Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля используется для описания спектров металлов, расположенных внутри кристаллической решетки, которая искажает сферическую симметрию атома. Аналогичным образом симметрия центрального атома искажается, если он находится в электрическом поле лигандов, то есть образует комплексное соединение.
В модели кристаллического поля предполагают, что электронные функции центрального атома или иона не перекрываются с волновыми функциями лигандов, т.е. лиганды или окружающие атом центры кристаллической решетки создают только некоторый постоянный потенциал V, обладающий определенной симметрией.
Применение в этих моделях теории групп сводится к отображению полной ортогональной группы $R_h(3)$ на соответствующую конечную точечную группу, которая определяется симметрией оператора V. Атомные орбитали являются базисными функциями неприводимых представлений полной ортогональной группы и имеют вид

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi),$$

Где $R_{nl}(r)$ есть радиальная часть АО, которая инвариантна по отношению к операциям симметрии, а $Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = P_{lm}(\cos\vartheta)e^{im\varphi}$ шаровая функция, которая и является компонентой неприводимого представления. Квантовое число l определяет неприводимое представление размерности $2l+1$, которое обозначается буквами *s(l=0), p(l=2), d(l=3), f(l=3)* и т.д. Эти представления соответствуют представлениям $D_g^{(0)}, D_u^{(1)}, D_g^{(2)}, D_u^{(3)}$ и т.д. полной ортогональной группы $R_h(3)\equiv O(3)$, характеры неприводимых представлений которой даны в таблице 1. Сферические гармоники $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ в прямоугольных и в сферических координатах для l = 0,1,2,3 приведены в таблице 2.

Таблица 1.Полная ортогональная группа $O(3) \equiv R_h(3)$

$R_h(3)$	E	C(φ,x,y,z)	i	S(-φ,x,y.z)	σ	
$D_g^{(0)}$	1	1	1	1	1	AO s, $x^2+y^2+z^2$
$D_g^{(1)}$	3	$1+2\cos\varphi$	3	$1-2\cos\varphi$	-1	$\left(R_x, R_y, R_z\right)$
$D_g^{(2)}$	5	$1+2\cos\varphi+2\cos 2\varphi$	5	$1-2\cos\varphi+2\cos 2\varphi$	1	AO d
…	…	…	…	…	…	
$D_g^{(j)}$	$2j+1$	$1+\sum_{l=1}^{j} 2\cos l\varphi$	$2j+1$	$1+\sum_{l=1}^{j}(-1)^l\cos l\varphi$	$(-1)^l$	
$D_u^{(0)}$	1	1	-1	-1	-1	
$D_u^{(1)}$	3	$1+2\cos\varphi$	-3	$-1+2\cos\varphi$	1	(x,y,z), AO p
$D_u^{(2)}$	5	$1+2\cos\varphi+2\cos 2\varphi$	-5	$-1+2\cos\varphi-2\cos 2\varphi$	-1	
$D_u^{(3)}$	7	…	…	…	…	AO f
…	…	…	…	…	…	…
$D_u^{(j)}$	$2j+1$	$1+\sum_{l=1}^{j} 2\cos l\varphi$	$-(2j+1)$	$-1-\sum_{l=1}^{j}(-1)^l 2\cos l\varphi$	$-(-1)^l$	

Таблица 2. Сферические гармоники $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ в прямоугольных и сферических координатах, нормированные к единице.

Тип АО	Декартовы координаты	Сферические координаты
s	$Y_{00}=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
p	$Y_{1-1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\left(\frac{x-iy}{r}\right)$ $Y_{1-1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\left(\frac{z}{r}\right)$ $Y_{1-1}=-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\left(\frac{x+iy}{r}\right)$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\vartheta e^{-i\varphi}$ $\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta$ $-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\vartheta e^{i\varphi}$
d	$Y_{2-2}=\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\left(\frac{(x-iy)^2}{r^2}\right)$ $Y_{2-1}=\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{z(x-iy)}{r^2}\right)$ $Y_{20}=\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}\left(\frac{3z^2-r^2}{r^2}\right)$ $Y_{21}=-\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{z(x+iy)}{r^2}\right)$ $Y_{2-2}=\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\left(\frac{(x+iy)^2}{r^2}\right)$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\vartheta e^{-i2\varphi}$ $\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\cos 2\vartheta e^{-i\varphi}$ $\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}(3\cos^2\vartheta-1)$ $-\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\cos 2\vartheta e^{i\varphi}$ $\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\vartheta e^{i2\varphi}$
f	$Y_{3-3}=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{16}}\left(\frac{(x-iy)^3}{r^3}\right)$ $Y_{3-2}=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{8}}\left(\frac{z(x-iy)^2}{r^3}\right)$ $Y_{3-1}=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{16}}\left(\frac{(x-iy)(5z^2-r^2)}{r^3}\right)$ $Y_{30}=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}\left(\frac{z(5z^2-3r^2)}{r^3}\right)$ $Y_{31}=-\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{16}}\left(\frac{(x+iy)(5z^2-r^2)}{r^3}\right)$ $Y_{32}=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{15}{8}}\left(\frac{z(x+iy)^2}{r^3}\right)$ $Y_{33}=-\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\sqrt{\frac{5}{16}}\left(\frac{(x+iy)^3}{r^3}\right)$	

2.2.4. ДРУГИЕ ЭЛЕКТРОНЫ ТОГО ЖЕ САМОГО ИОНА

Теперь рассмотрим влияние других электронов. Одним из наиболее важных источников электрического поля, которое чувствует ионный электрон, является кулоновское поле других электронов того же самого иона:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}. \tag{2.39}$$

В ионных кристаллах взаимодействие с этим полем приводит к появлению определенных уровней энергии. (Эти многоэлектронные состояния могут быть связаны с кулоновскими интегралами, что обсуждается, например, в книге [2.5].) При рассмотрении веществ со свободными электронами часто предполагается, что электроны испытывают кулоновское отталкивание только в том случае, если они оба оказываются в одной и той же ионной ячейке. Соответствующий такой ситуации гамильтониан будет рассмотрен ниже.

2.2.5. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Кулоновское взаимодействие между каждым электроном и другими зарядами, внешними по отношению к иону, описывается электростатическим потенциалом $V(\mathbf{r})$. В ионах группы железа магнитные электроны ($3d$-электроны) являются самыми отдаленными, поэтому такой потенциал сильно действует на них. В случае редкоземельных ионов магнитные $4f$-электроны окружены оболочками $5s^2 5p^6$ и менее подвержены воздействию потенциала.

Так как распределение заряда, связанное с соседними ионами, может перекрываться с распределением заряда интересующего нас электрона, полное рассмотрение этой проблемы очень сложно. Влияние распределения внешних зарядов соседних ионов (они называются *лигандами*) вычисляется при помощи *теории поля лигандов* [2.6]. Для наших целей достаточно рассматривать соседние ионы как точечные заряды; тогда задача решается при помощи *теории кристаллического поля*. Преимущество использования точечных зарядов заключается в том, что в этом случае потенциал $V(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Лапласа и может быть разложен в ряд по сферическим гармоникам:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{L'} \sum_{M'} A_{L'}^{M'} r^{L'} Y_{L'}^{M'}(\theta, \varphi). \tag{2.40}$$

Число членов, которые надо учитывать, резко сокращается по следующим причинам. Предположим, что мы рассматриваем ионы группы железа в кристаллическом поле. Тогда, естественно, нас в первую очередь будут интересовать матричные элементы вида $\int \chi^* V \psi \, d\tau$, где χ и ψ — волновые функции d-электронов. Так,

разложение плотности $\chi^*\psi$ по сферическим гармоникам не будет содержать членов с $L' > 4$, интегралы с $L' > 4$ обратятся в нуль вследствие ортогональности сферических гармоник. Аналогично обратятся в нуль интегралы от всех членов с четными L' в выражении для V. Член с $L' = 0$ обычно отбрасывается, потому что это аддитивная константа. Если мы рассматриваем несколько $3d$-электронов внутри терма, то $L'_{\max}$ определяется значением L этого терма (например, $L' \leqslant 6$ для иона в F-состоянии).

Потенциальная энергия заряда q' в точке (r, θ, φ) в поле зарядов q, находящихся в *вершинах куба* на расстоянии d от начала координат, описывается выражением

$$V_c(r, \theta, \varphi) = D'_4\left\{Y_4^0(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}}\left[Y_4^4(\theta, \varphi) + Y_4^{-4}(\theta, \varphi)\right]\right\} +$$

$$+ D'_6\left\{Y_6^0(\theta, \varphi) - \sqrt{\frac{7}{2}}\left[Y_6^4(\theta, \varphi) + Y_6^{-4}(\theta, \varphi)\right]\right\}, \quad (2.41)$$

где, например, $D'_4 = (7/3)\sqrt{\pi}qq'(r^4/d^5)$ для координационного числа 6. Коэффициенты таких разложений были протабулированы Хатчингсом [2.7]. Потенциал можно выразить также и в декартовых координатах. Так, например, рассмотренный выше потенциал можно записать в виде

$$V_c(x, y, z) = C_4\left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4\right] +$$

$$+ C_6\left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + \right.$$

$$\left. + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6\right], \quad (2.42)$$

где $C_4 = \frac{35}{4}qq'/d^5$ для координационного числа 6.

Теперь перед нами встает проблема вычисления матричных элементов такого потенциала. Это легко сделать, используя метод эквивалентных операторов, в котором используется тот факт, что матричные элементы операторов, содержащих x, y и z из многообразия с заданными L или J, пропорциональны соответствующим операторам, которые содержат L_x, L_y и L_z, или J_x, J_y и J_z. Как было отмечено, тот факт, что операторы углового момента не коммутируют, требует некоторой осторожности при построении эквивалентных операторов. К счастью, для этого имеются таблицы (вероятно, наилучшие приведены в [2.7]). Например, внутри многообразия, где L — постоянная величина,

сумма потенциальных энергий всех электронов, дающих вклад в L, есть

$$\sum\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right)\Rightarrow\frac{\beta\overline{r^4}}{20}\left[35L_z^4-30L(L+1)L_z^2+\right.$$
$$\left.+25L_z^2-6L(L+1)+3L^2(L+1)^2\right]+\frac{\beta\overline{r^4}}{5}\left[(L^+)^4+(L^-)^4\right]\equiv$$
$$\equiv\frac{\beta\overline{r^4}}{20}O_4^0+\frac{\beta\overline{r^4}}{4}O_4^4=B_4^0O_4^0+B_4^4O_4^4, \quad (2.43)$$

где $\overline{r^4}$ — среднее значение четвертой степени радиуса электрона Операторы O_n^m часто встречаются в литературе. Для основного состояния постоянная β зависит от терма; для ^2D- или ^5D-терма $\beta = 2/63$.

Рассмотрим один $3d$-электрон. Его терм ^2D пятикратно вырожден по орбитальному моменту с состояниями ^2D (L_z, S_z). Матричные элементы потенциала V_c тогда имеют вид [2.7]:

$$\begin{array}{c} \\ \frac{\beta\overline{r^4}}{20} \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} {}^2D(2) & {}^2D(1) & {}^2D(0) & {}^2D(-1) & {}^2D(-2) \end{array} \\ \left|\begin{array}{ccccc} 12 & 0 & 0 & 0 & 60 \\ 0 & -48 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 72 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -48 & 0 \\ 60 & 0 & 0 & 0 & 12 \end{array}\right| \end{array}. \quad (2.44)$$

Легко найти собственные значения и собственные функции:

Энергия	*Собственные функции*
$\frac{12}{5}\beta\overline{r^4}$,	$\left\{\begin{array}{l} {}^2D(1,\ S_z) \\ {}^2D(-1,\ S_z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[{}^2D(2,\ S_z)-{}^2D(-2,\ S_z)\right], \end{array}\right.$
$-\frac{18}{5}\beta\overline{r^4}$,	$\left\{\begin{array}{l} {}^2D(0,\ S_z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[{}^2D(2,\ S_z)+{}^2D(-2,\ S_z)\right]. \end{array}\right.$

Величина 6β часто записывается как Δ. Следовательно, мы находим, что терм ^2D расщепляется на два состояния, отстоящие друг от друга на $C_4\overline{r^4}\Delta$. Заметим, что число C_4 может быть положительным или отрицательным в зависимости от конфигурации, как показано на рис. 2.1.

Характер такого расщепления зависит, очевидно, от симметрии кристаллического поля. Вот почему теория групп является мощным средством для определения вырождений, связанных с различными симметриями. Теория групп в применении к кристалли-

ческим волновым функциям подробно изложена в [2.8], однако имеет смысл сделать небольшое отступление и ввести теоретико-групповую терминологию и обозначения, которые время от времени будут встречаться в тексте.

Представления групп симметрии. Симметрия системы обычно определяется теми операциями, которые оставляют неизменными ее физические свойства. Например, в табл. 2.1 перечислены пре-

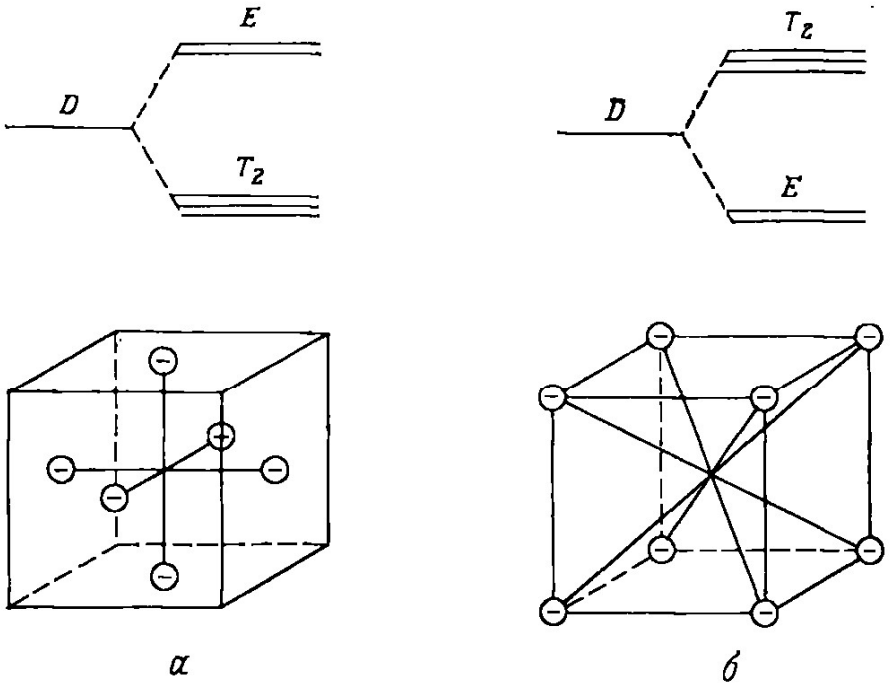


Рис. 2.1. Расщепление D-состояния в кубическом кристаллическом поле в случаях, когда координационное число равно шести (*а*) и восьми (*б*).

образования, оставляющие неизменным равносторонний треугольник. Набор операций симметрии, который удовлетворяет определенным условиям, называется *группой*. Чтобы использовать мощные теоремы теории групп, мы должны выбрать те операции симметрии, которые образуют группу.

Таблица 2.1

Операции симметрии, связанные с равносторонним треугольником

E = тождественное преобразование

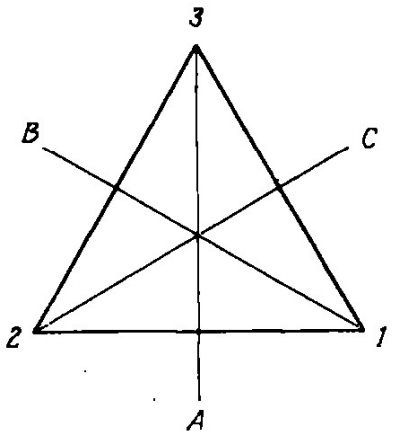
C_2^A = поворот на π вокруг оси A

C_2^B = поворот на π вокруг оси B

C_2^C = поворот на π вокруг оси C

C_3^z = поворот на $2\pi/3$ вокруг оси z

$(C_3^z)^2$ = поворот на $4\pi/3$ вокруг оси z



Эти операции можно представлять в виде матриц, которые описывают *преобразования координат* при операции симметрии. Так, если $\mathbf{R}$ представляет вращение, а $\mathbf{t}$ — трансляцию, то самое общее преобразование координат — это $\mathbf{x}' = \mathbf{R}\mathbf{x} + \mathbf{t}$. Такой набор преобразований образует группу, называемую *пространственной группой* [1]). Вращательная часть, которая получается, если положить $\mathbf{t} = 0$, сама образует группу, называемую *точечной группой*. Когда мы имеем дело с невзаимодействующими ионами, точечной группы достаточно для того, чтобы охарактеризовать свойства системы. Однако для взаимодействующих систем надо использовать полную пространственную группу. К счастью, благодаря тому что точечная группа в кристалле должна быть совместна с трансляционной симметрией, существуют только 32 такие группы (см. [2.8]). В частности, равносторонний треугольник характеризуется точечной группой, имеющей символ D_3 в обозначениях Шенфлиса или 32 в международных обозначениях.

Теперь рассмотрим *функцию*, вид которой зависит от того, как устроена система. Для примера представим себе систему из трех протонов, расположенных в вершинах правильного треугольника. Энергия электрона в таком окружении зависит от расположения протонов, но она не меняется при любой перестановке протонов. Заметим, что число таких перестановок равно $3! = 6$. Число операций симметрии, оставляющих треугольник инвариантным, также равно 6. Если какая-либо фигура характеризуется некоторым распределением тождественных частиц, то преобразования, которые оставляют ее инвариантной, не меняют и энергии взаимодействия этих частиц с какими-нибудь другими. Итак, удобно ввести новую группу, которая изоморфна группе преобразования координат и элементами которой являются операторы, действующие на *функцию*, а не *на координаты*. Эти операторы определяются следующим образом:

$$P_R f(\mathbf{x}) \equiv f(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{x}). \tag{2.45}$$

Конкретная функция, с которой мы будем иметь дело, — это энергия в операторном виде, или гамильтониан $\mathscr{H}$. Те преобразования симметрии, которые оставляют гамильтониан инвариантным, составляют группу уравнения Шредингера. Если оператор P_R оставляет $\mathscr{H}$ инвариантным, то он должен коммутировать с $\mathscr{H}$. Следовательно,

$$P_R \mathscr{H} \psi_n = \mathscr{H} P_R \psi_n = E_n P_R \psi_n. \tag{2.46}$$

Таким образом, любая функция $P_R\psi_n$, полученная действием оператора симметрии из группы уравнения Шредингера на соб-

---

[1]) В общем случае нужно принимать во внимание также и операцию отражения в плоскостях симметрии. — *Прим. перев.*

ственную функцию ψ_n, также будет собственной функцией, соответствующей той же энергии. Предположим, что состояние n характеризуется l_n-кратным вырождением. Тогда функция $P_R\psi_n$ должна быть линейной комбинацией l_n ортонормированных собственных функций, которые мы обозначим как $\psi_\mu^{(n)}$ ($\mu = 1, \ldots, l_n$). Следовательно,

$$P_R\psi_\mu^{(n)} = \sum_{\nu=1}^{l} \Gamma^{(n)}(\mathbf{R})_{\mu\nu}\psi_\nu^{(n)}. \qquad (2.47)$$

Коэффициенты преобразования составляют набор матриц, которые образуют *неприводимое представление* группы уравнения Шредингера. Более того, мы видим, что n-е представление связано с n-м собственным состоянием, и *размерность представления равна степени вырождения* данного состояния. Это представление неприводимо, так как всегда существует оператор из группы, который каждую функцию преобразует в любую другую. Если бы это было не так, то мы могли бы построить более узкий набор состояний, которые имели бы, вообще говоря, различные собственные значения, что противоречит нашему первоначальному предположению.

Если выполняется соотношение (2.47), то говорят, что функция $\psi^{(n)}$ «преобразуется по $\Gamma^{(n)}$». Поэтому собственные состояния с заданной энергией классифицируются по неприводимым представлениям. Кроме того, поскольку представления образованы собственными функциями, мы говорим, что l_n-кратно вырожденные собственные функции $\psi_\mu^{(n)}$ образуют *базис* l_n-мерного представления $\Gamma^{(n)}$ группы уравнения Шредингера.

Число и свойства неприводимых представлений, связанных с различными группами симметрии, сведены в так называемые *таблицы характеров*. Характером $\chi_n(\mathbf{R})$, связанным с оператором $\mathbf{R}$, принадлежащим n-му неприводимому представлению, называется просто след матрицы этого представления. Так,

$$\chi_n(\mathbf{R}) = \sum_{\mu} \Gamma^{(n)}(\mathbf{R})_{\mu\mu}. \qquad (2.48)$$

Одно из наиболее важных свойств теории групп — возможность определять неприводимые представления и их характеры без знания конкретного вида базисных функций. Таблица характеров для группы симметрии правильного треугольника D_3 приведена в табл. 2.2. Чтобы показать, как пользоваться таблицей характеров, предположим, что у нас есть один электрон, связанный, скажем, с ионным остовом, в результате чего возникают определенные собственные состояния. Так как система обладает полной вращательной симметрией, эти состояния обозначаются известным способом: s, p, d и. т. д. Окружим нашу систему тремя протонами, расположенными в вершинах равностороннего треугольника. Симметрия этой системы D_3. Из таблицы характе-

ров для D_3 следует, что собственные функции электрона теперь классифицируются по неприводимым представлениям A_1, A_2 или E. Значение характера, связанного с единичным оператором E, дает степень вырождения различных представлений. Например, A_1 и A_2 — невырожденные состояния, а состояние E дважды вырождено.

Таблица 2.2

Таблица характеров точечной группы D_3

Группа симметрии D_3	Операции		
	E	$2C_3$	$3C_2'$
Неприводимые представления	Характеры		
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
E	2	−1	0

Соответствие между новыми и исходными состояниями зависит как от первоначальных состояний, так и от группы симметрии окружающей системы. К счастью, для большинства случаев эти разложения протабулированы. Например, из рис. 2.1 видно что D-состояние, будучи помещено в поле кубического кристалла, расщепляется на дублет, обозначенный E, и триплет, обозначенный T_2. Теория групп, к сожалению, не дает последовательности состояний и относительную величину интервалов между ними. Такая информация может быть получена только прямыми вычислениями, как это делалось в начале главы.

Замораживание орбитального момента. Здесь удобно ввести одно общее свойство углового момента. Его можно сформулировать в виде теоремы:

Матричный элемент орбитального углового момента, взятый между двумя невырожденными состояниями, имеет произвольную фазу. В частности, он может быть чисто вещественным или чисто мнимым.

Для доказательства рассмотрим оператор обращения времени T, действующий на состояние ψ (см. [2.8, с. 141]). Если пренебречь спином, то $T\psi = \psi^*$. Более того, если гамильтониан системы эрмитов, то ψ^* имеет те же самые собственные значения, что и ψ, но если функция ψ невырожденна, то ψ и ψ^* должны быть линейно зависимыми, так что $\psi^* = c\psi$. Действуя на это соотношение оператором T еще раз, получим $\psi = |c|^2\psi$. Отсюда следует, что $|c|^2 = 1$, или $c = e^{i\varphi}$, где φ — любое вещественное число.

Теперь рассмотрим матричный элемент $\langle n | \mathbf{L} | m \rangle$. Подставляя единичный оператор $T^{-1}T$, можно записать матричный элемент

в виде $\langle n|T^{-1}TLT^{-1}T|m\rangle$. При обращении времени оператор углового момента меняет знак, $TLT^{-1} = -\mathbf{L}$, а поскольку справедливо также соотношение $\langle n|T^{-1}|m\rangle = \langle Tn|m\rangle^*$, получаем

$$\langle n|\mathbf{L}|m\rangle = -\exp[i(\varphi_n - \varphi_m)]\langle n|\mathbf{L}|m\rangle^*.$$

Так как фазы произвольны, мы могли бы выбрать, например, $\varphi_n - \varphi_m = 0$; в этом случае матричный элемент имел бы знак, противоположный знаку комплексно-сопряженного элемента, т. е. был бы чисто мнимым. Если же $\varphi_n - \varphi_m = \pi/2$, то матричный элемент будет чисто вещественным.

Эта теорема имеет важное следствие.

Среднее значение $\mathbf{L}$ *для невырожденных состояний равно нулю.* Согласно теореме, если $|m\rangle = |n\rangle$, то матричный элемент $\langle n|\mathbf{L}|n\rangle$ должен быть чисто мнимым. Но это физическая наблюдаемая величина, следовательно, она должна обращаться в нуль.

Таким образом, если кристаллическое поле обладает достаточно низкой симметрией, чтобы снять все орбитальное вырождение, то в первом приближении орбитальный момент равен нулю и мы говорим, что кристаллическое поле полностью *заморозило* его. Именно по этой причине статическая восприимчивость солей металлов группы железа обусловлена преимущественно спином.

2.2.6. ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Магнитные соседи, окружающие данный ион, дают вклад в вектор-потенциал в виде члена, аналогичного найденному выше выражению для электронно-ядерного магнитного взаимодействия. Если ионы обладают моментами $\boldsymbol{\mu}_i$, то диполь-дипольное взаимодействие имеет вид

$$\mathscr{H}_{\text{dip}} = \sum_{\substack{i,\ j \\ i\neq j}} \frac{1}{r_{ij}^3}[\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{\mu}_j - 3(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\hat{\mathbf{r}}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\hat{\mathbf{r}}_{ij})]. \tag{2.49}$$

Удобно разбить его на разные члены, смысл которых ниже станет очевидным:

$$\begin{aligned}\mathscr{H}_{\text{dip}} = g^2\mu_B^2 \sum_{i>j}\Bigg[&- \frac{3\cos^2\theta_{ij}-1}{r_{ij}^3}S_i^zS_j^z + \frac{3\cos^2\theta_{ij}-1}{4r_{ij}^3}(S_i^+S_j^- + S_i^-S_j^+) - \\ &- \frac{3}{2}\frac{\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}e^{-i\varphi_{ij}}}{r_{ij}^3}(S_i^zS_j^+ + S_i^+S_j^z) - \\ &- \frac{3}{2}\frac{\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}e^{i\varphi_{ij}}}{r_{ij}^3}(S_i^zS_j^- + S_i^-S_j^z) - \\ &- \frac{3}{4}\frac{\sin^2\theta_{ij}}{r_{ij}^3}(e^{-2i\varphi_{ij}}S_i^+S_j^+ + e^{2i\varphi_{ij}}S_i^-S_j^-)\Bigg],\end{aligned} \tag{2.50}$$

где θ_{ij} и φ_{ij} — углы, которые вектор $\mathbf{r}_{ij}$ образует с фиксированной системой координат.