

# ПОСТРОЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННОГО БАЗИСА ДЛЯ МОТТОВСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ С УЧЕТОМ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ, СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОВАЛЕНТНОСТИ

Ю. С. Орлов<sup>a\*</sup>, С. Г. Овчинников<sup>a,b\*\*</sup>

<sup>a</sup> *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

<sup>b</sup> *Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 4 марта 2009 г.

Предложено использовать аппарат квантовой механики свободного атома, в частности теорию  $nj$ -символов и генеалогических коэффициентов Рака и Вигнера, обобщенную на случай точечных групп и широко применяемую в теории кристаллического поля, для конструирования многоэлектронных базисов с учетом ковалентности и спин-орбитального взаимодействия. Это дополнение позволило наиболее полно учесть электрон-электронное взаимодействие для  $3d$ -ионов. Сконструированный таким образом базис может быть использован в обобщенном методе сильной связи для многозонной  $p$ - $d$ -модели при описании структуры энергетического спектра квазичастиц и физических свойств систем с сильными электронными корреляциями. Процедура построения и расчета была продемонстрирована на примере  ${}^5T_{2g}$ -терма для  $d^6$ -конфигурации иона переходного металла в октаэдрическом поле. Показан механизм возникновения магнитной анизотропии в  $S$ -ионах ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) за счет ковалентного подмешивания в основное состояние  $d^6 \underline{L}$ -конфигураций с ненулевым орбитальным моментом ( $\underline{L}$  — дырка на лигандах).

PACS: 71.10.-w, 71.15.-m, 71.27.+a

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Электронные корреляции играют важную роль в формировании различных магнитных и транспортных свойств оксидов переходных металлов, и в последнее время делается много попыток описать эти свойства, особенно переход металл-диэлектрик, сверхпроводимость в купратах, колоссальное магнитосопротивление в манганитах. Мотт [1, 2] и Хаббард [3] показали, что сильное кулоновское  $d$ - $d$ -взаимодействие является причиной того, что многие соединения оксидов переходных  $3d$ -металлов с частично заполненной  $3d$ -зоной могут существовать как магнитные диэлектрики. Когда ширина  $3d$ -зоны больше, чем кулоновское  $d$ - $d$ -взаимодей-

ствие, соединение является металлом. Когда же кулоновское взаимодействие превосходит ширину зоны,  $3d$ -электроны локализуются и соединение становится диэлектриком с локализованными магнитными моментами, а ширина диэлектрической щели определяется силой электрон-электронного взаимодействия. Другими словами, сильное взаимодействие  $3d$ -электронов (кулоновское или обменное), большее или порядка их кинетической энергии, мерой которой является ширина электронной зоны, выделяет эти вещества в класс сильнокоррелированных систем, что и создает трудности в теоретическом описании их физических свойств.

Авторы работы [4] предложили схему, в которой соединения переходных металлов могут быть классифицированы по двум режимам в зависимости от соотношения между величиной энергии переноса заряда  $\Delta_{tr}$  (ligand-to-metal charge-transfer energy) и кулоновской энергии  $U$ . В режиме Мот-

\*E-mail: jso.krasn@mail.ru

\*\*E-mail: sgo@iph.krasn.ru

та–Хаббарда, когда  $\Delta_{tr} > U$ , расщепление зоны происходит благодаря флуктуациям заряда типа  $d-d$ ,  $d^n + d^n \rightarrow d^{n+1} + d^{n-1}$ , а величина расщепления пропорциональна  $U$ . В режиме переноса заряда, когда  $\Delta_{tr} < U$ , флуктуации  $d^n + d^n \rightarrow d^{n+1} + d^n \underline{L}$  (здесь  $\underline{L}$  обозначает дырку на лигандах) формируют расщепление типа  $p-d$ , а ширина щели пропорциональна  $\Delta_{tr}$ .

Однозонная модель Мотта–Хаббарда, даже когда включены эффекты переноса заряда, является недостаточной для полного описания свойств многих соединений переходных металлов [5–8]. Сейчас все более понятным становится то, что для описания этих свойств необходимо принимать во внимание орбитальные, спиновые, зарядовые и решеточные степени свободы. К примеру, в манганитах орбитальное и зарядовое упорядочения ионов марганца играют важную роль в эффекте колоссального магнетосопротивления [9–13]. Обычно для описания электрон–электронного взаимодействия используют в лучшем случае приближение Канамори, в котором из всей совокупности матричных элементов сохраняются взаимодействие плотность–плотность и обменное взаимодействие. В работе [14] была подчеркнута и обоснована важность учета именно полного гамильтониана для электрон–электронного взаимодействия и продемонстрирована роль эффектов мультиплетности для формирования энергетической щели:

$$U(d^n) = E(d^{n-1}) + E(d^{n+1}) - 2E(d^n).$$

В работе [15] было показано, как спиновые кроссоверы изменяют величину  $U(d^n)$  и влияют на переход Мотта–Хаббарда. Другими словами, для понимания реальных многоорбитальных мотт–хаббардовских систем необходима полная многозонная теория с полным учетом кулоновского взаимодействия.

Для описания структуры энергетического спектра квазичастиц и физических свойств систем с сильными электронными корреляциями в рамках многозонных моделей Хаббарда или  $p-d$ -моделей был предложен кластерный подход для купратов [16, 17] и манганитов [18], использующий технику  $X$ -операторов Хаббарда и точную диагонализацию кластеров  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me}$  — переходный металл). Одно из главных достоинств использования представления  $X$ -операторов заключается в сохранении правильной структуры гильбертова пространства на всех этапах вычислений и автоматического выполнения условия, запрещающего энергетически невыгодные конфигурации с двукратным заполнением одного квантового состояния одноэлектронных орбиталей. Для построения операторов Хаббарда необ-

ходимо знание собственных волновых функций для каждого из рассматриваемых секторов ( $d^{n-1}$ ,  $d^n$ ,  $d^{n+1}$ ) гильбертова пространства. Для ионных кристаллов схема построения таких функций хорошо известна, но учет ковалентности требует ее развития. В нашей работе мы предлагаем использовать аппарат  $nj$ -символов и генеалогических коэффициентов Рака и Вигнера, обобщенный на случай точечных групп и широко применяемый в теории кристаллического поля [19], для конструирования многоэлектронных базисов с учетом ковалентности и спин-орбитального взаимодействия. Сконструированный базис будет в дальнейшем использоваться для расчета электронной структуры оксидов переходных металлов, в которых имеются кроссоверы многоэлектронных термов с различными спинами. Данная работа содержит необходимый методический материал.

## 2. МОДЕЛЬ КЛАСТЕРА $\text{MeO}_6$ С УЧЕТОМ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ И КОВАЛЕНТНОСТИ

Напомним сначала основные понятия и обозначения из теории молекулярных орбиталей. Для описания электронных состояний кластера применяется распространенный в квантовой химии и применяемый к любым многоатомным системам метод молекулярных орбиталей [20, 21]. Как известно, теория групп позволяет получить ряд общих выводов о свойствах молекулярных орбиталей. Зная симметрию кластера, можно сразу установить классификацию молекулярных термов по неприводимым представлениям соответствующей точечной группы [22]. Каждый электрон кластера описывается одноэлектронной спин-орбиталью

$$\Psi_{\omega\gamma\mu m_s} = \Phi_{\omega\gamma\mu}(r)\chi_{1/2, m_s}(\sigma),$$

где  $\Phi_{\omega\gamma\mu}(r)$  — молекулярная орбиталь, преобразующаяся по строке  $\mu$  неприводимого представления  $\gamma$  рассматриваемой точечной группы, индекс « $\omega$ » различает одинаковые  $\gamma$ . В приближении молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей имеем

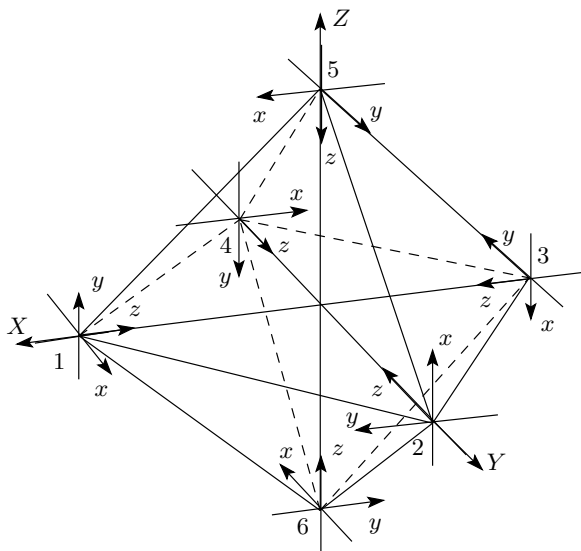
$$\Phi_{\omega\gamma\mu}(r) = A_{nl\gamma}\varphi_{\gamma\mu}^{nl}(r) + \sum_{n'l'} B_{n'l'\gamma}\chi_{\gamma\mu}^{n'l'}(r),$$

где  $\varphi_{\gamma\mu}^{nl}(r)$  — комбинация атомных функций оболочки  $nl$  металлического иона, преобразующаяся по неприводимому представлению  $\gamma$  (т. е. кристаллическая гармоника),  $\chi_{\gamma\mu}^{n'l'}(r)$  — аналогичная комби-

**Таблица 1.** Отнесение орбиталей центрального атома и групповых орбиталей лигандов к неприводимым представлениям для октаэдрической молекулы [21]

Представление	Орбитали центрального атома	Групповые орбитали лигандов
$a_{1g}$	$s$	$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$
$e_g$	$\begin{cases} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{cases}$	$2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$ $\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$
$t_{2g}$	$\begin{cases} d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{xy} \end{cases}$	$\pi_{y1} + \pi_{x5} + \pi_{x3} + \pi_{y6}$ $\pi_{x2} + \pi_{y5} + \pi_{y4} + \pi_{x6}$ $\pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{y3} + \pi_{x4}$
$t_{1u}$	$\begin{cases} p_x \\ p_y \\ p_z \end{cases}$	$\sigma_1 - \sigma_3 \quad \pi_{y2} + \pi_{x5} - \pi_{x4} - \pi_{y6}$ $\sigma_2 - \sigma_4 \quad \pi_{x1} + \pi_{y5} - \pi_{y3} - \pi_{x6}$ $\sigma_5 - \sigma_6 \quad \pi_{y1} + \pi_{x2} - \pi_{x3} - \pi_{y4}$
$t_{1g}$	—	$\begin{cases} \pi_{y1} - \pi_{x5} + \pi_{x3} - \pi_{y6} \\ \pi_{x2} - \pi_{y5} + \pi_{y4} - \pi_{x6} \\ \pi_{x1} - \pi_{y2} + \pi_{y3} - \pi_{x4} \end{cases}$
$t_{2u}$	—	$\begin{cases} \pi_{y2} - \pi_{x5} - \pi_{x4} + \pi_{y6} \\ \pi_{x1} - \pi_{y5} - \pi_{y3} + \pi_{x6} \\ \pi_{y1} - \pi_{x2} - \pi_{x3} + \pi_{x4} \end{cases}$

*Примечание:* для  $p$ -орбиталей лигандов использованы обозначения « $\sigma$ » и « $\pi$ » по типу связей, в которых они участвуют.



**Рис. 1.** Выбор координатных осей для лигандов в октаэдрической молекуле  $MeO_6$  (комплексе)

нация из атомных функций лигандов (т.е. линейная комбинация кристаллических гармоник каждого из лигандов). Таким образом, устанавливается соответствие между орбиталями центрального атома и групповыми орбиталями лигандов, которые могут комбинироваться в молекулярные орбитали (табл. 1).

Для рассмотрения орбиталей лигандов в случае октаэдрической симметрии мы используем систему координат, изображенную на рис. 1. Возникающая схема молекулярных орбиталей приведена на рис. 2.

В теории кристаллического поля предполагается, что в октаэдрическом поле уровень  $t_{2g}$  понижается, а уровень  $e_g$  повышается по сравнению с их положениями в свободном ионе, причем из рассмотрения влияния электростатического потенциала, создаваемого шестью точечными зарядами, расположенными в вершинах октаэдра вокруг центрального иона, следует, что первый из этих уровней понижается

на  $4Dq$ , а второй повышается на  $6Dq$ , где  $10Dq$  — величина расщепления между уровнями  $t_{2g}$  и  $e_g$ . В методе молекулярных орбиталей изменение энергий атомных орбиталей при образовании молекулы более сложно и не может быть описано таким простым способом (рис. 2). В результате полное расщепление  $\Delta$  уровней приобретает ковалентную добавку.

Будем описывать комплекс  $MeO_6$  как смесь ионных  $d^N(S\Gamma)$  и ковалентных состояний с  $R$  дырками в анионной подсистеме,

$$d^{N+R}\underline{L}^R(S\Gamma), R = 1, 2, \dots, 10 - N$$

или

$$e_g^l(S_1\Gamma_1)t_{2g}^m(S_2\Gamma_2)S\Gamma$$

и

$$e_g^{l+n}(S'_1\Gamma'_1)t_{2g}^{m+k}(S'_2\Gamma'_2)\{\tilde{S}_1\tilde{\Gamma}_1\}\tilde{p}_\sigma^n(S_3\Gamma_3) \times \tilde{p}_\pi^k(S_4\Gamma_4)\{\tilde{S}_2\tilde{\Gamma}_2\}S\Gamma,$$

где  $m+l = N$ ,  $n+k = R$ . Такая запись означает, что  $l+n$  электронов на  $e_g$ -орбитали формируют состояние  $S'_1\Gamma'_1$ ,  $m+k$  электронов на  $t_{2g}$ -орбитали составляют состояние  $S'_2\Gamma'_2$ ; в свою очередь,  $S'_1\Gamma'_1$  и  $S'_2\Gamma'_2$  формируют  $\tilde{S}_1\tilde{\Gamma}_1$ . Точно так же состояния лигандов  $\tilde{p}_\sigma^n(S_3\Gamma_3)$  и  $\tilde{p}_\pi^k(S_4\Gamma_4)$  объединяются в  $\tilde{S}_2\tilde{\Gamma}_2$ , наконец  $\tilde{S}_1\tilde{\Gamma}_1$  и  $\tilde{S}_2\tilde{\Gamma}_2$  формируют полную волновую функцию состояния  $S\Gamma$ . Схема сильного кристаллического поля выбрана нами потому, что она позволяет естественно подойти к проблеме ковалентности, поскольку в кристаллах перемешиваются одноэлектронные волновые функции одинаковой точечной симметрии иона и его лигандов (см. выше). Символы  $\tilde{p}_\sigma$  и  $\tilde{p}_\pi$  обозначают дырку на групповых кислородных орбиталях  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -симметрий (см. табл. 1):  $\tilde{p}_\sigma^n = p_\sigma^{4-n}$ ,  $\tilde{p}_\pi^k = p_\pi^{6-k}$ . В дальнейшем будем использовать следующие обозначения:

$$e_g \begin{cases} d_\theta = d_{3z^2-r^2}, & p_\theta = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \\ & -\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4), \\ d_\varepsilon = d_{x^2-y^2}, & p_\varepsilon = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4), \end{cases}$$

$$t_{2g} \begin{cases} d_\zeta = d_{xy}, & p_\zeta = \frac{1}{2}(\pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{y3} + \pi_{x4}), \\ d_\xi = d_{yz}, & p_\xi = \frac{1}{2}(\pi_{x2} + \pi_{y5} + \pi_{y4} + \pi_{x6}), \\ d_\eta = d_{xz}, & p_\eta = \frac{1}{2}(\pi_{y1} + \pi_{x5} + \pi_{x3} + \pi_{y6}). \end{cases}$$

Волновую функцию, преобразующуюся по строке  $M$  представления  $\Gamma$ , имеющую полный спин  $S$  и

проекцию спина  $M_S$ , будем обозначать  $|\Gamma S M M_S\rangle$ . Эта функция может быть записана в виде

$$|\Gamma_1 S_1 \Gamma_2 S_2 \Gamma S M M_S\rangle = \sum_{M_1 M_2} \langle \Gamma_1 \Gamma_2 M_1 M_2 | \Gamma M \rangle \times \\ \times \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \langle S_1 S_2 M_{S_1} M_{S_2} | S M_S \rangle |\Gamma_1 S_1 M_1 M_{S_1}\rangle \times \\ \times |\Gamma_2 S_2 M_2 M_{S_2}\rangle.$$

Коэффициенты  $\langle \Gamma_1 \Gamma_2 M_1 M_2 | \Gamma M \rangle$  в правой части приводят прямое произведение  $\Delta^{\Gamma_1} \times \Delta^{\Gamma_2}$  к квазидиагональному виду и аналогичны по смыслу коэффициентам векторного сложения (их называют коэффициентами Клебша–Гордана точечных групп);  $\Delta^{\Gamma_1}$  и  $\Delta^{\Gamma_2}$  — матрицы представлений  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ . Вигнер показал, что для  $SR$ -группы можно ввести вместо коэффициентов Клебша–Гордана более симметричные  $3\Gamma$ -символы  $\left\langle \begin{matrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ M_1 & M_2 & M \end{matrix} \right\rangle$ . В случае кубических групп связь между ними дается равенством

$$\langle \Gamma_1 \Gamma_2 M_1 M_2 | \Gamma M \rangle = [\Gamma]^{1/2} \left\langle \begin{matrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ M_1 & M_2 & M \end{matrix} \right\rangle,$$

$[\Gamma]$  — размерность представления  $\Gamma$  [23]. Здесь также введены  $\langle S_1 S_2 M_{S_1} M_{S_2} | S M_S \rangle$  — коэффициенты Клебша–Гордана для спиновой части [24].

Выпишем в явном виде волновые функции термина  ${}^5T_{2g}$  для иона с конфигурацией  $d^6$  в октаэдрическом поле с учетом ковалентного подмешивания состояний с одной дыркой. Из исходного состояния  $|t_{2g}^4({}^3T_1)e_g^2({}^3A_2){}^5T_{2g}M, M_S\rangle$  за счет  $\sigma$ -связи, с учетом сохранения полного спина  $S = 2$  и симметрии  $T_{2g}$ , возможно формирование двух состояний:

$$|[t_{2g}^4({}^3T_1)e_g^3]{}^4T_1\tilde{p}_\sigma{}^5T_{2g}M, M_S\rangle,$$

$$|[t_{2g}^4({}^3T_1)e_g^3]{}^4T_2\tilde{p}_\sigma{}^5T_{2g}M, M_S\rangle,$$

а за счет  $\pi$ -связи — только одного:

$$|[t_{2g}^5e_g^2({}^3A_2)]{}^4T_1\tilde{p}_\pi{}^5T_{2g}M, M_S\rangle.$$

Схематично это можно изобразить следующим образом:

$$\begin{array}{c} |[t_{2g}^4({}^3T_1)e_g^3]{}^4T_1\tilde{p}_\sigma{}^5T_{2g}M, M_S\rangle, \\ |[t_{2g}^4({}^3T_1)e_g^3]{}^4T_2\tilde{p}_\sigma{}^5T_{2g}M, M_S\rangle \\ \text{за счет } \sigma\text{-связи,} \\ \nearrow \\ |[t_{2g}^4({}^3T_1)e_g^2({}^3A_2)]{}^5T_{2g}M, M_S\rangle \\ \searrow \\ |[t_{2g}^5e_g^2({}^3A_2)]{}^4T_1\tilde{p}_\pi{}^5T_{2g}M, M_S\rangle \\ \text{за счет } \pi\text{-связи.} \end{array}$$

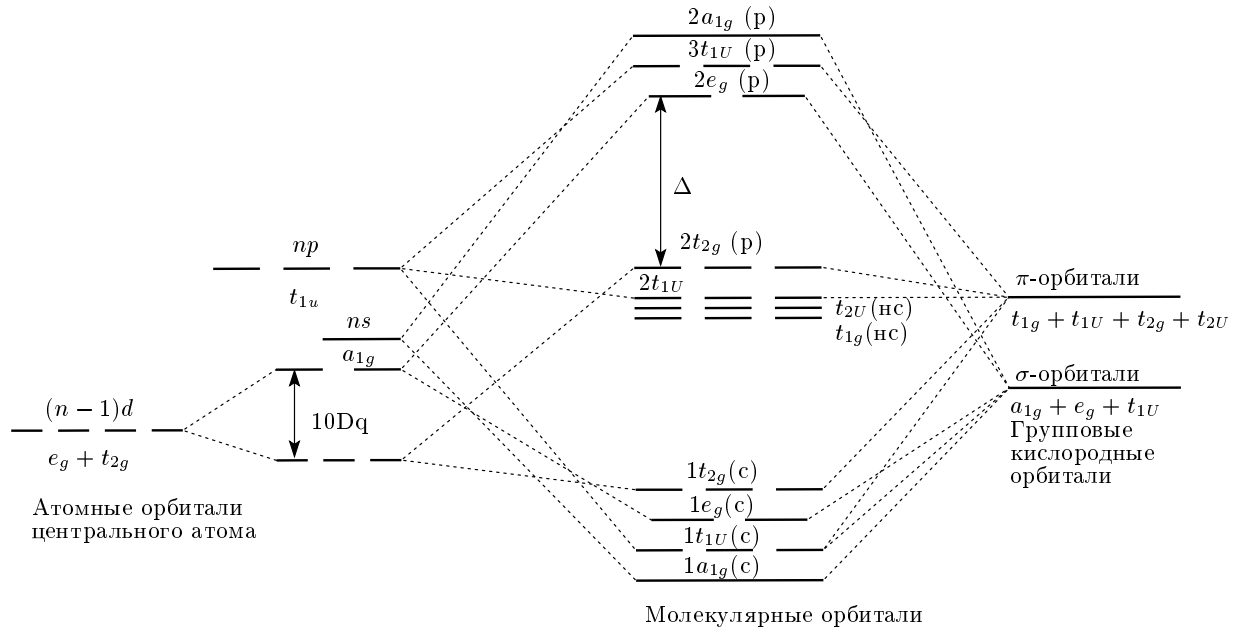


Рис. 2. Схема молекулярных орбиталей и уровней для октаэдрической молекулы с  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталями. Указаны связывающие (с), несвязывающие (нс) и разрыхляющие (р) молекулярные орбитали

Поскольку

$$|t_{2g}^4(^3T_1)[e_g^3\bar{p}_\sigma]^3 A_2^5 T_{2g} M, M_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |[t_{2g}^4(^3T_1)e_g^3]^4 T_1 \bar{p}_\sigma^5 T_{2g} M, M_S\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |[t_{2g}^4(^3T_1)e_g^3]^4 T_2 \bar{p}_\sigma^5 T_{2g} M, M_S\rangle,$$

полное состояние  $^5T_{2g}$  можно записать как суперпозицию ионной ( $d^6$ ) и двух ковалентных ( $d^7\bar{p}_\sigma$  и  $d^7\bar{p}_\pi$ ) составляющих:

$$|^5T_{2g} M, M_S\rangle = C_1 |t_{2g}^4(^3T_1)e_g^2(^3A_2)^5 T_{2g} M, M_S\rangle + C_2 |t_{2g}^4(^3T_1)[e_g^3\bar{p}_\sigma]^3 A_2^5 T_{2g} M, M_S\rangle + C_3 |[t_{2g}^5 e_g^2(^3A_2)]^4 T_1 \bar{p}_\pi^5 T_{2g} M, M_S\rangle, \quad (1)$$

где  $M = \xi, \eta, \zeta, M_S = -2, -1, 0, 1, 2$ . Рассмотрим волновую функцию для  $M = \xi$  и  $M_S = 2$ , тогда

$$|t_{2g}^4(^3T_1)e_g^2(^3A_2)^5 T_{2g} M = \xi, M_S = 2\rangle = \sum_{M_1 M_2} \langle T_1 A_2, M_1 M_2 | T_2, \xi\rangle \times \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \langle S_1 = 1 S_2 = 1, M_{S_1} M_{S_2} | S = 2, M_S = 2\rangle \times |t_{2g}^4(^3T_1 M_1, M_{S_1}) | e_g^2(^3A_2 M_2, M_{S_2})\rangle = \xi^2 \eta^+ \zeta^+ \theta^+ \varepsilon^+ = d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\zeta\uparrow}^+ d_{\zeta\downarrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ |0\rangle. \quad (2)$$

Здесь учтено, что  $M_1 = x, M_2 = a_2, M_{S_1} = M_{S_2} = 1$  являются единственно возможными значениями, дающими отличное от нуля выражение.

Аналогично рассмотрим ковалентную составляющую  $d^7\bar{p}_\sigma$ . Сначала сформируем волновую функцию

$$|e_g^3 \bar{p}_\sigma^3 A_2 a_2, M_{S'}\rangle = \sum_{M'_1 M'_2} \langle EE, M'_1 M'_2 | A_2, a_2\rangle \times \sum_{M_{S'_1} M_{S'_2}} \langle S'_1 = \frac{1}{2} S'_2 = \frac{1}{2}, M_{S'_1} M_{S'_2} | S' = 1, M_{S'}\rangle \times |e_g^{3/2} E_g M'_1, M_{S'_1}\rangle | \bar{p}_\sigma^2 E_g M'_2, M_{S'_2}\rangle.$$

В результате  $^5T_{2g}$ -состояние для конфигурации  $d^7\bar{p}_\sigma$  с  $M = \xi$  и  $M_S = 2$  примет вид

$$|t_{2g}^4(^3T_1)[e_g^3\bar{p}_\sigma]^3 A_2^5 T_{2g} M = \xi, M_S = 2\rangle = \sum_{M_1 M_2} \langle T_1 A_2, M_1 M_2 | T_2, \xi\rangle \times \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \langle S_1 = 1 S_2 = 1, M_{S_1} M_{S_2} | S = 2, M_S = +2\rangle \times |t_{2g}^4(^3T_1 M_1, M_{S_1}) | e_g^3 \bar{p}_\sigma^3 A_2 M_2, M_{S_2}\rangle = \xi^2 \eta^+ \zeta^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [\theta^+ \varepsilon^2 \bar{p}_\varepsilon^+ - \theta^2 \varepsilon^+ \bar{p}_\theta^+] = d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\zeta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+] |0\rangle. \quad (3)$$

Здесь, так же как и в выражении (2),  $M_1 = x, M_2 = a_2, M_{S_1} = M_{S_2} = 1$ . Для  $d^7\bar{p}_\pi$

удобнее сначала сформировать волновую функцию  $|t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)^4 T_1 M', M_{S'}\rangle$  для ионной  $d^7$ -конфигурации:

$$\begin{aligned} & |t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)^4 T_1 M', M_{S'}\rangle = \\ & = \sum_{M_1 M_2'} \langle T_2 A_2, M_1' M_2' | T_1, M' \rangle \times \\ & \times \sum_{M_{S_1}' M_{S_2}'} \langle S_1' = \frac{1}{2} S_2' = 1, M_{S_1}' M_{S_2}' | S' = \frac{3}{2}, M_{S'} \rangle \times \\ & \times |t_{2g}^5 T_2 M_1', M_{S_1}'\rangle |e_g^2 {}^3A_2 M_2', M_{S_2}'\rangle, \end{aligned}$$

а при добавлении дырки на кислороде для  $d^7 \bar{p}_\pi$ -состоящей  ${}^5T_{2g}$ -состояния получим

$$\begin{aligned} & |[t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)]^4 T_1 \bar{p}_\pi {}^5T_{2g} M = \xi, M_S = 2\rangle = \\ & = \sum_{M_1 M_2} \langle T_1 T_2, M_1 M_2 | T_2, \xi \rangle \times \\ & \times \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \langle S_1 = \frac{3}{2} S_2 = \frac{1}{2}, M_{S_1} M_{S_2} | S = 2, M_S = 2 \rangle \times \\ & \times |t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)^4 T_1 M_1, M_{S_1}\rangle |\bar{p}_\pi {}^2T_{2g} M_2, M_{S_2}\rangle = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \xi^2 \eta^2 \zeta^+ \bar{p}_\eta^+ - \xi^2 \eta^+ \zeta^2 \bar{p}_\zeta^+ \} \theta^+ \varepsilon^+ = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ \{ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\zeta\uparrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+ - d_{\eta\uparrow}^+ d_{\zeta\uparrow}^+ d_{\zeta\downarrow}^+ \bar{p}_{\zeta\uparrow}^+ \} \times \\ & \times d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ |0\rangle, \quad (4) \end{aligned}$$

где  $M_1 = y, z$ ,  $M_2 = \zeta, \eta$ ,  $M_{S_1} = M_{S_2} = 1$ ,  $|0\rangle$  — вакуумное состояние  $d^0 \underline{L}^0$ .

В результате полная волновая функция для  ${}^5T_{2g}$ -терма может быть записана в виде

$$\begin{aligned} & |{}^5T_{2g} M = \xi, M_S = 2\rangle = C_1 d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\zeta\uparrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ |0\rangle + \\ & + C_2 d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\zeta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+] |0\rangle + \\ & + C_3 \frac{1}{\sqrt{2}} d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ \{ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\zeta\uparrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+ - d_{\eta\uparrow}^+ d_{\zeta\uparrow}^+ d_{\zeta\downarrow}^+ \bar{p}_{\zeta\uparrow}^+ \} \times \\ & \times d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ |0\rangle. \quad (5) \end{aligned}$$

Волновые функции для конфигураций  $e_g^l$  ( $l = 1, \dots, 4$ ) и  $t_{2g}^m$  ( $m = 1, \dots, 6$ ) приведены в табл. 2. В работе [25] приведена рекуррентная формула, позволяющая вычислять матричные элементы скалярного оператора кулоновского взаимодействия между состояниями, происходящими от  $e_g^l t_{2g}^m$ -конфигураций. В Приложении мы приводим аналогичную формулу (А.8) для матричных элементов кулоновского взаимодействия для четырехподоболочечного случая  $e_g^l t_{2g}^m p_\sigma^n p_\pi^{M-(l+m+n)}$  ( $M$  — общее число электронов в системе). В пределе  $n = 0$  при полном числе электронов в системе  $M = l + m$  соотношение (А.8) принимает вид рекуррентного соотношения для двухподоболочечного случая  $e_g^l t_{2g}^m$  [25].

Рекуррентное соотношение (А.8) наиболее полно описывает внутриаомные взаимодействия электронов переходного металла ( $H_{dd}^{Coul}$ ), взаимодействие дырок на анионе и электронов ( $H_{pd}^{Coul}$ ), а также взаимодействие между дырками на кислороде ( $H_{pp}^{Coul}$ ). Поскольку ковалентность сводится к смешиванию ионных конфигураций  $d^N$  без кислородных дырок и ковалентных конфигураций с одной  $p$ -дыркой, роль сильных корреляций для  $p$ -дырок намного меньше, чем для  $d$ -электронов. Поэтому вместо полного описания кулоновских взаимодействий  $H_{pd}^{Coul}$  и  $H_{pp}^{Coul}$  мы используем упрощенную схему, оставляя только взаимодействие плотность–плотность с параметрами соответственно  $V_{pd}$  и  $U_p$ . В принципе можно применить и общую схему, развитую для  $H_{dd}^{Coul}$ , для лигандных электронов, в результате чего появятся параметры Рака для лигандов и катион-анионного взаимодействия, что, на наш взгляд, является чрезмерным усложнением задачи.

Коэффициенты  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  в выражении (1) определяются диагонализацией матрицы гамильтониана для  ${}^5T_{2g}$ -терма в базисе  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ :

$$\varphi_1 = |t_{2g}^4 ({}^3T_1) e_g^2 ({}^3A_2)^5 T_{2g}\rangle,$$

$$\varphi_2 = |t_{2g}^4 ({}^3T_1) [e_g^3 \bar{p}_\sigma]^3 A_2 {}^5T_{2g}\rangle,$$

$$\varphi_3 = |[t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)]^4 T_1 \bar{p}_\pi {}^5T_{2g}\rangle,$$

$$H_{11} = E_6 - 4Dq + 15A - 35B + 7C - E_{av}(d^6),$$

$$H_{22} = E_6 + \Delta_{tr} + 2Dq + 21A - 37B + 14C - E_{av}(d^7),$$

$$H_{33} = E_6 + \Delta_{tr} - W - 8Dq + 21A - 40B + 14C - E_{av}(d^7),$$

$$H_{12} = -2\sqrt{2} t_{pd}^\sigma, \quad H_{13} = 2\sqrt{2} t_{pd}^\pi, \quad H_{23} = 0,$$

где  $t_{pd}^\sigma$  и  $t_{pd}^\pi$  — интегралы перескока для  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей,  $A, B, C$  — параметры Рака,

$$W = \varepsilon_p(e_g) - \varepsilon_p(t_{2g}), \quad \varepsilon_p(e_g) = \varepsilon_p + ((pp\sigma) - (pp\pi)),$$

$$\varepsilon_p(t_{2g}) = \varepsilon_p - ((pp\sigma) - (pp\pi)),$$

$pp\sigma$  и  $pp\pi$  — параметры Слэтера–Костера [26],  $\Delta_{tr}$  — энергия переноса заряда,

$$E_{av}(d^n) = \frac{1}{2} n(n-1) U_{av}^{eff}, \quad U_{av}^{eff} = A - \frac{14}{9} B + \frac{7}{9} C.$$

Для  $t_{pd}^\sigma = 0$  и  $t_{pd}^\pi = 0$  получаем, как и в теории кристаллического поля, чистое состояние  $|t_{2g}^4 ({}^3T_1) e_g^2 ({}^3A_2)^5 T_{2g}\rangle$  без ковалентного подмешивания.

Точно такую же процедуру можно применить и для других термов. В результате мы явно получим волновые функции основных и возбужденных состояний конфигураций  $d^{n-1}, d^n$  и  $d^{n+1}$ .

Таблица 2. Волновые функции для конфигураций  $e_g^l$  ( $l = 1, \dots, 4$ ) и  $t_{2g}^m$  ( $m = 1, \dots, 6$ ) [19]

Конфигурация	Волновые функции	Конфигурация	Волновые функции
$t_2^1$	${}^2T_{2\frac{1}{2}}\xi = \xi^+ = d_{\xi,\uparrow}^+  0\rangle$ ${}^2T_{2\frac{1}{2}}\eta = \eta^+ = d_{\eta,\uparrow}^+  0\rangle$ ${}^2T_{2\frac{1}{2}}\zeta = \zeta^+ = d_{\zeta,\uparrow}^+  0\rangle$	$t_2^5$	${}^2T_{2\frac{1}{2}}\xi = \xi^+\eta^2\zeta^2$ ${}^2T_{2\frac{1}{2}}\eta = \xi^2\eta^+\zeta^2$ ${}^2T_{2\frac{1}{2}}\zeta = \xi^2\eta^2\zeta^+$
$t_2^2$	${}^3T_{11}x = \zeta^+\eta^+$ ${}^3T_{11}y = \xi^+\zeta^+$ ${}^3T_{11}z = \eta^+\xi^+$ ${}^1A_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$ ${}^1E\theta = \frac{1}{\sqrt{6}}(\xi^2 + \eta^2 - 2\zeta^2)$ ${}^1E\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta^2 - \xi^2)$ ${}^1T_{2\xi} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\eta^+\zeta^- + \zeta^+\eta^-)$ ${}^1T_{2\eta} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^+\zeta^- + \zeta^+\xi^-)$ ${}^1T_{2\zeta} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^+\eta^- + \eta^+\xi^-)$	$t_2^4$	${}^3T_{11}x = \xi^2\eta^+\zeta^+$ ${}^3T_{11}y = -\xi^+\eta^2\zeta^+$ ${}^3T_{11}z = \xi^+\eta^+\zeta^2$ ${}^1A_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\xi^2\eta^2 + \eta^2\zeta^2 + \zeta^2\xi^2)$ ${}^1E\theta = \frac{1}{\sqrt{6}}(\zeta^2\xi^2 + \eta^2\zeta^2 - 2\xi^2\eta^2)$ ${}^1E\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2}}(\zeta^2\xi^2 - \eta^2\zeta^2)$ ${}^1T_{2\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^2\eta^+\zeta^- - \xi^2\eta^-\zeta^+)$ ${}^1T_{2\eta} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^+\eta^2\zeta^- - \xi^-\eta^2\zeta^+)$ ${}^1T_{2\zeta} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^+\eta^-\zeta^2 - \xi^-\eta^+\zeta^2)$
$t_2^3$	${}^4A_{2\frac{3}{2}}a_2 = -\xi^+\eta^+\zeta^+$ ${}^2E\frac{1}{2}\theta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^+\eta^-\zeta^+ - \xi^-\eta^+\zeta^+)$ ${}^2E\frac{1}{2}\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\xi^+\eta^+\zeta^- - \xi^+\eta^-\zeta^+ - \xi^-\eta^+\zeta^+)$ ${}^2T_{2\frac{1}{2}}x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^+\eta^2 - \xi^+\zeta^2)$ ${}^2T_{2\frac{1}{2}}y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta^+\zeta^2 - \xi^2\eta^+)$ ${}^2T_{2\frac{1}{2}}z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^2\zeta^+ - \eta^2\zeta^+)$ ${}^2T_{2\frac{1}{2}}\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^+\zeta^2 + \xi^+\eta^2)$ ${}^2T_{2\frac{1}{2}}\eta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta^+\zeta^2 + \xi^2\eta^+)$ ${}^2T_{2\frac{1}{2}}\zeta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi^2\zeta^+ + \eta^2\zeta^+)$	$t_2^6$	${}^1A_1 = \xi^2\eta^2\zeta^2$
$e^1$	${}^2E\frac{1}{2}\theta = \theta^+$ ${}^2E\frac{1}{2}\varepsilon = \varepsilon^+$	$e^3$	${}^2E\frac{1}{2}\theta = \theta^+\varepsilon^2$ ${}^2E\frac{1}{2}\varepsilon = \theta^2\varepsilon^+$
$e^2$	${}^3A_{21}a_2 = \theta^+\varepsilon^+$ ${}^1A_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\theta^2 + \varepsilon^2)$ ${}^1E\theta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon^2 - \theta^2)$ ${}^1E\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2}}(\theta^+\varepsilon^- - \theta^-\varepsilon^+)$	$e^4$	${}^1A_1 = \theta^2\varepsilon^2$

Примечание: здесь  $\xi^2 = \xi^+\xi^-$  и т. д.

### 3. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Компоненты трехмерного представления  $\Gamma_4$  преобразуются подобно компонентам вектора. Это означает, что матричные элементы компонент орбитального момента на волновых функциях триплетных состояний  $\Gamma_4$  или  $\Gamma_5$  не равны нулю. Используя теоре-

му Вигнера–Эккарта, можно показать, что в данном случае удобно пользоваться псевдоугловым моментом, компоненты которого в пределах многообразия  $\Gamma_4$  или  $\Gamma_5$  имеют такие же матричные элементы, как и матричные элементы орбитального момента  $L = 1$  в  $p$ -состоянии:

$$\langle \mathbf{L} \rangle = \alpha \tilde{\mathbf{I}},$$

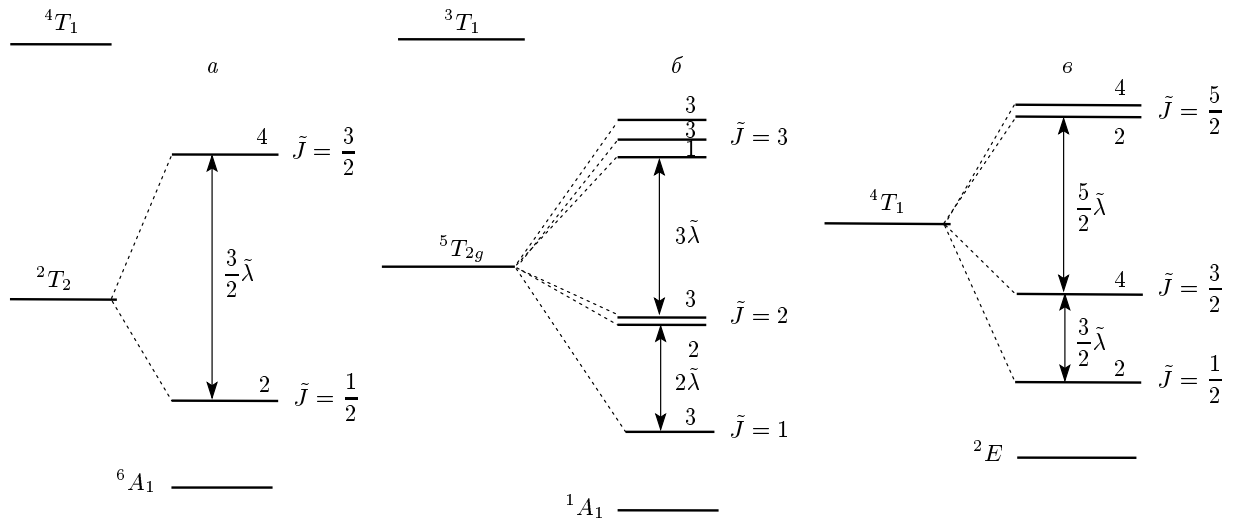


Рис. 3. Набор низкоэнергетических термов для конфигураций  $d^5$  (а),  $d^6$  (б) и  $d^7$  (в) иона в октаэдрическом поле с учетом ковалентности

где коэффициент  $\alpha$  зависит от конкретной структуры орбитальных триплетов  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_5$ , а угловые скобки означают проектирование на триплетное многообразие. В частности,  $\alpha = -1$  для триплетного  $\Gamma_5$ , происходящего из  $D$ -терма;  $\alpha = 1/2$ , если уровень  $\Gamma_5$  принадлежит  $F$ -терму, и  $\alpha = -3/2$  для триплетного  $\Gamma_4$ , принадлежащего  $F$ -терму [27]. Существование конечного орбитального момента  $\langle \mathbf{L} \rangle = \alpha \tilde{\mathbf{l}}$  обуславливает наличие также отличного от нуля спин-орбитального взаимодействия:

$$\lambda \langle \mathbf{L} \rangle \cdot \mathbf{S} = \alpha \lambda (\tilde{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{S}) = \tilde{\lambda} (\tilde{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{S}).$$

Если пренебречь эффектами второго порядка, связанными с матричными элементами оператора  $\tilde{\lambda}(\tilde{\mathbf{L}} \cdot \tilde{\mathbf{S}})$ , которые соответствуют переходам в возбужденные кубические мультиплеты, то можно сложить полный спин  $S$  и псевдомомент  $\tilde{l} = 1$ . В результате получим мультиплеты  $\tilde{J}$ , причем величина  $\tilde{J}$  принимает все значения от  $|S - 1|$  до  $S + 1$  [27, 28] (рис. 3.) На рис. 3 показаны также расщепления мультиплетов ионов в кристаллических полях кубической симметрии, а в табл. 3 приведены их волновые функции.

Мы будем пользоваться формализмом фиктивного орбитального момента [27], в котором базисные одноэлектронные функции  $\eta_X, \eta_Y, \eta_Z$  триплетного  $t_2$  связаны с собственными функциями  $|\tilde{n}\rangle$  оператора  $\tilde{l}_Z$  формулами

$$|\pm \tilde{l}\rangle = \mp \frac{\eta_X \pm i\eta_Y}{\sqrt{2}}, \quad |\tilde{0}\rangle = \eta_Z. \quad (6)$$

При записи собственных функций фиктивного орбитального момента кубического терма используем обозначения

$$|\pm 1\rangle = \mp \frac{\bar{X} \pm i\bar{Y}}{\sqrt{2}}, \quad |\bar{0}\rangle = \bar{Z}. \quad (7)$$

Выражения (6) и (7) различаются в двух отношениях: первые определяют одноэлектронные волновые функции кубического триплетного  $t_2$ , а вторые — многоэлектронные волновые функции кубического триплетного терма  $T_1$  или  $T_2$ . Тогда выражение для волновых функций различных мультиплетов можно записать в следующем виде:

$$|S\tilde{J}, \tilde{J}_Z\rangle = \sum_{\bar{L}_Z S_Z} \langle \bar{L} = 1S, \bar{L}_Z S_Z | \tilde{J}, \tilde{J}_Z \rangle |S\tilde{J}, \bar{L}_Z S_Z\rangle,$$

где волновые функции  $|S\tilde{J}, \bar{L}_Z S_Z\rangle$  за счет ковалентности даются суперпозицией конфигураций  $d^N(S\tilde{J})$  и  $d^{N+R}\underline{L}^R(S\tilde{J})$ .

Рассмотрим более детально форму волновой функции кубического терма  ${}^5T_{2g}$  (орбитального триплетного, происходящего из терма  ${}^5D$ ) для иона  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрическом окружении. Под действием спин-орбитальной связи орбитальный триплет с его пятикратным вырождением по спину ( $S = 2$ ) расщепляется на триплет, квинтет и септет, как показано на рис. 3. Триплет является самым нижним уровнем. Эти результаты легко получить, если воспользоваться тем, что триплет  ${}^5T_{2g}$  может быть описан эффективным угловым моментом  $\tilde{l} = 1$  с  $\alpha = -1$ . Тогда «терм» с  $\alpha = -1, S = 2$  расщепляется благодаря спин-орбитальной связи на состояния с эффективными полными угловыми моментами  $\tilde{J} = 1, 2, 3$ . Поскольку для конфигурации  $d^6$



**Таблица 3.** Линейные комбинации состояний  $|JM_J\rangle$  при целых  $J = 1, 2, 3, 4$  и при полуцелых значениях  $J$ , преобразующиеся по неприводимым представлениям кубической и двойной кубической групп

$J$	Состояния	$J$	Состояния
$J = 0$	$ A_1 a_1\rangle =  00\rangle$	$J = 4$	$ T_2 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  42\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}  4 -2\rangle$ $ T_2 -1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}}  41\rangle - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}  4 -3\rangle$
$J = 1$	$ T_1 1\rangle =  11\rangle$ $ T_1 0\rangle =  10\rangle$ $ T_1 -1\rangle =  1 -1\rangle$	$J = \frac{1}{2}$	$ E' \alpha'\rangle = \left  \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$ $ E' \beta'\rangle = \left  \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$
$J = 2$	$ E\theta\rangle =  20\rangle$ $ E\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  22\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}  2 -2\rangle$ $ T_2 1\rangle =  2 -1\rangle$ $ T_2 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  22\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}  2 -2\rangle$ $ T_2 -1\rangle = - 21\rangle$	$J = \frac{3}{2}$	$ U' \kappa\rangle = \left  \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle$ $ U' \lambda\rangle = \left  \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$ $ U' \mu\rangle = \left  \frac{3}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$ $ U' \nu\rangle = \left  \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle$
$J = 3$	$ A_2 a_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  32\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}  3 -2\rangle$ $ T_1 1\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}  3 -3\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}  31\rangle$ $ T_1 0\rangle =  30\rangle$ $ T_1 -1\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}  33\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}  3 -1\rangle$ $ T_2 1\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}  33\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}  3 -1\rangle$ $ T_2 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  32\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}  3 -2\rangle$ $ T_2 -1\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}  3 -3\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}  31\rangle$	$J = \frac{5}{2}$	$ E'' \alpha''\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left  \frac{5}{2} \frac{5}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \left  \frac{5}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle$ $ E'' \beta''\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left  \frac{5}{2} -\frac{5}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \left  \frac{5}{2} \frac{3}{2} \right\rangle$ $ U' \kappa\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}} \left  \frac{5}{2} \frac{3}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \left  \frac{5}{2} -\frac{5}{2} \right\rangle$ $ U' \lambda\rangle = \left  \frac{5}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$ $ U' \mu\rangle = -\left  \frac{5}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$ $ U' \nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left  \frac{5}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \left  \frac{5}{2} \frac{5}{2} \right\rangle$
$J = 4$	$ A_1 a_1\rangle = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}}  40\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}}  44\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}}  4 -4\rangle$ $ E\theta\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}}  40\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}}  44\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}}  4 -4\rangle$ $ E\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  42\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}  4 -2\rangle$ $ T_1 1\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{2}}  4 -3\rangle - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}  41\rangle$ $ T_1 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  44\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}  4 -4\rangle$ $ T_1 -1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}}  43\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}  4 -1\rangle$ $ T_2 1\rangle = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}  43\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}  4 -1\rangle$	$J = \frac{7}{2}$	$ E' \alpha'\rangle = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}} \left  \frac{7}{2} -\frac{7}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \left  \frac{7}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$ $ E' \beta'\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}} \left  \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \left  \frac{7}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$ $ E'' \alpha''\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \left  \frac{7}{2} \frac{5}{2} \right\rangle - \frac{1}{2} \left  \frac{7}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle$ $ E'' \beta''\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} \left  \frac{7}{2} -\frac{5}{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left  \frac{7}{2} \frac{3}{2} \right\rangle$ $ U' \kappa\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \left  \frac{7}{2} \frac{3}{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left  \frac{7}{2} -\frac{5}{2} \right\rangle$ $ U' \lambda\rangle = \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \left  \frac{7}{2} -\frac{7}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}} \left  \frac{7}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$ $ U' \mu\rangle = \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \left  \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}} \left  \frac{7}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$ $ U' \nu\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \left  \frac{7}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left  \frac{7}{2} \frac{5}{2} \right\rangle$

*Примечание:* поскольку учет ковалентности сохраняет полный орбитальный и спиновый моменты, меняя только волновые функции, линейные комбинации состояний  $|JM_J\rangle$  выглядят так же, как в теории кристаллического поля [19, 27].

параметр  $\lambda$  спин-орбитальной связи является отрицательным, можно ожидать, что мультиплет будет обращенным, но на самом деле, вследствие того, что  $\alpha = -1$ , мы получаем нормальный мультиплет с нижним триплетным состоянием.

Для основного уровня  $\tilde{J} = 1$  волновые функции состояний с  $\tilde{J}_Z = \pm 1$  определяются формулами векторного сложения:

$$\begin{aligned}
 & \left| {}^5T_2 \tilde{J} = 1, \tilde{J}_Z = 0 \right\rangle = \\
 & = -\sqrt{\frac{2}{5}} \left| {}^5T_2 \bar{L} = 1, \bar{L}_Z = 0, S = 2, S_Z = 0 \right\rangle + \\
 & + \sqrt{\frac{3}{10}} \left| {}^5T_2 \bar{L} = 1, \bar{L}_Z = +1, S = 2, S_Z = -1 \right\rangle + \\
 & + \sqrt{\frac{3}{10}} \left| {}^5T_2 \bar{L} = 1, \bar{L}_Z = -1, S = 2, S_Z = +1 \right\rangle,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left| {}^5T_2 \tilde{J} = 1, \tilde{J}_Z = \pm 1 \right\rangle = \\ & = \sqrt{\frac{1}{10}} \left| {}^5T_2 \bar{L} = 1, \bar{L}_Z = \pm 1, S = 2, S_Z = 0 \right\rangle - \\ & - \sqrt{\frac{3}{10}} \left| {}^5T_2 \bar{L} = 1, \bar{L}_Z = 0, S = 2, S_Z = \pm 1 \right\rangle + \\ & + \sqrt{\frac{3}{5}} \left| {}^5T_2 \bar{L} = 1, \bar{L}_Z = \mp 1, S = 2, S_Z = \pm 2 \right\rangle, \end{aligned}$$

где компоненты в правой части равны

$$\begin{aligned} & \left| {}^5T_2 \bar{L} = 1, \bar{L}_Z, S = 2, S_Z \right\rangle = \\ & = C_1 \left| t_{2g}^4 ({}^3T_1) e_g^2 ({}^3A_2) {}^5T_{2g} \bar{L}_Z, S_Z \right\rangle + \\ & + C_2 \left| t_{2g}^4 ({}^3T_1) [e_g^3 \bar{p}_\sigma] {}^3A_2 {}^5T_{2g} \bar{L}_Z, S_Z \right\rangle + \\ & + C_3 \left| [t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)] {}^4T_1 \bar{p}_\pi {}^5T_{2g} \bar{L}_Z, S_Z \right\rangle. \quad (8) \end{aligned}$$

Для примера возьмем  $\bar{L}_Z = 0$  и  $S_Z = 0$ . Тогда, используя выражение (7), получаем

$$\begin{aligned} & \left| t_{2g}^4 ({}^3T_1) e_g^2 ({}^3A_2) {}^5T_{2g} \bar{L}_Z = 0, S_Z = 0 \right\rangle = \\ & = \frac{1}{\sqrt{6}} \zeta^2 (\xi^+ \eta^+ \theta^- \varepsilon^- + \xi^+ \eta^- \theta^+ \varepsilon^- + \xi^- \eta^+ \theta^+ \varepsilon^- + \\ & + \xi^+ \eta^- \theta^- \varepsilon^+ + \xi^- \eta^+ \theta^- \varepsilon^+ + \xi^- \eta^- \theta^+ \varepsilon^+). \end{aligned}$$

Аналогично для состояний с одной дыркой в случае  $\sigma$ -связи имеем

$$\begin{aligned} & \left| t_{2g}^4 ({}^3T_1) [e_g^3 \bar{p}_\sigma] {}^3A_2 {}^5T_{2g} \bar{L}_Z = 0, S_Z = 0 \right\rangle = \\ & = \frac{1}{\sqrt{6}} \zeta^2 (\xi^+ \eta^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [\theta^- \varepsilon^2 \bar{p}_\varepsilon^- - \theta^2 \varepsilon^- \bar{p}_\theta^-] + \xi^+ \eta^- \frac{1}{\sqrt{2}} \times \\ & \times [\theta^+ \varepsilon^2 \bar{p}_\varepsilon^- - \theta^2 \varepsilon^- \bar{p}_\theta^+] + \xi^+ \eta^- \frac{1}{\sqrt{2}} [\theta^- \varepsilon^2 \bar{p}_\varepsilon^+ - \theta^2 \varepsilon^+ \bar{p}_\theta^-] + \\ & + \xi^- \eta^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [\theta^+ \varepsilon^2 \bar{p}_\varepsilon^- - \theta^2 \varepsilon^- \bar{p}_\theta^+] + \\ & + \xi^- \eta^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [\theta^- \varepsilon^2 \bar{p}_\varepsilon^+ - \theta^2 \varepsilon^+ \bar{p}_\theta^-] + \\ & + \xi^- \eta^- \frac{1}{\sqrt{2}} [\theta^+ \varepsilon^2 \bar{p}_\varepsilon^+ - \theta^2 \varepsilon^+ \bar{p}_\theta^+]), \end{aligned}$$

и в случае  $\pi$ -связи —

$$\begin{aligned} & \left| [t_{2g}^5 e_g^2 ({}^3A_2)] {}^4T_1 \bar{p}_\pi {}^5T_{2g} \bar{L}_Z = 0, S_Z = 0 \right\rangle = \\ & = \frac{1}{\sqrt{6}} \zeta^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi^2 \eta^- \bar{p}_\xi^- - \xi^- \eta^2 \bar{p}_\eta^-) \theta^+ \varepsilon^+ + \right. \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi^2 \eta^+ \bar{p}_\xi^+ - \xi^+ \eta^2 \bar{p}_\eta^+) \theta^- \varepsilon^- + \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi^2 \eta^+ \bar{p}_\xi^- - \xi^+ \eta^2 \bar{p}_\eta^-) \theta^+ \varepsilon^- + \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi^2 \eta^- \bar{p}_\xi^+ - \xi^- \eta^2 \bar{p}_\eta^+) \theta^+ \varepsilon^- + \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi^2 \eta^+ \bar{p}_\xi^- - \xi^+ \eta^2 \bar{p}_\eta^-) \theta^- \varepsilon^+ + \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi^2 \eta^- \bar{p}_\xi^+ - \xi^- \eta^2 \bar{p}_\eta^+) \theta^- \varepsilon^+ \right\}. \end{aligned}$$

В результате можно записать функцию (8) в виде

$$\begin{aligned} & \left| {}^5T_2 \bar{L} = 1, \bar{L}_Z = 0, S = 2, S_Z = 0 \right\rangle = \\ & = C_1 \frac{1}{\sqrt{6}} d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \\ & + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + \\ & + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+) |0\rangle + C_2 \frac{1}{\sqrt{6}} d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} \times \\ & \times [d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\downarrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\downarrow}^+] + \\ & + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\downarrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+] + \\ & + d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \bar{p}_{\theta\downarrow}^+] + \\ & + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\downarrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+] + \\ & + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+] + \\ & + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+] + \\ & + d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\varepsilon\uparrow}^+ - d_{\theta\uparrow}^+ d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ \bar{p}_{\theta\uparrow}^+]) |0\rangle + \\ & + C_3 \frac{1}{\sqrt{6}} d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\xi\downarrow}^+ - d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\downarrow}^+) \times \right. \\ & \times d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \bar{p}_{\xi\uparrow}^+ - d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+) d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ \bar{p}_{\xi\downarrow}^+ - d_{\xi\uparrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\downarrow}^+) d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\xi\uparrow}^+ - d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+) d_{\theta\uparrow}^+ d_{\varepsilon\downarrow}^+ + \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\xi\uparrow}^+ d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\xi\uparrow}^+ - d_{\xi\downarrow}^+ d_{\eta\uparrow}^+ d_{\eta\downarrow}^+ \bar{p}_{\eta\uparrow}^+) d_{\theta\downarrow}^+ d_{\varepsilon\uparrow}^+ \right\} |0\rangle. \end{aligned}$$

#### 4. МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ S-ИОНОВ

Считается, что магнитная анизотропия ферри-магнетиков, обладающих достаточно высокой симметрией кристаллической структуры, носит одноионный характер. К таким кристаллам относятся, например, ферриты со структурой шпинели и граната.

При одноионном подходе к рассмотрению анизотропии ионы делятся на два типа: ионы, обладающие орбитальным моментом в своем основном состоянии, и ионы, не обладающие орбитальным моментом, т. е. ионы, находящиеся в  $S$ -состоянии ( $S$ -ионы). В соответствии с этим развиты два различных теоретических подхода к описанию магнитной анизотропии: метод спинового гамильтониана для  $S$ -ионов [29, 30] и метод гамильтониана в координатно-импульсном представлении [31, 32], для ионов, обладающих орбитальным моментом.

Метод спинового гамильтониана не касается конкретных причин возникновения анизотропии. Предполагается лишь, что коэффициенты членов гамильтониана зависят от свойств катионов и их окружения. Они оцениваются путем подгонки спектра гамильтониана к экспериментальным спектрам (например, к спектрам ЭПР) без объяснения их связи с физическими свойствами ионов и кристалла.

Выявление механизмов или процессов формирования орбитального момента  $S$ -ионов позволило бы перейти к единому теоретическому подходу в описании магнитной анизотропии всего ряда  $d$ -ионов [33].

Рассмотрим пример  $d^5$ -иона ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) в кубическом окружении, где в основном состоянии  ${}^6A_1$  орбитальный момент отсутствует и спин-орбитальное взаимодействие дает нулевой вклад. Вследствие этого возникает проблема магнитной анизотропии. Обычно в теории магнетизма возникновение анизотропии рассматривается по теории возмущений по ковалентности. Покажем, что эффекты ковалентности дают ненулевой вклад в спин-орбитальное взаимодействие уже в основном состоянии.

Ковалентное подмешивание для многоэлектронного термина  ${}^6A_1$  происходит по следующей схеме:

$$\begin{array}{c} |t_2^3({}^4A_2)e^3({}^5E\bar{p}_\sigma) {}^6A_1\rangle \quad \text{за счет } \sigma\text{-связи,} \\ \nearrow \\ |t_2^3({}^4A_2)e^2({}^3A_2) {}^6A_1\rangle \\ \searrow \\ |t_2^4({}^3T_1)e^2({}^3A_2)]^5T_2\bar{p}_\pi {}^6A_1\rangle \quad \text{за счет } \pi\text{-связи.} \end{array}$$

Полное состояние можно записать в виде

$$\begin{aligned} |{}^6A_1M, M_S\rangle = & C_1 |t_2^3({}^4A_2)e^2({}^3A_2) {}^6A_1M, M_S\rangle + \\ & + C_2 |t_2^3({}^4A_2)e^3({}^5E\bar{p}_\sigma) {}^6A_1M, M_S\rangle + \\ & + C_3 |t_2^4({}^3T_1)e^2({}^3A_2)]^5T_2\bar{p}_\pi {}^6A_1M, M_S\rangle, \end{aligned}$$

где  $M = a_1$ ,  $M_S = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$ , а коэффициенты  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  находятся в результате точной диагонализации. Так, вклад интересующего нас состояния  $|t_2^4({}^3T_1)e^2({}^3A_2)]^5T_2\bar{p}_\pi {}^6A_1\rangle$  в полное состояние  $|{}^6A_1M, M_S\rangle$  составляет 10% при типичных параметрах для оксида железа.

За счет процессов переноса в  $t_{2g}$ -оболочку образуется состояние с электронной конфигурацией  $t_{2g}^4e_g^2$  на  $d$ -ионе, энергетическое поведение которого в кристаллическом поле аналогично поведению термина  $\Gamma_5({}^5T_{2g})$   $t_{2g}^4e_g^2$ , в результате чего ион  $\text{Fe}^{3+}$  (классический представитель  $S$ -ионов) переходит в

эффективное  $P$ -состояние, приобретая орбитальный момент и изменяя спин. Эффективное  $P$ -состояние описывается орбитальным моментом  $\tilde{l} = 1$  и орбитальным множителем  $\alpha = -1$  (см. разд. 3).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен способ построения волновых функций многоэлектронных термов иона переходного металла с учетом ковалентности и спин-орбитального взаимодействия. Для этого использовался аппарат квантовой механики свободного атома, обобщенный на случай точечных групп. Этот подход позволил наиболее полно учесть электрон-электронное взаимодействие для  $3d$ -ионов. Получена рекуррентная формула для вычисления кулоновских матричных элементов между многоэлектронными конфигурациями с учетом ковалентности. Процедура построения и расчета была продемонстрирована на примере  ${}^5T_{2g}$ -терма для  $d^6$ -конфигурации иона переходного металла в октаэдрическом поле. В каждом из рассматриваемых секторов ( $d^{n-1}$ ,  $d^n$ ,  $d^{n+1}$ ) гильбертова пространства существует определенный набор энергетических термов (в качестве примера см. рис. 3), среди которых возможны пересечения или кроссоверы. Применяя изложенную выше технику для каждого из них, можно найти собственные состояния ячейки или кластера с разным числом электронов. Полученные таким образом собственные состояния  $|p\rangle$  могут быть использованы для построения  $X$ -операторов Хаббарда. Явная запись собственных состояний в представлении вторичного квантования позволяет вычислять матричные элементы  $\gamma_{\lambda\sigma}(m) = \langle p | a_{\lambda\sigma} | q \rangle$  (и  $\gamma_{\lambda\sigma}^\dagger(m) = \langle q | a_{\lambda\sigma}^+ | p \rangle$ ) амплитуды перескоков соответствующих корневых векторов  $\vec{a}_m(pq)$ . Для расчета таких матричных элементов можно было бы воспользоваться тем, что оператор уничтожения  $a_{\mu\sigma}^{\gamma\Sigma}$  (или рождения  $a_{\mu\sigma}^{+\gamma\Sigma}$ , индекс « $\sigma$ » обозначает проекцию спина  $\Sigma$ , а « $\mu$ » — строку неприводимого представления  $\gamma$ ) является двойным кубическим тензором. Тогда по теореме Вигнера–Эккарта получаем

$$\begin{aligned} \langle \Gamma S M M_S | a_{\mu\sigma}^{\gamma\Sigma} | \Gamma' S' M' M'_S \rangle = & (-1)^{S'+\Sigma+M_S} \times \\ & \times \left\langle \begin{array}{ccc} \Gamma' & \gamma & \Gamma \\ M' & \mu & M \end{array} \right\rangle \left( \begin{array}{ccc} S' & \sigma & S \\ M'_S & -\sigma & M_S \end{array} \right) \times \\ & \times \langle \Gamma S \| a^{\gamma\Sigma} \| \Gamma' S' \rangle, \end{aligned}$$

где, как мы видим, явный вид волновых функций  $|\Gamma S M M_S\rangle$  и  $|\Gamma' S' M' M'_S\rangle$  становится не нужным. Однако такой подход требует знания приведенных матричных элементов  $\langle \Gamma S \| a^{\gamma\Sigma} \| \Gamma' S' \rangle$ , расчет которых для конфигураций, содержащих дырки на кислороде, является трудоемким и затруднительным процессом. Сконструированный нами многоэлектронный базис позволяет рассматривать реальные многоорбитальные системы с различными взаимодействиями с помощью обобщенной многозонной модели Хаббарда и применять к их исследованию

многие методы, развитые для модели Хаббарда, в частности, обобщенный метод сильной связи для расчета зонной структуры квазичастиц с учетом упомянутых кроссоверов, возникающих при изменении внешних условий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы «Сильные электронные корреляции» Отделения физических наук РАН, РФФИ (гранты №№ 07-02-00226, 09-02-00171) и стипендиальной программы благотворительного фонда «Династия».

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Рекуррентная формула для матричных элементов кулоновского взаимодействия

Поскольку волновая функция полностью антисимметрична, мы можем записать

$$\begin{aligned} & \left\langle e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \{ \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \} p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \{ \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \} S \Gamma | G_M \right\rangle \times \\ & \quad \times e_g^{l'} (S_5 \Gamma_5) t_{2g}^{m'} (S_6 \Gamma_6) \{ \tilde{S}_3 \tilde{\Gamma}_3 \} p_\sigma^{n'} (S_7 \Gamma_7) p_\pi^{M-(l'+m'+n')} (S_8 \Gamma_8) \{ \tilde{S}_4 \tilde{\Gamma}_4 \} S \Gamma \Big\rangle = \\ & = \frac{M}{M-2} \left\langle e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \{ \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \} p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \{ \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \} S \Gamma | G_{M-1} \right\rangle \times \\ & \quad \times e_g^{l'} (S_5 \Gamma_5) t_{2g}^{m'} (S_6 \Gamma_6) \{ \tilde{S}_3 \tilde{\Gamma}_3 \} p_\sigma^{n'} (S_7 \tilde{\Gamma}_7) p_\pi^{M-(l'+m'+n')} (S_8 \Gamma_8) \{ \tilde{S}_4 \tilde{\Gamma}_4 \} S \Gamma \Big\rangle, \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

где

$$G_M = \sum_{1 \leq i < j \leq M} G(ij) = \sum_{1 \leq i < j \leq M} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

— оператор кулоновского взаимодействия.

Полную  $M$ -электронную функцию конфигурации  $e_g^l t_{2g}^m p_\sigma^n p_\pi^{M-(l+m+n)}$  представим в виде суммы произведений волновых функций  $d$ - и  $p$ -состояний:

$$\begin{aligned} & \left| e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \{ \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \} p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \{ \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \} S \Gamma \right\rangle = \{ M!(l+m)!(M-(l+m))! \}^{1/2} \times \\ & \quad \times \sum_{\substack{\nu \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu P_\nu (T_{11} - T_{12} - T_{13} - \dots - T_{1M}) \left\langle \tilde{S}_1 \tilde{S}_2, \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 S, m \right\rangle \left\langle \tilde{\Gamma}_1 \tilde{\Gamma}_2, \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2 \Gamma, \gamma \right\rangle \times \\ & \quad \times \left| e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \tilde{m}_1 \tilde{\gamma}_1 \right\rangle \left| p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \tilde{m}_2 \tilde{\gamma}_2 \right\rangle, \quad (\text{A.2}) \end{aligned}$$

где  $\nu$  пробегает по всем перестановкам  $M-1$  электронов за исключением первого, а  $T_{1i}$  обозначает перестановку  $i$ -го электрона с первым. Волновые функции  $\left| e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \tilde{m}_1 \tilde{\gamma}_1 \right\rangle$  и  $\left| p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \tilde{m}_2 \tilde{\gamma}_2 \right\rangle$  в правой части содержат координаты соответственно первых  $(l+m)$  и последних  $(M-(l+m))$  электронов, причем каждая из них антисимметрична. Благодаря этому, выражение (A.2) можно разбить на две части,  $|X_{et_2}\rangle + |X_{p_\sigma p_\pi}\rangle$ , для первой из которых получаем

$$\begin{aligned}
 |X_{et_2}\rangle &= \{M!(l+m)!(M-(l+m))!\}^{1/2} \sum_{\substack{\nu \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu P_\nu (T_{11} - T_{12} - \dots - T_{1l+m}) \times \\
 &\quad \times \langle \tilde{S}_1 \tilde{S}_2, \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 | S, m \rangle \langle \tilde{\Gamma}_1 \tilde{\Gamma}_2, \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2 | \Gamma, \gamma \rangle \times \\
 &\quad \times \left| e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \tilde{m}_1 \tilde{\gamma}_1 \right\rangle \left| p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \tilde{m}_2 \tilde{\gamma}_2 \right\rangle = \\
 &= \frac{l+m}{\{M!(l+m)!(M-(l+m))!\}^{1/2}} \sum_{\substack{\nu \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu P_\nu \langle \tilde{S}_1 \tilde{S}_2, \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 | S, m \rangle \langle \tilde{\Gamma}_1 \tilde{\Gamma}_2, \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2 | \Gamma, \gamma \rangle \times \\
 &\quad \times \left| e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \tilde{m}_1 \tilde{\gamma}_1 \right\rangle \left| p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \tilde{m}_2 \tilde{\gamma}_2 \right\rangle. \quad (A.3)
 \end{aligned}$$

Тем же способом волновая функция  $|e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \tilde{m}_1 \tilde{\gamma}_1\rangle$   $d$ -электронов сама по себе может быть разбита на две части,  $|Y_e\rangle + |Y_{t_2}\rangle$ , для первой из которых имеем

$$\begin{aligned}
 |Y_e\rangle &= \frac{l}{\{(l+m)!!m!\}^{1/2}} \sum_{\substack{\nu' m_1 m_2 \\ \gamma_1 \gamma_2}} (-1)^{\nu'} P_{\nu'} \times \\
 &\quad \times \langle S_1 S_2, m_1 m_2 | \tilde{S}_1, \tilde{m}_1 \rangle \langle \Gamma_1 \Gamma_2, \gamma_1 \gamma_2 | \tilde{\Gamma}_1, \tilde{\gamma}_1 \rangle |e_g^l S_1 \Gamma_1 m_1 \gamma_1\rangle |t_{2g}^m S_2 \Gamma_2 m_2 \gamma_2\rangle, \quad (A.4)
 \end{aligned}$$

где  $\nu'$  пробегает по всем перестановкам  $l+m-1$  электронов за исключением первого. Подстановкой (A.4) в (A.3) разбиваем  $|X_{et_2}\rangle$  на  $|X_e\rangle$  и  $|X_{t_2}\rangle$ . Для  $|X_e\rangle$  получаем

$$\begin{aligned}
 |X_e\rangle &= \frac{l+m}{\{M!(l+m)!(M-(l+m))!\}^{1/2}} \frac{l}{\{(l+m)!!m!\}^{1/2}} \sum_{\substack{\nu \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu P_\nu \sum_{\substack{\nu' m_1 m_2 \\ \gamma_1 \gamma_2}} (-1)^{\nu'} P_{\nu'} \times \\
 &\quad \times \langle \tilde{S}_1 \tilde{S}_2, \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 | S, m \rangle \langle \tilde{\Gamma}_1 \tilde{\Gamma}_2, \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2 | \Gamma, \gamma \rangle \langle S_1 S_2, m_1 m_2 | \tilde{S}_1, \tilde{m}_1 \rangle \langle \Gamma_1 \Gamma_2, \gamma_1 \gamma_2 | \tilde{\Gamma}_1, \tilde{\gamma}_1 \rangle \times \\
 &\quad \times |e_g^l S_1 \Gamma_1 m_1 \gamma_1\rangle |t_{2g}^m S_2 \Gamma_2 m_2 \gamma_2\rangle \left| p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \tilde{m}_2 \tilde{\gamma}_2 \right\rangle = \\
 &= \frac{l+m}{\{M!(l+m)!(M-(l+m))!\}^{1/2}} \frac{l}{\{(l+m)!!m!\}^{1/2}} \sum_{\substack{\nu \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu P_\nu \sum_{\substack{\nu' m_1 m_2 \\ \gamma_1 \gamma_2}} (-1)^{\nu'} P_{\nu'} \times \\
 &\quad \times \langle \tilde{S}_1 \tilde{S}_2, \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 | S, m \rangle \langle \tilde{\Gamma}_1 \tilde{\Gamma}_2, \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2 | \Gamma, \gamma \rangle \langle S_1 S_2, m_1 m_2 | \tilde{S}_1, \tilde{m}_1 \rangle \langle \Gamma_1 \Gamma_2, \gamma_1 \gamma_2 | \tilde{\Gamma}_1, \tilde{\gamma}_1 \rangle \times \\
 &\quad \times \sum_{\substack{S'_1 \Gamma'_1 m'_1 \gamma'_1 \\ m_{1/2} \gamma_e}} (e^{l-1} (S'_1 \Gamma'_1) S_1 \Gamma_1) |e^l S_1 \Gamma_1\rangle \langle \frac{1}{2} S'_1, m_{1/2} m'_1 | S_1, m_1 \rangle \langle E \Gamma'_1, \gamma_e \gamma'_1 | \Gamma_1, \gamma_1 \rangle \times \\
 &\quad \times |e_{\frac{1}{2}} E m_{1/2} \gamma_e\rangle |e_g^{l-1} S'_1 \Gamma'_1 m'_1 \gamma'_1\rangle |t_{2g}^m S_2 \Gamma_2 m_2 \gamma_2\rangle \left| p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \tilde{m}_2 \tilde{\gamma}_2 \right\rangle = \\
 &= \frac{l+m}{\{M!(l+m)!(M-(l+m))!\}^{1/2}} \left(\frac{l}{l+m}\right)^{1/2} \sum_{\substack{\nu \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu P_\nu \sum_{\substack{m_1 m_2 S'_1 \Gamma'_1 m'_1 \gamma'_1 \\ \gamma_1 \gamma_2 m_{1/2} \gamma_e \\ \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \tilde{m}_1 \tilde{\gamma}_1}} \langle \tilde{S}_1 \tilde{S}_2, \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 | S, m \rangle \times \\
 &\quad \times \langle \tilde{\Gamma}_1 \tilde{\Gamma}_2, \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2 | \Gamma, \gamma \rangle \langle S_1 S_2, m_1 m_2 | \tilde{S}_1, \tilde{m}_1 \rangle \langle \Gamma_1 \Gamma_2, \gamma_1 \gamma_2 | \tilde{\Gamma}_1, \tilde{\gamma}_1 \rangle \langle \frac{1}{2} S'_1, m_{1/2} m'_1 | S_1, m_1 \rangle \times \\
 &\quad \times \langle E \Gamma'_1, \gamma_e \gamma'_1 | \Gamma_1, \gamma_1 \rangle \langle S'_1 S_2, m'_1 m_2 | \tilde{S}_1, \tilde{m}_1 \rangle \langle \Gamma'_1 \Gamma_2, \gamma'_1 \gamma_2 | \tilde{\Gamma}_1, \tilde{\gamma}_1 \rangle (e^{l-1} (S'_1 \Gamma'_1) S_1 \Gamma_1) |e^l S_1 \Gamma_1\rangle \times \\
 &\quad \times |e_{\frac{1}{2}} E m_{1/2} \gamma_e\rangle |e_g^{l-1} (S'_1 \Gamma'_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \tilde{\gamma}_1 \tilde{m}_1 \rangle \left| p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \tilde{m}_2 \tilde{\gamma}_2 \right\rangle = \\
 &= \left(\frac{l+m}{M}\right)^{1/2} \left(\frac{l}{l+m}\right)^{1/2} \sum_{\substack{\tilde{m}_1 \tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2}} \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ \gamma_1 \gamma_2}} \sum_{\substack{S'_1 \Gamma'_1 m'_1 \gamma'_1 \\ m_{1/2} \gamma_e}} \sum_{\substack{\tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \\ \tilde{m}_1 \tilde{\gamma}_1}} \sum_{\substack{\tilde{S} \tilde{\Gamma} \\ \tilde{m} \tilde{\gamma}}} \sum_{\substack{S' \Gamma' \\ m' \gamma'}} \langle \tilde{S}_1 \tilde{S}_2, \tilde{m}_1 \tilde{m}_2 | S, m \rangle \langle \tilde{\Gamma}_1 \tilde{\Gamma}_2, \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2 | \Gamma, \gamma \rangle \times
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \langle S_1 S_2, m_1 m_2 \mid \tilde{S}_1, \tilde{m}_1 \rangle \langle \Gamma_1 \Gamma_2, \gamma_1 \gamma_2 \mid \tilde{\Gamma}_1, \tilde{\gamma}_1 \rangle \langle \frac{1}{2} S'_1, m_{1/2} m'_1 \mid S_1, m_1 \rangle \langle E \Gamma'_1, \gamma_e \gamma'_1 \mid \Gamma_1, \gamma_1 \rangle \times \\
& \quad \times \langle S'_1 S_2, m'_1 m_2 \mid \bar{S}_1, \bar{m}_1 \rangle \langle \Gamma'_1 \Gamma_2, \gamma'_1 \gamma_2 \mid \bar{\Gamma}_1, \bar{\gamma}_1 \rangle \langle \bar{S}_1 \bar{S}_2, \bar{m}_1 \bar{m}_2 \mid \bar{S}, \bar{m} \rangle \langle \bar{\Gamma}_1 \bar{\Gamma}_2, \bar{\gamma}_1 \bar{\gamma}_2 \mid \bar{\Gamma}, \bar{\gamma} \rangle \times \\
& \quad \times \left\langle \frac{1}{2} \bar{S}, m_{1/2} \bar{m} \mid S', m' \right\rangle \langle E \bar{\Gamma}, \gamma_e \bar{\gamma} \mid \Gamma', \gamma' \rangle (e e^{l-1} (S'_1 \Gamma'_1) S_1 \Gamma_1) e^l S_1 \Gamma_1 \times \\
& \quad \times \left| e e^{l-1} (S'_1 \Gamma'_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \{ \bar{S}_1 \bar{\Gamma}_1 \} p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \{ \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \} \bar{S} \bar{\Gamma} S' \Gamma' m' \gamma' \right|. \quad (\text{A.5})
\end{aligned}$$

Здесь необходимо заметить, что из всех значений  $S' \Gamma' m' \gamma'$  отличный от нуля вклад в (A.1) дают только  $S' = S, \Gamma' = \Gamma, m' = m, \gamma' = \gamma$ .

Выражая суммирование по индексам  $m$  и  $\gamma$  с помощью коэффициентов Рака, мы можем записать  $|X_e\rangle$  в следующем виде:

$$\begin{aligned}
|X_e\rangle = & \left( \frac{l}{M} \right)^{1/2} \sum_{\substack{S'_1 \bar{S}_1 \bar{S} \\ \Gamma'_1 \bar{\Gamma}_1 \bar{\Gamma}}} (e^l S_1 \Gamma_1 \{ e e^{l-1} (S'_1 \Gamma'_1) S_1 \Gamma_1 \} ([\frac{1}{2} S'_1 (S_1), S_2] \{ \tilde{S}_1 \} \tilde{S}_2 S | \frac{1}{2}, [S'_1 S_2 (\bar{S}_1) \tilde{S}_2] \{ \bar{S} \} S) \times \\
& \quad \times ([E \Gamma'_1 (\Gamma_1), \Gamma_2] \{ \tilde{\Gamma}_1 \} \tilde{\Gamma}_2 \Gamma | E, [\Gamma'_1 \Gamma_2 (\bar{\Gamma}_1) \tilde{\Gamma}_2] \{ \bar{\Gamma} \} \Gamma) \times \\
& \quad \times \left| e e^{l-1} (S'_1 \Gamma'_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \{ \bar{S}_1 \bar{\Gamma}_1 \} p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \{ \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \} \bar{S} \bar{\Gamma} \right|. \quad (\text{A.6})
\end{aligned}$$

Функции  $|X_{t_2}\rangle, |X_{p\sigma}\rangle$  и  $|X_{p\pi}\rangle$  находятся аналогичным образом.

Поскольку орбитали  $d$  и  $p$  ортогональны друг другу, матричный элемент (A.1) разбивается на части, каждая из которых есть матричный элемент кулоновского взаимодействия среди  $M-1$  электронов:

$$\langle X | G_M | X' \rangle = \langle X_e | G_{M-1} | X'_e \rangle + \langle X_{t_2} | G_{M-1} | X'_{t_2} \rangle + \langle X_{p\sigma} | G_{M-1} | X'_{p\sigma} \rangle + \langle X_{p\pi} | G_{M-1} | X'_{p\pi} \rangle. \quad (\text{A.7})$$

Окончательное выражение для матричных элементов имеет вид

$$\begin{aligned}
& \left\langle e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \{ \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \} p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \{ \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \} S \Gamma | G_M \right\rangle \times \\
& \quad \times e_g^{l'} (S_5 \Gamma_5) t_{2g}^{m'} (S_6 \Gamma_6) \{ \tilde{S}_3 \tilde{\Gamma}_3 \} p_\sigma^{n'} (S_7 \Gamma_7) p_\pi^{M-(l'+m'+n')} (S_8 \Gamma_8) \{ \tilde{S}_4 \tilde{\Gamma}_4 \} S \Gamma \left. \right\rangle = \frac{\sqrt{l'l'}}{M-2} \times \\
& \quad \times \sum_{\substack{S'_1 \Gamma'_1 \bar{S}_1 \bar{\Gamma}_1 \\ \bar{S} \bar{\Gamma} S'_5 \Gamma'_5 \bar{S}_3 \bar{\Gamma}_3}} (e^l S_1 \Gamma_1 \{ e e^{l-1} (S'_1 \Gamma'_1) S_1 \Gamma_1 \} ([\frac{1}{2} S'_1 (S_1), S_2] \{ \tilde{S}_1 \} \tilde{S}_2 S | \frac{1}{2}, [S'_1 S_2 (\bar{S}_1) \tilde{S}_2] \{ \bar{S} \} S) \times \\
& \quad \times ([E \Gamma'_1 (\Gamma_1), \Gamma_2] \{ \tilde{\Gamma}_1 \} \tilde{\Gamma}_2 \Gamma | E, [\Gamma'_1 \Gamma_2 (\bar{\Gamma}_1) \tilde{\Gamma}_2] \{ \bar{\Gamma} \} \Gamma) \times \\
& \quad \times \left\langle e^{l-1} (S'_1 \Gamma'_1) t_{2g}^m (S_2 \Gamma_2) \{ \bar{S}_1 \bar{\Gamma}_1 \} p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \{ \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \} \bar{S} \bar{\Gamma} | G_{M-1} \right\rangle \times \\
& \quad \times e_g^{l'-1} (S'_5 \Gamma'_5) t_{2g}^{m'} (S_6 \Gamma_6) \{ \bar{S}_3 \bar{\Gamma}_3 \} p_\sigma^{n'} (S_7 \Gamma_7) p_\pi^{M-(l'+m'+n')} (S_8 \Gamma_8) \{ \tilde{S}_4 \tilde{\Gamma}_4 \} \bar{S} \bar{\Gamma} \left. \right\rangle \times \\
& \quad \times ([\frac{1}{2} S'_5 (S_5), S_6] \{ \tilde{S}_3 \} \tilde{S}_4 S | \frac{1}{2}, [S'_5 S_6 (\bar{S}_3) \tilde{S}_4] \{ \bar{S} \} S) \times \\
& \quad \times ([E \Gamma'_5 (\Gamma_5), \Gamma_6] \{ \tilde{\Gamma}_3 \} \tilde{\Gamma}_4 \Gamma | E, [\Gamma'_5 \Gamma_6 (\bar{\Gamma}_3) \tilde{\Gamma}_4] \{ \bar{\Gamma} \} \Gamma) (e^l S_5 \Gamma_5 \{ e e^{l'-1} (S'_5 \Gamma'_5) S_5 \Gamma_5 \} + \\
& \quad + \frac{\sqrt{m m'}}{M-2} \sum_{\substack{S'_2 \Gamma'_2 \bar{S}_1 \bar{\Gamma}_1 \\ \bar{S} \bar{\Gamma} S'_6 \Gamma'_6 \bar{S}_3 \bar{\Gamma}_3}} (t_2^m S_2 \Gamma_2 \{ t_2 t_2^{m-1} (S'_2 \Gamma'_2) S_2 \Gamma_2 \} ([\frac{1}{2} S'_2 (S_2), S_1] \{ \tilde{S}_1 \} \tilde{S}_2 S | \frac{1}{2}, [S'_2 S_1 (\bar{S}_1) \tilde{S}_2] \{ \bar{S} \} S) \times \\
& \quad \times ([T_2 \Gamma'_2 (\Gamma_2), \Gamma_1] \{ \tilde{\Gamma}_1 \} \tilde{\Gamma}_2 \Gamma | T_2, [\Gamma'_2 \Gamma_1 (\bar{\Gamma}_1) \tilde{\Gamma}_2] \{ \bar{\Gamma} \} \Gamma) \times \\
& \quad \times \left\langle e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_{2g}^{m-1} (S'_2 \Gamma'_2) \{ \bar{S}_1 \bar{\Gamma}_1 \} p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \{ \tilde{S}_2 \tilde{\Gamma}_2 \} \bar{S} \bar{\Gamma} | G_{M-1} \right\rangle \times \\
& \quad \times e_g^{l'} (S_5 \Gamma_5) t_{2g}^{m'-1} (S'_6 \Gamma'_6) \{ \bar{S}_3 \bar{\Gamma}_3 \} p_\sigma^{n'} (S_7 \Gamma_7) p_\pi^{M-(l'+m'+n')} (S_8 \Gamma_8) \{ \tilde{S}_4 \tilde{\Gamma}_4 \} \bar{S} \bar{\Gamma} \left. \right\rangle \times \\
& \quad \times ([\frac{1}{2} S'_6 (S_6), S_5] \{ \tilde{S}_3 \} \tilde{S}_4 S | \frac{1}{2}, [S'_6 S_5 (\bar{S}_3) \tilde{S}_4] \{ \bar{S} \} S) ([T_2 \Gamma'_6 (\Gamma_6), \Gamma_5] \{ \tilde{\Gamma}_3 \} \tilde{\Gamma}_4 \Gamma | T_2, [\Gamma'_6 \Gamma_5 (\bar{\Gamma}_3) \tilde{\Gamma}_4] \{ \bar{\Gamma} \} \Gamma) \times
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times (t_2^m S_6 \Gamma_6 \{ | t_2 t_2^{m-1} (S'_6 \Gamma'_6) S_6 \Gamma_6 \} + \frac{\sqrt{nn'}}{M-2} \sum_{\substack{S'_3 \Gamma'_3 \bar{S}_2 \bar{\Gamma}_2 \\ \bar{S} \bar{\Gamma} S'_7 \Gamma'_7 \bar{S}_4 \bar{\Gamma}_4}} (p_\sigma^n S_3 \Gamma_3 \{ | p_\sigma p_\sigma^{n-1} (S'_3 \Gamma'_3) S_3 \Gamma_3 \} \times \\
& \times (\tilde{S}_1 [S_4, S'_3 \frac{1}{2} (S_3)] \{ \tilde{S}_2 \} S | [\tilde{S}_1, S_4 S'_3 (\bar{S}_2)] \{ \bar{S} \} \frac{1}{2} S) (\tilde{\Gamma}_1 [\Gamma_4, \Gamma'_3 E(\Gamma_3)] \{ \tilde{\Gamma}_2 \} \Gamma | [\tilde{\Gamma}_1, \Gamma_4 \Gamma'_3 (\bar{\Gamma}_2)] \{ \bar{\Gamma} \} E \Gamma) \times \\
& \times \left\langle e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_2^m (S_2 \Gamma_2) \{ \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \} p_\sigma^{n-1} (S'_3 \Gamma'_3) p_\pi^{M-(l+m+n)} (S_4 \Gamma_4) \{ \bar{S}_2 \bar{\Gamma}_2 \} \bar{S} \bar{\Gamma} | G_{M-1} | \times \right. \\
& \quad \times \left. e_g^{l'} (S_5 \Gamma_5) t_2^{m'} (S_6 \Gamma_6) \{ \tilde{S}_3 \tilde{\Gamma}_3 \} p_\sigma^{n'-1} (S'_7 \Gamma'_7) p_\pi^{M-(l'+m'+n')} (S_8 \Gamma_8) \{ \bar{S}_4 \bar{\Gamma}_4 \} \bar{S} \bar{\Gamma} \right\rangle \times \\
& \times (\tilde{S}_3 [S_8, S'_7 \frac{1}{2} (S_7)] \{ \tilde{S}_4 \} S | [\tilde{S}_3, S_8 S'_7 (\bar{S}_4)] \{ \bar{S} \} \frac{1}{2} S) (\tilde{\Gamma}_3 [\Gamma_8, \Gamma'_7 E(\Gamma_7)] \{ \tilde{\Gamma}_4 \} \Gamma | [\tilde{\Gamma}_3, \Gamma_8 \Gamma'_7 (\bar{\Gamma}_4)] \{ \bar{\Gamma} \} E \Gamma) \times \\
& \quad \times (p_\sigma^n S_7 \Gamma_7 \{ | p_\sigma p_\sigma^{n-1} (S'_7 \Gamma'_7) S_7 \Gamma_7 \} + \frac{\sqrt{\{M-(l+m+n)\} \{M-(l'+m'+n')\}}}{M-2} \times \\
& \quad \times \sum_{\substack{S'_4 \Gamma'_4 \bar{S}_2 \bar{\Gamma}_2 \\ \bar{S} \bar{\Gamma} S'_8 \Gamma'_8 \bar{S}_4 \bar{\Gamma}_4}} (p_\pi^{M-(l+m+n)} S_4 \Gamma_4 \{ | p_\pi p_\pi^{M-(l+m+n)-1} (S'_4 \Gamma'_4) S_4 \Gamma_4 \} \times \\
& \times (\tilde{S}_1 [S_3, S'_4 \frac{1}{2} (S_4)] \{ \tilde{S}_2 \} S | [\tilde{S}_1, S_3 S'_4 (\bar{S}_2)] \{ \bar{S} \} \frac{1}{2} S) (\tilde{\Gamma}_1 [\Gamma_3, \Gamma'_4 T_2(\Gamma_4)] \{ \tilde{\Gamma}_2 \} \Gamma | [\tilde{\Gamma}_1, \Gamma_3 \Gamma'_4 (\bar{\Gamma}_2)] \{ \bar{\Gamma} \} T_2 \Gamma) \times \\
& \quad \times \left\langle e_g^l (S_1 \Gamma_1) t_2^m (S_2 \Gamma_2) \{ \tilde{S}_1 \tilde{\Gamma}_1 \} p_\sigma^n (S_3 \Gamma_3) p_\pi^{M-(l+m+n)-1} (S'_4 \Gamma'_4) \{ \bar{S}_2 \bar{\Gamma}_2 \} \bar{S} \bar{\Gamma} | G_{M-1} | \times \right. \\
& \quad \times \left. e_g^{l'} (S_5 \Gamma_5) t_2^{m'} (S_6 \Gamma_6) \{ \tilde{S}_3 \tilde{\Gamma}_3 \} p_\sigma^{n'} (S_7 \Gamma_7) p_\pi^{M-(l'+m'+n')-1} (S'_8 \Gamma'_8) \{ \bar{S}_4 \bar{\Gamma}_4 \} \bar{S} \bar{\Gamma} \right\rangle \times \\
& \times (\tilde{S}_3 [S_7, S'_8 \frac{1}{2} (S_8)] \{ \tilde{S}_4 \} S | [\tilde{S}_3, S_7 S'_8 (\bar{S}_4)] \{ \bar{S} \} \frac{1}{2} S) (\tilde{\Gamma}_3 [\Gamma_7, \Gamma'_8 T_2(\Gamma_8)] \{ \tilde{\Gamma}_4 \} \Gamma | [\tilde{\Gamma}_3, \Gamma_7 \Gamma'_8 (\bar{\Gamma}_4)] \{ \bar{\Gamma} \} T_2 \Gamma) \times \\
& \quad \times (p_\pi^{M-(l'+m'+n')} S_8 \Gamma_8 \{ | p_\pi p_\pi^{M-(l'+m'+n')-1} (S'_8 \Gamma'_8) S_8 \Gamma_8 \}. \quad (A.8)
\end{aligned}$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Мотт, *Переходы металл-диэлектрик*, Наука, Москва (1979).
2. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London, A **62**, 416 (1949).
3. J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. London, A **276**, 238 (1963); **277**, 237 (1964); **281**, 401 (1964).
4. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
5. G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2339 (1984).
6. R. J. Birgeneau and M. A. Kastner, Science **288**, 437 (2000).
7. Y. Tokura and N. Nagaosa, Science **288**, 462 (2000).
8. J. Orenstein and A. J. Millis, Science **288**, 468 (2000).
9. A. P. Ramirez, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
10. D. I. Khomskii and G. A. Sawatzky, Sol. St. Comm. **102**, 87 (1997).
11. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136**, 621 (1982).
12. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
13. T. Mizokawa and A. Fujimori, Phys. Rev. B **56**, 493 (1997).
14. M. W. Haverkort, arXiv:cond-mat/0505214v1.
15. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **134**, 172 (2008).
16. S. G. Ovchinnikov and I. S. Sandalov, Physica C **161**, 607 (1989).
17. N. M. Plakida, V. Yu. Yushanhai, and I. V. Stasyuk, Physica C **160**, 80 (1989).
18. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, Л. Е. Якимов, ЖЭТФ **129**, 1103 (2006).
19. J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1961).
20. И. Б. Берсукер, *Строение и свойства координационных соединений*, Химия, Ленинград (1971).
21. М. Е. Дяткина, *Основы теории молекулярных орбиталей*, Наука, Москва (1975).

22. К. Бальхаузен, *Введение в теорию поля лигандов*, Мир, Москва (1964).
23. Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, *Кристаллография* **9**, 807 (1964).
24. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (1963).
25. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 753 (1954).
26. J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
27. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972).
28. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
29. K. Yosida and M. Tachiki, *Progr. Theor. Phys.* **17**, 331 (1957).
30. W. P. Wolf, *Phys. Rev.* **108**, 1152 (1957).
31. J. C. Slonczewski, *Phys. Rev.* **110**, 1341 (1958).
32. M. Tachiki, *Progr. Theor. Phys.* **23**, 1055 (1960).
33. О. А. Баюков, А. Ф. Савицкий, *Препринт ИФ СОРАН № 558Ф*, Красноярск (1989).