МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Е.А. Раджабов

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ



Министерство образования и науки Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет» (ФГБОУ ВПО «ИГУ») федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН)

Методы экспериментальной физики

конденсированного состояния

Часть 1

Спектроскопия атомов и молекул в конденсированных средах

Учебное пособие

Е.А. Раджабов

Иркутск 2013

Печатается по решению Ученого совета физического факультета

Редактор серии

Зам.директора ИГХ СО РАН, засл. деятель науки России, профессор,

Лауреат премии правительства, д.ф.м.н. А.И.Непомнящих

Рецензенты:

Вед.научн.сотр. ИГХ СО РАН д-р хим. наук В.В.Акимов

Зав. кафедрой электроники твердого тела ИГУ, доктор. физ.-мат. наук

А.А.Гаврилюк

Издание подготовлено при частичной поддержке Программы стратегического развития ИГУ на 2013-2016 гг., проект Р132-ОУ-002, в рамках научно-образовательного центра "НОЦ физического материаловедения и спектроскопии конденсированного состояния"

Е.А.Раджабов

Методы экспериментальной физики конденсированного состояния Часть 1. Спектроскопия атомов и молекул в конденсированных средах – Учебное пособие- Иркутск: изд-во Иркут.гос.ун-та, 2013. – 100с.

Дается введение в спектроскопию атомов и молекул. Рассматриваются физические основы важнейших типов взаимодействий (спин-орбитального и обменного) определяющих уровни энергии и переходы между ними в атомах и молекулах. Для молекул привлекаются необходимые сведения из теории групп. Рассматриваются основы построения молекулярных орбиталей из атомных. Дается краткий обзор оптических свойств кристаллов с атомарными и молекулярными точечными дефектами. Пособие предназначено для бакалавров 3-4-х курсов, магистров и аспирантов физического факультета, обучающихся по направлениям «Электроника и наноэлектроника», «Физика».

Библиогр.: 37 назв. Рис. 40 .

УДК 535.37 ББК 22.37я 73

© Е.А.Раджабов, 2013

© ФБГОУ ВПО «Иркутский государственный университет», 2013

© ИГХ СО РАН, 2013

Оглавление

Оглавление	3 5
1 лава 1. Введение 1.1 Деление спектроскопии по свойствам излучения	6 6
1.2 Деление спектроскопии по свойствам атомных систем	8
1.3 Соотношение между единицами длин волн и энергии	.10
1.4 Типы уровней и электронных переходов в конденсированных средах	.11
Литература к главе 1	.13
Контрольные вопросы	.13
Глава 2. Спектроскопия электронных переходов в атомах 2.1. Электронные волновые функции	.14 .14
2.2. Форма атомных орбиталей. Атомные квантовые числа	.15
2.3. Энергия атомных орбиталей; спектр атома водорода	.17
2.4. Моменты количества движения электрона	.18
2.5. Обозначения спектроскопических термов.	.20
2.6. Многоэлектронные атомы	.21
2.7. Правила отбора для электронных переходов в атомах	.23
2.8. Спектр гелия и щелочноземельных металлов	.24
2.9. Природа спин-орбитального взаимодействия	.25
2.10. Природа синглет-триплетного расщепления	.28
2.11. Термы многоэлектронных атомов	.34
Литература к главе 2	.37
Контрольные вопросы	.37
Глава 3. Спектроскопия электронных переходов в молекулах	.39 .39
3.2.Классификация электронных состояний двухатомной молекулы	.42
3.3 Фотоэлектронная спектроскопия и теорема Купманса	.47
3.4 Приближение ЛКАО для молекулярных орбиталей	.49
3.5 Применение метода ЛКАО к молекулам от Li ₂ до F ₂	.51

3.6. Молекулярные орбитали гетероядерных двухатомных молекул	56
3.7 Симметрия и молекулярные орбитали	58
3.8 Орбитали молекулы воды	64
3.9 Прямые произведения.	66
Литература к главе 3	70
Контрольные вопросы	71
Глава 4. Атомы и молекулы в конденсированных средах 4.1. Теория кристаллического поля и поля лигандов	72 72
4.2 Примесные атомы с конфигурацией s ² (ртутеподобные ионы) в кристаллах	79
4.3 Примесные атомы с конфигурацией <i>fⁿ</i> (редкоземельные ионы) в кристаллах	82
4.4. Автолокализованные дырки в галоидных кристаллах	89
4.5 Экситоны в галоидных кристаллах	93
4.6 Центры халькоген-вакансия в галоидных кристаллах	95
Литература к главе 4	98
Контрольные вопросы	100
Рекомендуемая литература	101

Предисловие

Спектроскопия конденсированного состояния – обширная область изучения разнообразных свойств твердых и жидких материалов. Основу понимания многих процессов составляет зонная модель конденсированных сред, когда вследствие перекрытия электронных орбиталей отдельных атомов возникают зоны разрешенных энергий. В то же время многие важные в практическом конденсированных сред обусловлены небольшим отношении свойства количеством примесных атомов или молекул. Примерами таких сред являются при люминофоры (вещества излучающие видимый свет различных воздействиях), сцинтилляторы (вещества излучающие свет при воздействии ионизирующего излучения), лазерные материалы и др. Основные свойства этих материалов и процессы, происходящие в них можно понять на основе модификации атомарных или молекулярных состояний точечных дефектов Этот спектроскопии окружением матрицы. раздел конденсированного состояния недостаточно освещен в учебной физической литературе. Имеются прекрасные учебники по атомной и молекулярной спектроскопии, например М.А.Ельяшевич "атомная и молекулярная спектроскопия", а также прекрасные спектроскопии твердого тела, например А.Н.Васильев, учебники ПО В.В.Михайлин Введение в спектроскопию диэлектриков, НИЯФ МГУ, 2008). Однако учебника объединяющего оба подхода для рассмотрения спектроскопических свойств конденсированных сред с точечными дефектами пока нет. Настоящее пособие в определенной степени восполняет этот пробел. Учебное пособие основано на курсе лекций читаемых автором студентам физического факультета Иркутского госуниверситета.

Е.А.Раджабов, октябрь 2013

Глава 1. Введение

Деление спектроскопии на разделы можно произвести как в соответствии со свойствами электромагнитного излучения, отличающимися для различных диапазонов длин волн и частот, так и в соответствии со свойствами атомных систем, дающих спектры, в зависимости от природы этих систем и от типов уровней энергии [1].

1.1 Деление спектроскопии по свойствам излучения

Частоты переходов с излучением могут относиться к любому диапазону шкалы электромагнитных волн, изображенной на рис. 1.1, начиная от диапазона самых медленных колебаний, соответствующих наиболее длинным радиоволнам, и кончая диапазоном самых быстрых колебаний, соответствующих наиболее проникающему гамма-излучению.



Рис.1.1 Электромагнитный спектр, показывающий различные источники излучения, а также различные виды спектроскопии. XRF – рентгеновская флуоресценция, AFES – тонкая структура края поглощения (рентгеновская область), EXAFS – расширенная тонкая структура рентгеновского поглощения, NMR – ядерный магнитный резонанс, EPR – электронный парамагнитный резонанс. Затененная область показывает диапазон видимого света [2].

Различают гамма-спектроскопию, рентгеновскую спектроскопию, оптическую спектроскопию и радиоспектроскопию. В оптическую

1.1 Деление спектроскопии по свойствам излучения

спектроскопию входят ультрафиолетовая спектроскопия, спектроскопия видимого излучения и инфракрасная спектроскопия, а в радиоспектроскопию — микроволновая спектроскопия и собственно радиочастотная спектроскопия. На рис. 1.1 показаны соответствующие диапазоны спектра электромагнитного излучения. Границы диапазонов, разумеется, являются условными, поскольку свойства излучения постепенно изменяются с изменением длины волны, и произвести резкое разграничение различных областей спектра невозможно.

Шкалы v (частота Ги), hv (энергия эВ) пропорциональны; особенно существенно, что увеличению частоты у излучения при квантовом переходе увеличение соответствует величины энергии hv поглощаемого или испускаемого фотона. Величина hv очень мала в области радиочастот, составляя доли электрон-вольта, увеличивается в оптической области до нескольких электрон-вольт для видимого и ультрафиолетового излучения, достигает десятков тысяч электрон-вольт для жесткого рентгеновского излучения и становится огромной для гамма-излучения, измеряясь миллионами электрон-вольт. В то время как в области радиочастот мы имеем дело с переходами между чрезвычайно близкими уровнями энергии, в области гаммаизлучения мы встречаемся, наоборот, с переходами между очень далеко отстоящими уровнями.

Практически широко применяется шкала длин волн, однако во всех вопросах, связанных с расстояниями между уровнями энергии, основными являются пропорциональные друг другу шкалы частот, волновых чисел и энергий фотонов. Часто встречается необходимость перехода от одной шкалы к другой. Это производится с помощью табл. 1.1. Переход от шкалы длин волн λ к обратной ей шкале волновых чисел $1/\lambda$ легко производится при помощи таблиц обратных величин. При этом предполагается, что длина волны дана для вакуума. Однако для оптической области (для $\lambda > 200$ нм) обычно приводят длины волн в воздухе, $\lambda_{возд}$, которые несколько отличаются от длин волн в вакууме, $\lambda_{вак}$. Так как $\lambda_{возд} = \lambda_{возд}(n-1)$.

Рассмотренное деление спектроскопии по диапазонам длин волн и частот излучения определяется различием экспериментальных методов исследования отдельных областей спектра. Для разных областей спектра применяются разные источники и приемники излучения и разные способы спектрального разложения излучения, не являющегося монохроматическим. Для оптической методов. спектроскопии характерно применение оптических причем спектральное разложение производится призмами и дифракционными решетками. В радиоспектроскопии применяются радиотехнические методы, причем для микроволновой области используются методы, разработанные в связи с радиолокацией. Специальные методы применяются в рентгеновской спектроскопии: для спектрального разложения используется дифракция рентгеновских лучей кристаллами, а также дифракционные решетки. В гаммаспектроскопии применяются специфические методы ядерных исследований.

1.2 Деление спектроскопии по свойствам атомных систем

С точки зрения строения вещества наиболее важно деление спектроскопии по свойствам атомных систем, дающих спектры, прежде всего, в соответствии с их природой — составом и строением. Различают ядерную спектроскопию, атомную спектроскопию, молекулярную спектроскопию и спектроскопию конденсированных систем.

Ядерная спектроскопия изучает уровни энергии атомных ядер и переходы между этими уровнями. Наряду с переходами с электромагнитным излучением, дающими гамма-спектры, возможны переходы, корпускулярным альфабета-излучением, сопровождающиеся И т.е. испусканием альфа-частиц (ядер гелия) и бета-частиц β^{-} , т. е. электронов, и β^{+} , т. е. позитронов). Обычно в ядерную спектроскопию включают как гамма-, так и альфа- и бета-спектроскопию. Ядерная спектроскопия, в том числе и гаммаспектроскопия, рассматривается в других частях учебного пособия.

Атомная спектроскопия изучает электронные уровни энергии атомов и переходы между ними. Именно она сыграла особенно большую роль в развитии учения о строении вещества. Для атомов были впервые сформулированы Бором его постулаты; объяснение спектра атома водорода, имевшее важнейшее значение для развития всей атомной физики, указало пути объяснения спектров любых атомных систем. В атомной спектроскопии очень ярко проявляется эффективность общих спектроскопических методов при изучении строения вещества.

Молекулярная спектроскопия изучает электронные, колебательные и вращательные уровни молекул и переходы между ними. Так же как и в атомной, в молекулярной спектроскопии общие спектроскопические методы оказались весьма эффективными; в настоящее время они являются одними из основных методов исследования строения молекул. Следует подчеркнуть, что, в связи с большой сложностью и разнообразием молекулярных спектров по сравнению с атомными, в молекулярной спектроскопии имеется гораздо больше нерешенных принципиальных проблем, чем в атомной спектроскопии. В связи с тематикой настоящего учебного пособия мы ограничимся только рассмотрением электронных переходов в молекулах.

Спектроскопия конденсированных систем — кристаллов, аморфных тел (например стекол, жидкостей) — изучает уровни энергии этих сложных систем и переходы между ними. Необходимо отметить, что спектроскопия конденсированных систем тесно связана с атомной и с молекулярной спектроскопией, в значительной степени опираясь на результаты этих разделов спектроскопии.

При изучении атомных систем различного рода мы имеем дело и с различными типами уровней. Некоторые из типов уровней являются общими для разных атомных систем, а некоторые — специфичными для атомных систем определенного рода. Типы уровней отличаются как характером

1.2 Деление спектроскопии по свойствам атомных систем

движения в изучаемых системах, так и порядком величины разностей энергий ΔE соседних уровней данного типа, составляющих от 10⁶ до 10⁻¹¹ эВ. Это соответствует в шкале частот изменениям частоты от 10²¹ Гц до 10⁴ Гц, а в шкале длин волн — изменениям длины волны от 10⁻¹⁰ до 10⁷ см.

Рассмотрим подробнее различные типы уровней атомов и молекул. Уровни энергии ядер, связанные с движением нуклонов — протонов и нейтронов — в ядре и расположенные на расстояниях ΔE порядка сотен тысяч и миллионов эВ, нас интересовать не будут, как являющиеся предметом изучения ядерной физики и не имеющие непосредственного отношения к уровням энергии атомов и молекул. Что касается уровней энергии конденсированных систем, то для последних получаются те же основные типы уровней энергии, что и для атомов и молекул; отличие состоит лишь в том, что преобладают совокупности непрерывных уровней и только в предельных случаях получаются резко выраженные дискретные уровни, подобные характерным дискретным уровням атомов и молекул, тогда как непрерывные уровни для атомов и простейших молекул получаются лишь при сильных возбуждениях, приводящих к ионизации и диссоциации.

Для атомов и молекул имеются следующие **основные типы уровней** и соответствующих переходов (см. также рис. 1.7).

1. Уровни энергии, связанные с движением электронов относительно ядер -электронные уровни энергии. Нужно различать уровни электронов внутренних оболочек с энергиями связи от десятков до десятков тысяч эВ, переходы между которыми дают рентгеновские спектры и изучаются методами рентгеновской спектроскопии, и уровни внешних электронов в атомах и молекулах с энергиями связи порядка немногих эВ (что соответствует волновым числам в несколько десятков тысяч см⁻¹). Переходы между уровнями энергии внешних (валентных) электронов дают оптические спектры в видимой и в ультрафиолетовой областях, которые и являются основным источником сведений об этих уровнях.

Колебательные уровни молекул, связанные с колебательными 2. движениями ядер в молекулах около некоторых равновесных положений с колебаниями молекул, приближенно являющимися гармоническими. Частоты этих гармонических колебаний — нормальных колебаний молекул — отвечают энергиям примерно от 0,025 до 0,5 эВ, т.е. волновым числам от 200 до 4000 см-1. Соответствующие переходы между колебательными уровнями молекул непосредственно изучаются методами инфракрасной спектроскопии И методами комбинационного рассеяния света; в последнем случае изменения Δv частоты *v* рассеянного света равны частотам переходов между колебательными рассеивающих молекул. уровнями Наряду с этими непосредственными методами колебательные уровни молекул можно определять путем исследования электронно-колебательных спектров видимой И В В ультрафиолетовой областях. Электронные переходы молекулах В сопровождаются изменениями колебательной энергии, что и приводит к возникновению электронно-колебательных спектров.

9

1.3 Соотношение между единицами длин волн и энергии

3. Вращательные уровни молекул, связанные с вращательным движением молекулы как целого. Приближенно вращение молекулы рассматривают как свободное вращение твердого тела с тремя моментами инерции вокруг трех взаимно перпендикулярных осей — сферического волчка (все три момента инерции одинаковы), симметричного волчка (два момента инерции одинаковы, третий отличен от них) или асимметричного волчка (все три момента инерции различны). Разности энергий соседних вращательных уровней составляют от сотых долей эВ для самых легких молекул до стотысячных долей эВ для наиболее тяжелых молекул; им соответствуют волновые числа от 100 до 0,1 см⁻¹. Поэтому вращательные переходы непосредственно изучаются методами инфракрасной спектроскопии (в далекой инфракрасной области спектра) и комбинационного рассеяния света (по малым изменения Δv частоты v рассеянного молекулами света) особенности. И. В методами радиоспектроскопии (в микроволновой области спектра).

4. Близкорасположенные уровни энергии атомов и молекул, связанные с наличием у электрона собственного момента (спина), — уровни тонкой структуры. Разности энергий этих уровней составляют от стотысячных долей эВ (т. е. десятых долей см⁻¹) для атома водорода до десятых долей эВ (т. е. тысяч см⁻¹) дня самых тяжелых атомов и для молекул, содержащих такие атомы. Соответствующие переходы для наиболее легких атомов и молекул можно изучать радиоспектроскопическими методами (в микроволновой области спектра). В видимой и ультрафиолетовой областях получается характерная, так называемая мультиплетная структура спектров, причем для легких атомов наблюдаются совокупности близкорасположенных линий (мультиплеты), откуда и происходит название «тонкая структура».

1.3 Соотношение между единицами длин волн и энергии

Единицы измерений используемые в спектроскопии связаны переводными множителями, приведенными в табл. 1.1. Е дано как в эргах и электрон-вольтах (эВ) на частицу, так и в калориях (грамм-калориях) на грамм-молекулу (моль). В таблице приведены точные значения переводных множителей, от которых легко перейти к приближенным их значениям (например 1 эВ \approx 8000 см⁻¹ \approx 23000 кал/моль \approx 12000 К).

Табл.1.1 Переводные множители для единиц измерений, используемых в спектроскопии.

1.4 Типы уровней и электронных переходов в конденсированных средах

Единицы	см-1	с ⁻¹ (Гц)	эрг	эВ	К	кал/моль
1 cm^{-1} $1 \text{ c}^{-1} = 1 \text{ Fu}$ 1 spr	1 3,33563 · 10 ⁻¹¹ 5,0348 · 10 ¹⁵	2,99793 · 10 ¹⁰ 1 1,50940 · 10 ²⁶	1,98618 · 10 ⁻¹⁶ 6,6252 · 10 ⁻²⁷	$1,23977 \cdot 10^{-4}$ 4,13541 \cdot 10^{-15} 6,2414 \cdot 10^{11}	1,4388 4,7994 - 10 ⁻¹¹ 7 2440 - 10 ¹⁵	2,8584 0,95447 · 10 ⁻¹⁰ 1 4407 · 10 ¹⁶
1 эВ 1 К 1 кал/моль	8 066,0 0,69502 0,34947	2,41814 · 10 ¹⁴ 2,0836 · 10 ¹⁰ 1,0477 · 10 ¹⁰	⁻ 1,60221 · 10 ⁻¹² 1,38044 · 10 ⁻¹⁶ 6,9412 · 10 ⁻¹⁷	I 0,86167 · 10 ⁻⁴ 4,3323 · 10 ⁻⁵	11 605,4 1 0,50282	23 082 1,9888 1

1.4 Типы уровней и электронных переходов в конденсированных средах

В конденсированных средах за счет перекрытия орбиталей соседних атомов или ионов близкие по величине уровни энергии образуют зоны. Зонная структура твердых тел наиболее отчетливо выражена в кристаллах, однако и в аморфных веществах края зон размываются, но сама структура остается. В диэлектрических материалах полностью заполненная валентная зона отделена 3-14 промежутком В электронвольт ОТ зоны проводимости (Рис.1.2). Рассмотрим возможные электронные переходы по мере увеличения энергии перехода. Часто основной уровень и первые возбужденные атомные (или молекулярные) электронные уровни примесного дефекта попадают в зону запрещенных энергий и тогда внутрицентровые электронные переходы локализованы на дефекте (переходы 2 на Рис 1.1), может наблюдаться как поглощение, так и обратный переход с излучением. При повышении энергии фотона возбуждающего света электрон с основного состояния центра может перейти в зону проводимости (переход 4), это процесс фотоионизации. При этом наблюдается электрический ток. Далее электрон может переместиться по зоне проводимости и захватиться ловушкой или вернуться обратно на исходный центр. Вероятность перехода с локализованного состояния центра на вероятности проводимости значительно состояния зоны меньше внутрицентровых переходов. Поэтому переходы с фотоионизацией надежно диагностируются по появлению фототока. Иногда уровни принадлежащие центру попадают в зону проводимости (переходы 4 типа на Рис.1.2 но на локальные уровни центра в зоне проводимости). Из-за взаимодействия с зонными состояниями в полосах поглощения (возбуждения), соответствующих таким переходам, исчезает тонкая структура [3].

1.4 Типы уровней и электронных переходов в конденсированных средах



Рис. 1.2 Основные типы переходов в диэлектрических кристаллах. 1 – межзонные переходы, 2 – внутрицентровые переходы, 3 – переходы с переносом заряда, 4 – фотоионизация, 5 – переходы с верхней остовной зоны в зону проводимости, 6 – кросслюминесценция (остовновалентные переходы).

Если основной уровень заполнен не полностью может наблюдаться переход электрона с верха валентной зоны на уровень центра – такие переходы получили название переходов с переносом заряда. При этом заряд центра уменьшается на единицу и образуется дырка в валентной зоне. При некоторой энергии фотона происходит перенос электрона с верха валентной зоны на нижние состояния зоны проводимости (переход 1). При этом образуются свободные электрон и дырка и может наблюдаться электрический ток. Однако при несколько меньшей энергии образуются так называемые экситоны – связанные состояния электроны и дырки. И наконец при энергиях выше 10-15 эВ происходит переход электрона с верха первой остовной зоны в зону проводимости (переход 5 на Рис.1.2). Образовавшаяся остовная дырка быстро рекомбинирует с электроном из валентной зоны. Обычно расстояние между первой остовной зоной и валентной зоной довольно велико – существенно больше энергии между валентной зоной и зоной проводимости. В этом случае высвободившаяся энергия передается электрону из валентной зоны, он переходит в зону проводимости и даже может вылететь из кристалла - это Литература к главе 1

процесс Оже. В некоторых кристаллах энергия переходов между остовной и валентной зонами существенно меньше и наблюдается свечение получившее название **кросслюминесценция** (переходы 6) [4].

Литература к главе 1

- 1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия М., ГИФМЛ., 1962, 892с. Переиздание М., Эдиториал УРСС, 2001, 894с.
- J.G.Sole, L.E.Bausa, D.Jaque Spectroscopy of inorganic Solids, Wiley & Sons, 2005, 306p
- Fuller R. L., McClure D. S. // Journal of Luminescence. 1990. V.45. N. 16. P. 354 – 356.
- 4. А.Н.Васильев, В.В.Михайлин, Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть II. Вторичные процессы. М.: Университетская книга, 2010, 238с.

Контрольные вопросы

- Переведите диапазон длин волн, соответствующий видимому свету 400-700 нм, в диапазон выраженный в эВ, см⁻¹, гц, µm. Для контроля сравните свои результаты с данными на Рис.1.1.
- 2. Рассмотрите возможные судьбы электрона и дырки, образовавшихся в результате а) межзонного перехода (переход 1 на Рис 1.2), б) перехода с остовной зоны в зону проводимости (переход 5 на Рис.1.2)
- Какие типы уровней и переходов между ними изучаются в атомной и молекулярной спектроскопии.

Глава 2. Спектроскопия электронных переходов в атомах

Хорошо известно, что атом состоит из центрального положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена почти вся его масса, и окружающих ядро отрицательно заряженных электронов, суммарный заряд которых компенсирует заряд ядра. Атом водорода, наименьший и наиболее простой, имеет ядерный заряд +1 (за единицу принят заряд электрона 1.60 · 10⁻¹⁹ Кл) и один электрон; у атома каждого последующего элемента заряд ядра и полное число электронов возрастают на единицу вплоть до атомов со ста и более электронами.

Современные теории давно перестали рассматривать электрон как частицу, подчиняющуюся законам классической механики, применимым к окружающим нас макроскопическим объектам; вместо этого считается, что он, как и все другие объекты субатомного размера, подчиняется законам квантовой (или волновой) механики, и это отражено в волновом уравнении Шредингера. В принципе с помощью этого уравнения могут быть решены многие задачи, например: определение закономерностей размещения электронов вокруг ядра при формировании атома; вычисление энергии каждого электрона и выяснение его поведения при переходах из одного энергетического состояния в другое и т. д. На практике применение уравнения Шредингера к этим задачам представляет трудности, которые могут быть преодолены лишь в случае простейших атомов или при использовании грубых приближений. Здесь мы, однако, не будем заниматься математикой, а ограничимся изложением, да и то качественным, основных полученных результатов.

2.1. Электронные волновые функции

Теория Шредингера может быть использована для предсказания вероятности нахождения электрона с определенной энергией в определенной точке пространства, и эту вероятность можно записать с помощью очень выражения, называемого алгебраического волновой важного функцией электрона. Волновая функция, обозначаемая греческой буквой ψ , имеет очень вероятность простой физический смысл: нахождения электрона с волновой функцией у в единичном объеме, расположенном в данной точке пространства, пропорциональна значению величины ψ^2 в этой точке:

В качестве примера здесь можно привести выражение для набора волновых функций ψ_n , которые являются решениями уравнения Шредингера для атома водорода:

$$\psi = f\left(\frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right),\tag{2.1}$$

где $a_o = h^2/4\pi^2 me^3$, r — расстояние от ядра, $f(r/a_0)$ — степенной ряд (*n*— 1)-й степени по (r/a_0), n — главное квантовое число, которое может принимать только целые значения 1, 2, 3, Поскольку константа a_0 имеет

2.2. Форма атомных орбиталей. Атомные квантовые числа

размерность длины, составляя около 0,53 A, то отношение r/a_0 является безразмерной величиной. Таким образом, при заданных r и n функции ψ_n и ψ_n^2 являются просто числами, причем число ψ_n^2 равно вероятности обнаружения электрона, находящегося в состоянии, задаваемым квантовым числом n, на расстоянии r от ядра.

Оказывается, что для построения электронных волновых функций любых атомов достаточно лишь четырех квантовых чисел, которые мы далее кратко охарактеризуем.

2.2. Форма атомных орбиталей. Атомные квантовые числа

В табл. перечислены все четыре квантовых числа, определяющих состояние электрона в атоме, приведены разрешенные значения для каждого из них и определяемые ими характеристики состояний.

Квантовое число	Разрешенные состояния	Что определяет		
Гларное и	1 2 3 00	Энергию и		
	$1, 2, 5 \dots \infty$	размер орбитали		
		Форму орбитали		
Орбитальное, <i>l</i>	$(n-1), (n-2), \dots 0$	и момент количества		
		движения электронов		
		Ориентацию		
Магнитное	+1 $+(1, 1)$ 0	орбитали и поведение		
орбитальное, <i>т</i> _l	$\pm i, \pm (i-1), \dots 0$	электрона в магнитном		
		поле		
Спинород с	1/2	Внутренний		
Спиновое, з	1/2	момент электрона		
Маринтиод		Ориентацию		
	+1/2, -1/2	спина относительно		
m_s		выделенной оси		

Таблица 2.1 Квантовые числа, описывающие состояние электрона в атоме

Главное квантовое число может принимать целые значения от единицы до бесконечности. Именно оно в основном определяет энергию электрона (хотя в дальнейшем мы увидим, что и другие квантовые числа в некоторой степени влияют на эту величину). Из таблицы видно, что *и* определяет также размер электронной *орбитали;* этот термин используется для обозначения области пространства, в которой, согласно теории Шредингера, может находиться электрон. Название «орбиталь» происходит от более ранних представлений Бора, согласно которым электроны, как планеты вокруг Солнца, движутся по круговым или эллиптическим *орбитам* вокруг ядра. Энергия и размер орбитали связаны следующим образом: чем меньше орбиталь, тем ближе будет электрон к ядру и, следовательно, тем сильнее он с ним связан.

Орбитальное (или азимутальное) квантовое число *l* также принимает только целые значения, но *l* всегда должно быть меньше, чем *n*. Например, при n = 3 значениями *l* могут быть 2, 1 или 0. Оно определяет форму орбитали (рис. 5.1) и момент количества движения электрона при вращении его вокруг ядра. Магнитное квантовое число m принимает целые значения, зависящие от /. Так, при 1 = 2 значениями *m* могут быть + 2, + 1, 0, --1, --2 — всего (2/+1) значений. Магнитное квантовое число *m* определяет поведение электронов на орбиталях при помещении атома в магнитное поле, а кроме того может использоваться для классификации орбиталей по их ориентации в пространстве.

Спиновое квантовое число *s* имеет лишь одно значение +1/2 (см. разд. 5.2.2). Оно является мерой внутреннего (спинового) момента количества движения, которым обладает электрон и в атоме, и в свободном пространстве.

Поскольку волновые функции определяют лишь распределение вероятности обнаружения электрона, не так просто ввести строго понятия формы и размера орбитали. Из уравнения (5.2) видно, что даже при очень больших значениях r величина экспоненциально уменьшающейся амплитуды волновой функции мала, но все же отлична от нуля. Таким образом, строго говоря, орбитали во всех направлениях простираются до бесконечности (хотя из-за малости величины a_0 «бесконечностью» в атомной шкале уже могут считаться расстояния 10^{-4} — 10^{-5} см).



Рис. 2.1. Формы *s*-, *p*-, *d*-, *f*- орбиталей в атоме водорода.

Эта неопределенность может быть, однако, преодолена, если договориться изображать *орбиталь* в виде трехмерного контура, *внутри* которого электрон проводит, скажем, 95 % (или какую-нибудь другую часть) всего времени.

2.3. Энергия атомных орбиталей; спектр атома водорода

Как показано на Рис. 2.1 все орбитали с орбитальным числом 0 являются сферически симметричными и обозначаются как *s*- орбитали. Орбитали с орбитальным числом 1 (и с тремя магнитными орбитальными числами -1, 0, 1) имеют форму гантелей (как это изображено на рис.1 внизу) и обозначаются символом *p*. Орбитали с орбитальными моментами 0, 1, 2, 3, 4, 5 обозначаются буквами *s*, *p*, *d*, *f*, *g*, *h*.

2.3. Энергия атомных орбиталей; спектр атома водорода

Как бы ни был велик атом, его электронную структуру можно получить, распределив электроны (в соответствии с определенными законами, которые мы обсудим ниже) по орбиталям s-, p-, d-, ...-типа, форма которых одинакова для всех атомов. Энергия же каждой орбитали, напротив, существенно меняется от атома к атому. Эта энергия определяется двумя основными вкладами: 1) притяжением между электроном и ядром и 2) отталкиванием между различными электронами атома.



Рис 2.2 Нижние уровни энергии единственного электрона атома водорода и переходы между ними.

В атоме водорода ввиду отсутствия межэлектронных взаимодействий все орбитали с одинаковым значением *n* имеют одну и ту же энергию. Так, например, 2s- и 2p-орбитали, а также 3s-, 3p- и 3d-орбитали являются вырожденными. Однако энергии 2s-, 3s-, 4s-, ... -орбиталей различаются существенно. Для s-орбиталей, описываемых формулой (1.2) уравнение

Шредингера дает следующие значения энергии:

 $\varepsilon_n = - R/n^2 (cm^{-1})$

где R –постоянная Ридберга.

Переходы с ненулевой вероятностью, которую для атома водорода также можно рассчитать из уравнения Шредингера, указаны стрелками на рис. 2.2. Подробнее правила отбора для электронных переходов рассмотрим далее.

(2.2)

2.4. Моменты количества движения электрона

Выше мы познакомились с понятием формы орбиталей, которая очень важна для понимания химической связи. Комбинация эффектов отталкивания электронных облаков и их притяжения к положительным ядрам и составляет основу понимания того, как возникает химическая связь в молекулах. Однако для понимания всего многообразия возможных электронных состояний удобнее оперировать векторным представлением орбитальных и спиновых моментов. С формальной точки зрения любой квантовый вектор имеет число возможных направлений в пространстве относительно некоторой выделенной оси (например направление магнитного или электрического поля), которое напрямую зависит от величины (длины) вектора следующим образом: число направлений вектора = 2I+1. Здесь I величина вектора, которая в общем случае может быть числом. Такое двойственное полуцелым или целым (пространственное векторное) представление орбиталей И И его использование там где это удобнее является отражением того что саму квантовую частицу иногда удобнее описывать как частицу а иногда как волну. Поэтому прямое сопоставление, например p_x, p_y, p_z, орбиталей и проекций единичного вектора 1, 0, -1 невозможно и бессмысленно. Итак, рассмотрим векторное представление орбиталей.

Электрон, движущийся по своей орбите вокруг ядра, обладает **орбитальным моментом количества движения**, величина которого определяется числом l, характеризующим данную орбиталь. Этот момент квантован и обычно записывается в единицах величины $h/2\pi$, где h — постоянная Планка. Он может приобретать следующие значения:

орбитальный момент =
$$\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$$
 (2.3)

В классической механике вектор момента количества движения может иметь любое направление в пространстве. Но для электрона существенны квантовомеханические законы, и если определенное направление уже каким-либо образом выделено (как внешним воздействием - наложением электрического или магнитного поля, так и чисто формально - заданием направления вектора момента какого-нибудь одного электрона), то вектор момента может быть направлен только так, чтобы его *проекции на это направление были равны целому кратному величины* $h/2\pi$.

Прежде чем идти дальше, еще раз подчеркнем различия между величинами *l*, l, l_z и *l*₂. Квантовое число *l* является неотрицательным целым

2.4. Моменты количества движения электрона

числом, задающим состояние электрона в атоме и определяющим величину его орбитального момента l. Последний является вектором и может иметь, как это показано стрелками на рис. 1.4, различные направления. Если использовать в качестве единицы измерения величину $h/2\pi$, то длина вектора l равна $\sqrt{l(l+1)}$. Вектор l может быть направлен только так, чтобы его проекции l_z на выделенное направление были представимы в виде $|l_z| = l_z \frac{h}{2\pi}$ (где l_z — целое положительное число или нуль).



Рис. 2.3. Разрешенные направления вектора орбитального момента электрона, находящегося в состояниях p(l=1) (*a*) и d(l=2) (б) и разрешенные направления вектора электронного спинового момента (в) (выделенным являемся направление снизу вверх в плоскости листа).

Помимо момента количества движения, характеризующего вращение электрона вокруг ядра, каждый электрон в атоме обладает также определенным **спиновым моментом**, который можно рассматривать как результат его вращения вокруг своей оси (подобно волчку). Спиновый момент характеризуется *спиновым квантовым числом* s, принимающим, как может быть показано, только значение ¹/₂.

Направления спинового момента тоже квантованы: вектор s может быть направлен только таким образом, чтобы его проекции на выделенное направление были *полуцелыми* кратными величины $h/2\pi$, т. е. $|s_z| = s_z h/2\pi$, где s_z принимает только два значения +1/2 и -1/2 Два разрешенных направления показаны на Рис. 2.4.

2.5. Обозначения спектроскопических термов.

Познакомимся теперь с правилами, с помощью которых из спинового и орбитального моментов может быть получен **полный момент количества** движения электрона. Формально можно записать j = 1 + s, где j — *полный момент*. Поскольку 1 и *s* являются векторами, то речь идет о *векторном сложении*. А так как для момента j справедливы те же квантовые законы, можно выразить его величину через соответствующее квантовое число j полного момента:

$$|j| = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{j(j+1)}$$
 в единицах $\frac{h}{2\pi}$ (2.4)

где ј — *полуцелое число* (поскольку для одноэлектронного атома s является полуцелым числом), и, кроме того, ј *может иметь только полуцелые z-компоненты,* т. е.

$$j_z = \pm j, \pm (j-1), \pm (j-2), \dots, 1/2$$
 (2.5)

На самом деле сложение орбитального и спинового моментов имеет смысл только при малом взаимодействии между ними, как это наблюдается для легких элементов. Для тяжелых элементов, находящихся в конце периодической таблицы, взаимодействие спинового и орбитального моментов велико и в некоторых случаях приходится оперировать не отдельно орбитальным и спиновым моментом, а только полным моментом.

2.5. Обозначения спектроскопических термов.

Для большинства периодической таблицы удобно атомов классифицировать состояния всех электронов в атома складывая орбитальные моменты и спиновые моменты всех электронов отдельно. Полный спиновый и полный орбитальный моменты являются важными характеристиками для спектроскопии. Поэтому в обозначении спектроскопического терма участвуют оба этих числа. И наоборот главное квантовое число не является важным для спектроскопии, поскольку не участвует в правилах отбора для переходов между уровнями энергии и вследствие этого не указывается в обозначении термов. Итак, многоэлектронный терм обозначается как ^ML_J, где L – суммарный орбитальный момент (сумма векторная) а М – мультиплетность терма. Мультиплетностью называют количество возможных ориентаций полного спина (2S+1). Справа внизу указывается набор возможных полных моментов.

Не всегда мультиплетность отражает количество состояний с разным полным моментом. Если L < S тогда количество возможных ориентаций полного орбитального момента равно 2L+1. Тем не менее, при обозначении состояний удобнее указывать их мультиплетность, чем число различных значений Ј, поскольку, как вскоре станет ясно, существует правило отбора, запрещающее переходы состояниями между с различными мультиплетностями. Таким образом, мультиплетность указывая определенного состояния, мы тем самым предопределяем, в какие из состояний системы могут происходить переходы.

Рассмотрим схему термов атома водорода. В основном состоянии на самом нижнем 1s уровне находится один электрон, эту конфигурацию можно записать, как $1s^1$ а терм запишется как ${}^2S_{1/2}$. Это как раз случай, когда

20

2.6. Многоэлектронные атомы

количество состояний с разным полным моментом определяется наименьшим квантовым (из спинового и орбитального) числом, то есть L=0 S=1/2 и 2L+1=1. Точно также и возбужденные состояния с конфигурациями 2s¹, 3s¹ и другие будут иметь термы ${}^{2}S_{1/2}$. Возбужденные состояния np¹, nd¹ ... будут иметь термы ${}^{2}P_{1/2}$, ${}^{2}P_{3/2}$, ${}^{2}D_{5/2}$ и так далее. Как видим, все возбужденные состояния кроме S состояний являются дублетными. Поскольку с основного состояния разрешены переходы только на P состояния, то все переходы будут дублетами (хоть и с очень малой величиной расщепления).



Рис.2.4. Диаграмма термов атома водорода. Показана дублетная структура Р, D термов (для наглядности она сильно преувеличена).

2.6. Многоэлектронные атомы

Из решения уравнения Шредингера следует, что электроны в атомах занимают орбитали того же типа и формы, что и s-, p-, d-, ... орбитали атома водорода, однако энергии электронов на данной орбитали при переходе от одного атома к другому существенно меняются. Для энергетических уровней многоэлектронного атома нет общего выражения, подобного уравнению для водорода. Имеется три основных правила, известных под названием правил заполнения, определяющих, каким образом электроны в многоэлектронных атомах занимают орбитали. Они могут быть сформулированы следующим образом.

1. Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор квантовых чисел.

2. Электроны стремятся занять свободную орбиталь с наименьшей энергией.

3. Должно выполнятся правило Хунда: при заполнении вырожденных по энергии орбиталей электроны располагаются так, чтобы их спины были параллельны. Причиной этого является так называемое обменное взаимодействие, которое мы рассмотрим позднее.

Энергии орбиталей многоэлектронных атомов, как и в случае водорода, увеличиваются с ростом n. Однако в отличие от водорода, у которого все орбитали с разными l (т. е. s, p, d, ...), но с одинаковыми n вырождены, в многоэлектронных атомах энергии орбиталей увеличиваются также и с ростом l, так что в действительности для большинства атомов наблюдается следующий порядок расположения уровней по энергиям:

 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d \dots$ (2.6)

Таблица 2.2. Электронная структура, конфигурации и термы легких атомов в основном состоянии. Ниже строки с 2р орбиталями указаны возможные проекции орбитальных моментов на выделенную ось.

Атом	Заполн	пение уровней		Электронная	Спин	Орбит.	Терм		
	1s	2s	2px	2py	2pz	конфигурация		момент	
			-1	0	1				
Н	1					$1s^1$	1/2	0	${}^{2}S_{1/2}$
He	$\uparrow\downarrow$					$1s^2$	0	0	${}^{1}S_{0}$
Li	$\uparrow\downarrow$	1				$1s^22s^1$	1/2	0	${}^{2}S_{1/2}$
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$				$1s^22s^2$	0	0	${}^{1}S_{0}$
В	↑↓	↑↓	1			$1s^22s^22p_x^{1}$	1/2	1	${}^{2}P_{1/2}$, ${}^{2}P_{3/2}$
С	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	1	1		$1s^22s^22p_x^{-1}2p_y^{-1}$	1	1	${}^{3}P_{0} {}^{3}P_{1} {}^{3}P_{2}$
Ν	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \downarrow$	1	1	1	$1s^22s^22p_x^{1}2p_y^{1}2p_y^{1}$	3/2	0	${}^{4}S_{3/2}$
0	$\uparrow \downarrow$	↑↓	↑↓	1	1	$1s^22s^22p_x^22p_y^12p_y^1$	1	1	${}^{3}P_{0} {}^{3}P_{1} {}^{3}P_{2}$
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	↑↓	1↓	1	$1s^22s^22p_x^22p_y^22p_y^1$	1/2	1	${}^{2}S_{1/2}$
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \downarrow$	↑↓	$\uparrow \downarrow$	↑↓	$1s^22s^22p_x^22p_y^22p_y^2$	0	0	${}^{1}S_{0}$

Если все орбитали для заданных значений $n \ u \ l$ полностью заполнены, то говорят, что электронная *оболочка заполнена*, или *замкнута*. Так, замкнутыми являются $1s^2$ -оболочка гелия, $2s^2$ -оболочка бериллия, $2p^6$ -оболочка неона. Удобство такой терминологии состоит в том, что замкнутые оболочки не дают вклада ни в орбитальный, ни в спиновый моменты всего атома и, следовательно, могут не учитываться при обсуждении атомных спектров. Это существенно упрощает рассмотрение. Для определения термов атомов приведенных в таблице нам нужно подсчитать полный спин и полный орбитальный момент нескольких электронов в атоме с учетом их направления. Подсчет полного спина затруднений не вызывает поскольку у спина электрона всего два возможных направления вдоль и против оси с числами 1/2 и -1/2. Как легко можно увидеть полный спиновый момент у этих электронных конфигурациях равен нулю, так как число электронов со спином

2.7. Правила отбора для электронных переходов в атомах

"вверх" и со спином "вниз" равны. Менее очевидна ситуация с орбитальным моментом. Подсчет полного орбитального момента у атомов до бора тривиален так как сколько нулей ни суммируй в результате получится ноль. Для подсчета полного орбитального момента атомов от бора до неона возникает неоднозначность, связанная с порядком заполнения р-орбиталей с проекциями орбитального момента 1 0 -1. Для простоты условимся, что заполнение таково как указано в таблице. Далее мы рассмотрим способ подсчета возможных термов для атомов.

2.7. Правила отбора для электронных переходов в атомах

Уравнение Шредингера дает следующие правила отбора для наиболее интенсивных дипольных переходов, вытекающие из сохранения момента количества движения:

$$\Delta \mathbf{L} = \pm 1, \quad \Delta \mathbf{S} = 0 \tag{2.7}$$

При дипольных переходах происходит поглощение или испускание фотона с моментом равным единице, поэтому правила отбора по полному моменту имеют вид $\Delta J = \pm 1, 0$, за исключением переходов 0 – 0. В последнем случае полный момент не сохраняется.

$$\begin{array}{c} 1 \\ J_1 \\ J_2 = J_1 + 1 \\ J_1 \\ J_2 = J_1 \\ J_1 \\ J_2 = J_1 \\ J_1 \\ J_2 = J_1 - 1 \end{array}$$

Рис.2.5. Изменение полного момента при дипольных переходах.

Правила отбора связаны, в первую очередь, со свойствами симметрии системы. Зная симметрию данной системы и типы симметрии ее уровней, можно для данного вида излучения (дипольного, квадрупольного, магнитного) найти правила отбора, не производя расчета величин моментов перехода и пользуясь только методами теории групп.

В общем случае вероятность перехода между двумя уровнями пропорциональна матричному элементу

$$M_{ik} = \int \psi_i^* M \psi_k \, dx, \qquad (2.8)$$

Как мы выясним далее использование представлений теории групп позволяет легко находить правила отбора для конкретных случаев без вычисления этого интеграла.

Сила осциллятора перехода f – характеризует интенсивность полосы поглощения, свечения и пропорциональна вероятности переходов между уровнями. Сила осциллятора нормируется таким образом, что сумма переходов с данного уровня на все другие равна единице.

2.8. Спектр гелия и щелочноземельных металлов

Гелий, атомный номер которого равен двум, состоит из центрального ядра н двух внешних электронов. Ясно, что имеется только два варианта взаимного расположения спинов двух электронов:

1) спины спарены; в этом случае, спины электронов равны 1.2 и -1.2 и полный спин S равен нулю, т. е. состояния синглетны;

2) спины параллельны; в этом случае оба спина + 1/2, так что полный спин S=1 и состояния триплетны.

В наинизшем возможном энергетическом состоянии этого атома оба электрона занимают ls- орбиталь. Согласно принципу Паули, это возможно только при условии, что спины электронов спарены, таким образом, основное состояние атома гелия должно быть синглетным. Следовательно, основным состоянием гелия будет ${}^{1}S_{0}$

Правила отбора для многоэлектронных систем выглядят следующим образом



Рис.2.6. Нижние энергетические уровни электронов в атоме гелия. Стрелками обозначены некоторые разрешенные переходы

Поскольку разрешены переходы с изменением орбитального момента, то стрелки соответствующие таким переходам на Рис.2.6. будут наклонными. Правилами отбора переходы с изменением спина запрещены. Поэтому удобно разделить систему синглетных и триплетных состояний на Рис.2.6. Переходя теперь к случаю параллельных электронных спинов (случай 2, триплетное

2.9. Природа спин-орбитального взаимодействия

состояние), видим, что поскольку в соответствии с принципом Паули электроны не могут уже занимать одну и ту же орбиталь, то наинизшим энергетическим состоянием будет 1s2s. Этот и другие триплетные уровни энергии показаны в правой части Рис. 2.6. В 1s2s-состоянии S=1, L = 0, а следовательно, и J=1, что соответствует терму ${}^{3}S_{1}$, и, согласно правилам отбора (2.9), из него возможны переходы только в триплетные состояния типа 1snp, у которых S=1, L = 1 и J = 2, 1 или 0. Все три перехода являются разрешенными.

Из-за правила отбора $\Delta S=0$ запрет на переходы между синглетными и триплетными состояниями является весьма строгим, с увеличением атомного номера запрет становится менее строгим, как менее определенным становится и сам спиновый момент. В ранних экспериментальных работах из существования двух независимых групп спектральных серий гелия был сделан вывод о существовании двух его модификаций - орто- и пара- гелия.

У других атомов, имеющих по два внешних электрона, спектры аналогичны наблюдающимся у гелия. Так ведут себя атомы щелочноземельных металлов — бериллия, магния, кальция, а также ионы с двумя электронами на внешней орбите, например В⁺, C²⁺ и т. д.

2.9. Природа спин-орбитального взаимодействия

Зависимость энергии атома при заданных n и l от j легко понять на основе наглядных представлений о магнитном взаимодействии спина электрона с орбитальным моментом - о спин-орбитальном взаимодействии типа (l, s). Электрон, вращаясь вокруг ядра, создает орбитальный механический момент l и пропорциональный ему орбитальный магнитный момент μ_l . С другой стороны, электрон, наряду с собственным спиновым механическим моментом s, обладает и собственным спиновым магнитным моментом.

Орбитальный и спиновый магнитные моменты взаимодействуют между собой, причем это взаимодействие зависит от взаимной ориентации моментов l и *s*, следовательно, от величины *j* полного момента количества движения j = l + s. Значение j = l + 1/2 соответствует параллельной ориентации l и *s*, значение j = l - 1/2 -антипараллельной ориентации. Энергии при j = l + 1/2 и j = l - 1/2 будут различны, получится расщепление уровня с заданными *n* и *l* на два уровня. Такое расщепление на два уровня — *дублетное расщепление* — в чистом виде наблюдается для атомов щелочных металлов, имеющих один внешний электрон, энергия которого зависит не только от *n*, но и от *l*.

Рассмотрение основных особенностей явления спин-орбитального взаимодействия удобно сделать на основе простой планетарной модели (Рис. 2.7) [5].

Перейдем к системе координат с фиксированным в центре электроном. В этой системе координат электрон находится в центре и вращается вокруг своей оси (обладая спином) а ядро вращается по орбите вокруг электрона (Рис. 2.7). В новой системе координат ядро будет двигаться по орбите вокруг электрона. Вследствие того, что ядро обладает электрическим зарядом и ускорением должно возникнуть магнитное поле (релятивистское) в сфере которого находится электрон.



Рис.2.7. Преобразование системы координат с фиксированным ядром (слева) к системе с фиксированным электроном (справа). Взаимодействие магнитного поля, возникающего в результате кажущегося орбитального движения ядра, и магнитного поля, образованного спином электрона, приводит к спин-орбитальной связи [5].

Направление этого поля перпендикулярно плоскости орбиты. Далее другое магнитное поле возникает в результате вращения электрона вокруг своей оси из-за асимметричного распределения заряда на электроне. Это поле направлено вдоль оси спина электрона. Взаимодействие этих двух магнитных полей, вызванных относительным движением ядра и спином электрона, и называется спин-орбитальным взаимодействием или спин-орбитальной связью. Энергия спин-орбитального взаимодействия зависит от взаимной ориентации осей спина и орбитального углового момента электрона, и, если возможно несколько ориентаций, возникает соответствующее число состояний различной энергии. В результате этого эффекта мультиплетные состояния атомов и молекул расщепляются на ряд близкорасположенных энергетических уровней, что приводит к возникновению так называемой тонкой структуры атомных линейчатых спектров.

Эта чрезвычайно упрощенная модель, тем не менее, приводит к следующим важным выводам:

- Величина магнитного поля, вызванного кажущимся вращением ядра, и как следствие, величина спин-орбитального взаимодействия увеличивается при увеличении заряда ядра. Поэтому величина спинорбитального взаимодействия должна быть меньше в атомах, находящихся в начале периодической системы элементов, и непрерывно расти к ее концу.
- Чем ближе электрон к ядру, тем больше кажущийся угловой момент ядра, чтоб уравновесить силу кулоновского притяжения, тем больше спинорбитальное взаимодействие.

Энергию спин-орбитального для одного электрона можно записать в виде:

$$\mathbf{H} = \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \,, \tag{2.10}$$

2.9. Природа спин-орбитального взаимодействия

Где **l** и **s** векторы орбитального и спинового моментов, а ξ – скалярная константа спин-орбитального взаимодействия. Для многоэлектронных атомов константу спин-орбитального взаимодействия обозначают буквой A.

Из экспериментальных спектров константу спин-орбитального взаимодействия можно определить, пользуясь правилом интервалов Ланде:

$$\Delta \mathbf{E}_{i,j-1} = \boldsymbol{\xi} \cdot \boldsymbol{j} \tag{2.11}$$

Ранее мы рассматривали уровни атомов щелочных металлов и отмечали что P, D ... термы являются дублетными. Дублетная структура этих атомов обусловлена тем что спин электрона имеет два направления относительно (2s+1=2) относительно орбитального момента. Теперь мы понимаем, что константу спин-орбитального взаимодействия можно рассчитать по правилу интервалов:

$$\xi = \Delta E_{i,i-1} / j = [E(^{2}P_{1/2}) - E(^{2}P_{3/2})] / 3/2$$
(2.12)

Так для атома рубидия разность энергий равна примерно 238 см⁻¹ и константа спин-орбитального взаимодействия равна примерно 159 см⁻¹. Дублетную структуру называют также тонкой структурой оптических спектров атомов. Рассмотрим экспериментальные данные о тонкой структуре щелочных атомов.

Табл.2.3. Т	Сонкая структура атомов щелочных металлов	$\Delta E(^{2}P_{1/2,3,2})$) b cm ⁻¹
-------------	---	-----------------------------	----------------------

n	Li	Na	K	Rb	Cs
2	0.34				
3		17.2			
4		5.49	57.9		
5		2.49	18.7	237.6	
6		1.5	8.1	77.5	554

Константа спин-орбитального взаимодействия для одного электрона выражается формулой:

$$\zeta(n,l) = const \ . \frac{(z-\alpha)^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$
(2.13)

Где z – заряд ядра, n и l - главное и орбитальное числа, α – малое число. Отталкиваясь от простой модели мы видим, что спин-орбитальная энергия должна увеличиваться с увеличением заряда ядра, почти как z⁴, и уменьшаться с увеличением радиуса орбиты. В формуле (2.13) эта зависимость скрыта в зависимости радиуса орбиты от главного квантового числа. Как мы видим, простая модель качественно правильно описывает зависимость спин-орбитального взаимодействия от атомных параметров.

Рассмотрим теперь тонкую структуру гелий-подобных атомов. В основном состоянии они имеют электронную конфигурацию внешней оболочки s². После запрещенного перехода одного электрона на р орбиталь

2.10. Природа синглет-триплетного расщепления

конфигурация состояния становится s^1p^1 с термами 1P_1 и ${}^3P_{0,1,2}$. Последний за счет спин-орбитального взаимодействия разделяется на три разных по энергии терма. В соответствии с правилом интервалов Ландэ можно ожидать, что энергетический зазор между 3P_0 и 3P_1 будет ξ , а между 3P_1 и 3P_2 будет равен 2ξ .



Рис.2.8. Правило интервалов для термов ³Р и ³D

Атом	$({}^{3}P_{0} - {}^{3}P_{1}), \mathrm{cm}^{-1}$	$({}^{3}P_{0} - {}^{3}P_{1}), \text{cm}^{-1}$
	ξ	2ξ
Be	0.68	2.35
Mg	20.06	40.71
Ca	52.16	105.88
Sr	186.8	394.2
Ba	370.6	878.1

$1 a 0 m \mu a . 2 . 7$. $1 0 m \alpha n \alpha + 0 m \alpha +$	Таблица.2.4.	Тонкая структура щелочноземельных атомо	В
--	--------------	---	---

Как видно из результатов представленных в таблице для щелочноземельных атомов правило интервалов соблюдается с хорошей точностью. Константа спин-орбитального взаимодействия может быть не только положительной, но и отрицательной. В этом случае мультиплеты называют обращенными. Обращенные термы появляются при числах заполнения оболочки выше половины (выше 3 для р оболочки, выше 5 для d-оболочки и выше 7 для f-оболочки).

2.10. Природа синглет-триплетного расщепления

Во многих случаях самое низшее по энергии возбужденное состояние является триплетным в атомах и молекулах с четным числом электронов, а соответствующее синглетное состояние находится выше по энергии. Это наблюдение является одним из правил Гунда, которое гласит, что для одной электронной конфигурации самым низшим по энергии является состояние с наивысшей мультиплетностью. Разберем физическую причину этого явления на примере расщепления синглетных и триплетных состояний одной электронной конфигурации.

Рассмотрим электрон, находящийся в одномерном потенциальном ящике длины L. Энергетические уровни такой частицы определяются выражением

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2, (2.14)$$

где n = 1, 2, 3 ... квантовое число, которое может принимать целые значения. Соответствующая волновая функция имеет вид

$$\varphi_n(x_1) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\frac{n\pi x_1}{L}) \tag{2.15}$$

Где x_1 – координата частицы в ящике, которая может иметь любое значение в интервале $0 \le x_1 \le L$.

Введем другой электрон в потенциальный ящик. Если отсутствует взаимодействие между двумя электронами, то энергетические уровни и волновую функцию второй частицы можно записать следующим образом.

$$E_k = \frac{h^2}{8mL^2} k^2,$$
 (2.16)

$$\varphi_k(x_2) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\frac{k\pi x_2}{L})$$
(2.17)

Где x₂ –координата второй частицы, которая также может принимать любое значение от 0 до L. Волновые функции и энергии двухэлектронной системы при отсутствии взаимодействия между частицами определяются выражениями

$$\varphi_n(x_1) \varphi_k(x_2)$$
 (2.18)

$$E_{nk} = \frac{h^2}{8mL^2} \left(n^2 + k^2\right) \tag{2.19}$$

При любом взаимодействии между электронами, как бы мало оно ни было, электроны становятся неразличимыми, поэтому справедливо также следующее описание системы:

$$\varphi_n(\mathbf{x}_2) \ \varphi_k(\mathbf{x}_1) \tag{2.20}$$

$$E_{kn} = \frac{h^2}{8mL^2} (k^2 + n^2) \tag{2.21}$$

Где $E_{kn} = E_{nk}$ и, следовательно, два энергетических уровня вырождены. Но ни одно из этих выражений в действительности не правильно, так как они подразумевают что мы можем пронумеровать частицы, которые на самом деле неразличимы между собой. Поэтому единственно верным будет описание системы, учитывающей равнозначность обеих частиц:

$$\Psi_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2}} \left[\psi_n(x_1) \psi_k(x_2) \pm \psi_k(x_1) \psi_n(x_2) \right] m$$
(2.22)

При замене x₁ на x₂ функция Ψ_+ преобразуется в Ψ_+ , то есть Ψ_+ симметрична относительно взаимного обмена координатами электронов, а Ψ_- преобразуется в $-\Psi_-$, то есть Ψ_- антисимметрична относительно взаимного обмена координатами электронов. Если взаимодействие электронов отсутствует то $E_+=E_-=E_{nk}=E_{kn}$, то есть вырождение сохраняется.

Учтем теперь энергию отталкивания между частицами, например энергию кулоновского отталкивания.

2.10. Природа синглет-триплетного расщепления

$$\frac{e^2}{x_{12}} = \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} \tag{2.23}$$

Тогда для энергии системы получим

$$E_{\pm} = E_{nk} + J_{nk} \pm K_{nk} \tag{2.24}$$

Где J_{nk} и K_{nk} – положительные величины, называемые соответственно кулоновской и обменной энергиями. Из этого условия следует, что $E_+ > E_-$ и

$$E_{+} - E_{-} = 2K_{nk} \tag{2.25}$$

Если взаимодействие электронов определяется только их взаимным притяжением, например гравитационным, то

$$\frac{Gm^2}{x_{12}} = \frac{Gm^2}{|x_1 - x_2|} \tag{2.26}$$

И в этом случае $E_+ < E_-$ на величину $2K_{nk}$ – на величину гравитационной обменной энергии. При взаимодействии двух электронов преобладает сила электростатического кулоновского отталкивания, поэтому энергия симметричной волновой функции больше, энергия всегда чем антисимметричной волновой функции. Отсюда следует важный вывод: Ψ₊ и Ψ. энергетическое различие обусловлено электростатическим взаимодействием электронов.

Обсудим более детально причину энергетического различия состояний, описываемых волновыми функциями Ψ_+ и Ψ_- .



Рис.2.9. Контурная диаграмма зависимости относительного распределения плотности заряда двух электронов с симметричными пространственными волновыми функциями (синглетное состояние) от координат x_1 и x_2 первого и второго электронов, находящихся в интервале 0 < x < L. На рисунке показано, что обе частицы в этом состоянии стремятся к сближению.

На Рис. 2.9 показаны контуры Ψ_{+}^{2} и Ψ_{-}^{2} в двумерном конфигурационном пространстве x_1x_2 для двух электронов в одномерных ящиках. Вспомним, что в квантовой механике квадрат волновой функции соответствует плотности заряда, и, следовательно, на этих рисунках представлены контуры плотностей заряда для симметричной и антисимметричной волновых функций. Распределение плотности заряда в обоих случаях совершенно различно. На Рис.

2.10. Природа синглет-триплетного расщепления

видно, что частицы с симметричной волновой функцией имеют максимальную вероятность быть найденными при $x_1 = x_2 = L/4$ и $x_1 = x_2 = 3L/4$, то есть в одной и той же области пространства.



Рис.2.10. Контурная диаграмма зависимости относительного распределения плотности заряда двух электронов с антисимметричными пространственными волновыми функциями (триплетное состояние) от координат x_1 и x_2 первого и второго электронов, находящихся в интервале 0 < x < L. На рисунке показано, что обе частицы в этом состоянии отталкиваются друг от друга.

Из Рис.2.10 следует, что частицы с антисимметричными волновыми функциями имеют максимальную вероятность быть найденными в точках, когда координата одной частицы равна L/4 а другой равна 3L/4. В этом случае частицы никогда не находятся вместе, так как узловая плоскость проходит по линии $x_1 = x_2$. Учет энергии отталкивания частиц, которая стремится к нулю лишь в случае бесконечного расстояния между электронами, приводит к увеличению полной энергии двух частиц. Поскольку частицы с симметричной волновой функцией в среднем находятся ближе друг к другу, чем те же частицы с антисимметричной волновой функцией, энергия состояния описываемого волновой функцией Ψ_+ увеличивается больше, чем в случае с Ψ_- . На Рис. изображена энергетическая диаграмма для двух электронов. Очевидно, величина 2K_{nk} определяет различие в энергиях двух уровней, разделение обусловлено свойствами симметричной и антисимметричной которых волновых функций, характеризующих соответствующие состояния.

Учет взаимодействия между двумя электронами, которое делает их неразличимыми, приводит к важному заключению, сто могут существовать лишь два вида волновых функций – симметричная и антисимметричная. Волновая функция, для которой n=k, $\phi_n(1) \phi_k(2)$, невырождена и симметрична. Волновая функция, для которой n \neq k, вырождена, но не обладает ни симметричными ни антисимметричными свойствами. Учет взаимодействия электронов вынуждает подбирать такие комбинации волновых функций, которые или симметричны, или антисимметричны, при этом вырождение снимается.

31



Рис. 2.11. Диаграмма уровней энергии двух частиц в потенциальном ящике и их зависимость от величины межэлектронного кулоновского взаимодействия: а – без учета энергии отталкивания электронов, б – при учете отталкивания электронов без смешивания волновых функций $\varphi_n(x_1) \varphi_k(x_2)$ и $\varphi_k(x_1) \varphi_n(x_2)$, в – при учете отталкивания электронов и смешивании волновых функций с образованием Ψ_+ и Ψ_- .

Движение электронов антисимметричном лучше В состоянии скоррелировано в том смысле, что вероятность сближения электронов в этом состоянии гораздо меньше, чем в симметричном. Следовательно, энергия отталкивания электронов в состоянии Ψ_{-} меньше, чем в состоянии Ψ_{+} . Величина 2K_{nk} является мерой уменьшения энергии отталкивания двух электронов вследствие корреляции их движения. Корреляция такого типа называется корреляцией Ферми причине величина (по этой $2K_{nk}$ называется корреляционной энергией Ферми).

Физический смысл обменного интеграла. Электростатический обменный интеграл K_{nk} = K_{kn} определяется выражением

$$K_{nk} = \iint \varphi_n^*(x_1) \varphi_k(x_1) \varphi_n^*(x_2) \varphi_k(x_2) \left(\frac{e^2}{|x_1 - x_2|}\right) dx_1 dx_2 \qquad (2.27)$$

Интеграл $\int \varphi_n^*(x_1)\varphi_k(x_1)dx_1$, обычно именуемый интегралом перекрывания, равен нулю, так как $\varphi_n \varphi_k$ различные собственные функции одного и того же одноэлектронного гамильтониана. Однако для малого Δx член $\varphi_n^*(x_1)\varphi_k(x_1)\Delta x_1$, соответствующий перекрыванию плотности заряда электрона 1 в области Δx_1 , в общем случае не равен нулю; это относится и к члену $\varphi_n^*(x_2)\varphi_k(x_2)\Delta x_2$. Две перекрывающиеся плотности заряда в областях Δx_1 и Δx_2 отталкиваются или притягиваются в зависимости от знаков плотности заряда Δx_1 и Δx_2 . Обменный интеграл – это результат суммирования всех этих энергий отталкивания и притяжения по всем возможным линейным элементам Δx_1 и Δx_2 при условии, что Δx_1 и Δx_2 стремятся к нулю. В конечном результате

2.10. Природа синглет-триплетного расщепления

величина K_{nk} должна быть положительна как энергия отталкивания двух электронных облаков.

Если уменьшать размер ящика L, то величина возрастает $|x_1 - x_2|$ (электроны не могут разойтись друг от друга). Поэтому величина K_{nk} становится больше и разность $E_+-E_$ увеличивается, так как электроны ближе вынуждены находится друг К другу внутри уменьшенного потенциального ящика.

Учет спина электрона. Спин электрона описывается волновыми функциями α и β с квантовыми числами +1/2 и -1/2 соответственно. Учет спина электрона проще сделать в предположении, что взаимодействие орбитального и спинового моментов отсутствует. Тогда общая волновая функция будет орбитальной произведением И спиновой части. Сопоставление с экспериментальными результатами позволяет сделать вывод. что пространственно-спиновые волновые функции должны быть антисимметричны. Фактически это соответствует принципу исключения Паули. Рассматривая атом гелия можно показать, что при n = k = 1s имеется только одна волновая функция:

$$\sqrt{\frac{1}{2}\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}$$
(2.28)

В этой записи пространственные и спиновые координаты для краткости опущены. При n=1s и k=2s возникают четыре волновые функции, причем одна из них содержит симметричную пространственную часть, а три остальных содержат антисимметричную пространственную часть. Поскольку электростатическому взаимодействие электронов сводится двух К отталкиванию, энергия общей кулоновскому волновой функции С симметричной пространственной частью, чем энергия волновой функции с антисимметричной пространственной частью. Все три из этих последних волновых функций более или менее вырождены по энергии и соответствуют трем компонентам триплетного состояния. Уравнение теперь можно записать в виде

$$E(S_i) - E(T_i) = 2K_i$$
 (2.29)

Итак, триплетное состояние ниже по энергии, чем синглетное состояние той же электронной конфигурации, потому что вероятность сближения электронов, а следовательно, и энергия их отталкивания меньше в триплетном, чем в синглетном состоянии. Последнее уравнение имеет совершенно общий характер и является основой правила мультиплетности Хунда.

Рассмотрим синглет-триплетное расщепление для электронной конфигурации 1s¹2p¹ в гелий-подобных атомах и ионах.

2.11. Термы многоэлектронных атомов.

Таблица2.5. Синглет-триплетное расщепление в конфигурации *1s2p* в гелий подобных атомах

Атомы	He	He	Li ⁺	Be ²⁺	Be ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺	F ⁷⁺
Конфигурация	1s2p	1s2s	1s2p	1s2p	1s2p	1s2p	1s2p	1s2p	1s2p
Расщепление, эВ	0.25	0.79	0.92	1.76	2.60	3.46	4.22	5.25	6.14

Из результатов таблицы 2.5 следует, что чем больше заряд ядра и, следовательно, чем в меньшей области вокруг ядра находятся электроны, тем больше синглет-триплетное расщепление. Также видно, что расщепление для электронной конфигурации 1s2s приблизительно в три раза больше, чем для 1s2p, что опять же обусловлено меньшими размерами 2s состояния по сравнению с 2p состоянием.

2.11. Термы многоэлектронных атомов.

Определение набора возможных термов непосредственно путем применения метода векторного сложения моментов возможно лишь в том случае, если все электроны разные, иначе говоря, если нет эквивалентных электронов, т. е. электронов с совпадающими значениями квантовых чисел *n* и 1. Метод векторного сложения неприменим к случаю эквивалентных электронов, не полностью заполняющих соответствующую оболочку (случай полностью заполненных оболочек, для которых все моменты равны нулю, нас сейчас не интересует). Рассмотрение конфигураций эквивалентных электронов чрезвычайно важно. Эквивалентные электроны имеются для нормальных конфигураций всех элементов с заполняющимися p-, d- и f-оболочками (при заполнении этих оболочек не менее чем двумя электронами).

векторного Неприменимость метода сложения К эквивалентным электронам является следствием принципа Паули. Не все термы, которые для эквивалентных электронов получились бы по методу векторного сложения, принципу Паули. При принципа удовлетворяют учете Паули лля содержащих эквивалентные электроны, незаполненных оболочек, число возможных термов меньше, чем получающееся путем векторного сложения.

Например, для конфигурации p^2 из шести термов ¹SPD ³SPD, получающихся для конфигурации pp, оказываются возможными лишь три терма ¹SD ³P, для конфигурации d^2 из десяти термов ¹SPDFG ³SPDFG конфигурации dd остается пять термов ¹SDG ³PF и для конфигурации f^2 из четырнадцати термов ¹SPDFGHI ³SPDFGHI конфигурации ff остаются лишь семь термов ¹SDGI ³PFH. Иначе говоря, остаются лишь синглетные термы с четным L и триплетные термы с нечетным L.

Можно определить наборы термов для всех конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов с заданным значением *l*. Результаты такого определения содержатся в табл. 9.4, 9.5, 9.6 для *p*-, *d*-,*f*-электронов соответственно. При этом оказывается, как можно показать в общем виде, что для оболочки, в которой не хватает до полного заполнения некоторого числа

2.11. Термы многоэлектронных атомов.

электронов, получается тот же набор термов, что и для оболочки, содержащей это число электронов. Таким образом, одинаковые наборы термов получаются для оболочек, дополнительных друг другу, в одной из которых имеется kэлектронов, а в другой k свободных мест. Например, для р-электронов [2(2l + 1) = 6] одинаковые наборы термов получаются для конфигураций p^2 и p^4 . В таблицах приведено как общее число термов, так и полное число уровней энергии; последнее является наибольшим для оболочек, заполненных наполовину. Некоторые термы встречаются по нескольку раз, это указано цифрой ниже терма.

Табл.2.6. Термы конфигураций, состоящих из эквивалентных *р*-электронов

Конфигурации	Термы				Чи	ісло
					термов	уровней
ри р ⁵		² P °			1	2
<i>p</i> ² и <i>p</i> ⁴	¹ SD		^{3}P		3	5
<i>p</i> ³		² <i>PD</i> °		⁴ S°	3	5

Табл.2.7. Термы конфигураций, состоящих из эквивалентных *d*-электронов

Конфигурации	Термы	Чи	ісло
		термов	уровней
dиd ⁹	² D	1	2
d ² и d ⁸	¹ SDG ³ PF	5	9
d ³ и d ⁷	² PDFGH ⁴ PF 2	8	19
d ⁴ и d ⁶	¹ SDFGI ³ PDFGH ⁵ D 2 2 2 2 2 2	16	34
d ⁵	² SPDFGHI ⁴ PDFG ⁶ S 3 2 2	16	37

Табл.2.8. Термы конфигураций, состоящих из эквивалентных *f*-электронов

Конфигурации	Термы	Число	
	·	термов	уровней
f и f ¹³	²₽°	1	2
f ² и f ¹²	¹ SDGI ³ PFH	7	13
f ³ и f ¹¹	² PDFGHIKL° ⁴ SDFGI° 2 2 2 2 2	17	41
f ⁴ и f ¹⁰	¹ SDFGHIKLN ³ PDFGHIKLM ⁵ SDFGI 2 4 4 2 3 2 3 2 4 3 4 2 2	47	107
f ⁵ и f ⁹	² PDFGHIKLMNO° ⁴ SPDFGHIKLM° ⁶ PFH° 4 5 7 6 7 5 5 3 2 2 3 4 4 3 3 2	73	198
f ⁶ и f ⁸	¹ SPDFGHIKLMNQ ³ PDFGHIKLMNO ⁵ SPDFGHIKL ⁷ F 4 6 4 8 4 7 3 4 2 2 6 5 9 7 9 6 6 3 3 3 2 3 2 2 ⁷ F	119	295
f ⁷	² SPDFGHIKLMNOQ° ⁴ SPDFGHIKLMN° ⁶ PDFGHI° ⁸ S° 2 5 7 1010 9 9 7 5 4 2 2 2 6 5 7 5 5 3 3	119	327

Определение возможных термов конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов, производится по методу сложения проекций, который позволяет легко учесть принцип Паули. Рассмотрим применение этого
2.11. Термы многоэлектронных атомов.

метода для определения возможных термов в простейшем случае конфигурации *p*². Возможные значения m_L и m_s будут следующими:

Табл. 2.9. Проекции орбитальных (слева) и спиновых (справа) моментов двух электронов конфигурации *p*².



Для разных m_{s1} и m_{s2} то есть для $m_s=0$ (смотри правую часть табл.2.9.) m_{l1} и m_{l2} могут быть любые и реализуется полные наборы проекций (0), (1) (2). В случае равенства m_{s1} и m_{s2} по принципу Паули одинаковые m_{l1} и m_{l2} запрещены, то есть $m_{l1} \neq m_{l2}$. В этом случае диагональные элементы левой таблицы выпадают, и остается только набор (1).

Итак, получаем

при
$$m_S = 1$$
 набор (1)
при $m_S = 0$ наборы (2) (1) (0)
при $m_S = -1$ набор (1)

При m_S= 1,0,-1 реализуется набор (1), то есть L=1, S=1 – это терм ³P. При m_S=0 остаются наборы (2) и (0) – то есть в этом случае реализуются наборы L=2, S=0 - (¹P₁) и L=0, S=0 - (¹S₀).

Итак, для конфигурации p^2 получаем три терма с учетом принципа Паули - 1P_1 , 1S_0 , ${}^3P_{0,1,2}$.

Разберем случай двух эквивалентных d электронов – d². Запишем для этого случая таблицы проекций (Табл. 2.10.).

Табл 2.10. Проекции орбитальных (слева) и спиновых (справа) моментов двух электронов конфигурации d^2 .

m	-2	-1	0	1	2
m _{<i>l</i>2}					
-2	(-4)	-3	-2	-1	0
-1	-3	(-2)	-1	0	1
0	-2	-1	(0)	1	2
1	-1	0	1	(2)	3
2	0	1	2	3	(4)

Таблица со спиновыми проекциями будет такой же (см. Табл 2.9). Также для одинаковых проекций спинов мы вынуждены применять разные проекции орбитального момента, поэтому так же как в предыдущем случае диагональные элементы исключаются. Получаем Литература к главе 2

при m _s = 1	наборы		(1)		(3)	
при $m_s = 0$	наборы	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)
при m _s = -1	наборы		(1)		(3)	
		${}^{1}\mathbf{S}$	³ P	^{1}D	³ F	${}^{1}G$

Получаем следующие термы для d² конфигурации – ${}^{1}S_{0}$; ${}^{3}P_{0,1,2}$; ${}^{1}D_{2}$, ${}^{3}F_{2,3,4}$, ${}^{1}G_{4}$

Литература к главе 2

- 1. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. "Мир", М. 1980, 382 с.
- 2. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. "Мир", М., 1985, 384 с.
- 3. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия М., ГИФМЛ., 1962, 892с. Переиздание М., Эдиториал УРСС, 2001, 894с.
- 4. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений_ Введение в теорию., Ленинград, "Химия", 1986, 288 с.
- 5. МакГлинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. –. М.: Мир, 1972. 448 с

Контрольные вопросы

- 1. Покажите, что конфигурации dⁿ и d¹⁰⁻ⁿ дают одинаковые термы.
- 2. Покажите, что конфигурации pⁿ и p⁶⁻ⁿ дают одинаковые термы.
- 3. Почему константа спин-орбитального взаимодействия уменьшается с ростом главного квантового числа.
- 4. Выписать спектральные обозначения термов электрона в атоме водорода для n = 3. Сколько различных термов имеет уровень атома водорода с главным квантовым числом n?
- 5. Выписать возможные термы атомов, содержащих кроме заполненных оболочек: a) два электрона (s и p); б) два электрона (p и d); в) три электрона (s, p и d).
- 6. Определить возможную мультиплетность терма D_{3/2}, P₀.
- 7. Атом находится в состоянии ⁴F, имея при этом максимально возможный полный механический момент. Определить кратность вырождения этого состояния по J. Каков физический смысл полученной величины?
- 8. Выписать электронные конфигурации, и с помощью правил Хунда наши основной терм атомов: а) углерода и азота; б) серы и хлора.

Контрольные вопросы

Иметь в виду, что электронные конфигурации этих атомов соответствуют застройке электронных оболочек в нормальном порядке.

- 9. Воспользовавшись правилами Хунда, написать основной терм атома, единственная незамкнутая подоболочка которого заполнена на одну треть и полный спин равен единице.
- 10. Найдите возможные термы для конфигурации из двух электронов на f оболочке.

Глава З. Спектроскопия электронных переходов в молекулах.

3.1 Разделение электронного и ядерного движений

Простейшая молекулярная система H_2^+ содержит один электрон и два протона. Волновая функция, которая определяла бы положение каждой из частиц, была бы функцией девяти переменных (по три пространственные координаты для каждой частицы). Однако в отсутствие внешних полей достаточно определить положение частиц относительно друг друга. Это можно сделать, выбрав начало координат в центре масс системы. Таким образом, волновая функция, описывающая относительное положение частиц, будет функцией только шести переменных. Но и это число переменных слишком велико, тем более что речь идет о простейшей молекуле.

С увеличением числа переменных получить точное решение уравнения Шрёдингера становится все труднее. Поэтому крайне желателен какой-нибудь метод, который позволил бы уменьшить число переменных, подлежащих рассмотрению. К счастью, для одновременному молекул существует приближение, которое почти во всех случаях дает прекрасные результаты. Оно заключается в раздельном рассмотрении электронного и ядерного движений. Такое разделение возможно потому, что ядра намного тяжелее электронов (m_p/m_e = 1836), и с достаточной степенью точности можно считать, что электроны мгновенно приспосабливают свое движение к движению ядер. Другими словами, волновая функция электронов зависит от положений ядер, но не от их импульсов. Разделение электронного и ядерного движений было впервые в 1927 г. корректно сформулировано Борном и Оппенгеймером. Получающиеся результаты крайне важны, поскольку только в рамках этого приближения можно ввести представление о поверхности потенциальной энергии молекулы, а поверхность потенциальной энергии — это основа понимания структуры молекул, спектроскопии и химической кинетики.

молекуле существуют В три вида движений электронное, колебательное и вращательное. Это приводит к тому, что спектры молекул значительно сложнее спектров атомов и обычно имеют очень характерный вид. В видимой и ультрафиолетовой областях вместо линейчатых спектров получаются полосатые спектры, состоящие из отдельных более или менее широких полос, которые при достаточной дисперсии могут быть разрешены на отдельные близко расположенные линии — это электронные спектры молекул. инфракрасной области молекулы В близкой обладают характерными

3.1 Разделение электронного и ядерного движений

колебательными спектрами, которые также состоят из отдельных полос и могут быть разрешены при большой дисперсии на близко расположенные линии. В далекой инфракрасной области и в микроволновой области лежат состоящие из отдельных линий вращательные спектры.

быть соответствии co сказанным энергия молекулы В может колебательного представлена как сумма энергий электронного, И вращательного движений. Следует сразу подчеркнуть, что такое разделение энергии молекулы является приближенным. При более точном рассмотрении необходимо учитывать взаимодействия различных видов движения, и к энергии добавляются члены, соответствующие энергиям взаимодействия различных видов движения Наиболее важным обстоятельством при разделении энергии на различный порядок величин части, согласно, является электронной, колебательной и вращательной энергий. Электронная энергия молекулы, имеющая тот же порядок величины, что и в атоме, много больше колебательной энергии, а колебательная энергия, в свою очередь, много больше вращательной энергии:

$$E_{\scriptscriptstyle DD} >> E_{\scriptscriptstyle KOD} >> E_{\scriptscriptstyle BDAW} \tag{17-3}$$

Если выражать энергию в эВ, то электронная энергия $E_{3,n}$ имеет порядок нескольких эВ, колебательная энергия $E_{\kappa on}$ - десятых и сотых долей эВ, а вращательная энергия E_{spau} - тысячных и десятитысячных долей эВ. Именно различие в порядке величины



Рис. 3.1. Электронная энергия основного состояния системы H_2^+ в зависимости от межъядерного расстояния.

электронной, колебательной и вращательной энергий приводит к тому, что электронные, колебательные и вращательные спектры отличаются по диапазонам длин волн и частот. Весь опыт молекулярной спектроскопии показывает, что с хорошим приближением можно говорить порознь о вращательной, колебательной и электронной энергии молекул. Это значит, что 3.1 Разделение электронного и ядерного движений

для молекулярных волновых функций приближение Борна — Оппенгеймера служит хорошим исходным приближением.

Полный гамильтониан молекулы есть сумма членов, соответствующих кинетической энергии (Т) и потенциальной энергии (V), которые можно записать следующим образом:

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \tag{3.1}$$

где индексы *е* и *n* относятся соответственно к электронам и ядрам. Следует отметить, что в этом уравнении не учтены некоторые малые члены, зависящие от спинов электронов и ядер.



Рис. 3.2 Контуры волновой функции основного состояния системы H_2^+ для некоторых значений межъядерного расстояния.

Если из выражения (3.1) убрать член, соответствующий кинетической энергии ядер, то оставшаяся часть будет представлять собой гамильтониан для неподвижных ядер, который называют электронным гамильтонианом \mathcal{H}_e . Оператор \mathcal{H}_e зависит от координат как электронов, так и ядер, потому что от них зависит V_{en} , но для любой конкретной конфигурации ядер \mathcal{H}_e содержит в качестве переменных лишь координаты электронов. Решения уравнения Шрёдингера

$$\mathcal{H}_e \psi_i^e = E_i^e \psi_i^e \tag{3.2}$$

определяют электронные волновые функции ψ_i^e и электронные энергии E_i^e которые характерны для рассматриваемой ядерной конфигурации.

Решая уравнение (3.2) для системы H_2^+ , для каждого межъядерного расстояния R получим волновую функцию электрона, зависящую от расстояния между ядрами (показанного на рис. 5.2). Для наинизшего по энергии решения уравнения (3.2) в случае H_2^+ имеет вид, приведенный на рис. 3.1, - это типичная

кривая потенциальной энергии стабильных двухатомных молекул. Контуры волновой функции $\psi_0^e(r, R)$ для нескольких значений R показаны на рис. 3.2; эта волновая функция цилиндрически симметрична относительно межъядерной оси.

Полная волновая функция молекулы в приближении Борна - Оппенгеймера имеет вид произведения электронной и ядерной частей.

3.2.Классификация электронных состояний двухатомной молекулы

Классификация электронных состояний двухатомных молекул определяется, прежде всего, наличием аксиальной симметрии — оси симметрии бесконечного порядка $C_{\infty\nu}$ проходящей через ядра молекулы. Молекула обладает осью симметрии $C_{\infty\nu}$, при повороте вокруг которой на произвольный угол она переходит сама в себя, и бесконечным числом плоскостей симметрии σ_{ν} , проходящих через эту ось.

Наличие оси симметрии бесконечного порядка приводит к тому, что проекция момента количества движения на эту ось сохраняется. Эта проекция квантуется и принимает определенные значения. Подобно тому, как классификация электронных состояний атомов, в соответствии со сферической симметрией, основана на квантовании момента количества движения, классификация электронных состояний линейных молекул основана на квантовании проекции момента количества движения.

В молекуле, как и в атоме, существуют электростатические и магнитные взаимодействия между электронами, приводящие к векторному сложению моментов количества движения. Однако в отличие от атома в линейной молекуле имеется не сферически симметричное, как в атоме, а аксиально симметричное электрическое поле. Это поле действует, и притом обычно весьма сильно, на полный орбитальный момент, вызывая, с наглядной точки зрения, его прецессию вокруг оси поля, т.е. оси молекулы. В результате полный орбитальный момент перестает квантоваться и сохраняется лишь квантование его проекции L_z на ось молекулы.

$$L_z = m_L, \qquad m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$
 (3.3)

Энергия состояния будет существенным образом зависеть от m_L , причем только от абсолютного значения m_L . Это соответствует наглядным представлениям о том, что в электрическом поле оба направления вращения электронов вокруг оси равноправны. Абсолютную величину проекции полного орбитального момента по оси молекулы принято обозначать через Λ . Квантовое число Λ принимает целые значения от нуля и более и играет для классификации электронных состояний линейных молекул ту же роль, что и квантовое число L для классификации электронных состояний атомов. По аналогии с обозначениями *S*, P, *D*, ... состояний с L - 0, 1, 2,..., состояния с

последовательными значениями Л принято обозначать прописными греческими буквами:

$$\Lambda = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \dots \tag{3.4}$$
$$\Sigma \ \Pi \ \Delta \ \Phi \ \Gamma \dots$$

Практически для двухатомных молекул приходится иметь дело со значениями Λ , не превышающими 2. Чаще всего встречаются нормальные состояния с $\Lambda = 0$, т. е. Σ -состояния, и возбужденные состояния с $\Lambda = 0$ и $\Lambda = 1$, т. е. Σ - и П-состояния.

В соответствии с тем, что при $\Lambda \neq 0$ возможны два значения проекции, положительное и отрицательное, то уровни энергии с $\Lambda \neq 0$ дважды вырождены. В противоположность этому Σ -уровни невырождены.

В отличие от полного орбитального момента полный спиновый момент, на который аксиально-симметричное электрическое поле не действует, обычно приближенно сохраняется и квантуется обычным образом. Молекула, подобно атому, характеризуется определенным значением спинового квантового числа *S*. При заданном значении *S* полный спиновой момент может ориентироваться $\kappa = 2S + 1$ способами, что определяет для молекулы, как и для атома, *мультиплетность* κ электронных состояний. В соответствии с этим могут быть синглетные состояния ${}^{1}\Sigma$, ${}^{1}\Pi$, ${}^{1}\Delta$, ... дублетные состояния ${}^{2}\Sigma$, ${}^{2}\Pi$, ${}^{2}\Delta$, ... триплетные состояния ${}^{3}\Sigma$, ${}^{3}\Pi$, ${}^{3}\Delta$, ... и т. д. По отношению к отражению в плоскости симметрии $C_{2\nu}$, проходящей через ось молекулы, электронные состояния разделяются на положительные и отрицательные, обозначаемые знаками + и - справа вверху. Состояния с $\Lambda = 0$ - Σ -состояния — как невырожденные являются либо положительными (Σ^{+}), либо отрицательными (Σ^{-}).

Дважды вырожденные состояния с $\Lambda \neq 0$ представляют совокупность положительного и отрицательного состояний. Если вырождение снимается (что происходит под действием вращения) и уровень расщепляется на два, то один из подуровней будет положительным, а другой отрицательным.

Для электронных состояний молекул четность и нечетность обозначаются символами *g* и *u*. Каждое электронное состояние является либо четным, либо нечетным, и мы имеем соответственно состояния

$$\Sigma_{g}^{+}$$
 Σ_{g}^{-} Σ_{u}^{+} Σ_{u}^{-} Π_{g} Π_{u} Δ_{g} Δ_{u} ит.д. (3.5)

Образование молекулярных орбиталей в гомоядерных двухатомных молекулах можно проиллюстрировать следующим образом. Ввиду того, что точный расчет по уравнению Шредингера представляется чрезвычайно трудным, очень привлекательной явилась идея о том, что качественное представление о форме орбиталей может быть получено при построении молекулярных орбиталей в виде сумм или разностей орбиталей атомов, составивших данную молекулу.

Электронная конфигурация	Термы	Электронная конфигурация	Термы
σ σ^{2} π π^{2} π^{3} π^{4} δ δ^{2} δ^{3} δ^{4}	$ \begin{array}{c} {}^{2}\Sigma^{+} \\ {}^{1}\Sigma^{+} \\ {}^{2}\Pi \\ {}^{1}\Sigma^{+}, {}^{3}\Sigma^{-}, {}^{1}\Delta \\ {}^{2}\Pi(i) \\ {}^{1}\Sigma^{+} \\ {}^{2}\Delta \\ {}^{1}\Sigma^{+}, {}^{3}\Sigma^{+}, {}^{1}\Gamma \\ {}^{2}\Delta(i) \\ {}^{1}\Sigma^{+} \end{array} $	σσ σσσ σπ σσπ ππ σπ ² σδ πδ δδ σσδ	$ \begin{array}{c} {}^{1}\Sigma^{+}, {}^{3}\Sigma^{+} \\ {}^{2}\Sigma^{+}, {}^{2}\Sigma^{+}, {}^{4}\Sigma^{+} \\ {}^{1}\Pi, {}^{3}\Pi \\ {}^{2}\Pi, {}^{2}\Pi, {}^{4}\Pi \\ {}^{1}\Sigma^{+}, {}^{3}\Sigma^{+}, {}^{1}\Sigma^{-}, {}^{3}\Sigma^{-}, {}^{1}\Delta, {}^{3}\Delta \\ {}^{2}\Sigma^{+}, {}^{2}\Sigma^{-}, {}^{2}\Delta, {}^{4}\Sigma^{-} \\ {}^{1}\Delta, {}^{3}\Delta \\ {}^{1}\Pi, {}^{3}\Pi, {}^{1}\Phi, {}^{3}\Phi \\ {}^{1}\Sigma^{+}, {}^{3}\Sigma^{+}, {}^{1}\Sigma^{-}, {}^{3}\Sigma^{-}, {}^{1}\Gamma, {}^{3}\Gamma \\ {}^{2}\Delta, {}^{2}\Delta, {}^{4}\Delta \end{array} $

Таблица3.1. Термы простейших молекулярных электронных конфигураций [1].

Это так называемое приближение ЛКАО — линейных комбинаций атомных орбиталей (более полно этот метод рассмотрим позднее). Для двухатомной молекулы, например молекулы водорода, могут быть построены две молекулярные орбитали, волновые функции которых являются суммой или разностью атомных ψ_{1s} орбиталей (Рис.3.3).



Рис. 3.3 . Образование связывающей σ_g (а) и разрыхляющей σ_u (б) орбиталей из двух атомных ls-орбиталей [2].

Можно предположить (и точные расчеты это подтверждают), что молекулярная орбиталь $\psi_{1s} + \psi_{1s}$ имеет форму простого симметричного эллипсоида. Концентрация электронного заряда между ядрами играет роль некоего цемента, удерживающего ядра вместе, и, таким образом, эта орбиталь обеспечивает образование связи между атомами. Она называется связывающей орбиталью. Для другой молекулярной орбитали $\psi_{1s} - \psi_{1s}$ (см. рис.3.3) в тех местах, где ψ_{1s} - орбитали перекрываются, они взаимно уничтожаются. В результате функция ψ_{MO} равна нулю между ядрами, положительна у одного ядра и отрицательна у другого (напомним, что вероятность определяется величиной

квадрата волновой функции и, следовательно, положительна на обоих ядрах). Теперь электронная плотность уже не сконцентрирована между ядрами и поэтому силы отталкивания, существующие между ними, возрастают; такая орбиталь называется разрыхляющей.



Рис.3.4. Разности между электронными плотностями для $1\sigma_{g}$ - и $1\sigma_{u}$ - состояний системы H_{2}^{+} и электронной плотностью, со ответствующеи электрону, поровну распределенному между двумя ls-орбиталями атома водорода. (Маррел)

Еще более наглядно характер этих молекулярных орбиталей показан на рис. 3.4. Этот рисунок иллюстрирует изменение электронной плотности при образовании химической связи. Видно, что часть электронной плотности для связывающей орбитали $1\sigma_g = \psi_{1s} + \psi_{1s}$ перетекает в область между двумя ядрами. Это та область, где на электрон воздействует наибольшее притяжение со стороны ядер. На рис. 3.4. показана также разность электронных плотностей для разрыхляющей $1\sigma_u$ орбитали. Видно, что в этом состоянии электроны удалены из области между ядрами, поэтому причина отталкивания ядер очевидна.

Две 2р-орбитали могут перекрываться двумя различными способами в зависимости от их взаимной ориентации. Обозначим межъядерную ось через z и рассмотрим сначала те 2р-орбитали, которые в каждом атоме расположены вдоль оси z, т. е. $2p_z$ -орбитали. На рис. 3.5 слева изображены эти орбитали и указаны знаки волновых функций. Как видно из рисунка, у молекулярной орбитали $\psi_{mo} = \psi_{2pz} + \psi_{2pz}$ электронная плотность между ядрами равна нулю (ее форма показана на рисунке справа вверху). Для $2p_z$ функций орбитальный вектор направлен перпендикулярно оси z и его проекция на ось z равна нулю. Очевидно, эта орбиталь является разрыхляющей и нечетной - σ_u .



Рис 3.5. Образование связывающей 2ро_g (а) и разрыхляющей 2ро_u (б) орбиталей из двух атомных 2рг-орбиталей; за ось г принята межъядерная ось.

У орбитали $\psi_{mo} = \psi_{2pz} - \psi_{2pz}$ электронная плотность, наоборот, наиболее высока между ядрами (ее форма показана на рисунке справа внизу). Ясно, что эта орбиталь является связывающей, а по симметрии четной - σ_g .



Рис.3.6. Образование связывающей $2p\pi_u$ - и разрыхляющей $2p\pi_g$ из двух, атомных $2p_y$ -(или $2p_x$) орбиталей (за ось z принята межъядерная ось).

Перекрывание двух $2p_y$ -орбиталей показано на рис. 3.6. для орбиталей $2p_x$ картина полностью аналогична, но повернута на 90° относительно оси z). Орбиталь, получающаяся при сложении, является связывающей; она показана на рисунке справа внизу и, как видно, состоит из двух отдельных областей. Так как проекция орбитального момента этой функции на ось z равна единице и функция не имеет центра симметрии то это π_u –орбиталь. Другая функция $2p_y$ – $2p_y$, как следует из рис. 3.6. является разрыхляющей – π_g орбиталью.

3.3 Фотоэлектронная спектроскопия и теорема Купманса

важной Потенциал ионизации атома является характеристикой, определяющей способность элемента проявлять металлические свойства. В равной мере эта характеристика важна и для молекул, поскольку она служит молекулы состояние, способности к переходу окисленное мерой В сопровождающемуся отрывом от нее электрона.

непосредственной обладающей Наиболее И широкой областью применимости методикой измерения потенциалов ионизации молекул является фотоэлектронная спектроскопия. В этом методе молекула в газовой фазе подвергается воздействию монохроматического излучения с частотой v, энергия фотона которого hv превышает измеряемый потенциал ионизации. Для потенциалов ионизации, меньших 20 эВ, источником излучения обычно служит линия испускания возбужденного атома гелия с длиной волны 58,4 нм В1,2 эВ). Измерения более высоких потенциалов ионизации, особенно связанных с отрывом электронов из внутренних оболочек, производят при помощи рентгеновского излучения. Этот тип экспериментов применим также и для исследования молекул в твердом теле.

Измеряя кинетическую энергию испущенных электронов, можно определить потенциал ионизации из уравнения, выражающего закон сохранения энергии.

$$hv = T_k + I_k \tag{3.6}$$

При фиксированной частоте v испущенные электроны имеют различные кинетические энергии. Откладывая число электронов, испущенных за данный промежуток времени, в зависимости от T (или более непосредственно от $I_k = hv - T_k$) получим спектр испущенных электронов. При использовании гелия и других подобных источников электромагнитного излучения этот метод носит название ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФС), в случае рентгеновских источников его называют рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФС) или ЭСХА^{тм} электронная спектроскопия для химического анализа.

Метод фотоэлектронной спектроскопии оказался наиболее плодотворным не для атомов, а для молекул, так как он является уникальным средством проверки применимости метода молекулярных орбиталей.

На рис. 3.7 приведены фотоэлектронные спектры молекул N₂, O₂ и NO. Для каждой молекулы имеются две разные области спектра, одна соответствующая энергиям в несколько сотен электрон-вольт, другая десяткам электронвольт. Последняя область разделена на две части при энергии примерно 20 эВ, поскольку для ионизации молекул с энергиями, большими и меньшими этого значения, применяют различные источники фотонов. В области энергий, меньших 20 эВ (возбуждаемой линией Hel), разрешение выше, чем в остальных частях спектра, что обусловлено отчасти техническими причинами, отчасти меньшей спектральной шириной ионизирующего излучения. Тонкая структура в этой области спектра обусловлена колебательными уровнями положительного иона.



Рис. 3.7. Фотоэлектронные спектры N₂, NO и O₂. Спектры представлены в виде зависимостей числа отсчетов (каждому участку спектра соответствует свой масштаб) от потенциала ионизации [2].

Связь между положением полос в спектре фотоэлектронов и энергиями молекулярных орбиталей дается теоремой, впервые высказанной Купмансом. Она утверждает, что орбитальная энергия в хартри-фоковском приближении равна взятому с отрицательным знаком потенциалу ионизации для отрыва электрона с этой орбитали. Теорема строго применима лишь для молекул, в которых все орбитали или заняты двумя электронами, или пусты (так называемые системы с замкнутыми оболочками), однако именно к этому случаю относится большинство стабильных молекул.

Из рассмотрения рис.3.7. можно сделать несколько важных заключений. Во-первых, два самых высоких потенциала ионизации молекулы NO близки к соответствующим потенциалам ионизации N_2 и O_2 . Из расчетов известно, что эти потенциалы близки к потенциалам ионизации электрона с ls-орбиталей свободных атомов. Следовательно, орбитали внутренних (Is) оболочек атомов мало изменяются при образовании химической связи. Это подтверждает

3.4 Приближение ЛКАО для молекулярных орбиталей

важную закономерность, выявленную периодической таблицей элементов, что химическое поведение элементов определяется лишь электронами, находящимися на внешней оболочке, т. е. валентными электронами.

3.4 Приближение ЛКАО для молекулярных орбиталей

Физическое обоснование приближения линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) двояко. Во-первых, при разведении молекулы на составляющие ее атомы совокупность молекулярных орбиталей должна непрерывным образом перейти в совокупность атомных орбиталей отдельных атомов. Во-вторых, эффективный потенциал электрона в молекуле, когда он находится вблизи одного из ядер, почти целиком определяется потенциалом этого ядра, так что вкладом остальных потенциалов по сравнению с ним можно пренебречь. Отсюда следует, что функциональный вид молекулярной орбитали вблизи одного из ядер должен быть аналогичен функциональному виду атомной орбитали для соответствующего атома.

Указанные выше особенности уже были отмечены в предыдущей главе при обсуждении системы H_2^+ . На рис. 3.2 приведены контуры наинизшей по энергии орбитали (1 σ_g) системы H_2^+ в зависимости от межъядерного расстояния. При больших расстояниях эта орбиталь имеет вид изолированных атомных орбиталей. На меньших расстояниях внутренние контуры молекулярной орбитали вблизи каждого ядра имеют примерно сферическую форму, т. е. похожи на контуры орбиталей свободного атома. Заметим также, что в пределе совпадающих ядер (R = 0) молекулярная орбиталь снова становится по своей природе чисто атомной.

Качественно удовлетворительные результаты можно получить с так называемым минимальным базисом атомных орбиталей. Грубо говоря, это атомные орбитали, на которых находятся электроны в основных состояниях свободных атомов.

Минимальный базис для молекулярных орбиталей H_2^+ состоит из двух lsорбиталей атомов водорода. Они имеют волновые функции:

$$\varphi_a = N \exp(-r_a), \qquad \qquad \varphi_b = N \exp(-r_b) \tag{3.7}$$

где N—нормировочный множитель, а r_a и r_b - расстояния от электрона до каждого из двух ядер, выраженные в атомных единицах. Молекулярные орбитали H_2^+ в этом минимальном базисе имеют вид

$$\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b \tag{3.8}$$

Плотность вероятности для электрона на молекулярной орбитали имеет вид

$$\psi^2 = c_a^2 \varphi_a^2 + c_b^2 \varphi_b^2 + 2c_a c_b \varphi_a \varphi_b \tag{3.9}$$

3.4 Приближение ЛКАО для молекулярных орбиталей

Поскольку ядра в системе H_2^+ эквивалентны, вероятность нахождения электрона в окрестности одного из ядер должна быть той же, что и в эквивалентной точке относительно другого ядра. Для плотности вероятности это можно достигнуть, лишь положив $c_a^2 = c_b^2$, отсюда получим $c_a = \pm c_b$. Таким образом, можно получить две физически корректные молекулярные орбитали для системы H_2^+ :

$$\psi_g = c_{a(g)}(\varphi_a + \varphi_b) \tag{3.10}$$

$$\psi_u = c_{a(u)}(\varphi_a - \varphi_b) \tag{3.11}$$

Коэффициенты *c_a* и *c_b*, определяют из условия нормировки орбиталей. Это условие нормировки принимает вид

$$\int \psi^2 dv = \int (c_a^2 \varphi_a^2 + c_b^2 \varphi_b^2 + 2c_a c_b \varphi_a \varphi_b) dv = 1$$
(3.12)

Интегрирование здесь проводят по всему трехмерному пространству, в котором происходит движение электрона. Подстановка $c_a = \pm c_b$ дает следующие условия:

$$\int \psi_g^2 dv = c_{a(g)}^2 \int (\varphi_a^2 + \varphi_b^2 + 2\varphi_a \varphi_b) dv = 1$$
(3.13)

$$\int \psi_u^2 dv = c_{a(u)}^2 \int (\varphi_a^2 + \varphi_b^2 - 2\varphi_a \varphi_b) dv = 1$$
(3.14)

Если теперь ввести обозначение S_{ab} для интеграла

 $S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b d\nu \quad , \tag{3.15}$

то для констант c_a и c_b получим

$$c_{a(g)} = \pm (2 + 2S_{ab})^{-1/2} \tag{3.16}$$

$$c_{a(u)} = \pm (2 - 2S_{ab})^{-1/2} \tag{3.17}$$

В результате после подстановки выражений 3.16 и 3.17 в 3.10 и, соответственно, в 3.11 получим следующие нормированные волновые функции молекулярных орбиталей:

$$\varphi_g = (2 + 2S_{ab})^{-1/2} (\varphi_a + \varphi_b) \tag{3.18}$$

$$\varphi_u = (2 - 2S_{ab})^{-1/2} (\varphi_a - \varphi_b) \tag{3.19}$$

Зная приближенные волновые функции для молекулярных орбиталей H_2^+ , можно определить значения энергий, приближенных к соответствующим точным значениям. Подставив выражения (3.18) и (3.19) в уравнение Шредингера, для орбитальных энергий получим выражение:

$$E_{g,u} = (2 \pm 2S_{ab})^{-1} \int (\varphi_a \pm \varphi_b) \mathcal{H}(\varphi_a \pm \varphi_b) d\nu$$
(3.20)

Положительные и отрицательные знаки относятся соответственно, к $l\sigma_{g}$ и $1\sigma_{u}$ -орбиталям. Интеграл в выражении (3.20) можно представить в виде суммы четырех членов, которые обозначим символами

$$H_{aa} = \int \varphi_a \mathcal{H} \varphi_a dv$$
, $H_{aa} = \int \varphi_a \mathcal{H} \varphi_a dv$ ит.д. (3.21)

Так как $\varphi_a \varphi_b$ - эквивалентные атомные орбитали для двух атомов, то $H_{aa} = H_{bb} u H_{ab} = H_{ba}$. Поэтому выражение (3.21) можно записать в виде

$$E_{g,u} = (1 \pm S_{ab})^{-1} (H_{aa} \pm H_{ab})$$
(3.22)



Рис. 3.8. Функции *S*_{ab}, *H*_{aa} *u H*_{ab}, а также энергии молекулярных орбиталей в зависимости от межъядерного расстояния.

На рис. 3.8 показано, как эти интегралы, а также энергии Eg и Eu изменяются в зависимости от R. C увеличением R H_{ab} и S_{ab} экспоненциально спадают до нуля, а Наа стремится к постоянному значению —0.5 E_H , представляющему собой энергию ls-орбитали атома водорода. Из этого рисунка и выражения (3.20) следует, что функция H_{ab} играет важную роль в образовании связи, приводя к минимуму на кривой потенциальной энергии E_g при расстояниях порядка $2a_0$.

3.5 Применение метода ЛКАО к молекулам от Li_2 до F_2 .

Существует большое сходство между способом описания электронной структуры атомов от Li до F на основе схемы энергий атомных орбиталей и принципа заполнения и способом описания структуры молекул от Li₂ до F_2 на основе схемы энергий молекулярных орбиталей и того же принципа заполнения молекулярных орбиталей и того же принципа заполнения.

Молекулы Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂, O₂ и F₂ сильно различаются по своим свойствам. Так, N₂ представляет собой очень стабильную молекулу. Ее энергия диссоциации D₀ = 942 кДж/моль, что превышает энергию диссоциации любой другой двухатомной молекулы, за исключением CO. Молекула Li₂

3.5 Применение метода ЛКАО к молекулам от Li2 до F2.

сравнительно нестабильна. Молекула Ве₂ вообще никогда не была обнаружена даже как неустойчивое образование.

Названные молекулы отличаются также по своим магнитным свойствам. Молекулы B_2 и O_2 парамагнитны, т. е. они втягиваются в магнитное поле, в то время как остальные молекулы диамагнитны, т. е. они выталкиваются из магнитного поля. В дальнейшем будет показано, что это обусловлено тем, что не все спины электронов в парамагнитных молекулах спарены.

Принцип заполнения, уже упоминавшийся ранее, был введен Бором для объяснения структуры периодической таблицы элементов. В том виде, в котором этот принцип будет нужен для объяснения строения молекул, его можно формулировать следующим образом. Наинизшее по энергии состояние молекулы получается, если поместить электроны один за другим на наинизшие доступные молекулярные орбитали при условии соблюдения принципа Паули, состоящего в том, что на каждой орбитали не может находиться более двух электронов (которые должны иметь противоположные спины).

Применяя принцип заполнения к четырем системам H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2 получим конфигурации их основных состояний, которые приведены в табл. 3.1. Было отмечено, что $l\sigma_g$ -орбиталь имеет более низкую энергию по сравнению с атомными ls-орбиталями, из которых она образована, и поэтому электроны на этой орбитали стабилизируют молекулу по отношению к диссоциации. Поэтому $l\sigma_g$ -орбиталь называется связывающей орбиталью. $l\sigma_u$ -орбиталь имеет более высокую энергию, чем составляющие ее ls-орбитали, поэтому она является разрыхляющей. В табл.3.2 приведены разности между числом связывающих и разрыхляющих электронов.

Система	Электронная конфигурацня	Число связывающих электронов — число разрыхляющих электронов	Равновесная длина связн, А	Энергия диссоциации, кДж · моль ⁻¹
H ⁺ ₂	$(1\sigma_{\sigma})^{1}$	1	1,06	256
H ₂	$(1\sigma_g)^2$	2	0,74	432
He_2^+	$(1\sigma_{\sigma})^{2} (1\sigma_{\mu})^{1}$	1	1,08	~ 300
He ₂	$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2$	0		

Гаолица 3.2 Своиства некоторых легких молекул [3]

Свойства систем H_2^+ , H_2 , He_2^+ и He_2

Из табл. 3.1 видно, что при переходе от H_2^+ к H_2 число связывающих электронов удваивается, что в свою очередь сопровождается уменьшением длины связи и увеличением энергии диссоциации. При образовании He_2^+ добавление еще одного электрона, заполняющего разрыхляющую орбиталь, приводит к увеличению длины связи и уменьшению энергии диссоциации.

3.5 Применение метода ЛКАО к молекулам от Li2 до F2.

Наконец, молекула He_2 , которая имела бы равное число связывающих и разрыхляющих электронов, вообще не была обнаружена в своем основном состоянии. Общее правило, состоит в том, что молекулы, в которых число связывающих электронов не превышает числа разрыхляющих электронов, нестабильны.

Теперь перейдем к молекулам, образованным атомами от Li до F. B своих основных состояниях эти атомы содержат электроны на атомных 2s-орбиталях, а атомы от *B* до *F* также и на 2p-орбиталях. Поэтому минимальный базис ЛКАО-приближения наряду с атомной ls-орбиталью должен включать также 2s- и 2p-орбитали, так что разложение для молекулы F_2 , будет, вообще говоря, содержать десять членов по 1s-, 2s-, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали для каждого атома. Это довольно сложная ситуация, чтобы на ней можно было основывать качественные доводы. Существуют два правила, которые позволяют в определенной мере упростить задачу.

Первое правило состоит в том, что две атомные орбитали вносят большие вклады в молекулярную орбиталь (т. е. их ЛКАО-коэффициенты будут велики) только в случае, если их атомные орбитальные энергии очень близки. Согласно второму правилу, две атомные орбитали, для которых интеграл перекрывания равен нулю, не дают больших вкладов в одну и ту же молекулярную орбиталь. Согласно первому правилу, можно с хорошей степенью точности пренебречь смешиванием между внутренними ls-орбиталями и валентными 2s- и 2pорбиталями. Для рассматриваемых молекул можно с удовлетворительной точностью пренебречь также и смешиванием между 2s- и 2p-орбиталями



Рис. 3.9. Взаимосвязь между энергиями атомных орбиталей и энергиями молекулярных орбиталей для молекул O₂ и F₂.

Рассмотрение смешивания 2p-орбиталей можно упростить на основе второго правила, если отнести эти орбитали к оси г, направленной вдоль линии, соединяющей ядра, и осям х и у, направленным перпендикулярно оси г. Интегралы перекрывания между 2p_z-орбиталью одного атома и 2p_x- или 2p_y- орбиталями другого атома будут равны нулю. Единственными отличными от нуля интегралами перекрывания между p-орбиталями будут S_{xx}, S_{yy} и S_{zz}.

Следуя тем же соображениям симметрии, которые были применены при построении молекулярных орбиталей системы H₂, делаем вывод, что орбитали, образованные из линейных комбинаций 2p-орбиталей двух атомов, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
1\pi_{g}(x) &= 2p_{xa} - 2p_{xb} & 1\pi_{g}(y) = 2p_{ya} - 2p_{yb} \\
1\pi_{u}(x) &= 2p_{xa} + 2p_{xb} & 1\pi_{u}(y) = 2p_{ya} + 2p_{yb} \\
3\sigma_{u} &= 2p_{za} - 2p_{zb} \\
3\sigma_{g} &= 2p_{za} + 2p_{zb}
\end{aligned}$$
(3.23)

Качественные соображения, на основе которых был определен порядок молекулярных орбиталей для гомоядерных двухатомных молекул от Li_2 до F_2 , включают недостаточно обоснованное предположение о том, что 2s- и 2p-орбитали не вносят вклада в одну и ту же молекулярную орбиталь. Данные табл. 3.3 показывают, что разность энергий 2s- и 2p-орбиталей возрастает по мере продвижения по периодической таблице, и, следовательно, это предположение более обосновано для случая молекулы F_2 , чем для Li_2 . Действительно, из данных фотоэлектронной спектроскопии можно определить относительный порядок молекулярных орбиталей; и для F_2 , и для O_2 он дает подтверждение качественной справедливости диаграммы, приведенной на рис. 3.9. Однако для молекул от Li_2 до N_2 этот порядок не согласуется с экспериментом, что вызвано малым энергетическим разделением 2s и 2p орбиталей для составляющих эти молекулы атомов.

Очевидно, что имеется ненулевой интеграл перекрывания между 2sорбиталью одного атома и $2p_z$ -орбиталью другого. Отсюда следует, что 2s- и $2p_z$ - (но не $2p_x$ - или $2p_y$ -) орбитали будут давать вклад в одну и ту же молекулярную орбиталь. Это приведет к такому изменению волновых функций σ -орбиталей что, например, волновая функция $2\sigma_g$ - орбитали примет вид

$$2\sigma_g = c_1(2s_a + 2s_b) + c_2(2p_{za} + 2p_{zb})$$
(3.24)



Рис. 3.10 Взаимосвязь между энергиями атомных орбиталей и энергиями молекулярных орбиталей для молекул от Li₂ до N₂[3].

Коэффициент c_2 будет весьма мал для молекулы F_2 , но довольно велик для молекулы Li₂. Смешивание 2s- и 2p_z-орбиталей приводит прежде всего к понижению энергий $2\sigma_g$ - и $2\sigma_u$ -орбиталей и повышению энергий $3\sigma_g$ - и $3\sigma_u$ орбиталей. Важным следствием этого является то, что, как показано на рис. 3.10, для молекул ряда Li₂ - N₂ $3\sigma_g$ -орбиталь становится по энергии выше, чем $1\pi_u$ -орбиталь. На основании энергетических диаграмм, приведенных на рис. 3.10, и классификации орбиталей на связывающие или разрыхляющие можно сделать выводы об относительной силе связи в молекулах в ряду от Li₂ до F₂, а также понять магнитные свойства этих молекул. В табл. 3.3 приведены электронные конфигурации основных состояний молекул, полученные при помощи принципа заполнения и диаграмм орбитальных энергий.

Имеется правило, впервые установленное для атомов Хундом и, как потом было показано, в равной мере применимое и для молекул. Правило состоит в том, что для неполностью заполненной оболочки электронов наинизшим по энергии состоянием будет состояние, в котором максимальное число электронов имеет одинаковое направление спина. Другими словами, например, для $(1\pi_u)^2$ конфигурации молекулы B₂ наинизшим по энергии состоянием будет то, в котором два электрона находятся на разных орбиталях с одним и тем же значением спинового квантового числа. Такое состояние имеет отличный от нуля полный спиновый угловой момент и, следовательно,

3.6. Молекулярные орбитали гетероядерных двухатомных молекул

ненулевой магнитный момент; молекула в этом состоянии парамагнитна. Как видно из табл. 3.3, такими свойствами обладают системы B_2 , N_2^+ , O_2^+ и O_2 .

Таблица 3.3 Свойства основных состояний гомоядерных двухатомных молекул от Li₂ до F₂ Символом [Be] обозначена электронная конфигурация молекулы Be₂.

Молекула	Электронная конфигурация	Избыток связыва- ющих электро- нов	Число неспарен- иых электро- нов	Длина связи, Å	Энергия диссоциацин, кДж•моль ^{— 1}
Li2	$(2\sigma_{\sigma})^2$	2	0	2,67	107
Be ₂	$(2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2$	0	0	, 	
$B_2 C_2$	[Be] $(1\pi_u)^2$ [Be] $(1\pi_u)^4$	$2 \\ 4$	$\begin{array}{c} 2 \\ 0 \end{array}$	$1,59 \\ 1,24$	2 91 590
N_2^+	[Be] $(1\pi_{u})^{4} (3\sigma_{u})^{1}$	5	1	1,12	841
N_2^2	[Be] $(1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$	6	0	1,09	94 2
0 ⁺ ₂	[Be] $(3\sigma_{\sigma})^2 (1\pi_{\mu})^4 (1\pi_{\sigma})^1$	5	1	1,12	644
O_2	[Be] $(3\sigma_{\sigma})^2 (1\pi_{\mu})^4 (1\pi_{\sigma})^2$	4	2	1,21	494
F_2	[Be] $(3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4$	2	0	1,44	154

Парамагнетизм молекулы B_2 служит подтверждением того, что для нее справедлива именно картина орбиталей, даваемая рис. 3.10, а не рис. 3.9. Если бы это было не так, конфигурация основного состояния была бы [Be] $(3\sigma_g)^2$, что соответствует нулевому спину.

3.6. Молекулярные орбитали гетероядерных двухатомных молекул

Проанализируем молекулярные орбитали НF. Для упрощения анализа предположим, что 2s-орбиталь атома фтора является несвязывающей и содержит в основном состоянии два электрона. Таким образом, базисный набор будет состоять из 2р-орбиталей атома фтора и ls-орбитали атома водорода. Следуя той же процедуре, что и для гомоядерных двухатомных молекул, 2р-орбитали выберем систему координат так, чтобы можно было классифицировать по типу 2рσ и 2рπ (дважды вырожденные). Последние также будут несвязывающими, так как в рассматриваемом базисном наборе отсутствуют орбитали атома водорода, обладающие π-симметрией. Поэтому диаграмма орбитальных энергий имеет вид, приведенный на рис. 3.11.

Из фотоэлектронного спектра HF следует, что потенциал ионизации π электронов равен 16,0 эВ, так что эта энергия дестабилизации составляет 2,7 эВ. Ее можно было бы рассматривать как большую величину, однако следует напомнить, что энергия электростатического отталкивания двух электронов, находящихся на расстоянии 1Å, равна 14 эВ. Потенциал ионизации σ -электронов молекулы HF составляет 19,1 эВ, причем разность между ним и потенциалом ионизации π -электронов 3.1 эВ в рассматриваемой модели обусловлена взаимодействием между 2р σ -орбиталью атома фтора и ls-орбиталью атома водорода.



Рис. 3.11. Диаграмма орбитальных энергий для HF. Слева – качественная схема молекулярных орбиталей, справа – схема построенная на основе

Слева – качественная схема молекулярных орбиталей, справа – схема построенная на основе данных об энергиях орбиталей по фотоэлектронным спектрам.

Электронная конфигурация основного состояния молекулы HF, как следует из Рис.3.11, представляет собой - $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$. Полный спин равен нулю (см. Рис. 3.11). Полный орбитальный момент тоже равен нулю, так как положительная проекция орбитального момента двух электронов компенсируется отрицательной проекцией двух других π – электронов (+1 +1 -1 -1 = 0). Итак, терм основного состояния молекулы HF будет - 1Σ .

Первые возбужденные состояния

$$1\sigma^{2}\sigma^{2}\pi^{3}\sigma^{1} - {}^{1}\Pi, {}^{3}\Pi$$
 (3.25)

Согласно общим правилам отбора электронных переходов, переходы разрешены если

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1; \ \Delta S = 0; g \leftrightarrow u; \qquad (3.26)$$

Следовательно, с основного ${}^{1}\Sigma$ состояния разрешены переходы на ${}^{1}\Sigma$ и на ${}^{1}\Pi$ состояния. Тогда схему термов и разрешенных переходов можно отобразить как (Рис.3.12).



Рис. 3.12. Схема электронных термов и разрешенных электронных переходов в молекуле HF. Возле стрелок указана поляризация переходов относительно межъядерной оси.

Ниже синглетных термов ${}^{1}\Pi$, ${}^{1}\Sigma$ находятся триплетные термы, на которые переходы с основного ${}^{1}\Sigma$ состояния запрещены по спину. В молекуле HF электронные переходы сильно усложнены за счет взаимодействия с колебательными модами. Подобная схема электронных термов подходит также для описания примесных центров кислород-вакансия в кристаллах щелочных и щелочно-земельных фторидов. При освещении в полосу поглощения этих центров наблюдалось свечение, которое по длительности можно классифицировать как обусловленное триплет-синглетными переходами [4].

3.7 Симметрия и молекулярные орбитали

Из рассмотрения, проведенного в двух предыдущих главах, становится очевидной та особенность теории валентности, что даже для довольно простой молекулы расчет молекулярных волновых функций является сложной задачей, для которой, по-видимому, возможно лишь приближенное решение. Если такова ситуация для простых молекул, то рассмотрение сложных молекул может показаться задачей совершенно невыполнимой. К счастью, положение не столь безнадежно. Один из благоприятных факторов - существование молекулярной симметрии. Чем симметричнее молекула, тем легче получить сведения о ее волновых функциях, не решая непосредственно уравнения Шрёдингера.

Чтобы полностью реализовать те преимущества, которые дает учет симметрии при решении молекулярных проблем, необходимо привлечь раздел математики, известный как теория групп. Подробно этот вопрос разбирается в более специализированных книгах и пособиях, (см. например [5-7]). В данном случае достаточно ознакомиться с более простыми разделами этой теории, а также с некоторыми принятыми в ней обозначениями.

Операции симметрии в молекулах можно рассматривать с двух точек зрения. Их можно определить или как операции, которые переводят молекулу в эквивалентное положение, так что после выполнения операции каждая точка молекулы совпадает с эквивалентной точкой (или сама с собой) молекулы в ее первоначальной ориентации, или как операции, которые оставляют неизменным гамильтониан молекулы. Первое определение легче понять с физической точки зрения, однако второе определение является более общим и подчеркивает тот важный факт, что симметрия зависит от конкретного вида гамильтониана. Так, если приближенный или модельный гамильтониан обладает более высокой симметрией, чем истинный гамильтониан, это может оказаться очень полезным при расчете приближенных волновых функций молекул, которые сами по себе не обладают высокой симметрией.

В качестве иллюстрации того, что дает учет свойств симметрии молекул, рассмотрим молекулу воды H_2O . На рис. показаны молекула воды и четыре точки (помеченные звездочками и цифрами), в которых электронная плотность должна быть одинаковой. Эти точки связаны операциями симметрии молекулы воды, число которых равно четырем. Три из них показаны на рис. 3.13. Вращение на угол я вокруг оси C_3 меняет местами два ядра атомов водорода и оставляет на месте ядро атома кислорода. Таким образом, эта операция переводит молекулу в конфигурацию, не отличимую от ее исходной конфигурации. Электронные плотности в точках 1 и 2 должны быть одинаковы (так же как и электронные плотности в точках 3 и 4), поскольку они также меняются местами при этой операции двукратного $2\pi/n$ -поворота. Операции поворота обычно обозначают прописной буквой С с индексом, указывающим порядок поворота: C_n есть поворот на угол α , выражаемый в радианах, такой, что $n = 2\pi/\alpha$.

Вторая операция симметрии σ_v представляет собой отражение в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы и проходящей через ось симметрии второго порядка. Неважно, что это преобразование осуществить физически невозможно, его смысл состоит лишь в установлении взаимосвязи, которая должна существовать между точками внутри молекулы. Именно на рис. 3.13 электронная плотность в точке 1 должна быть та же, что и в точке 3. Аналогично должны быть равны электронные плотности в точках 2 и 4. Но из существования операции C₂ уже известно, что точки 1 и 2, а также 3 и 4 имеют равные плотности. Отсюда следует, что электронные плотности в точках 1, 2, 3 и 4 все должны быть одинаковы. Операция отражения в плоскости обозначается символом - σ . Если плоскость симметрии содержит ось вращения с наибольшим значением n (так называемая главная ось), то эту плоскость (и соответствующую операцию) обозначают σ_v , где символ v значит вертикальная. Плоскость симметрии действительно будет вертикальной, если молекулу расположить так, чтобы ее главная ось проходила вертикально.



Рис. 3.13. Элементы симметрии для молекулы воды. Цифрами 1—4 помечены четыре точки, в которых электронная плотность одинакова [2].

До сих пор электронная плотность в точке 1 была непосредственно операциями симметрии плотностями точках связана с В 2 И 3. Непосредственная связь с плотностью в точке 4 определяется существованием второй вертикальной плоскости симметрии, проходящей через все три ядра, которую в отличие от первой обозначают символом σ'_{ν} . Ранее было сказано, что для молекулы воды существуют четыре операции симметрии, однако пока были упомянуты только три. Четвертая операция важна, хотя и тривиальна. Это тождественное преобразование, т. е. операция, оставляющая молекулу неподвижной. Ее обозначают буквой Е (или иногда I). На первый взгляд эта операция может показаться излишней. Необходимость ее введения обусловлена тем, что на основе теории групп можно построить алгебру операций симметрии молекулы воды. Чтобы выразить тот факт, что последовательное выполнение двух операций поворота вокруг оси С₂ оставляет молекулу в исходном положении, нужна тождественная операция.

Алгебраически это можно представить в виде

$$C_2 * C_2 = E$$
 (3.27)

Обращаясь к описанию электронной плотности в молекуле воды в терминах молекулярных орбиталей, заметим, что полная плотность есть сумма вкладов от каждой заполненной молекулярной орбитали. Поэтому можно выше соотношения симметрии ожидать, что установленные между электронными плотностями в разных пространственных точках должны быть электронной плотности, применимы И К вносимой отдельной также молекулярной орбиталью. Следовательно, каждая молекулярная орбиталь молекулы воды должна удовлетворять условию

$$\psi^2(1) = \psi^2(2) = \psi^2(3) = \psi^2(4)$$
 (3.28)

Равенства 3.28 означают, что волновые функции удовлетворяют соотношениям

$$\psi(1) = \pm \psi(2) = \pm \psi(3) = \pm \psi(4) \tag{3.29}$$

В равенстве 3.29 имеется 2 х 2 х 2 = 8 разных комбинаций знаков, однако не все они допустимы. Причина этого заключается в том, что, хотя точки 1, 2, 3 и 4 совершенно произвольны, они связаны между собой четырьмя операциями симметрии. Таким образом, если имеется волновая функция, для которой

$$\psi(1) = +\psi(2) \tag{3.30}$$

то, поскольку это справедливо для произвольной точки 1, это должно быть справедливо и для всех пар точек, связанных операцией С2. Однако точки 3 и 4 также связаны операцией симметрии. Поэтому из справедливости равенства G.3) следует также, что

$$\psi(3) = +\psi(4) \tag{3.31}$$

Таким образом, из набора (3.29) допустимы комбинации

$$\psi(1) = +\psi(2) = +\psi(3) = +\psi(4)$$

$$\psi(1) = +\psi(2) = -\psi(3) = -\psi(4)$$
(3.32)

каждая из которых согласуется с (3.30) и (3.31). Аналогично если имеем случай $\psi(1) = -\psi(2)$ (3.33)

То должно также быть

$$\psi(3) = -\psi(4) \tag{3.34}$$

Комбинации, удовлетворяющие этим двум условиям, имеют вид

$$\psi(1) = -\psi(2) = +\psi(3) = -\psi(4)$$

$$\psi(1) = -\psi(2) = -\psi(3) = +\psi(4)$$
(3.35)

Только четыре комбинации (3.32), (3.35) из восьми, указанных в (3.29), удовлетворяют условиям симметрии, примененным произвольным К пространственным точкам. Более компактным образом эти соотношения формулируются на языке действия операций симметрии на волновые функции, а не на точки в пространстве. Так, если все четыре операции симметрии функцию оставляют волновую неизменной, что представить можно математически в виде

$$E\psi = +1\psi, \ C_2\psi = +1\psi, \ \sigma_v\psi = +1\psi, \ \sigma_v'\psi = +1\psi$$
 (3.36)

Для второй волновой функции из (3.32) тождественное преобразование Е и поворотная ось второго порядка C₂ не изменяют волновую функцию, а плоскости отражения – меняют знак волновой функции. Получим

 $E\psi = +1\psi, \ C_2\psi = +1\psi, \ \sigma_v\psi = -1\psi, \ \sigma_v'\psi = -1\psi$ (3.37) Аналогично для третьей и четвертой волновых функций (3.35) имеем

$$E\psi = +1\psi, \ C_2\psi = -1\psi, \ \sigma_\nu\psi = +1\psi, \ \sigma'_\nu\psi = -1\psi$$
 (3.38)

$$E\psi = +1\psi, \ C_2\psi = -1\psi, \ \sigma_\nu\psi = -1\psi, \ \sigma'_\nu\psi = +1\psi$$
 (3.39)

Компактно действия элементов симметрии на все четыре возможные волновые функции можно записать в виде таблицы. Числа +1 и -1 в уравнениях 3.36-3.39 называются характерами.

Табл. 3.4. Таблица характеров для группы С2и

C ₂₀	B	C ₂	συ	σ΄ _υ	
$\begin{array}{c}A_1\\A_2\\B_1\\B_2\end{array}$	1 1 1 1	1 -1 -1 -1	-1 -1 -1	$-1 \\ -1 \\ -1 \\ 1$	$\begin{bmatrix} z, x^2, y^2, z^2 \\ R_z, xy \\ x, R_y, xz \\ y, R_x, yz \end{bmatrix}$

В шапке таблицы приведены обозначения групп и операций симметрии. Тождественная операция всегда приводится первой, вращение вокруг глазной оси (если оно имеется) — вторым. Характеры образуют массив чисел, расположенных в колонки под обозначениями соответствующих операций симметрии. Каждая строка чисел определяет поведение определенного типа функций. Будем называть ЭТО типом симметрии. Он обозначен соответствующим символом в левой колонке. Так, можно пользоваться формулировкой: волновая функция молекулы воды, обладающая симметрией типа B₁ (или просто B₁-состояиие). Смысл символов в правой колонке будет пояснен позднее.

С ₃₀	B	2C3	ვთ _თ	
$\begin{array}{c} A_1 \\ A_2 \\ E \end{array}$	1 1 2	1 1 -1	-1 0	$\begin{bmatrix} z, & x^2 + y^2, & z^2 \\ R_z \\ (x, y), & (R_x, R_y), & (x^2 - y^2, xy), & (xz, yz) \end{bmatrix}$

Табл. 3.5. Таблица характеров для группы С_{3v}

Под группой в дальнейшем будем понимать совокупность всех операций симметрии данной молекулы. Элементы некоторого множества образуют группу, если выполняются следующие четыре условия:

• Произведение любых двух операций, входящих в группу, должно представлять операцию, принадлежащую этой же группе A • B = C.

• Для произвольных трех элементов A, B, C из данной группы должен выполнятся ассоциативный закон умножения (C*B)*A=C*(B*A).

• В группе существует один и только один элемент E, такой, что E*A = A*E = A, где A - произвольный невырожденный элемент группы. Элемент E называют единичным элементом или тождественным преобразованием.

• Для каждой операции группы должна существовать обратная операция, для которой выполняется соотношение A*A⁻¹ = A⁻¹*A =E. Произведение прямой и обратной операции оставляет молекулу в исходном положении.

В табл. 3.5 приведены характеры группы C_{3v} , группы симметрии молекул типа аммиака. Эта таблица имеет более сложный вид, чем для C_{2v} , в том смысле, что содержит характеры, отличные от 1 или —1. Это относится и ко всем группам, содержащим операции C_n или S_n для $n \ge 3$. Эта особенность тесно связана с вырождением волновых функций соответствующих молекул. Напомним, что вырожденными называют две или более волновых функций, имеющих одну и ту же энергию.

Характер тождественного преобразования равен кратности вырождения типа симметрии (в данном случае – волновой функции). Например, дважды вырожденная волновая функция состоит из двух невырожденных, у каждого из которых характер тождественного преобразования равен 1. Так что наличие у противоречит тождественного преобразования характера >1 не вышеуказанному определению единичного элемента. Вырождение можно снять, например электрическим полем, и тогда дважды вырожденная волновая функция может расщепится на две разных по энергии функций. Для обозначения двукратно вырожденных типов группы симметрии всегда применяют символ Е (иногда с верхним или нижним индексами). Трехкратно вырожденные типы, возникающие в группах O_h, T_d и I_h, обозначают символом Т. Для последней группы (весьма редко встречающейся) существуют также четырех- и пятикратно вырожденные типы. Для невырожденных типов применяют обозначения A и B. В группах C_{∞v} и D_{∞h} типы симметрии идентифицируют символами углового момента Σ , Π , Δ и т. д.

Правая часть каждой таблицы характеров содержит дополнительную информацию, полезную при решении связанных с симметрией задач. Это функций, имеющих симметрию неприводимого перечень данного представления. Так, если в строке для данного типа симметрии указан символ х, это значит, что к этому типу симметрии относится все, что преобразуется при операциях симметрии так же, как и молекулярная ось х. Например, таковы перенос молекулы вдоль оси z (иногда обозначаемый T_z) и p_z-орбиталь атома, расположенного на оси z. В качестве оси z принято выбирать главную ось молекулы. Атомная d-орбиталь, например 3d_{xy}, расположенная на главной оси симметрии, принадлежит к типу симметрии, помеченному в таблице характеров символом ху. В таблице отдельно указано ращение молекулы как целого вокруг координатных осей (обычно обозначаемое R_x, R_y или R_z). Эти сведения полезны при анализе спектроскопических данных.

3.8 Орбитали молекулы воды



Рис. 3.14. Схема образования орбиталей молекулы воды H₂O [5].

Наиболее простым примером угловой трехатомной молекулы является молекула воды H₂O. Известно, что валентный угол H—O—H в этой молекуле равен 105°. Для нахождения молекулярных орбиталей H₂O удобно совместить начало координат с атомом кислорода, а атомы водорода расположить в плоскости *y*, *z* (рис. 3.14). Ось z направлена вдоль главной оси C₂ молекулы. Орбитали молекулы можно скомпоновать из орбиталей атома кислорода и молекулярных орбиталей двух атомов водорода. Для построения молекулярных орбиталей имеются шесть атомных орбиталей: две 1s-орбитали атомов водорода, одна 2s- и три 2p-орбитали атома кислорода. Комбинируя их, получим шесть молекулярных орбиталей. Поскольку молекула имеет

3.8 Орбитали молекулы воды

центральный атом, его атомные орбитали принадлежат к неприводимым представлениям точечной группы C_{2v} . Атомные орбитали кислорода $2p_z$ и 2s орбитали кислорода не изменяются после действия на них операций симметрии группы и преобразуются в соответствии с полносимметричным неприводимым представлением A_1 . Атомные орбитали $2p_x$, $2p_y$ при повороте на 180° меняют знак и в соответствии с изменением знака при отражении σ_v , σ'_v классифицируются как представления B_1 , B_2 (см. Рис. 3.14 и Табл.3.4.).

Образуем групповые орбитали из s-орбиталей атомов водорода. Суммарные и разностные молекулярные орбитали $\varphi_1 = 1s(a) + 1s(b)$, $\varphi_2 = 1s(a) - 1s(b)$ преобразуются как представления A₁ и B₂ (Табл. 3.6.).

Табл. 3.6. Орбитали атомов молекулы воды, сгруппированные согласно свойствам их симметрии

	Орбитали О	Групповые орбитали Н
A_1	2s, 2p _z	φ1
$ \begin{array}{c} B_1 \\ B_2 \end{array} $	$2p_x$ $2p_y$	ϕ_2

Имеющиеся атомные орбитали сведены в Табл. согласно их свойствам симметрии. При построении качественной схемы молекулярных орбиталей следует принять во внимание два основных момента. Во-первых перекрываться могут только орбитали одинаковой симметрии. Во-вторых, для образования связи интеграл перекрытия должен быть отличен от нуля. Поскольку групповые обитали водородов имеют симметрию A_1 , B_2 то и связывающие орбитали будут также A_1 , а другая- B_2 . Следует обратить внимание что $A_1(2p_z)$ орбиталь кислорода не образует связи с A_1 групповой орбиталью водородов так как интеграл перекрытия этих орбиталей равен нулю. В молекуле воды имеются еще две несвязывающие орбитали, которые получаются из двух остающихся орбиталей атома кислорода (симметрии A_1 и B_2).

Построение и заполнение электронами молекулярных орбиталей для молекулы воды можно пояснить также с помощью качественной диаграммы относительных энергетических уровней (Рис. 3.15).

Поскольку электронная конфигурация атома кислорода $2s^2$, $2p^4$ а на каждом атоме водорода в исходном состоянии было по одному электрону то, заполняя молекулярные орбитали, изображенные на рис. 8-ю электронами, получим следующую электронную конфигурацию молекулы воды в основном состоянии - $a_1^2 b_2^2 a_1^2 b_1^2$.



Рис.3.15. Качественная диаграмма орбиталей для молекулы воды.

Как будет показано далее состояние всех электронов в молекуле воды соотвествует полносимметричному представлению a_1 , и понятно, что полный спин всех электронов равен нулю. Тогда основное состояние всех электронов в молекуле воды будет описываться термом – 1A_1 .

Табл.3.7. Расщепление атомных орбиталей в окружении различной симметрии [1].

	S	p	d
$\overline{O_h}$	<i>a</i> _{1g}	t _{1u}	$e_g + t_{2g}$
I_d $D_{\infty h}$	$\sigma_{g}^{a_{1}}$	$\sigma_u t_2$	$e + t_2 \\ \sigma_g + \pi_g + \Delta_g$
D_{4d} D_{4h}	$a_1 \\ a_{1g}$	$b_2 + e_1 \\ a_{2u} + e_u$	$a_{1} + e_{2} + e_{3} a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_{g}$
$\begin{array}{c} C_{4v} \\ C_{2v} \end{array}$	$a_1 \\ a_1$	$a_1 + e \\ a_1 + b_1 + b_2$	$a_1 + b_1 + b_2 + e 2a_1 + a_2 + b_1 + b_2$

В таблице 3.7. показано расщепление орбиталей центрального атома, находящегося в начале координат, в поле различной симметрии. Видно что чем ниже симметрия молекулы тем на большее число компонент расщепляется исходные р и d атомные орбитали. Для группы C_{2v} три р и пять d орбиталей расщепляются на максимальное число компонент. В случае с d орбиталями две из них будут иметь симметрию a_1 (это d_{z2} и d_{x2-v2})(Табл.3.7.).

3.9 Прямые произведения.

Большое значение для понимания химической связи и спектроскопии имеет математическая операция в теории групп под названием прямое произведение. Ранее при введении понятия группы мы неявно ввели прамое произведение, определяя, что произведение двух элементов группы дает другой элемент этой группы A • B = C. Найти элемент C достаточно просто: характеры представления прямого произведения равны произведениям характеров

3.9 Прямые произведения.

представлений для исходных функций. Прямое произведение двух неприводимых представлений будет новым представлением, которое или уже неприводимо, или может быть сведено к неприводимым представлениям. Табл. 3.8. показывает некоторые примеры прямых произведений для точечной группы C_{2v}.

Табл.3.8. Таблица характеров и некоторые прямые произведения представлений для группы $C_{2\nu}.$

C _{2v}	E	<i>C</i> ₂	σ,	σ΄,	
$\begin{array}{c}A_1\\A_2\\B_1\\B_2\end{array}$	1 1 1 1	1 1 -1 -1		$ \begin{array}{c} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{array} $	
$ \begin{array}{c} A_1 \cdot A_2 \\ A_2 \cdot B_1 \\ B_1 \cdot B_2 \end{array} $	1 1 1	1 -1 1	-1 - 1 - 1 - 1	-1 1 -1	$= A_2$ $= B_2$ $= A_2$

Таким путем можно построить полную таблицу прямых произведений представлений группы C_{2v} (Табл.3.9.).

	A_1	A_2	\mathbf{B}_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B ₁	B ₂
A_2	A_2	A_1	B_2	\mathbf{B}_1
\mathbf{B}_1	\mathbf{B}_1	\mathbf{B}_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

Табл. 3.9. Таблица прямых произведений группы симметрии C_{2v}.

Чисто математически определенные прямые произведения оказались чрезвычайно полезными для понимания некоторых свойств молекул.

3.9.1 Определение ненулевых значений интеграла перекрывания.

Часто в квантовой химии нужно выяснить, равен нулю или нет интеграл перекрывания двух орбиталей (волновых функций).

$$\int \varphi_a \varphi_b dv \Longrightarrow A * B = 0$$
если A ≠ B (3.40)

Это условие необходимое, но не достаточное. Выше мы убедились, что для молекулы воды $2p_z$ атомная орбиталь кислорода и групповая ϕ_1 орбиталь водородов имеют симметрию A_1 и в тоже время характеризуются интегралом перекрывания равным нулю.

3.9 Прямые произведения.

3.9.2 Определение правил отбора для электронных переходов в молекулах.

Как известно из курса квантовой механики вероятность перехода электрона между двумя уровнями энергии, характеризующимися волновыми функциями ϕ_1 и ϕ_2 запишется в виде

$$\varphi_1 H \varphi_2 dv \implies A * H * B , \qquad (3.41)$$

Где H оператор (гамильтониан) перехода. Для наиболее вероятных дипольных переходов оператор дипольного перехода преобразуется как полярный вектор с компонентами по осям х, у, z. Таким образом, заменяя исходные функции их симметрийными представлениями и производя тройное прямое произведение, мы можем определить к какому представлению относится подинтегральное выражение. Также как в предыдущем случае интеграл будет отличен от нуля, если результирующее представление является полносимметричным.

Разберем построение таблицы правил отбора для дипоьных переходов на примере знакомой нам группы C_{2v} . Из правой колонки таблицы 3.4 находим, что компоненты полярного вектора x, y, z преобразуются по представлениям A_1 , B_1 , B_2 . Поэтому нам нужно найти три таблицы тройных произведений для этих компонент дипольного перехода а затем для наглядности объединить их в одну таблицу.

Итак, для компоненты оператора дипольного перехода по оси z (A₁) имеем таблицу

Табл. 3.10

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B ₁	B ₂
A_2	A_2	A_1	B_2	\mathbf{B}_1
B_1	\mathbf{B}_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

Эта таблица такая же, как и таблица 3.9 для двойных произведений группы C_{2v}. Это не удивительно, так как произведение любого элемента группы на полносимметричный элемент дает исходный элемент группы.

Для компоненты оператора дипольного перехода по оси x (B_1) имеем таблицу

Табл. 3.11

	A_1	A_2	B_1	B_2
A ₁	B ₁	B ₂	A_1	A_2
A_2		\mathbf{B}_1	A_2	A_1
B_1			B_1	B_2

3.9 Прямые произведения.

 B_2

 B_1

Поскольку таблица симметрична относительно диагональных элементов мы опускаем нижнюю часть таблицы.

И, наконец, для компоненты оператора дипольного перехода по оси у (B_2) имеем таблицу

Табл. 3.12

		A_1	A_2	B_1	B_2
-	A_1	B ₂	B ₁	A_2	A ₁
	A_2		\mathbf{B}_2	A_1	A_2
	B_1			B_2	B_1
	B_2				B_2

Теперь всматриваемся в три последние таблицы, отыскивая элементы A₁, так как интеграл вероятности перехода отличен от нуля только если подинтегральное выражение является полносимметричным A₁.

Собирая три последние таблицы в одну, опускаем неполносимметричные результаты и подставляя вместо A₁ соответствующую проекцию оператора дипольного перехода, получим

Табл. 3.13

		A_1	A_2	B_1	B_2
	A_1	Z	-	Х	У
	A_2		Z	У	Х
]	B_1			Z	-
]	B_2				Z

Итак, суммируя полученный результат мы можем заключить, что переходы $A_1 \rightarrow A_1$, $A_2 \rightarrow A_2$, $B_1 \rightarrow B_1$, $B_2 \rightarrow B_2$ разрешены и ориентированы (поляризованы) вдоль главной оси молекулы z. Переходы с A_2 на B_1 или наоборот разрешены с поляризацией вдоль оси y, перпендикулярно главной оси молекулы. Переходы $A_1 \rightarrow A_2$ и $B_1 \rightarrow B_2$ запрещены по симметрии. Эта спектроскопическая информация является весьма ценной при интерпретации оптических спектров молекул.

3.9.3 Нахождение представления терма молекулы.

Как мы уже разбирали знание многоэлектронных термов основного и возбужденных состояний позволяет как понять измеренные оптические спектры так и предсказать неизученные оптические свойства молекул. Для классификации состояний двухатомных молекул мы пользовались проекцией орбитального момента на межъядерную ось, суммируя их для всех электронов

Литература к главе 3

и определяя, таким образом, термы состояний. Как теперь становится ясно, мы неявным образом использовали бесконечную группу $C_{\infty\nu}$ для гетероядерных двухатомных молекул или $D_{\infty h}$ для гомоядерных двухатомных молекул. Теперь также становиться понятно, что для классификации состояний можно сопоставить волновую функцию каждого электрона с определенным представлением группы симметрии молекулы, а полный терм молекулы находить путем прямых произведений представлений всех электронов.

Электронная конфигурация молекулы воды H_2O в соответствии с рисунком 3.15 будет $a_1^2, b_2^2, a_1^2, b_1^2$. Здесь маленькими буквами обозначены состояния (уровни энергии), классифицированные по представления симметрии. Для молекулы воды на каждом уровне находится два электрона в соответствии с принципом Паули. Легко понять, что произведение любого неприводимого представления само на себя дает полносимметричное представление a_1 . Тогда полное представление всех электронов молекулы воды будет записываться большой буквой A_1 , а с учетом нулевого полного спина (что дает мультиплетность 2*0+1=1) основное состояние молекулы воды будет 1A_1 .

Примеры приведенные выше показывают насколько плодотворно использование симметрии для понимания свойств молекул.

Литература к главе 3

- 1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия М., ГИФМЛ., 1962, 892с. Переиздание М., Эдиториал УРСС, 2001, 894с.
- 2. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. "Мир", М., 1985, 384с.
- 3. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. "Мир", М. 1980, 382с.
- 4. Егранов А., Раджабов Е. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах, "Наука", Новосибирск, 1992, 161с.
- 5. Кобычев В.Б., Химические приложения теории групп. учеб.метод.пособие – Иркутск Иркут.гос.ун-т. 2006.-79с.
- 6. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений_ Введение в теорию., Ленинград, "Химия", 1986, 288 с.
- 7. Каплан И. Г., Симметрия многоэлектронных систем, «Наука», Глав. ред. физ.-мат. лит-ры, 1969 г. 407с.

Контрольные вопросы

- 1. Найдите термы основного состояния гомоядерной молекулы с конфигурацией π³ и σπ².
- 2. Найдите терм состояния однократно ионизированной молекулы воды H₂O⁺.
- 3. Обоснуйте применение метода ЛКАО для молекулы ОН.
- 4. Насколько стабилен ион гидроксила ОН⁻ в свободном состоянии.
- 5. Покажите, что терм полностью заполненной оболочки соответствует полносимметричному представлению.
Глава 4. Атомы и молекулы в конденсированных средах

Часто оптические свойства конденсированных сред (кристаллов, стекол, жидкостей) определяются наличием небольшого количества примесных ионов или молекул. Изначально прозрачные среды при добавлении определенных примесей меняют цвет или могут светиться при определенных воздействиях (освещение, облучение ионизирующим излучением, и др.). Во многих случаях оптические спектры таких сред можно понять, опираясь на атомные или молекулярные состояния примесей и учитывая окружение как возмущение. Далее мы рассмотрим несколько примеров такого подхода.

4.1. Теория кристаллического поля и поля лигандов

Для наблюдения атомных спектров нужны специальные условия, уменьшающие влияние соседей на атомные переходы. В обычных условиях в конденсированных средах (жидкостях, твердых телах) атомы и ионы подвергаются воздействию возмущения от окружающих атомов и ионов. Одной из самых простых теорий, позволяющих качественно и количественно оценить окружения является теория кристаллического влияние поля. Теория эмпирическая кристаллического поля (поля лигандов) – это теория, объясняющая изменение атомных состояний примеси в основном за счет электрического поля кристаллической решетки.

Эмпирическая теория, известная как теория поля лигандов, оказалась очень успешной в интерпретации свойств соединений переходных металлов важного, хотя и ограниченного класса.

Термин лиганд используют для обозначения атомов или молекулярных групп, окружающих атом переходного металла в его комплексах. Теория поля лигандов стремится объяснить свойства комплекса на языке возмущения лигандами энергий и волновых функций изолированного атома переходного металла или соответствующего иона. Поэтому теория поля лигандов справедлива тогда, когда справедлива теория возмущений, т. е. когда функций индуцируемые изменения волновых И энергий, лигандами, относительно малы.

Теория поля лигандов ведет свое начало с работы Ван-Флека, выполненной в 30-х годах и посвященной спектроскопии ионов переходных металлов в кристаллах. Тогда ее называли теорией кристаллического поля. Окраска рубина, например, обусловлена присутствием ионов Cr^{3+} в качестве примеси в окиси алюминия. В кристалле каждый ион Cr^{3+} окружен шестью анионами кислорода (O^{2-}), и именно поле этих анионов кислорода возмущает уровни энергии Cr^{3+} . В теории кристаллического поля это возмущение по своей природе вначале мыслилось как чисто электростатическое. В настоящее время в теории поля лигандов необходимо учитывать, что часть этого возмущения обусловлена перекрыванием орбиталей лигандов и орбиталей атома переходного металла.

Переходные элементы отличаются от элементов главных подгрупп тем, что они образуют много стабильных соединений, которые имеют неполностью заполненные оболочки электронов. Эти электроны занимают орбитали, которые в первом приближении являются d-орбиталями свободных атомов. Для первого ряда переходных элементов валентные электроны занимают 3d-орбитали, однако 4s- и 4p-орбитали имеют энергии, очень близкие к энергиям 3dорбиталей, и несомненно они играют важную роль в образовании связей. Более детально их роль будет обсуждена позже в данной главе. Однако, рассматривая изменения энергий только d-орбиталей, которые происходят при образовании химических связей, можно понять, как будет видно, многие свойства комплексов, в частности спектроскопические и магнитные.

Табл.4.1. Числа 3d-электронов в двух- и трехзарядных ионах первого ряда переходных элементов

Ион	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M ²⁺	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M^{3+}	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Проще всего предположить, что каждый лиганд можно представить отрицательным точечным зарядом. Совокупность точечных зарядов порождает потенциальное поле — поле лигандов. Приступим теперь к рассмотрению влияния таких полей на электроны центрального иона металла. Очевидно, энергия d-электронов определяется двумя главными возмущениями - электронным отталкиванием и влиянием поля лигандов.



Рис. 4.1. Ориентация *d*-орбиталей центрального иона в октаэдрическом (слева) и тетраэдрическом (справа) окружении. Точками указано положение лигандов.

Комплексы переходных металлов, в которых доминирует влияние поля лигандов, называют комплексами сильного поля. Те комплексы, в определении d-электронных уровней энергии которых основную роль играет электронное отталкивание, называют комплексами слабого поля. Хотя эта классификация применима к комплексам любой геометрии, она наиболее плодотворна в отношении октаэдрических комплексов, т. е. комплексов, где ион металла окружен шестью лигандами, расположенными по углам октаэдра, — именно октаэдрические комплексы, содержащие шесть одинаковых лигандов, будут обсуждены в первую очередь.

Рассмотрим простейший (теоретически) случай, когда центральный ион октаэдрического комплекса (рис 4.1), например $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, содержит всего один d-электрон поверх замкнутой оболочки. Основное состояние иона Ti^{3+} — fL> с орбитальным моментом количества движения L = 2 и полным спином $S = {}^{l}l_{i}$, т. е. кратностью орбитального вырождения, равной пяти (2L + 1 = 5). Пять состояний d-электрона, соответствующих одинаковой энергии системы, описываются в этом случае пятью d-функциями. Три орбиталей, расположены так, что их максимумы попадают в области между осями координат. У остальных двух орбиталей d_{z2} и d_{x2-y2} (так называемые d_{y} - или e_r -орбитали) максимумы расположены как раз вдоль осей. С учетом отрицательным полюсом диполя к положительному центральному иону) это d-электронное распределение позволяет получить некоторые качественные выводы об относительном расположении d-состояний в поле лигандов.



Рис.4.2. Расщепление атомного d-терма в октаэдрическом поле лигандов: *а* — свободный атом; *б* - сферическое и *в* - октаэдрическое поле [1].

Из сравнения относительного расположения в октаэдрическом комплексе t_{2g} - и e_g -орбиталей, например, d_{z2} и d_{x2-y2} легко видеть, что в состоянии d_{x2-y2} электрон испытывает большее электростатическое отталкивание от лигандов, расположенных на осях координат, чем в состоянии d_{xz} . Следовательно, энергия этих двух состояний не будет одинаковой: в первом она выше, чем во втором. Все три состояния t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) совершенно симметричны по отношению к шести лигандам,

расположенным в вершинах правильного октаэдра, их энергия одинакова и они образуют трехкратно вырожденный терм. Можно показать, что в этом случае и энергия двух е_g-состояний также остается одинаковой.

Следовательно, пять d-состояний, обладающих одинаковой энергией в свободном атоме (или ионе), в октаэдрическом поле лигандов разделяются на две группы с различными значениями энергии в каждой. Другими словами, пятикратно вырожденный ²D-терм свободного иона в поле лигандов октаэдрического комплекса расщепляется на два: трехкратно вырожденный ²T_{2g} и двукратно вырожденный ²E_g (Puc.4.3.).



Рис. 4.3. Расщепление D-терма кубическом (а), тетраэдрическом (б) и октаэдрическом (в) полях лигандов [1].

При помещении свободного положительного иона в поле лигандов (например, отрицательных точечных зарядов) все состояния внешних электронов дестабилизируются из-за дополнительного отталкивания от окружающих ионов.

При наличии двух и более электронов на d- орбиталях картина возможных термов и их расщеплений заметно усложняется. Существенную роль в этом случае играет взаимодействие электронов между собой. Если поле не очень сильное, то влияние лигандов сводится к возмущающему действию на атомные уровни центрального иона (Рис.4.4). В этом случае говорят о слабом поле лигандов.



δ в г α

Расщепление термов конфигурации d² в октаэдрическом поле лигандов – Рис.4.4. слабое поле: а – уровень дэлектронов, б – сдвиг вызванный симметричной частью межэлектронного отталкивания, расщепление вызванное межэлектронным в взаимодействием, г - сдвиг, вызванный симметричной частью поля лигандов, ∂ расщепление в поле лигандов как функция Δ [1].

Если кристаллическое "сильнее" же поле межэлектронного взаимодействия то сначала следует учесть расщепление атомных d состояний кристаллическим полем а затем рассмотреть более слабое межэлектронной взаимодействие (Рис.2.17.).



Расщепление термов конфигурации d² в октаэдрическом поле лигандов – сильное Рис.4.5. поле: a – уровень d-электронов, δ - сдвиг, вызванный симметричной частью поля лигандов, δ - расщепление в поле лигандов как функция Δ , r – сдвиг вызванный симметричной частью межэлектронного отталкивания, д-расщепление вызванное межэлектронным взаимодействием [1].

На практике часто могут реализовываться промежуточные поля лигандов, для которых ни один из критериев предельных случаев – слабого и сильного полей – не выполняется в достаточной мере. Тогда задача должна решаться с одновременным учетом как межэлектронного взаимодействия так и поля лигандов.

Подобные диаграммы построены Танабе и Сугано для всех конфигураций d^n . В них энергия отсчитывается от основного состояния. Поэтому, если при каком-то значении Δ происходит изменение основного состояния (результат пересечения термов), то на диаграмме все уровни испытывают излом. Диаграммы Танабе-Сугано дают наиболее полную информацию о возможном электронном строении системы в рамках принятых приближений.



Рис.4.6. Диаграмма Танабе-Сугано для электронной конфигурации d^2 (уровни энергии в 1000 см-1). Экспериментальный спектр (энергии полос поглощения) – вертикальная линия с черточками – смещается по горизонтали до удовлетворительного совпадения с расчетными энергиями уровней. Полученное значения Δ – можно рассматривать как экспериментальную величину параметра кристаллического поля [1].

Одним из ярких примеров экспериментального обоснования правомерности подхода сильного и слабого кристаллического поля является результаты определения спина переходных ионов в различных соединениях.

Таблица 4.2. Распределение *d*-электронов по *t*_{2g} и *e*_g –орбиталям. Электронные конфигурации, для которых полный спин в сильном поле отличается от спина в слабом поле, выделены жирным штифтом.

Конфигу-	Примории	Сла	бое поле		Сильное поле			
рация	примеры	t_{2g}	e_g	Спин	t_{2g}	e_g	Спин	
d^0	Sc ³⁺ ,Ca ²⁺			0			1	
d^{I}	Ti ³⁺ ,V ⁴⁺	Ļ		1/2	Ļ		1/2	

d^2	${ m Ti}^{2+} { m V}^{3+}$	$\downarrow \downarrow$		1	$\downarrow \downarrow$		1
d^3	V ²⁺ ,Cr ³⁺	$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$		3/2	$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$		3/2
d^4	Cr ²⁺ ,Mn ³⁺	$\downarrow \downarrow \downarrow$	Ļ	2	$\downarrow\uparrow \ \downarrow \ \downarrow$		1
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Os ³⁺	$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$	$\downarrow \downarrow$	5/2	↓↑ ↓↑ ↓		1/2
d^6	Fe ²⁺ ,Co ³⁺ ,Ir ³⁺	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow \downarrow$	2	↓↑ ↓↑ ↓↑		0
<i>d</i> ⁷	Co ²⁺ ,Ni ³⁺ ,Rh ²⁺	$\downarrow\uparrow \downarrow\uparrow \downarrow$	$\downarrow \downarrow$	3/2	↓↑ ↓↑ ↓↑	\downarrow	1/2
d^8	Ni ²⁺ ,Pd ²⁺ ,Pt ²⁺ , Au ³⁺	$\downarrow\uparrow \downarrow\uparrow \downarrow\uparrow$	$\downarrow \downarrow$	1	↓↑ ↓↑ ↓↑	$\downarrow \downarrow$	1
d^9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	1/2	↓↑ ↓↑ ↓↑	$\downarrow\uparrow$ \downarrow	1/2
d^{10}	$\begin{array}{c} Cu^{+},Zn^{2+},Cd^{2+},\\ Ag^{+},Hg^{2+},Ga^{3+} \end{array}$	$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	0	$\downarrow\uparrow \downarrow\uparrow \downarrow\uparrow \downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow \downarrow\uparrow$	0

4.1. Теория кристаллического поля и поля лигандов

Очевидно, существует совершенно четкое различие между комплексами слабого и сильного поля, имеющими конфигурации d^4 , d^5 , d^6 или d^7 . Так как магнитные свойства комплексов зависят от числа неспаренных электронов, можно различить эти два случая при помощи магнитных измерений. Из данных Табл. следует, что для ионов с конфигурациями от d^4 до d^7 спин основного состояния в комплексах со слабым кристаллическим полем (высокоспиновые состояния) больше, чем спин в комплексах сильного поля (низкоспиновые состояния). Например, ионы конфигурации $3d^5$ (Mn^{2+} , Fe^{3+}). С лигандами слабого поля они образуют октаэдрические высокоспиновые комплексы: $K_3[FeF_6]$, с лигандами сильного поля – низкоспиновые комплексы: $K_3[Fe(CN)_6], K_4[Mn(CN)_6]$.

Табл.4.3.	Реализация	спиновых	состояний	у	ионов	c	конфигурациям	d^4	_	d^7 .	BC	_
высокосп	иновое состо	яние, НС –	низкоспино	вое	е состоя	ни	е.					

Конфигурация	Примеры	Лиганды	Δ, см ⁻¹	Конфигурация	Спиновое
				октаэдрическог	состояние
				о иона	
d^4	Cr^{2+}	H ₂ O	13900	$t^{3}_{2g}e^{3}_{g}$	BC
	Mn ³⁺	H ₂ O	21000	$t^{3}_{2g}e^{1}_{g}$	BC
d^5	Mn ²⁺	H ₂ O	7800	$t^{3}_{2g}e^{2}_{g}$	BC
	Fe ³⁺	H ₂ O	13700	$t^{3}_{2g}e^{2}_{g}$	BC
d^6	Fe ²⁺	H ₂ O	10400	$t^4_{2g}e^2_{g}$	BC
		CN⁻	33000	$t^{6}_{2g}e^{0}_{g}$	HC
	Co ³⁺	F⁻	1300	$t^4_{2g}e^2_{g}$	BC
		NH ₃	23000	t ⁶ _{2g} e ⁰ _g	НС
d^7	Co ²⁺	H ₂ O	10100	$t^{5}_{2g}e^{2}_{g}$	BC

4.2 Примесные атомы с конфигурацией s2 (ртутеподобные ионы) в кристаллах

Установлено, что для распространенных состояний окисления +2 и +3 лиганды можно расположить в порядке увеличения силы кристаллического поля Δ . Такой ряд называется спектрохимическим - $I < Br < Cl < F < OH < H_2O < CN^-$. Электронное отталкивание ионов второго и третьего ряда переходных металлов намного меньше, так как орбиты электронов становятся более протяженными. Вследствие этого большинство их комплексов являются низкоспиновыми.

4.2 Примесные атомы с конфигурацией *s*² (ртутеподобные ионы) в кристаллах

Теория кристаллического поля была очень успешной при интерпретации оптических спектров ионов переходных элементов с достраивающейся d – оболочкой в кристаллах. Этот подход, в котором за основу брались атомные состояния примесного иона и рассматривалось с различной степенью детализации влияние ближнего окружения на расщепления и сдвиги атомных уровней, оказался весьма плодотворным во многих других случаях (s, f атомных уровней и др.).

Кристаллы щелочных галоидов с примесью ионов таллия Tl⁺ обладают люминесценцией возбуждении ультрафиолетом интенсивной при или ионизирующем излучением. Последнее свойство используется в широко применяемых сцинтилляторах NaI-Tl. Ионы таллия входят в кристаллы щелочных галоидов в одновалентном состоянии, замещая ион щелочного металла. Электронная конфигурация $Tl^0 - 6s^26p^1$, $Tl^+- 6s^2$, внутренние заполненные оболочки опускаем. Помимо ионов Tl^+ такой же конфигурацией s^2 обладают атомы ртути и ионы In⁺, Ga⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Te⁴⁺, As³⁺, Sb³⁺. Свечение атомов (паров) ртути исследовано многократно вследствие того широко используется в разрядных ртутных и люминесцентных энергосберегающих лампах.

Электронная конфигурация основного состояния атома ртути и других ртутеподобных ионов – s²; терм ¹S₀, как у атома гелия, который мы разбирали ранее (см. параграф 2.8). Первые возбужденные состояния соответствуют переходам одного электрона на ближайший р уровень, получившаяся конфигурация – s¹p¹, термы – ³P_{0,1,2}, ¹P₁. Переходы на триплетное состояние ³P₁ запрещены по спину, а на состояния ³P₀, ³P₂ запрещены и по спину и по полному моменту. В свободном состоянии в атомах ртути переходы на ³P₁ уровень на два порядка менее интенсивны чем на ¹P₁.

Рассмотрим свойства кристаллов КСІ-ТІ. Оптическое поглощение чистых кристаллов КС1 (рис. 18.8) начинается при 165 нм и простирается далее в область более коротких длин волн. Введение ионов таллия приводит к образованию двух полос поглощения с центрами при 196 и 249 нм (соответствующие кривые для интенсивности имеют обычную колоколообразную форму); кроме того, появляется еще широкая полоса испускания с центром примерно при 305 нм. Все эти полосы связаны с возбужденными состояниями ионов таллия.

4.2 Примесные атомы с конфигурацией s2 (ртутеподобные ионы) в кристаллах

Основное состояние иона T1⁺ есть состояние ${}^{1}S_{0}$ при электронной конфигурации 6s² (спины двух s-электронов антипараллельны). Наинизшими возбужденными состояниями, связанными с конфигурацией 6s6p, являются ${}^{3}P_{0}$, ${}^{3}P_{1}$, ${}^{3}P_{2}$ и ${}^{1}P_{1}$ причем энергетический интервал между соседними состояниями — порядка 1 эВ.

Спектроскопическое правила отбора для переходов между состояниями $\Delta J=0, \pm 1$ (кроме перехода $J_1=0, J_2=0$) и $\Delta S=0, \Delta L=\pm 1$ указывают, что переходы ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{j}$ запрещены по спину, а переход ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{2}, {}^{3}P_{0}$ запрещен по спину и полному моменту и только переход ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}P_{1}$ разрешен. Правило отбора $\Delta S=0$ является не очень эффективным в тяжелых атомах вследствие спин- испускания орбитального взаимодействия, поэтому в спектрах поглощения (и возбуждения) наблюдаются полосы соответствующие переходам ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{1}$ и ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}P_{1}$. Первый приводит к образованию полосы поглощения с максимумом при 249 нм, второй — полосы поглощения с максимумом при 196 нм. Полоса при 305 нм связана с обратным переходом ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{1}S_{0}$.



Рис. 4.7 Термы и первые переходы в атоме ртути.

Поглощение, с возбуждением основного связанное состояния, происходит, согласно принципу Франка — Кондона, так, что соседние ионы в решетке не изменяют при этом своего взаимного расположения, т. е. их, грубо говоря, можно считать фиксированными в узлах решетки. Ширина полосы поглощения определяется нулевыми колебаниями и тепловым движением решетки. Время жизни возбужденного состояния (например, состояния ³P₁) примерно в 10⁵ раз превышает период колебаний решетки. Поэтому возникающее при поглощении возбужденное состояние ${}^{3}P_{1}$ релаксирует, приходя в тепловое равновесие с решеткой. В соответствии с принципом Франка — Кондона люминесцентное излучение происходит в результате перехода из состояния ${}^{3}P_{1}$ в состояние 'S₀ при значении конфигурационной координаты, отвечающем минимуму энергии возбужденного состояния. Перераспределение энергии при релаксации приводит к увеличению количества квантов колебаний решетки фононов.



Рис.4.8. Спектры поглощения при 77К беспримесных кристаллов KCl (кривая 0) и KCl – In. Концентрация индия 0.00033 моль. % (1), 0.00063 моль. % (2) и 0.002 моль. % [2].

В кристаллах щелочных галоидов обнаружено четыре группы полос поглощения принадлежащих ртутеподобным ионам и пронумерованных как A, B, C, D (Рис. 4.9). Предполагается, что A, B, C полосы можно приписать к ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{1} \, {}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{2}$ и ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}P_{1}$ переходам соответственно.



Рис.4.9. Диаграмма уровней энергии иона Tl⁺ в свободном состоянии (a) и иона Tl⁺ в кристалле KCl (b) [3], и в NaI (d) рассчитана в приближении теории поля лигандов [2].

Модель, в которой состояния атома таллия классифицированы по представления группы симметрии O_h кристалла и интерпретированы A, B, C полосы, сформулирована Фредериком Зейтцем еще в 1938 году [3]. Интерпретация полос A и C как обусловленных переходами с уровня 1S_0 (представление ${}^1A_{1g}$ группы O_h) на уровни 3P_1 (${}^3T_{1u}$) и 1P_1 (${}^1T_{1u}$) не вызывает трудностей. Полоса B расположена между полосами A и B и в соответствии со схемой атомных уровней может быть сопоставлена с переходом на 3P_2 (3E_u , ${}^3T_{2u}$)

уровень. Однако, как мы уже выясняли в атоме этот переход дважды запрещен, Зейтц предположил, что переход на ${}^{3}P_{2}$ (${}^{3}E_{u}$, ${}^{3}T_{2u}$) уровень разрешается за счет взаимодействия с колебаниями решетки, так как В полоса сильно увеличивается с повышением температуры [3].

Переход на самый нижний по энергии уровень с основного уровня запрещен как по спину так и по полному моменту. Наличие этого уровня впоследствии было показано по появлению медленных компонент в А полосе свечения при низких температурах, которые связаны с термическими переходами на ловушку.

4.3 Примесные атомы с конфигурацией *f*^{*n*} (редкоземельные ионы) в кристаллах

Редкоземельные примеси входят в кристаллы в виде двух и трехвалентных ионов. Особенностью электронного строения эти ионов является то, достройка внутренней 4f оболочки начинается после того как были заполнены внешние 5s, 5p оболочки. Лантаноиды начинаются с церия (атомный номер 58) следующего за лантаном (номер 57). В трехвалентных лантаноидах идет последовательное заполнение f оболочки.

Ат	Химич.	Название	Конфигурация	Конфигурация
номер	обознач	элемента	и терм (2+)	и терм (3+)
58	Ce	Церий	$f^{2}(^{3}H_{4})$	$f^1 ({}^2F_{5/2})$
59	Pr	Празеодим	f ³ (⁴ I _{9/2})	$f^{2}(^{3}H_{4})$
60	Nd	Неодим	$f^{4}(^{5}I_{4})$	f ³ (⁴ I _{9/2})
61	Pm	Прометий	$f^{5}(^{6}H_{5/2})$	$f^{4}(^{5}I_{4})$
62	Sm	Самарий	$f^{6}(^{7}F_{0})$	$f^{5}(^{6}H_{5/2})$
63	Eu	Европий	f ⁷ (⁸ S _{7/2})	$f^{6}(^{7}F_{0})$
64	Gd	Гадолиний	f ⁷ 5d (⁹ D ₂)	f ⁷ (⁸ S _{7/2})
65	Tb	Тербий	$f^{9}(^{6}H_{15/2})$	$f^{8}(^{7}F_{6})$
66	Dy	Диспрозий	f ¹⁰ (⁵ I ₈)	f ⁹ (⁶ H _{15/2})
67	Но	Гольмий	$f^{11}({}^{4}I_{15/2})$	$f^{10}({}^{5}I_{8})$
68	Er	Эрбий	$f^{12}(^{3}H_{6})$	$f^{11}(^{4}I_{15/2})$
69	Tm	Туллий	$f^{13}(^{2}F_{7/2})$	$f^{12}(^{3}H_{6})$
70	Yb	Иттербий	$f^{14}({}^{1}S_{0})$	$f^{13}({}^{2}F_{7/2})$
71	Lu	Лютеций	$f^{14}6s(^2S_{1/2})$	$f^{14}(^{1}S_{0})$

Табл. 4.5 Электронные конфигурации и термы двух и трехвалентных лантаноидов. Заполненные оболочки $\dots 4d^{10} 5s^25p^6$ опущены.

Поскольку всего f уровней 7 и на каждый можно поместить (по принципу Паули) не более двух электронов, и общее количество лантаноидов 14 (от церияb f¹ до лютеция f¹⁴). Ионы лантаноидов обладают развитой системой f-f переходов, которая распространяется от инфракрасного диапазона до вакуумного ультрафиолета.

Ионы лантаноидов легко внедряются в кристаллы с двухвалентными и более заряженными катионами И являются эффективными центрами люминесценции, концентрируя энергию элементарных возбуждений решетки (свободные электронов, дырок, экситонов) и испуская свет. Вследствие того, что 4f оболочка экранирована заполненными внешними 5s²5p⁶ оболочками кристаллическое поле в лишь незначительной степени влияет на систему f уровней. Это позволяет легко идентифицировать природу переходов между f уровнями в неисследованных ранее материалах. Таблица f уровней энергии трёхвалентных лантаноидов в англоязычной литературе получила название диаграмма Дика по фамилии одного из ее авторов (Gerhard Heinrich Dieke) (Рис 4.10). Изначально данные о переходах были измерены до энергий 40000 см⁻¹ (250 нм), относительно недавно диаграмма Дика расширена в область вакуумного ультрафиолета до 70000 см⁻¹ (около 140 нм) [4].

Так например у иона Ce³⁺ всего один электрон на f орбитали, поэтому термы основного состояния будут ${}^{2}F_{5/2}$, 7/2. Поскольку константа спинорбитального взаимодействия у Ce³⁺ положительна то нижний по энергии терм будет ${}^{2}F_{5/2}$. По экспериментальным спектрам известно, что уровень ${}^{2}F_{7/2}$ находится выше по энергии на 2200 см⁻¹ (см Рис 4.10). Такие же термы основного состояния имеет ион Yb³⁺, однако в этом случае константа спинорбитального взаимодействия меньше нуля и основной терм будет ${}^{2}F_{7/2}$. Терм ${}^{2}F_{5/2}$ иона Yb³⁺ находится выше по энергии почти на 10000 см⁻¹ (см. Рис. 4.10).

Рассмотрим ион празеодима Pr^{3+} с конфигурацией f^2 . Для нахождения всех f уровней воспользуемся методом сложения проекций, описанным ранее в 2.11.



Рис.4.10. Диаграмма уровней энергии трехвалентных лантаноидов. Знаком полукруга под уровнем обозначены состояния с которых наблюдалось свечение.

Табл 4.6. Проекции орбитальных (слева) и спиновых (справа) моментов двух электронов конфигурации f².

m	-3	-2	-1	0	1	2	3
m ₁₂							
-3	(-6)	-5	-4	-3	-2	-1	0
-2	-5	(-4)	-3	-2	-1	0	1
-1	-4	-3	(-2)	-1	0	1	2
0	-3	-2	-1	(0)	1	2	3
1	-2	-1	0	1	(2)	3	4
2	-1	0	1	2	3	(4)	5
3	0	1	2	3	4	5	(6)

Таблица со спиновыми проекциями будет такая же как в Табл. 2.9. Также для одинаковых проекций спинов мы вынуждены применять разные проекции орбитального момента, поэтому так же как в предыдущем случае диагональные элементы исключаются. Получаем

при $m_s = 1$	наборы		(1)		(3)		(5)	
при $m_s = 0$	наборы	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
при m _s = -1	наборы		(1)		(3)		(5)	
		${}^{1}\mathbf{S}$	^{3}P	^{1}D	³ F	^{1}G	^{3}H	${}^{1}\mathbf{I}$

Получаем следующие термы для f^2 конфигурации – 1S_0 ; ${}^3P_{0,1,2}$; 1D_2 , ${}^3F_{2,3,4}$, 1G_4 , ${}^3H_{4,5,6}$, 1I_6 . Низший по энергии терм для Pr^{3+} будет 3H_4 . Для иона туллия Tm^{3+} низшим по энергии термом будет 3H_6 также из-за отрицательной константы спин-орбитального взаимодействия (см. Рис.4.10). Как становится понятно константа спин-орбитального взаимодействия положительна для ионов первой половины лантаноидов и отрицательна для второй. Из-за этого и других различий все лантаноиды делят на легкие (f^1-f^6) и тяжелые (f^8-f^{13}). Самые высоколежащие уровни ионов Pr^{3+} и Tm^{3+} располагаются выше верха диаграммы, что показано стрелками.

Хорошо исследованные f-f переходы по свой природе являются запрещенными (согласно правилу отбора по орбитальному моменту $\Delta L=\pm 1$). Поэтому интенсивности полос поглощения для этих переходов невелики, и для уверенного измерения необходимы высокие концентрации полос редкоземельных примесей на уровне около 1 моль. % и более. В то же время имеются другие переходы в редкоземельных ионах 4fⁿ-4fⁿ⁻¹5d (или сокращенно 4f-5d) – происходящие с внутренних 4f орбиталей на внешние d орбитали разрешены по орбитальному моменту. Полосы поглощения соответствующие этим переходам очень сильны и легко измеряются при концентрации на уровне 0.001 моль.%. По энергетической шкале 4f-5d переходы располагаются в ультрафиолете от 4 эВ (300 нм) и более вплоть до края фундаментального

поглощения решетки и в отличие от f-f переходов не изменяют цвета кристалла. Другое отличие от f-f переходов связано с тем что 5d орбитали являются внешними и значительно взаимодействуют с кристаллическим окружением. Поэтому 4f-5d полосы зависят как от силы кристаллического поля, так от симметрии решетки в которой находится примесный ион. Обычно d уровни редкоземельных ионов рассматривают в схеме сильного кристаллического поля. Так в кристаллах щелочноземельных фторидов симметрия катионного узла – кубическая и d орбитали расщепляются на две группы – нижняя по энергии орбиталь t_{2g} – симметрии и расположенная на 1-2 эВ выше орбиталь e_g симметрии. Для трехвалентных редкоземельных ионов в кристаллах нижний d уровень как правило находится на 1-3 эВ ниже дна зоны проводимости а верхний попадает в зону проводимости кристалла.



Рис 4.11 Положение основных 4f уровней (RE^{2+} - кривая 1, RE^{3+} - кривая 2) и наинизших возбужденных 5d уровней (RE^{2+} - кривая 4, RE^{3+} - кривая 3) редкоземельных трехвалентных (RE^{3+}) и двухвалентных (RE^{2+}) ионов в зонной схеме кристалла фторида лантана. Верхняя зона – зона проводимости, нижняя зона – валентная зона. Чёрточками указаны возбужденные 4f уровни. Шкала энергий в электронвольтах отсчитывается от уровня вакуума (слева) и от верха валентной зоны (справа) [5]

На Рисунке 4.11 показано положение 4f и 5d уровней в зонной схеме кристалла. Для оценки положения уровней относительно зон кристалла в первом приближении можно воспользоваться потенциалами ионизации ионов редких земель. Потенциалы ионизации RE^{2+} , RE^{3+} дадут нам положение основных 4fⁿ уровней относительно так называемого уровня вакуума, то есть уровня при переходе на который (или выше) электрон отрывается от иона и становится свободным. Также у кристалла есть энергия сродства к электрону,

то есть энергия которую нужно затратить чтоб удалить электрон, находящийся в хоне проводимости из кристалла в вакуум. Комбинируя эти две величины на одной энергетической шкале и зная величину зоны запрещенных энергий кристалла Е₂, можно построить первое приближение схемы, подобной изображенной на Рис. 4.11. Такой подход, проделанный с рядом уточняющих поправок, был сделан Питером Доренбосом в ряде статей 2000-2013 годах [5,6]. Многочисленные сравнения позволяют заключить, что модель Доренбоса дает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными в пределах 0.1из рисунка 4.11 переходы 4f-5d находятся в 0.2 эВ. Как видно ультрафиолетовой области спектра только для ионов Ce³⁺, Pr³⁺, Tb³⁺, для других ионов полосы попадают в область вакуумного ультрафиолета (длины волн менее 200нм или энергии более 6 эВ). Это значительно затрудняет исследование оптических свойств спектров обусловленных 4f-5d переходами в большинстве трехвалентных лантаноидах.

Свечение ионов лантаноидов внедренных в кристаллы интенсивно изучалось, начиная с 1960-х годов в связи с разработкой твердотельных лазеров на кристаллах. Многие детали f-f спектров свечения были изучены. Так например в распространенных лазерных указках зеленого цвета используется свечение ионов Nd³⁺. Переходы ${}^{2}H_{3/2}$ - ${}^{4}I_{9/2}$ (см. Рис.4.10) в кристаллах YVO₄ дают излучение 1054 нм, вторая гармоника которого и дает ярко-зеленую линию 532 нм.

Излучение с 5d на 4f состояние в трехвалентных лантаноидах значительно хуже. В последние годы эти исследования исследовано значительно продвинулись в связи с использованием синхротронов как источников интенсивного излучения в вакуумном ультрафиолете и в связи с потребностью разработки быстрых неорганических сцинтилляторов. В самом деле разрешенные 5d-4f переходы RE³⁺ характеризуются короткими временами затухания свечения – десятки наносекунд и менее. К настоящему времени обнаружено 5d-4f свечение следующих ионов – Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm³⁺ в кристаллах щелочноземельных фторидов CaF₂, SrF₂, BaF₂ [7,8]. Полосы свечения последних четырех ионов находятся в области вакуумного эффективность ультрафиолета. Квантовая свечения при оптическом возбуждении достаточно высока и при комнатной температуре у всех ионов кроме самария.

Наиболее эффективными для использования в сцинтилляторах оказались ионы Ce^{3+} и Pr^{3+} . Это связано с величиной энергии необходимой для возбуждения редкоземельного иона в 5d состояние, которая сильно растет в ряду Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} и т.д. (смотри энергетическую разность между кривыми 3 и 2 на Рис.4.11). Оказалось, что величина энергии, которая может передаваться от процесса рекомбинации созданных ионизирующим излучением зонных электронов и дырок значительно меньше E_g . Процесс передачи энергии возбуждения решетки становится энергетически невыгодным для ионов от Nd^{3+} и далее [8].

Еще одним возможным применением кристаллов с трехвалентными лантаноидами может стать использование явления деления квантов (или

фотонного каскада) в источниках света. Как известно наибольшее применение находят ртутные энергосберегающие лампы. В этих лампах разрядом в парах ртути возбуждается свечение атомов Hg (переходы см. 4.2) линиями 253 и 196 нм. С точки зрения утилизации использованных ламп, наличие в них паров ртути является очень вредным для экологии производства. Поэтому многие исследователи пытаются найти материалы для безртутных ламп с такой же или более высокой эффективностью. Одним из вариантов является замена разряда в парах ртути на разряд в ксеноне, который в последние годы активно используется в автомобилестроении. Поиск эффективного люминофора, возбуждаемого разрядом в ксеноне (область 160-180 нм) привлекает многих исследователей.



Рис.4.12 Схема энергетических уровней иона празеодима Pr³⁺ в кристалле YF₃[9].

Очень интересной (и пока не реализованной на практике) является идея использовать явление деления квантов (quantum cutting) (другое название фотонный каскад – photon cascade emission) для преобразования энергии фотона, получаемого от разряда в ксеноне, равной 7-8 эВ на два или более фотона с энергией в видимой области 2-3 эВ.

На рисунке 4.12 показана схема уровней энергии иона празеодима внедренного в кристалл фторида иттрия. Все $4f^2$ уровни можно видеть и на Рис.4.10 (кроме уровня ${}^{1}S_{0}$) а уровень 5d находится немного выше уровня ${}^{1}S_{0}$. Поэтому после возбуждения на 5d уровень электрон быстро релаксирует на уровень ${}^{1}S_{0}$, а далее у него есть несколько возможностей перейти на нижележащие уровни с излучением. С наибольшей вероятностью электрон

4.4. Автолокализованные дырки в галоидных кристаллах

переходит с уровня ${}^{1}S_{0}$ на уровень ${}^{1}I_{6}$, выполняя правило отбора по спину $\Delta S=0$ и излучая "синий" фотон 400 нм. Далее он быстро скатывается на триплет ³P_{2.1.0} и, наконец, снова излучает при переходе на нижележащие триплетые уровни, излучая в основном "красный" фотон 610 нм. Такие последовательные переходы называются каскадными. Итак, из одного "ультрафиолетового" фотона, поглощенного ионом празеодима, рождается около двух фотонов излучения в видимой области. Для выполнения условия фотонного каскада необходимо, чтоб нижайший 5d уровень не опускался кристаллическим полем ниже ¹S₀ уровня (см. Рис.4.12). Для этого нужно либо очень слабое кристаллическое поле, что практически невыполнимо, либо уменьшение 5d орбиталей по симметрии. Понятно, что обычные расшепления кристаллические решетки с октаэдрической, тетраэдрической или кубической симметрией катионного узла не подходят; в них типичные расщепления Δ около 2 эВ. Удачными оказались решетки трифторидов LaF₃, YF₃, в которых катион окружен 9 анионами, симметрия окружения становится похожа на сферическую и расщепление 5d атомных состояний Pr³⁺ невелико.

В противоречии с предыдущим параграфом фотонный каскад для Pr^{3+} обнаружен и в кристаллах щелочноземельных фторидов с кубической симметрией. В этих кристаллах $5d(e_g)$ уровень Pr^{3+} находится ниже по энергии уровня ${}^{1}S_{0}$. С увеличением концентрации ионов Pr^{3+} образуются агрегатные центры, в которых ион Pr^{3+} окружен дополнительно несколькими междоузельными ионами фтора F⁻ [10]. По этой причине фотонный каскад становится возможен, хотя эффективность каскада в этих материалах ниже, чем в YF₃.

4.4. Автолокализованные дырки в галоидных кристаллах

При облучении ЩГК высокоэнергетическими частицами или квантами, а также светом из области переходов зона—зона происходит ионизация иона галоида (X⁻). Возникающий атом галоида (X°) неустойчив и в процессе релаксации образует с соседним ионом X- молекулярный ион X²⁻, который при достаточно низких температурах оказывается стабильным образованием, ориентированным в направлении <110> в гранецентрированных и направлении <100> в объемно-центрированных кристаллах. При этом расстояние между ядрами галоидов, входящими в состав V_k-центра, уменьшается на 30—40%, однако они по-прежнему занимают две анионные вакансии.

4.4. Автолокализованные дырки в галоидных кристаллах

Данный процесс является не чем иным, как локализацией образующейся при облучении зонной дырки на двух ионах галоида, т. е. автолокализацией дырки. Одновременная локализация электронов на ловушках предотвращает их рекомбинацию с автолокализованными дырками и делает возможным длительное существование V_k-центров.



Рис.4.13 Схема образования молекулярных орбиталей и их заполнение электронами в молекуле X_2^-

Электронная структура основного и возбужденного состояний V_k-центра аналогична таковой в свободном молекулярном ионе Х₂⁻. Наличие же окружающей решетки вносит лишь небольшие изменения в эту структуру. Таким образом, основное и возбужденное состояния, по-видимому, можно рассматривать как систему дискретных локализованных орбиталей, которые отщепляются от валентной зоны кристалла в процессе автолокализации. При структуры V_k-центра пользуются рассмотрении электронной моделью молекулярных орбиталей. Рассмотрим систему валентных орбиталей для 2рсостояний фтора, для 3р-состояний хлора и т. д., опуская внутренние молекулярные орбитали (Рис.4.13). Более подробно молекулярные орбитали для F₂ молекулы мы рассматривали ранее (см. Рис. 3.9). Без учета влияния электрического поля и спина электрона получаются внешние молекулярные од, πи, πg, σи -орбитали. Как видно из Рис. 4.13, на каждой σ-орбитали размещается по два электрона, на π-орбитали - по четыре электрона. Если все электронные состояния заполнены, молекулярной связи не образуется, так как число связывающих (σ_g и π_u) и разрыхляющих (σ_u и πg) электронов будет равным. Однако если из молекулы удалить один электрон с верхней о_u-орбитали (или другими словами посадить дырку), то число разрыхляющих электронов станет меньше числа связывающих и устраняется кулоновское отталкивание двух ионов. Это приводит к образованию связанного состояния, которому стабильные молекулярные ионы X_2^- - обязаны существованием как в свободном состоянии, так и в кристаллической решетке. Таким образом, основное состояние V_k-центра имеет электронную конфигурацию – σ_g^2 , π_u^4 , π_g^4 , σ_u^1 и терм основного состояния - ${}^2\Sigma_u^+$.



Рис. 4.14. Схема энергетических уровней для молекулярного иона X₂⁻. Наблюдаемые оптические переходы показаны стрелками. Два перехода е малыми энергиями не разрешаются для легких галоидов.

Электронные конфигурации и термы возбужденных состояний будут следующими : σ_g^2 , π_u^4 , π_g^3 , $\sigma_u^2 - {}^2\Pi_g^+$, σ_g^2 , π_u^3 , π_g^4 , $\sigma_u^2 - {}^2\Pi_u^+$, σ_g^1 , π_u^4 , π_g^4 , $\sigma_u^2 - {}^2\Sigma_g^+$. При нахождении полной проекции орбитального момента, спина или четности всех электронов нам удобнее найти эти данные для каждой орбитали а затем суммировать их для всех орбиталей. Здесь мы как обычно принимаем, что нечетное количество и – орбиталей дают суммарную и – орбиталь, а четное количество – g обиталь. Для учета влияния спин-орбитального взаимодействия, добавим величины полного момента в обозначения термов X₂⁻. Поскольку взаимодействие спинового и орбитального моментов имеет место при неравестве их нулю, имеем следующий терм основного состояния - ${}^2\Sigma_{1/2u}^+$ и термы возбужденных состояний - ${}^2\Pi_{1/2g}^+, {}^2\Pi_{3/2g}^+, {}^2\Pi_{1/2u}^+, {}^2\Pi_{3/2u}^+, {}^2\Sigma_{1/2g}^+$.

Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к снятию вырождения между компонентами с квантовыми числами 1/2 и 3/2 в II_g - и Π_u -состояниях и к соответствующему расщеплению их (см. рис. 3.4). Снятие вырождения происходит также из-за взаимодействия V_k-центра с кристаллическим полем. Величины расщепления уровней, связанные с этими двумя факторами, сравнимы и составляют несколько десятых долей электрон-вольта. Какой из

4.4. Автолокализованные дырки в галоидных кристаллах

этих эффектов вносит основной вклад в расщепление уровней, зависит от галоида. Для бромидов и йодидов, например, основной вклад вносит спинорбитальное взаимодействие, а для хлоридов и фторидов — влияние кристаллического поля. Так как константа спин-орбитального взаимодействия отрицательна для почти замкнутых оболочек, то состояние с j = 3/2 по энергиям лежит ниже, чем состояние с j=1/2. Возможные оптические переходы в V_k-центре показаны на рис.4.14 стрелками. Для легких ядер F и Cl два низкоэнергетических перехода не разрешаются и в эксперименте наблюдаются только две полосы поглощения V_k-центров. Для выяснения правил отбора в оптических переходах обратимся к таблице характеров для группы симметрии $D_{\infty h}$.

u0.1.+	./ 10	олица ла	partop	овтр	ymind $D \infty n$.		
$\mathbf{D}_{\infty h}$	E	$2C_{\varphi}$	∞C_2	i	2 <i>S</i> φ	$\infty \sigma_{v}$	
Σ_{g}^{+}	1	1	1	1	1	1	
Σ_{g}^{-}	1	1	-1	1	1	-1	R _z
Π_{g}	2	2cos φ	0	2	$-2\cos\phi$	0	(R_x, R_y)
Δ_{g}	2	2cos2φ	0	2	2 c os 2φ	0	
Σ_{u}^{+}	1	1	1	-1	-1	-1	Z
Σ_{u}^{-}	1	1	-1	-1	-1	1	
Π_{u}	2	2cos φ	0	-2	2cosφ	0	(x, y)
$\Delta_{\mathbf{u}}$	2	2cos2φ	0	-2	$-2cos2\phi$	0	

Табл.4.7 Таблица характеров группы $D_{\infty h}$.

Легко видеть, что переход $\sum_{g}^{+} \rightarrow \sum_{u}^{+}$ разрешен при ориентации дипольного момента вдоль оси z. А переход $\sum_{g}^{+} \rightarrow \Pi_{u}$ разрешен при ориентации дипольного момента перпендикулярно оси z. Оператор дипольного перехода преобразуется как \sum_{u}^{+} для переходов ориентированных вдоль оси z и преобразуется как Π_{u} для переходов ориентированных вдоль осей x и y, то есть перпендикулярно оси z. Действительно, для того чтоб переход между состояниями \sum_{u}^{+} и \sum_{g}^{+} был разрешен нужно чтобы тройное произведение $\sum_{u}^{+}*B^{*} \sum_{g}^{+}$ равнялось \sum_{g}^{+} . Это возможно только для B = \sum_{u}^{+} . Таким же образом находим, что перехода Π_{u} . Этот случай немного сложнее, поскольку произведение $\Pi_{g}^{*}\Pi_{u}$ дает приводимое представление, одним из компонентов разложения которого является \sum_{u}^{+} . Можно вспомнить также правила отбора электронных переходов в линейных молекулах. Переходы разрешены если $\Delta\Lambda = 0, \pm 1; \Delta S = 0; g \leftrightarrow u$.

Как уже отмечалось, спектр поглощения фторидов и хлоридов состоит из двух полос. Ориентация переходов установлена измерением спектров поглощения через поляризатор кристаллов с V_k центрами, которые предварительно были выстроены освещением поляризованным светом. Это связано с тем, что спин-орбитальное взаимодействие у них мало и переходы в

4.5 Экситоны в галоидных кристаллах

спин-орбитально расщепленные состояния - ${}^{2}\Pi_{1/2g}^{+}$, ${}^{2}\Pi_{3/2g}^{+}$ спектрально не разрешаются. В бромидах и йодидах спин-орбитальное взаимодействие больше и приводит к разрешению инфракрасной полосы поглощения на две. В йодидах имеется четвертая полоса поглощения, расположенная между ультрафиолетовой и инфракрасной полосами. Предполагается, что она связана с переходом $\Sigma_{u} \rightarrow \Pi_{u}$, запрет с которого частично снимается за счет нарушения симметрии центра колебаниями решетки.

4.5 Экситоны в галоидных кристаллах

Экситоны являются делокализованными носителями энергии электронных возбуждений решетки неметаллических кристаллах. В Автолокализация концентрирует эту энергию в масштаб атомов и, таким образом, значительно влияет на транспорт и распределение электронной энергии в материалах. Автолокализованные экситоны имеют фундаментальное значение для атомных процессов индуцированных электронным возбуждением беспримесных диэлектриков, включая фотохимическое образование дефектов и некоторые виды десорбции с поверхности, а также транспорт энергии, люминесценцию, и спектр фундаментального краевого поглощения [11].



Рис. 4.15 Схема кривых потенциальной энергии для автолокализованного экситона [12].

Первоначально была предложена модель, в которой электрон захвачен автолокализованной дыркой на возбужденное состояние ($X_2^- + e^-$) [12]. Основное состояние такой системы можно записать как

4.5 Экситоны в галоидных кристаллах

 $(\sigma_{g}np)^{2}(\pi_{u}np)^{4}(\pi_{g}np)^{4}(\sigma_{u}np)^{2}$, которое нестабильно, так как числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях равны. Нижайшее возбужденное состояние $(\sigma_{g}np)^{2}(\pi_{u}np)^{4}(\pi_{g}np)^{4}(\sigma_{u}np)^{1}(\sigma_{g}(n+1)s)^{1} - {}^{3,1}\Sigma_{u}^{+}$ будет связывающим (Рис.4.15). Очевидно, что этот переход $\Sigma_{u} \rightarrow \Sigma_{g}$ ориентирован вдоль оси V_k (см. предыдущий параграф), хотя эксперимент говорит об ориентации излучения перпендикулярно оси z. Чтобы исправить положение было предположено, что ${}^{3}\Sigma_{u}$ смешивается с ${}^{1}\Pi_{u}$, вследствие чего переход ориентируется перпендикулярно оси z.



Рис. 4.16. Электронные и дырочные орбитали автолокализованного экситона в щелочных галоидах структуры NaCl, для различных моделей с симметрией $D_{\infty h}$, D_{2h} , C_{2v} . Стрелками показаны поглощение и люминесценция с поляризацией относительно оси X_2^- (V_k) центра [11].

Вследствие различия в энергиях переходов спектр поглощения экситона можно разделить как поглощение слабо связанного электрона в красной области спектра и поглощение дырочной компоненты экситона, подобно поглощению автолокализованной дырки (Рис.4.15).

Позднее было доказано, что дырочная компонента автолокализованного экситона может смещаться из центрального положения, что приводит к образованию X_2^- иона в одном анионном узле (так называемого H-центра) и соседнего электрона, захваченного образовавшейся анионной вакансии. Вследствие такого смещения у экситона теряется центр симметрии и группа симметрии становится C_{2v} (Рис.4.16). Несмещенные экситоны получили

4.6 Центры халькоген-вакансия в галоидных кристаллах

название on-centre, а экситоны со смещенной дырочной частью получили название off-centre. Обнаружено два типа смещенных экситонов, которые обозначены как слабо смещенные и смещенные экситоны (weak off-centre, off-centre exciton). Чем больше смещение из узла, тем больше относительный стоксов сдвиг. На рисунке 4.16 показано как меняется симметрия экситона и обозначение уровней энергии при переходе от модели $(X_2^- + e^-)$ к модели $(V_k + e^-)$ и к модели смещенного экситона.

4.6 Центры халькоген-вакансия в галоидных кристаллах

Кислород часто является нежелательной примесью в кристаллах, в которых анионами решетки являются галоиды (F, Cl, Br, I), внедряясь в кристалл в форме O₂⁻, Me²⁺O²⁻, O⁻⁻-вакансия. В последнем случае избыточный отрицательный заряд иона кислорода компенсируется вакансией фтора для соблюдения зарядовой нейтральности всей решетки. Подобные центры могут быть образованы и другими ионами (халькогенами -S, Se, Te) расположенными в столбце 7А периодической таблицы. Центры халькоген-анионная вакансия интересны тем, что для характеристики оптических спектров может быть молекулярная модель [13]. Центры использована кислород-вакания исследованы в щелочно-галоидных кристаллах [13], щелочно-земельных фторидах [14] и фторгалоидах бария [15].

Первоначально полагалось, что кислородные центры представляют собой двухзарядные ионы кислорода, находящиеся в анионных узлах [16], а зарядокомпенсирующие анионные вакансии удалены от ионов кислорода на значительное расстояние и не влияют на оптические спектры. Объяснение оптических переходов в центрах основывалось на некотором подобии спектров поглощения F- и кислородных центров. В спектрах этих центров имеется несколько полос поглощения. Для F-центров это F-, К-, L-полосы. Предполагалось, что полосы поглощения F-центров обусловлены переходами электронов с некоторого уровня, вызванного анионной вакансией, на уровни окружающих щелочных ионов. После перехода электрона на щелочной ион последний преобразуется в атом и это дает основания для оценки энергии переходов использовать известные уровни щелочных атомов. F- и К-полосы образуются, когда электрон переносится с уровня вакансии на основной уровень щелочного атома. Полоса L, возникает при переносе электрона на первый возбужденный уровень щелочного атома. В соответствии с этой моделью возбужденных состояний F-центров энергии L- полос приблизительно должны быть равны сумме энергии F-полосы и энергии возбуждения щелочного атома, что и было установлено для галоидов калия и рубидия. Основываясь на таком объяснении поглощения F-центров, Фишер и др. предположили, что оптические переходы в кислородном центре в КСІ также вызваны переносом электрона с уровня центрированного на ионе кислорода, на уровни окружающих ионов калия. При этом F-полоса сопоставлялась с первой

95

4.6 Центры халькоген-вакансия в галоидных кристаллах

полосой поглощения кислородных центров, L-полоса -со второй [17].

Впоследствии Гуммер доказал, что в кристаллах КСІ двухзарядные ионы кислорода связаны с анионными вакансиями в диполи О⁻⁻анионная вакансия. Вследствие этого возникает вопрос, каким образом близкорасположенная анионная вакансия влияет на оптические переходы? Гуммер предположил, что первая полоса поглощения центров О -вакансия вызвана переносом электрона с ионов кислорода на анионные вакансии. После поглощения фотона образуется F-центр в основном состоянии и соседний однозарядный ион кислорода. Поглощение фотона, соответствующего второй полосе поглощения, приводит к образованию F-центра в нижайшем возбужденном состоянии и соседнего иона О⁻ [18].



Рис. 4.17 Схема образования молекулярных орбиталей (слева) и первых термов (в центре) центров халькоген-вакансия. Справа показано изменение знака поляризации свечения в пределах первой полосы поглощения в CaF₂ с примесью кислорода [13].

Можно усмотреть определенную аналогию между центром халькогенвакансия и молекулой фтористого водорода, молекулярные орбитали которой мы разбирали в параграфе 3.4. Ион халькогена (Ch⁻) и фтор F имеют p^5 внешнюю оболочку, F-центр и атом водорода — один ls-электрон. В основном состоянии электрон в F-центре находится на ls-уровне, в первом и во втором возбужденных состояниях — на уровнях 2р и 3р. Расположим F-центр и ион Ch в соседних узлах решетки. Что произойдет с электроном F-центра? Эксперименты показывают, что электрон перейдет на основное состояние центра халькоген-вакансия, т.е. конфигурация халькоген-вакансия более устойчива, чем F_H (Ch⁻).

Пусть ось z направлена вдоль направления халькоген-вакансия. Тогда можно полагать, что электроны, находящиеся на орбиталях p_x , p_y , не участвуют в образовании химической связи из-за нулевого перекрывания между Is (F-центра) и p_x -, p_y (халькогена) орбиталями. Поскольку p_z -орбиталь халькогена расположена существенно ниже ls-орбитали F-центра, то нижняя σ_g -орбиталь состоит в основном из p_z -орбитали с небольшой добавкой ls-орбитали. Электрон F-центра переходит на нижнюю σ_g -орбиталь и это является основной причиной химической связи между ионом Ch - и F-центром. Поскольку ионы

4.6 Центры халькоген-вакансия в галоидных кристаллах

Сh⁻⁻ в свободном состоянии не устойчивы, то переход электрона в существенной степени вызван кристаллическим окружением. Молекула имеет четыре электрона на несвязывающей π -орбитали и два электрона на связывающей σ -орбитали. Основное состояние— $1\sum$ (рис. 4.17).

Первая полоса поглощения центров халькоген-вакансия обусловлена переходом электронов с р-орбиталей халькогена на ls-орбиталь F-центра. ,B нашей схеме нижайшими возбужденными термами будут $(1\sigma^22\sigma^21\pi^33\sigma^1 - {}^{1}\Pi, {}^{3}\Pi)$ и $(1\sigma^22\sigma^11\pi^43\sigma^1 - {}^{1}\Sigma, {}^{3}\Sigma)$. Разрешены оба перехода ${}^{1}\Sigma - {}^{1}\Pi$ и ${}^{1}\Sigma - {}^{1}\Sigma$. Оба перехода ориентированы. ${}^{1}\Sigma - {}^{1}\Pi$ - перпендикулярно молекулярной оси, а ${}^{1}\Sigma - {}^{1}\Sigma$ - параллельно. Можно полагать, что свечение возникает при переходе с низшего по энергии уровня. Следовательно, первая полоса поглощения должна быть расщеплена на две компоненты и знак поляризации свечения должен меняться в пределах полосы поглощения. Смена знака поляризации свечения в пределах первой полосы поглощения обнаружена для центров кислородвакансия в кристаллах LiF и CaF₂ (рис. 4.17).



Рис 4.18 Рассчитанный спектр поглощения центров кислород-вакансия в кристаллах CaF₂ методом внедренного кластера. Справа показаны одноэлектронные орбитали, участвующие в наиболее интенсивных оптических переходах [20].

Энергия 2s-уровня F-центров в щелочно-галоидных кристаллах близка к энергии 2p-уровня. Поэтому можно полагать, что вторая полоса поглощения центров кислород-вакансия обусловлена переходом электрона на 2s- и 2pуровни F-центра. Уровень 2s преобразуется в σ -молекулярную орбиталь, а уровни 2p - в σ -, π -орбитали. Примесь орбиталей кислорода много меньше, чем для первого возбужденного состояния. Разрешенные переходы показаны на рис. 4.17 стрелками. Структура второй полосы поглощения гораздо более сложна, чем первой.

Все предыдущие рассуждения относятся к нулевой величине спинорбитального взаимодействия в ионе Ch⁻. На самом деле это не так. После перехода электрона на возбужденные уровни, образованные в основном уровнями анионной вакансии, ион Ch⁻ может остаться в двух состояниях, различающихся направлением суммарного спина и энергией. Вследствие этого

Литература к главе 4

все оптические переходы должны расщепиться на две компоненты. Спинорбитальное расщепление ионов O⁻, S⁻, Se⁻, Te⁻ составляет 0.06, 0.1, 0.25, 0.6 эВ [19]. Поскольку спин-орбитальное расщепление ионов кислорода очень мало, то вышеприведенная аналогия с молекулой HF в наибольшей степени подходит к центрам кислород-вакансия. В центрах Se -, Te -вакансия спин-орбитальное расщепление превышает расщепление от вакансии и в спектрах поглощения каждая полоса расщепляется на две вследствие спин-орбитального взаимодействия [19]. Каждая из двух полосок в свою очередь должна содержать две компоненты вследствие взаимодействия с анионной вакансией.

Предыдущее качественное рассмотрение оптических свойств на основе простой молекулярной модели подтверждено неэмпирическими расчетами центров в кристаллах CaF₂ [20]. На рисунке 4.18 показан расчетный спектр поглощения и одноэлектронные молекулярные орбитали центра. Видно, что нижние заполненные состояния представляют собой $p_{x,y}$ (b) и p_z (c) орбитали кислорода, а незанятая орбиталь (d) есть 1s – орбиталь вакансии. Расчетная полоса поглощения по положению и полуширине близка к экспериментально наблюдаемой (сравни Рис. 4.17 и 4.18).

Литература к главе 4

- 1. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений Введение в теорию, Ленинград, "Химия", 1986, 288 с
- 2. Tsiboi T/., Stillman J., Jacobs P.W.M., On the assignment of the absorption band in alkali halides, Chem.Phys.Letter, 1980, v.74. p.135-138
- F. Seitz Interpretation of the Properties of Alkali HalideThallium Phosphors J. Chem. Phys. 6, 150 (1938)
- 4. René T Wegh, Andries Meijerink, Ralf-Johan Lamminmäki, Jorma Hölsä, Extending Dieke's diagram, Journal of Luminescence, Volumes 87–89, May 2000, Pages 1002-1004
- 5. Dorenbos P. Ce³⁺ 5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds Journal of Luminescence 135 (2013)93–104
- 6. P Dorenbos Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies 2003 J. Phys.: Condens. Matter 15 8417-8434
- Radzhabov, E.; Nagirnyi, V.; Kirm, M.; Prosekina, E. 5d-4f Emission of Nd³⁺, Sm³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ Ions in Alkaline Earth Fluorides // IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, 2012, Volume 59, Issue 5, Part 2, pp. 2074 - 2078
- 8. Е. А. Раджабов, Е. А. Просекина 5D 4F СВЕЧЕНИЕ ИОНОВ ND³⁺, GD³⁺, ER³⁺, TM³⁺, HO³⁺ В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО ЗЕМЕЛЬНЫХ

Литература к главе 4

ФТОРИДОВ , ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ, 2011, том 111, No 3, c. 419–424

- S. Kuck, I. Sokolska, M. Henke, T. Scheffler, and E. Osiac Emission and excitation characteristics and internal quantum efficiencies of vacuumultraviolet excited Pr³⁺-doped fluoride compounds, Phys. Rev. B 2005, 71 165112
- 10.E. Radzhabov Photon cascade emission of Pr³⁺ ion in alkaline-earth fluorides // Journal of Luminescence 129 (2009) 1581-1585
- 11. K. S. Song, Richard T. Williams Self-Trapped Excitons, Springer Berlin Heidelberg, 1996, 406p.
- 12.Kabler M. N., Patterson D. A. Evidence for a triplet state of the self-trapped exciton in alkali-halide crystals //Physical Review Letters. – 1967. – T. 19. – №. 11. – C. 652
- 13.А. В. Егранов, Е. А. Раджабов, Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах, Издательство "Наука", Новосибирск, 1992, 159 с.
- 14.Radzhabov E., Figura P. Oxygen-vacancy centers in alkaline-earth fluoride crystals phys.stat.solidi(b). 1994, 186, K37-K40
- 15.Radzhabov E, V. Otroshok Optical spectra of oxygen defects in BaFCl and BaFBr crystals, J.Phys.Chem.Solids., 1995, 56, 1, p.1-7
- 16.Fisher F., Grundig H., Hilsh H. Definierter einbau und optische absorption von O⁻⁻ und O₂⁻zentren in KC1 / / Z. Phys. 1965. -Bd.189, H.1. -S.79-96.
- 17.KlickC.C, Kabler M.N. Excited states of the F center//Phys. Rev. 1963. V.131, N3 P. 1075—1079.
- 18.Gummer G. O⁻⁻-lucken-dipole in alkalihalogenid kristallen / / Z .Phys. -1968. -Bd.215, H.3.-S.256-278.
- 19.Hennl P. Optical properties of chalcogen-vacancy centers in alkali halides // Phys. Stat. Sol. (a). 1978. V.46, N 1. P. 146.
- 20.Andrey S. Mysovsky, Peter V. Sushko, Evgeny A. Radzhabov, Michael Reichling, and Alexander L. Shluger, Structure and properties of oxygen centers in CaF₂ crystals from *ab initio* embedded cluster calculations, Physical Review B Condensed Matter, 2011, 84, 064133

Контрольные вопросы

- 1. Обоснуйте порядок расщепления d-орбиталей кубическим кристаллическим полем.
- 2. Каково по вашему мнению будет расщепление р-орбиталей октаэдрическим, тетраэдрическим и кубическим полем кристалла?
- 3. Как скажется на кривой затухания люминесценции с ${}^{3}P_{1}$ уровня ртутеподобного иона наличие нижележащего ${}^{3}P_{0}$ уровня?
- 4. Чем по вашему мнению вызван тот факт, что люминесценция между уровнями 4f оболочки (Рис. 4.10) наблюдается только с некоторых уровней?
- 5. Как по вашему мнению изменятся спектры поглощения двухвалентных ионов редких земель (Рис. 4.11) для линейчатых 4f-4f переходов на уровни попадающие в зону проводимости?
- 6. Каким экспериментом можно установить ориентацию переходов в автолокализованной дырке или в экситоне?
- 7. Каким образом могут мигрировать центры кислород-вакансия?

Рекомендуемая литература

Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. "Мир", М. 1980, 382 с. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. "Мир", М., 1985, 384 с.

- Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия М., ГИФМЛ., 1962,
- 892с. Переиздание М., Эдиториал УРСС, 2001, 894с. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных

соединений Введение в теорию., Ленинград, "Химия", 1986, 288 с.

- МакГлинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. –. М.: Мир, 1972. 448 с
- Герцберг Г Спектры многоатомных молекул 1968

Фано У., Фано Л. Физика атомов и молекул М., Наука 1980, 656с.

Стоунхем Теория дефектов в твердых телах "Мир", М. 1975 том. 2

- Егранов А., Раджабов Е. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах, "Наука", Новосибирск, 1992, 161 с.
- Коряжкин В.А. Электронные спектры молекул. Издательство МГУ, М., 1984, 161 с.
- Кобычев В.Б., Витковская Н.М. Основы теории групп для химиков учеб.метод.пособие – Иркутск Иркут.гос.ун-т. 2006.-52с.
- Кобычев В.Б., Химические приложения теории групп. учеб.-метод.пособие Иркутск Иркут.гос.ун-т. 2006.-79с.
- Каплан И. Г., Симметрия многоэлектронных систем, «Наука», Глав. ред. физ.мат. лит-ры, 1969 г. 407с.
- Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск. Восточно-Сибирское книжное издательство, 1977, 208с.