

ских уровней свободного атома его внедрение в решетку заданной симметрии?

Гамильтониан свободного атома инвариантен по отношению ко всем вращениям и отражениям в пространстве, которые оставляют неизменным положение атомного ядра. Группа оператора Гамильтона представляет собой (бесконечную) трехмерную группу вращений. Вырождения энергетических уровней свободного атома определяются неприводимыми представлениями этой группы. Если атом помещен в узел кристаллической решетки, точечная группа решетки определяет вырождения, индуцированные симметрией энергетических уровней атома. Наиболее важным эффектом, который приходится рассматривать, является, таким образом, *расщепление атомных термов во внутрикристаллическом поле*.

Теория внутрикристаллического поля (называемая также в молекулярной физике теорией поля лигандов) имеет дело с исследованием влияния электростатического поля симметрично расположенных соседних атомов на отдельный атом решетки (дефект замещения или атом первичной решетки). Всеми другими взаимодействиями с соседними атомами пренебрегают. Таким образом, этой теорией мы охватываем не обсуждавшиеся в предыдущем параграфе валентные электроны, а электроны в глубоко лежащих частично заполненных оболочках. Примером являются ионы переходных металлов с недостроенными f -оболочками.

Уравнение (2.2) не является адекватным в качестве исходного. Мы не интересуемся движением отдельного электрона в поле иона и его окружения. Напротив, следует рассмотреть все электроны атома, по крайней мере — электроны в недостроенных оболочках. С этой целью прежде всего выписываем точно все описывающие взаимодействия члены гамильтониана. Ибо, даже если внутрикристаллическое поле рассматривается лишь в качестве малого возмущения, для облегчения выбора адекватного подхода к решению уравнения Шредингера необходимо прежде всего оценить порядок величины вкладов отдельных членов гамильтониана.

Полный оператор Гамильтона имеет вид

$$H = H_{kin} + H_{el-nuc} + H_{el-el} + H_{so} + H_{CF} + H_M + H_{ex}, \quad (2.17)$$

где

H_{kin} — кинетическая энергия всех электронов рассматриваемого атома: $\sum_i p_i^2/2m$,

H_{el-nuc} — взаимодействие всех электронов с ядрами: $-\sum_i Z_k e^2/r_{ik}$

H_{el-el} — межэлектронное взаимодействие в атоме: $\frac{1}{2} e^2 \sum_{ij}' 1/r_{ij}$,

H_{so} — спин-орбитальное взаимодействие: $\sum_{i,j} r_{ij} l_i s_j$,

H_{CF} — влияние внутрикристаллического поля,