta, \gamma) \bar{B}_{p'}^k, \quad (4.41)$$

где $\bar{B}_p^k, \bar{B}'_p^k$ - параметры кристаллического поля в системах S, S' соответственно. Очевидно, что коэффициенты B_p^k преобразуются по такому-же закону.

Выражения для вычисления D -функций Вигнера взяты согласно книге [15] и приведены в разделе А.6 приложения А. С учётом значений углов Эйлера (4.37) были получены значения параметров кристаллического поля в локальной системе координат S . Они приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10

Значения параметров кристаллического поля B_q^k иона Mn^{3+} в кристалле

$LaMnO_3$ в локальной системе координат S (а. е.)

B_0^2	B_1^2	B_2^2	B_0^4
-0.032172	0.000061 - 0.001681 i	0.004659 - 0.003093 i	0.074776
B_1^4	B_2^4	B_3^4	B_4^4
0.002477 + 0.000814 i	-0.026138 - 0.002095 i	-0.000648 + 0.000321 i	0.074327 - 0.000168 i

В кристалле $LaMnO_3$ ближайшее окружение иона Mn^{3+} образует вытянутый вдоль оси z , слабо искажённый в перпендикулярной плоскости октаэдр. Если пренебречь искажением, то оси системы координат S совпадают с осями четвёртого порядка октаэдра. Тогда в этой системе координат гамильтониан, действующий в пространстве терма 5D , запишем следующим образом [17]:

$$H_{cr} = \bar{B}^4 \left(U_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} [U_4^4 + U_{-4}^4] \right) + \bar{B}_0^2 U_0^2 + \Delta \bar{B}_0^4 U_0^4 \quad (4.42)$$

Здесь U_p^k - неприводимые тензорные операторы. Слагаемые в скобках соответствуют полю идеального октаэдра, два следующих слагаемых – тетрагональному искажению октаэдра.

Построим матрицу гамильтониана (4.42) в базисе состояний терма 5D . Матричные элементы вычисляются по теореме Вигнера-Экарта (3.15).

Приведённые матричные элементы даны в таблице 3.1. Тогда получим следующие отличные от нуля матричные элементы:

$$\begin{aligned}\langle 2, \pm 2 | H_{cr} | 2, \pm 2 \rangle &= \frac{-1}{3\sqrt{70}} (\bar{B}^4 + \Delta \bar{B}_0^4) - \frac{2}{\sqrt{70}} \bar{B}_0^2, \\ \langle 2, \pm 1 | H_{cr} | 2, \pm 1 \rangle &= \frac{4}{3\sqrt{70}} (\bar{B}^4 + \Delta \bar{B}_0^4) + \frac{1}{\sqrt{70}} \bar{B}_0^2, \\ \langle 2, 0 | H_{cr} | 2, 0 \rangle &= \frac{-2}{\sqrt{70}} (\bar{B}^4 + \Delta \bar{B}_0^4) + \frac{2}{\sqrt{70}} \bar{B}_0^2, \\ \langle 2, \pm 2 | H_{cr} | 2, \mp 2 \rangle &= \frac{-5}{3\sqrt{70}} \bar{B}^4\end{aligned}\quad (4.43)$$

Здесь для краткости обозначено $|2, M\rangle \equiv |3d^4, S=2, L=2, M_L=M\rangle$.

Диагонализуя гамильтониан, получим следующий набор основных состояний: $|2^s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|2, 2\rangle + |2, -2\rangle]$, $|2, 0\rangle$, $|2^a\rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} [|2, 2\rangle - |2, -2\rangle]$, $|2, \pm 1\rangle$.

Состояния $|2^s\rangle$ и $|2, 0\rangle$ образуют дублет Γ_3 , а $|2^a\rangle$ и $|2, \pm 1\rangle$ - триплет Γ_5 , которые расщепляются при учёте искажения октаэдра. Энергии расщепления между дублетом и триплетом Δ_{CF} , расщепления дублета Δ_{Γ_3} и триплета Δ_{Γ_5} можно вычислить по следующим формулам:

$$\begin{aligned}\Delta_{CF} &= \frac{10}{3\sqrt{70}} \bar{B}^4, \\ \Delta_{\Gamma_3} &= \frac{4}{\sqrt{70}} \bar{B}_0^2 - \frac{5}{3\sqrt{70}} \Delta \bar{B}_0^4, \\ \Delta_{\Gamma_5} &= \frac{3}{\sqrt{70}} \bar{B}_0^2 + \frac{5}{3\sqrt{70}} \Delta \bar{B}_0^4.\end{aligned}\quad (4.44)$$

С учётом формул (4.38), (4.39) и значений таблицы 4.10 получим следующие значения для параметров гамильтониана (4.42):

$$\bar{B}^4 = 0.148654 \text{ а. е.}, \quad \bar{B}_0^2 = 0.0384531 \text{ а. е.}, \quad \Delta \bar{B}_0^4 = -0.0592796 \text{ а. е.}$$

Тогда по формулам (4.44) можно оценить значения расщеплений. Вычисленные и экспериментальные значения расщеплений приведены в

таблице 4.11. Экспериментальные значения Δ_{Γ_3} и Δ_{CF} взяты из работ [18] и [19] соответственно. Видно, что согласие теоретических значений с экспериментальными достаточно хорошее.

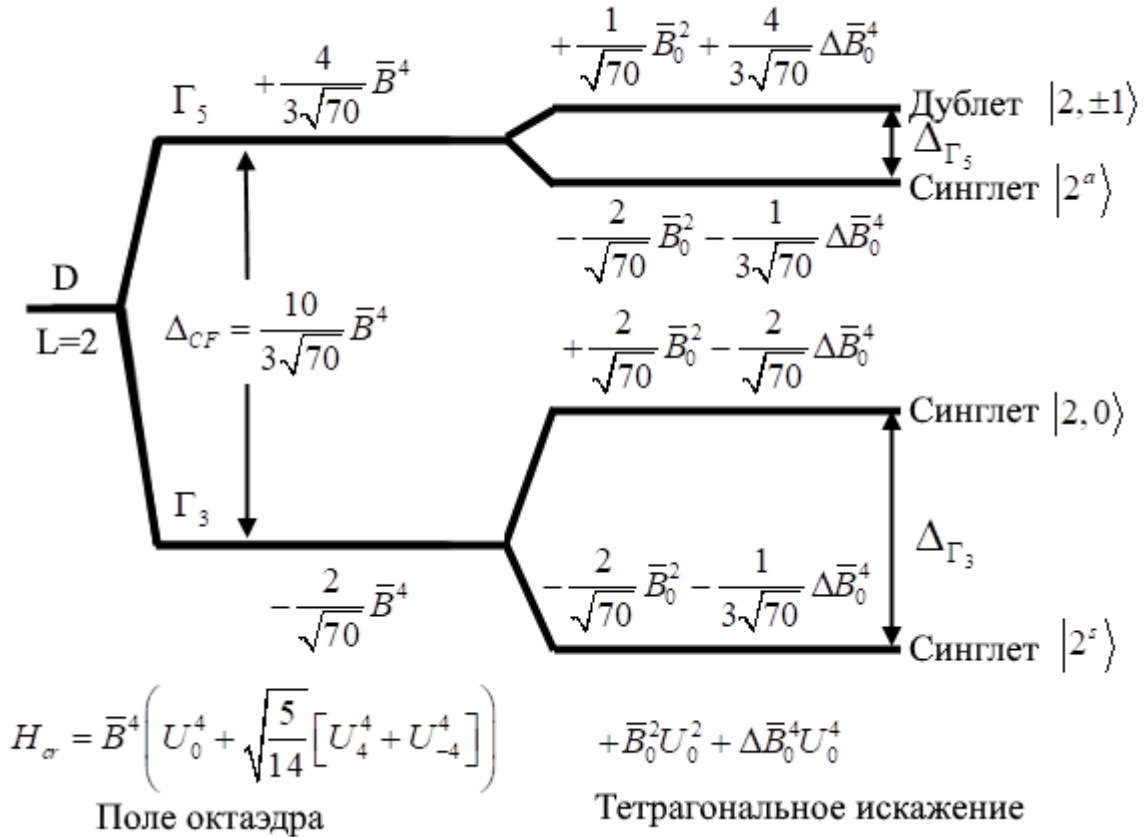


Рис. 4.1 - Расщепление D-терма в октаэдрическом поле и тетрагональных полях второго и четвертого порядков

Таблица 4.11

Сравнение экспериментальных значений расщеплений с рассчитанными из первых принципов, эВ

Расщеплением триплета в экспериментах пренебрегается.

	Δ_{CF}	Δ_{Γ_3}	Δ_{Γ_5}
Расчёт	1.61	0.82	0.05
Эксперимент	1.5	1	-

На рисунке 4.1 показана картина расщепления 5D терма конфигурации d^4 иона Mn^{3+} . Так как знак величины \bar{B}^4 положительный, основным уровнем в октаэдрическом поле является дублет Γ_3 , который расщепляется за счёт

тетрагональных полей. Принципиально, что гамильтониан (4.38) содержит малые слагаемые, которые не учтены в гамильтониане (4.42). Учёт этих слагаемых приведёт к перемешиванию состояний дублета. Таким образом, основным состоянием иона Mn^{3+} является орбитальный синглет, который в системе координат S можно записать следующим образом:

$$|\Psi\rangle = c_1|D,0\rangle + c_2 \frac{1}{\sqrt{2}}(|D,2\rangle + |D,-2\rangle) \quad (4.45)$$

Здесь $|D, M_L\rangle = |L=2, M_L\rangle$ - орбитальная часть состояний терма, c_1, c_2 - параметры. Параметры кристаллического поля B_q^k в данной работе вычислялись не достаточно точно. Например, никак не учитывались эффекты ковалентности. Поэтому параметры c_1, c_2 надёжнее определить из эксперимента. На основании соотношения значений таблицы 4.10 и рисунка 4.1 можно лишь утверждать, что, скорее всего, $|c_2| > |c_1|$.

Определим теперь, как основное состояние (4.45) записывается в системе координат S' . При повороте $S \rightarrow S'$ волновые функции системы преобразуются согласно следующим формулам [15]:

$$\Psi_{LM} = \sum_{M'} D_{MM'}^L(\alpha, \beta, \gamma) \Psi'_{LM'}, \quad (4.46)$$

где $\Psi_{LM}, \Psi'_{LM'}$ - волновые функции в системах S, S' соответственно, α, β, γ - углы Эйлера, задающие поворот, $D_{MM'}^L(\alpha, \beta, \gamma)$ - D -функции Вигнера.

С использованием формул (4.45), (4.46) и значений углов Эйлера (4.37) волновая функция основного состояния иона Mn^{3+} (№4 из таблицы 2.2) в кристалле $LaMnO_3$ в системе координат S' была записана следующим образом:

$$|\Psi'\rangle = \sum_M (c_1 a_M + c_2 b_M) |L, M\rangle, \quad (4.47)$$

где коэффициенты a_M, b_M даны в таблице 4.12.

Таблица 4.12

Коэффициенты разложения волновой функции основного состояния
иона Mn^{3+} в кристалле $LaMnO_3$

M	-2	-1	0	1	2
a_M	-0.199048 - 0.567215 i	- 0.0950959 + 0.134152 i	- 0.472454	0.0950959+ 0.134152 i	- 0.199048+ 0.567215 i
b_M	0.0870843+ 0.333885 i	- 0.221753 - 0.0460436 i	-0.811964	0.221753- 0.0460436 i	0.0870843 - 0.333885 i

Далее все вычисления будут производиться в системе координат S' , и все штрихи в обозначениях будут опускаться.

Глава 5. Вклад ковалентного механизма в процесс ЛСТВ

Лигандное сверхтонкое взаимодействие ядер O^{17} в кристалле $LaMnO_3$ было исследовано в работе [3] методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В предыдущих главах данной работы были сделаны все подготовительные вычисления, необходимые для оценки ковалентного вклада в процесс лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) в данном эксперименте. Оператор ковалентного вклада в ЛСТВ был представлен в виде

$$V_1 = \tilde{V}_1 \frac{(\mathbf{SI})}{2S}, \quad (5.1)$$

где \tilde{V}_1 действует только в орбитальном пространстве.

Оценим параметры ковалентности (3.9) пар ионов $Mn^{3+}-O^{2-}$ кристалла $LaMnO_3$. Энергия перехода электрона с 2s-оболочки иона O^{2-} в 3d-оболочку иона Mn^{3+} $\Delta_{2s,3d} = 1.3$ а. е. была оценена в работе [4]. С использованием значений матричных элементов приложения Б и формулы (3.32), (3.34), (3.35) были получены одночастичные и двухчастичные параметры ковалентности (3.9). Их значения приведены в таблицах 5.1 – 5.3.

Таблица 5.1

Одночастичные параметры ковалентности $\tilde{\gamma}_{\xi,2s}$

пар ионов $Mn^{3+}-O^{2-}$ кристалла $LaMnO_3$

ион $O^{2-} \setminus \xi$	$ d,0\rangle$	$ d,1\rangle$	$ d,2\rangle$
O1	- 0.016472	0.005641 - 0.005919 I	0.008685 - 0.02593 I
O2	- 0.009717	0.001817 + 0.001699 I	- 0.00317 + 0.009653 I
O5	0.035216	- 0.008546 - 0.003277 I	0.002474 - 0.00371 I

Таблица 5.2

Двухчастичные параметры ковалентности $\gamma_{\xi\eta\zeta\eta}^{(2)}$ пар ионов $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}$ кристалла LaMnO_3 ($\times 10^2$)

O1			
$\xi \setminus \eta$	$ d,0\rangle$	$ d,1\rangle$	$ d,2\rangle$
$ d,0\rangle$	-0.97058	-0.818021	-0.545187
$ d,1\rangle$	0.239558 - 0.122502 I	0.23959 - 0.122658 I	0.226841 - 0.114437 I
$ d,2\rangle$	0.206682 - 0.682279 I	0.206883 - 0.682734 I	0.223302 - 0.7363 I
O2			
$ d,0\rangle$	-0.525172	-0.441195	-0.296241
$ d,1\rangle$	0.085902 + 0.142149 I	0.086092 + 0.142369 I	0.081141 + 0.134896 I
$ d,2\rangle$	-0.187675 + 0.515152 I	-0.187555 + 0.51492 I	-0.202069 + 0.555112 I
O5			
$ d,0\rangle$	1.0845	1.05848	1.23553
$ d,1\rangle$	-0.313613 - 0.011247 I	-0.318552 - 0.012434 I	-0.309302 - 0.012256 I
$ d,2\rangle$	-0.016813 + 0.138295 I	-0.016599 + 0.136823 I	-0.015056 + 0.144131 I

Таблица 5.3

Двухчастичные параметры ковалентности $\gamma_{\eta\xi\zeta\eta}^{(2)}$ пар ионов $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}$ кристалла LaMnO_3 ($\times 10^2$)

O1					
$\xi \setminus \eta$	$ d,-2\rangle$	$ d,-1\rangle$	$ d,0\rangle$	$ d,1\rangle$	$ d,2\rangle$
$ d,0\rangle$	0.123045 - 0.000039 I	-0.106405 - 0.000015 I	-0.97058	-0.106405 + 0.000015 I	0.123045 + 0.000039 I
$ d,1\rangle$	0.006028 - 0.003464 I	0.022798 - 0.013525 I	0.010002 - 0.00611 I	0.23959 - 0.122658 I	0.015064 - 0.008584 I
$ d,2\rangle$	0.013497 - 0.043637 I	0.007319 - 0.023656 I	0.013039 - 0.04227 I	0.017838 - 0.057453 I	0.223302 - 0.7363 I
O2					
$ d,0\rangle$	0.060895 + 0.000019 I	-0.057389 - 0.000003 I	-0.525172	-0.057389 + 0.000003 I	0.060895 - 0.000019 I
$ d,1\rangle$	0.002393 + 0.003761 I	0.008833 + 0.013778 I	0.003784 + 0.005832 I	0.086092 + 0.142369 I	0.005874 + 0.009302 I
$ d,2\rangle$	-0.011463 + 0.03193 I	-0.006041 + 0.016849 I	-0.01103 + 0.030653 I	-0.01488 + 0.041404 I	-0.202069 + 0.555112 I

(продолжение таблицы 5.3)

O5					
$ d,0\rangle$	0.212037 + 0.000014 I	-0.024414 + 0.000048 I	1.0845	-0.024414 - 0.000048 I	0.212037 - 0.000014 I
$ d,1\rangle$	-0.010952 - 0.001136 I	-0.033435 - 0.003077 I	-0.008762 - 0.000536 I	-0.318552 - 0.012434 I	-0.025652 - 0.002693 I
$ d,2\rangle$	0.000517 + 0.005496 I	-0.00022 + 0.002558 I	0.000595 + 0.005761 I	-0.000934 + 0.006452 I	-0.015056 + 0.144131 I

С учётом значений параметров ковалентности, матричных элементов матриц $\ln(I + S)^{-1}$, приведённой в приложении Б, формул (3.11), (3.12) и формул из раздела А.7 приложения А были получены значения матричных элементов оператора \tilde{V}_1 ковалентного вклада в процесс ЛСТВ ионов O^{2-} на состояниях терма 5D конфигурации $3d^4$ иона Mn^{3+} . Они приведены в таблице 5.4. Константа сверхтонкого взаимодействия $a_{2s} = 3.46 \times 10^3$ МГц взята как в работе [4].

Таблица 5.4

Матричные элементы оператора V_1 ионов O^{2-} на состояниях терма 5D конфигурации $3d^4$ иона Mn^{3+} №4 из таблицы 1.2 (МГц)

$$|3d^4, {}^5D, M_L\rangle \equiv |M_L\rangle$$

	\tilde{V}_1	$ -2\rangle$	$ -1\rangle$	$ 0\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$
O1	$\langle 0 $	1.63911 - 5.09504 I	-1.47341 + 1.13017 I	15.4643	1.47341 + 1.13017 I	1.63911 + 5.09504 I
	$\langle 1 $	0.802314 + 2.23417 I	0.194121 - 0.730152 I	1.47341 - 1.13017 I	19.3787	-1.9399 - 1.33614 I
	$\langle 2 $	6.05889 + 4.35041 I	-0.802314 - 2.23417 I	1.63911 - 5.09504 I	-1.9399 + 1.33614 I	13.0426
O2	$\langle 0 $	-0.53842 + 1.54084 I	-0.284795 - 0.379294 I	4.38081	0.284795 - 0.379294 I	-0.53842 - 1.54084 I
	$\langle 1 $	0.550153 - 0.174269 I	-0.0436131 + 0.148865 I	0.284795 + 0.379294 I	5.7191	-0.319098 + 0.475416 I
	$\langle 2 $	1.68374 + 1.34103 I	-0.550153 + 0.174269 I	-0.53842 + 1.54084 I	-0.319098 - 0.475416 I	3.80053
O5	$\langle 0 $	-0.465425 + 0.0244309 I	-3.67469 - 0.789344 I	2.03773	3.67469 - 0.789344 I	-0.465425 - 0.0244309 I
	$\langle 1 $	0.122836 + 0.0224191 I	0.919752 + 0.413992 I	3.67469 + 0.789344 I	15.4419	0.113717 + 0.0313127 I
	$\langle 2 $	-0.00795487 + 0.00716728 I	-0.122836 - 0.0224191 I	-0.465425 + 0.0244309 I	0.113717 - 0.0313127 I	15.6529

Основное состояние было записано в предыдущей главе формулой (4.47). Матричный элемент на основном состоянии выражается через матричные элементы состояний терма:

$$\langle \Psi_{осн} | V_1 | \Psi_{осн} \rangle = \sum_{M, M'} (c_1 a_M + c_2 b_M)^* (c_1 a_{M'} + c_2 b_{M'}) \langle M | V_1 | M' \rangle \quad (5.2)$$

где для краткости $|3d^4, {}^5D, M_L\rangle \equiv |M_L\rangle$.

Введём обозначения

$$\begin{aligned} A_{11} &= \frac{1}{4S} \sum_{M, M'} a_M^* a_{M'} \langle M | \tilde{V}_1 | M' \rangle, \\ A_{22} &= \frac{1}{4S} \sum_{M, M'} b_M^* b_{M'} \langle M | \tilde{V}_1 | M' \rangle, \\ A_{12} &= \frac{1}{4S} \sum_{M, M'} (a_M^* b_{M'} + b_M^* a_{M'}) \langle M | \tilde{V}_1 | M' \rangle \end{aligned} \quad (5.3)$$

Тогда матричный элемент на основном состоянии переписывается следующим образом:

$$\langle \Psi_{осн} | V_1 | \Psi_{осн} \rangle = 2(A_{11}c_1^2 + A_{12}c_1c_2 + A_{22}c_2^2)(SI) \quad (5.4)$$

Используя значения матричных элементов из таблицы 5.4 и коэффициенты основного состояния a_M, b_M из таблицы 4.12 рассчитаем константы $A_{11}(O_i, Mn_j)$, $A_{12}(O_i, Mn_j)$, $A_{22}(O_i, Mn_j)$, где i, j – номера ионов по таблицам 1.2, 1.3:

Таблица 5.5

Константы сверхтонкого взаимодействия $A_{mn}(O_i, Mn_j)$ (МГц)

i, j	$A_{11}(O_i, Mn_j)$	$A_{12}(O_i, Mn_j)$	$A_{22}(O_i, Mn_j)$
1, 4	1.82612	2.13952	0.616118
2, 4	0.00172927	-0.0177154	0.713881
5, 4	1.43861	-1.72966	0.529401

По расположению в кристалле $LaMnO_3$ имеются 2 типа ионов O^{2-} . В качестве представителя первого типа возьмём ион 5 из таблицы 1.3. В качестве представителя второго типа – ион 2 из той же таблицы. С учётом взаимного расположения ионов для изотропных составляющих тензоров ЛСТВ соответствующих ионов можно записать

$$A(O_1) = A(O_5, Mn_3) + A(O_5, Mn_4) \quad (5.5)$$

$$A(O_2) = A(O_2, Mn_1) + A(O_2, Mn_4)$$

Здесь $A(O_i, Mn_j)$ вычисляется по формуле (5.4), если оператор V_1 определён для соответствующей пары ионов.

Из соображений симметрии те же константы можно переписать через величины, выражающиеся через значения таблицы 5.5:

$$A(O_1) = 2A(O_5, Mn_4) \quad (5.6)$$

$$A(O_2) = A(O_1, Mn_4) + A(O_2, Mn_4)$$

В случае взаимодействующих спинов для сдвигов ЯМР справедлив закон Кюри-Вейса [4]:

$$A_s(O_i, T) = \frac{g\beta H A(O_i) S(S+1)}{3k(T - \theta_i)}, \quad (5.7)$$

где $g = 2$ - g-фактор, β - магнетон Бора $S=2$ – спин иона Mn^{3+} , k – постоянная Больцмана, T – температура, θ_i - температура Вейса для i -го типа иона O^{2-} . Температуры Вейса $\theta_1 = -15K$, $\theta_2 = 23K$ были определены экспериментально в работе [3].

С учётом формул (5.4), (5.6) и (5.7) были рассчитаны значения сдвигов A_s при комнатной температуре $T=305$ К. Параметры $c_1 = 0.925893$, $c_2 = 0.377786$ подобраны из наилучшего согласия с экспериментом. Экспериментальные значения были взяты из работы [3]. В таблице 5.6 приведено сравнение рассчитанных значений с экспериментальными.

Таблица 5.6

Значения сдвигов A_s на ионах O_1, O_2 в кристалле $LaMnO_3$

	Расчёт	Эксперимент
$A_s(O_1, T)$	0.34 МГц	1 МГц
$A_s(O_2, T)$	0.63 МГц	2.4 МГц

Из таблицы 5.6 видно, что отличия рассчитанных и экспериментальных значений довольно большие. Но при этом согласие лучше, чем по порядку

величины. Заметим, что оператор ковалентного вклада в процесс ЛСТВ в данной работе был получен с точностью до второго порядка малости теории возмущений. Другой возможной причиной отличия теоретических значений от экспериментальных является наличие других механизмов ЛСТВ, кроме ковалентного.

Заключение

В данной работе была проведена оценка вклада ковалентного механизма в процесс сверхтонкого взаимодействия ионов Mn^{3+} с ядрами ионов O^{2-} в кристалле $LaMnO_3$. Получены следующие результаты:

1. Гамильтониан иона Mn^{3+} в кристалле $LaMnO_3$ записан в представлении вторичного квантования с неортогональным базисом.
2. Были вычислены все необходимые матричные элементы и из первых принципов сделаны оценки параметров кристаллического поля (ПКП) иона Mn^{3+} .
3. Получена картина расщепления D-терма иона Mn^{3+} , хорошо согласующаяся с экспериментальными данными.
4. Основное состояние иона Mn^{3+} записано в параметрическом виде.
5. С точностью до второго порядка малости теории возмущений получено выражение для оператора ковалентного вклада в процесс ЛСТВ.
6. Получены выражения для вычисления параметров ковалентности.
7. По полученным формулам проведены вычисления, из наилучшего согласия с экспериментом ЯМР подобраны параметры основного состояния.

Необходимо заметить, что в данной работе подгоночные параметры присутствовали только в основном состоянии. Все вычисления данной работы производились из первых принципов.

Отличия рассчитанных и экспериментальных значений довольно большие: 60 – 75%. Но при этом согласие лучше, чем по порядку величины. Одной из возможных причин такого результата может быть то, что оператор ковалентного вклада в процесс ЛСТВ был получен с точностью до второго порядка малости теории возмущений. Учёт слагаемых третьего порядка малости может привести к заметным изменениям.

Наиболее вероятная причина отличий – наличие других механизмов ЛСТВ кроме ковалентного. Для объяснения экспериментальных данных ЯМР

необходимо понять, какие это могут быть механизмы и сделать оценки их вкладов. Не исключено, что параметры основного состояния при этом сильно изменятся.

Список литературы

1. Нагаев, Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением/ Э. Л. Нагаев//Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166. – №8. – С. 833 – 858.
2. 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. //Physical Review B. – 2009. – V. 80. – issue 17. – P. 174110.
3. Trokiner, A. Melting of the orbital order in LaMnO_3 probed by NMR/ A. Trokiner, and S. Verkhovskii, and A. Gerashenko et al. //Physical Review B. – 2013. – V. 87. – issue 12. – P. 125142.
4. Anikeenok, O. A. Transferred hyperfine interactions for O^{17} : LaMnO_3 / O. A. Anikeenok// Magn. Reson. Solids – 2014. – V. 16. – issue 1. – P. 14101.
5. Moussa, F. Spin waves in the antiferromagnet perovskite LaMnO_3 : A neutron-scattering study/ F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal et al. // Phys. Rev. B – 1996. – V. 54. – issue 21. – P. 15149 – 15155.
6. Аникеенок, О. А. Вычисление из первых принципов сверхтонких полей на лигандах во фторидах/ О. А. Аникеенок// Физика твёрдого тела – 2003. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 812.
7. Бир, Г. Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках/ Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. – Москва: Наука. – 1972. – 584 с.
8. Тябликов, С. В. Методы квантовой теории магнетизма/ С. В. Тябликов. – Москва: Наука. – 1975. – 527 с.
9. 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. – issue 6. – P. R3189 – R3192.
10. Clementi, E. Atomic Negative Ions/ E. Clementi, A. D. McLean// Phys. Rev. – 1964. – V. 133. – issue 2A. – P. A419 – A423.

11. Clementi, E. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \geq 54$ / E. Clementi, C. Roetti// Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1974. – V. 14. – P. 177 – 478.

12. Аникеенок, О. А. Теория электронно-ядерных взаимодействий парамагнитных ионов с лигандами при отсутствии σ - или π - связей/ О. А. Аникеенок, М. В. Еремин// Физика твёрдого тела. – 1981. – Т. 23. – Вып. 3. – С. 706 – 713.

13. Hubbard, J. Weak covalency in transition metal salts/ J. Hubbard, D. E. Rimmer, F. R. A. Hopgood// Proceedings of the Physical Society. – 1966. – V. 88. – P. 13.

14. Джадд, Б. Вторичное квантование и атомная спектроскопия/ Б. Джадд. – Москва: Мир. – 1970. – 136 с.

15. Варшалович, Д. А. Квантовая теория углового момента/ Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. – Ленинград: Наука. – 1975. – 441 с.

16. Anikeenok, O.A. Approach to calculation of long-range Coulomb interaction matrix elements in ion crystals/ O.A. Anikeenok// Magnetic resonance in solids. – 2011. – V. 13. – No. 2. – P. 27 – 35.

17. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов/ А. Абрагам, Б. Блини. – Москва: Мир. – 1973. Т. 1. – 349 с.

18. Quijada, M. Optical conductivity of manganites: Crossover from Jahn-Teller small polaron to coherent transport in the ferromagnetic state/ M. Quijada, J. Cerne, J. R. Simpson et al.// Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58. – issue 24. – P. 16093 – 16102.

19. Park, J. H. Electronic Aspects of the Ferromagnetic Transition in Manganese Perovskites/ J. H. Park, C. T. Chen, S.W. Cheong et al.// Physical Review Letters. – 1996. – V. 76. – issue 22. – P. 4215-4218.

Приложение А. Выражения для вычисления матричных элементов

А.1. Выражения для вычисления интегралов 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 , $p = (\alpha_i + \beta_j)^{-1}$, $\alpha_i \beta_j p = q$, $E = \exp(-q\mathbf{R}^2)$,
 $R_x \pm iR_y = R_{\pm}$, $R_x^2 + R_y^2 = R_{\perp}^2$

$$\begin{aligned} \langle s|s\rangle &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum a_i b_j p^{\frac{3}{2}} E, & \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, & \langle p\pm 1|p\pm 1\rangle &= \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \sum a_i b_j p^{\frac{5}{2}} [1 - qR_{\perp}] 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, & \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 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, \\ \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}) E, \\ \langle d\pm 2|p\pm 1\rangle &= \mp \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} \sum 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} \sum a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j [2 - qR_{\perp}] R_z E, \\ \langle d0|p\pm 1\rangle &= \mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{15\pi}{2}} \sum a_i b_j p^{\frac{7}{2}} [1 + q(2R_z^2 - R_{\perp})] R_{\pm} E, \\ \langle d\mp 1|p\pm 1\rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{8} \sum a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j q R_{\pm}^2 R_z E, & \langle d\mp 2|p\pm 1\rangle &= \pm \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} \sum a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j q R_{\pm}^3 E, \\ \langle d\pm 2|p0\rangle &= -\frac{3}{8} \sqrt{\frac{5\pi}{2}} \sum a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j q R_{\mp}^2 R_z E, & \langle d\pm 1|p0\rangle &= \mp \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5\pi}{2}} \sum a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j (1 - 2qR_z^2) R_{\mp} E \\ \langle d0|p0\rangle &= \frac{\sqrt{5\pi}}{8} \sum a_i b_j p^{\frac{7}{2}} \beta_j [2 - q(2R_z^2 - R_{\perp})] R_z E \end{aligned}$$

А.2. Выражения для вычисления одноцентровых матричных элементов ДКВ

$$\begin{aligned} \langle d\pm 2|H_{LR}|d\pm 2\rangle &= \frac{15}{16} (F(400) + 2F(220) + F(040)) + Q \\ \langle d\pm 2|H_{LR}|d\mp 2\rangle &= \frac{15}{16} (F(400) + F(040) - 6F(220) \mp 4iF(310) \pm 4iF(130)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle d \pm 2 | H_{LR} | d \pm 1 \rangle &= \frac{15}{8} (\mp F(301) \mp F(121) + iF(211) + iF(031)) \\
\langle d \pm 2 | H_{LR} | d \mp 1 \rangle &= \frac{15}{8} (\pm F(301) \mp 3F(121) - 3iF(211) + iF(031)) \\
\langle d \pm 2 | H_{LR} | d0 \rangle &= \frac{5\sqrt{6}}{16} (-F(400) + F(040) + 2F(202) - 2F(022) \mp \\
&\mp 4iF(112) \pm 2iF(310) \pm 2iF(130)) \\
\langle d \pm 1 | H_{LR} | d \pm 1 \rangle &= \frac{15}{4} (F(202) + F(022)) + Q \\
\langle d \pm 1 | H_{LR} | d \mp 1 \rangle &= \frac{15}{4} (-F(202) + F(022) \pm 2iF(112)) \\
\langle d \pm 1 | H_{LR} | d0 \rangle &= \frac{5\sqrt{6}}{8} (\pm F(301) \pm F(121) \mp 2F(103) - iF(031) - iF(211) + 2iF(013)) \\
\langle d0 | H_{LR} | d0 \rangle &= \frac{5}{8} (F(400) + F(040) + 4F(004) + 2F(220) - 4F(202) - 4F(022)) + Q \\
\langle d \pm 1 | H_{LR} | d \pm 2 \rangle &= -\langle d \mp 2 | H_{LR} | d \mp 1 \rangle, \quad \langle d \pm 1 | H_{LR} | d \mp 2 \rangle = -\langle d \pm 2 | H_{LR} | d \mp 1 \rangle \\
\langle d0 | H_{LR} | d \pm 2 \rangle &= \langle d \mp 2 | H_{LR} | d0 \rangle, \quad \langle d0 | H_{LR} | d \pm 1 \rangle = -\langle d \mp 1 | H_{LR} | d0 \rangle
\end{aligned}$$

А.3. Выражения для вычисления двухцентровых матричных элементов ДКВ

Бра состояние центрировано на начало координат, кет центрировано на $\mathbf{r}_0 = \{x_0, y_0, z_0\}$.

$$\begin{aligned}
\langle s | H_{LR} | d \pm 2 \rangle &= \frac{\sqrt{30}}{8} \{F(2,0,0) - F(0,2,0) \pm 2iF(1,1,0)\} \\
\langle s | H_{LR} | d \pm 1 \rangle &= \frac{\sqrt{30}}{4} \{\mp F(1,0,1) - iF(0,1,1)\} \\
\langle s | H_{LR} | d0 \rangle &= \frac{\sqrt{5}}{4} \{2F(0,0,2) - F(0,2,0) - F(2,0,0)\} \\
\langle p \pm 1 | H_{LR} | d \pm 2 \rangle &= \mp \frac{3\sqrt{5}}{8} \{F(1,2,0) + F(3,0,0) \pm iF(0,3,0) \pm iF(2,1,0) + \\
&+ (x_0 \mp iy_0)(F(0,2,0) - F(2,0,0) \mp 2iF(1,1,0))\} \\
\langle p \pm 1 | H_{LR} | d \pm 1 \rangle &= \frac{3\sqrt{5}}{4} \{F(0,2,1) + F(2,0,1) - (x_0 \mp iy_0)(F(1,0,1) \pm iF(0,1,1))\} \\
\langle p \pm 1 | H_{LR} | d0 \rangle &= \mp \frac{\sqrt{30}}{8} \{2F(1,0,2) - F(1,2,0) - F(3,0,0) \mp 2iF(0,1,2) \pm \\
&\pm iF(2,1,0) \pm iF(0,3,0) + (x_0 \mp iy_0)(F(0,2,0) - 2F(0,0,2) + F(2,0,0))\} \\
\langle p \mp 1 | H_{LR} | d \pm 1 \rangle &= \frac{3\sqrt{5}}{4} \{F(0,2,1) - F(2,0,1) \mp 2iF(1,1,1) + (x_0 \pm iy_0)(F(1,0,1) \pm iF(0,1,1))\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle p \mp 1 | H_{LR} | d \pm 2 \rangle &= \mp \frac{3\sqrt{5}}{8} \{ 3F(1, 2, 0) - F(3, 0, 0) \pm iF(0, 3, 0) \mp \\
&\mp 3iF(2, 1, 0) + (x_0 \pm iy_0)(F(2, 0, 0) - F(0, 2, 0) \pm 2iF(1, 1, 0)) \} \\
\langle p 0 | H_{LR} | d \pm 2 \rangle &= \frac{3\sqrt{10}}{8} \{ F(2, 0, 1) - F(0, 2, 1) \pm \\
&\pm 2iF(1, 1, 1) + z_0(F(0, 2, 0) - F(2, 0, 0) \mp 2iF(1, 1, 0)) \} \\
\langle p 0 | H_{LR} | d \pm 1 \rangle &= \mp \frac{3\sqrt{10}}{4} \{ F(1, 0, 2) \pm iF(0, 1, 2) - z_0(F(1, 0, 1) \pm iF(0, 1, 1)) \} \\
\langle p 0 | H_{LR} | d 0 \rangle &= \frac{\sqrt{15}}{4} \{ -F(2, 0, 1) - F(0, 2, 1) + 2F(0, 0, 3) + \\
&+ z_0(-2F(0, 0, 2) + F(0, 2, 0) + F(2, 0, 0)) \}
\end{aligned}$$

A.4. Выражения для вычисления двухцентровых матричных элементов оператора кинетической энергии

Бра состояния центрированы на $\mathbf{r}_0 = \{x_0, y_0, z_0\}$, кет – на начало координат.

$$p_{ij} = \alpha_i + \beta_j, \quad q_{ij} = \frac{\alpha_i \beta_j}{\alpha_i + \beta_j}, \quad r_{\pm} = x_0 \pm iy_0$$

$$\langle s | h_k | d 0 \rangle = \frac{\sqrt{5\pi}}{8} \sum a_i b_j \alpha_i \beta_j^3 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{\frac{9}{2}} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] (\mathbf{r}_0^2 - 3z_0^2) (2q_{ij} \mathbf{r}_0^2 - 7)$$

$$\langle s | h_k | d \pm 1 \rangle = \pm \frac{\sqrt{30\pi}}{8} \sum a_i b_j \alpha_i \beta_j^3 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{\frac{9}{2}} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] r_{\pm} z_0 (2q_{ij} \mathbf{r}_0^2 - 7)$$

$$\langle s | h_k | d \pm 2 \rangle = \frac{\sqrt{30\pi}}{16} \sum a_i b_j \alpha_i \beta_j^3 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{\frac{9}{2}} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] r_{\pm}^2 (7 - 2q_{ij} \mathbf{r}_0^2)$$

$$\langle p 0 | h_k | d 0 \rangle = \frac{\sqrt{15\pi}}{8} \sum a_i b_j \alpha_i \beta_j^2 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{9/2} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] \times$$

$$\times z_0 [14 + q_{ij} (5\mathbf{r}_0^2 - 27z_0^2) - 2q_{ij}^2 \mathbf{r}_0^2 (\mathbf{r}_0^2 - 3z_0^2)]$$

$$\langle p 0 | h_k | d \pm 1 \rangle = \mp \frac{3\sqrt{10\pi}}{16} \sum a_i b_j \alpha_i \beta_j^2 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{9/2} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] r_{\pm} (7 - 2q_{ij} (\mathbf{r}_0^2 + 9z_0^2) + 4q_{ij}^2 z_0^2 \mathbf{r}_0^2)$$

$$\langle p 0 | h_k | d \pm 2 \rangle = \frac{3\sqrt{10\pi}}{16} \sum a_i b_j \alpha_i^2 \beta_j^3 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{11/2} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] r_{\pm}^2 z_0 (-9 + 2q_{ij} \mathbf{r}_0^2)$$

$$\langle p \pm 1 | h_k | d 0 \rangle = \pm \frac{\sqrt{30\pi}}{16} \sum a_i b_j \alpha_i \beta_j^2 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{9/2} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] \times$$

$$\times r_{\mp} [7 - q_{ij} (11\mathbf{r}_0^2 - 27z_0^2) + 2q_{ij}^2 \mathbf{r}_0^2 (\mathbf{r}_0^2 - 3z_0^2)]$$

$$\begin{aligned}
\langle p \pm 1 | h_k | d \pm 1 \rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{8} \sum a_i b_j \alpha_i \beta_j^2 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{9/2} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] \times \\
&\times z_0 \left[7 - q_{ij} (11 \mathbf{r}_0^2 - 9 z_0^2) + 2 q_{ij}^2 \mathbf{r}_0^2 (x_0^2 + y_0^2) \right] \\
\langle p \pm 1 | h_k | d \pm 2 \rangle &= \mp \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} \sum a_i b_j \alpha_i \beta_j^2 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{9/2} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] \times \\
&\times r_{\pm} \left[14 - q_{ij} (13 \mathbf{r}_0^2 - 9 z_0^2) + 2 q_{ij}^2 \mathbf{r}_0^2 (x_0^2 + y_0^2) \right] \\
\langle p \pm 1 | h_k | d \mp 1 \rangle &= \frac{3\sqrt{5\pi}}{8} \sum a_i b_j \alpha_i^2 \beta_j^3 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{11/2} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] \times \\
&\times r_{\mp}^2 z_0 (9 - 2 q_{ij} \mathbf{r}_0^2) \\
\langle p \pm 1 | h_k | d \mp 2 \rangle &= \pm \frac{3\sqrt{5\pi}}{16} \sum a_i b_j \alpha_i^2 \beta_j^3 \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{11/2} \exp[-q_{ij} \mathbf{r}_0^2] r_{\mp}^3 (9 - 2 q_{ij} \mathbf{r}_0^2)
\end{aligned}$$

A.5. Выражения для вычисления матричных элементов кулоновского взаимодействия

В наиболее общем случае матричные элементы кулоновского взаимодействия вычисляются по следующей формуле:

$$\langle \theta \zeta | g | \xi \eta \rangle = \frac{C_{\theta} C_{\zeta} C_{\xi} C_{\eta}}{\pi^2} \sum_{i,j,k,l} (A_{\theta}^i A_{\zeta}^k)^* A_{\xi}^j A_{\eta}^l F \begin{pmatrix} \vec{n}^i & \vec{n}^j \\ \vec{n}^k & \vec{n}^l \end{pmatrix},$$

где \vec{n}^i - тройки чисел, A_{θ}, C_{θ} - константы, определяемые состоянием θ , приведены в таблице A.1.

Таблица A.1

Коэффициенты разложения для вычисления матричных элементов кулоновского взаимодействия

ξ	C_{ξ}				
$ s\rangle$	$\frac{1}{2}$	\vec{n}^i	000		
		A_{ξ}^i	1		
$ p \pm 1\rangle$	$\frac{\sqrt{6}}{4}$	\vec{n}^i	010	100	
		A_{ξ}^i	∓ 1	-i	
$ p0\rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	\vec{n}^i	001		
		A_{ξ}^i	1		
$ d \pm 2\rangle$	$\frac{\sqrt{30}}{8}$	\vec{n}^i	020	110	200
		A_{ξ}^i	-1	$\pm 2i$	1

(Продолжение таблицы А.1)

ξ	C_ξ				
$ d \pm 1\rangle$	$\frac{\sqrt{30}}{4}$	\vec{n}^i	011	101	
		A_ξ^i	-i	∓ 1	
$ d0\rangle$	$\frac{\sqrt{5}}{4}$	\vec{n}^i	002	020	200
		A_ξ^i	2	-1	-1

Когда соответствующие орбитали на 1 центре, имеет смысл использовать комбинированные константы:

$$B_{\theta\xi}^k = \sum_{\vec{n}^i + \vec{n}^j = \vec{n}^k} (A_\theta^i)^* A_\xi^j$$

Таблица А.2

Коэффициенты для вычисления матричных элементов для случая, когда состояния θ, θ' на одном центре (часть 1)

θ	θ'				
$ s\rangle$	$ s\rangle$	\vec{n}^i	000		
		$B_{\theta\theta'}^j$	1		
	$ p \pm 1\rangle$	\vec{n}^i	010	100	
		$B_{\theta\theta'}^j$	-i	∓ 1	
	$ p0\rangle$	\vec{n}^i	001		
		$B_{\theta\theta'}^j$	1		
$ p \pm 1\rangle$	$ p \pm 1\rangle$	\vec{n}^i	020	200	
		$B_{\theta\theta'}^j$	1	1	
	$ p0\rangle$	\vec{n}^i	011	101	
		$B_{\theta\theta'}^j$	i	∓ 1	
	$ p \mp 1\rangle$	\vec{n}^i	020	110	200
		$B_{\theta\theta'}^j$	1	$\pm 2i$	-1
$ p0\rangle$	$ p0\rangle$	\vec{n}^i	002		
		$B_{\theta\theta'}^j$	1		

Коэффициенты для вычисления матричных элементов для случая,
когда состояния ξ, ξ' на одном центре (часть 2)

ξ	ξ'								
$ d \pm 2\rangle$	$ d \pm 2\rangle$	\bar{n}^i	040		220			400	
		$B_{\xi\xi'}^i$	1		2			1	
	$ d \pm 1\rangle$	\bar{n}^i	031	121		211		301	
		$B_{\xi\xi'}^i$	i	∓ 1		i		∓ 1	
	$ d0\rangle$	\bar{n}^i	022	040	112	130	202	310	400
		$B_{\xi\xi'}^i$	-2	1	$\mp 4i$	$\pm 2i$	2	$\pm 2i$	-1
	$ d \mp 1\rangle$	\bar{n}^i	031		121	211		301	
		$B_{\xi\xi'}^i$	i		∓ 3	$-3i$		± 1	
	$ d \mp 2\rangle$	\bar{n}^i	040		130	220	310	400	
		$B_{\xi\xi'}^i$	1		$\pm 4i$	-6	$\mp 4i$	1	
	$ d \pm 1\rangle$	$ d \pm 1\rangle$	\bar{n}^i	022			202		
			$B_{\xi\xi'}^i$	1			1		
$ d0\rangle$		\bar{n}^i	013	031	103	121	211	301	
		$B_{\xi\xi'}^i$	$2i$	$-i$	∓ 2	± 1	$-i$	± 1	
$ d \mp 1\rangle$		\bar{n}^i	022		112		202		
		$B_{\xi\xi'}^i$	1		$\pm 2i$		-1		
$ d0\rangle$	$ d0\rangle$	\bar{n}^i	004	022	040	202	220	400	
		$B_{\xi\xi'}^i$	4	-4	1	-4	2	1	

Ниже приведены формулы для вычисления матричных элементов кулоновского взаимодействия $\langle \theta_\zeta | g | \xi \eta \rangle$ типов, которые встречаются в данной работе.

1) θ, ξ - орбитали иона 1, ζ, η - орбитали иона 2.

$$F \begin{pmatrix} \bar{n}^i & \bar{n}^j \\ \bar{n}^k & \bar{n}^l \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} \bar{n}^i + \bar{n}^j & 0 \\ \bar{n}^k + \bar{n}^l & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle \theta_\zeta | g | \xi \eta \rangle = \frac{C_\theta C_\zeta C_\xi C_\eta}{\pi^2} \sum_{i,j,k,l} B_{\theta\xi}^i B_{\zeta\eta}^k F \begin{pmatrix} \bar{n}^i & 0 \\ \bar{n}^k & 0 \end{pmatrix}$$

2) θ, ζ, ξ, η - орбитали иона 1.

Формулы совпадают с формулами предыдущего случая.

3) ζ, ξ - орбитали иона 1, θ, η - орбитали иона 2.

Возможно только применение общей формулы.

4) ξ - орбитали иона 1, θ, ζ, η - орбитали иона 2.

$$F \begin{pmatrix} \vec{n}^i & \vec{n}^j \\ \vec{n}^k & \vec{n}^l \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} \vec{n}^i & \vec{n}^j \\ \vec{n}^k + \vec{n}^l & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle \theta \zeta | g | \xi \eta \rangle = \frac{C_\theta C_\zeta C_\xi C_\eta}{\pi^2} \sum_{i,j,k,l} (A_\theta^i)^* A_\zeta^j B_{\zeta\eta}^k F \begin{pmatrix} \vec{n}^i & \vec{n}^j \\ \vec{n}^k & 0 \end{pmatrix}$$

5) θ, ζ, ξ - орбитали иона 1, η - орбитали иона 2.

$$F \begin{pmatrix} \vec{n}^i & \vec{n}^j \\ \vec{n}^k & \vec{n}^l \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} \vec{n}^i + \vec{n}^j & 0 \\ \vec{n}^k & \vec{n}^l \end{pmatrix}$$

$$\langle \theta \zeta | g | \xi \eta \rangle = \frac{C_\theta C_\zeta C_\xi C_\eta}{\pi^2} \sum_{i,j,k,l} (A_\zeta^k)^* B_{\theta\xi}^i A_\eta^l F \begin{pmatrix} \vec{n}^i & 0 \\ \vec{n}^k & \vec{n}^l \end{pmatrix}$$

А.6. Выражения для вычисления D-функций Вигнера

D-функции Вигнера при повороте, определяемым углами Эйлера α, β, γ могут быть вычислены согласно формуле [15]:

$$D_{MM'}^L(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-iM\alpha} d_{MM'}^L(\beta) e^{-iM'\gamma}$$

Свойства симметрии

$$d_{MM'}^L(\beta) = (-1)^{M-M'} d_{-M, -M'}^L(\beta) = (-1)^{M-M'} d_{MM}^L(\beta) = d_{-M', -M}^L(\beta)$$

Выражения для вычисления $d_{MM'}^L$ при L=2

$$d_{2,\pm 2}^2(\beta) = \frac{(1 \pm \cos \beta)^2}{4}, \quad d_{2,\pm 1}^2(\beta) = -\frac{\sin \beta (1 \pm \cos \beta)}{2}, \quad d_{2,0}^2(\beta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \beta,$$

$$d_{1,\pm 1}^2(\beta) = \pm \frac{2 \cos^2 \beta \pm \cos \beta - 1}{2}, \quad d_{1,0}^2(\beta) = -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta, \quad d_{0,0}^2(\beta) = \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2}$$

Выражения для вычисления $d_{MM'}^L$ при L=4

$$d_{4,\pm 4}^4(\beta) = \frac{1}{16} (1 \pm \cos \beta)^4, \quad d_{4,\pm 3}^4(\beta) = -\frac{\sqrt{2}}{8} \sin \beta (1 \pm \cos \beta)^3,$$

$$d_{4,\pm 2}^4(\beta) = \frac{\sqrt{7}}{8} \sin^2 \beta (1 \pm \cos \beta)^2, \quad d_{4,\pm 1}^4(\beta) = -\frac{\sqrt{14}}{8} \sin^3 \beta (1 \pm \cos \beta),$$

$$d_{4,0}^4(\beta) = \frac{\sqrt{70}}{16} \sin^4 \beta, \quad d_{3,\pm 3}^4(\beta) = \mp \frac{1}{8} (1 \pm \cos \beta)^3 (3 \mp 4 \cos \beta),$$

$$d_{3,\pm 2}^4(\beta) = \pm \frac{\sqrt{14}}{8} \sin \beta (1 \pm \cos \beta)^2 (1 \mp 2 \cos \beta), \quad d_{3,\pm 1}^4(\beta) = \mp \frac{\sqrt{7}}{8} \sin^2 \beta (1 \pm \cos \beta) (1 \mp 4 \cos \beta),$$

$$d_{3,0}^4(\beta) = -\frac{\sqrt{35}}{4} \sin^3 \beta \cos \beta, \quad d_{2,\pm 2}^4(\beta) = \frac{1}{4} (1 \pm \cos \beta)^2 (1 \mp 7 \cos \beta + 7 \cos^2 \beta),$$

$$d_{2,\pm 1}^4(\beta) = \frac{\sqrt{2}}{8} \sin \beta (1 \pm \cos \beta) (1 \pm 7 \cos \beta - 14 \cos^2 \beta),$$

$$d_{2,\pm 2}^4(\beta) = -\frac{\sqrt{10}}{8} \sin^2 \beta (1 - 7 \cos^2 \beta),$$

$$d_{1,\pm 1}^4(\beta) = \pm \frac{1}{8}(1 \pm \cos \beta)(3 \mp 6 \cos \beta - 21 \cos^2 \beta \pm 28 \cos^3 \beta),$$

$$d_{1,0}^4(\beta) = \frac{\sqrt{5}}{4} \sin \beta \cos \beta (3 - 7 \cos^2 \beta), \quad d_{0,0}^4(\beta) = \frac{1}{8}(3 - 30 \cos^2 \beta + 35 \cos^4 \beta)$$

А.7. Выражения для матричных элементов оператора ЛСТВ на состояниях терма 5D

В данном приложении для краткости введены следующие обозначения:

$$\langle M_L | V_1^{(i)} | M'_L \rangle \equiv \langle d^4, {}^5D, M_L | V_1^{(i)} | d^4, {}^5D, M'_L \rangle,$$

$$\langle m_l | v^{(1)} | m'_l \rangle \equiv \langle d, m_l | v^{(1)} | d, m'_l \rangle,$$

$$\langle m_l^\xi, m_l^\eta | v^{(2)} | m_l^{\xi'}, m_l^{\eta'} \rangle \equiv \langle d, m_l^\xi, d, m_l^\eta | v^{(2)} | d, m_l^{\xi'}, d, m_l^{\eta'} \rangle$$

$$\langle m_l^\xi, m_l^\eta, m_l^\mu | v^{(3)} | m_l^{\xi'}, m_l^{\eta'}, m_l^{\mu'} \rangle \equiv \langle d, m_l^\xi, d, m_l^\eta, d, m_l^\mu | v^{(3)} | d, m_l^{\xi'}, d, m_l^{\eta'}, d, m_l^{\mu'} \rangle$$

P – перестановка индексов. $\text{sgn } P = \pm 1$ – знак перестановки. Всего $n!$ перестановок для n индексов.

Приведена часть необходимых формул. Остальные матричные элементы могут быть получены с помощью следующих свойств.

$$\langle L, M | V_1 | L, M' \rangle = (-1)^{M-M'} \langle L, -M | V_1 | L, -M' \rangle^*$$

$$\langle L, M | V_1 | L, M' \rangle = \langle L, M' | V_1 | L, M \rangle^*$$

Матричные элементы одночастичного слагаемого $V_1^{(1)}$

$$\langle 0 | V_1^{(1)} | 0 \rangle = 2(\langle 1 | v^{(1)} | 1 \rangle + \langle 2 | v^{(1)} | 2 \rangle)$$

$$\langle 1 | V_1^{(1)} | -1 \rangle = -\langle 1 | v^{(1)} | -1 \rangle$$

$$\langle 1 | V_1^{(1)} | 0 \rangle = -\langle 1 | v^{(1)} | 0 \rangle$$

$$\langle 1 | V_1^{(1)} | 1 \rangle = \langle 0 | v^{(1)} | 0 \rangle + \langle 1 | v^{(1)} | 1 \rangle + 2\langle 2 | v^{(1)} | 2 \rangle$$

$$\langle 2 | V_1^{(1)} | -2 \rangle = -\langle 2 | v^{(1)} | -2 \rangle$$

$$\langle 2 | V_1^{(1)} | -1 \rangle = -\langle 2 | v^{(1)} | -1 \rangle$$

$$\langle 2 | V_1^{(1)} | 0 \rangle = -\langle 2 | v^{(1)} | 0 \rangle$$

$$\langle 2 | V_1^{(1)} | 1 \rangle = -\langle 2 | v^{(1)} | 1 \rangle$$

$$\langle 2 | V_1^{(1)} | 2 \rangle = \langle 0 | v^{(1)} | 0 \rangle + 2\langle 1 | v^{(1)} | 1 \rangle + \langle 2 | v^{(1)} | 2 \rangle$$

Матричные элементы двухчастичного слагаемого $V_1^{(2)}$

$$\langle 0 | V_1^{(2)} | 0 \rangle = \sum_P \text{sgn } P [2\langle 2, -1 | v^{(2)} P | 2, -1 \rangle + 2\langle 2, 1 | v^{(2)} P | 2, 1 \rangle +$$

$$+ \langle 1, -1 | v^{(2)} P | 1, -1 \rangle + \langle 2, -2 | v^{(2)} P | 2, -2 \rangle]$$

$$\langle 1 | V_1^{(2)} | -1 \rangle = \sum_P \text{sgn } P [\langle 1, 0 | v^{(2)} P | 0, -1 \rangle + 2\langle 2, 1 | v^{(2)} P | -1, 2 \rangle]$$

$$\langle 1 | V_1^{(2)} | 0 \rangle = \sum_P \text{sgn } P [\langle 1, 0 | v^{(2)} P | 1, -1 \rangle + \langle 2, 0 | v^{(2)} P | 2, -1 \rangle + \langle 2, 1 | v^{(2)} P | 0, 2 \rangle]$$

$$\langle 1 | V_1^{(2)} | 1 \rangle = \sum_P \text{sgn } P [\langle 1, 0 | v^{(2)} P | 1, 0 \rangle + \langle 2, -2 | v^{(2)} P | 2, -2 \rangle +$$

$$+ \langle 2, -1 | v^{(2)} P | 2, -1 \rangle + 2\langle 2, 0 | v^{(2)} P | 2, 0 \rangle + \langle 2, 1 | v^{(2)} P | 2, 1 \rangle]$$

$$\begin{aligned}
\langle 2|V_1^{(2)}|-2\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,0|v^{(2)}P|0,-2\rangle + 2\langle 2,1|v^{(2)}P|1,-2\rangle \right] \\
\langle 2|V_1^{(2)}|-1\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,0|v^{(2)}P|0,-1\rangle + \langle 2,1|v^{(2)}P|1,-1\rangle + \langle 2,1|v^{(2)}P|2,-2\rangle \right] \\
\langle 2|V_1^{(2)}|0\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,-1|v^{(2)}P|-1,0\rangle + \langle 2,0|v^{(2)}P|-2,2\rangle + \langle 2,1|v^{(2)}P|1,0\rangle \right] \\
\langle 2|V_1^{(2)}|1\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,-1|v^{(2)}P|-1,1\rangle + \langle 2,-1|v^{(2)}P|2,-2\rangle + \langle 2,0|v^{(2)}P|0,1\rangle \right] \\
\langle 2|V_1^{(2)}|2\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 1,-1|v^{(2)}P|1,-1\rangle + 2\langle 1,0|v^{(2)}P|1,0\rangle + \right. \\
&\quad \left. + \langle 2,-1|v^{(2)}P|2,-1\rangle + \langle 2,0|v^{(2)}P|2,0\rangle + \langle 2,1|v^{(2)}P|2,1\rangle \right]
\end{aligned}$$

Матричные элементы трёхчастичного слагаемого $V_1^{(3)}$

$$\begin{aligned}
\langle 0|V_1^{(3)}|0\rangle &= 2 \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,1,-2|v^{(3)}P|2,1,-2\rangle + \langle 2,1,-1|v^{(3)}P|2,1,-1\rangle \right] \\
\langle 1|V_1^{(3)}|-1\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,1,-2|v^{(3)}P|2,-2,-1\rangle + 2\langle 2,1,0|v^{(3)}P|2,0,-1\rangle \right] \\
\langle 1|V_1^{(3)}|0\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,1,-2|v^{(3)}P|2,-2,0\rangle + \langle 2,1,-1|v^{(3)}P|2,-1,0\rangle + \langle 2,1,0|v^{(3)}P|2,1,-1\rangle \right] \\
\langle 1|V_1^{(3)}|1\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,0,-2|v^{(3)}P|2,0,-2\rangle + \langle 2,0,-1|v^{(3)}P|2,0,-1\rangle + \right. \\
&\quad \left. + \langle 2,1,-2|v^{(3)}P|2,1,-2\rangle + \langle 2,1,0|v^{(3)}P|2,1,0\rangle \right] \\
\langle 2|V_1^{(3)}|-2\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,1,-1|v^{(3)}P|1,-2,-1\rangle + 2\langle 2,1,0|v^{(3)}P|1,-2,0\rangle \right] \\
\langle 2|V_1^{(3)}|-1\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,1,-1|v^{(3)}P|2,-2,-1\rangle + \langle 2,1,0|v^{(3)}P|2,-2,0\rangle + \langle 2,1,0|v^{(3)}P|1,-1,0\rangle \right] \\
\langle 2|V_1^{(3)}|0\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,1,-2|v^{(3)}P|1,0,-2\rangle + \langle 2,1,-1|v^{(3)}P|1,0,-1\rangle + \langle 2,1,0|v^{(3)}P|2,-2,1\rangle \right] \\
\langle 2|V_1^{(3)}|1\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 2,0,-1|v^{(3)}P|2,0,-2\rangle + \langle 2,0,-1|v^{(3)}P|1,-1,0\rangle + \langle 2,1,-1|v^{(3)}P|2,1,-2\rangle \right] \\
\langle 2|V_1^{(3)}|2\rangle &= \sum_P \operatorname{sgn} P \left[\langle 1,0,-1|v^{(3)}P|1,0,-1\rangle + \langle 2,0,-1|v^{(3)}P|2,0,-1\rangle + \right. \\
&\quad \left. + \langle 2,1,-1|v^{(3)}P|2,1,-1\rangle + \langle 2,1,0|v^{(3)}P|2,1,0\rangle \right]
\end{aligned}$$

Приложение Б. Значения матричных элементов

В приложении приведены некоторые матричные элементы, вычисленные в данной работе. В матрицах фигурируют 2s, 2p орбитали ионов O^{2-} и 3d орбитали иона Mn^{3+} кластера MnO_6 . Ион Mn^{3+} №4 из таблицы 2.2. Нумерация ионов O^{2-} как в таблице 2.3. R_c - радиус-вектор иона Mn^{3+} , R_b - радиус-вектор ионов O^{2-} .

Таблица Б.1

Блок $\langle Mn||Mn \rangle$ матрицы, обратной к матрице интегралов перекрывания (а. е.)

$(I+S)^{-1}$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	-0.000894 + 0.004156 I	0.00512 + 0.000214 I	1.02511	-0.00512 + 0.000214 I	-0.000894 - 0.004156 I
$\langle d1 $	-0.001299 - 0.001788 I	-0.001502 + 0.0013 I	-0.00512 - 0.000214 I	1.00823	0.00185 + 0.001027 I
$\langle d2 $	-0.007036 - 0.005099 I	0.001299 + 0.001788 I	-0.000894 + 0.004156 I	0.00185 - 0.001027 I	1.01489

Таблица Б.2

Блок $\langle O1||O1 \rangle$ матрицы, обратной к матрице интегралов перекрывания (а. е.)

$(I+S)^{-1}$	$ s\rangle$	$ p-1\rangle$	$ p0\rangle$	$ p1\rangle$
$\langle s $	1.0667	0.014898 - 0.011022 I	-0.003887	-0.014898 - 0.011022 I
$\langle p0 $	-0.003887	0.001744 - 0.0011I	1.10162	-0.001744 - 0.0011I
$\langle p1 $	-0.014898 + 0.011022 I	0.002552 - 0.008407 I	-0.001744 + 0.0011 I	1.09184

Таблица Б.3

Блок $\langle O2||O2 \rangle$ матрицы, обратной к матрице интегралов перекрывания (а. е.)

$(I+S)^{-1}$	$ s\rangle$	$ p-1\rangle$	$ p0\rangle$	$ p1\rangle$
$\langle s $	1.05393	-0.008904 - 0.012837 I	0.00342	0.008904 - 0.012837 I
$\langle p0 $	0.00342	0.001063 + 0.001536 I	1.08696	-0.001063 + 0.001536 I
$\langle p1 $	0.008904 + 0.012837 I	-0.003079 + 0.008492 I	-0.001063 - 0.001536 I	1.07844

Таблица Б.4

Блок $\langle O5 || O5 \rangle$ матрицы, обратной к матрице интегралов перекрывания (а. е.)

$(I+S)^{-1}$	$ s\rangle$	$ p-1\rangle$	$ p0\rangle$	$ p1\rangle$
$\langle s $	1.06381	-0.003741 - 0.000336 I	-0.025113	0.003741 - 0.000336 I
$\langle p0 $	-0.025113	-0.002622 - 0.000186 I	1.08051	0.002622 - 0.000186 I
$\langle p1 $	0.003741 + 0.000336 I	0.000126 + 0.000832 I	0.002622 + 0.000186 I	1.09775

Таблица Б.5

Блок $\langle O || Mn \rangle$ матрицы, обратной к матрице интегралов перекрывания ($\times 10^2$, а. е.)

	$(I+S)^{-1}$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
O1	$\langle s $	-1.39198 + 4.45326 I	1.28398 - 0.82588 I	3.99911	-1.28398 - 0.82588 I	-1.39198 - 4.45326 I
	$\langle p0 $	0.33783 - 1.23773 I	2.22965 - 1.65833 I	-1.93197	-2.22965 - 1.65833 I	0.33783 + 1.23773 I
	$\langle p1 $	-1.90219 - 5.63121 I	-0.66696 + 1.80985 I	-2.53896 + 1.84216 I	1.16061 - 0.15127 I	0.82097 + 0.63169 I
O2	$\langle s $	1.00632 - 2.82278 I	0.46127 + 0.69716 I	2.26281	-0.46127 + 0.69716 I	1.00632 + 2.82278 I
	$\langle p0 $	0.24159 - 0.74204 I	-0.82153 - 1.14648 I	0.92195	0.82153 - 1.14648 I	0.24159 + 0.74204 I
	$\langle p1 $	3.85901 - 1.10277 I	-0.3932 + 1.03406 I	1.21836 + 1.71765 I	-0.79882 + 0.05855 I	-1.06694 + 1.52844 I
O5	$\langle s $	-0.08249 - 0.34926 I	-1.81493 - 0.22396 I	-6.70798	1.81493 - 0.22396 I	-0.08249 + 0.34926 I
	$\langle p0 $	0.11801 + 0.71991 I	2.63435 + 0.34143 I	7.38991	-2.63435 + 0.34143 I	0.11801 - 0.71991 I
	$\langle p1 $	-0.0324 - 0.05432 I	-0.56808 + 0.09509 I	-2.15052 - 0.4622 I	-3.45463 + 0.03445 I	0.81194 - 0.04298 I

Таблица Б.6

Матричные элементы логарифма от матрицы интегралов перекрывания ($\times 10^2$, а. е.)

	$\ln(I+S)$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
O1	$\langle s $	3.99911	-1.28398 - 0.82588 I	-1.39198 - 4.45326 I
O2	$\langle s $	2.26281	-0.46127 + 0.69716 I	1.00632 + 2.82278 I
O5	$\langle s $	-6.70798	1.81493 - 0.22396 I	-0.08249 + 0.34926 I

Таблица Б.7
Одноцентровые матричные элементы ДКВ (а. е.)

H_{LR}	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	-0.001947 + 0.006689 I	0.003893 + 0.000270 I	1.35424	-0.003893 + 0.000270 I	-0.001947 - 0.006689 I
$\langle d1 $	-0.001086 - 0.001465 I	-0.002837 + 0.006203 I	-0.003893 - 0.000270 I	1.34062	0.0005147 + 0.000537 I
$\langle d2 $	-0.005816 - 0.003915 I	0.001086 + 0.001465 I	-0.001947 + 0.006689 I	0.0005147 - 0.000537 I	1.34364

Таблица Б.8
Двухцентровые матричные элементы ДКВ ($\times 10^2$, а. е.)

	H_{LR}	$ d,-2\rangle$	$ d,-1\rangle$	$ d,0\rangle$	$ d,1\rangle$	$ d,2\rangle$
O1	$\langle s $	0.332656 - 1.08341 I	-0.23596 + 0.179397 I	-0.806744	0.23596 + 0.179397 I	0.332656 + 1.08341 I
	$\langle p,0 $	0.00237989 + 0.0209993 I	0.187389 - 0.138589 I	-0.114917	-0.187389 - 0.138589 I	0.00237989 - 0.0209993 I
	$\langle p,1 $	-0.050626 - 0.0869043 I	-0.0774452 + 0.144202 I	-0.140464 + 0.11243 I	0.0535073 - 0.0256879 I	-0.267322 - 0.210257 I
O2	$\langle s $	-0.144272 + 0.422709 I	-0.0671831 - 0.111058 I	-0.367429	0.0671831 - 0.111058 I	-0.144272 - 0.422709 I
	$\langle p,0 $	0.0527644 - 0.0826959 I	-0.118787 - 0.175961 I	0.101394	0.118787 - 0.175961 I	0.0527644 + 0.0826959 I
	$\langle p,1 $	0.473616 - 0.143738 I	-0.024892 + 0.0932036 I	0.102417 + 0.137704 I	-0.0597506 - 0.0362814 I	-0.100743 + 0.15403 I
O5	$\langle s $	0.0587238 - 0.0475527 I	0.376438 + 0.0334293 I	1.17781	-0.376438 + 0.0334293 I	0.0587238 + 0.0475527 I
	$\langle p,0 $	-0.0943344 + 0.330912 I	0.0835442 + 0.0394769 I	0.133208	-0.0835442 + 0.0394769 I	-0.0943344 - 0.330912 I
	$\langle p,1 $	0.0298309 - 0.0576792 I	-0.0292629 + 0.0291581 I	-0.0961221 + 0.0114995 I	-0.350224 - 0.0169459 I	0.0802551 + 0.0189068 I

Таблица Б.9
Двухцентровые матричные элементы
оператора кинетической энергии ($\times 10^2$, а. е.)

	h_k	$ d,-2\rangle$	$ d,-1\rangle$	$ d,0\rangle$	$ d,1\rangle$	$ d,2\rangle$
O1	$\langle s $	0.128075 - 0.403318 I	-0.107235 + 0.0784588 I	-0.32848	0.107235 + 0.0784588 I	0.128075 + 0.403318 I
	$\langle p,0 $	-0.155113 + 0.488462 I	-0.454035 + 0.332198 I	0.583316	0.454035 + 0.332198 I	-0.155113 - 0.488462 I
	$\langle p,1 $	0.735239 + 2.18803 I	0.219363 - 0.690789 I	1.10893 - 0.811355 I	-0.564143	-1.03711 - 0.758804 I
O2	$\langle s $	0.0513042 - 0.146205 I	0.0245248 + 0.0345968 I	0.121774	-0.0245248 + 0.0345968 I	0.0513042 + 0.146205 I
	$\langle p,0 $	-0.0557974 + 0.15901 I	0.085468 + 0.120568 I	-0.175772	-0.085468 + 0.120568 I	-0.0557974 - 0.15901 I
	$\langle p,1 $	-0.83703 + 0.239946 I	0.0789094 - 0.224874 I	-0.331012 - 0.466953 I	0.200789	0.34497 - 0.486644 I

(Продолжение таблицы Б.9)

	h_k	$ d, -2\rangle$	$ d, -1\rangle$	$ d, 0\rangle$	$ d, 1\rangle$	$ d, 2\rangle$
O5	$\langle s $	0.00954719 + 0.00344806 I	0.0918143 + 0.0160718 I	0.341137	-0.0918143 + 0.0160718 I	0.00954719 - 0.00344806 I
	$\langle p, 0 $	-0.114053 - 0.0411914 I	-0.980411 - 0.171618 I	-3.18913	0.980411 - 0.171618 I	-0.114053 + 0.0411914 I
	$\langle p, 1 $	0.0162084 + 0.00927759 I	0.161295 + 0.0582534 I	0.685456 + 0.119987 I	0.595955	-0.146253 + 0.0256011 I

Таблица Б.10

Одноцентровые матричные элементы оператора взаимодействия с точечным зарядом в положении ионов O^{2-} ($\times 10$, а. е.)

$b=O1$					
$\frac{-1}{ \mathbf{r}-\mathbf{R}_b }$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	0.0151032 - 0.0475639 I	0.00306989 - 0.00224614 I	-2.74526	-0.00306989 - 0.00224614 I	0.0151032 + 0.0475639 I
$\langle d1 $	0.00110164 + 0.00327813 I	0.0156553 - 0.0493026 I	-0.00306989 + 0.00224614 I	-2.75576	-0.0156177 - 0.011427 I
$\langle d2 $	0.00900088 + 0.00635718 I	-0.00110164 - 0.00327813 I	0.0151032 - 0.0475639 I	-0.0156177 + 0.011427 I	-2.81384
$b=O2$					
$\langle d0 $	-0.0109789 + 0.0312859 I	0.00154817 + 0.00218402 I	-2.40542	-0.00154817 + 0.00218402 I	-0.0109789 - 0.0312859 I
$\langle d1 $	0.00151492 - 0.000434236 I	-0.0117529 + 0.0334914 I	-0.00154817 - 0.00218402 I	-2.41354	-0.00645814 + 0.00911054 I
$\langle d2 $	0.00449768 + 0.00359999 I	-0.00151492 + 0.000434236 I	-0.0109789 + 0.0312859 I	-0.00645814 - 0.00911054 I	-2.45262
$b=O3$					
$\langle d0 $	0.00101021 + 0.000364957 I	-0.0140989 - 0.00246865 I	-2.76508	0.0140989 - 0.00246865 I	0.00101021 - 0.000364957 I
$\langle d1 $	0.000161494 + 0.0000924684 I	0.003629 + 0.00131104 I	0.0140989 + 0.00246865 I	-2.7144	0.0196278 - 0.00343674 I
$\langle d2 $	-0.0000156 - 0.0000130 I	-0.000161 - 0.00009247 I	0.00101021 + 0.000364957 I	0.0196278 + 0.00343674 I	-2.62423

Таблица Б.13

Одноцентровые матричные элементы оператора взаимодействия с точечным зарядом в положении иона Mn^{3+} ($\times 10$, а. е.)

	$\frac{-1}{ \mathbf{r}-\mathbf{R}_c }$	$ s\rangle$	$ p, 0\rangle$	$ p, 1\rangle$
O1	$\langle s $	-2.77593	0.0809069	0.294239 + 0.215285 I
O2		-2.42725	-0.0546414	-0.163364 + 0.230459 I
O5		-2.68774	0.47949	-0.0727375 + 0.012736 I

Таблица Б.14

Двухцентровые матричные элементы взаимодействия с точечным зарядом в
положении ионов O^{2-} ($\times 10^2$, а. е.)

	$\frac{-1}{ \mathbf{r}-\mathbf{R}_b }$	$ d,-2\rangle$	$ d,-1\rangle$	$ d,0\rangle$	$ d,1\rangle$	$ d,2\rangle$
O1	$\langle s $	-0.83323 + 2.62406 I	0.69732 - 0.5102 I	2.13725	-0.69732 - 0.5102 I	-0.83323 - 2.62406 I
	$\langle p,0 $	0.21315 - 0.67126 I	1.17955 - 0.86304 I	-0.97788	-1.17955 - 0.86304 I	0.21315 + 0.67126 I
	$\langle p,1 $	-1.01099 - 3.00838 I	-0.30144 + 0.9493 I	-1.20432 + 0.88117 I	0.62262	0.64092 + 0.46894 I
O2	$\langle s $	0.46962 - 1.33824 I	0.22436 + 0.31651 I	1.11467	-0.22436 + 0.31651 I	0.46962 + 1.33824 I
	$\langle p,0 $	0.11801 - 0.33628 I	-0.46239 - 0.6523 I	0.48046	0.46239 - 0.6523 I	0.11801 + 0.33628 I
	$\langle p,1 $	1.77114 - 0.50768 I	-0.16689 + 0.47557 I	0.53792 + 0.75885 I	-0.33049	-0.33185 + 0.46815 I
O5	$\langle s $	-0.10342 - 0.03736 I	-0.99465 - 0.17416 I	-3.69577	0.99465 - 0.17416 I	-0.10342 + 0.03736 I
	$\langle p,0 $	0.17087 + 0.06173 I	1.33494 + 0.23374 I	3.75868	-1.33494 + 0.23374 I	0.17087 - 0.06173 I
	$\langle p,1 $	-0.02428 - 0.0139 I	-0.24165 - 0.0873 I	-1.10431 - 0.19336 I	-1.77593	0.40856 - 0.07154 I

Таблица Б.15

Двухцентровые матричные элементы взаимодействия с точечным зарядом в
положении иона Mn^{3+} ($\times 10^2$, а. е.)

	$\frac{-1}{ \mathbf{r}-\mathbf{R}_c }$	$ d,0\rangle$	$ d,1\rangle$	$ d,2\rangle$
O1	$\langle s $	1.39156	-0.45402 - 0.33219 I	-0.54252 - 1.70852 I
O2		0.77366	-0.15572 + 0.21968 I	0.32595 + 0.92883 I
O5		-2.43943	0.65653 - 0.11495 I	-0.06826 + 0.02466 I

Значения одноцентровых матричных элементов кулоновского взаимодействия орбиталей иона O^{2-}

$$\langle s, p, m_l | g | s, p, m_l \rangle = 0.618556 \text{ а. е.}, \quad \langle s, p, m_l | g | p, m_l, s \rangle = 0.117595 \text{ а. е.},$$

$$\langle s, s | g | s, s \rangle = 0.770511 \text{ а. е.}$$

Таблица Б.16

Одноцентровые матричные элементы кулоновского взаимодействия
орбиталей иона Mn^{3+} вида $\langle \xi\eta | g | \xi\eta \rangle$ (а. е.)

$\xi \setminus \eta$	$ d, -2\rangle$	$ d, -1\rangle$	$ d, 0\rangle$	$ d, 1\rangle$	$ d, 2\rangle$
$ d, 0\rangle$	0.87034	0.90446	0.95841	0.90446	0.87034
$ d, 1\rangle$	0.88172	0.92006	0.90446	0.92006	0.88172
$ d, 2\rangle$	0.93713	0.88172	0.87034	0.88172	0.93713

Таблица Б.17

Одноцентровые матричные элементы кулоновского взаимодействия
орбиталей иона Mn^{3+} вида $\langle \xi\eta | g | \eta\xi \rangle$ (а. е.)

$\xi \setminus \eta$	$ d, -2\rangle$	$ d, -1\rangle$	$ d, 0\rangle$	$ d, 1\rangle$	$ d, 2\rangle$
$ d, 0\rangle$	0.04403	0.02697	0.95841	0.02697	0.04403
$ d, 1\rangle$	0.02129	0.0767	0.02697	0.92006	0.05541
$ d, 2\rangle$	0.04257	0.02129	0.04403	0.05541	0.93713

Таблица Б.18

Двухцентровые матричные элементы кулоновского взаимодействия
орбиталей иона Mn^{3+} ξ, ξ' с орбиталями ионов O^{2-} θ_b вида $\langle \xi\theta_b | g | \xi'\theta_b \rangle$ (а. е.)

$b=O1, \theta_b = 2s$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	-0.00144 + 0.00453 I	-0.00033 + 0.00024 I	0.2742	0.00033 + 0.00024 I	-0.00144 - 0.00453 I
$\langle d1 $	-0.00009 - 0.00027 I	-0.00153 + 0.00481 I	0.00033 - 0.00024 I	0.27532	0.00148 + 0.00109 I
$\langle d2 $	-0.00074 - 0.00052 I	0.00009 + 0.00027 I	-0.00144 + 0.00453 I	0.00148 - 0.00109 I	0.28084
$b=O1, \theta_b = 2p, 0$					
$\langle d0 $	-0.001 + 0.00314 I	-0.00021 + 0.00015 I	0.24786	0.00021 + 0.00015 I	-0.001 - 0.00314 I
$\langle d1 $	-0.00003 - 0.00007 I	-0.00113 + 0.00354 I	0.00021 - 0.00015 I	0.24863	0.00056 + 0.00041 I
$\langle d2 $	-0.0005 - 0.00035 I	0.00003 + 0.00007 I	-0.001 + 0.00314 I	0.00056 - 0.00041 I	0.25163
$b=O1, \theta_b = 2p, 1$					
$\langle d0 $	-0.00114 + 0.00358 I	-0.00031 + 0.00023 I	0.2629	0.00031 + 0.00023 I	-0.00114 - 0.00358 I
$\langle d1 $	-0.00008 - 0.00023 I	-0.00121 + 0.0038 I	0.00031 - 0.00023 I	0.26388	0.00141 + 0.00103 I
$\langle d2 $	-0.00049 - 0.00035 I	0.00008 + 0.00023 I	-0.00114 + 0.00358 I	0.00141 - 0.00103 I	0.26868

(Продолжение таблицы Б.18)

O2, $\theta_b = 2s$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	0.00108 - 0.00307 I	-0.00016 - 0.00022 I	0.24045	0.00016 - 0.00022 I	0.00108 + 0.00307 I
$\langle d1 $	-0.00014 + 0.00004 I	0.00116 - 0.00332 I	0.00016 + 0.00022 I	0.24128	0.00063 - 0.00089 I
$\langle d2 $	-0.00041 - 0.00033 I	0.00014 - 0.00004 I	0.00108 - 0.00307 I	0.00063 + 0.00089 I	0.24512
O2, $\theta_b = 2p, 0$					
$\langle d0 $	0.00078 - 0.00221 I	-0.0001 - 0.00014 I	0.22095	0.0001 - 0.00014 I	0.00078 + 0.00221 I
$\langle d1 $	-0.00004 + 0.00001 I	0.00088 - 0.00252 I	0.0001 + 0.00014 I	0.22154	0.00027 - 0.00039 I
$\langle d2 $	-0.00028 - 0.00022 I	0.00004 - 0.00001 I	0.00078 - 0.00221 I	0.00027 + 0.00039 I	0.22377
O2, $\theta_b = 2p, 1$					
$\langle d0 $	0.00089 - 0.00254 I	-0.00015 - 0.00022 I	0.23335	0.00015 - 0.00022 I	0.00089 + 0.00254 I
$\langle d1 $	-0.00012 + 0.00004 I	0.00096 - 0.00274 I	0.00015 + 0.00022 I	0.2341	0.00062 - 0.00087 I
$\langle d2 $	-0.0003 - 0.00024 I	0.00012 - 0.00004 I	0.00089 - 0.00254 I	0.00062 + 0.00087 I	0.23754
O5, $\theta_b = 2s$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	-0.00011 - 0.00004 I	0.0013 + 0.00023 I	0.27585	-0.0013 + 0.00023 I	-0.00011 + 0.00004 I
$\langle d1 $	-0.00001 - 0.00001 I	-0.00034 - 0.00012 I	-0.0013 - 0.00023 I	0.27116	-0.00193 + 0.00034 I
$\langle d2 $	0.	0.00001 + 0.00001 I	-0.00011 - 0.00004 I	-0.00193 - 0.00034 I	0.26232
O5, $\theta_b = 2p, 0$					
$\langle d0 $	-0.00016 - 0.00006 I	0.00156 + 0.00027 I	0.28023	-0.00156 + 0.00027 I	-0.00016 + 0.00006 I
$\langle d1 $	-0.00003 - 0.00001 I	-0.0005 - 0.00018 I	-0.00156 - 0.00027 I	0.27574	-0.00229 + 0.0004 I
$\langle d2 $	0.	0.00003 + 0.00001 I	-0.00016 - 0.00006 I	-0.00229 - 0.0004 I	0.26724
O5, $\theta_b = 2p, 1$					
$\langle d0 $	-0.00005 - 0.00002 I	0.00066 + 0.00012 I	0.24768	-0.00066 + 0.00012 I	-0.00005 + 0.00002 I
$\langle d1 $	0.	-0.00012 - 0.00004 I	-0.00066 - 0.00012 I	0.2447	-0.00111 + 0.00019 I
$\langle d2 $	0.	0.	-0.00005 - 0.00002 I	-0.00111 - 0.00019 I	0.23861

Таблица Б.19

Двухцентровые матричные элементы
кулоновского взаимодействия орбиталей иона Mn^{3+} ξ, ξ'
с орбиталями ионов O^{2-} θ_b вида $\langle \xi \theta_b | g | \theta_b \xi' \rangle$ ($\times 10^3$, а. е.)

$O1, \theta_b = 2s$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	-0.32215 + 1.01448 I	0.19842 - 0.14517 I	0.95178	-0.19842 - 0.14517 I	-0.32215 - 1.01448 I
$\langle d1 $	-0.11297 - 0.3362 I	-0.10325 + 0.32513 I	-0.19842 + 0.14517 I	0.45535	0.34446 + 0.25203 I
$\langle d2 $	-0.92259 - 0.65166 I	0.11297 + 0.3362 I	-0.32215 + 1.01448 I	0.34446 - 0.25203 I	1.69196
$O1, \theta_b = 2p, 0$					
$\langle d0 $	-0.06409 + 0.20189 I	-0.23986 + 0.1755 I	0.46436	0.23986 + 0.1755 I	-0.06409 - 0.20189 I
$\langle d1 $	0.07164 + 0.21319 I	-0.16339 + 0.51442 I	0.23986 - 0.1755 I	0.7555	-0.26707 - 0.1954 I
$\langle d2 $	-0.17553 - 0.12404 I	-0.07164 - 0.21319 I	-0.06409 + 0.20189 I	-0.26707 + 0.1954 I	0.42071
$O1, \theta_b = 2p, 1$					
$\langle d0 $	-0.35575 + 1.12025 I	0.16989 - 0.1243 I	1.69148	-0.15748 - 0.11522 I	-0.19408 - 0.61115 I
$\langle d1 $	-0.12629 - 0.37584 I	-0.14369 + 0.45254 I	-0.15748 + 0.11522 I	1.30658	0.26084 + 0.19085 I
$\langle d2 $	-0.38909 - 0.2748 I	0.06213 + 0.18489 I	-0.19408 + 0.61115 I	0.26084 - 0.19085 I	1.87177
$O2, \theta_b = 2s$					
$\langle d0 $	0.11359 - 0.32371 I	0.04101 + 0.05786 I	0.30449	-0.04101 + 0.05786 I	0.11359 + 0.32371 I
$\langle d1 $	-0.09611 + 0.02755 I	0.03176 - 0.0905 I	-0.04101 - 0.05786 I	0.12821	0.06867 - 0.09687 I
$\langle d2 $	-0.2852 - 0.22827 I	0.09611 - 0.02755 I	0.11359 - 0.32371 I	0.06867 + 0.09687 I	0.53213
$O2, \theta_b = 2p, 0$					
$\langle d0 $	0.02152 - 0.06148 I	-0.05653 - 0.07974 I	0.18543	0.05653 - 0.07974 I	0.02152 + 0.06148 I
$\langle d1 $	0.07668 - 0.02198 I	0.06735 - 0.19168 I	0.05653 + 0.07974 I	0.3089	-0.07215 + 0.10178 I
$\langle d2 $	-0.05403 - 0.04338 I	-0.07668 + 0.02198 I	0.02152 - 0.06148 I	-0.07215 - 0.10178 I	0.15102
$O2, \theta_b = 2p, 1$					
$\langle d0 $	0.17789 - 0.50687 I	0.04599 + 0.06487 I	0.9168	-0.04423 + 0.0624 I	0.10337 + 0.29451 I
$\langle d1 $	-0.14583 + 0.04181 I	0.06821 - 0.19451 I	-0.04423 - 0.0624 I	0.72533	0.07686 - 0.10843 I
$\langle d2 $	-0.19487 - 0.1559 I	0.08039 - 0.02305 I	0.10337 - 0.29451 I	0.07686 + 0.10843 I	1.01088

(Продолжение таблицы Б.19)

O5, $\theta_b = 2s$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	0.05343 + 0.0193 I	0.60344 + 0.10563 I	2.66878	-0.60344 + 0.10563 I	0.05343 - 0.0193 I
$\langle d1 $	-0.01504 - 0.00861 I	-0.15725 - 0.05679 I	-0.60344 - 0.10563 I	0.58579	-0.09025 + 0.0158 I
$\langle d2 $	0.00145 + 0.00121 I	0.01504 + 0.00861 I	0.05343 + 0.0193 I	-0.09025 - 0.0158 I	0.09553
O5, $\theta_b = 2p, 0$					
$\langle d0 $	0.1056 + 0.03806 I	1.249 + 0.21863 I	6.00074	-1.249 + 0.21863 I	0.1056 - 0.03806 I
$\langle d1 $	-0.04997 - 0.0286 I	-0.44366 - 0.1601 I	-1.249 - 0.21863 I	3.08328	-0.41435 + 0.07253 I
$\langle d2 $	0.00607 + 0.00503 I	0.04997 + 0.0286 I	0.1056 + 0.03806 I	-0.41435 - 0.07253 I	1.57312
O5, $\theta_b = 2p, 1$					
$\langle d0 $	0.0043 + 0.00159 I	0.04404 + 0.00771 I	0.63358	0.4457 - 0.07802 I	-0.08169 + 0.02946 I
$\langle d1 $	0.01197 + 0.00685 I	0.11189 + 0.04035 I	0.4457 + 0.07802 I	0.99804	-0.08501 + 0.01488 I
$\langle d2 $	-0.0022 - 0.00183 I	-0.02081 - 0.01191 I	-0.08169 - 0.02946 I	-0.08501 - 0.01488 I	0.31642

Таблица Б.20

Двухцентровые матричные элементы
кулоновского взаимодействия орбиталей иона $Mn^{3+} \xi'$
с орбиталями ионов $O^{2-} \zeta, \theta_b$ вида $\langle \zeta \theta_b | g | \xi' \theta_b \rangle$ ($\times 10^2$, а. е.)

O1, $\theta_b = 2s$					
$\zeta \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle s $	0.74563 - 2.34817 I	-0.624 + 0.45656 I	-1.91255	0.624 + 0.45656 I	0.74563 + 2.34817 I
$\langle p, -1 $	0.5458 - 0.39934 I	-0.56644	-1.09415 - 0.80056 I	0.27863 + 0.87746 I	-0.93448 + 2.78072 I
$\langle p, 0 $	-0.19702 + 0.62046 I	-1.12325 + 0.82185 I	0.91435	1.12325 + 0.82185 I	-0.19702 - 0.62046 I
O1, $\theta_b = 2, p, 0$					
$\langle s $	0.60404 - 1.90229 I	-0.4779 + 0.34966 I	-1.52977	0.4779 + 0.34966 I	0.60404 + 1.90229 I
$\langle p, -1 $	0.40214 - 0.29423 I	-0.42666	-0.84961 - 0.62163 I	0.2142 + 0.67458 I	-0.75956 + 2.26022 I
$\langle p, 0 $	-0.17137 + 0.53968 I	-1.001 + 0.7324 I	0.77719	1.00100 + 0.7324 I	-0.17137 - 0.53968 I

(Продолжение таблицы Б.20)

O1, $\theta_b = 2, p, 1$					
$\zeta \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle s $	0.62793 - 1.97751 I	-0.53931 + 0.3946 I	-1.62046	0.53931 + 0.3946 I	0.62793 + 1.97751 I
$\langle p, -1 $	0.43243 - 0.31639 I	-0.49717	-0.94556 - 0.69184 I	0.2484 + 0.78228 I	-0.81253 + 2.41784 I
$\langle p, 0 $	-0.1657 + 0.52182 I	-0.97715 + 0.71495 I	0.79215	0.97715 + 0.71495 I	-0.1657 - 0.52182 I
O2, $\theta_b = 2s$					
$\langle s $	-0.42932 + 1.22341 I	-0.20511 - 0.28935 I	-1.01902	0.20511 - 0.28935 I	-0.42932 - 1.22341 I
$\langle p, -1 $	-0.30021 - 0.42351 I	0.30944	0.50333 - 0.71006 I	0.1579 + 0.44997 I	1.67577 + 0.48034 I
$\langle p, 0 $	-0.11165 + 0.31818 I	0.44723 + 0.63092 I	-0.45835	-0.44723 + 0.63092 I	-0.11165 - 0.31818 I
O2, $\theta_b = 2, p, 0$					
$\langle s $	-0.35251 + 1.00452 I	-0.16055 - 0.22649 I	-0.82848	0.16055 - 0.22649 I	-0.35251 - 1.00452 I
$\langle p, -1 $	-0.23182 - 0.32703 I	0.23943	0.40109 - 0.56582 I	0.12432 + 0.35426 I	1.38929 + 0.39822 I
$\langle p, 0 $	-0.09812 + 0.27962 I	0.40234 + 0.56759 I	-0.39457	-0.40234 + 0.56759 I	-0.09812 - 0.27962 I
O2, $\theta_b = 2, p, 1$					
$\zeta \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle s $	-0.36851 + 1.05012 I	-0.17999 - 0.25391 I	-0.87879	0.17999 - 0.25391 I	-0.36851 - 1.05012 I
$\langle p, -1 $	-0.25002 - 0.3527 I	0.27714	0.44439 - 0.62691 I	0.14334 + 0.40847 I	1.48626 + 0.42602 I
$\langle p, 0 $	-0.09625 + 0.27427 I	0.39839 + 0.56202 I	-0.406	-0.39839 + 0.56202 I	-0.09625 - 0.27427 I
O5, $\theta_b = 2s$					
$\langle s $	0.09305 + 0.03361 I	0.89488 + 0.15669 I	3.32505	-0.89488 + 0.15669 I	0.09305 - 0.03361 I
$\langle p, -1 $	0.3899 + 0.06827 I	1.69796	-1.03111 + 0.18054 I	0.22474 - 0.08119 I	-0.02258 + 0.01293 I
$\langle p, 0 $	-0.15892 - 0.05741 I	-1.23453 - 0.21616 I	-3.44229	1.23453 - 0.21616 I	-0.15892 + 0.05741 I
O5, $\theta_b = 2, p, 0$					
$\langle s $	0.08978 + 0.03243 I	0.82517 + 0.14448 I	2.93997	-0.82517 + 0.14448 I	0.08978 - 0.03243 I
$\langle p, -1 $	0.37002 + 0.06479 I	1.53959	-0.92052 + 0.16118 I	0.2065 - 0.0746 I	-0.02173 + 0.01244 I
$\langle p, 0 $	-0.1617 - 0.05842 I	-1.19635 - 0.20947 I	-3.18689	1.19635 - 0.20947 I	-0.1617 + 0.05842 I

(Продолжение таблицы Б.20)

O5, $\theta_b = 2, p, 1$					
$\zeta \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle s $	0.07163 + 0.02588 I	0.708 + 0.12397 I	2.69371	-0.708 + 0.12397 I	0.07163 - 0.02588 I
$\langle p, -1 $	0.32917 + 0.05764 I	1.47377	-0.86738 + 0.15187 I	0.18485 - 0.06678 I	-0.01808 + 0.01035 I
$\langle p, 0 $	-0.12286 - 0.04439 I	-0.97422 - 0.17058 I	-2.74192	0.97422 - 0.17058 I	-0.12286 + 0.04439 I

Таблица Б.21

Двухцентровые матричные элементы
кулоновского взаимодействия орбиталей иона $Mn^{3+} \xi'$
с орбиталями ионов $O^{2-} \zeta, \theta_b$ вида $\langle \theta_b \zeta | g | \xi' \theta_b \rangle$ ($\times 10^3$, а. е.)

O1, $\theta_b = 2s$					
$\zeta \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle p, -1 $	1.59385 - 1.16617 I	-1.1135	-2.17181 - 1.58905 I	0.48641 + 1.53184 I	-1.63137 + 4.85444 I
$\langle p, 0 $	-0.34395 + 1.08317 I	-1.50765 + 1.1031 I	1.45231	1.50765 + 1.1031 I	-0.34395 - 1.08317 I
O1, $\theta_b = 2, p, 0$					
$\langle s $	0.90719 - 2.85699 I	0.12097 - 0.08851 I	-1.46906	-0.12097 - 0.08851 I	0.90719 + 2.85699 I
$\langle p, -1 $	0.28187 - 0.20624 I	0.05371	-0.16787 - 0.12283 I	-0.03289 - 0.10359 I	-0.30118 + 0.89623 I
O1, $\theta_b = 2, p, 1$					
$\langle s $	1.43466 - 4.51811 I	-1.64073 + 1.20047 I	-4.10889	1.64073 + 1.20047 I	1.43466 + 4.51811 I
$\langle p, 0 $	-0.11904 + 0.3749 I	-0.63511 + 0.46469 I	0.66727	0.63511 + 0.46469 I	-0.11904 - 0.3749 I
O2, $\theta_b = 2s$					
$\langle p, -1 $	-0.69849 - 0.98536 I	0.51931	0.85066 - 1.20004 I	0.23451 + 0.66827 I	2.48879 + 0.71339 I
$\langle p, 0 $	-0.16582 + 0.47254 I	0.48558 + 0.68501 I	-0.61174	-0.48558 + 0.68501 I	-0.16582 - 0.47254 I
O2, $\theta_b = 2, p, 0$					
$\langle s $	-0.48338 + 1.37745 I	0.06046 + 0.08529 I	-0.70358	-0.06046 + 0.08529 I	-0.48338 - 1.37745 I
$\langle p, -1 $	-0.12356 - 0.17431 I	-0.03518	0.06401 - 0.09031 I	-0.02201 - 0.06272 I	0.46579 + 0.13351 I
O2, $\theta_b = 2, p, 1$					
$\langle s $	-0.88808 + 2.53072 I	-0.56998 - 0.80408 I	-2.3298	0.56998 - 0.80408 I	-0.88808 - 2.53072 I
$\langle p, 0 $	-0.06786 + 0.19336 I	0.25143 + 0.35469 I	-0.32988	-0.25143 + 0.35469 I	-0.06786 - 0.19336 I

(Продолжение таблицы Б.21)

O5, $\theta_b = 2s$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle p, -1 $	0.51045 + 0.08938 I	2.17797	-1.67805 + 0.29382 I	0.3788 - 0.13685 I	-0.03806 + 0.02179 I
$\langle p, 0 $	-0.26785 - 0.09677 I	-2.18458 - 0.38251 I	-6.59185	2.18458 - 0.38251 I	-0.26785 + 0.09677 I
O5, $\theta_b = 2, p, 0$					
$\langle s $	0.51479 + 0.18598 I	3.69195 + 0.64644 I	9.77477	-3.69195 + 0.64644 I	0.51479 - 0.18598 I
$\langle p, -1 $	0.51821 + 0.09074 I	1.50227	-1.05833 + 0.18531 I	0.29995 - 0.10836 I	-0.03994 + 0.02287 I
O5, $\theta_b = 2, p, 1$					
$\langle s $	-0.01977 - 0.00714 I	0.4394 + 0.07694 I	3.60429	-0.4394 + 0.07694 I	-0.01977 + 0.00714 I
$\langle p, 0 $	0.01942 + 0.00702 I	-0.1313 - 0.02299 I	-1.02948	0.1313 - 0.02299 I	0.01942 - 0.00702 I

Таблица Б.22

Двухцентровые матричные элементы кулоновского взаимодействия орбиталей иона Mn^{3+} ξ, η, ξ' с орбиталями ионов O^{2-} θ_b вида $\langle \xi \eta | g | \xi' \theta_b \rangle$ ($\times 10^2$, а. е.)

O1, $\theta_b = s, \eta = d0$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	0.01629 - 0.05131 I	-0.00383 + 0.0028 I	-1.17968	0.00383 + 0.0028 I	0.01629 + 0.05131 I
$\langle d1 $	0.00031 + 0.00092 I	0.01286 - 0.04048 I	0.00383 - 0.0028 I	-1.24705	-0.00163 - 0.0012 I
$\langle d2 $	0.0053 + 0.00374 I	-0.00031 - 0.00092 I	0.01629 - 0.05131 I	-0.00163 + 0.0012 I	-1.53314
O1, $\theta_b = s, \eta = d1$					
$\langle d0 $	0.00181 + 0.00538 I	-0.00353 + 0.01112 I	0.43654 - 0.3194 I	0.07991	-0.01174 - 0.00859 I
$\langle d1 $	-0.00246 - 0.00174 I	0.00269 + 0.00801 I	0.00353 - 0.01112 I	0.44194 - 0.32335 I	0.23104
$\langle d2 $	-0.0008 + 0.00001 I	0.00246 + 0.00174 I	0.00181 + 0.00538 I	0.01544 - 0.04863 I	0.43932 - 0.32144 I
O1, $\theta_b = s, \eta = d2$					
$\langle d0 $	0.01755 + 0.01239 I	0.00044 + 0.00131 I	0.51354 - 1.61726 I	0.00388 - 0.00284 I	-0.24558
$\langle d1 $	-0.0008 + 0.00001 I	0.01746 + 0.01233 I	-0.00044 - 0.00131 I	0.51742 - 1.6295 I	0.01899 - 0.0139 I
$\langle d2 $	-0.00202 + 0.00153 I	0.0008 - 0.00001 I	0.01755 + 0.01239 I	-0.00264 - 0.00786 I	0.53965 - 1.69948 I

(Продолжение таблицы Б.22)

O1, $\theta_b = p1, \eta = d - 2$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	0.41969 + 0.30707 I	0.09633 + 0.30336 I	0.71004 - 2.11287 I	0.58599 - 0.41388 I	0.5473 + 0.00916 I
$\langle d1 $	0.0896	0.62544 + 0.45761 I	-0.09633 - 0.30336 I	0.87223 - 2.59549 I	-0.22699 + 0.16032 I
$\langle d2 $	0.00568 - 0.00416 I	-0.0896	0.41969 + 0.30707 I	0.02682 + 0.08445 I	0.83235 - 2.4768 I
O1, $\theta_b = p1, \eta = d - 1$					
$\langle d0 $	0.22548	-0.01653 - 0.01209 I	0.01428 + 0.04497 I	0.14523 - 0.43215 I	-0.5764 + 0.40711 I
$\langle d1 $	0.08173 - 0.0598 I	-0.41854	0.01653 + 0.01209 I	0.40083 + 1.26231 I	-0.09145 + 0.27213 I
$\langle d2 $	-0.03901 + 0.12285 I	-0.08173 + 0.0598 I	0.22548	0.59057 + 0.4321 I	0.20613 + 0.64915 I
O1, $\theta_b = p1, \eta = d0$					
$\langle d0 $	0.09881 - 0.0723 I	-0.58024	0.21857 + 0.15992 I	0.22696 + 0.71474 I	-0.06499 + 0.19338 I
$\langle d1 $	-0.09629 + 0.30323 I	-0.19765 + 0.14462 I	0.58024	0.85924 + 0.62868 I	-0.09382 - 0.29546 I
$\langle d2 $	0.04159 + 0.12375 I	0.09629 - 0.30323 I	0.09881 - 0.0723 I	-0.2387	1.26282 + 0.92396 I
O1, $\theta_b = p1, \eta = d1$					
$\langle d0 $	-0.09577 + 0.30161 I	-0.18331 + 0.13412 I	0.12424	-0.01653 - 0.01209 I	-0.08705 - 0.27413 I
$\langle d1 $	0.06802 + 0.2024 I	0.15846 - 0.49903 I	0.18331 - 0.13412 I	-0.8594	-0.59057 - 0.4321 I
$\langle d2 $	-0.25603 - 0.18083 I	-0.06802 - 0.2024 I	-0.09577 + 0.30161 I	-0.09105 + 0.06662 I	-0.36535
O1, $\theta_b = p1, \eta = d2$					
$\langle d0 $	0.04194 + 0.12481 I	0.09654 - 0.30403 I	-0.17967 + 0.13146 I	-0.24403	0.41969 + 0.30707 I
$\langle d1 $	-0.25603 - 0.18083 I	-0.06758 - 0.20111 I	-0.09654 + 0.30403 I	-0.37313 + 0.27301 I	0.07445
$\langle d2 $	-0.32493 + 0.00544 I	0.25603 + 0.18083 I	0.04194 + 0.12481 I	0.03838 - 0.12087 I	-0.29862 + 0.21849 I
O1, $\theta_b = p0, \eta = d0$					
$\langle d0 $	0.15079 - 0.47488 I	0.28145 - 0.20593 I	-0.23072	-0.28145 - 0.20593 I	0.15079 + 0.47488 I
$\langle d1 $	-0.10212 - 0.30387 I	-0.26447 + 0.83289 I	-0.28145 + 0.20593 I	1.43641	0.12329 + 0.09021 I
$\langle d2 $	0.40291 + 0.28457 I	0.10212 + 0.30387 I	0.15079 - 0.47488 I	0.12329 - 0.09021 I	0.79328

(Продолжение таблицы Б.22)

O1, $\theta_b = p0, \eta = d1$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	-0.09974 - 0.29679 I	-0.25809 + 0.8128 I	0.81674 - 0.59758 I	0.60899	0.09327 + 0.06825 I
$\langle d1 $	0.66235 + 0.46781 I	0.17183 + 0.5113 I	0.25809 - 0.8128 I	1.32086 - 0.96643 I	-0.39352
$\langle d2 $	0.64864 - 0.01086 I	-0.66235 - 0.46781 I	-0.09974 - 0.29679 I	-0.10884 + 0.34278 I	1.05852 - 0.77449 I
O1, $\theta_b = p0, \eta = d2$					
$\langle d0 $	0.39839 + 0.28138 I	0.10331 + 0.30741 I	-0.01047 + 0.03297 I	0.13131 - 0.09608 I	-0.01413
$\langle d1 $	0.64864 - 0.01086 I	-0.66788 - 0.47171 I	-0.10331 - 0.30741 I	-0.27507 + 0.86625 I	-0.0029 + 0.00212 I
$\langle d2 $	-0.77258 + 0.58537 I	-0.64864 + 0.01086 I	0.39839 + 0.28138 I	0.0377 + 0.11218 I	-0.15393 + 0.48477 I
O2, $\theta_b = s, \eta = d0$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	-0.00906 + 0.02583 I	-0.00121 - 0.0017 I	-0.66415	0.00121 - 0.0017 I	-0.00906 - 0.02583 I
$\langle d1 $	0.00037 - 0.00011 I	-0.00724 + 0.02062 I	0.00121 + 0.0017 I	-0.69978	-0.00047 + 0.00066 I
$\langle d2 $	0.00234 + 0.00187 I	-0.00037 + 0.00011 I	-0.00906 + 0.02583 I	-0.00047 - 0.00066 I	-0.84902
O2, $\theta_b = s, \eta = d1$					
$\langle d0 $	0.00237 - 0.00068 I	0.0020 - 0.00571 I	0.15044 + 0.21223 I	0.04194	-0.00373 + 0.00526 I
$\langle d1 $	-0.00108 - 0.00086 I	0.00349 - 0.0010 I	-0.002 + 0.00571 I	0.15211 + 0.21459 I	0.12044
$\langle d2 $	0.00002 - 0.00031 I	0.00108 + 0.00086 I	0.00237 - 0.00068 I	-0.00856 + 0.02441 I	0.15125 + 0.21337 I
O2, $\theta_b = s, \eta = d2$					
$\langle d0 $	0.00827 + 0.00662 I	0.00063 - 0.00018 I	-0.31023 + 0.88405 I	0.00129 + 0.00182 I	-0.1277
$\langle d1 $	0.00002 - 0.00031 I	0.00834 + 0.00667 I	-0.00063 + 0.00018 I	-0.31247 + 0.89042 I	0.006 + 0.00847 I
$\langle d2 $	0.00096 - 0.0006 I	-0.00002 + 0.00031 I	0.00827 + 0.00662 I	-0.00342 + 0.00098 I	-0.32484 + 0.92569 I
O2, $\theta_b = p1, \eta = d-2$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	-0.25381 + 0.35805 I	-0.00633 - 0.01803 I	-1.55111 - 0.44461 I	0.0405 - 0.03242 I	-0.00426 - 0.07293 I
$\langle d1 $	0.01152	-0.29281 + 0.41307 I	0.00633 + 0.01803 I	-1.51613 - 0.43458 I	-0.02203 + 0.01764 I
$\langle d2 $	0.0076 + 0.01072 I	-0.01152	-0.25381 + 0.35805 I	-0.00955 - 0.02722 I	-1.60666 - 0.46053 I

(Продолжение таблицы Б.22)

$O2, \theta_b = p1, \eta = d-1$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	0.02545	0.12429 - 0.17534 I	0.1652 + 0.47076 I	0.059 + 0.01691 I	-0.04489 + 0.03593 I
$\langle d1 $	0.00342 + 0.00482 I	-0.01518	-0.12429 + 0.17534 I	0.13536 + 0.38572 I	0.03287 + 0.00942 I
$\langle d2 $	0.00349 - 0.00995 I	-0.00342 - 0.00482 I	0.02545	-0.2771 + 0.3909 I	0.14937 + 0.42566 I
$O2, \theta_b = p1, \eta = d0$					
$\langle d0 $	0.01642 + 0.02316 I	-0.04761	-0.22873 + 0.32267 I	-0.02065 - 0.05886 I	-0.07828 - 0.02244 I
$\langle d1 $	0.00812 - 0.02314 I	-0.00886 - 0.0125 I	0.04761	-0.29834 + 0.42087 I	0.00769 + 0.02192 I
$\langle d2 $	0.0135 - 0.00387 I	-0.00812 + 0.02314 I	0.01642 + 0.02316 I	-0.01841	-0.66203 + 0.93393 I
$O2, \theta_b = p1, \eta = d1$					
$\langle d0 $	0.00847 - 0.02412 I	-0.01606 - 0.02266 I	0.30865	0.12429 - 0.17534 I	0.01155 + 0.03292 I
$\langle d1 $	0.02105 - 0.00603 I	-0.01248 + 0.03557 I	0.01606 + 0.02266 I	0.23782	0.2771 - 0.3909 I
$\langle d2 $	-0.01876 - 0.01502 I	-0.02105 + 0.00603 I	0.00847 - 0.02412 I	0.00103 + 0.00145 I	0.27199
$O2, \theta_b = p1, \eta = d2$					
$\langle d0 $	0.01402 - 0.00402 I	-0.00795 + 0.02264 I	0.18869 + 0.26618 I	-0.0156	-0.25381 + 0.35805 I
$\langle d1 $	-0.01876 - 0.01502 I	-0.02042 + 0.00585 I	0.00795 - 0.02264 I	0.17544 + 0.2475 I	0.01956
$\langle d2 $	0.00188 - 0.03217 I	0.01876 + 0.01502 I	0.01402 - 0.00402 I	-0.00391 + 0.01116 I	0.19305 + 0.27234 I
$O2, \theta_b = p0, \eta = d0$					
$\langle d0 $	-0.01691 + 0.04818 I	0.02833 + 0.03996 I	-0.4572	-0.02833 + 0.03996 I	-0.01691 - 0.04818 I
$\langle d1 $	-0.0315 + 0.00903 I	0.01775 - 0.05057 I	-0.02833 - 0.03996 I	-0.36349	0.00774 - 0.01091 I
$\langle d2 $	0.02954 + 0.02365 I	0.0315 - 0.00903 I	-0.01691 + 0.04818 I	0.00774 + 0.01091 I	-0.5385
$O2, \theta_b = p0, \eta = d1$					
$\langle d0 $	-0.03527 + 0.01011 I	0.02132 - 0.06075 I	-0.50426 - 0.71137 I	0.07995	0.02042 - 0.02881 I
$\langle d1 $	0.04637 + 0.03712 I	0.04359 - 0.0125 I	-0.02132 + 0.06075 I	-0.47159 - 0.66527 I	0.068
$\langle d2 $	-0.00346 + 0.0592 I	-0.04637 - 0.03712 I	-0.03527 + 0.01011 I	0.00647 - 0.01845 I	-0.48324 - 0.68171 I

(Продолжение таблицы Б.22)

O2, $\theta_b = p0, \eta = d2$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	0.03161 + 0.0253 I	0.02962 - 0.00849 I	-0.11401 + 0.32489 I	0.00462 + 0.00652 I	-0.10594
$\langle d1 $	-0.00346 + 0.0592 I	-0.04384 - 0.03509 I	-0.02962 + 0.00849 I	-0.09313 + 0.26538 I	-0.02283 - 0.03221 I
$\langle d2 $	0.06004 - 0.0375 I	0.00346 - 0.0592 I	0.03161 + 0.0253 I	0.01909 - 0.00547 I	-0.10961 + 0.31235 I
O5, $\theta_b = s, \eta = d0$					
$\langle d0 $	0.00068 + 0.00024 I	0.01705 + 0.00299 I	2.64672	-0.01705 + 0.00299 I	0.00068 - 0.00024 I
$\langle d1 $	-0.00004 - 0.00002 I	-0.00113 - 0.00041 I	-0.01705 - 0.00299 I	2.46848	-0.01656 + 0.0029 I
$\langle d2 $	0.	0.00004 + 0.00002 I	0.00068 + 0.00024 I	-0.01656 - 0.0029 I	2.12198
O5, $\theta_b = s, \eta = d1$					
$\langle d0 $	0.00018 + 0.0001 I	-0.00263 - 0.00095 I	-0.64997 - 0.11381 I	0.11793	0.00811 - 0.00142 I
$\langle d1 $	0.00002 + 0.00001 I	0.00053 + 0.0003 I	0.00263 + 0.00095 I	-0.64695 - 0.11328 I	0.22452
$\langle d2 $	0.	-0.00002 - 0.00001 I	0.00018 + 0.0001 I	0.00501 + 0.00181 I	-0.61966 - 0.1085 I
O5, $\theta_b = s, \eta = d2$					
$\langle d0 $	-0.00002 - 0.00002 I	0.00015 + 0.00009 I	0.066 + 0.02384 I	-0.00639 - 0.00112 I	-0.11865
$\langle d1 $	0.	-0.00004 - 0.00004 I	-0.00015 - 0.00009 I	0.06634 + 0.02397 I	-0.01695 - 0.00297 I
$\langle d2 $	0.	0.	-0.00002 - 0.00002 I	-0.00035 - 0.0002 I	0.06615 + 0.0239 I
O5, $\theta_b = p1, \eta = d-2$					
$\langle d0 $	0.12689 - 0.02222 I	-0.21728 + 0.0785 I	0.1147 - 0.06568 I	-0.02105 + 0.01749 I	0.00233 - 0.00274 I
$\langle d1 $	0.14217	-0.45043 + 0.07887 I	0.21728 - 0.0785 I	-0.04287 + 0.02455 I	0.00846 - 0.00703 I
$\langle d2 $	-0.09182 - 0.01608 I	-0.14217	0.12689 - 0.02222 I	-0.09534 + 0.03444 I	0.03588 - 0.02055 I
O5, $\theta_b = p1, \eta = d-1$					
$\langle d0 $	0.33389	-0.7699 + 0.13481 I	0.74378 - 0.2687 I	-0.15545 + 0.08901 I	0.02094 - 0.0174 I
$\langle d1 $	-0.32998 - 0.05778 I	-0.42133	0.7699 - 0.13481 I	-0.1541 + 0.05567 I	0.06132 - 0.03511 I
$\langle d2 $	0.08737 + 0.03156 I	0.32998 + 0.05778 I	0.33389	-0.47091 + 0.08245 I	0.28345 - 0.1024 I

O5, $\theta_b = p1, \eta = d0$					
$\xi \setminus \xi'$	$ d-2\rangle$	$ d-1\rangle$	$ d0\rangle$	$ d1\rangle$	$ d2\rangle$
$\langle d0 $	-0.51126 - 0.08952 I	-0.78868	2.34991 - 0.41146 I	-0.54461 + 0.19675 I	0.09485 - 0.05431 I
$\langle d1 $	0.2155 + 0.07785 I	0.82482 + 0.14442 I	0.78868	0.16294 - 0.02853 I	0.21303 - 0.07696 I
$\langle d2 $	-0.03775 - 0.02161 I	-0.2155 - 0.07785 I	-0.51126 - 0.08952 I	-0.27187	1.00585 - 0.17612 I
O5, $\theta_b = p1, \eta = d1$					
$\langle d0 $	0.21415 + 0.07737 I	0.83511 + 0.14622 I	2.48903	-0.7699 + 0.13481 I	0.22207 - 0.08023 I
$\langle d1 $	-0.0618 - 0.03539 I	-0.35478 - 0.12817 I	-0.83511 - 0.14622 I	1.24161	0.47091 - 0.08245 I
$\langle d2 $	0.00838 + 0.00696 I	0.0618 + 0.03539 I	0.21415 + 0.07737 I	0.31142 + 0.05453 I	1.80395
O5, $\theta_b = p1, \eta = d2$					
$\langle d0 $	-0.03756 - 0.02151 I	-0.21618 - 0.0781 I	-0.89129 - 0.15606 I	-0.28809	0.12689 - 0.02222 I
$\langle d1 $	0.00838 + 0.00696 I	0.06203 + 0.03552 I	0.21618 + 0.0781 I	-0.05338 - 0.00935 I	0.17956
$\langle d2 $	-0.00093 - 0.0011 I	-0.00838 - 0.00696 I	-0.03756 - 0.02151 I	-0.08571 - 0.03097 I	-0.4785 - 0.08378 I
O5, $\theta_b = p0, \eta = d0$					
$\langle d0 $	-0.38981 - 0.14083 I	-1.52333 - 0.26673 I	-5.07188	1.52333 - 0.26673 I	-0.38981 + 0.14083 I
$\langle d1 $	0.11051 + 0.06328 I	0.63384 + 0.22898 I	1.52333 + 0.26673 I	-2.28116	-0.58277 + 0.10204 I
$\langle d2 $	-0.01493 - 0.01241 I	-0.11051 - 0.06328 I	-0.38981 - 0.14083 I	-0.58277 - 0.10204 I	-2.27931
O5, $\theta_b = p0, \eta = d1$					
$\langle d0 $	0.11006 + 0.06302 I	0.6377 + 0.23038 I	2.58379 + 0.45241 I	0.52694	-0.62681 + 0.10975 I
$\langle d1 $	-0.02443 - 0.0203 I	-0.18145 - 0.10389 I	-0.6377 - 0.23038 I	0.09413 + 0.01648 I	-1.25377
$\langle d2 $	0.00271 + 0.00319 I	0.02443 + 0.0203 I	0.11006 + 0.06302 I	0.24782 + 0.08953 I	1.29103 + 0.22605 I
O5, $\theta_b = p0, \eta = d2$					
$\langle d0 $	-0.01488 - 0.01236 I	-0.11073 - 0.0634 I	-0.52785 - 0.19069 I	-0.5971 - 0.10455 I	0.38428
$\langle d1 $	0.00271 + 0.00319 I	0.02449 + 0.02035 I	0.11073 + 0.0634 I	0.11673 + 0.04217 I	0.28452 + 0.04982 I
$\langle d2 $	-0.00025 - 0.00043 I	-0.00271 - 0.00319 I	-0.01488 - 0.01236 I	-0.04434 - 0.02539 I	-0.20723 - 0.07487 I