

11. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

11.1. Теории химических связей

Развитие представлений о строении атомов, завершившееся созданием квантовой теории, сопровождалось накоплением экспериментальных данных и теоретических моделей, объясняющих строение и свойства твердых тел. Переход от отдельных атомов к молекулам, а затем к твердым телам не только количественный, но и качественный. Закономерности пространственного расположения атомов в твердых телах детально изучены с помощью рентгеноструктурного анализа. Однако эти данные не позволяют выяснить причины закономерного соединения атомов. Появление первых теорий о химической связи между атомами и их учет при описании твердых тел привели к появлению новых разделов в физике твердого тела и рождению кристаллохимии. На основе этих теорий многие физические свойства твердых тел (минералов) получили новое теоретическое описание.

В начале XIX века Й.Берцелиус предположил, что соединения состоят из положительных (металлы) и отрицательных (кислород, сера, галогены) заряженных частиц, а связывающие их химические силы сводятся к электростатическому взаимодействию. А.М.Бутлеров (1861 г.) внес большой вклад в изучение строения органических соединений, а А.Вернер – комплексных неорганических соединений.

После разработки модели атома Бором появились новые теории, объясняющие образование химических связей. В.Косселем была предложена теория ионной связи, которая базировалась на существовании заполненных оболочек, обладающих особой устойчивостью. В теории Г.Льюиса появились элементы ковалентной связи: предполагалось, что электрон не переходит к другому атому, а спаривается с его электроном, образуя электронную пару. Недостаток этих моделей заключался в том, что они основывались на модели Бора, а не на квантово-механической модели атома и поэтому унаследовали все недостатки теории Бора.

С 20-х годов квантовая механика открыла новый этап в понимании строения вещества. Квантовая химия началась в 1927 г. с работ В.Гайтлера и Ф.Лондона (расчет H_2^+ , H_2), введения понятия обменного взаимодействия, расчета кулоновского интеграла, интеграла перекрывания и обменного. Все это положило начало теории валентных связей (ВС). В 1930 г. Ф.Хунд и Р.Малликен провели квантово-механические расчеты методом молекулярных орбиталей (МО). Затем появилась зонная теория, в которой взаимодействия не ограничивались ближайшими атомами, а распространялись на весь кристалл. В этой модели рассматривалось поведение внешних электронов в поле всех ядер кристалла.

Строгое внедрение теорий квантовой химии в минералогии сдерживается, в некоторой степени, сложностью объектов исследования – минералов, обладающих непростым и разнообразным составом и большим числом структурных дефектов. Тем не менее, для описания электронного строения минералов широко применяется ряд теоретических методов: теория кристаллического поля, теория молекулярных орбиталей, зонная теория. Каждая из указанных теорий имеет свою область применения. Теория кристаллического поля применяется в основном для описания состояния примесных ионов, теория молекулярных орбиталей – для описания анионных группировок, зонная теория – для описания ковалентных соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами.

11.2. Теория кристаллического поля

В свободном атоме при отсутствии внешних полей энергия электрона на одинаковых орбиталях одинакова, например, энергия электрона на каждой из трех p -орбиталей одинакова. При наложении внешнего поля энергия электронов на орбиталях может измениться в разной степени. Все атомы, точнее, ионы, кристалла создают некоторое кристаллическое поле, симметрия и напряженность (сила) которого определяются составом и структурой кристалла. Это кристаллическое поле оказывает воздействие на состояние электронов в отдельных атомах. Теория кристаллического поля описывает поведение атомных орбиталей ионов, чаще всего примесных, в локальном кристаллическом поле. Строго говоря, под воздействием внешнего поля меняется энергия электрона на атомной орбитали. Однако, для краткости принято использовать термин «энергия атомной орбитали». Степень и характер изменения энергии атомных орбиталей в кристаллическом поле зависит от его симметрии и напряженности. Изменение энергии атомных орбиталей под действием кристаллического поля приводит к перераспределению электронов по орбиталям и, следовательно, к изменению энергии всего иона и соответствующих термов.

Основы теории кристаллического поля были заложены в 1930-е годы в работах Х.А.Бете и Дж.Х.Ван Флейка. В теории кристаллического поля принято рассматривать электронное строение только центрального иона (чаще всего катиона) в центре структурного полиэдра. Окружающие ионы, называемые лигандами, считаются точечными и их электронное строение не учитывается. В качестве структурных полиэдров выступают, чаще всего, тетраэдры и октаэдры, реже – кубы. В минералогии теория кристаллического поля применяется для описания свойств элементов с незаполненной d - или f -оболочкой. Следует учесть, что кристаллическое поле действует только на внешние орбитали. Внутренние орбитали обычно полностью заполнены и кристаллическое поле не оказывает на них влияние. Учет влияния кристаллического поля приводит к изменению термов основного и возбужденных состояний свободных ионов.

В свободном атоме или ионе с незаполненной d -оболочкой все пять d -орбиталей имеют одинаковую энергию, точнее равную энергию имеют электроны на d -орбиталях. Так как пять энергетических состояний атома совпадают, то принято говорить о пятикратно вырожденном состоянии и уровне. Это вырождение называется орбитальным, потому что совпадает энергия пяти орбиталей с различным орбитальным моментом (магнитным квантовым числом m_l). Можно рассмотреть, как изменится энергия атомных орбиталей, если атом поместить в октаэдрическое кристаллическое поле. Координатные оси в октаэдре принято направлять от центрального иона к лигандам (рис. 11.1). При этом ось z направляют вдоль оси симметрии высшего порядка. Орбитали центрального иона также привязаны к этой системе координат, его координатные орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ направлены прямо на лиганды. За счет отталкивания между электронами центрального иона и лигандов энергия электронов на координатных орбиталях возрастает по сравнению с их энергией в свободном атоме. Энергия электронов на межкоординатных орбиталях уменьшается, т.к. они направлены в середину ребер октаэдра между лигандами. В результате в правильном октаэдре пять энергетически эквивалентных орбиталей свободного иона разделяются на две группы – дублетную и триплетную, для которых приняты следующие обозначения:

координатные орбитали $d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \Rightarrow e_g, d_\gamma, \gamma_3, \Gamma_3$;

межкоординатные орбитали $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} \Rightarrow t_{2g}, d_\epsilon, \gamma_5, \Gamma_5$.

Наиболее часто используемые обозначения e_g и t_{2g} фактически отражают как симметрию орбиталей катиона, так и симметрию внешнего поля, а также их взаимную ориентацию. Поскольку общая энергия атомных орбиталей осталась прежней, то смещение орбиталей относительно гипотетического сферического поля энергетически должно быть равным (рис. 11.1):

$$4Dq \cdot 3 \text{ орбитали} = 6Dq \cdot 2 \text{ орбитали},$$

где $10Dq$ – общее расщепление, равное разности энергии электронов на координатных и межкоординатных орбиталях. Появление различных по энергии орбиталей

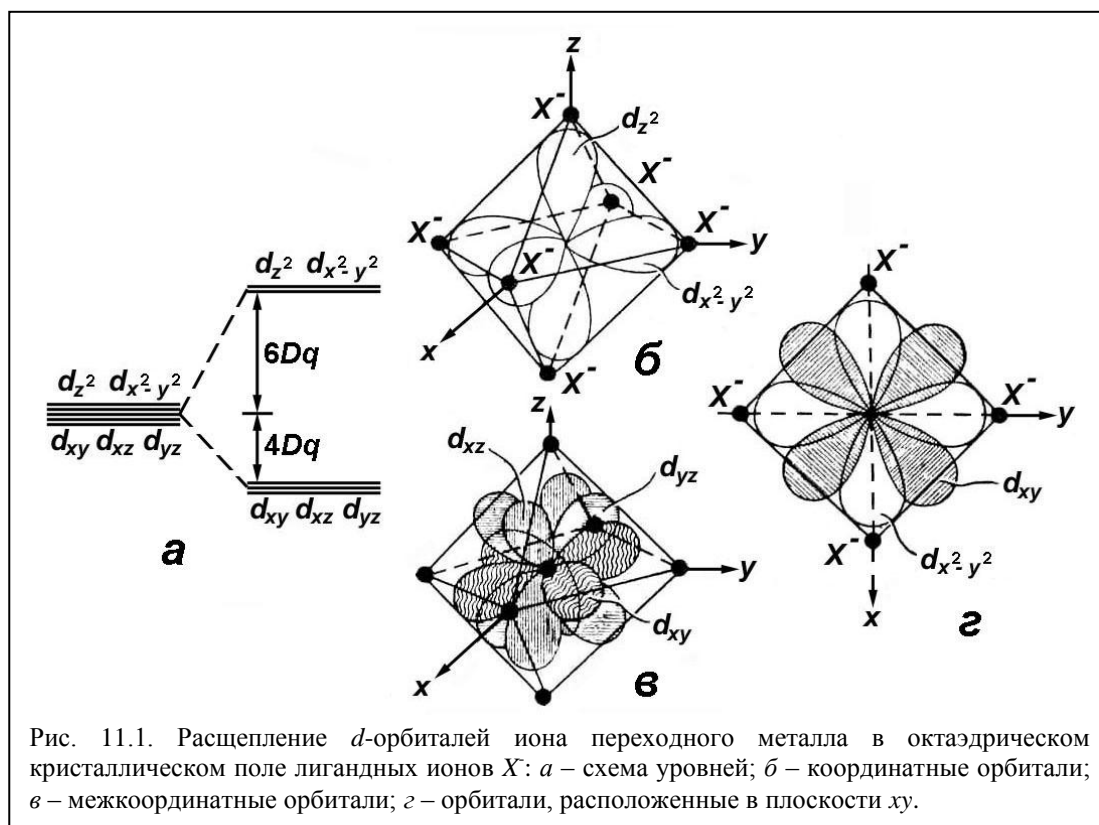
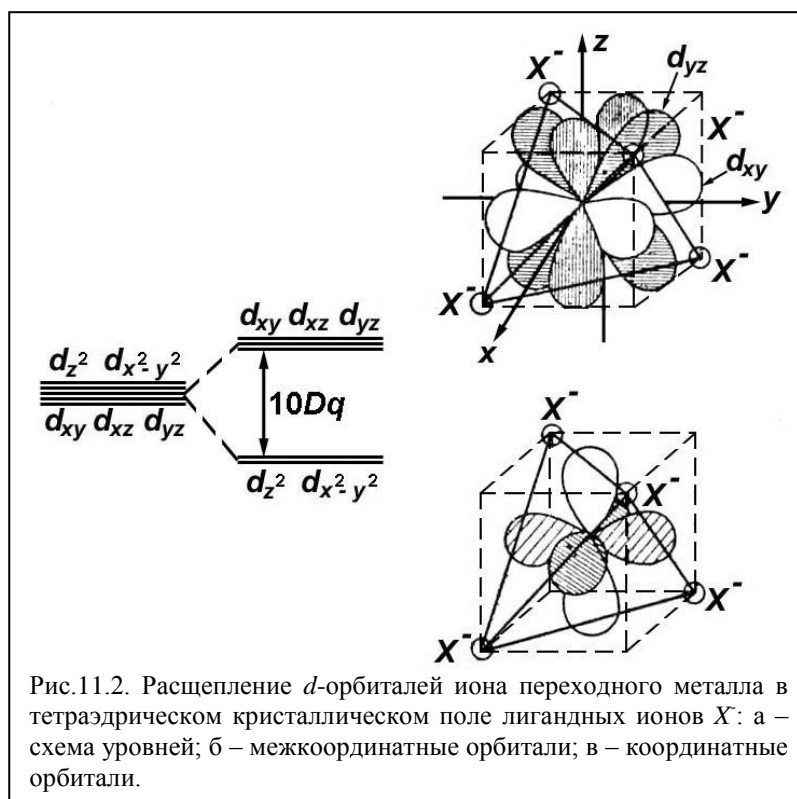


Рис. 11.1. Расщепление d -орбиталей иона переходного металла в октаэдрическом кристаллическом поле лигандных ионов X^- : a – схема уровней; b – координатные орбитали; v – межкоординатные орбитали; z – орбитали, расположенные в плоскости xy .

соответствует появлению различных энергетических уровней. Такой процесс называется снятием вырождения. Чем сильнее взаимодействие центрального иона с лигандами, т.е. чем больше сила кристаллического поля, тем больше расщепление.

Если рассмотреть поведение атомных орбиталей в тетраэдрическом поле, то можно отметить, что взаимная ориентация орбиталей и лигандов центрального иона изменилась. Координатные орбитали направлены в середины ребер, а межкоординатные – почти в центры граней (рис. 11.2). Орбитали d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ энергетически более выгодны, чем d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} т. к. координатные орбитали взаимодействуют только с двумя лигандами, а межкоординатные – с тремя. Таким образом, в правильном тетраэдре, также как и в октаэдре, орбитали разделяются на две группы – дублетную и триплетную (рис. 11.2), но энергетическая схема обратна по сравнению с октаэдром. В обозначении уровней e и t_2 нет буквы g , что отражает отсутствие центра симметрии в тетраэдре. Величина расщепления $Dq_{тетр}$ равна $\frac{4}{9}Dq_{окт.}$, так как в тетраэдре по сравнению с октаэдром существенно меньше разность в силе взаимодействия координатных и межкоординатных орбиталей с лигандами.

В кубическом поле схема расщепления уровней совпадает с тетраэдрической,



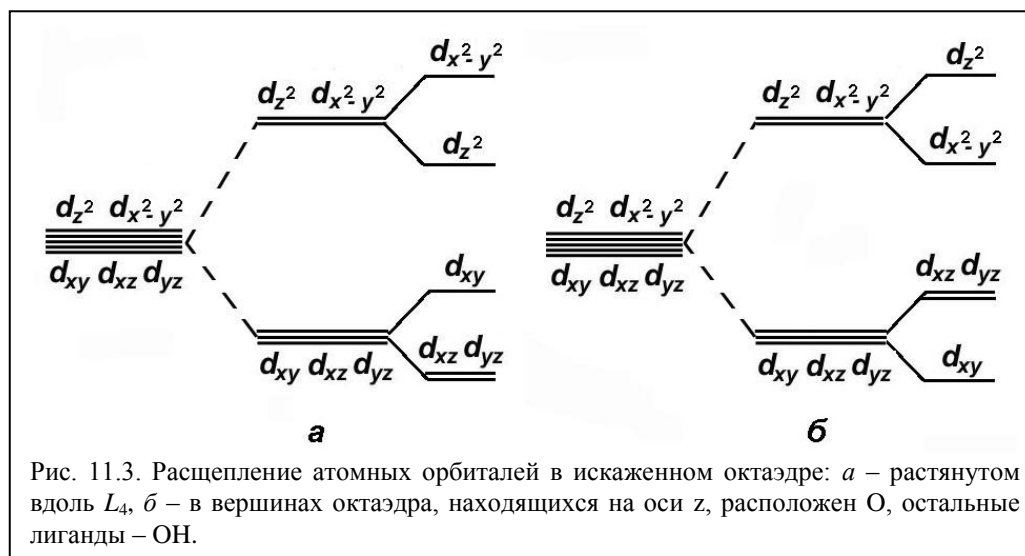
только величина расщепления возрастает в два раза из-за увеличения в два раза числа лигандов.

Таким образом, соотношение расщеплений для различных полиэдров будет следующим: $Dq_{\text{куб.}} = 2Dq_{\text{тетр.}} = \frac{8}{9}Dq_{\text{окт.}}$. Величину Dq можно измерить экспериментально. Часто энергия перехода между расщепленными уровнями соответствует энергии квантов света оптического диапазона, поэтому данные оптической спектроскопии позволяют оценить силу кристаллического поля.

На практике редко приходится сталкиваться с высокосимметричными кубическими, октаэдрическими или тетраэдрическими полиэдрами. Чаще всего они либо искажены, либо в вершинах полиэдров находятся разные лиганды (например, O, OH, F). В результате сила взаимодействия отдельных орбиталей с лигандами будет разной. Соответственно изменится и энергия электронов на орбиталях. Ранее энергетически эквивалентные орбитали станут неэквивалентными, т.е. произойдет дополнительное снятие вырождения.

Можно рассмотреть несколько типичных примеров. Пусть октаэдр растянут вдоль C_4 . Такое растяжение приведет к уменьшению силы взаимодействия с лигандами координатной d_{z^2} орбитали по сравнению с $d_{x^2-y^2}$. Энергия электронов на d_{z^2} орбитали будет меньше энергии электронов на $d_{x^2-y^2}$ орбитали. Аналогичное уменьшение силы взаимодействия с лигандами будет наблюдаться и для d_{xz} и d_{yz} орбиталей по сравнению с d_{xy} . Изменение энергии электронов на орбиталях приведет к дальнейшему снятию вырождения соответствующих энергетических уровней (рис. 11.3 а).

Различный тип лигандов в вершинах полиэдров также может снять вырождение. Пусть в октаэдре по оси z расположен кислород, а в плоскости xy группы ОН. В такой



конфигурации орбиталь d_{z^2} взаимодействует с О сильнее, чем $d_{x^2-y^2}$ с ОН. В результате возникает дополнительное расщепление. То же самое относится к орбиталям d_{xy} и d_{xz} , d_{yz} (рис. 11.3 б).

Для высокосимметричных конфигураций снятие вырождения можно объяснить простыми рассуждениями о взаимодействии орбиталей центрального иона с лигандами. Однако в случае низкой симметрии поля эта задача становится довольно сложной, а порой и неоднозначной. Для решения подобных задач применяется формализм теории групп, позволяющий описать поведение орбиталей в кристаллическом поле конкретной симметрии. Теория групп позволяет отличить различные состояния или процессы в твердом теле по результатам их преобразования элементами локальной симметрии. Если какие-то состояния преобразуются одинаково элементами симметрии, то их энергия считается одинаковой. В качестве примера можно рассмотреть группу C_{2h} , которая обладает следующими элементами симметрии: $C_2 \parallel z$, $\sigma_h \perp z$ и центром инверсии i . Необходимо подействовать каждым элементом симметрии на отдельные орбитали. Если орбиталь при действии элементов симметрии переходит сама в себя, то это невырожденный тип. Если две орбитали переходят друг в друга, то такой тип является дважды вырожденным, так как энергия электрона на обеих орбиталях одинакова. Если три орбитали совмещаются элементами симметрии – то трижды вырожденным. Если после преобразования знаки орбитали не изменились, то принято говорить, что характер неприводимого представления равен «+1». Если знаки изменились на противоположные, то характер равен «-1». На рис. 11.4 приведены примеры преобразования d_{xz} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей элементами симметрии группы C_{2h} . В частности, вращение вокруг оси второго порядка и отражение в плоскости симметрии переводит орбиталь d_{xz} в саму себя, но с противоположным знаком, а центр симметрии полностью совмещает d_{xz} саму с собой:

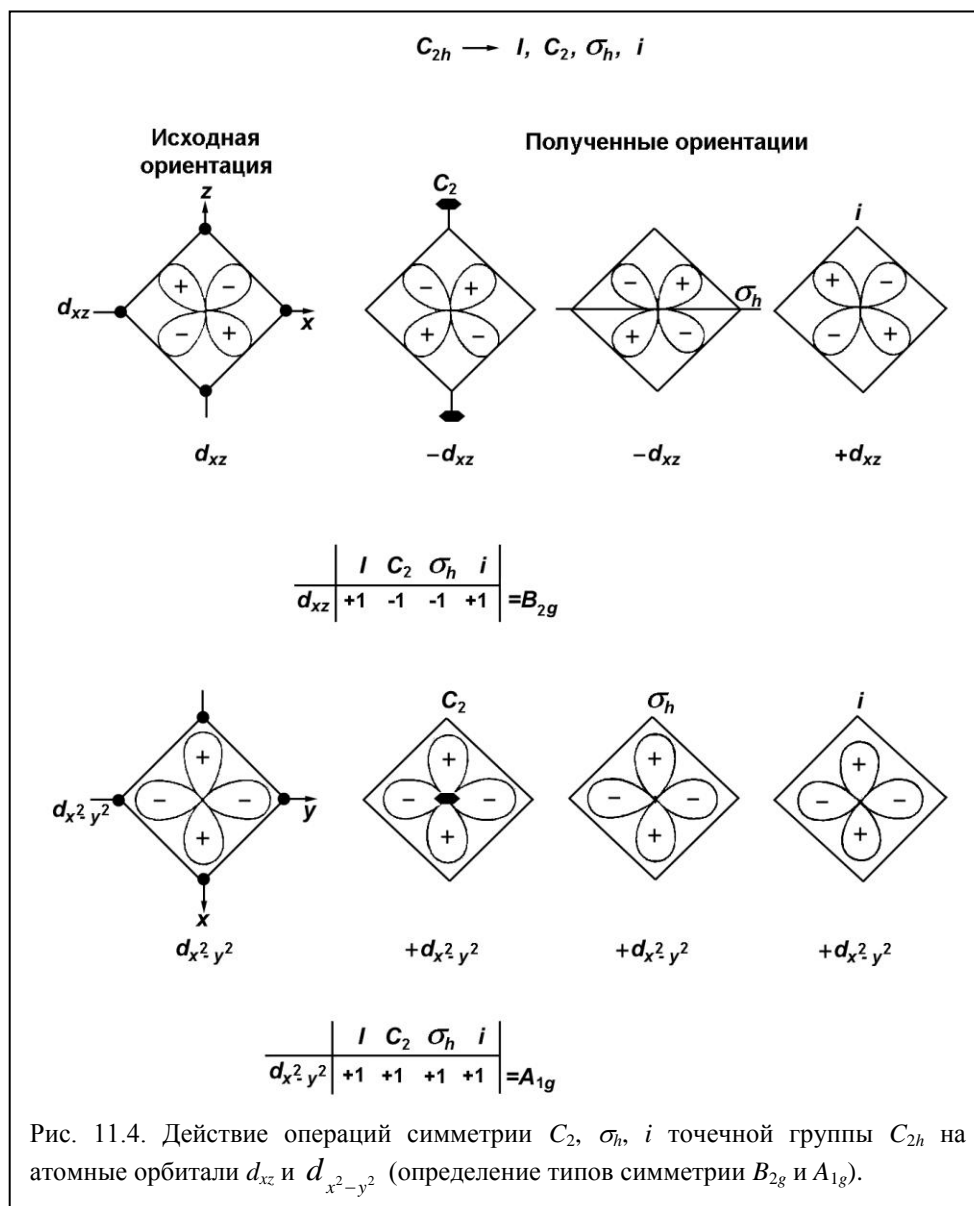
$$C_2: d_{xz} \rightarrow -d_{xz} \rightarrow -1$$

$$\sigma_h: d_{xz} \rightarrow -d_{xz} \rightarrow -1$$

$$i: d_{xz} \rightarrow +d_{xz} \rightarrow +1$$

$$I: d_{xz} \rightarrow +d_{xz} \rightarrow +1,$$

где I – оператор идентичности (число, показывающее количество координат и



орбиталей связанных друг с другом элементами симметрии). По результатам действий элементов симметрии можно составить таблицу характеров неприводимого представления. Для группы C_{2h} она приведена в табл. 11.1.

Таблица 11.1. Характеры неприводимого представления группы C_{2h} .

	i	C_2	σ_h	I	
d_{xz}	+1	-1	-1	+1	} B_{2g}
d_{yz}	+1	-1	-1	+1	
$d_{x^2-y^2}$	+1	+1	+1	+1	} A_{1g}
d_{z^2}	+1	+1	+1	+1	
d_{xy}	+1	+1	+1	+1	

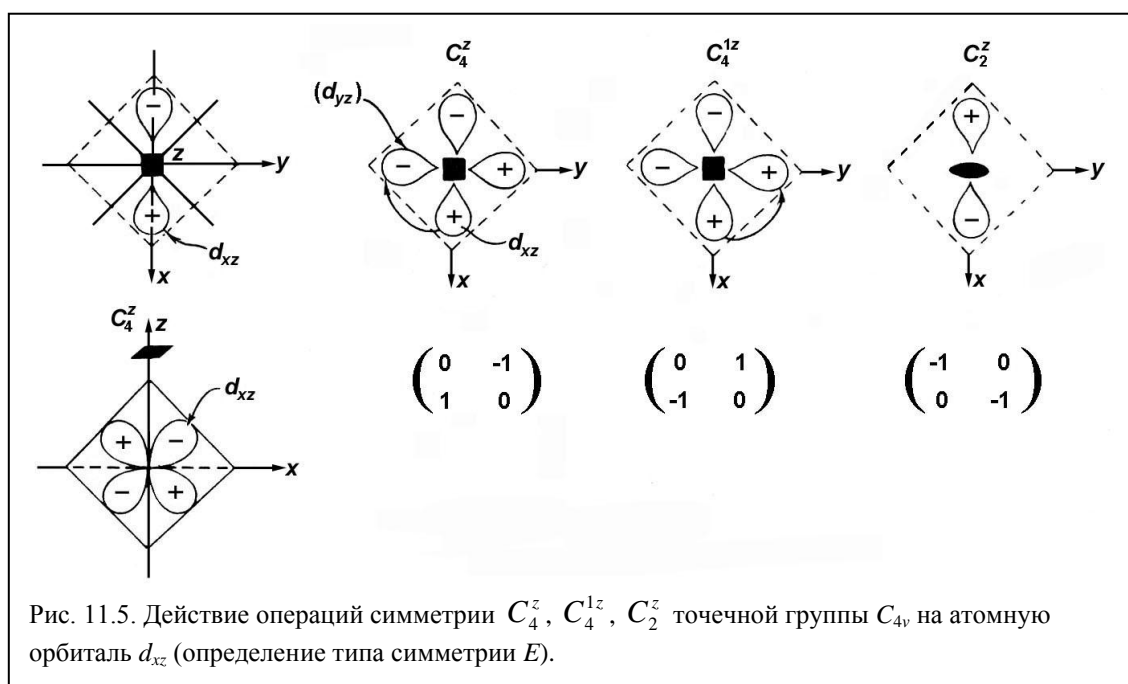
Для сравнения энергетических состояний атомов (ионов) в теории групп используются наборы характеров неприводимых представлений. В табл. 11.1 их два: в первом случае все характеры равны «+1», а во втором «+1» и «-1». Таким образом пять d -состояний преобразуются в другие пять состояний, обозначения (термы) которых зависят от характеров неприводимого представления. В соответствии с набором характеров неприводимых представлений вводятся новые обозначения энергетических уровней – термы теории кристаллического поля, например, в группе C_{2h} это A_{1g} и B_{2g} .

В случае высокосимметричных кристаллов при наличии осей вращения высоких порядков (C_3 , C_4 , C_6) применить приведенный выше подход невозможно, так как при действии осей высоких порядков на орбитали не происходит совмещение орбитали самой с собой и характер такого неприводимого представления не является «+1» или «-1». В качестве примера можно рассмотреть группу C_{4v} . В таблице 11.2 выписаны все элементы симметрии этой группы, а на рис. 11.5 показано действие трех из них на орбиталь d_{xz} .

Таблица 11.2. Характеры неприводимого представления группы C_{4v} .

Орбиталь	I	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Терм
d_{z^2}	+1	+1	+1	+1	+1	A_1
$d_{x^2-y^2}$	+1	-1	+1	+1	-1	B_1
d_{xy}	+1	-1	+1	-1	+1	B_2
d_{xz}, d_{yz}	+2	0	-2	0	0	E

При вращении вокруг оси C_4^z на 90° орбиталь d_{xz} переходит в положение, совпадающее с положением орбитали d_{yz} , которое оказывается, таким образом,



связанным с d_{xz} осью C_4^z . Совпадение и несовпадение знаков орбитали зависит от

направления вращения – по или против часовой стрелки. Поэтому действие операции симметрии описывается линейным преобразованием координат с помощью уравнений, которые связывают новые и старые координаты.

Вращение вокруг C_4^z по часовой стрелке преобразует x в $-y$, а y в x . Новое направление x' связано со старым y уравнением $x' = 0 \cdot x - 1 \cdot y$. Новое направление y' возникает из старого x : $y' = 1 \cdot x + 0 \cdot y$. Линейное преобразование координат в матричной форме имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

След этой матрицы (сумма диагональных элементов) и определяет характер неприводимого представления.

Вращение вокруг C_2^z (на 180°) описывается следующим преобразованием:

$$x \rightarrow -x \quad x' = -1 \cdot x + 0 \cdot y$$

$$y \rightarrow -y \quad y' = 0 \cdot x + -1 \cdot y$$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Характер неприводимого представления будет равен -2 .

Действие оператора идентичности I (совмещение полиэдра с самим собой) выглядит следующим образом:

$$x \rightarrow x \quad x' = 1 \cdot x + 0 \cdot y$$

$$y \rightarrow y \quad y' = 0 \cdot x + 1 \cdot y$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Характер неприводимого представления равен 2 .

Полученные характеры (табл. 11.2) определяют то, что данные орбитали преобразуются по типу симметрии E (характеры $2, 0, -2, 0, 0$). Из этого рассмотрения становится понятным:

- почему выделяются совпадающие с осью z три оси симметрии $2C_4$ (C_4^z и C_4^{1z}) и C_2^z ; матрицы преобразований для C_4^z (вращение по часовой стрелке) и C_4^{1z} (вращение против часовой стрелки) различны (рис. 11.5), но характер матриц для обеих осей одинаков – 0 , поэтому они объединены в $2C_4$; для C_2^z характер равен -2 ;
- почему различаются $2\sigma_v$ и $2\sigma_d$;
- что операция идентичности определяет число связанных друг с другом координат: одну координату – характер 1 , две координаты – характер 2 , три координаты – характер 3 . Это число определяет и кратность вырождения: если орбиталь переходит только сама в себя, то это невырожденное состояние, если две орбитали преобразуются друг в друга, то это дважды вырожденное состояние, три орбитали – трижды вырожденное состояние.

Если в группе все оси симметрии не выше C_2 , то все состояния невырожденные, $I=1$. Для более высоких групп симметрий ($I=2$) возможны двукратно вырожденные состояния (в группе C_{4v} – d_{xz} и d_{yz} , в октаэдрической группе симметрии O_h – $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}), которые обозначаются буквой E . Для кубической

синглонии появляются трехкратно вырожденные состояния, обозначаемые T , т.е. три орбитали d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} энергетически одинаковы. Энергия электронов на таких орбиталях одинакова и соответствующий уровень трёхкратно вырожден.

Для возможных энергетических состояний приняты следующие обозначения:

A – невырожденный тип относительно оси высшего порядка C_n , характер +1.

B – невырожденный тип относительно C_n , характер -1.

E – дважды вырожденный тип относительно C_n .

T – трижды вырожденный тип относительно C_n .

A_1, B_1, T_1 – индекс 1 соответствует состояниям, симметричным относительно σ_v или $C_2 \perp C_n$.

A_2, B_2, T_2 – индекс 2 соответствует состояниям, антисимметричным относительно σ_v или $C_2 \perp C_n$.

B_{3g} – индекс 3 появляется в группах симметрии, в которых есть три оси второго порядка, и соответствует состояниям, антисимметричным относительно $C_2(z)$, $C_2(y)$, $\sigma(xy)$ и $\sigma(xz)$.

B_{3u} – антисимметричны относительно $C_2(z)$, $C_2(y)$, i и $\sigma(yz)$.

A', B' – симметричны относительно σ_h .

A'', B'' – антисимметричны относительно σ_h .

A_{1g}, \dots, T_{2g} – четные, A_{1u}, \dots, T_{2u} – нечетные относительно центра инверсии.

Термы кристаллического поля получаются из термов свободных ионов с учетом симметрии кристаллического поля. Кристаллическое поле в первую очередь влияет на орбитальные состояния ионов. Число орбитальных состояний иона в кристалле должно совпадать с числом орбитальных состояний свободного иона. В зависимости от значения орбитального момента состояние иона обозначается буквами S , P , D , F и т.д. Уровень S является орбитальным синглетом и в кристаллическом поле не расщепляется, а, например, D обладает пятикратным орбитальным вырождением и может быть расщеплен на пять уровней. Таким образом, в кристаллическом поле состояние атомов (ионов) изменяется, и для них вводятся новые обозначения (термы), в которые преобразуются термы свободных атомов. Это синглетные уровни A и B , дублетный E и триплетный T . Существуют таблицы преобразования термов свободных атомов в термы атомов в кристаллическом поле. Например, в поле O_h S -состояние преобразуется в синглетный уровень A_{1g} , P -состояние – в триплет T_{1g} , D -состояние – в дублет и триплет $E_g + T_{2g}$, F -состояние – в синглет и два триплета $A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$. В соответствии с принципом Паули синглетный уровень может содержать два электрона, дублетный – четыре, триплетный – шесть. Одинаковые термы кристаллического поля могут получаться из различных термов свободных атомов, причем правила преобразования термов S , P , D , F не зависят от того из каких электронных конфигураций d^n или f^n они получены. В таблице 11.3 приведены примеры преобразования термов в различных точечных группах симметрии.

Таблица 11.3. Преобразования термов свободных атомов в термы кристаллического поля в полях разной симметрии.

	O_h	$D_{3d}D_3C_{3v}C_3S_6$	$D_{4h}D_4C_{4v}C_{4h}C_4S_4$	$D_{2v}D_2C_{2v}$	$C_{2h}C_2C_s$	C_i
S	A_{1g}	$A_{1g}A_1A_1AA_g$	$A_{1g}A_1A_1A_gAA$	A_gAA_1	A_gAA'	A_g

<i>P</i>	<i>T</i> _{1g}	<i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{2g} <i>A</i> <i>A</i> _g <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> _g	<i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{1g} <i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i>	<i>B</i> _{3g} <i>B</i> _{3g} <i>B</i> _{1g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{1g} <i>B</i> _{1g} <i>A</i> _{1g}	<i>B</i> _g <i>B</i> <i>A</i> ' <i>B</i> _g <i>B</i> <i>A</i> ' <i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> ''	<i>A</i> _g <i>A</i> _g <i>A</i> _g	
	<i>D</i>	<i>T</i> _{2g}	<i>A</i> _{1g} <i>A</i> <i>A</i> _{1g} <i>A</i> <i>A</i> _g <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> _g	<i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _g <i>B</i> <i>B</i> <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i>	<i>B</i> _{1g} <i>B</i> _{1g} <i>A</i> _{2g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{1g} <i>B</i> _{3g} <i>B</i> _{3g} <i>B</i> _{2g}	<i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> ' <i>B</i> _g <i>B</i> <i>A</i> '' <i>B</i> _g <i>B</i> <i>A</i> ''	<i>A</i> _g <i>A</i> _g <i>A</i> _g
		<i>E</i> _g	<i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> _g	<i>A</i> _{1g} <i>A</i> _{1g} <i>A</i> _{1g} <i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> <i>B</i> _{1g} <i>B</i> _{1g} <i>B</i> _{1g} <i>B</i> _g <i>B</i> <i>B</i>	<i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> _{1g} <i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> _{1g}	<i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> ' <i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> '	<i>A</i> _g <i>A</i> _g
<i>F</i>	<i>A</i> _{2g}	<i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{2g} <i>A</i> <i>A</i> <i>A</i> _g	<i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{2g} <i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i>	<i>B</i> _{1g} <i>B</i> _{1g} <i>A</i> _{2g}	<i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> '	<i>A</i> _g	
	<i>T</i> _{2g}	<i>A</i> _{1g} <i>A</i> _{1g} <i>A</i> _{1g} <i>A</i> <i>A</i> _g <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> _g	<i>A</i> _{1g} <i>A</i> _{1g} <i>A</i> _{1g} <i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i>	<i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> _{1g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{1g} <i>B</i> _{3g} <i>B</i> _{3g} <i>B</i> _{2g}	<i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> ' <i>B</i> _g <i>B</i> <i>A</i> '' <i>B</i> _g <i>B</i> <i>A</i> ''	<i>A</i> _g <i>A</i> _g <i>A</i> _g	
		<i>T</i> _{1g}	<i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{2g} <i>A</i> <i>A</i> _g <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> _g	<i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{2g} <i>A</i> _{2g} <i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i> <i>E</i> _g <i>E</i> <i>E</i>	<i>B</i> _{1g} <i>B</i> _{1g} <i>A</i> _{2g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{2g} <i>B</i> _{1g} <i>B</i> _{3g} <i>B</i> _{3g} <i>B</i> _{3g}	<i>A</i> _g <i>A</i> <i>A</i> ' <i>B</i> _g <i>B</i> <i>A</i> '' <i>B</i> _g <i>B</i> <i>A</i> ''	<i>A</i> _g <i>A</i> _g <i>A</i> _g

Из таблицы 11.3 видно, что вырожденные уровни существуют только при наличии осей вращения третьего и более высокого порядков. Во всех остальных случаях все термы кристаллического поля и соответствующие энергетические уровни являются орбитальными синглетами. Спиновая мультиплетность термов кристаллического поля наследуется от термов свободных атомов (ионов). Например, в октаэдрическом поле терм 3P преобразуется в терм ${}^3T_{1g}$, терм 3D в термы ${}^3T_{2g}$ и 3E_g , терм 3F в термы ${}^3A_{2g}$, ${}^3T_{2g}$ и ${}^3T_{1g}$.

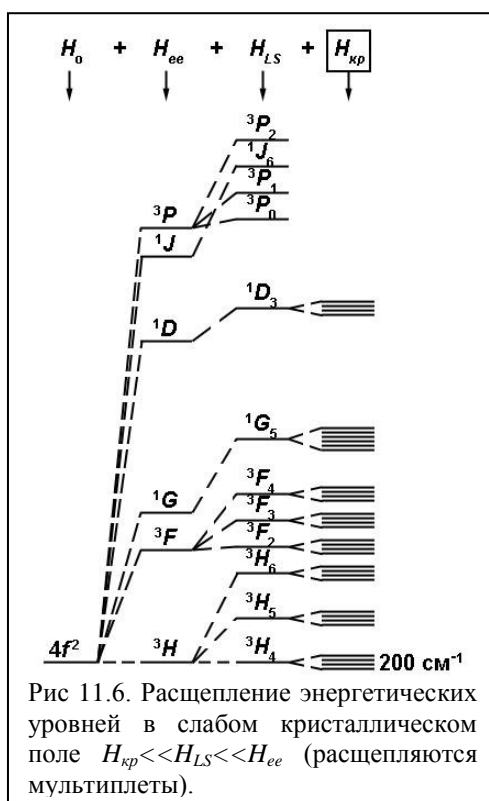
11.3. Слабое, среднее и сильное взаимодействие катиона и кристаллического поля

Состояние электронов в атоме описывается уравнением Шредингера (10.3), которое учитывает взаимодействие электронов с ядром, друг с другом и спин-орбитальное взаимодействие. Уравнение Шредингера можно записать в общем виде $\hat{H}\Psi = E\Psi$, где \hat{H} – оператор Гамильтона, описывающий указанные выше взаимодействия. Оператор Гамильтона (или гамильтониан) свободного атома состоит из трех основных слагаемых: $H = H_{\text{центр}} + H_{ee} + H_{LS}$, где $H_{\text{центр}}$ описывает взаимодействие электронов с ядром, H_{ee} – межэлектронное взаимодействие, H_{LS} – спин-орбитальное взаимодействие. Соотношение между силой различных взаимодействий определяет последовательность их учета при решении уравнения Шредингера. Обычно $H_{\text{центр}} > H_{ee} > H_{LS}$.

Если свободный атом (точнее, ион) поместить в твердое тело, то необходимо учесть еще один вид взаимодействия – с кристаллическим полем, которое создается окружающими ионами. В зависимости от соотношения $H_{\text{центр}}$, H_{ee} , H_{LS} и силы кристаллического поля $H_{\text{кр}}$ различают три случая – слабое, среднее и сильное взаимодействие катиона и кристаллического поля. Кристаллическое поле может приводить к дополнительному снятию вырождения уровней свободного иона и к соответствующему преобразованию термов.

В слабом кристаллическом поле $H_{ee} \gg H_{LS} \gg H_{\text{кр}}$. В этом случае влияние кристаллического поля учитывается после учета всех взаимодействий в атоме, т.е. кристаллическое поле влияет на окончательное состояние свободного иона. Кристаллическим полем частично или полностью снимается вырождение по полному моменту иона. Величина энергетического расщепления уровней достигает $\sim 50 - 400$

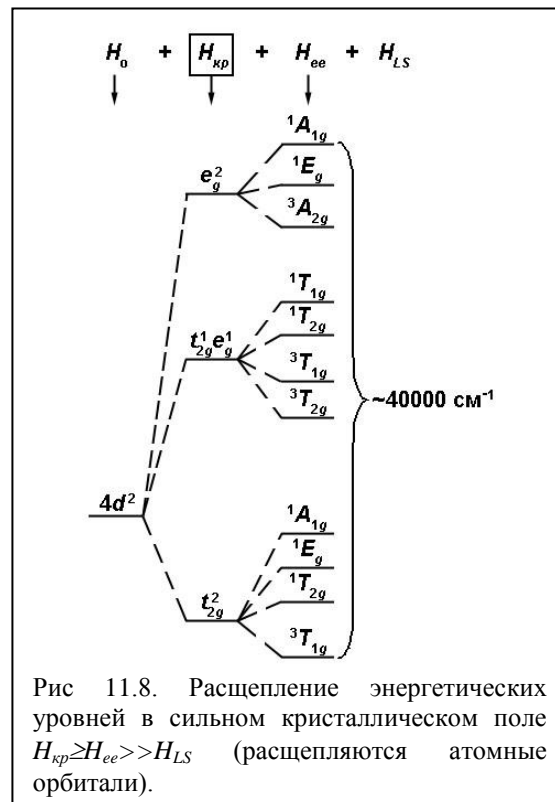
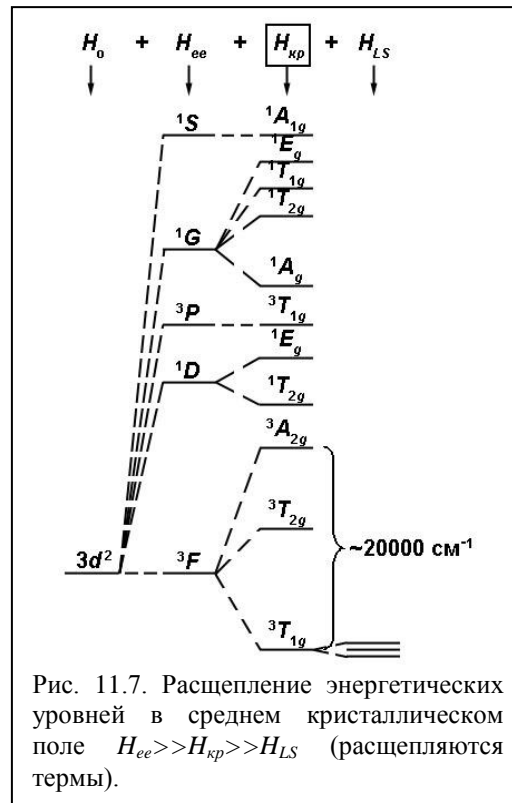
см⁻¹. В слабом кристаллическом поле вначале необходимо получить терм $^{2S+1}L_I$ для свободного иона, а затем рассмотреть влияние кристаллического поля. Такая ситуация характерна для *f*-элементов (рис. 11.6).



Среднее кристаллическое поле характерно для ионов группы Fe (*3d* элементы). Расщепление составляет $\sim 10000\text{--}20000\text{ см}^{-1}$. В этом случае $H_{ee} \gg H_{kp} \gg H_{LS}$ и в этом приближении нельзя получить полный момент *I* свободного иона, так как сила кристаллического поля больше, чем спин-орбитальное взаимодействие. По обычным правилам сложения моментов следует получить для иона орбитальный момент *L* и спиновый момент *S*. На основании этих данных найти терм ^{2S+1}L , затем учесть влияние кристаллического поля (термы ^{2S+1}L в соответствии с теорией групп преобразуются в другие) и только потом учесть спин-орбитальное взаимодействие (рис. 11.7). Однако на практике спин-орбитальное взаимодействие не учитывают, так как линии излучения и поглощения настолько широки, что более тонкая структура не проявляется.

Сильное кристаллическое поле характерно для ионов группы Pt, Pd и других *4d*- и *5d*-элементов. Для сильного кристаллического поля $H_{kp} \geq H_{ee} \gg H_{LS}$. Фактически нужно разделить атомные орбитали по энергии в соответствии с симметрией кристаллического поля и распределить по ним электроны. Например, для конфигурации *4d*² два электрона в октаэдрическом поле могут быть распределены по орбиталям тремя способами. Наиболее выгодное расположение – на двух межкоординатных орбиталях, электронная конфигурация которого записывается, как t_{2g}^2 . Возможно также распределить электроны по одному на межкоординатные и координатные орбитали ($t_{2g}^1 e_g^1$), либо оба электрона могут находиться на координатных орбиталях (e_g^2). Затем по правилам произведений неприводимых представлений нужно получить термы. Соответствующие энергетические уровни указаны на рис. 11.8.

Однако при сильном взаимодействии с кристаллическим полем уровни широкие и



увидеть тонкую структуру, обусловленную межэлектронными и спин-орбитальными взаимодействиями, сложно.

11.4. Ионы элементов группы железа

Образование термов кристаллического поля качественно рассмотрено для большинства элементов. Ионы элементов группы железа очень часто являются ионами хромофорами, поэтому целесообразно рассмотреть общие закономерности образования термов кристаллического поля этих ионов (рис. 11.9). В общем виде электронная конфигурация ионов группы железа записывается следующим образом $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^n 4s^{1 \text{ или } 2}$. Конфигурация $4s^1$ характерна только для Cu и Cr в сочетании с $3d^5$ и $3d^{10}$ конфигурациями. У остальных элементов оболочка $4s$ заполнена. При образовании ионов вначале освобождается $4s$ орбиталь, а затем $3d$.

Ионы элементов группы железа могут находиться в одном из трех орбитальных состояний (рис. 11.9): S , D и F (термы 1S и 6S , 2D и 5D , 3F и 4F). Такая

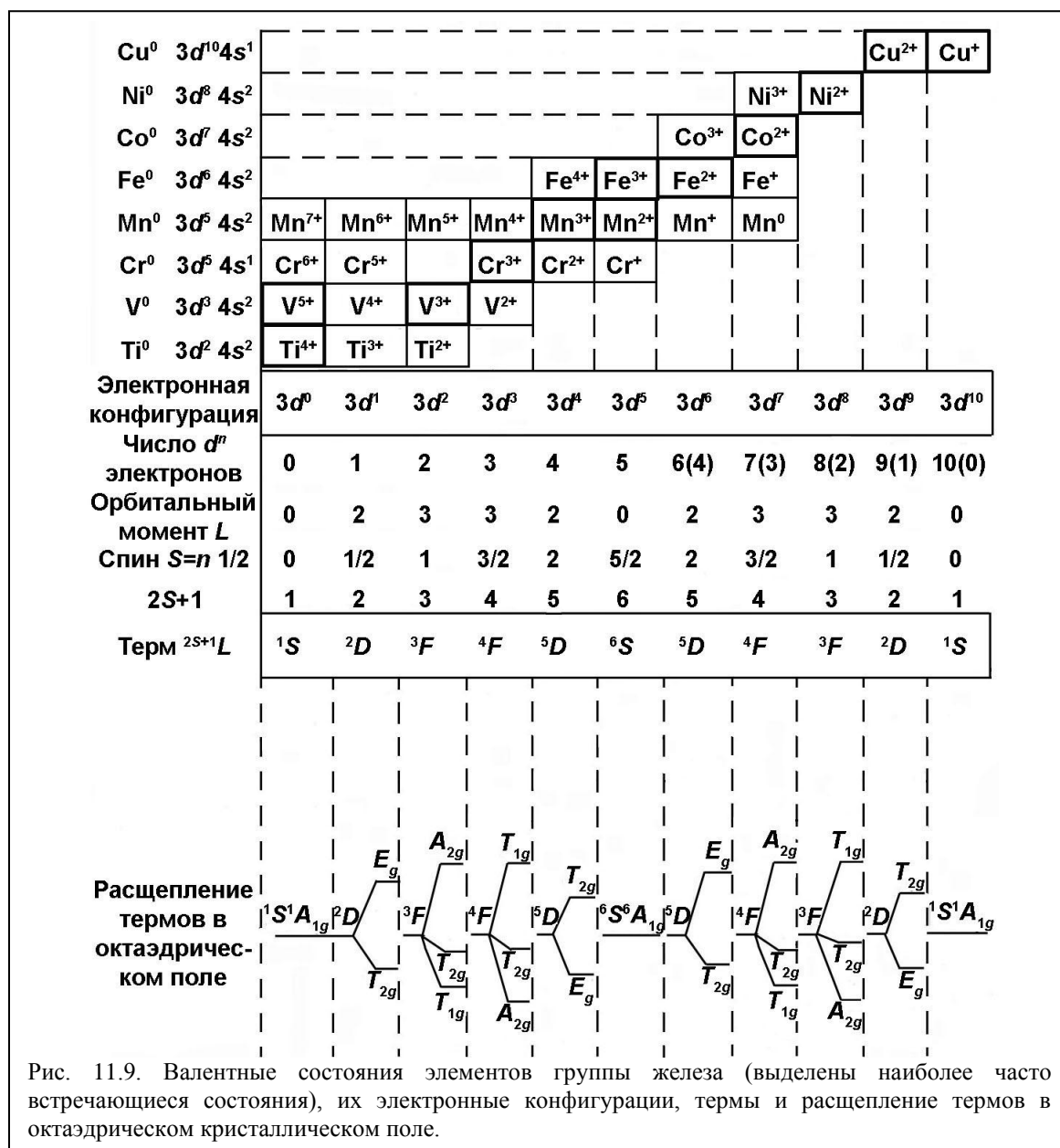


Рис. 11.9. Валентные состояния элементов группы железа (выделены наиболее часто встречающиеся состояния), их электронные конфигурации, термы и расщепление термов в октаэдрическом кристаллическом поле.

ограниченность возможных основных состояний связана с тем, что все электронные

конфигурации ионов группы железа можно свести к одному и двум электронам или к недостатку одного и двух электронов относительно конфигураций d^0 , d^5 и d^{10} .

В случае полностью заполненных d^0 и d^{10} оболочек, нет неспаренных электронов, поэтому $L=0$, $S=0$, $2S+1=1$, а терм 1S – единственный возможный терм для любых полностью заполненных оболочек $d^0 - \text{Ti}^{4+}, \text{V}^{5+}, d^{10} - \text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$.

В случае d^5 конфигурации все пять возможных орбитальных состояний содержат по одному электрону, что соответствует сферически симметричному распределению заряда и результирующему орбитальному моменту $L=0$. Так как есть 5 неспаренных электронов, то спин иона равен $S = \frac{5}{2}$, мультиплетность $2S+1=6$.

Терм основного состояния 6S .

S -состояния орбитально не вырождены ($2L+1=1$), поэтому в кристаллическом поле любой симметрии они преобразуются в состояния A_1 с сохранением спиновой мультиплетности: $^1S \rightarrow ^1A_1$, $^6S \rightarrow ^6A_1$ (если кристаллическое поле обладает центром симметрии, то для d -орбиталей добавляется знак четности g : $^6S \rightarrow ^6A_{1g}$).

D -терм является основным для ионов с электронными конфигурациями d^1 ($=d^{0+1}$), d^4 ($=d^{5-1}$), d^6 ($=d^{5+1}$), d^9 ($=d^{10-1}$). Сходность этих конфигураций заключается в наличии одного электрона или одной дырки сверх сферически симметричных конфигураций d^0 , d^5 , d^{10} , поэтому все эти четыре конфигурации имеют одинаковое орбитальное состояние D , которое в кубическом кристаллическом поле расщепляется на два уровня E_g и T_{2g} . Основное состояние каждой из этих четырех конфигураций отличается либо спиновой мультиплетностью – 2D для d^1 и d^9 , 5D для d^4 и d^6 , либо порядком уровней, образующихся из D -терма. При расщеплении в октаэдрическом поле 2E_g – верхний, $^2T_{2g}$ – нижний уровень для d^1 и d^6 , обратное расположение – для d^4 и d^9 .

Электронные конфигурации d^2 , d^3 , d^7 и d^8 также могут быть представлены как имеющие два электрона или две дырки сверх сферически симметричных конфигураций d^0 , d^5 , d^{10} . Для этих конфигураций основным является F -терм, обладающий семикратным орбитальным вырождением. Отличие основного состояния d^2 , d^3 , d^7 и d^8 конфигураций заключается в спиновой мультиплетности: 3F для d^2 и d^8 , 4F для d^3 и d^7 . Они также отличаются порядком уровней, образующихся в октаэдрическом поле: $^3A_{2g}$ (верхний), $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}$ (нижний) для d^2 и d^7 , обратное расположение – для d^3 и d^8 .

Нередко ионы различных поливалентных элементов обладают одинаковой электронной конфигурацией (рис. 11.9), например, Fe^{3+} и Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{3+} . Расщепление термов основных состояний этих пар ионов будет формально полностью одинаковым. Отличие заключается в силе взаимодействия ионов с лигандами, т.е. в силе воздействия кристаллического поля на состояние электронов внешних оболочек.

Можно заметить также, что расположение уровней Fe^{2+} ($3d^6$, 5D) в октаэдрическом поле (5E_g , $^5T_{2g}$) такое же, как для Mn^{3+} ($3d^4$, 5D) в тетраэдрическом (5E , 5T_2), и такое же, как для Ti^{3+} ($3d^1$, 2D) в октаэдрическом (2E_g , $^2T_{2g}$) (с другой мультиплетностью) и для Cu^{2+} ($3d^9$, 2D) в тетраэдрическом (2E , 2T_2).

Число переходов между уровнями одного терма, расщепленного в кубическом кристаллическом поле (а это уровни одинаковой мультиплетности, так как они

происходят из одного терма, поэтому они разрешены по спину и обладают большой интенсивностью), определяет число соответствующих полос в спектре поглощения:

- Ионы в D -состоянии дают одну полосу поглощения: $T_{2g} \rightarrow E_g (d^1, d^6)$ или $E_g \rightarrow T_{2g} (d^4, d^9)$ в октаэдре, $E \rightarrow T_2 (d^6)$ или $T_2 \rightarrow E (d^9)$ в тетраэдре и $E_g \rightarrow T_{2g} (d^6)$ или $T_{2g} \rightarrow E_g (d^9)$ в кубе.
- Для электронных конфигураций d^2 и d^8 характерны две полосы поглощения: $T_{1g} \rightarrow T_{2g}$, $T_{1g} \rightarrow A_{2g} (d^2)$ и $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$, $T_{2g} \rightarrow T_{1g} (d^8)$ в октаэдрическом поле.
- Три полосы поглощения могут наблюдаться для ионов с конфигурацией d^3 и d^7 : $A_{2g} \rightarrow T_{2g}$, $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$, $T_{2g} \rightarrow T_{1g} (d^3)$ и $T_{1g} \rightarrow T_{2g}$, $T_{1g} \rightarrow A_{2g}$, $T_{2g} \rightarrow A_{2g} (d^7)$ в октаэдрическом поле. В видимой области ионы в F - состоянии чаще всего дают две полосы поглощения.
- Ионы в S -состоянии не дают «разрешенных» полос поглощения.

При понижении симметрии число полос в спектрах поглощения может возрасти из-за снятия вырождения и расщепления уровней.

11.5. Параметры кристаллического поля

При описании электронного строения свободных атомов или ионов используются параметры Рака A , B и C . Параметр A соответствует одинаковому смещению всех термов атома, поэтому при рассмотрении оптических переходов, обусловленных электронами только внешней оболочки, его можно не учитывать. Параметры B и C характеризуют межэлектронное и спин-орбитальное взаимодействия. Величины параметров B и C изменяются в результате воздействия кристаллического поля на электронные оболочки атомов и ионов. Величина $\Delta = 10Dq$ характеризует силу кристаллического поля.

Параметр Δ определяется наиболее просто лишь для d^1 , d^4 , d^6 и d^9 конфигураций, для которых образуются только два уровня (рис. 11.9). Энергия перехода между этими уровнями характеризует силу кристаллического поля. Для конфигураций d^2 , d^3 , d^7 , d^8 в кристаллическом поле образуется три уровня с одинаковой спиновой мультиплетностью (рис. 11.9), т.к. они получаются из одного терма свободного иона. Энергия перехода между этими уровнями описывается параметрами B и Δ .

Для конфигураций d^0 , d^5 и d^{10} есть только один основной уровень A_{1g} , который получается из терма S . Возбужденные уровни получаются из других термов свободного иона, спиновая мультиплетность которых не совпадает с мультиплетностью A_{1g} . В этом случае энергия перехода между основным и возбужденным уровнями зависит от параметров B , C и Δ . Для свободных атомов (ионов) $C/B \approx 4$. В кристалле C/B уменьшается до 0.7-0.8, иногда до 0.3 по сравнению со свободным ионом.

Можно отметить некоторые общие закономерности изменения параметров B и C . Параметры B и C уменьшаются при уменьшении межэлектронного взаимодействия. Увеличение доли ковалентной связи приводит к уменьшению электронной плотности на d -орбиталях и, соответственно, к уменьшению B и C . Такое же снижение параметров B и C будет наблюдаться при увеличении размеров d -орбитали. Например, в двухвалентном катионе Me^{2+} размер d -орбитали будет несколько больше, чем в

трехвалентном Me^{3+} . В результате за счет снижения межэлектронного взаимодействия параметры B и C уменьшаются. Это мера отступления от модели точечных зарядов.

Сила кристаллического поля зависит от размера ионов и расстояния между ними: $Dq \sim Qr^4 / R^5$, где Q – эффективный заряд лигандов, r – средний радиус $3d$ -орбитали катиона, R – расстояние между катионом и лигандами.

Существует способ определения Dq , B , C из оптических спектров поглощения. Приписав полосы поглощения определенным переходам между уровнями, образующимися при расщеплении термина основного состояния в октаэдрическом кристаллическом поле, можно определить параметры Dq , B , C с помощью простых соотношений.

Для конфигураций d^1 , d^4 , d^6 , d^9 (основное состояние 2D , 5D) определяется только $\Delta = 10Dq$ из разрешенного перехода:

$$d^1({}^2D): {}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g = \Delta,$$

$$d^4({}^5D): {}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g} = \Delta,$$

$$d^6({}^5D): {}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g = \Delta,$$

$$d^9({}^2D): {}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g} = \Delta.$$

Для определения других параметров необходимо учесть переходы на более высокие уровни, получающиеся из других термов свободного иона.

Для конфигураций d^2 , d^3 , d^7 , d^8 (основные состояния 3F , 4F) параметры $\Delta = 10Dq$ и B можно рассчитать из энергии переходов:

$$d^2({}^3F): {}^3T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g} = -7.5B + 0.5\Delta + (b^+),$$

$${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} = -7.5B + 1.5\Delta + (b^+),$$

$${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P) = 2(b^+),$$

$${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3A_{2g} = \Delta;$$

$$d^7({}^4F): {}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} = -7.5B + 0.5\Delta - (b^+),$$

$${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} = -7.5B + 1.5\Delta - (b^+),$$

$${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P) = 2(b^+),$$

$${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g} = \Delta;$$

$$d^3({}^4F): {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} = \Delta,$$

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} = 7.5B + 1.5\Delta - (b^-),$$

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P) = 7.5B + 1.5\Delta + (b^-),$$

$${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P) = 2(b^-);$$

$$d^8({}^3F): {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} = \Delta,$$

$${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} = 7.5B + 1.5\Delta - (b^-),$$

$${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P) = 7.5B + 1.5\Delta + (b^-),$$

$${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P) = 2(b^-);$$

где $(b^+) = 1/2[(9B + \Delta)^2 + 144B^2]^{1/2}$, $(b^-) = 1/2[(9B - \Delta)^2 + 144B^2]^{1/2}$

Для конфигурации d^5 (основное состояние 6S) терм 6S преобразуется в единственный уровень ${}^6A_{1g}$ (т.е. не расщепляется в кристаллическом поле). Величины

$\Delta = 10Dq$, B и C определяются переходами между основным уровнем ${}^6A_{1g}$ и возбужденными уровнями, образуемыми из других термов:

$$d^5({}^6S): {}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G) = -\Delta + 10B + 6C - 26B^2/\Delta,$$

$${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G) = -\Delta + 18B + 6C - 26B^2/\Delta.$$

Эти переходы происходят между уровнями с разной спиновой мультиплетностью. Вероятность таких переходов существенно ниже вероятности переходов между уровнями с одинаковой спиновой мультиплетностью.

Полную картину поведения уровней всех термов d^n -конфигураций дают диаграммы, составленные И.Танабе и С.Сугано. Пример диаграммы Танабе-Сугано представлен на рис. 11.10. Для одного определенного значения B и отношения C/B ,

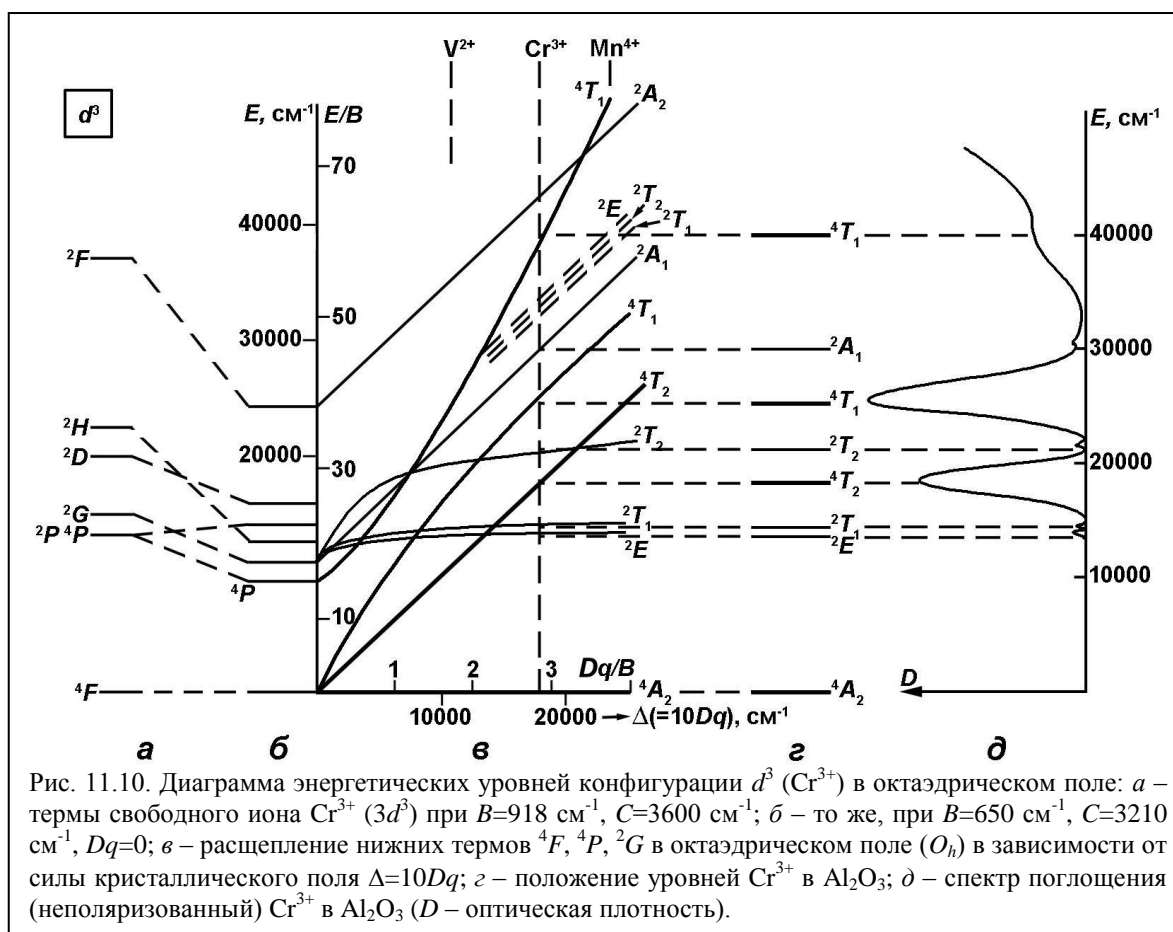


Рис. 11.10. Диаграмма энергетических уровней конфигурации d^3 (Cr^{3+}) в октаэдрическом поле: а – термы свободного иона Cr^{3+} ($3d^3$) при $B=918 \text{ cm}^{-1}$, $C=3600 \text{ cm}^{-1}$; б – то же, при $B=650 \text{ cm}^{-1}$, $C=3210 \text{ cm}^{-1}$, $Dq=0$; в – расщепление нижних термов 4F , 4P , 2G в октаэдрическом поле (O_h) в зависимости от силы кристаллического поля $\Delta=10Dq$; г – положение уровней Cr^{3+} в Al_2O_3 ; д – спектр поглощения (неполяризованный) Cr^{3+} в Al_2O_3 (D – оптическая плотность).

принятых при построении, показано изменение энергии уровней в зависимости от силы кристаллического поля $10Dq$.

11.6. Вероятность переходов между уровнями, правила отбора

Интенсивность поглощения или излучения света веществом зависит от вероятности переходов между соответствующими уровнями. Условием поглощения является равенство энергии кванта света и разности энергий возбужденного и основного состояний:

$$h\nu = E_{\text{возб.}} - E_{\text{осн.}}$$

Возврат иона в основное состояние может сопровождаться как отдачей энергии в виде кванта излучения, так и увеличением тепловой энергии кристалла. Вероятность перехода атома из одного состояния в другое определяется величиной интеграла произведения волновых функций основного и возбужденного состояний и момента перехода между ними:

$$I = \int \psi_1 \cdot M \cdot \psi_2 d\Omega$$

где ψ_1 – волновая функция основного состояния, ψ_2 – волновая функция возбужденного состояния, M – электрический дипольный момент перехода между этими состояниями (магнитный дипольный и электрический квадрупольный моменты имеют на несколько порядков меньшую интенсивность), $d\Omega$ – элементарный объем. При равенстве нулю произведения волновых функций этих состояний и момента перехода вероятность перехода равна нулю и в этом случае переход запрещен, при отличии произведения от нуля – переход разрешен. Равенство или неравенство нулю интеграла I зависит от симметрии волновых функций и локальной симметрии кристаллического поля. Для описания интенсивности разрешенных переходов используется понятие силы осциллятора f , которая вычисляется следующим образом:

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \psi_1 M \psi_2 d\Omega,$$

где m и e – масса и заряд электрона, c – скорость света, а сам интеграл – величина, определяемая особенностями основного и возбужденного состояний.

На практике сила осциллятора обычно измеряется из спектров поглощения:

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \varepsilon d\nu,$$

где интеграл $\int \varepsilon d\nu$, численно равный $\int \psi_1 M \psi_2 d\Omega$, представляет собой экспериментально определяемую величину поглощения, ε – молярный коэффициент поглощения, ν – частота. В этом случае сила осциллятора f пропорциональна площади под кривой зависимости коэффициента поглощения от частоты излучения.

Таким образом, интенсивность поглощения и излучения кристаллом электромагнитного излучения зависит от типа волновых функций основного и возбужденного состояний, от их симметрии, от симметрии кристаллического поля, которое определяет термы состояний иона, от взаимной ориентации поляризации излучения и оптических осей кристалла, поэтому при одинаковой концентрации иона интенсивность поглощения будет различной в зависимости даже от деталей локальной симметрии, в особенности от наличия или отсутствия центра симметрии. Например, для Cr^{3+} при понижении симметрии вместо ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ в периклазе (кубическая симметрия O_h), появляется переход ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$ в шпинели (локальная симметрия $\text{Cr}^{3+} D_{3d}$), переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4E$ в берилле (D_3), переход ${}^4A \rightarrow {}^4E$ в корунде (C_3). Более того, даже при одинаковой локальной симметрии особенности состояний иона в данном соединении также влияют на интенсивность поглощения.

Существуют правила отбора, качественно указывающие между какими парами электронных состояний (уровней энергии) возможны переходы. Строгий запрет на переходы между определенными состояниями выполняется для свободных атомов или ионов. В кристаллах за счет взаимодействия с окружающими ионами интеграл I становится отличным от нуля даже для запрещенных переходов, однако их вероятность на порядок или несколько порядков меньше по сравнению с соответствующими разрешенными переходами.

Правило отбора по четности (правило Лапорта). Четными называются d - и s -орбитали, в которых положительный и отрицательный заряды распределены centrosymmetricно, а нечетными – p - и f -орбитали с антиcentrosymmetricным распределением заряда.

«Запрещены по четности» (или «запрещены правилом Лапорта») переходы между состояниями одинаковой четности, так как при одинаковой четности интеграл момента перехода обращается в нуль. «Разрешены по четности» переходы между четными и нечетными состояниями. Следовательно, переходы s - s , p - p , d - d запрещены, но s - p , p - d , d - f – разрешены. Это отвечает правилу отбора по орбитальному квантовому числу l атомных спектров: разрешены переходы с $\Delta l = \pm 1$. Правило Лапорта – общее для атомных спектров и для спектров атомов в кристаллах. В атомных спектрах переходы s - s , p - p , d - d действительно полностью отсутствуют. В то же время в кристаллах d - d переходы проявляются – это и есть спектры кристаллического поля переходных элементов, наиболее обычные в видимой области и определяющие окраску многих минералов. То, что спектры кристаллического поля (d - d переходы) запрещены по четности, обуславливает их намного меньшую интенсивность по сравнению с разрешенными по четности переходами с переносом заряда (переходами между p -орбиталями лигандов и d -орбиталями переходных металлов). f - f переходы также запрещены по четности. Но в кристаллах благодаря воздействию кристаллического поля происходит снятие вырождения, и такие переходы наблюдаются. Они характерны для редкоземельных элементов.

Правило отбора по спину (по мультиплетности). Разрешены переходы между состояниями с одинаковым спином ($\Delta S = 0$) и, следовательно, одинаковой спиновой мультиплетностью. Это означает, что при переходе иона из основного в возбужденное состояние не должно происходить изменение направления спина электронов. Например, разрешены по спину кватер-кватерные переходы ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ иона Cr^{3+} между состояниями с одинаковой мультиплетностью 4 ($S = 3/2$), но запрещены по спину секстет-кватерные переходы ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ между состояниями с разной мультиплетностью: 6 и 4 ($S = 5/2$ и $S = 3/2$). Ослабление запрета по этому правилу отбора происходит за счет спин-орбитального взаимодействия. В результате эти переходы наблюдаются, но коэффициент поглощения невелик.

Правило отбора по числу электронов, участвующих в переходе: разрешены одноэлектронные переходы, т.е. возможно изменение состояния только одного электрона.

Правила отбора, связанные с преобразованием электронного состояния в кристалле по определенным типам симметрии (неприводимым представлениям). Они являются общими для переходов, запрещенных или разрешенных другими правилами отбора, но связаны с особенностями состояния иона в кристаллическом поле определенной точечной группы симметрии и обуславливают дихроизм спектров поглощения. Дихроизм проявляется в разной интенсивности поглощения при различной взаимной ориентировке поляризации излучения и кристалла. Дихроичны в полях некубической симметрии все полосы поглощения, как переноса заряда, так и кристаллического поля. Например, в полях тригональной сингонии переходы $A \rightarrow E$ разрешены в перпендикулярной относительно оси третьего порядка ориентировке, а переходы $A \rightarrow A$ – в параллельной.

11.7. Эффект Яна-Теллера

В высокосимметричном кубическом кристаллическом поле пять одинаковых d -орбиталей разделяются на две группы – координатные и межкоординатные. Однако по мере заполнения d -орбиталей электронами сила взаимодействия центрального катиона с отдельными лигандами будет изменяться. В результате этого высокосимметричный полиэдр может исказиться, произойдет понижение симметрии и, следовательно, снятие вырождения. Таким образом, вырожденные дублетные и триплетные состояния неустойчивы. Наиболее ярко этот эффект может проявиться в случае неполностью заполненных E -уровней. В качестве примера можно рассмотреть состояние иона Cu^{2+} в октаэдрическом поле. Шесть из девяти ($3d^9$) внешних d -электронов заполняют межкоординатные d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} -орбитали. Оставшиеся три электрона надо разместить на двух координатных d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях. Если два электрона разместить на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях, то на d_{z^2} -орбитали будет один электрон. Два электрона, находящиеся на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях, сильнее экранируют взаимодействие центрального катиона с лигандами, чем один электрон на d_{z^2} -орбиталях. В результате этого расстояние до лигандов вдоль оси z будет меньше, чем вдоль осей x и y . Это искажение приведет к снятию вырождения. В этом заключается физический смысл конфигурационной неустойчивости или эффекта Яна-Теллера. Более полное рассмотрение данного свойства показывает, что эффект Яна-Теллера связан с взаимодействием электронных и колебательных состояний.

Эффект Яна-Теллера не проявляется в невырожденных A -состояниях. Сильнее всего он проявляется в дважды вырожденных состояниях, слабее в трижды вырожденных состояниях, так как орбитали e_g направлены в сторону лигандов и на них сильнее сказывается неэквивалентность взаимодействия с лигандами, чем в случае t_{2g} -орбиталей, направленных между лигандами (рис. 11.1). В тетраэдре это различие еще меньше. Дублетные состояния испытывают в результате эффекта Яна-Теллера тетрагональное искажение, триплетные состояния – тетрагональное и тригональное.

Существуют статический и динамический эффекты Яна-Теллера. Статический эффект заключается в конфигурационной неустойчивости основного состояния, вследствие чего оно расщепляется. В результате данный комплекс должен иметь искаженный координационный октаэдр или тетраэдр. Например, в группе железа в октаэдрической координации основным состоянием E , наиболее подверженным статическому эффекту Яна-Теллера, обладают ионы Cu^{2+} ($3d^9$, 2E) и Mn^{3+} ($3d^4$, 5E), которые действительно всегда наблюдаются в некубических координациях. Прямым экспериментальным подтверждением статического эффекта Яна-Теллера было бы наблюдение некубического спектра (оптического, ЭПР, мессбауэровского) примесного иона в положении в кристалле с кубической локальной симметрией.

Динамический эффект Яна-Теллера проявляется в конфигурационной неустойчивости возбужденного состояния. Расщепление возбужденного состояния приводит к тому, что в спектре поглощения вместо одной полосы поглощения (переход с основного уровня на один возбужденный уровень) появляются две полосы поглощения (или одна очень широкая полоса), соответствующие переходам на два расщепленных возбужденных уровня. Возбужденным состоянием E в октаэдрической координации обладают ионы Ti^{3+} ($3d^1$, $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$) и Fe^{2+} ($3d^6$, $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$). Если эти ионы находятся в положениях с некубической симметрией, то расщепление возбужденного уровня E можно приписать понижению симметрии или совместному

действию понижения симметрии и эффекта Яна-Теллера. Однако появление расщепленной полосы поглощения в спектре кубических кристаллов однозначно связывается с эффектом внутренней асимметрии. Например, в оптическом спектре поглощения иона Fe^{2+} в октаэдре в MgO (со структурой NaCl) вместо полосы со средней частотой 10300 см^{-1} (${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$) появляются две полосы, расщепленные на 1800 см^{-1} .

11.8. Низко- и высокоспиновые конфигурации

При заполнении орбиталей ионов электронами необходимо учитывать две конкурирующие тенденции, обусловленные силами межэлектронного взаимодействия и взаимодействия с кристаллическим полем. За счет межэлектронного отталкивания (H_{ee}) электроны стремятся занять разные орбитали. При этом спины электронов не спарены и спин S иона будет максимален. Такое состояние называется высокоспиновым. В то же время, чем сильнее кристаллическое поле, тем больше величина расщепления. Если энергия расщепления превысит энергию межэлектронного взаимодействия, то электроны будут занимать нижние уровни до тех пор, пока каждый уровень не захватит два электрона. Так как спины электронов на одной орбитали противоположно направлены, то полный спин иона будет минимальным, а состояние будет называться низкоспиновым. Низкоспиновое состояние возможно только в сильных полях, в которых $H_{кр} \gg H_{ee}$ и в конфигурациях $d^3 - d^7$. В конфигурациях d^1 и d^9 есть только один электрон (или недостаток одного электрона), спин иона равен $\frac{1}{2}$.

В конфигурациях d^2 и d^8 два электрона (или два вакантных места) всегда могут расположиться на двух эквивалентных орбиталях, при этом спин иона будет равен 1. При большем числе электронов возможны два состояния. Например, у Fe^{3+} пять d -электронов должны распределиться по пяти d -орбиталям. В случае среднего кристаллического поля, для которого разность энергии координатных и межкоординатных орбиталей не слишком велика, электроны распределятся по одному на каждую орбиталь. Полный спин иона при этом максимален и равен $S = \frac{5}{2}$ – высокоспиновое состояние. В случае сильного кристаллического поля расщепление велико и все электроны будут расположены на трёх межкоординатных орбиталях. Четыре электрона будут находиться в состоянии со спаренными спинами и только один в неспаренном состоянии. Полный спин иона будет равен $S = \frac{1}{2}$ – низкоспиновое состояние.

Очевидно, что вхождение иона в структуру кристалла в высокоспиновом или низкоспиновом состоянии существенно влияет, в первую очередь, на магнитные свойства данного вещества. Наряду с этим могут происходить более тонкие явления, например, изменение упругих свойств кристаллов, знание которых важно при решении некоторых геологических задач. Например, проблема определения состояния вещества в глубинных геосферах является очень сложной. Фактически только геофизические данные позволяют оценить строение Земли. Для интерпретации геофизических данных нужны величины скоростей распространения акустических волн в среде, а они базируются на знаниях упругих свойств веществ при высоких температурах и давлениях. Известно, что скорость акустических волн возрастает с ростом давления,

однако при давлениях около 50 ГПа (от 40 до 60 ГПа) происходит отклонение от этой зависимости и скорость волн снижается.

Объяснение этого эффекта было предложено в работе J.C.Crowhurst и др.* На основании экспериментальных данных и расчетов состояния вещества предполагается, что нижняя мантия состоит из ферропериклаза и перовскита. Двухвалентное железо в структуре ферропериклаза в нормальных условиях находится в высокоспиновом состоянии ($S = 3$). При этом шесть электронов распределены по всем пяти d -орбиталям. По мере возрастания температуры и давления, сжатия структуры минерала и увеличения расщепления между уровнями кристаллического поля возрастет вероятность перехода железа в низкоспиновое состояние ($S = 0$), в котором шесть электронов распределены по трем межкоординатным орбиталям. Этот переход не резкий, а достаточно плавный. Доля ионов в низкоспиновом состоянии n определяется изменением энтальпии при переходе в низкоспиновое состояние $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

$$n = \frac{1}{1 + m(2S + 1)e^{\frac{\Delta H}{kT}}}$$

где ΔE – изменение внутренней энергии, P – давление, ΔV – изменение объема, m – орбитальное вырождение, S – спиновый момент высокоспинового состояния.

В высокоспиновом состоянии два электрона находятся на координатных орбиталях и напрямую взаимодействуют с ионами кислорода, что приводит к расширению кристаллической решетки и к некубической локальной симметрии. Переход в низкоспиновое состояние сопровождается освобождением координатных орбиталей, сжатием кристаллической решетки и повышением локальной симметрии. Эти изменения приводят к снижению модулей упругости и сдвига. В результате зависимость объемных модулей и плотности от давления была описана в диапазоне до 40 ГПа с учетом высокоспинового состояния железа, выше 60 ГПа с учетом низкоспинового состояния железа, а диапазон 40-60 ГПа как область перехода из высокоспинового в низкоспиновое состояния.

** J.C.Crowhurst, J.M.Brown, A.F.Goncharov, S.D.Jacobsen. Elasticity of (Mg,Fe)O through the spin transition of iron in the lower mantle. Science. 2008, 319, 451-453.