

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 одиночные 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 $A_0^{(4)}$ 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 $k \geq 6$ 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 $\langle L=3, T^{(\alpha)} | V(k=4, A_1) | L=3, T^{(\alpha)} \rangle$ при $T^{(\alpha)} = A_2, T_2$ 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 индексирования строк представлений

группы \mathcal{R}_3 используется группа O , а не \mathcal{R}_2 . Другими словами, операторы и волновые функции характеризуются теперь величинами L и $T^{(\alpha)}$, а не L и M .

Коэффициенты связи, которые необходимо использовать в теореме Вигнера—Эккарта в этом базисе, вообще говоря, неизвестны, а потому принято представлять операторы и волновые функции в обычном M -базисе. Для оператора это уже сделано в формуле (П5.19), и можно написать

$$V(k=4, A_1) = V_0^{(4)} + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} (V_4^{(4)} + V_{-4}^{(4)}). \quad (\text{П5.20})$$

Мы умышленно использовали обозначение $V_q^{(4)}$ вместо $Y_q^{(4)}$, чтобы подчеркнуть, что истинный потенциал получается суммированием по всем электронам. Таким образом, величина $Y_q^{(4)}$ относится к конкретному электрону, а величина $V_q^{(4)}$ есть сумма таких слагаемых. Разумеется, $V_q^{(4)}$ обладает теми же вращательными свойствами, а это все, что нас интересует в данный момент. Нетрудно вывести выражения для типичной волновой функции в M -базисе

$$L=3, T^{(\alpha)} \rangle = \sum_M c_M^{(\alpha)} |L=3, M\rangle,$$

причем для практических вычислений составлены таблицы коэффициентов $c_M^{(\alpha)}$. В данном примере мы выведем их, рассматривая матрицу 7×7 для оператора (П5.20) в M -базисе при $L=3$ и затем диагонализуя ее. Из разложения $D^{(3)} = A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$ нам известно, что собственные значения должны содержать два вырождения третьего порядка.

Зависимость оператора (П5.20) от m ясно указывает на то, что слагаемое $V_0^{(4)}$ дает вклад только в диагональные элементы матрицы, тогда как другие два слагаемых изменяют M на четыре единицы. Таким образом, очевидно, что матрица 7×7 распадается на три матрицы 2×2 : одну с $M=\pm 2$, другую с $M=+1$ и -3 и третью с $M=-1$ и $+3$. При этом значение $M=0$ отщепляется и соответствует собственному вектору. В итоге нам необходимо вычислить лишь несколько матричных элементов вида $\langle L=3, M' | V_q^{(4)} | L=3, M \rangle$, которые по теореме Вигнера—Эккарта связаны друг с другом соотношением

$$\langle L=3, M' | V_q^{(4)} | L=3, M \rangle = C(343, MqM') \langle L=3 | V^{(4)} | L=3 \rangle.$$

Поскольку нас интересуют лишь отношения, приведенный матричный элемент $\langle L=3 \parallel V^4 \parallel L=3 \rangle$ можно не рассматривать, а коэффициенты связи $C(343, MqM')$ можно найти в таблице. Таким способом найдены собственные

Таблица П.5

Представление группы O	Волновая функция	Энергетический сдвиг
A_2	$\{ L=3, M=2\rangle - L=3, M=-2\rangle\} 2^{-1/2}$	-6
T_1	$\{ L=3, M=2\rangle + L=3, M=-2\rangle\} 2^{-1/2}$ $\{3^{1/2} L=3, M=\pm 3\rangle -$ $- 5^{1/2} L=3, M=\mp 1\rangle\} 8^{-1/2}$	-1
T_2	$\{5^{1/2} L=3, M=\pm 3\rangle +$ $+ 3^{1/2} L=3, M=\mp 1\rangle\} 8^{-1/2}$	$ L=3, M=0\rangle$ +3

векторы, указанные в табл. П.5, и собственные значения (без постоянного множителя) в ее последнем столбце. (Нас интересуют здесь лишь отношения.) Кристаллическое поле в рассматриваемом химическом соединении имеет тот знак величины $A_0^{(4)}$, который приводит к самому низкому представлению A_2 . Отношения расщеплений, вычисленные на основании данных табл. П.5, указаны на рис. 9.9.

Можно обойтись без коэффициентов связи $C(343, MqM')$, если построить эквивалентные операторы $L_q^{(4)}$ из произведений $\mathbf{L} \otimes \mathbf{L} \otimes \mathbf{L} \otimes \mathbf{L}$ операторов углового момента. Поскольку при $q = \pm 4$ имеется лишь один такой оператор, можно выбрать $L_{\pm 4}^{(4)} = (L_{\pm})^4$ в качестве четвертой степени повышающего или понижающего оператора. Оставшийся оператор $L_0^{(4)}$ можно найти либо путем последовательного применения формулы (7.52):

$$L_0^4 = 24 (70)^{1/2} [L_-, [L_-, [L_-, [L_-, (L_+)^4]]]],$$

либо различными упрощенными методами (задача П.9).

Окончательно эквивалентный оператор будет равен

$$\mathbf{L}_0^{(4)} + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} (\mathbf{L}_+^{(4)} + \mathbf{L}_{-4}^{(4)}) = \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} \{ 14\mathbf{L}_z^4 - 12\mathbf{L}_z^2\mathbf{L}_z^2 + \frac{6}{5}(\mathbf{L}^2)^2 - \frac{12}{5}\mathbf{L}^2 + 10\mathbf{L}_z^2 + \mathbf{L}_+^4 + \mathbf{L}_{-4}^4 \}. \quad (\text{П5.21})$$

Для состояний с $L=3$ мы можем написать $\langle \mathbf{L}^2 \rangle = 12$, и тогда получим

$$\mathbf{L}_0^{(4)} + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} (\mathbf{L}_+^{(4)} + \mathbf{L}_{-4}^{(4)}) = \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} \{ 14\mathbf{L}_z^4 - 134\mathbf{L}_z^2 + 144 + \mathbf{L}_+^4 + \mathbf{L}_{-4}^4 \}.$$

В M -базисе этот оператор можно вычислить непосредственно, пользуясь формулой (7.40) и равенством $\langle \mathbf{L}_z \rangle = M$ и не отыскивая значений коэффициентов связи. Разумеется, это приводит к тому же результату, что и в табл. П.5.

Наконец, заметим, что по формуле (П5.21) можно также вычислить расщепление каждого J -мультиплета, показанное в третьем столбце на рис. 9.8. Нужно лишь написать \mathbf{J}^2 вместо \mathbf{L}^2 и \mathbf{J}_z вместо \mathbf{L}_z . Относительные интенсивности расщеплений в различных J -мультиплетах могут быть вычислены по формуле (П5.14).

ЗАДАЧИ К ПРИЛОЖЕНИЯМ 4 И 5

- П.1.** Покажите, что выбор $\rho(c) = \rho(0)/(\partial c/\partial a)_{a=0}$ достаточен для того, чтобы обеспечить справедливость формулы (П4.14).
П.2. Исходя из соотношения ортогональности (П4.25), покажите, что обобщенный проекционный оператор (оператор перехода) для группы \mathcal{R}_3 можно записать в виде

$$\mathbf{P}_{m'm}^{(j)} = (2j+1) \int D_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) \mathbf{T}(\alpha, \beta, \gamma) \sin \beta \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma / 8\pi^2,$$

где $\mathbf{T}(\alpha, \beta, \gamma)$ — оператор вращения.

- П.3.** Путем элементарных рассуждений покажите, что альтернативная форма записи простого проекционного оператора $\mathbf{P}^{(j)}$ такова:

$$\mathbf{P}^{(j)} = \prod_{j' \neq j} \{ \mathbf{J}^2 - j'(j'+1) \} / \prod_{j' \neq j} \{ j(j+1) - j'(j'+1) \},$$

где через $\prod_{j'=0, 1/2, 1, \dots}$ обозначено бесконечное произведение по индексу j' с условием $j' \neq j$.