

Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля используется для описания спектров металлов, расположенных внутри кристаллической решетки, которая искажает сферическую симметрию атома. Аналогичным образом симметрия центрального атома искажается, если он находится в электрическом поле лигандов, то есть образует комплексное соединение.

В модели кристаллического поля предполагают, что электронные функции центрального атома или иона не перекрываются с волновыми функциями лигандов, т.е. лиганды или окружающие атом центры кристаллической решетки создают только некоторый постоянный потенциал V , обладающий определенной симметрией.

Применение в этих моделях теории групп сводится к отображению полной ортогональной группы $R_h(3)$ на соответствующую конечную точечную группу, которая определяется симметрией оператора V . Атомные орбитали являются базисными функциями неприводимых представлений полной ортогональной группы и имеют вид

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

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

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

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

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

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

В теории кристаллического поля обычно рассматриваются атомы переходных металлов с незаполненными d и f оболочками. Если свободный атом описывается гамильтонианом H_0 , то в присутствии лигандов, создающих электрическое поле, гамильтониан атома запишется как

$$H = H_0 + V,$$

Где V – потенциал, который в случае слабого поля рассматривается как возмущение оператора H_0 . Симметрия оператора H будет определяться группой симметрии возмущения V . В качестве примера рассмотрим атом с одним электроном в оболочке d: конфигурация d^1 . Будем считать, что H_0 есть одноэлектронный оператор собственному значению которого ϵ_0 соответствует пять атомных орбиталей типа d ($l=2$), образующих базис неприводимого представления $D_g^{(2)}$ полной ортогональной группы $R_h(3)$ (см. таблицу 1). Если возмущение V имеет более низкую симметрию чем H_0 , то группа с элементами которой коммутирует H будет являться подгруппой $R_h(3)$ и для этой группы неприводимое представление $D_g^{(2)}$ может оказаться приводимым.

Для примера рассмотрим случай, когда атом с одним d-электроном находится в поле октаэдрической симметрии (группа O_h). Такой случай реализуется для комплекса трехзарядного иона титана с молекулами воды - $Ti(H_2O)_6^{+3}$. Выпишем характеры представления $D_g^{(2)}$ с базисом из пяти сферических гармоник для операций симметрии группы O_h :

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = (C_4)^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1
$\chi(D_g^{(2)})$	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1

Для выяснения на какие неприводимые представления группы O_h распадается представление $D_g^{(2)}$ воспользуемся формулой

$$m_j = \frac{1}{N} \sum_g \chi_g^*(g) \chi(g).$$

Находим

$$m_{e_g} = \frac{1}{48} (5 \times 2 \times 1 + (-1) \times (-1) \times 8 + 1 \times 0 \times 6 + (-1) \times 0 \times 6 + 5 \times 2 \times 1 + (-1) \times (-1) \times 8 + 1 \times 2 \times 3 + 1 \times 0 \times 6) = 1$$

$$m_{T_{2g}} = \frac{1}{48} (15 + 0 + 6 + 6 - 3 + 15 + 6 + 0 - 3 + 6) = 1$$

Остальные m_g будут равны нулю.

Таким образом, представление $D_g^{(2)}$ при понижении симметрии до O_h являются прямой суммой представлений E_g и T_{2g} ,

$$\Gamma(D_g^{(3)}) = \Gamma(d) = E_g \otimes T_{2g}.$$

Так как собственные функции гамильтониана H должны быть базисными функциями двумерного представления E_g и трехмерного T_{2g} , то у H появятся двукратно и трехкратно вырожденные собственные значения $\varepsilon(E_g)$ и $\varepsilon(T_{2g})$. Используя первый порядок теории возмущений, можно получить, что

$$\begin{aligned}\varepsilon(E_g) &= \varepsilon_0 + \langle \varphi(E_g) | V | \varphi(E_g) \rangle \text{ и} \\ \varepsilon(T_{2g}) &= \varepsilon_0 + \langle \varphi(T_{2g}) | V | \varphi(T_{2g}) \rangle,\end{aligned}$$

Где $\varphi(E_g)$ и $\varphi(T_{2g})$ базисные функции соответствующих представлений. Базисные функции представлений получим, используя проекционные операторы

$$P_j = \frac{d}{N} \sum_g \chi_j(g) g.$$

Для представления T_{2g} базисные функции есть:

$$\varphi^0(T_{2g}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-1}), \quad \varphi^+ = Y_{21} \text{ и } \varphi^- = Y_{2-1},$$

а для E_g получим функции

$$\varphi^a(E_g) = Y_{20} \text{ и } \varphi^b(E_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-1}).$$

Часто удобно иметь дело с действительными базисными функциями, которые имеют для представления E_g вид:

$$\varphi_{x^2-y^2} = R(r) \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{4}}(x^2 - y^2) \text{ и } \varphi_{z^2} = R(r) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}}(3z^2 - r^2),$$

а для представления T_{2g} записываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\varphi_{xy} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2}) = NR(r)xy \\ \varphi_{xz} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1}) = NR(r)xz \\ \varphi_{yz} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{21} + Y_{2-1}) = NR(r)yz.\end{aligned}$$

Заметим, что электронные плотности для функций представления E_g ориентированы к вершинам октаэдра, т.е. по направлениям к лигандам, тогда как для представления T_{2g} такой ориентации не наблюдается. Так как лигандами обычно являются анионы или молекулы, у которых отрицательные концы диполей направлены к катиону, то интегралы $\langle \varphi(E_g) | V | \varphi(E_g) \rangle \geq 0$, а $\langle \varphi(T_{2g}) | V | \varphi(T_{2g}) \rangle \leq 0$, и таким образом уровень $\varepsilon(E_g)$ лежит выше уровня $\varepsilon(T_{2g})$. Суммарное расщепление уровней одного d-электрона под влиянием V принято обозначать символом $10Dq$, где $Dq > 0$. В этом случае

$$\langle \varphi(E_g) | V | \varphi(E_g) \rangle - \langle \varphi(T_{2g}) | V | \varphi(T_{2g}) \rangle = 10Dq.$$

Сумма энергий всех пяти орбиталей, $5E$ равна

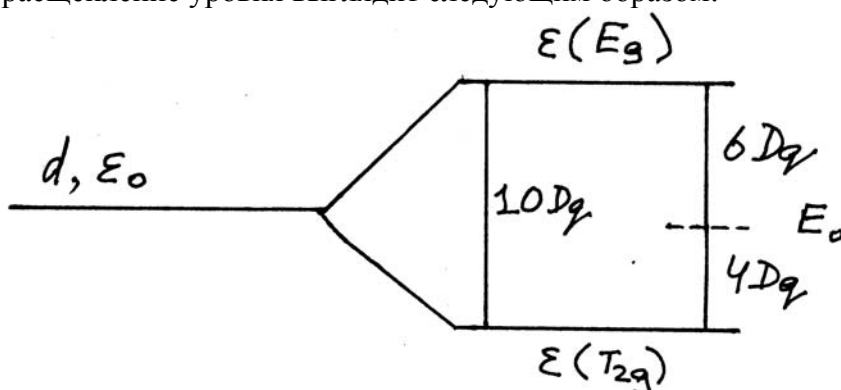
$$5E_0 = 5\varepsilon_0 + 2 \langle \varphi(E_g) | V | \varphi(E_g) \rangle + 3 \langle \varphi(T_{2g}) | V | \varphi(T_{2g}) \rangle.$$

Величину E_0 выбирают в качестве нового начала отсчета. В этом случае

$$\varepsilon(E_g) = E_0 + 6Dq,$$

$$\varepsilon(T_{2g}) = E_0 - 4Dq.$$

Графически расщепление уровня выглядит следующим образом:



Если имеется не один электрон на уровне d у атома в поле V и если электронную энергию E системы d^n считать суммой одноэлектронных энергий, то для электронной конфигурации $(e_g)^k (t_{2g})^l$, где $k + l = n$, будем иметь энергию $E = nE_0 + k6Dq - l4Dq$. В случае двух электронов на оболочке d ($n=2$), будем иметь следующие электронные конфигурации и соответствующие им энергии:

Электронная конфигурация	энергия
$e_g e_g$	$2E_0 + 12Dq$
$e_g t_{2g}$	$2E_0 + 2Dq$
$t_{2g} t_{2g}$	$2E_0 - 8Dq$

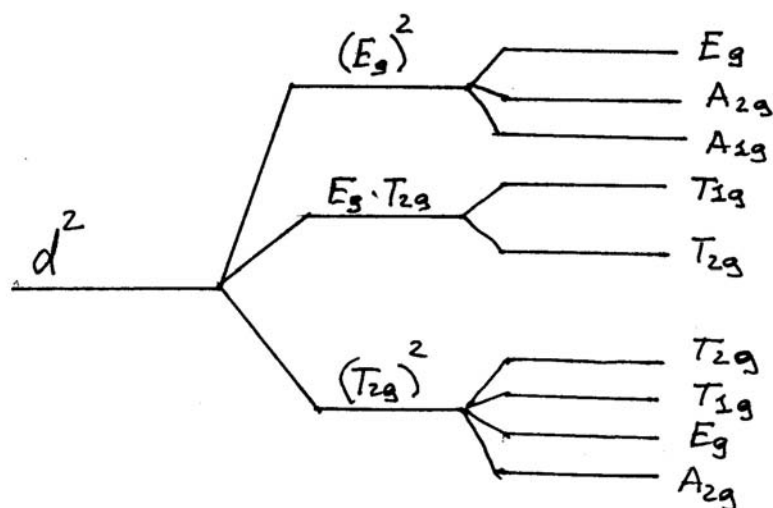
Волновые функции многоэлектронной системы в одноэлектронном приближении будут являться произведениями орбиталей и преобразовываться с помощью прямых произведений соответствующих неприводимых представлений. Например, для конфигурации $e_g e_g$ представление будет $\Gamma(E_g) \times \Gamma(E_g)$. В этом случае симметрия состояний будет определяться разложением прямых произведений по неприводимым:

$$E_g \times E_g = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g,$$

$$E_g \times T_{2g} = T_{1g} \oplus T_{2g},$$

$$T_{2g} \times T_{2g} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}.$$

При учете межмолекулярного взаимодействия происходит расщепление уровней различной симметрии, и систему уровней можно изобразить следующей диаграммой:



Октаэдрическая симметрия поля лигандов является наиболее характерной. Также часто встречаются комплексы в которых V тетраэдрическую симметрию (группа T_d). Для группы тетраэдра легко повторить всё изложенное для случая O_h . При этом уровень E будет лежать ниже уровня T_2 , так как электронные плотности для функций представления E не будут ориентированы к вершинам тетраэдра.

С теорией кристаллического поля во многом связана теория поля лигандов, в которой лиганды не считаются точечными зарядами. По существу теория поля лигандов есть вариант теории молекулярных орбиталей и будет рассмотрена позже.

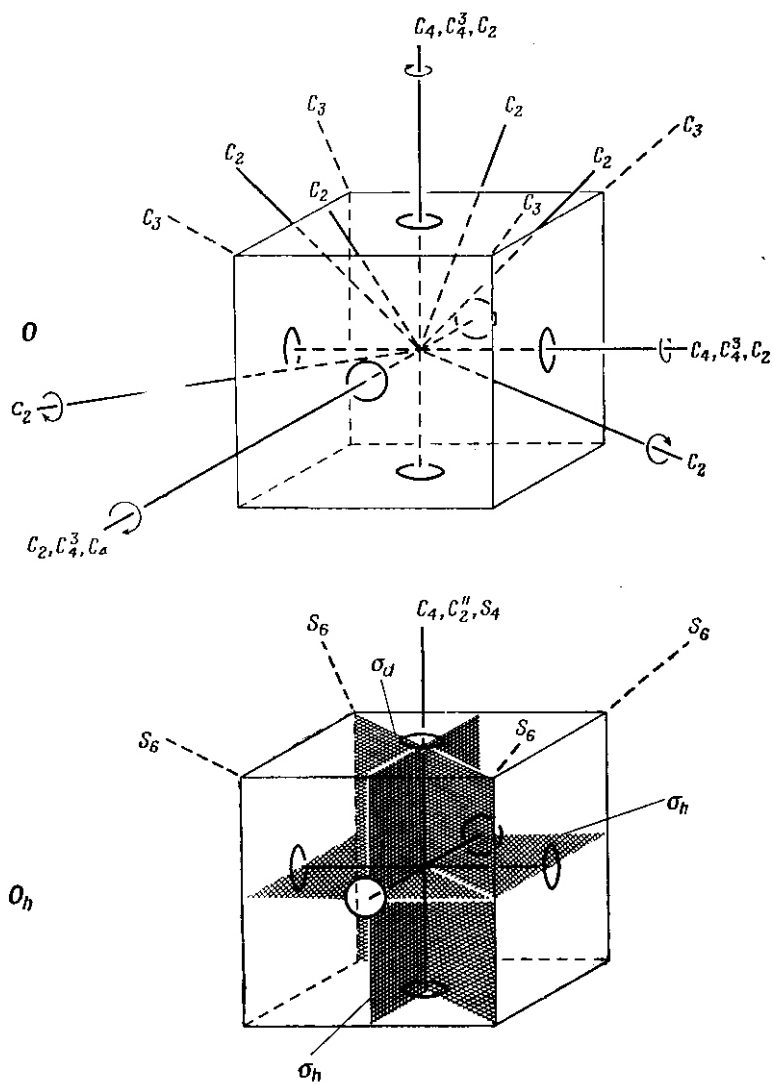


Рис.1. Группы O и O_h . Группа O_h отличается от друга O добавлением к элементам симметрии горизонтальной плоскости.