

PACS: 63.20.Kr, 64.70.-p, 64.90.+b, 71.70.-d, 71.70.Ch, 71.90.+q, 75.60.-d

В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА d -СОСТОЯНИЯ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРОНА КООРДИНИРОВАННОГО ИОНА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2003 года

Рассмотрено расщепление уровней энергии одного d -электрона в кристаллическом поле октаэдрического комплекса, подверженного локальной (внутренней) и внешней деформациям. Октаэдрический комплекс является составной частью сложной молекулярной системы, окружающей его и трактуемой как упругий континуум. Деформация октаэдра описывается компонентами тензоров бесконечно малых деформаций, обусловленных внутренними причинами (ϵ_{ik}) и упругими свойствами окружающей среды (β_{ik}). Выяснено, что конкурентное влияние внутренней и внешней бесконечно малых деформаций может являться корректирующим фактором в поведении расщепления уровней энергии.

1. Введение

Для описания спиновых состояний и их переходов высокий спин–низкий спин (HS–LS), индуцированных температурой и внешним давлением, в координационных молекулярных соединениях, содержащих ионы металлов группы железа, применяются различные феноменологические модели (в частности, использующие приближение молекулярного поля и термодинамические принципы) с привлечением представлений теории кристаллического поля [1–8]. Принято условно выделять комплексы (ион металла в ближайшем октаэдрическом окружении лигандов), которые взаимодействуют с окружающей их молекулярной средой, рассматриваемой как упругий континуум, а деформацию условно подразделять на локальную («внутримолекулярную») и внешнюю («межмолекулярную»). При этом качественно описывается температурно-индуцированный переход HS–LS. Однако при воздействии давления часто наблюдается немонотонное изменение температуры перехода и гистерезиса [6,7].

В предлагаемой работе на примере простой модели рассматривается влияние пошаговой деформации комплекса, обусловленной «внутренними» и

«внешними» причинами, на величину расщепления уровней одного $3d$ -электрона центрального иона, помещенного в кристаллическое поле октаэдрической геометрии. Тем самым предпринята попытка более наглядно представить и обосновать одно из основных положений модели [4] о конкуренции искомым деформаций и, по возможности, объяснить связь повышения вероятности высокоспиновых состояний с увеличением объема молекулярных соединений, содержащих элементы переходных металлов группы железа.

2. Модель

Рассматривается один внешний d -электрон октаэдрически координированного иона с электронной конфигурацией $[A]d^1$ (где $[A]$ – обозначение замкнутой оболочки). Имеется основной терм ${}^{2S+1}D = {}^2D$, пятикратно вырожденный орбитально и двукратно – по спину. Поле окружения, расщепляющее этот терм, характеризуется потенциалом

$$V = \sum_{i=1}^6 \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}. \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{R}_i = \sum_{\alpha=1}^3 X_{(i)\alpha} \mathbf{e}_\alpha$ – радиус-вектор i -го узла октаэдра (\mathbf{e}_α – орты ортогональной системы координат), где размещается один из шести лигандов с зарядом q_i ; \mathbf{r} – радиус-вектор d -электрона.

Бесконечно малая последовательная деформация приводит к изменению узловых радиус-векторов \mathbf{R}_i и, как следствие, к преобразованию геометрии октаэдра. Предположим, что вначале радиус-вектор \mathbf{R}_i трансформируется в $\mathbf{R}'_i = \mathbf{R}_i + \Delta\mathbf{R}'_i$, а затем – в $\mathbf{R}''_i = \mathbf{R}'_i + \Delta\mathbf{R}''_i$. При этом координаты преобразуются по закону

$$X'_{(i)\alpha} = X_{(i)\alpha} + \sum_{\alpha'} \varepsilon_{\alpha\alpha'} X_{(i)\alpha'}; \quad X''_{(i)p} = X'_{(i)p} + \sum_q \beta_{pq} X'_{(i)q}. \quad (2)$$

В результате последовательной деформации имеем

$$X''_{(i)\alpha} = X_{(i)\alpha} + \sum_{\alpha'} (\varepsilon_{\alpha\alpha'} + \beta_{\alpha\alpha'}) X_{(i)\alpha'} + \sum_{\alpha''} \beta_{\alpha\alpha''} \varepsilon_{\alpha''\alpha'} X_{(i)\alpha'}. \quad (3)$$

Следуя [8], в приближении сильного поля запишем секулярное уравнение 5-го порядка, определяющее поправки к энергии основного состояния:

$$\|V_{mm'} - \varepsilon\delta_{mm'}\| = 0, \quad (m, m' = 2, 1, 0, -1, -2). \quad (4)$$

Здесь матричные элементы возмущения (1) для недеформированного октаэдра

$$V_{mm'}^{(0)} = \sum_{i=1}^6 eq_i \int \frac{\Psi_m^* \Psi_{m'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} d\tau \quad (5)$$

вычисляем на волновых функциях d -электрона. Результатом деформации является в первую очередь изменение потенциала возмущения (1), ядро которого переходит в $q_i/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^*|$. При этом изменением зарядовой плотности как самого иона, так и лигандов пренебрегаем. Предполагаем, что расщепление, вызванное спин-орбитальным взаимодействием, много меньше, чем расщепление, обусловленное деформацией в силу, например, «замороженности» орбитального движения d -электрона (т.е. спин-орбитальной связью пренебрегаем).

Разлагая потенциал (1) по смещениям $\Delta R_{(i)\alpha}$ (где $R_{(i)\alpha} \equiv X_{(i)\alpha}$ и $\Delta X_{(i)\alpha} = X_{(i)\alpha}'' - X_{(i)\alpha}$) и опираясь на методологию [8], матричный элемент $V_{mm'}$ можно свести к линейной комбинации

$$V_{mm'} = V_{mm'}^{(0)} + V_{mm'}^{(1)} + V_{mm'}^{(2)}, \quad (6)$$

где верхние цифровые индексы указывают на порядок потенциала в зависимости от бесконечно малой последовательной деформации.

Результаты расчета полного матричного элемента по методике [8] приведены в прил. 1. Как показано в прил. 2, в случае произвольной деформации решение секулярного уравнения (4) приводит к уровням энергии d -электрона, функционально зависящим от компонент тензоров деформаций $\varepsilon_{\alpha\alpha'}$ и $\beta_{\alpha\alpha'}$, определяющих параметры задачи:

$$\begin{aligned} E_1 = V_{00} &= E_0 + \frac{3}{5}\Delta + 2\tilde{D}_S + 3\tilde{D}_n + \frac{9}{8}\tilde{D}_\tau, \\ E_2 = V_{22} + V_{2-2} &= E_0 + \frac{3}{5}\Delta - 2\tilde{D}_S + \frac{1}{2}\tilde{D}_n + \frac{19}{8}\tilde{D}_\tau, \\ E_3 = V_{22} - V_{2-2} &= E_0 - \frac{2}{5}\Delta - 2\tilde{D}_S + \frac{1}{2}\tilde{D}_n - 2\tilde{D}_\tau, \\ E_{4,5} = V_{11} &= E_0 - \frac{2}{5}\Delta + \tilde{D}_S - 2\tilde{D}_n - \frac{3}{4}\tilde{D}_\tau. \end{aligned} \quad (7)$$

3. Анализ результатов

3.1. Опираясь на полученные выражения (7) и определения параметров задачи, которые следуют из прил. 1 и 2, рассмотрим вначале полносимметричную деформацию, когда $\varepsilon_{ik} = \varepsilon\delta_{ik}$, $\beta_{ik} = \beta\delta_{ik}$ (δ_{ik} – символ Кронекера), а сумма диагональных компонент тензоров пошаговой деформации $\varepsilon + \beta = \gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33}$.

В этом случае согласно прил. 2 параметры $\tilde{D}_S = \tilde{D}_n = \tilde{D}_\tau = 0$, а энергетические уровни суть величины

$$E_2 = E_1 = E_0 + \frac{3}{5}\Delta, \quad E_3 = E_{4,5} = E_0 - \frac{2}{5}\Delta, \quad (8)$$

где

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \Leftrightarrow E_0^{(0)} = eq6F_0,$$

$$E_0^{(1)} = eq6RF_0'\gamma,$$

$$E_0^{(2)} = eq6 \left[RF_0'\beta\varepsilon + \frac{R^2}{2} F_0''\gamma^2 \right].$$

Основной параметр теории кристаллического поля $\Delta = 10Dq$ есть величина, линейно и квадратично зависящая от компонент тензоров деформаций, определяющих именно полносимметричную деформацию a_{1g} . Очевидно, что

$$E_2 - E_3 = \Delta = \Delta^{(0)} + \Delta^{(1)} + \Delta^{(2)},$$

$$\Delta^{(0)} = eq\frac{5}{3}F_4,$$

$$\Delta^{(1)} = eq\frac{5}{3}RF_4'\gamma,$$

$$\Delta^{(2)} = eq\frac{5}{3}RF_4'\beta\varepsilon + \frac{5}{3}eq\frac{R^2}{2}F_4''\gamma^2$$

$$(e < 0, q < 0, F'(R) < 0, F''(R) > 0).$$

В случае отсутствия искомой деформации* мы приходим к выводам теории кристаллического поля для строгой (в нашем случае затравочной) геометрии октаэдра, когда $\Delta \equiv \Delta^{(0)}$ (см. [8]).

Влияние степени последовательной однородной деформации на основное расщепление термов d -электрона в октаэдрическом поле показано на рис. 1.

3.2. Рассмотрим аксиальное искажение октаэдра, когда затравочная деформация $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma$ (полносимметричная часть) и $\gamma_{33} \gtrless \gamma$ (рис. 2).

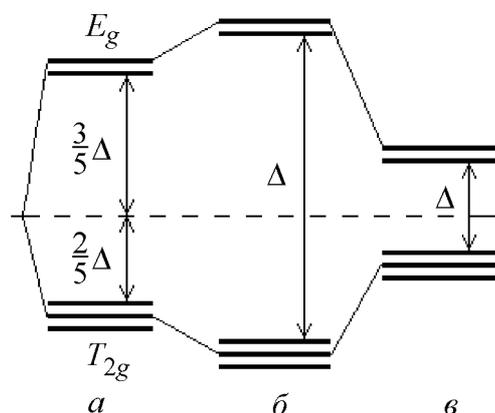


Рис. 1. Схематическое изображение расщепления d -орбиталей при полносимметричной деформации октаэдра: a – отсутствие деформации: $\varepsilon = \beta = 0 \Rightarrow \gamma = 0 \Rightarrow \Delta = \Delta^{(0)}$; b – деформация типа $\gamma < 0$, соответствующая сжатию ($\Delta^{(1)} > 0, \Delta^{(2)} \gtrless 0$); v – деформация типа $\gamma > 0$, соответствующая расширению ($\Delta^{(1)} < 0, \Delta^{(2)} \gtrless 0$)

* Это возможно при $\varepsilon = \beta = 0$, тогда $\gamma = 0$; но из $\gamma = 0$ не следует, что $\varepsilon = \beta = 0$, так как возможен вариант $\varepsilon = -\beta$.

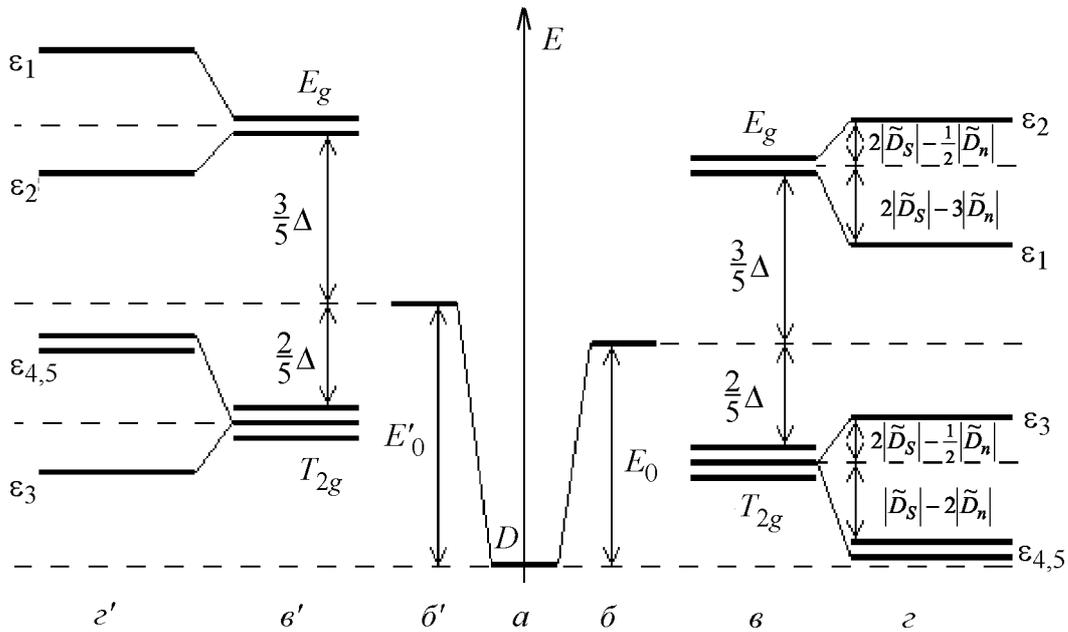


Рис. 2. Схематическое изображение расщепления и связи между параметрами расщепления d -уровней D -терма в бесконечно мало тетрагонально деформируемом октаэдре: a – ион в свободном состоянии; b , b' – в сферическом поле; e , e' – в поле октаэдра; z , z' – в поле тетрагонально искаженного октаэдра соответственно при удлинении вдоль оси z ($\gamma_{33} > \gamma$) и при укорачивании по оси z ($\gamma_{33} < \gamma$)

Для случая $\gamma_{33} = \bar{\gamma} > \gamma$ это деформация удлинения октаэдра вдоль оси z (на фоне $\gamma \neq 0$). При $\gamma = 0$ имеем чистое удлинение ($\bar{\gamma} > 0$) при фиксированных экваториальных лигандах. Тогда, полагая $\bar{\gamma} = \gamma + \delta\gamma$ и используя прил. 2, получаем

$$\begin{aligned}
 (A_{1g}; d_{z^2}) &\Rightarrow E_1 = E_0 + \frac{3}{5}\Delta - 2|\tilde{D}_S| - 3|\tilde{D}_n|, \\
 (B_{1g}; d_{x^2-y^2}) &\Rightarrow E_2 = E_0 + \frac{3}{5}\Delta + 2|\tilde{D}_S| - \frac{1}{2}|\tilde{D}_n|, \\
 (B_{2g}; d_{xy}) &\Rightarrow E_3 = E_0 - \frac{2}{5}\Delta + 2|\tilde{D}_S| - \frac{1}{2}|\tilde{D}_n|, \\
 (E_g; d_{xz}, d_{yz}) &\Rightarrow E_{4,5} = E_0 - \frac{2}{5}\Delta - 2|\tilde{D}_S| + 2|\tilde{D}_n|.
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

В скобках приведены обозначения уровней согласно теоретико-групповому анализу и соответствующий этому состоянию тип d -функции.

Для варианта $\gamma_{33} = \bar{\gamma} < \gamma$ это деформация сплющивания октаэдра вдоль оси z . Тогда

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E'_0 + \frac{3}{5}\Delta + 2|\tilde{D}'_S| + 3|\tilde{D}'_n|, \\
 E_2 &= E'_0 + \frac{3}{5}\Delta - 2|\tilde{D}'_S| + \frac{1}{2}|\tilde{D}'_n|, \\
 E_3 &= E'_0 - \frac{2}{5}\Delta - 2|\tilde{D}'_S| + \frac{1}{2}|\tilde{D}'_n|, \\
 E_{4,5} &= E'_0 - \frac{2}{5}\Delta + 2|\tilde{D}'_S| - 2|\tilde{D}'_n|.
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

В выражениях (11), (12) параметры задачи нетождественны, но отличие в величинах мало. Так, например, ориентируясь по первому порядку малости в отношении деформации, имеем $E_0 \lesssim E'_0$ (см. прил. 2).

3.3. Рассмотрим деформацию симметрии e_g , когда $\gamma_{33} = \gamma$ при условии связи $\delta\gamma_{11} + \delta\gamma_{22} = 0$. Полагая $\gamma_{11} = \gamma + \delta\gamma_{11}$, $\gamma_{22} = \gamma + \delta\gamma_{22}$, получаем $\tilde{D}_n = \tilde{D}_S^{(1)} = \tilde{D}_\tau^{(1)} = 0$. Значит, $\tilde{D}_S = \tilde{D}_S^{(2)}$ и $\tilde{D}_\tau = \tilde{D}_\tau^{(2)}$. При этом $\tilde{D}_S^{(2)} \gtrless 0$ и $\tilde{D}_\tau^{(2)} \gtrless 0$ в зависимости от соотношения членов, определяющих второй порядок по деформации. Очевидно, данное расщепление, генерируемое e_g -симметрией Q_2 -типа, менее выражено по отношению к расщеплению Q_3 -типа (см. п. 3.2).

4. Обсуждение

Представленная простая модель последовательных деформаций позволяет исследовать влияние искажений кристаллической структуры различной симметрии на снятие вырождения d -уровней электрона, помещенного изначально в кубическое поле. Рассмотрены деформации октаэдра a_{1g} - и e_g -симметрии. Предварительный анализ зависимости уровней энергии от параметров модели говорит о следующем. Полносимметричная деформация (однородное сжатие или расширение) приводит к зависимости основного параметра теории кристаллического поля Δ от деформации. От соотношения между компонентами тензора деформации ε_{ik} и β_{ik} происходит либо увеличение основного расщепления (при $\gamma < 0$, что соответствует сжатию), либо его уменьшение (при $\gamma > 0$, что характеризует расширение) (см. соответственно рис. 1, б, в). В отсутствие линейного слагаемого, соответствующего полносимметричной деформации ($\gamma = 0$), возможны эффекты второго порядка, обусловленные знаком произведения $\varepsilon\beta < 0$, когда наиболее велика вероятность увеличения Δ .

Рассмотрим некоторые варианты, описывающие зависимость Δ от деформации. Если $\varepsilon > 0$ и $\beta > 0$, то следствием положительности произведения $\varepsilon\beta$ будет тенденция к общему расширению системы, приводящему к сужению расщепления Δ . В результате включения внешнего давления рано или поздно параметр β станет отрицательным и $\varepsilon\beta < 0$. Поэтому при $\varepsilon > 0$ повышение внешнего давления создаст условия, когда $|\beta| > \varepsilon$, и при всех прочих

равных условиях (например, когда e и q – постоянные величины) будет $\gamma < 0$, что приведет к усилению кристаллического поля за счет уменьшения равновесных расстояний между компонентами молекулярного соединения (в том числе и R), что и вызовет рост Δ .

Если же изначально $\varepsilon < 0$ (локальное сжатие октаэдра), то при $\beta < 0$ приходим к положительному знаку произведения $\varepsilon\beta$. И хотя второй порядок по деформации в принципе может дать сужение Δ , но вследствие того, что $\gamma < 0$, мы приходим в общем итоге опять же к увеличению расщепления Δ . Таким образом, однородное внешнее сжатие ($\beta < 0$) всегда в конечном результате будет вызывать рост Δ .

Очевидно, повышение температуры ведет к увеличению параметров ε и β (т.е. имеет место термическое, или отрицательное давление), а внешнее давление (положительное) – к их уменьшению. Поэтому температурный фактор (включая и локальное отрицательное давление) создает условия, когда система стремится к $\gamma > 0$ при $\varepsilon > 0$, $\beta > 0$. В то же время внешнее давление создает условия, когда система стремится к $\gamma < 0$ при $\varepsilon \geq 0$ и $\beta < 0$. Скорее всего, в модели кристаллического поля однородное внешнее давление если и может привести к уменьшению интервала Δ (при этом предполагается, что $eq = \text{const} > 0$), то только в очень узкой области изменения температуры и давления.

По-видимому, однородное внешнее давление без определенных допущений, выходящих за рамки приближения кристаллического поля, приводит к росту величины расщепления Δ .

Понижение симметрии комплекса, связанное с искажением октаэдра, обусловленного прежде всего эффектом Яна–Теллера, на фоне полносимметричной деформации (когда $\gamma \neq 0$) приводит к последующему снятию вырождения, что описывается вышеуказанными схемами аксиальной и экваториальной деформаций (см. п. 3.2, 3.3).

Очевидно, основной эффект воздействия лигандов в приближении кристаллического поля – это расщепление термов. Величина расщепления, во-первых, напрямую связана с симметрией исходной геометрии комплекса и зависит от затравочного R , во-вторых, обусловлена такими величинами, как заряды иона и лигандов, и, в-третьих, зависит от пространственной позиции лигандов, если они имеют различные структуры (цис- и транссостояния [5,8]). Рамки представленной модели позволяют в принципе выяснить: воздействие на величину расщепления геометрии комплекса с изначально более низкой, чем O_h , симметрией и последствия его бесконечно малой деформации, а также влияние расплывания зарядовой плотности как иона, так и лигандов (со структурным отличием последних). Для этого прежде всего необходимо ввести зависимость параметров теории от индекса положения i , а затем дополнить теорию новыми параметрами – средними зарядами ($e \Rightarrow \bar{e}$, $q \Rightarrow \bar{q}_i$), оцениваемыми из каких-либо физических соображений и связанными между собой законом сохранения заряда для комплекса. Таким образом, в расширенных рамках рассмотренной выше модели величины R , e ,

q , трактуемые как R_i , \bar{e} , \bar{q}_i , будут в определенной мере характеризовать геометрию комплексов и неточечность взаимодействия, включая нетождественность структуры самих лигандов.

В более строгой теории в рамках приближения молекулярных орбиталей на базе линейных комбинаций атомных орбиталей вышеуказанные соображения получают более строгое обоснование [8].

Очевидно, перенормировку всех параметров описанной модели легко произвести путем замены $e q \Rightarrow \bar{e} \bar{q}$. Сами средние заряды должны зависеть не только от перекрытия электронных облаков иона и лигандов (или интегралов перекрывания), но и от деформации комплекса статического или динамического характера. В нашем случае они должны зависеть от компонент тензора γ_{ik} .

Например, рассматривая закон сохранения заряда для электрона в форме

$$\rho'(x', y', z') dV' = \rho(x, y, z) dV, \quad (13)$$

где изменения объемов при однородной деформации связаны известным соотношением $dV' = dV(1 + \gamma_{\alpha\alpha})$, из выражения (13) получаем связь

$$\rho'(x', y', z') = \rho(x, y, z)(1 + \gamma_{\alpha\alpha})^{-1}. \quad (14)$$

Выражение (14) говорит, что при расширении ($\gamma_{\alpha\alpha} > 0$) электрон займет больший объем, значит, электронная плотность в среднем уменьшится. При сжатии ($\gamma_{\alpha\alpha} < 0$) – все наоборот.

Таким образом, модернизировать теорию кристаллического поля можно и перенормировкой следующего типа: $e \Rightarrow \bar{e}$, $e \Rightarrow e(1 + \gamma_{\alpha\alpha})^{-1}$ или $e \Rightarrow \bar{e}(1 + \gamma_{\alpha\alpha})^{-1}$. Нетрудно усмотреть, что перенормировка, обусловленная выражением (14), приводит к увеличению влияния первого порядка по деформации на величину расщеплений.

Выводы

Рассмотренная модель последовательной деформации позволяет более адекватно физическим представлениям исследовать поведение составных элементов октаэдрических комплексов в сложных молекулярных соединениях. Несмотря на одноэлектронное приближение и использование понятий кристаллического поля, качественно многоканальная картина снятия вырождения и изменения величины расщеплений в целом более или менее очевидна. Найдена аналитическая зависимость уровней энергии и величины расщепления для d -электрона, помещенного в кристаллическое поле октаэдрического комплекса (подверженного впоследствии пошаговой деформации) от параметров, характеризующих искомую статическую деформацию (до квадратичных членов включительно).

В данной статье, с одной стороны, наглядно показана конкуренция силовых полей, обуславливающих пошаговую деформацию. С другой стороны, подтверждено, что полносимметричная часть деформации, которую непосредственно можно связать с изменением объема молекул-комплексов ($\Delta V \sim \gamma$), влияет на величину расщепления Δ так, что с ростом объема соединения расщепление должно уменьшаться, а с сокращением объема – наоборот. Картины расщепления для одно- и многоэлектронной задач качественно согласуются посредством правила дополнительности (конфигурации d^n и d^{10-n} ($n = 1-9$) имеют взаимно перевернутые схемы расщепления термов (см. [8])). Поэтому вышеуказанное положение о связи величины расщепления Δ с полносимметричной частью деформации γ , по-видимому, косвенно может служить объяснением экспериментального факта повышения вероятности высокоспиновых состояний с увеличением объема системы в соединениях, содержащих парамагнитные центры.

Усложнение модели при переходе к многоэлектронной задаче также вполне очевидно.

На величину расщепления, кроме непосредственно деформации, влияют многие другие факторы, обусловленные прежде всего ближним порядком по взаимодействию. По нашему мнению, сюда нужно отнести в первую очередь отмеченный выше фактор делокализации электронной плотности центрального иона металла в комплексе, что, безусловно, должно отражаться в многоэлектронной d^n -системе, тем более, если она подвержена внешнему давлению.

Как подчеркнуто в [3], дальний порядок скорее всего проявляет себя как вспомогательный, коррелирующий момент. Одним из основных корректирующих факторов, по-видимому, должна выступать виброфононная часть взаимодействия, роль которой прямо или косвенно подчеркивается во многих работах, в частности в [1-8].

При многоэлектронном подходе более остро встают вопросы о возможном использовании приближений слабого или сильного поля и вообще о правомерности приближения кристаллического поля [8]. В искомой постановке задачи появляется понятие энергии спаривания P , определяемой как разность энергий межэлектронного взаимодействия в низко- и высокоспиновых конфигурациях, деленная на число спаренных электронов [8]. При этом низко- и высокоспиновые состояния реализуются соответственно при $P < \Delta$ и $P > \Delta$ [5,8]. Понятно, что Δ и P зависят от силы кристаллического поля, расстояния до лигандов R_i , геометрии комплекса, средних зарядов и др. По-видимому, величина энергии спаривания P будет откликаться на расплывание электронной плотности структурных элементов комплекса несколько иначе, чем Δ . При термодинамическом подходе зависимость этих величин от объема, температуры, давления тоже не будет тождественной.

Наконец, подчеркнем, что экстраполируемые выводы, основанные на поведении одного d -электрона в бесконечно мало деформируемом кристалли-

ческом поле, могут в принципе претерпеть в рамках иных (или уточняющих данную модель) положений определенные коррективы. Использование других моделей и методов (например, приближение молекулярных орбиталей, включение в рассмотрение фононов и т.п.), расширяющих физические представления о реальных кристаллах, несомненно, должны опираться на фактор симметрии, являющийся доминирующим.

К вышеуказанному добавим, что, по нашему мнению, несмотря на используемое одноэлектронное приближение, не претендующее на безусловное обобщение, оно тем не менее (в силу приведенных выше разъяснений) позволяет, с одной стороны, наглядно представить тенденцию изменения d -орбитальных состояний под влиянием деформации и для нескольких электронов, а с другой – предусмотреть возможную зависимость величины расщепления от температуры (отрицательное давление, обусловленное ангармонизмом) и внешнего давления. При этом, очевидно, в приближении кристаллического поля надо учитывать, что для координированных ионов с d^n внешней орбитальной оболочкой при $n > 1$ в зависимости от условий возможны и изменения положений, определяющих критерии слабого, промежуточного и сильного кристаллического поля. Несомненно, более строгий подход, связанный с учетом делокализации электронной плотности всех структурных элементов молекулы-комплекса, может вскрыть неучтенные в используемом точечном приближении аспекты взаимодействий и тем самым более строго обосновать или опровергнуть основные положения, используемые в данной статье.

Приложение 1

Основное выражение для матричного элемента возмущения d -состояний электрона иона, централизованного в кристаллическом поле и подвергнутого бесконечно малой последовательной деформации

Рассмотрим потенциал, созданный лигандами, окружающими ион, в результате бесконечно малой последовательной деформации в общем виде

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}, \quad (\text{П.1.1})$$

где N – число лигандов; q_i – точечный заряд лиганда, находящегося в i -м пространственном положении (для упрощения задачи предполагается, что центральный ион – катион и $q_i = q = \text{const} < 0$).

Смещение узлов окружающих ион лигандов опишем как

$$R_{(i)\alpha}'' \equiv X_{(i)\alpha}'' = X_{(i)\alpha} + \Delta X_{(i)\alpha},$$

$$\Delta R_{(i)\alpha} = \Delta X_{(i)\alpha} = \sum_{\beta=1}^3 (\epsilon_{\alpha\beta} + \beta_{\alpha\beta}) X_{(i)\beta} + \sum_{\beta, \beta'} \beta_{\alpha\beta'} \epsilon_{\beta'\beta} X_{(i)\beta}. \quad (\text{П.1.2})$$

Здесь $X_{(i)\alpha} \equiv R_{(i)\alpha}$ – α -я компонента радиус-вектора \mathbf{R}_i для недеформированного положения i -го узла ($\alpha = x, y, z \equiv 1, 2, 3$); $\varepsilon_{\alpha\beta}, \beta_{\alpha\beta}$ – тензоры бесконечно малых деформаций.

Воспользуемся известным разложением функции $1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|$ по полиномам Лежандра:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} = \sum_{k=0}^{\infty} K_k(r, R_i) P_k(\cos \gamma_i), \quad (\text{П.1.3})$$

где

$$K_k(r, R_i) = \begin{cases} r^k / R_i^{k+1} & \text{при } r < R_i, \\ R_i^k / r^{k+1} & \text{при } r > R_i. \end{cases} \quad (\text{П.1.4})$$

Здесь $P_k(\cos \gamma_i)$ – соответствующий полином Лежандра.

Представим ядро потенциала после деформации в виде

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i''|} = \sum_{k=0}^{\infty} P_k(\cos \gamma_i) \left\{ K_k(r, R_i) + \frac{1}{1!} \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial R_{(i)\alpha}} [K_k(r, R_i)] \Delta R_{(i)\alpha} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \alpha'} \frac{\partial^2}{\partial R_{(i)\alpha} \partial R_{(i)\alpha'}} [K_k(r, R_i)] \Delta R_{(i)\alpha} \Delta R_{(i)\alpha'} \right\}, \quad (\text{П.1.5})$$

где

$$\frac{\partial}{\partial R_{(i)\alpha}} K_k(r, R_i) = \left(\frac{\partial K_k}{\partial R_i} \right) \frac{X_{(i)\alpha}}{R_i} = \left(\frac{\partial K_k}{\partial R_i} \right)_0 \tilde{X}_{(i)\alpha}. \quad (\text{П.1.6})$$

Таким образом, матричный элемент

$$V_{mm'} = \sum_{i=1}^N e q_i \int \Psi_m^*(r, \theta, \varphi) V \Psi_{m'}(r, \theta, \varphi) dt, \quad (\text{П.1.7})$$

вычисленный на волновых функциях d -состояний электрона

$$\Psi_m = \Psi_{nlm} = R_{n,l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

(где $R_{n,l}(r)$ – радиальная часть волновой функции, а $Y_{lm} \equiv Y_{lm}$ – сферическая часть), может быть представлен линейной комбинацией

$$V_{mm'} = V_{mm'}^{(0)} + V_{mm'}^{(1)} + V_{mm'}^{(2)}. \quad (\text{П.1.8})$$

Каждое слагаемое выражения (П.1.8) суть величина

$$V_{mm'}^{(0)} = \sum_{i=1}^N e q_i \sum_{k=0}^{\infty} F_k(R_i) G_k^{mm'}(\theta_i, \varphi_i), \quad (\text{П.1.9})$$

$$V_{mm'}^{(1)} = \sum_{i=1}^N e q_i \sum_{k=0}^{\infty} R_i F_k'(R_i) \gamma_0(\theta_i, \varphi_i) G_k^{mm'}(\theta_i, \varphi_i), \quad (\text{П.1.10})$$

$$V_{mm'}^{(2)} = \sum_{i=1}^N e q_i \sum_{k=0}^{\infty} G_k^{mm'}(\theta_i, \varphi_i) \left\{ R_i F_k'(R_i) \gamma_1(\theta_i, \varphi_i) + \frac{R_i^2}{2} F_k''(R_i) \gamma_2(\theta_i, \varphi_i) \right\}. \quad (\text{П.1.11})$$

Здесь

$$\gamma_0(\theta_i, \varphi_i) = \sum_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha\beta} \tilde{X}_{(i)\alpha} \tilde{X}_{(i)\beta}, \quad (\text{П.1.12})$$

$$\gamma_1(\theta_i, \varphi_i) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta\beta'} \left\{ \beta_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta\beta'} \tilde{X}_{\alpha} \tilde{X}_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha'} (\delta_{\alpha\alpha'} - \tilde{X}_{\alpha} \tilde{X}_{\alpha'}) \gamma_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha'\beta'} \tilde{X}_{\beta} \tilde{X}_{\beta'} \right\}, \quad (\text{П.1.13})$$

$$\gamma_2(\theta_i, \varphi_i) = \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{\beta\beta'} \gamma_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha'\beta'} \tilde{X}_{\alpha} \tilde{X}_{\alpha'} \tilde{X}_{\beta} \tilde{X}_{\beta'}, \quad (\text{П.1.14})$$

$$\gamma_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta} + \beta_{\alpha\beta}, \quad (\text{П.1.15})$$

где $\tilde{X}_{(i)\alpha} = X_{(i)\alpha}/R_i$ и

$$\tilde{X}_1 = \sin \theta_i \cos \varphi_i, \quad \tilde{X}_2 = \sin \theta_i \sin \varphi_i, \quad \tilde{X}_3 = \cos \theta_i. \quad (\text{П.1.16})$$

Сюда же входят: $F_k(R_i)$ – функция затравочного расстояния R_i , определяемая как

$$F_k(R_i) = R_i^{-(k+1)} \int_0^{R_i} r^k R_{n,l}^2(r) r^2 dr + R_i^k \int_{R_i}^{\infty} r^{-(k+1)} R_{n,l}^2(r) r^2 dr; \quad (\text{П.1.17})$$

F_k', F_k'' – первая и вторая производные функции (П.1.17) по модулю $|R_i|$; определяющая угловую зависимость функция

$$G_k^{mm'}(\theta_i, \varphi_i) = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) P_k(\cos \gamma_i) d\Omega. \quad (\text{П.1.18})$$

Для d -электрона $l = l_1 = l_2 = 2$ и (П.1.18) имеет вид

$$G_k^{mm'}(\theta_i, \varphi_i) = (-1)^{m'} \sqrt{4\pi} \sum_{L=0}^4 \frac{5}{(2L+1)^{3/2}} C_{00}^{22L} C_{-m'm}^{22L} Y_L^M(\theta_i, \varphi_i) \delta_{Lk}, \quad (\text{П.1.19})$$

где $M = m - m'$ и $L = 0, 2, 4$; $C_{m_1 m_2}^{l l L}$ – коэффициенты Клебша–Гордана, вычисленные согласно [9] (табл. П.1.1).

Таблица П.1.1

Коэффициенты Клебша–Гордана $C_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 L}$ соответственно для случаев $L = \{0, 2, 4\}$ при $l_1 = l_2 = 2$

| $m_2 \backslash m_1$ | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\sqrt{5}C_{m_1 m_2}^{220}$ | | | | | |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| -1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| -2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\sqrt{14}C_{m_1 m_2}^{222}$ | | | | | |
| 2 | 0 | 0 | 2 | $\sqrt{6}$ | 2 |
| 1 | 0 | $-\sqrt{6}$ | -1 | 1 | $\sqrt{6}$ |
| 0 | 2 | -1 | -2 | -1 | 2 |
| -1 | $\sqrt{6}$ | 1 | -1 | $-\sqrt{6}$ | 0 |
| -2 | 2 | $\sqrt{6}$ | 2 | 0 | 0 |
| $\sqrt{70}C_{m_1 m_2}^{224}$ | | | | | |
| 2 | $\sqrt{70}$ | $\sqrt{35}$ | $\sqrt{15}$ | $\sqrt{5}$ | 1 |
| 1 | $\sqrt{35}$ | $\sqrt{40}$ | $\sqrt{30}$ | 4 | $\sqrt{5}$ |
| 0 | $\sqrt{15}$ | $\sqrt{30}$ | 6 | $\sqrt{30}$ | $\sqrt{15}$ |
| -1 | $\sqrt{5}$ | 4 | $\sqrt{30}$ | $\sqrt{40}$ | $\sqrt{35}$ |
| -2 | 1 | $\sqrt{5}$ | $\sqrt{15}$ | $\sqrt{35}$ | $\sqrt{70}$ |

В результате преобразований можно получить общие выражения компонент линейной комбинации матричного элемента $V_{mm'}$ (см. П.1.9–П.1.11) в развернутом виде, легко интерпретируемых и удобных для расчетов:

$$V_{mm'}^{(0)} = \sum_{i=1}^N eq_i (-1)^{m'} \sqrt{4\pi} \left\{ 5C_{00}^{220} C_{-m'm}^{220} Y_0^M F_0(R_i) + \frac{\sqrt{5}}{5} C_{00}^{222} C_{-m'm}^{222} Y_2^M(\theta_i, \varphi_i) F_2(R_i) + \frac{5}{27} C_{00}^{224} C_{-m'm}^{224} Y_4^M(\theta_i, \varphi_i) F_4(R_i) \right\}, \quad (\text{П.1.20})$$

$$V_{mm'}^{(1)} = \sum_{i=1}^N eq_i \gamma_0(\theta_i, \varphi_i) (-1)^{m'} \sqrt{4\pi} \left\{ 5C_{00}^{220} C_{-m'm}^{220} Y_0^M R_i F_0'(R_i) + \frac{\sqrt{5}}{5} C_{00}^{222} C_{-m'm}^{222} Y_2^M(\theta_i, \varphi_i) R_i F_2'(R_i) + \frac{5}{27} C_{00}^{224} C_{-m'm}^{224} Y_4^M(\theta_i, \varphi_i) R_i F_4'(R_i) \right\}, \quad (\text{П.1.21})$$

$$\begin{aligned}
 V_{mm'}^{(2)} = \sum_{i=1}^N eq_i (-1)^{m'} \sqrt{4\pi} \left\{ 5 C_{00}^{220} C_{-m'm}^{220} Y_0^M \left[R_i F_0'(R_i) \gamma_1 + \frac{R_i^2}{2} F_0'' \gamma_2 \right] + \right. \\
 + \frac{\sqrt{5}}{5} C_{00}^{222} C_{-m'm}^{222} Y_2^M(\theta_i, \varphi_i) \left[R_i F_2'(R_i) \gamma_1 + \frac{R_i^2}{2} F_2'' \gamma_2 \right] + \\
 \left. + \frac{5}{27} C_{00}^{224} C_{-m'm}^{224} Y_4^M(\theta_i, \varphi_i) \left[R_i F_4'(R_i) \gamma_1 + \frac{R_i^2}{2} F_4'' \gamma_2 \right] \right\}. \quad (\text{П.1.22})
 \end{aligned}$$

Приведенные выражения (П.1.20)–(П.1.22) носят общий характер. Применим их для вычисления матричных элементов для октаэдрического комплекса, когда (см. рис. П.1.1) $N = 6$, $q_i = q = \text{const}$, $R_1 = R_2 = R = \text{const}$, $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$; $\theta_1 = 0$; $\theta_2 = \theta_3 = \theta_5 = \theta_6 = \frac{\pi}{2}$; $\theta_4 = \pi$; $\varphi_2 = 0$; $\varphi_3 = \frac{\pi}{2}$; $\varphi_5 = \pi$; $\varphi_6 = \frac{3}{2}\pi$.

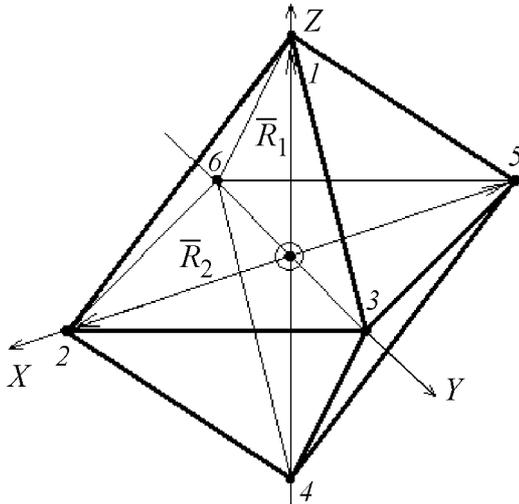


Рис. П.1.1. Геометрическая конфигурация недеформированного октаэдрического комплекса ($R_1 = R_2$). Цифрами обозначены положения лигандов, окружающих центрированный ион

Для исходной геометрии функции γ_0 , γ_1 , γ_2 , вычисленные согласно (П.1.12)–(П.1.14) и зависящие от компонент тензоров деформаций $\varepsilon_{\alpha\beta}$ и $\beta_{\alpha\beta}$, имеют следующий вид:

при $\theta_i = 0$; $\forall \varphi$:

$$\gamma_0(0, \varphi_i) = \gamma_0(\pi, \varphi_i) = \gamma_{33}, \quad (\text{П.1.23})$$

$$\gamma_1(0, \varphi_i) = \gamma_1(\pi, \varphi_i) = \beta_{33}\varepsilon_{33} + \beta_{13}\varepsilon_{13} + \beta_{23}\varepsilon_{23} + \frac{1}{2}(\gamma_{23}^2 + \gamma_{13}^2) = \frac{1}{2}\tilde{\gamma}_n^2, \quad (\text{П.1.24})$$

$$\gamma_2(0, \varphi_i) = \gamma_2(\pi, \varphi_i) = \gamma_{33}^2; \quad (\text{П.1.25})$$

при $\theta_i = \frac{\pi}{2}$; $\varphi = 0$:

$$\gamma_0\left(\frac{\pi}{2}; 0\right) = \gamma_0\left(\frac{\pi}{2}; \pi\right) = \gamma_{11}, \quad (\text{П.1.26})$$

$$\gamma_1\left(\frac{\pi}{2}; 0\right) = \gamma_1\left(\frac{\pi}{2}; \pi\right) = \beta_{11}\varepsilon_{11} + \beta_{12}\varepsilon_{12} + \beta_{13}\varepsilon_{13} + \frac{1}{2}(\gamma_{12}^2 + \gamma_{13}^2), \quad (\text{П.1.27})$$

$$\gamma_2\left(\frac{\pi}{2}; 0\right) = \gamma_2\left(\frac{\pi}{2}; \pi\right) = \gamma_{11}^2; \quad (\text{П.1.28})$$

при $\theta_i = \frac{\pi}{2}$; $\varphi = \frac{\pi}{2}$; $\frac{3}{2}\pi$:

$$\gamma_0\left(\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}\right) = \gamma_0\left(\frac{\pi}{2}; \frac{3}{2}\pi\right) = \gamma_{22}, \quad (\text{П.1.29})$$

$$\gamma_1\left(\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}\right) = \gamma_1\left(\frac{\pi}{2}; \frac{3}{2}\pi\right) = \beta_{22}\varepsilon_{22} + \beta_{12}\varepsilon_{12} + \beta_{23}\varepsilon_{23} + \frac{1}{2}(\gamma_{23}^2 + \gamma_{12}^2), \quad (\text{П.1.30})$$

$$\gamma_2\left(\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}\right) = \gamma_2\left(\frac{\pi}{2}; \frac{3}{2}\pi\right) = \gamma_{22}^2. \quad (\text{П.1.31})$$

Здесь обозначено

$$\tilde{\gamma}_n^2 = \gamma_{13}^2 + \gamma_{23}^2 + 2(\beta_{33}\varepsilon_{33} + \beta_{13}\varepsilon_{13} + \beta_{23}\varepsilon_{23}) = 2\gamma_1(0, \varphi_i). \quad (\text{П.1.32})$$

Наблюдается следующая связь

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_\tau^2 &= 2\gamma_{12}^2 + \gamma_{13}^2 + \gamma_{23}^2 + 2(\beta_{11}\varepsilon_{11} + \beta_{22}\varepsilon_{22} + \beta_{13}\varepsilon_{13} + \beta_{23}\varepsilon_{23} + 2\beta_{12}\varepsilon_{12}) = \\ &= 2\left[\gamma_1\left(\frac{\pi}{2}; 0\right) + \gamma_1\left(\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}\right)\right]. \end{aligned} \quad (\text{П.1.33})$$

Компоненты матричного элемента $V_{mm'}$ суть выражения

$$V_{00}^{(0)} = eq\{6F_0 + F_4\}, \quad (\text{П.1.34})$$

$$\begin{aligned} V_{00}^{(1)} &= eq\left\{2RF_0'(\gamma_{11} + \gamma_{22} + \gamma_{33}) + \frac{2}{7}RF_2'[2\gamma_{33} - (\gamma_{11} + \gamma_{22})] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{21}3RF_4'\left[2\gamma_{33} + \frac{3}{4}(\gamma_{11} + \gamma_{22})\right]\right\}, \end{aligned} \quad (\text{П.1.35})$$

$$\begin{aligned} V_{00}^{(2)} &= eq\left\{2RF_0'(\tilde{\gamma}_n^2 + \tilde{\gamma}_\tau^2) + R^2F_0''(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2 + \gamma_{33}^2) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{7} \cdot \frac{1}{2}\left[RF_2'(2\tilde{\gamma}_n^2 - \tilde{\gamma}_\tau^2) + R^2F_2''(2\gamma_{33}^2 - (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2))\right]\right\} + \end{aligned}$$

$$+ \frac{2}{21} 3 \left[R F_4' \left(\tilde{\gamma}_n^2 + \frac{3}{8} \tilde{\gamma}_\tau^2 \right) + R^2 F_4'' \left(\gamma_{33}^2 + \frac{3}{8} (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2) \right) \right] \}, \quad (\text{П.1.36})$$

$$V_{11}^{(0)} = eq \left\{ 6F_0 - \frac{2}{3} F_4 \right\}, \quad (\text{П.1.37})$$

$$V_{11}^{(1)} = eq \left\{ 2R F_0' (\gamma_{11} + \gamma_{22} + \gamma_{33}) + \frac{2}{7} \cdot \frac{1}{2} R F_2' [2\gamma_{33} - (\gamma_{11} + \gamma_{22})] - \right. \\ \left. - \frac{2}{21} R F_4' \left[4\gamma_{33} + \frac{3}{2} (\gamma_{11} + \gamma_{22}) \right] \right\}, \quad (\text{П.1.38})$$

$$V_{11}^{(2)} = eq \left\{ R F_0' (\tilde{\gamma}_n^2 + \tilde{\gamma}_\tau^2) + R^2 F_0'' (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2 + \gamma_{33}^2) + \right. \\ \left. + \frac{2}{7} \cdot \frac{1}{4} \left[R F_2' (2\tilde{\gamma}_n^2 - \tilde{\gamma}_\tau^2) + R^2 F_2'' (2\gamma_{33}^2 - (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2)) \right] - \right. \\ \left. - \frac{2}{21} \left[R F_4' \left(2\tilde{\gamma}_n^2 + \frac{3}{4} \tilde{\gamma}_\tau^2 \right) + R^2 F_4'' \left(2\gamma_{33}^2 + \frac{3}{4} (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2) \right) \right] \right\}, \quad (\text{П.1.39})$$

$$V_{22}^{(0)} = eq \left(6F_0 + \frac{1}{6} F_4 \right),$$

$$V_{22}^{(2)} = eq \left\{ R F_0' (\tilde{\gamma}_n^2 + \tilde{\gamma}_\tau^2) + R^2 F_0'' (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2 + \gamma_{33}^2) - \right. \\ \left. - \frac{2}{7} \left[\frac{R}{2} F_2' (2\tilde{\gamma}_n^2 - \tilde{\gamma}_\tau^2) + \frac{R^2}{2} F_2'' (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2 + \gamma_{33}^2) \right] + \right. \\ \left. + \frac{2}{21} \cdot \frac{1}{2} \left[R F_4' \left(\tilde{\gamma}_n^2 + \frac{3}{8} \tilde{\gamma}_\tau^2 \right) + R^2 F_4'' \left(\gamma_{33}^2 + \frac{3}{48} (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2) \right) \right] \right\}, \quad (\text{П.1.40})$$

$$V_{2-2}^{(0)} = eq \frac{5}{6} F_4, \quad (\text{П.1.41})$$

$$V_{2-2}^{(1)} = eq \frac{5}{12} R F_4' (\gamma_{11} + \gamma_{22}), \quad (\text{П.1.42})$$

$$V_{2-2}^{(2)} = eq \frac{5}{24} \left[R F_4' \tilde{\gamma}_\tau^2 + R^2 F_4'' (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2) \right], \quad (\text{П.1.43})$$

$$V_{20}^{(0)} = 0, \quad (\text{П.1.44})$$

$$V_{20}^{(1)} = eq(\gamma_{22} - \gamma_{11}) \left[\frac{2}{7} \sqrt{\frac{3}{2}} F_2' + \frac{5}{18} \sqrt{\frac{5}{2}} F_4' \right]. \quad (\text{П.1.45})$$

Другие матричные элементы равны нулю:

$$V_{21} = V_{2-1} = V_{10} = V_{1-1} = V_{1-2} = V_{0-1} = V_{0-2} = V_{-1-2} = 0.$$

Приложение 2

**Расчет расщепления состояний d -электрона
в поле бесконечно мало деформированного октаэдра ($R_1 = R_2$)**

Рассмотрим вековое уравнение (4) в развернутом виде

$$\begin{array}{c|ccccc} m \setminus m' & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ \hline 2 & V_{22} - E & 0 & V_{20} & 0 & V_{2-2} \\ 1 & 0 & V_{11} - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_{02} & 0 & V_{00} - E & 0 & V_{0-2} \\ -1 & 0 & 0 & 0 & V_{-1-1} - E & 0 \\ -2 & V_{-22} & 0 & V_{-20} & 0 & V_{-2-2} - E \end{array} = 0. \quad (\text{П.2.1})$$

Решая (П.2.1) с учетом связей $V_{20} = V_{02}$, $V_{-22} = V_{2-2}$, $V_{-1-1} = V_{11}$, $V_{-2-2} = V_{22}$, находим

$$\begin{cases} E_{1,2} = \frac{V_{00} + (V_{22} + V_{2-2}) \pm \sqrt{[V_{00} - (V_{22} + V_{2-2})]^2 + 8V_{20}^2}}{2}, \\ E_3 = V_{22} - V_{2-2}, \\ E_{4,5} = V_{11}. \end{cases} \quad (\text{П.2.2})$$

Пренебрегая матричным элементом V_{20} и выделяя соответствующий порядок малости по деформации, получаем

$$\begin{cases} E_1 = V_{00} = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_1^{(2)} = E_0 + 2D_S + 3D_n + \frac{9}{8}D_\tau, \\ E_2 = V_{22} + V_{2-2} = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} + E_2^{(2)} = E_0 - 2D_S + \frac{1}{2}D_n + \frac{19}{8}D_\tau, \\ E_3 = V_{22} - V_{2-2} = E_3^{(0)} + E_3^{(1)} + E_3^{(2)} = E_0 - 2D_S + \frac{1}{2}D_n - 2D_\tau, \\ E_{4,5} = V_{11} = E_{4,5}^{(0)} + E_{4,5}^{(1)} + E_{4,5}^{(2)} = E_0 + D_S - 2D_n - \frac{3}{4}D_\tau. \end{cases} \quad (\text{П.2.3})$$

В выражении (П.2.3) введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
 E_0 &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}, \\
 E_0^{(0)} &= eq6F_0, \\
 E_0^{(1)} &= eq2RF'_0(\gamma_{11} + \gamma_{22} + \gamma_{33}), \\
 E_0^{(2)} &= eq\{RF'_0(\tilde{\gamma}_n^2 + \tilde{\gamma}_\tau^2) + R^2F''_0(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2 + \gamma_{33}^2)\};
 \end{aligned}
 \tag{П.2.4}$$

$$\begin{aligned}
 D_S &= D_S^{(0)} + D_S^{(1)} + D_S^{(2)}, \\
 D_S^{(0)} &= 0, \\
 D_S^{(1)} &= \frac{2}{7}eq\frac{1}{2}RF'_2[2\gamma_{33} - (\gamma_{11} + \gamma_{22})], \\
 D_S^{(2)} &= \frac{2}{7}eq\frac{1}{2}\left\{RF'_2\left(\tilde{\gamma}_n^2 - \frac{1}{2}\tilde{\gamma}_\tau^2\right) + R^2F''_2\left[\gamma_{33}^2 - \frac{1}{2}(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2)\right]\right\};
 \end{aligned}
 \tag{П.2.5}$$

$$\begin{aligned}
 D_n &= D_n^{(0)} + D_n^{(1)} + D_n^{(2)}, \\
 D_n^{(0)} &= \frac{2}{21}eq2F_4, \\
 D_n^{(1)} &= \frac{2}{21}eqRF'_42\gamma_{33}, \\
 D_n^{(2)} &= \frac{2}{21}eq\left[RF'_4\tilde{\gamma}_n^2 + R^2F''_4\gamma_{33}^2\right];
 \end{aligned}
 \tag{П.2.6}$$

$$\begin{aligned}
 D_\tau &= D_\tau^{(0)} + D_\tau^{(1)} + D_\tau^{(2)}, \\
 D_\tau^{(0)} &= \frac{2}{21}eq4F_4, \\
 D_\tau^{(1)} &= \frac{2}{21}eqRF'_42(\gamma_{11} + \gamma_{22}), \\
 D_\tau^{(2)} &= \frac{2}{21}eq\left[RF'_4\tilde{\gamma}_\tau^2 + R^2F''_4(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2)\right].
 \end{aligned}
 \tag{П.2.7}$$

Рассмотрим полносимметричную деформацию и определим основной параметр расщепления в кубическом поле $\Delta = 10Dq$. Тогда

$$\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} = \gamma \Leftrightarrow \gamma_{ik} = \gamma\delta_{ik} \Leftrightarrow \varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = \varepsilon, \quad \beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33} = \beta;$$

$$\tilde{\gamma}_n^2 = 2\beta\varepsilon, \quad \tilde{\gamma}_\tau^2 = 4\beta\varepsilon \Leftrightarrow 2\tilde{\gamma}_n^2 = \tilde{\gamma}_\tau^2.$$

В этом случае $E_1 = E_2, E_3 = E_{4,5}$ и

$$\Delta = E_2 - E_3 = \Delta^{(0)} + \Delta^{(1)} + \Delta^{(2)}.
 \tag{П.2.8}$$

Здесь

$$\Delta^{(0)} = eq \frac{5}{3} F_4, \quad \Delta^{(1)} = eq \frac{5}{3} R F_4' \gamma, \quad \Delta^{(2)} = eq \frac{5}{3} \left[R F_4' \beta \varepsilon + \frac{R^2}{2} F_4'' \gamma^2 \right]. \quad (\text{П.2.9})$$

Очевидно, уровни энергии, определяющие состояние d -электрона при произвольной деформации октаэдрического комплекса, будут следующими:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 + \frac{3}{5} \Delta + 2\tilde{D}_S + 3\tilde{D}_n + \frac{9}{8} \tilde{D}_\tau, \\ E_2 &= E_0 + \frac{3}{5} \Delta - 2\tilde{D}_S + \frac{1}{2} \tilde{D}_n + \frac{19}{8} \tilde{D}_\tau, \\ E_3 &= E_0 - \frac{2}{5} \Delta - 2\tilde{D}_S + \frac{1}{2} \tilde{D}_n - 2\tilde{D}_\tau, \\ E_{4,5} &= E_0 - \frac{2}{5} \Delta + \tilde{D}_S - 2\tilde{D}_n - \frac{3}{4} \tilde{D}_\tau. \end{aligned} \quad (\text{П.2.10})$$

Здесь

$$\tilde{D}_S \equiv D_S, \quad (\text{П.2.11})$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}_n &= \tilde{D}_n^{(0)} + \tilde{D}_n^{(1)} + \tilde{D}_n^{(2)}, \\ \tilde{D}_n^{(0)} &= D_n^{(0)} - \frac{4}{35} \Delta^{(0)} = 0, \\ \tilde{D}_n^{(1)} &= D_n^{(1)} - \frac{4}{35} \Delta^{(1)} = \frac{2}{21} eq R F_4' 2(\gamma_{33} - \gamma), \\ \tilde{D}_n^{(2)} &= D_n^{(2)} - \frac{4}{35} \Delta^{(2)} = \frac{2}{21} eq \left\{ R F_4' (\tilde{\gamma}_n^2 - 2\beta\varepsilon) + R^2 F_4'' (\gamma_{33}^2 - \gamma^2) \right\}; \end{aligned} \quad (\text{П.2.12})$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}_\tau &= \tilde{D}_\tau^{(0)} + \tilde{D}_\tau^{(1)} + \tilde{D}_\tau^{(2)}, \\ \tilde{D}_\tau^{(0)} &= D_\tau^{(0)} - \frac{8}{35} \Delta^{(0)} = 0, \\ \tilde{D}_\tau^{(1)} &= D_\tau^{(1)} - \frac{8}{35} \Delta^{(1)} = \frac{4}{21} eq R F_4' [(\gamma_{11} + \gamma_{22}) - 2\gamma], \\ \tilde{D}_\tau^{(2)} &= D_\tau^{(2)} - \frac{8}{35} \Delta^{(2)} = \frac{2}{21} eq \left\{ F_4' (\tilde{\gamma}_\tau^2 - 4\beta\varepsilon) + R^2 F_4'' [(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2) - 2\gamma^2] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{П.2.13})$$

1. P. Gütlіch, A. Hauser, H. Spiering, *Europ. J. Chem.* **33**, 2024 (1994).
2. P. Gütlіch, Y. Garcia, H.A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **29**, 419 (2000).
3. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, *ФТВД* **11**, № 3, 16 (2001); *ФТВД* **11**, № 4 (спецвыпуск), 145 (2001).
4. T.J. Kambara, *J. Chem. Phys.* **70**, 4199 (1979); *J. Chem. Phys.* **74**, 4557 (1981); *J. Phys. Soc. Japan* **50**, 2257 (1981).

5. А.А. Левин, П.Н. Дьячков, Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул, Наука, Москва (1990).
6. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich, J. Phys. Chem. **B104**, 5045 (2000).
7. Г.Г. Левченко, V.G. Ksenofontov, A.B. Ступаков, А.Н. Ульянов, Н. Spiering, J.-F. Létard, Y. Garcia, P. Gülich, ФТВД **10**, № 4, 115 (2000).
8. И.Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).
9. Г.Я. Любарский, Теория групп и ее применение в физике, Физматгиз, Москва (1958).

V.V. Shelest, A.V. Khristov, G.G. Levchenko

EFFECT OF CONSECUTIVE DEFORMATION ON *d*-STATES OF OUTER ELECTRON OF COORDINATED ION IN OCTAHEDRAL COMPLEXES OF MOLECULAR COMPOUNDS

Splitting of energy levels of one *d*-electron in the crystalline field of octahedral complex subjected to local (internal) and external deformations has been considered. The octahedral complex is a component of complex molecular system surrounding it and treated as the elastic continuum. Deformation of the octahedron is described by components of tensors of infinitesimal deformations conditioned, respectively, by intrinsic reasons (ε_{ik}) and elastic properties of the environment (β_{ik}). It is shown that the competing influence of the internal and external infinitesimal deformations can be a correcting factor in the behaviour of energy-level splitting.

Fig. 1. Schematic showing the splitting of *d*-orbitals under full-symmetric deformation of octahedron: *a* – no deformation: $\varepsilon = \beta = 0 \Rightarrow \gamma = 0 \Rightarrow \Delta = \Delta^{(0)}$; *b* – deformation of the $\gamma < 0$ type corresponding to compression ($\Delta^{(1)} > 0, \Delta^{(2)} \geq 0$); *c* – deformation of the $\gamma > 0$ type corresponding to expansion ($\Delta^{(1)} < 0, \Delta^{(2)} \geq 0$)

Fig. 2. Schematic showing the splitting and relations between parameters of the *D*-term *d*-levels in infinitesimally low tetragonally deformed octahedron: *a* – ion in the free state; *b*, *b'* – ion in spherical field; *c*, *c'* – in the field of octahedron; *d*, *d'* – in the field of tetragonally distorted octahedron upon elongation along axis *z* ($\gamma_{33} > \gamma$) and shortening along axis *z* ($\gamma_{33} < \gamma$), respectively

Fig. II.1.1. Geometric configuration of undeformed octahedral complex ($R_1 = R_2$). Numerals show positions of ligands surrounding the centered ion