§ 4. ПОТЕНЦИАЛ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Результаты, изложенные в гл. 9, § 9, п. Б, не зависят от детального вида потенциала кристаллического поля, а зависят лишь от его симметрии, определяемой кристаллической структурой. Но мы установили там только характер расщепления мультиплетов и ничего не знаем о порядке следования расщепленных подуровней или о разностях энергии между ними. Если мы хотим выяснить эти детали состояний в кристаллическом поле, то нам понадобится вычислить матричные элементы потенциала кристаллического поля в состояниях, найденных путем анализа симметрии. В данном параграфе мы исследуем потенциал кристаллического поля, а в следующем изложим методы вычисления матричных элементов.

Потенциал, создаваемый окружающими атомами или ионами, должен иметь форму, инвариантную относительно всех операций симметрии точечной группы, и, следовательно, преобразовываться по единичному представлению. В интересующей нас области этот потенциал будет также решением уравнения Лапласа и поэтому может быть разложен по сферическим гармоникам в виде

$$V_c = \sum_{kq} A_q^{(k)} r^k Y_q^{(k)}(\theta, \varphi). \qquad (\text{П}5.18)$$

Поскольку вращения могут лишь смешивать сферические гармоники с одинаковыми k, вклад в V_c каждого k должен также преобразовываться по единичному представлению точечной группы. Это налагает очень строгие ограничения на коэффициенты $A_q^{(k)}$. Мы проиллюстрируем эти ограничения на примере группы симметрии O.

Используя формулу (7.42) для характера представления $\mathsf{D}^{(k)}$ и табл. 9.5, мы быстро находим, что при $k=1$, 2, 3 и 5 представление $\mathsf{D}^{(k)}$ не содержит ни одного инварианта относительно группы O, а при $k=4$ содержит один такой инвариант.

Пусть ось z — ось максимальной симметрии; тогда можно также ограничить возможные значения q, встречающиеся в выражении (П5.18). Например, в случае группы O вращательная симметрия четвертого порядка относительно оси z означает, что значения q должны иметь вид $q=4n$, где n — целое число. Поэтому из коэф-

фициентов с $k<6$ возможны только $A_0^{(0)}$, $A_0^{(4)}$, $A_4^{(4)}$ и $A_{-4}^{(4)}$. Далее, ввиду наличия только одного инварианта 4-го порядка коэффициенты $A_0^{(4)}$, $A_4^{(4)}$ и $A_{-4}^{(4)}$ должны быть связаны между собой. Чтобы потенциал был инвариантным относительно вращений вокруг оси 4-го порядка x или y, должно выполняться соотношение $A_{-4}^{(4)}=A_4^{(4)}=(^5/_{14})^{1/2}A_0^{(4)}$ (задача П.8). Следовательно, потенциал поля кубической симметрии имеет вид

$$V_c=A_0^{(0)}+A_0^{(4)}r^4\left\{Y_0^{(4)}+\left(\frac{5}{14}\right)^{1/2}(Y_4^{(4)}+Y_{-4}^{(4)})\right\}+\text{Члены с } k\geqslant 6. \tag{П5.19}$$

В этом частном случае столь же просто выразить V через степени координат x, y и z так, чтобы выражение имело требуемую симметрию. Отдельные слагаемые должны быть четными по x, y и z и симметричными относительно перестановок x, y и z. Следовательно, разложение должно иметь вид

$$V_c=A_0^{(0)}+\alpha(x^2+y^2+z^2)+\beta(x^4+y^4+z^4)+$$
$$+\gamma(x^2y^2+y^2z^2+z^2x^2)+\text{Степени}\geqslant 6.$$

Потенциал должен также удовлетворять уравнению Лапласа $\nabla^2V_c=0$, что дает $\alpha=0$, $\gamma=-3\beta$. Этот результат тождествен выражению (П5.19), в чем нетрудно убедиться, подставив выражения (7.48) для сферических гармоник.

Можно найти численные значения отличных от нуля коэффициентов $A_q^{(k)}$ для той или иной частной модели, например в случае потенциала, обусловленного точечными зарядами, расположенными в соседних узлах решетки. Но в таких моделях не учитываются поляризация ионов и обменные эффекты. Поэтому коэффициенты $A_q^{(k)}$ обычно рассматривают как неопределенные параметры, которые нужно находить путем сравнения с экспериментом. Такой подход допустим, поскольку в силу ограничения (8.3), вытекающего из правила векторного сложения, отличные от нуля матричные элементы для электронных состояний с определенным угловым моментом дает лишь небольшое число членов в разложении (П5.18). Это означает, что можно, пользуясь лишь несколькими подгоночными параметрами $A_q^{(k)}$, удовлетворительно аппроксимировать все экспериментальные данные по теплоемкости, магнитной восприимчивости, оптическому поглощению и ЭПР.

В случае кубически-симметричного поля, действующего на ион ванадия в бромате ванадия, потенциал дается выражением (П5.19). Слагаемые с $k > 4$ не требуется учитывать, поскольку мы рассматриваем d-электроны и одночастичные матричные элементы, имеющие вид $\langle d | Y_q^{(k)} | d \rangle$, в силу правила векторного сложения угловых моментов равны нулю при $k > 4$. Поскольку константа $A_0^{(3)}$ дает одинаковый вклад во всех состояниях, расщепление кристаллического поля в бромате ванадия описывается одним параметром $A_0^{(4)}$.

§5. ВЫЧИСЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ РАСЩЕПЛЕНИЙ НА ОСНОВЕ СИММЕТРИИ

Расчет расщепления в кристаллическом поле, основанный на параметрах $A_q^{(k)}$, — это, вообще говоря, сложная численная задача, требующая знания радиальных волновых функций электронов и точной формы многоэлектронных волновых функций. Но соотношения между некоторыми расщеплениями можно найти, руководствуясь только соображениями симметрии. Для этого пользуются теоремой Вигнера—Эккарта или, что по существу то же, эквивалентными операторами [формулы (4.62), (7.53); гл. 7, § 4, п. Ж].

Для примера мы вычислим отношение разностей энергии между тремя расщепленными компонентами A_2, T_2 и T_1 уровня F во втором столбце на рис. 9.9. Потенциал в этом случае дается формулой (П5.19), и, как показано выше, слагаемые с $k \geqslant 6$ не дают вклада. Далее, член $A_0^{(0)}$, инвариантный относительно группы $\mathcal{R}_3$, дает одинаковый вклад во все компоненты, и потому его можно не учитывать при вычислении разностей энергии. Таким образом, обе разности пропорциональны $A_0^{(4)}$, и свойство симметрии оператора определяется как $k=4$ по отношению к группе $\mathcal{R}_3$ и (инвариантность) A_1 относительно группы O. Обозначим эту часть потенциала V_c через $V(k=4, A_1)$. Нам нужно найти матричные элементы $\langle L=3, \Gamma^{(\alpha)} | V(k=4, A_1) | L=3, \Gamma^{(\alpha)} \rangle$ при $\Gamma^{(\alpha)} = A_2$, T_2 и T_1. По виду эти матричные элементы весьма сходны с выражением (7.53), полученным на основе теоремы Вигнера — Эккарта для группы $\mathcal{R}_3$. Различие состоит лишь в том, что здесь для индицирования строк представлений