

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

Ю. С. Орлов^{a*}, С. Г. Овчинников^{a,b**}

^a *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

^b *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 (Fe^{3+} , 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 –-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 –-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 Δ_{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 Δ_{tr} , расщепление зоны происходит благодаря флуктуациям заряда типа $n + n \rightarrow n+1 + n-1$, а величина расщепления пропорциональна Δ_{tr} . В режиме переноса заряда, когда Δ_{tr} , флуктуации $n + n \rightarrow n+1 + n-$ (здесь $-$ обозначает дырку на лигандах) формируют расщепление типа $n + n \rightarrow n+1 + n-$, а ширина щели пропорциональна Δ_{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 магнитосопротивления [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:

$$E(n) = E(n-1) + E(n+1) - 2E(n)$$

В работе [15] было показано, как спиновые кроссоверы изменяют величину $E(n)$ 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 t - U -моделей был предложен кластерный подход для купратов t - U -операторов Хаббарда и точную диагонализацию кластеров MeO_6 (Me — переходный металл). Одно из главных достоинств использования представления t - U -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 $(n-1, n, n+1)$ гильбертова пространства. Для ионных кристаллов схема построения таких функций хорошо известна, но учет ковалентности требует ее развития. В нашей работе мы предлагаем использовать аппарат $3d$ -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 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

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

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

$$\Phi_{\omega\gamma\mu}(\gamma) = \sum_{n'l'} c_{n'l'}^{nl} \gamma_{\mu}^{nl}(\gamma) + \sum_{n'l'} c_{n'l'}^{n'l'} \gamma_{\mu}^{n'l'}(\gamma)$$

где $\gamma_{\mu}^{nl}(\gamma)$ — комбинация атомных функций оболочки металлического иона, преобразующаяся по неприводимому представлению γ (т. е. кристаллическая гармоника), $\gamma_{\mu}^{n'l'}(\gamma)$ — 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
$1g$		$1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6$
g	$\begin{cases} z^2 \\ x^2 - y^2 \end{cases}$	$\begin{matrix} 2 & 5 + 2 & 6 - 1 - 2 - 3 - 4 \\ 1 - 2 + 3 - 4 \end{matrix}$
$2g$	$\begin{cases} xz \\ yz \\ xy \end{cases}$	$\begin{matrix} y1 + x5 + x3 + y6 \\ x2 + y5 + y4 + x6 \\ x1 + y2 + y3 + x4 \end{matrix}$
$1u$	$\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	$\begin{matrix} 1 - 3 & y2 + x5 - x4 - y6 \\ 2 - 4 & x1 + y5 - y3 - x6 \\ 5 - 6 & y1 + x2 - x3 - y4 \end{matrix}$
$1g$	—	$\begin{cases} y1 - x5 + x3 - y6 \\ x2 - y5 + y4 - x6 \\ x1 - y2 + y3 - x4 \end{cases}$
$2u$	—	$\begin{cases} y2 - x5 - x4 + y6 \\ x1 - y5 - y3 + x6 \\ y1 - x2 - x3 + x4 \end{cases}$

Примечание: для p -орбиталей лигандов использованы обозначения « σ » и « π » по типу связей, в которых они участвуют.

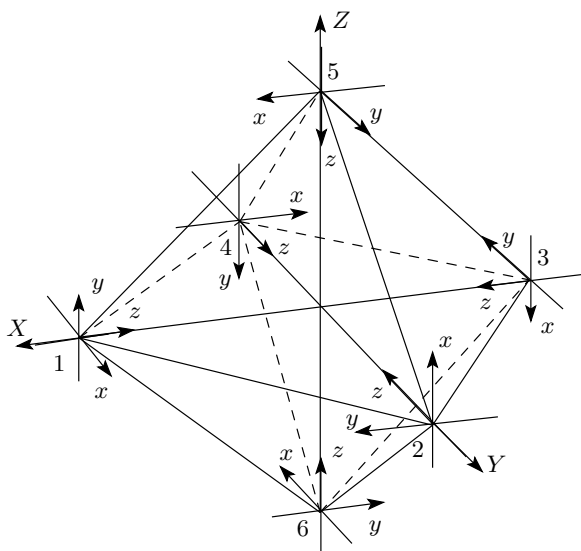


Рис. 1. Выбор координатных осей для лигандов в октаэдрической молекуле MeO_6 (комплексе)

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 $2g$ понижается, а уровень 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

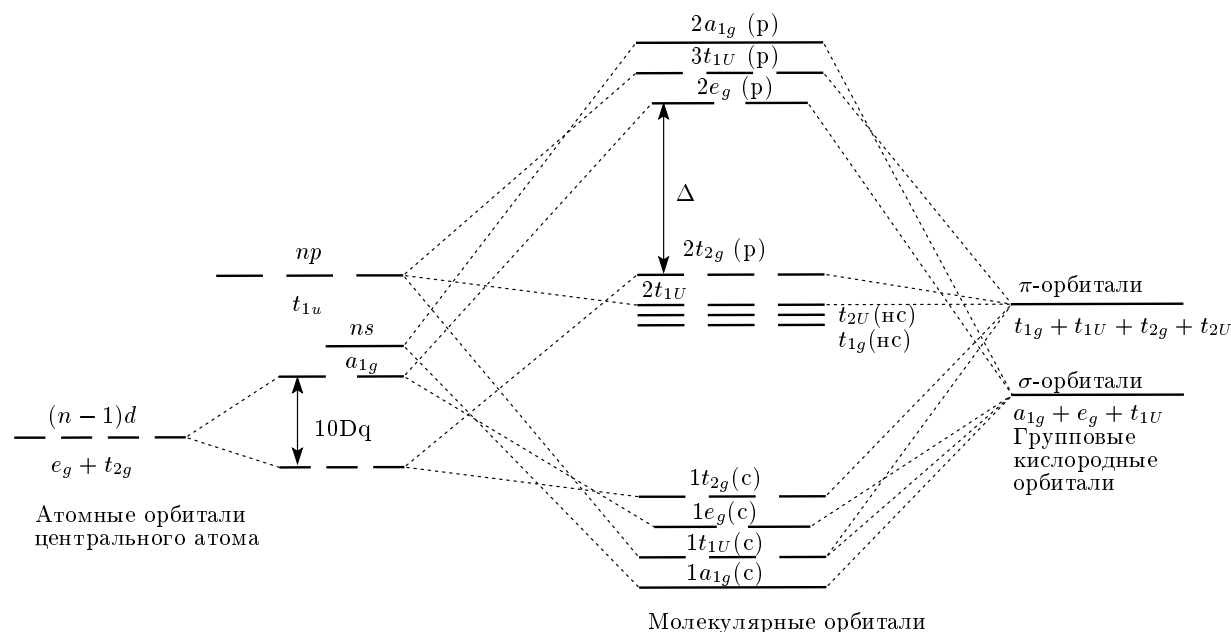


Рис. 2. Схема молекулярных орбиталей и уровней для октаэдрической молекулы с σ - и π -орбиталями. Указаны связывающие (с), несвязывающие (нс) и разрыхляющие (р) молекулярные орбитали

Поскольку

$$\begin{aligned} & \left| \begin{matrix} 4 \\ 2g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ & \end{pmatrix} \left[\begin{matrix} 3 & - \\ g & \sigma \end{matrix} \right]^3 \begin{matrix} 2 & 5 \\ 2g & \end{matrix} S \right\rangle = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \left[\begin{matrix} 4 \\ 2g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ & \end{pmatrix} \begin{matrix} 3 \\ g \end{matrix} \right]^4 \begin{matrix} 1 & - \\ \sigma & 5 \\ 2g & \end{matrix} S \right\rangle - \\ & - \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \left[\begin{matrix} 4 \\ 2g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ & \end{pmatrix} \begin{matrix} 3 \\ g \end{matrix} \right]^4 \begin{matrix} 2 & - \\ \sigma & 5 \\ 2g & \end{matrix} S \right\rangle \end{aligned}$$

полное состояние $^5 2g$ можно записать как суперпозицию ионной (6) и двух ковалентных ($^7-\sigma$ и $^7-\pi$) составляющих:

$$\begin{aligned} \left| \begin{matrix} 5 \\ 2g \end{matrix} S \right\rangle &= \left| \begin{matrix} 1 \\ 2g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ & \end{pmatrix} \begin{matrix} 2 \\ g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ & \end{pmatrix} \begin{matrix} 5 \\ 2g \end{matrix} S \right\rangle + \\ &+ \left| \begin{matrix} 2 \\ 2g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ & \end{pmatrix} \left[\begin{matrix} 3 & - \\ g & \sigma \end{matrix} \right]^3 \begin{matrix} 2 & 5 \\ 2g & \end{matrix} S \right\rangle + \\ &+ \left| \begin{matrix} 3 \\ 2g \end{matrix} \left[\begin{matrix} 5 \\ 2g \end{matrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ & \end{pmatrix} \right]^4 \begin{matrix} 1 & - \\ \pi & 5 \\ 2g & \end{matrix} S \right\rangle \quad (1) \end{aligned}$$

где $\begin{matrix} 1 \\ 2g \end{matrix}$, $\begin{matrix} 2 \\ 2g \end{matrix}$, $\begin{matrix} 3 \\ 2g \end{matrix}$, $S = -2, -1, 0, 1, 2$. Рассмотрим волновую функцию для $\begin{matrix} 1 \\ 2g \end{matrix}$ и $S = 2$, тогда

$$\begin{aligned} & \left| \begin{matrix} 4 \\ 2g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ & \end{pmatrix} \begin{matrix} 2 \\ g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ & \end{pmatrix} \begin{matrix} 5 \\ 2g \end{matrix} S = 2 \right\rangle = \\ & = \sum_{M_1 M_2} \langle \begin{matrix} 1 & 2 & 1 & 2 \\ & & & \end{matrix} | \begin{matrix} 2 \\ 2 \end{matrix} \rangle \times \\ & \times \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \langle \begin{matrix} 1 = 1 & 2 = 1 & S_1 & S_2 \\ & & & \end{matrix} | \begin{matrix} 2 \\ S = 2 \end{matrix} \rangle \times \\ & \times \left| \begin{matrix} 4 \\ 2g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ & \end{pmatrix} \begin{matrix} 1 \\ g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 \\ S_1 \end{pmatrix} \left| \begin{matrix} 2 & 3 \\ 2 & 2 \end{matrix} S_2 \right\rangle = \begin{matrix} 2 & + & + & + & + \\ \xi \uparrow & \xi \downarrow & \eta \uparrow & \zeta \uparrow & \theta \uparrow \end{matrix} \begin{matrix} + \\ + \\ + \\ + \\ + \end{matrix} |0\rangle \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь учтено, что $\begin{matrix} 1 \\ 2g \end{matrix}$, $\begin{matrix} 2 \\ 2g \end{matrix}$, $S_1 = S_2 = 1$ являются единственно возможными значениями, дающими отличное от нуля выражение.

Аналогично рассмотрим ковалентную составляющую $^7-\sigma$. Сначала сформируем волновую функцию

$$\begin{aligned} & \left| \begin{matrix} 3 & - \\ g & \sigma \end{matrix} \begin{matrix} 3 & 2 & 2 \\ & & \end{matrix} S' \right\rangle = \\ & = \sum_{M'_1 M'_2} \langle \begin{matrix} 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{matrix} | \begin{matrix} 2 & 2 \end{matrix} \rangle \times \\ & \times \sum_{M_{S'_1} M_{S'_2}} \langle \begin{matrix} 1 = \frac{1}{2} & 2 = \frac{1}{2} & S'_1 & S'_2 \\ & & & \end{matrix} | \begin{matrix} 1 \\ S' \end{matrix} \rangle \times \\ & \times \left| \begin{matrix} 3 & 2 \\ g & g \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ S'_1 \end{matrix} \left| \begin{matrix} 2 & 2 \\ g & 2 \end{matrix} S'_2 \right\rangle \right. \end{aligned}$$

В результате $^5 2g$ -состояние для конфигурации $^7-\sigma$ с $\begin{matrix} 1 \\ 2g \end{matrix}$ и $S = 2$ примет вид

$$\begin{aligned} & \left| \begin{matrix} 4 \\ 2g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ & \end{pmatrix} \left[\begin{matrix} 3 & - \\ g & \sigma \end{matrix} \right]^3 \begin{matrix} 2 & 5 \\ 2g & \end{matrix} S = 2 \right\rangle = \\ & = \sum_{M_1 M_2} \langle \begin{matrix} 1 & 2 & 1 & 2 \\ & & & \end{matrix} | \begin{matrix} 2 \\ 2 \end{matrix} \rangle \times \\ & \times \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \langle \begin{matrix} 1 = 1 & 2 = 1 & S_1 & S_2 \\ & & & \end{matrix} | \begin{matrix} 2 \\ S = +2 \end{matrix} \rangle \times \\ & \times \left| \begin{matrix} 4 \\ 2g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ & \end{pmatrix} \begin{matrix} 1 \\ g \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 \\ S_1 \end{pmatrix} \left| \begin{matrix} 3 & - \\ g & \sigma \end{matrix} \begin{matrix} 2 & 2 \\ & \end{matrix} S_2 \right\rangle = \\ & = \begin{matrix} 2 & + & + & + & + \\ \xi \uparrow & \xi \downarrow & \eta \uparrow & \zeta \uparrow & \theta \uparrow \end{matrix} \left[\begin{matrix} + & 2 & + \\ \varepsilon & & + \end{matrix} \right] = \\ & = \begin{matrix} + & + & + & + & + \\ \xi \uparrow & \xi \downarrow & \eta \uparrow & \zeta \uparrow & \theta \uparrow \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{matrix} + & + & + & + \\ \theta \uparrow & \varepsilon \uparrow & \varepsilon \downarrow & \varepsilon \uparrow \end{matrix} - \right. \\ & \left. - \begin{matrix} + & + & + & + \\ \theta \uparrow & \theta \downarrow & \varepsilon \uparrow & \theta \uparrow \end{matrix} \right] |0\rangle \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь, так же как и в выражении (2), $\begin{matrix} 1 \\ 2g \end{matrix}$, $\begin{matrix} 2 \\ 2g \end{matrix}$, $S_1 = S_2 = 1$. Для $^7-\pi$

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
$\frac{1}{2}$	${}^2_2 \frac{1}{2} = + = \begin{matrix} + \\ \xi, \uparrow \end{matrix} 0\rangle$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = + = \begin{matrix} + \\ \eta, \uparrow \end{matrix} 0\rangle$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = + = \begin{matrix} + \\ \zeta, \uparrow \end{matrix} 0\rangle$	$\frac{5}{2}$	${}^2_2 \frac{1}{2} = + \ 2 \ 2$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = 2 + 2$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = 2 \ 2 +$
$\frac{3}{2}$	${}^3_1 1 = + +$ ${}^3_1 1 = + +$ ${}^3_1 1 = + +$ ${}^1_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2 + 2 + 2)$ ${}^1_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2 + 2 - 2 \ 2)$ ${}^1_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2 - 2)$ ${}^1_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(+ - + + -)$ ${}^1_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(+ - + + -)$ ${}^1_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(+ - + + -)$	$\frac{4}{2}$	${}^3_1 1 = 2 + +$ ${}^3_1 1 = - + 2 +$ ${}^3_1 1 = + + 2$ ${}^1_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2 \ 2 + 2 \ 2 + 2 \ 2)$ ${}^1_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2 \ 2 + 2 \ 2 - 2 \ 2 \ 2)$ ${}^1_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2 \ 2 - 2 \ 2)$ ${}^1_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2 + - - 2 - +)$ ${}^1_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(+ 2 - - - 2 +)$ ${}^1_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(+ - 2 - - + 2)$
$\frac{3}{2}$	${}^4_2 \frac{3}{2} 2 = - + + +$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(+ - + - - + +)$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2 + + - - + - + - - + +)$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(+ 2 - + 2)$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(+ 2 - 2 +)$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2 + - 2 +)$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(+ 2 + + 2)$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(+ 2 + 2 +)$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2 + + 2 +)$	$\frac{6}{2}$	${}^1_1 = 2 \ 2 \ 2$
1	${}^2_2 \frac{1}{2} = +$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = +$	3	${}^2_2 \frac{1}{2} = + 2$ ${}^2_2 \frac{1}{2} = 2 +$
2	${}^3_2 1 \ 2 = + +$ ${}^1_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2 + 2)$ ${}^1_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2 - 2)$ ${}^1_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(+ - - - +)$	4	${}^1_1 = 2 \ 2$

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

3. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Компоненты трехмерного представления Γ_4 преобразуются подобно компонентам вектора. Это означает, что матричные элементы компонент орбитального момента на волновых функциях триплетных состояний Γ_4 или Γ_5 не равны нулю. Используя теоре-

му Вигнера–Эккарта, можно показать, что в данном случае удобно пользоваться псевдоугловым моментом, компоненты которого в пределах многообразия Γ_4 или Γ_5 имеют такие же матричные элементы, как и матричные элементы орбитального момента $L = 1$ в t_{2g} -состоянии:

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

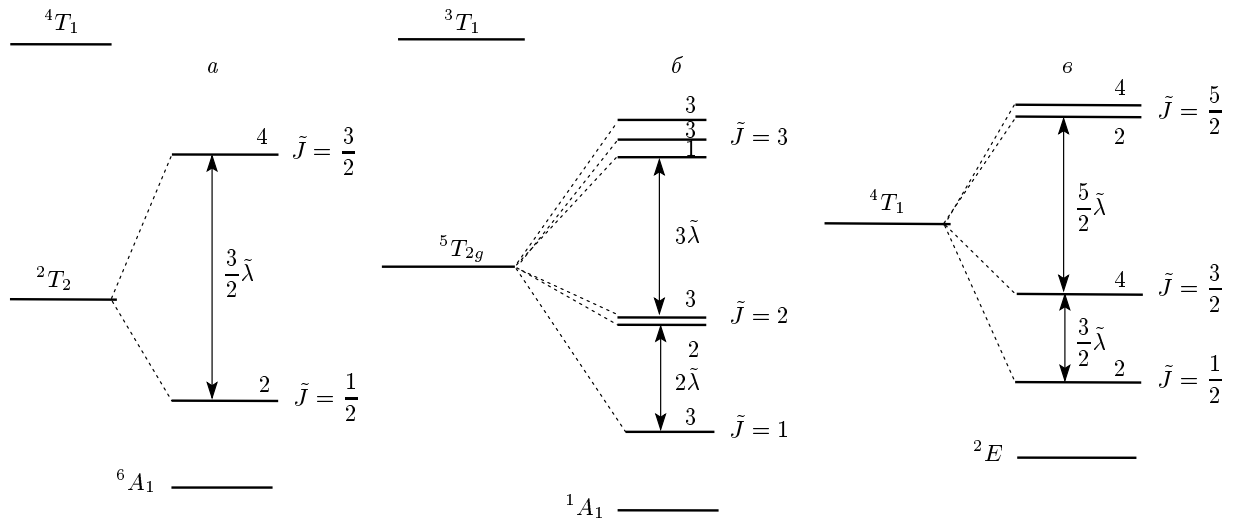


Рис. 3. Набор низкоэнергетических термов для конфигураций d^5 (а), d^6 (б) и d^7 (в) иона в октаэдрическом поле с учетом ковалентности

где коэффициент $\tilde{\lambda}$ зависит от конкретной структуры орбитальных триплетов Γ_4 и Γ_5 , а угловые скобки означают проектирование на триплетное многообразие. В частности, $\tilde{\lambda} = -1$ для триплетного Γ_5 , происходящего из 5E_g -терма; $\tilde{\lambda} = 1/2$, если уровень Γ_5 принадлежит 5E_g -терму, и $\tilde{\lambda} = -3/2$ для триплетного Γ_4 , принадлежащего 5E_g -терму [27]. Существование конечного орбитального момента $\langle \mathbf{L} \rangle = \tilde{\mathbf{I}}$ обуславливает наличие также отличного от нуля спин-орбитального взаимодействия:

$$\langle \mathbf{L} \rangle \cdot \mathbf{S} = \tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{S} = \tilde{\mathbf{I}} \cdot \tilde{\mathbf{S}}$$

Если пренебречь эффектами второго порядка, связанными с матричными элементами оператора $\tilde{\mathbf{L}} \cdot \tilde{\mathbf{S}}$, которые соответствуют переходам в возбужденные кубические мультиплеты, то можно сложить полный спин и псевдомомент $\tilde{S} = 1$. В результате получим мультиплеты $\tilde{\Gamma}$, причем величина \tilde{S} принимает все значения от $|\tilde{S} - 1|$ до $\tilde{S} + 1$ [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 x, y, z триплетного 5E_g связаны с собственными функциями $|\tilde{\Gamma}\tilde{z}\tilde{z}\rangle$ оператора \tilde{z} формулами

$$|\pm\tilde{I}\rangle = \mp \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}} \quad |\tilde{0}\rangle = z \quad (6)$$

При записи собственных функций фиктивного орбитального момента кубического терма используем обозначения

$$|\pm 1\rangle = \mp \frac{\pm z}{\sqrt{2}} \quad |0\rangle = z \quad (7)$$

Выражения (6) и (7) различаются в двух отношениях: первые определяют одноэлектронные волновые функции кубического триплетного 5E_g , а вторые — многоэлектронные волновые функции кубического триплетного терма 5E_g или 5E_g . Тогда выражение для волновых функций различных мультиплетов можно записать в следующем виде:

$$|\Gamma\tilde{z}\tilde{z}\rangle = \sum_{\tilde{L}_z \tilde{S}_z} \langle \tilde{L}_z = 1 \tilde{S}_z | \tilde{z} | \tilde{z} \rangle |\Gamma\tilde{z}\tilde{z}\rangle$$

где волновые функции $|\Gamma\tilde{z}\tilde{z}\rangle$ за счет ковалентности даются суперпозицией конфигураций $N(\Gamma)$ и $N+R(\Gamma)$

Рассмотрим более детально форму волновой функции кубического терма 5E_g (орбитального триплетного, происходящего из терма 5E_g) для иона Co^{3+} в октаэдрическом окружении. Под действием спин-орбитальной связи орбитальный триплет с его пятикратным вырождением по спину ($\tilde{L} = 2$) 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 5E_g может быть описан эффективным угловым моментом $\tilde{L} = 1$ с $\tilde{S} = -1$. Тогда «терм» с $\tilde{L} = -1, \tilde{S} = 2$ 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

	Состояния		Состояния
$= 0$	$ 1\ 1\rangle = 00\rangle$	$= 4$	$ 2\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} 42\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 4\ -2\rangle$ $ 2\ -1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} 41\rangle - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} 4\ -3\rangle$
$= 1$	$ 1\ 1\rangle = 11\rangle$ $ 1\ 0\rangle = 10\rangle$ $ 1\ -1\rangle = 1\ -1\rangle$	$= \frac{1}{2}$	$ ' \ ' \rangle = \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = \frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\rangle$
$= 2$	$ \ \rangle = 20\rangle$ $ \ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} 22\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 2\ -2\rangle$ $ 2\ 1\rangle = 2\ -1\rangle$ $ 2\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} 22\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 2\ -2\rangle$ $ 2\ -1\rangle = - 21\rangle$	$= \frac{3}{2}$	$ ' \ ' \rangle = \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = \frac{3}{2}\ \frac{1}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = \frac{3}{2}\ -\frac{1}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = \frac{3}{2}\ -\frac{3}{2}\rangle$
$= 3$	$ 2\ 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} 32\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 3\ -2\rangle$ $ 1\ 1\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} 3\ -3\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} 31\rangle$ $ 1\ 0\rangle = 30\rangle$ $ 1\ -1\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} 33\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} 3\ -1\rangle$ $ 2\ 1\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} 33\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} 3\ -1\rangle$ $ 2\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} 32\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 3\ -2\rangle$ $ 2\ -1\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} 3\ -3\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} 31\rangle$	$= \frac{5}{2}$	$ '' \ '' \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}\ -\frac{3}{2}\rangle$ $ '' \ '' \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}\ -\frac{5}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}\ \frac{3}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}\ \frac{3}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}\ -\frac{5}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = \frac{5}{2}\ \frac{1}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = - \frac{5}{2}\ -\frac{1}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}\ -\frac{3}{2}\rangle + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\rangle$
$= 4$	$ 1\ 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$ $ \ \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$ $ \ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} 42\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 4\ -2\rangle$ $ 1\ 1\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{2}} 4\ -3\rangle - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} 41\rangle$ $ 1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} 44\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} 4\ -4\rangle$ $ 1\ -1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} 43\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} 4\ -1\rangle$ $ 2\ 1\rangle = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} 43\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}} 4\ -1\rangle$	$= \frac{7}{2}$	$ ' \ ' \rangle = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}} \frac{7}{2}\ -\frac{7}{2}\rangle + \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \frac{7}{2}\ \frac{1}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = -\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}} \frac{7}{2}\ \frac{7}{2}\rangle - \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \frac{7}{2}\ -\frac{1}{2}\rangle$ $ '' \ '' \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2}\ \frac{5}{2}\rangle - \frac{1}{2} \frac{7}{2}\ -\frac{3}{2}\rangle$ $ '' \ '' \rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2}\ -\frac{5}{2}\rangle + \frac{1}{2} \frac{7}{2}\ \frac{3}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2}\ \frac{3}{2}\rangle + \frac{1}{2} \frac{7}{2}\ -\frac{5}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \frac{7}{2}\ -\frac{7}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}} \frac{7}{2}\ \frac{1}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \frac{7}{2}\ \frac{7}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}} \frac{7}{2}\ -\frac{1}{2}\rangle$ $ ' \ ' \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2}\ -\frac{3}{2}\rangle + \frac{1}{2} \frac{7}{2}\ \frac{5}{2}\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 спин-орбитальной связи является отрицательным, можно ожидать, что мультиплет будет обращенным, но на самом деле, вследствие того, что $\lambda = -1$, мы получаем нормальный мультиплет с нижним триплетным состоянием.

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

$$\begin{aligned}
 &|5\ 2\ \tilde{z} = 1\ \tilde{z} = 0\rangle = \\
 &= -\sqrt{\frac{2}{5}}|5\ 2\ \tilde{z} = 1\ \tilde{z} = 0\ \tilde{L} = 2\ \tilde{z} = 0\rangle + \\
 &+ \sqrt{\frac{3}{10}}|5\ 2\ \tilde{z} = 1\ \tilde{z} = 0\ \tilde{L} = 2\ \tilde{z} = -1\rangle + \\
 &+ \sqrt{\frac{3}{10}}|5\ 2\ \tilde{z} = 1\ \tilde{z} = 0\ \tilde{L} = 2\ \tilde{z} = +1\rangle
 \end{aligned}$$

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 d -ионов позволило бы перейти к единому теоретическому подходу в описании магнитной анизотропии всего ряда d -ионов [33].

Рассмотрим пример d^5 -иона (Fe^{3+} , Mn^{2+}) в кубическом окружении, где в основном состоянии $t_{2g}^3 e_g^2$ 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 $t_{2g}^3 e_g^2$ происходит по следующей схеме:

$$\begin{array}{c} |[\frac{3}{2}(4\ 2)\ 3]^5\ t_{2g}^3 e_g^2\rangle \text{ за счет } \sigma\text{-связи,} \\ \nearrow \\ |[\frac{3}{2}(4\ 2)\ 2(3\ 2)\ 6\ 1]\rangle \\ \searrow \\ |[\frac{4}{2}(3\ 1)\ 2(3\ 2)]^5\ t_{2g}^2 e_g^3\rangle \text{ за счет } \pi\text{-связи.} \end{array}$$

Полное состояние можно записать в виде

$$|6\ 1\ s\rangle = |[\frac{3}{2}(4\ 2)\ 2(3\ 2)\ 6\ 1]\ s\rangle + |[\frac{3}{2}(4\ 2)\ 3]^5\ t_{2g}^3 e_g^2\ s\rangle + |[\frac{4}{2}(3\ 1)\ 2(3\ 2)]^5\ t_{2g}^2 e_g^3\ s\rangle$$

где $s = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, коэффициенты c_1, c_2 и c_3 находятся в результате точной диагонализации. Так, вклад интересующего нас состояния $|[\frac{4}{2}(3\ 1)\ 2(3\ 2)]^5\ t_{2g}^2 e_g^3\rangle$ в полное состояние $|6\ 1\ s\rangle$ составляет 10% при типичных параметрах для оксида железа.

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

эффективное d^4 -состояние, приобретая орбитальный момент и изменяя спин. Эффективное d^4 -состояние описывается орбитальным моментом $\tilde{L} = 1$ и орбитальным множителем $\tilde{M} = -1$ (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 d^3 -ионов. Получена рекуррентная формула для вычисления кулоновских матричных элементов между многоэлектронными конфигурациями с учетом ковалентности. Процедура построения и расчета была продемонстрирована на примере $5\ 2g$ -терма для d^6 -конфигурации иона переходного металла в октаэдрическом поле. В каждом из рассматриваемых секторов $(n-1, n, n+1)$ 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 $|s\rangle$ могут быть использованы для построения \hat{H} -операторов Хаббарда. Явная запись собственных состояний в представлении вторичного квантования позволяет вычислять матричные элементы $\langle s | \lambda_\sigma | s' \rangle$ (и $\langle s | \lambda_\sigma^+ | s' \rangle$) амплитуды перескоков соответствующих корневых векторов $m(s)$. Для расчета таких матричных элементов можно было бы воспользоваться тем, что оператор уничтожения $\gamma_{\mu\sigma}^\Sigma$ (или рождения $\gamma_{\mu\sigma}^{+\Sigma}$, индекс « Σ » обозначает проекцию спина) является двойным кубическим тензором. Тогда по теореме Вигнера-Эккарта получаем

$$\langle \Gamma\ s | \gamma_{\mu\sigma}^\Sigma | \Gamma'\ s' \rangle = (-1)^{S'+\Sigma+M_s} \times \left\langle \begin{array}{c} \Gamma' \\ \mu \\ s' \end{array} \middle| \begin{array}{c} \Gamma \\ \sigma \\ s \end{array} \right\rangle \times \langle \Gamma\ s | \gamma^\Sigma | \Gamma'\ s' \rangle$$

где, как мы видим, явный вид волновых функций $|\Gamma \dots s\rangle$ и $|\Gamma' \dots s'\rangle$ становится не нужным. Однако такой подход требует знания приведенных матричных элементов $\langle \Gamma \parallel \gamma^\Sigma \parallel \Gamma' \rangle$, 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

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{matrix} l & m & n & M-(l+m+n) \\ g & 2g & \sigma & \pi \end{matrix} \left(\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 & \Gamma_4 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} \tilde{1} & \tilde{2} \\ \tilde{\Gamma}_1 & \tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\} \Gamma \mid M \rangle \times \\ & \quad \times \begin{matrix} l' & m' & n' & M-(l'+m'+n') \\ g & 2g & \sigma & \pi \end{matrix} \left(\begin{matrix} 5 & 6 & 7 & 8 \\ \Gamma_5 & \Gamma_6 & \Gamma_7 & \Gamma_8 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} \tilde{3} & \tilde{4} \\ \tilde{\Gamma}_3 & \tilde{\Gamma}_4 \end{matrix} \right\} \Gamma \rangle = \\ & = \frac{1}{-2} \left\langle \begin{matrix} l & m & n & M-(l+m+n) \\ g & 2g & \sigma & \pi \end{matrix} \left(\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 & \Gamma_4 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} \tilde{1} & \tilde{2} \\ \tilde{\Gamma}_1 & \tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\} \Gamma \mid M-1 \rangle \times \\ & \quad \times \begin{matrix} l' & m' & n' & M-(l'+m'+n') \\ g & 2g & \sigma & \pi \end{matrix} \left(\begin{matrix} 5 & 6 & 7 & 8 \\ \Gamma_5 & \Gamma_6 & \Gamma_7 & \Gamma_8 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} \tilde{3} & \tilde{4} \\ \tilde{\Gamma}_3 & \tilde{\Gamma}_4 \end{matrix} \right\} \Gamma \rangle \quad (A.1) \end{aligned}$$

где

$$M = \sum_{1 \leq i < j \leq M} \binom{2}{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}$$

— оператор кулоновского взаимодействия.

Полную l -электронную функцию конфигурации $\begin{matrix} l & m & n & M-(l+m+n) \\ g & 2g & \sigma & \pi \end{matrix} \left(\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 & \Gamma_4 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} \tilde{1} & \tilde{2} \\ \tilde{\Gamma}_1 & \tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\} \Gamma$ представим в виде суммы произведений волновых функций l - и n -состояний:

$$\begin{aligned} & \left| \begin{matrix} l & m & n & M-(l+m+n) \\ g & 2g & \sigma & \pi \end{matrix} \left(\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 & \Gamma_4 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} \tilde{1} & \tilde{2} \\ \tilde{\Gamma}_1 & \tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\} \Gamma \right\rangle = \{ l!(m+n)!(n-(m+n))! \}^{1/2} \times \\ & \quad \times \sum_{\substack{\nu m_1 \tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu \nu \left(\begin{matrix} 11 & 12 & 13 & \dots & 1M \\ \tilde{\gamma}_1 & \tilde{\gamma}_2 & \tilde{\gamma}_1 & \tilde{\gamma}_2 & \tilde{\gamma}_1 \end{matrix} \right) \left\langle \begin{matrix} \tilde{1} & \tilde{2} \\ \tilde{\Gamma}_1 & \tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} \tilde{1} & \tilde{2} \\ \tilde{\Gamma}_1 & \tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\rangle \times \\ & \quad \times \left| \begin{matrix} l & m & n & M-(l+m+n) \\ g & 2g & \sigma & \pi \end{matrix} \left(\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 & \Gamma_4 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} \tilde{1} & \tilde{2} \\ \tilde{\Gamma}_1 & \tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\} \Gamma \right\rangle \quad (A.2) \end{aligned}$$

где ν пробегает по всем перестановкам $l-1$ электронов за исключением первого, а $1i$ обозначает перестановку i -го электрона с первым. Волновые функции $\left| \begin{matrix} l & m & n & M-(l+m+n) \\ g & 2g & \sigma & \pi \end{matrix} \left(\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 & \Gamma_4 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} \tilde{1} & \tilde{2} \\ \tilde{\Gamma}_1 & \tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\} \Gamma \right\rangle$ и $\left| \begin{matrix} n & m & l & M-(l+m+n) \\ \sigma & \pi & g & \pi \end{matrix} \left(\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 & \Gamma_4 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} \tilde{1} & \tilde{2} \\ \tilde{\Gamma}_1 & \tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\} \Gamma \right\rangle$ в правой части содержат координаты соответственно первых $(m+n)$ и последних $(l-(m+n))$ электронов, причем каждая из них антисимметрична. Благодаря этому, выражение (A.2) можно разбить на две части, $|\dots \tilde{e} t_2 \rangle + |\dots p_\sigma p_\pi \rangle$, для первой из которых получаем

$$\begin{aligned}
 |e_{t_2}\rangle &= \{l!(+)!(-(+))!\}^{1/2} \sum_{\substack{\nu\tilde{m}_1\tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1\tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu \nu \langle \tilde{1}\tilde{2}\tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \times \\
 &\quad \times \left\langle \tilde{1}\tilde{2}\tilde{1}\tilde{2} \left| \tilde{\Gamma}_1\tilde{\Gamma}_2 \right. \right\rangle \langle \tilde{\Gamma}_1\tilde{\Gamma}_2 \tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \times \\
 &\quad \times \left| \begin{matrix} l_g(1\Gamma_1) m_g(2\Gamma_2) \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \\ \sigma(3\Gamma_3) \pi^{-(l+m+n)}(4\Gamma_4) \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\rangle = \\
 &= \frac{+}{\{l!(+)!(-(+))!\}^{1/2}} \sum_{\substack{\nu\tilde{m}_1\tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1\tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu \nu \langle \tilde{1}\tilde{2}\tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \langle \tilde{\Gamma}_1\tilde{\Gamma}_2 \tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \times \\
 &\quad \times \left| \begin{matrix} l_g(1\Gamma_1) m_g(2\Gamma_2) \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \\ \sigma(3\Gamma_3) \pi^{-(l+m+n)}(4\Gamma_4) \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\rangle \quad (A.3)
 \end{aligned}$$

Тем же способом волновая функция $\left| \begin{matrix} l_g(1\Gamma_1) m_g(2\Gamma_2) \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \\ \sigma(3\Gamma_3) \pi^{-(l+m+n)}(4\Gamma_4) \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\rangle$ -электронов сама по себе может быть разбита на две части, $|e\rangle + |t_2\rangle$, для первой из которых имеем

$$\begin{aligned}
 |e\rangle &= \frac{+}{\{l!(+)!(-(+))!\}^{1/2}} \sum_{\substack{\nu'm_1m_2 \\ \gamma_1\gamma_2}} (-1)^{\nu'} \nu' \times \\
 &\quad \times \langle 1212 | \tilde{1}\tilde{1} \rangle \langle \Gamma_1\Gamma_2 12 | \tilde{\Gamma}_1 \tilde{1} \rangle \left| \begin{matrix} l_g 1\Gamma_1 11 \\ m_{2g} 2\Gamma_2 22 \end{matrix} \right\rangle \quad (A.4)
 \end{aligned}$$

где ν' пробегает по всем перестановкам $+ - 1$ электронов за исключением первого. Подстановкой (A.4) в (A.3) разбиваем $|e_{t_2}\rangle$ на $|e\rangle$ и $|t_2\rangle$. Для $|e\rangle$ получаем

$$\begin{aligned}
 |e\rangle &= \frac{+}{\{l!(+)!(-(+))!\}^{1/2}} \frac{+}{\{l!(+)!(-(+))!\}^{1/2}} \sum_{\substack{\nu\tilde{m}_1\tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1\tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu \nu \sum_{\substack{\nu'm_1m_2 \\ \gamma_1\gamma_2}} (-1)^{\nu'} \nu' \times \\
 &\quad \times \langle \tilde{1}\tilde{2}\tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \langle \tilde{\Gamma}_1\tilde{\Gamma}_2 \tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \langle 1212 | \tilde{1}\tilde{1} \rangle \langle \Gamma_1\Gamma_2 12 | \tilde{\Gamma}_1 \tilde{1} \rangle \times \\
 &\quad \times \left| \begin{matrix} l_g 1\Gamma_1 11 \\ m_{2g} 2\Gamma_2 22 \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} n(3\Gamma_3) \pi^{-(l+m+n)}(4\Gamma_4) \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\rangle = \\
 &= \frac{+}{\{l!(+)!(-(+))!\}^{1/2}} \frac{+}{\{l!(+)!(-(+))!\}^{1/2}} \sum_{\substack{\nu\tilde{m}_1\tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1\tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu \nu \sum_{\substack{\nu'm_1m_2 \\ \gamma_1\gamma_2}} (-1)^{\nu'} \nu' \times \\
 &\quad \times \langle \tilde{1}\tilde{2}\tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \langle \tilde{\Gamma}_1\tilde{\Gamma}_2 \tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \langle 1212 | \tilde{1}\tilde{1} \rangle \langle \Gamma_1\Gamma_2 12 | \tilde{\Gamma}_1 \tilde{1} \rangle \times \\
 &\quad \times \sum_{\substack{S'_1\Gamma'_1 m'_1\gamma'_1 \\ m_{1/2}\gamma_e}} (l^{-1}(1\Gamma'_1) 1\Gamma_1) \langle \frac{1}{2} 1 1/2 1 | 1 1 \rangle \langle \Gamma'_1 e 1 | \Gamma_1 1 \rangle \times \\
 &\quad \times \left| \begin{matrix} \frac{1}{2} 1/2 e \\ l_g^{-1}(1\Gamma'_1) m_g(2\Gamma_2) \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} n(3\Gamma_3) \pi^{-(l+m+n)}(4\Gamma_4) \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\rangle = \\
 &= \frac{+}{\{l!(+)!(-(+))!\}^{1/2}} \left(\frac{+}{+} \right)^{1/2} \sum_{\substack{\nu\tilde{m}_1\tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1\tilde{\gamma}_2}} (-1)^\nu \nu \sum_{\substack{m_1m_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{1}\tilde{2}\tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \times \\
 &\quad \times \langle \tilde{\Gamma}_1\tilde{\Gamma}_2 \tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \langle 1212 | \tilde{1}\tilde{1} \rangle \langle \Gamma_1\Gamma_2 12 | \tilde{\Gamma}_1 \tilde{1} \rangle \langle \frac{1}{2} 1 1/2 1 | 1 1 \rangle \times \\
 &\quad \times \langle \Gamma'_1 e 1 | \Gamma_1 1 \rangle \langle 1 2 1 2 | \tilde{1}\tilde{1} \rangle \langle \Gamma'_1\Gamma_2 1 2 | \tilde{\Gamma}_1 \tilde{1} \rangle (l^{-1}(1\Gamma'_1) 1\Gamma_1) \times \\
 &\quad \times \left| \begin{matrix} \frac{1}{2} 1/2 e \\ l_g^{-1}(1\Gamma'_1) m_g(2\Gamma_2) \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} n(3\Gamma_3) \pi^{-(l+m+n)}(4\Gamma_4) \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \end{matrix} \right\rangle = \\
 &= \left(\frac{+}{+} \right)^{1/2} \left(\frac{+}{+} \right)^{1/2} \sum_{\substack{\tilde{m}_1\tilde{m}_2 \\ \tilde{\gamma}_1\tilde{\gamma}_2}} \sum_{\substack{m_1m_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{1}\tilde{2}\tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \langle \tilde{\Gamma}_1\tilde{\Gamma}_2 \tilde{1}\tilde{2} | \Gamma \rangle \times
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \left\langle \begin{array}{c} 1 \ 2 \quad 1 \ 2 \\ \sim 1 \ \sim 1 \end{array} \right| \left\langle \Gamma_1 \Gamma_2 \quad 1 \ 2 \right| \left\langle \tilde{\Gamma}_1 \ \tilde{1} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} \begin{array}{c} 1 \quad 1/2 \\ 1 \quad 1 \end{array} \right| \left\langle \Gamma'_1 \ e \ 1 \right| \left\langle \Gamma_1 \ 1 \right\rangle \times \\
 & \quad \times \left\langle \begin{array}{c} 1 \ 2 \quad 1 \ 2 \\ \bar{1} \ \bar{1} \end{array} \right| \left\langle \Gamma'_1 \Gamma_2 \quad 1 \ 2 \right| \left\langle \bar{\Gamma}_1 \ \bar{1} \right\rangle \left\langle \begin{array}{c} \bar{1} \ \tilde{2} \quad \bar{1} \ \tilde{2} \\ \bar{\quad} \end{array} \right| \left\langle \bar{\Gamma}_1 \tilde{\Gamma}_2 \quad \bar{1} \ \tilde{2} \right| \left\langle \bar{\Gamma} \ \bar{\quad} \right\rangle \times \\
 & \quad \times \left\langle \frac{1}{2} \begin{array}{c} \bar{1} \quad 1/2 \\ \bar{\quad} \end{array} \right| \left\langle \bar{\Gamma} \ e \ \bar{\quad} \right| \left\langle \Gamma' \ \bar{\quad} \right\rangle \left(\begin{array}{c} l-1 \\ 1 \end{array} \Gamma'_1 \right) \left(\begin{array}{c} l \\ 1 \end{array} \Gamma_1 \right) \times \\
 & \quad \times \left| \begin{array}{c} l-1 \\ g \end{array} \left(\begin{array}{c} l \\ 1 \end{array} \Gamma'_1 \right) \begin{array}{c} m \\ 2g \end{array} \left(\begin{array}{c} 2 \\ 2 \end{array} \Gamma_2 \right) \left\{ \begin{array}{c} \bar{1} \\ 1 \end{array} \bar{\Gamma}_1 \right\} \begin{array}{c} n \\ \sigma \end{array} \left(\begin{array}{c} 3 \\ 3 \end{array} \Gamma_3 \right) \frac{M-(l+m+n)}{\pi} \left(\begin{array}{c} 4 \\ 4 \end{array} \Gamma_4 \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{2} \\ 2 \end{array} \tilde{\Gamma}_2 \right\} \bar{\Gamma} \ \Gamma' \ \bar{\quad} \right\rangle \quad (A.5)
 \end{aligned}$$

Здесь необходимо заметить, что из всех значений $\Gamma' \ \bar{\quad}$ отличный от нуля вклад в (A.1) дают только $\Gamma' = \Gamma, \Gamma' = \Gamma, \Gamma' = \Gamma, \Gamma' = \Gamma$.

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

$$\begin{aligned}
 |e\rangle = & \left(- \right)^{1/2} \sum_{\substack{S'_1 \bar{S}_1 \bar{S} \\ \Gamma'_1 \bar{\Gamma}_1 \bar{\Gamma}}} \left(\begin{array}{c} l \\ 1 \end{array} \Gamma_1 \left\{ \begin{array}{c} l-1 \\ 1 \end{array} \Gamma'_1 \right\} \left(\begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{1} \\ 1 \end{array} \right\} \tilde{2} \left| \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \bar{1} \quad 2 \end{array} \right] \left\{ \bar{\quad} \right\} \right) \times \\
 & \quad \times \left(\left[\begin{array}{c} \Gamma'_1 \left(\Gamma_1 \right) \Gamma_2 \right] \left\{ \tilde{\Gamma}_1 \right\} \tilde{\Gamma}_2 \Gamma \left| \left[\Gamma'_1 \Gamma_2 \left(\bar{\Gamma}_1 \right) \tilde{\Gamma}_2 \right] \left\{ \bar{\Gamma} \right\} \Gamma \right) \times \right. \\
 & \quad \times \left. \left| \begin{array}{c} l-1 \\ g \end{array} \left(\begin{array}{c} l \\ 1 \end{array} \Gamma'_1 \right) \begin{array}{c} m \\ 2g \end{array} \left(\begin{array}{c} 2 \\ 2 \end{array} \Gamma_2 \right) \left\{ \begin{array}{c} \bar{1} \\ 1 \end{array} \bar{\Gamma}_1 \right\} \begin{array}{c} n \\ \sigma \end{array} \left(\begin{array}{c} 3 \\ 3 \end{array} \Gamma_3 \right) \frac{M-(l+m+n)}{\pi} \left(\begin{array}{c} 4 \\ 4 \end{array} \Gamma_4 \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{2} \\ 2 \end{array} \tilde{\Gamma}_2 \right\} \bar{\Gamma} \right\rangle \quad (A.6)
 \end{aligned}$$

Функции $|t_2\rangle, |p_\sigma\rangle$ и $|p_\pi\rangle$ находятся аналогичным образом.

Поскольку орбитали t_2 и p_σ ортогональны друг другу, матричный элемент (A.1) разбивается на части, каждая из которых есть матричный элемент кулоновского взаимодействия среди $l-1$ электронов:

$$\langle t_2 | M | t_2 \rangle = \langle e | M_{-1} | e \rangle + \langle t_2 | M_{-1} | t_2 \rangle + \langle p_\sigma | M_{-1} | p_\sigma \rangle + \langle p_\pi | M_{-1} | p_\pi \rangle \quad (A.7)$$

Окончательное выражение для матричных элементов имеет вид

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \begin{array}{c} l \\ g \end{array} \left(\begin{array}{c} l \\ 1 \end{array} \Gamma_1 \right) \begin{array}{c} m \\ 2g \end{array} \left(\begin{array}{c} 2 \\ 2 \end{array} \Gamma_2 \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{1} \\ 1 \end{array} \tilde{\Gamma}_1 \right\} \begin{array}{c} n \\ \sigma \end{array} \left(\begin{array}{c} 3 \\ 3 \end{array} \Gamma_3 \right) \frac{M-(l+m+n)}{\pi} \left(\begin{array}{c} 4 \\ 4 \end{array} \Gamma_4 \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{2} \\ 2 \end{array} \tilde{\Gamma}_2 \right\} \Gamma \left| M \right\rangle \times \\
 & \quad \times \left\langle \begin{array}{c} l' \\ g \end{array} \left(\begin{array}{c} l' \\ 5 \end{array} \Gamma_5 \right) \begin{array}{c} m' \\ 2g \end{array} \left(\begin{array}{c} 6 \\ 6 \end{array} \Gamma_6 \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{3} \\ 3 \end{array} \tilde{\Gamma}_3 \right\} \begin{array}{c} n' \\ \sigma \end{array} \left(\begin{array}{c} 7 \\ 7 \end{array} \Gamma_7 \right) \frac{M-(l'+m'+n')}{\pi} \left(\begin{array}{c} 8 \\ 8 \end{array} \Gamma_8 \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{4} \\ 4 \end{array} \tilde{\Gamma}_4 \right\} \Gamma \right\rangle = \frac{\sqrt{l'}}{-2} \times \\
 & \quad \times \sum_{\substack{S'_1 \Gamma'_1 \bar{S}_1 \bar{\Gamma}_1 \\ \bar{S} \bar{\Gamma}'_5 \bar{S}'_5 \bar{S}_3 \bar{\Gamma}_3}} \left(\begin{array}{c} l \\ 1 \end{array} \Gamma_1 \left\{ \begin{array}{c} l-1 \\ 1 \end{array} \Gamma'_1 \right\} \left(\begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{1} \\ 1 \end{array} \right\} \tilde{2} \left| \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \bar{1} \quad 2 \end{array} \right] \left\{ \bar{\quad} \right\} \right) \times \\
 & \quad \times \left(\left[\begin{array}{c} \Gamma'_1 \left(\Gamma_1 \right) \Gamma_2 \right] \left\{ \tilde{\Gamma}_1 \right\} \tilde{\Gamma}_2 \Gamma \left| \left[\Gamma'_1 \Gamma_2 \left(\bar{\Gamma}_1 \right) \tilde{\Gamma}_2 \right] \left\{ \bar{\Gamma} \right\} \Gamma \right) \times \right. \\
 & \quad \times \left\langle \begin{array}{c} l-1 \\ g \end{array} \left(\begin{array}{c} l \\ 1 \end{array} \Gamma'_1 \right) \begin{array}{c} m \\ 2g \end{array} \left(\begin{array}{c} 2 \\ 2 \end{array} \Gamma_2 \right) \left\{ \begin{array}{c} \bar{1} \\ 1 \end{array} \bar{\Gamma}_1 \right\} \begin{array}{c} n \\ \sigma \end{array} \left(\begin{array}{c} 3 \\ 3 \end{array} \Gamma_3 \right) \frac{M-(l+m+n)}{\pi} \left(\begin{array}{c} 4 \\ 4 \end{array} \Gamma_4 \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{2} \\ 2 \end{array} \tilde{\Gamma}_2 \right\} \bar{\Gamma} \left| M_{-1} \right\rangle \times \\
 & \quad \times \left\langle \begin{array}{c} l'-1 \\ g \end{array} \left(\begin{array}{c} l' \\ 5 \end{array} \Gamma'_5 \right) \begin{array}{c} m' \\ 2g \end{array} \left(\begin{array}{c} 6 \\ 6 \end{array} \Gamma_6 \right) \left\{ \begin{array}{c} \bar{3} \\ 3 \end{array} \bar{\Gamma}_3 \right\} \begin{array}{c} n' \\ \sigma \end{array} \left(\begin{array}{c} 7 \\ 7 \end{array} \Gamma_7 \right) \frac{M-(l'+m'+n')}{\pi} \left(\begin{array}{c} 8 \\ 8 \end{array} \Gamma_8 \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{4} \\ 4 \end{array} \tilde{\Gamma}_4 \right\} \bar{\Gamma} \right\rangle \times \\
 & \quad \times \left(\left[\frac{1}{2} \begin{array}{c} l' \quad 5 \\ \bar{1} \quad 5 \end{array} \right] \left\{ \tilde{3} \right\} \tilde{4} \left| \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} l' \quad 6 \\ \bar{1} \quad 6 \end{array} \right] \left\{ \bar{3} \right\} \tilde{4} \right\} \left\{ \bar{\quad} \right\} \right) \times \\
 & \quad \times \left(\left[\begin{array}{c} \Gamma'_5 \left(\Gamma_5 \right) \Gamma_6 \right] \left\{ \tilde{\Gamma}_3 \right\} \tilde{\Gamma}_4 \Gamma \left| \left[\Gamma'_5 \Gamma_6 \left(\bar{\Gamma}_3 \right) \tilde{\Gamma}_4 \right] \left\{ \bar{\Gamma} \right\} \Gamma \right) \left(\begin{array}{c} l \\ 5 \end{array} \Gamma_5 \left\{ \begin{array}{c} l'-1 \\ 5 \end{array} \Gamma'_5 \right\} \begin{array}{c} 5 \\ 5 \end{array} \Gamma_5 \right) + \right. \\
 & \quad + \frac{\sqrt{l'}}{-2} \sum_{\substack{S'_2 \Gamma'_2 \bar{S}_1 \bar{\Gamma}_1 \\ \bar{S} \bar{\Gamma}'_6 \bar{S}'_6 \bar{S}_3 \bar{\Gamma}_3}} \left(\begin{array}{c} m \\ 2 \end{array} \Gamma_2 \left\{ \begin{array}{c} m-1 \\ 2 \end{array} \Gamma'_2 \right\} \left(\begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{1} \\ 1 \end{array} \right\} \tilde{2} \left| \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \bar{1} \quad 2 \end{array} \right] \left\{ \bar{\quad} \right\} \right) \times \\
 & \quad \times \left(\left[\begin{array}{c} 2 \Gamma'_2 \left(\Gamma_2 \right) \Gamma_1 \right] \left\{ \tilde{\Gamma}_1 \right\} \tilde{\Gamma}_2 \Gamma \left| \left[\Gamma'_2 \Gamma_1 \left(\bar{\Gamma}_1 \right) \tilde{\Gamma}_2 \right] \left\{ \bar{\Gamma} \right\} \Gamma \right) \times \right. \\
 & \quad \times \left\langle \begin{array}{c} l \\ g \end{array} \left(\begin{array}{c} l \\ 1 \end{array} \Gamma_1 \right) \begin{array}{c} m-1 \\ 2g \end{array} \left(\begin{array}{c} 2 \\ 2 \end{array} \Gamma_2 \right) \left\{ \begin{array}{c} \bar{1} \\ 1 \end{array} \bar{\Gamma}_1 \right\} \begin{array}{c} n \\ \sigma \end{array} \left(\begin{array}{c} 3 \\ 3 \end{array} \Gamma_3 \right) \frac{M-(l+m+n)}{\pi} \left(\begin{array}{c} 4 \\ 4 \end{array} \Gamma_4 \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{2} \\ 2 \end{array} \tilde{\Gamma}_2 \right\} \bar{\Gamma} \left| M_{-1} \right\rangle \times \\
 & \quad \times \left\langle \begin{array}{c} l' \\ g \end{array} \left(\begin{array}{c} l' \\ 5 \end{array} \Gamma_5 \right) \begin{array}{c} m'-1 \\ 2g \end{array} \left(\begin{array}{c} 6 \\ 6 \end{array} \Gamma_6 \right) \left\{ \begin{array}{c} \bar{3} \\ 3 \end{array} \bar{\Gamma}_3 \right\} \begin{array}{c} n' \\ \sigma \end{array} \left(\begin{array}{c} 7 \\ 7 \end{array} \Gamma_7 \right) \frac{M-(l'+m'+n')}{\pi} \left(\begin{array}{c} 8 \\ 8 \end{array} \Gamma_8 \right) \left\{ \begin{array}{c} \tilde{4} \\ 4 \end{array} \tilde{\Gamma}_4 \right\} \bar{\Gamma} \right\rangle \times \\
 & \quad \times \left(\left[\frac{1}{2} \begin{array}{c} l' \quad 6 \\ \bar{1} \quad 6 \end{array} \right] \left\{ \tilde{3} \right\} \tilde{4} \left| \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} l' \quad 5 \\ \bar{1} \quad 5 \end{array} \right] \left\{ \bar{3} \right\} \tilde{4} \right\} \left\{ \bar{\quad} \right\} \right) \left(\left[\begin{array}{c} 2 \Gamma'_6 \left(\Gamma_6 \right) \Gamma_5 \right] \left\{ \tilde{\Gamma}_3 \right\} \tilde{\Gamma}_4 \Gamma \left| \left[\Gamma'_6 \Gamma_5 \left(\bar{\Gamma}_3 \right) \tilde{\Gamma}_4 \right] \left\{ \bar{\Gamma} \right\} \Gamma \right) \times \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left(\begin{matrix} m \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 6\Gamma_6 \\ \{ | \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} m-1 \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} \Gamma'_6 \\ \Gamma_6 \end{matrix} \right) + \frac{\sqrt{-2}}{-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}} \left(\begin{matrix} n \\ \sigma \end{matrix} \begin{matrix} 3\Gamma_3 \\ \{ | \end{matrix} \begin{matrix} \sigma \\ \sigma \end{matrix} \begin{matrix} n-1 \\ \sigma \end{matrix} \begin{matrix} \Gamma'_3 \\ \Gamma_3 \end{matrix} \right) \times \\
& \times \left(\begin{matrix} \tilde{1} \\ 4 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} 3 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1} \\ 4 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1} \\ 3 \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1} \\ 2 \end{matrix} \right) (\tilde{\Gamma}_1[\Gamma_4 \Gamma'_3 (\Gamma_3)]\{\tilde{\Gamma}_2\}\Gamma|\tilde{\Gamma}_1 \Gamma_4\Gamma'_3(\bar{\Gamma}_2)]\{\bar{\Gamma}\} \Gamma) \times \\
& \times \left\langle \begin{matrix} l \\ g \end{matrix} \begin{matrix} 1\Gamma_1 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} m \\ 2g \end{matrix} \begin{matrix} 2\Gamma_2 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} n-1 \\ \sigma \end{matrix} \begin{matrix} \Gamma'_3 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} M-(l+m+n) \\ \pi \end{matrix} \begin{matrix} 4\Gamma_4 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1}\tilde{\Gamma} \\ | \end{matrix} \begin{matrix} M-1 \\ \} \end{matrix} \right\rangle \times \\
& \times \left\langle \begin{matrix} l' \\ g' \end{matrix} \begin{matrix} 5\Gamma_5 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} m' \\ 2g' \end{matrix} \begin{matrix} 6\Gamma_6 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{3}\tilde{\Gamma}_3 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} n'-1 \\ \sigma' \end{matrix} \begin{matrix} \Gamma'_7 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} M-(l'+m'+n') \\ \pi \end{matrix} \begin{matrix} 8\Gamma_8 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{4}\tilde{\Gamma}_4 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1}\tilde{\Gamma} \\ \} \end{matrix} \right\rangle \times \\
& \times \left(\begin{matrix} \tilde{3} \\ 8 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{4} \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{3} \\ 8 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{3} \\ 8 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{3} \\ 7 \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{4} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{3} \\ 4 \end{matrix} \right) (\tilde{\Gamma}_3[\Gamma_8 \Gamma'_7 (\Gamma_7)]\{\tilde{\Gamma}_4\}\Gamma|\tilde{\Gamma}_3 \Gamma_8\Gamma'_7(\bar{\Gamma}_4)]\{\bar{\Gamma}\} \Gamma) \times \\
& \times \left(\begin{matrix} n \\ \sigma \end{matrix} \begin{matrix} 7\Gamma_7 \\ \{ | \end{matrix} \begin{matrix} \sigma \\ \sigma \end{matrix} \begin{matrix} n-1 \\ \sigma \end{matrix} \begin{matrix} \Gamma'_7 \\ \Gamma_7 \end{matrix} \right) + \frac{\sqrt{\{ - (+ +) \} \{ - (' + ' + ') \}}}{-2} \times \\
& \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}} \left(\begin{matrix} M-(l+m+n) \\ \pi \end{matrix} \begin{matrix} 4\Gamma_4 \\ \{ | \end{matrix} \begin{matrix} \pi \\ \pi \end{matrix} \begin{matrix} M-(l+m+n)-1 \\ \pi \end{matrix} \begin{matrix} \Gamma'_4 \\ \Gamma_4 \end{matrix} \right) \times \\
& \times \left(\begin{matrix} \tilde{1} \\ 3 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{2} \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1} \\ 3 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1} \\ 3 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1} \\ 4 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1} \\ 2 \end{matrix} \right) (\tilde{\Gamma}_1[\Gamma_3 \Gamma'_4 2(\Gamma_4)]\{\tilde{\Gamma}_2\}\Gamma|\tilde{\Gamma}_1 \Gamma_3\Gamma'_4(\bar{\Gamma}_2)]\{\bar{\Gamma}\} 2\Gamma) \times \\
& \times \left\langle \begin{matrix} l \\ g \end{matrix} \begin{matrix} 1\Gamma_1 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} m \\ 2g \end{matrix} \begin{matrix} 2\Gamma_2 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1}\tilde{\Gamma}_1 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} n \\ \sigma \end{matrix} \begin{matrix} 3\Gamma_3 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} M-(l+m+n)-1 \\ \pi \end{matrix} \begin{matrix} 4\Gamma_4 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{2}\tilde{\Gamma}_2 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1}\tilde{\Gamma} \\ | \end{matrix} \begin{matrix} M-1 \\ \} \end{matrix} \right\rangle \times \\
& \times \left\langle \begin{matrix} l' \\ g' \end{matrix} \begin{matrix} 5\Gamma_5 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} m' \\ 2g' \end{matrix} \begin{matrix} 6\Gamma_6 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{3}\tilde{\Gamma}_3 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} n' \\ \sigma' \end{matrix} \begin{matrix} \Gamma'_7 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} M-(l'+m'+n')-1 \\ \pi \end{matrix} \begin{matrix} 8\Gamma_8 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{4}\tilde{\Gamma}_4 \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{1}\tilde{\Gamma} \\ \} \end{matrix} \right\rangle \times \\
& \times \left(\begin{matrix} \tilde{3} \\ 7 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{4} \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{3} \\ 7 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{3} \\ 7 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{3} \\ 8 \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \{ \end{matrix} \begin{matrix} \tilde{3} \\ 4 \end{matrix} \right) (\tilde{\Gamma}_3[\Gamma_7 \Gamma'_8 2(\Gamma_8)]\{\tilde{\Gamma}_4\}\Gamma|\tilde{\Gamma}_3 \Gamma_7\Gamma'_8(\bar{\Gamma}_4)]\{\bar{\Gamma}\} 2\Gamma) \times \\
& \times \left(\begin{matrix} M-(l'+m'+n') \\ \pi \end{matrix} \begin{matrix} 8\Gamma_8 \\ \{ | \end{matrix} \begin{matrix} \pi \\ \pi \end{matrix} \begin{matrix} M-(l'+m'+n')-1 \\ \pi \end{matrix} \begin{matrix} \Gamma'_8 \\ \Gamma_8 \end{matrix} \right) \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).