Глава 10

ПАРАМАГНЕТИЗМ КРИСТАЛЛОВ — ТВЕРДЫХ СОЛЕЙ И ДРУГИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. Типы неметаллических парамагнитных кристаллов

Перейдем теперь к обзору теории и основных опытных фактов, касающихся парамагнетизма твердых тел и прежде всего солей элементов переходных групп. По классификации, предложенной Ван-Флеком (1932), следует различать три основных типа кристаллических парамагнетиков неметаллов (о металлах см. гл. 11).

1. Кристаллы со слабой межионной связью (соединения редкоземельных металлов). К этому типу относятся вещества, в которых межатомная связь столь слаба, что парамагнитная восприимчивость может быть вычислена в предположении, что магнитные характеристики составляющих их атомов, точнее ионов, в кристаллической решетке таковы же, что и в идеальном газе. Критерием слабости межатомных сил может служить малость работы, совершаемой против этих сил при изменении ориентации магнитных моментов ионов, по сравнению с энергией kT. Этот случай реализуется для солей редкоземельных элементов, рассмотренных в гл. 9 как пример парамагнитных «газов». Необыкновенная свобода «орбит» $4f$-слоя у ионов редкоземельных элементов проявляется не только в специфике магнитных свойств, но также и в исключительной резкости спектральных линий, связанных с f — f-переходами (внутри $4f^n$-конфигурации), для солей этих элементов. В рамках квантовых представлений это означает, что волновые функции электронов $4f$-слоя ионов в кристаллах редкоземельных элементов очень слабо перекрываются с функциями ближайших соседних узлов (см. [1, 2]).

2. Кристаллы с «замороженными» орбитальными моментами (соли $3d$-металлов). К этому типу веществ относятся кристаллы или растворы, в которых межатомные силы «замораживают» орбитальные моменты, но при этом спиновые моменты остаются практически свободными. Этот случай осуществляется в большинстве солей металлов переходной группы железа (см. гл. 9, а также ниже).

3. Кристаллы с «замороженными» спиновыми и орбитальными моментами (соли $4d$- и $5d$-металлов). К этому типу относятся кристаллы, в которых имеет место столь сильная внутренняя магнитная связь, т. е. столь широкие мультиплеты, что, независимо от электростатического обменного эффекта, межатомные силы с необходимостью «замораживают» как спиновый момент количества движения, так и орбитальный. Этот случай, по-видимому, осуществляется в солях переходных металлов группы платины и группы палладия.

§ 2. Влияние на магнитные ионы внутрикристаллического окружения (поле лигандов)

Механизм «замораживания» орбитальных моментов обусловлен влиянием электрического поля кристалла на движение электронов внутренних недостроенных слоев парамагнитных ионов. Орбитальный момент как бы ориентируется в сильном внутреннем поле, и его направление не может быть изменено под более слабым действием внешнего магнитного поля. Влияние этого внутрикристаллического эффекта Штарка

впервые детально исследовал Бете [3, 4], затем Крамерс [5], Пенни и Шлапп [6] и Ван-Флек (1932). С подробностями теории внутрикристаллического поля можно познакомиться, например, по книге Бальхаузена (1964) [см. также Лоу (1962) и [7, 8]]. Следует заметить, что применение представлений теории внутрикристаллического поля для трактовки химического строения комплексных соединений породило новый термин: *лигандное поле*. В узком смысле это теория чисто ионной связи между «центральным» ионом и окружающими его *лигандными ионами* (или *лигандами*), электростатическое поле точечных зарядов которых обладает определенной симметрией. В таком понимании теория поля лигандов представляет собой весьма грубую модель кристалла (см. [8]). Однако очень часто термин *лигандное поле* употребляют как синоним *внутрикристаллического поля* в общем смысле, когда это поле не связывают с каким-либо частным типом химической связи в кристалле, а используют лишь его общие свойства симметрии. Именно в этом последнем смысле и используется ниже эта терминология.

Электрическое поле кристалла снимает вырождение для различных магнитных состояний ионов с одинаковым результирующим моментом количества движения (пространственное квантование). В зависимости от свойств симметрии этого поля снятие вырождения может быть полным, частичным или вообще отсутствовать.

Магнитно активные ионы с недостроенными d- или f-слоями электронной оболочки, находясь в кристалле неметаллического тела, испытывают в общем случае ряд воздействий со стороны своего окружения. А именно на магнитно активные ионы действует:

1) *внутрикристаллическое*, или *лигандное*, электрическое поле, приближенно описываемое потенциалом $V_{\text{кр}}(\boldsymbol{r})$; это, в сущности, электростатическое взаимодействие между магнитным ионом и его диамагнитным окружением;

2) между магнитно активными ионами возникает обменное электростатическое взаимодействие;

3) между этими же ионами существуют магнитные взаимодействия;

4) наконец, имеются взаимодействия, связанные с деформацией решетки вокруг катионов (эффект Яна — Теллера [9], подробнее о нем см. ниже).

Следует также иметь в виду. что в реальных парамагнитных кристаллах фактор спектроскопического расщепления g_J, определяющий мультиплетную структуру спектра изолированного иона, изменяется из-за взаимодействия с окружением (под влиянием лигандного поля) и обычно становится анизотропным. В качестве простого примера рассмотрим магнитные свойства иона меди Cu^{2+}. В основном состоянии свободного иона Cu^{2+} имеем $L = 2$ и $S = 1/2$. Кратность вырождения этого состояния равна $(2L + 1)(2S + 1) = 10$. Внутрикристаллическое поле частично или полностью снимает орбитальное вырождение. Расстояния между расщепившимися уровнями могут быть столь большими, что только наинизший уровень будет занят при нормальных температурах. Если спин-орбитальное взаимодействие мало, то орбитальный момент при этом оказывается замороженным. В случае нечетного числа электронов в ионе остается двукратное крамерсовское вырождение [5] (см. ниже § 9), которое может быть снято только внешним магнитным полем. При более сильном спин-орбитальном взаимодействии происходит частичное размораживание орбит, и поэтому g_J фактор становится отличным от $g_J = 2$ (точнее, от 2,0023). Во многих солях ионы меди окружены шестью ближайшими соседями (лигандами), расположенными в виде удлиненного октаэдра — два ближайших соседних иона раздвинуты на бо́льшее расстояние вдоль оси симметрии. Поэтому g_J-фактор оказывается анизотропным; для поля, параллельного оси симметрии, $g_{J\parallel} \approx 2{,}4$, а для поля, перпендикулярного к этой оси, $g_{J\perp} \approx 2{,}05$. Эта анизотропия возникает из-за анизотропного распределения плотности электрического заряда магнитных электронов, что в свою очередь обусловлено действием лигандного поля, снимающего вырождение. Эту анизотропию можно рассчитать количественно квантовомеханически. Например, в случае ионов Co^{2+} и Fe^{2+} анизотропия достигает порядка 30% (см. [10—12]), тогда как в случае иона Ni^{2+}, основное состояние которого — синглет, анизотропия исчезающе мала — менее 1% (см. [13—16], а также [17—21]).

§ 3. Гамильтониан магнитного иона в кристалле

Гамильтониан свободного иона в кристалле можно приближенно представить в виде суммы нескольких слагаемых.

1. **Гамильтониан свободного иона**, в оболочке которого находится N электронов, можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{своб. ион}} = \sum_{k=1}^{N} \frac{\hat{p}_k^2}{2m} - \sum_{k=1}^{N} \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{k>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{kj}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}}; \qquad (10.1)$$

здесь $\hat{p}_k$ — оператор импульса k-го электрона, $\boldsymbol{r}_k$ — радиус-вектор электрона относительно ядра с зарядом Ze. Первые две суммы в (10.1), обозначенные через $\hat{\mathcal{H}}_0$, суть соответственно операторы кинетической энергии электронов иона и потенциальной

энергии притяжения между ядром и электронами, и третья, $\hat{\mathcal{H}}_{эл}$,— оператор потенциальной энергии кулоновского отталкивания электронов. Как уже отмечалось в гл. 2, электростатическое отталкивание при одной и той же электронной конфигурации иона вносит различные вклады в энергию электронной оболочки при разных ее состояниях (т. е. при разных L и S или J). Если в качестве единицы энергии выбрать обратный сантиметр ($1\ см^{-1} \approx 1{,}4°\ К \approx 1{,}932 \cdot 10^{-16}$ *эрг*), то вклад в энергию, определяемый оператором $\hat{\mathcal{H}}_{эл}$ из (10.1), будет порядка $10^5\ см^{-1}$ ($\approx 10^{-11}$ *эрг*).

2. Гамильтониан магнитных взаимодействий. Он состоит из операторов спин-орбитального $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$, орбит-орбитального $\hat{\mathcal{H}}_{LL}$ и спин-спинового $\hat{\mathcal{H}}_{SS}$ взаимодействий:

$$\hat{\mathcal{H}}_{маг} = \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{LL} + \hat{\mathcal{H}}_{SS} = \sum_{jk} (a_{jk} \hat{l}_j \hat{s}_k + b_{jk} \hat{l}_j \hat{l}_k + c_{jk} \hat{s}_j \hat{s}_k). \qquad (10.2)$$

В случае d-ионов *) вклад этой части взаимодействия будет порядка $10^2\ см^{-1}$ ($\approx 10^{-14}$ *эрг*), а для f-ионов *) $\approx 10^3\ см^{-1}$ ($\approx 10^{-13}$ *эрг*).

3. Гамильтониан лигандного поля. Оператор энергии взаимодействия электрона с лигандным полем можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{кр} = -\sum_{j=1}^{N} eV_{кр}(\boldsymbol{r}_j), \qquad (10.3)$$

где $V_{кр}(\boldsymbol{r}_j)$ — электростатический потенциал лигандного поля. Если считать, что волновые функции соседних ионов не перекрываются с d- или f-функциями данного магнитно активного иона, то потенциал $V_{кр}$ удовлетворяет уравнению Лапласа и его можно разложить в ряд по шаровым функциям. В случае d-ионов вклад $\hat{\mathcal{H}}_{кр}$ в энергию оказывается порядка $10^4\ см^{-1}$ (10^{-12} *эрг*), а для f-ионов — порядка $10^2\ см^{-1}$ (10^{-14} *эрг*).

4. Гамильтониан внешнего поля, обменных сил и эффект Яна — Теллера. В гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}$ магнитного иона входят также два члена, учитывающие эффект внешнего магнитного поля $\boldsymbol{H}$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\boldsymbol{H}} = \sum_k \mu_Б ((\hat{\boldsymbol{l}}_k + 2\hat{\boldsymbol{S}}_k) \cdot \boldsymbol{H}) + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k [\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_k]^2. \qquad (10.4)$$

При полях $H \approx 10^4$ *э* вклад (10.4) в энергию составляет величину порядка $1\ см^{-1}$ (10^{-16} *эрг*). Кроме того, в гамильтониан всего кристалла необходимо еще включить слагаемые обменного электростатического взаимодействия

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = \sum_{i \neq j} A_{ij} \hat{\boldsymbol{S}}_i \hat{\boldsymbol{S}}_j, \qquad (10.5)$$

где A_{ij}— интеграл обмена i-го и j-го ионов, а $\hat{\boldsymbol{S}}_i$, $\hat{\boldsymbol{S}}_j$— операторы векторов суммарных спинов этих ионов. Необходимо также учитывать в гамильтониане слагаемое, связанное с эффектом Яна — Теллера $\hat{\mathcal{H}}_{ят}$ (§ 10). Наконец, если ядро иона обладает спином и квадрупольным электрическим моментом, то в гамильтониан следует включить члены, зависящие от взаимодействия магнитного и квадрупольного электрического момента ядра соответственно с магнитным и электрическим полями, создаваемыми спинами, орбитами и зарядами электронной оболочки иона. Вклад этих взаимодействий в энергию системы очень мал [порядка $10^{-2}\ см^{-1}$ (10^{-17} *эрг*)]. Этот эффект взаимодействия сверхтонкой структуры (СТС) следует учитывать лишь в тех случаях, когда мы интересуемся ядерным магнетизмом парамагнетика или самим явлением СТС (см. гл. 26).

§ 4. Частные случаи, различающиеся величиной лигандного поля

Обычно в качестве гамильтониана нулевого приближения берут оператор $\hat{\mathcal{H}}_0$. Если не рассматривать внешнее магнитное поле, обменное взаимодействие, эффекты Яна — Теллера и взаимодействие типа СТС, то основной частью возмущения будут взаимодействие электростатического отталкивания электронов $\hat{\mathcal{H}}_{эл}$, лигандное поле $\hat{\mathcal{H}}_{кр}$ и спин-орбитальное взаимодействие $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$. Характер влияния возмущения, описываемого гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}_{взм} = \hat{\mathcal{H}}_{эл} + \hat{\mathcal{H}}_{кр} + \hat{\mathcal{H}}_{LS},$$

на состояния магнитных ионов в кристалле будет определяться взаимным соотношением величин энергетических расщеплений $\Delta_{эл}$, $\Delta_{кр}$ и Δ_{LS}, соответствующих трем слагаемым в операторе энергии возмущения $\hat{\mathcal{H}}_{взм}$. Обычно здесь различают три основных случая:

*) Ниже для краткости так будем называть ионы и атомы переходных элементов с недостроенными d- и f-оболочками.

1. **Сильные лигандные поля.** Это значит, что $\Delta_{кр} \gtrsim \Delta_{эл} \gg \Delta_{LS}$, причем $\Delta_{эл} \approx \approx 10^4\ см^{-1}$ и $\Delta_{LS} \approx 10^2\ см^{-1}$. Этот случай реализуется для парамагнитных d-ионов, когда они сильно ковалентно связаны с окружающими лигандными ионами кислорода и т. п. Это главным образом имеет место для $4d$- и $5d$-ионов, но также наблюдается и для $3d$-ионов. В данном случае ($\Delta_{кр} > \Delta_{эл}$) наблюдается нарушение правила Хунда (см. гл. 2). Это нарушение возможно лишь для ионов определенных конфигураций. Например, в случае d-ионов для конфигураций d^4, d^5, d^6, d^7. По терминологии Гудинафа (1963), катионы d-металлов при этом находятся в низком спин-состоянии (low-spin state).

2. **Средние лигандные поля.** В этом случае $\Delta_{эл} \gg \Delta_{кр} \gtrsim \Delta_{LS}$. Из теории тонкой структуры атомов известно [Герцберг (1948), Зоммерфельд (1956)], что значения Δ_{LS} заключены в пределах от $10^{-1}\ см^{-1}$ до $10^4\ см^{-1}$. В этом случае, когда штарковское расщепление в лигандном поле меньше, чем расстояние между различными мультиплетами, но больше, чем расстояния между отдельными уровнями внутри мультиплетов, который чаще всего реализуется для $3d$-ионов (например, в солях элементов группы железа), взаимодействие $V_{эл}$ является основным возмущением.

3. **Слабые лигандные поля.** В этом случае $\Delta_{LS} \gg \Delta_{кр}$; он реализуется для $4f$-, $5f$-ионов и ионов элементов группы актинидов (например, в гидратированных солях редкоземельных элементов). Внутрикристаллическое поле лишь слабо «возмущает» мультиплетную структуру и не может разрушить спин-орбитальную связь в f-слоях электронной оболочки иона.

§ 5. Теоретико-групповая трактовка внутрикристаллических расщеплений уровней магнитных ионов

1. **Общие основы метода.** Для последовательного определения указанных выше расщеплений $\Delta_{кр}$, Δ_{LS}, $\Delta_{эл}$ необходимо решить задачу по крайней мере по теории возмущений с нулевым гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}_0$ из (10.1). Однако качественный характер, например, лигандного расщепления $\Delta_{кр}$ можно определить, используя общие соображения теории симметрии, с помощью математического аппарата теории групп. Впервые теоретико-групповой подход к исследованию подобного рода задач был реализован в работах Бете [3, 4].

Мы не станем подробно останавливаться на изложении групповой трактовки проблемы внутрикристаллических полей, а дадим лишь некую схему решения этой задачи *).

Применение теории групп к задачам квантовой механики основывается на том факте, что уравнение Шредингера $\hat{\mathcal{H}}\psi = \mathcal{E}\psi$ любой физической системы (например, иона в кристалле) инвариантно относительно всех преобразований симметрии этой системы. Совокупность всех преобразований симметрии данной физической системы называется ее группой симметрии.

В качестве простейшего примера можно привести, например, квадрат $ABCD$ с центром в O, изображенный на рис. 10.1. Симметрия этого тела определяется следующими восемью преобразованиями симметрии (группой симметрии), которые оставляют квадрат в положении, не отличающемся от начального:

E — тождественное преобразование,

C_{4z}^{+} — вращение против часовой стрелки на угол $+90°$ вокруг оси z, перпендикулярной к центру O,

C_{2z} — вращение на угол 180° вокруг той же оси z,

C_{4z}^{-} — вращение по часовой стрелке на угол — 90° вокруг той же оси z,

σ_x — зеркальное отражение по линии, проходящей через центр O перпендикулярно к оси x,

σ_y — зеркальное отражение по линии, проходящей через центр O перпендикулярно к оси y,

σ_1 — отражение в диагонали AC квадрата, σ_2 — отражение в диагонали BD (линии отражения и ось вращения z показаны на рис. 10.1). Одним из основных условий для элементов группы является то, что произведение (т. е. последовательное применение) любых двух элементов группы есть также ее элемент. Это легко проиллюстрировать на рассмотренном примере группы квадрата таблицей умножения (см. табл. 10.1). Например, мы хотим определить произведение $\sigma_x C_{4z}^{-}$. Для этого берем строчку σ_x и столбец C_{4z}^{-} и на их пересечении находим σ_1, т. е. $\sigma_x C_{4z}^{-} = \sigma_1$. Легко видеть, что операторы могут не коммутировать; действительно, из табл. 10.1 следует: $C_{4z}^{-}\sigma_x = \sigma_2 \neq \sigma_x C_{4z}^{-} = \sigma_1$.

Применяя любую операцию симметрии $\hat{T}$ к уравнению Шредингера с определенным значением энергии $\mathcal{E}$ и пользуясь тем, что гамильтониан системы инвариантен к преобразованиям симметрии, т. е. коммутирует с ними: $\hat{T}\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}T$, находим

$$\hat{T}\hat{\mathcal{H}}\psi = \hat{\mathcal{H}}\hat{T}\psi = \mathcal{E}\hat{T}\psi.$$

*) Со всем кругом вопросов читатель может познакомиться по монографиям Вигнера (1961), Любарского (1957), Хейне (1963), Хамермеша (1966), Ельяшевича (1953), Бальхаузена (1964). См. также Ландау и Лифшиц (1963), Нокс и Голд (1970), Кракнелл (1968), Соколов и Широковский [22, 23].

$$I_2 = \int |f(r)|^2 x^2y^2\,dxdydz = \int |f(r)|^2 x^2z^2\,dxdydz = \int |f(r)|^2 y^2z^2\,dxdydz. \tag{1.8.7}$$

Итак, мы наглядно показали, как коэффициенты кристаллического поля A и B определяют положение уровней энергии магнитоактивного иона в кристаллическом поле определенной симметрии.

В общем виде в теории кристаллического поля используется то обстоятельство, что решение уравнения Лапласа $\Delta V=0$ для потенциала кристаллического поля также можно разложить в ряд по сферическим гармоникам

$$V = \sum_n \sum_{m=-n}^{-n} A_n^m r^n Y_n^m(\theta, \varphi) \tag{1.8.8}$$

и, используя волновые функции электронов парамагнитного иона, находить соответствующие матричные элементы и определять положения энергетических уровней. Для расчета матричных элементов разработаны мощные методы, например метод эквивалентных операторов, в котором члены ряда (1.8.8) заменяются соответствующими комбинациями операторов момента количества движения. Конкретные выражения потенциала (1.8.8) получены и протабулированы для всех точечных групп симметрии. Низкосимметричный орторомбический потенциал мы уже использовали. В случае кубической симметрии квадратичные члены исчезают, разложение начинается с гармоник четвертого порядка, которые дают

$$V_{\text{куб}} = C_4\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4\right), \tag{1.8.9}$$

где коэффициент C_4, определяющий величину Dq, можно получить для точечных зарядов непосредственно. Например, в случае октаэдрического окружения $C_4 = 35\,e^2z/4\,a^5$, а в случае тетраэдрического $C_4 = -35\,e^2z/9\,a^5$. Однако расчетные значения коэффициентов кристаллического поля из-за грубости используемой простейшей модели дают плохое согласие с экспериментом, и обычно значение Dq находится из опыта.

Основной проблемой при проведении расчетов в теории кристаллического поля является соотношение величины потенциала (1.8.8) с другими энергиями взаимодействия в парамагнитном ионе. Это определяет, на каком этапе нужно подключать в расчетах, проводящихся по методам теории возмущений, кристаллическое поле.

Запишем гамильтониан для электронов парамагнитного иона в кристалле в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{V}} + \hat{V}_i + \hat{V}_{ij} + \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{V}_{\text{крист}}. \tag{1.8.10}$$

Первые четыре члена этого выражения соответствуют гамильтониану свободного иона, где $\hat{\mathcal{H}}_{\text{V}}$ — член кинетической энергии, $\hat{V}_i$ описывает взаимодействие электронов с ядром, $\hat{V}_{ij}$ — взаимодействие электронов друг с другом, $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$ — спин-орбитальное взаимодействие.

Обычно принято различать три случая интенсивности кристаллического поля:

1. $V < \mathcal{H}_{LS}$ — случай слабого поля, редкоземельные ионы.
2. $\mathcal{H}_{LS} < V < V_{ij}$ — случай промежуточного поля, $3d$-ионы.
3. $V > V_{ij}$ — случай сильного поля, ковалентные комплексы, $4d$-, $5d$-ионы.

Отчетливого различия между этими тремя случаями нет — они постепенно переходят друг в друга. Введены же они только для конкретизации исходного положения. Так, для элементов первого переходного периода положение является промежуточным между случаями 2 и 3, и такие комплексы можно описывать, отправляясь от любой из этих точек зрения. Тем не менее можно указать на конкретные качественные различия этих трех случаев.

В случае слабого кристаллического поля J остается «хорошим» квантовым числом.

Кристаллическое поле частично или полностью снимает $(2J+1)$-кратное вырождение каждого уровня, что полностью меняет простейшие выводы о магнитных моментах редкоземельных ионов, сделанные в § 1.4, при низких температурах, когда заселенность различных кристаллических компонент станет неравномерной. Однако расчеты можно проводить, пренебрегая примесью соседних уровней с отличающимися J.

В случае промежуточного поля J перестает быть хорошим квантовым числом, но L и S сохраняют еще свой смысл и в первом приближении можно пренебречь перемешиванием состояний соседних термов. В теории возмущений сначала рассматривают действие кристаллического поля на $(L—S)$-терм, а затем включают спин-орбитальное взаимодействие.

В случае сильного поля действие кристаллического поля разрывает $(L—S)$-связь и место квантовых чисел L и S занимают заселенности орбиталей t_{2g} и e_g. Оказывается, что, например, в сильном поле октаэдрической симметрии заполняются полностью орбитали t_{2g}, а затем уже начинается заполнение уровней e_g. Действительно, в случае сильного поля взаимодействие лигандов с орбиталями d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ настолько сильно, что эти орбитали оказываются настолько неблагоприятными для размещения на них d-электронов, что уже нарушаются правила Хунда (рис. 1.12).

При таком построении электронных конфигураций появляется ряд различных состояний, расщепление которых обусловлено кулоновским отталкиванием между электронами V_{ij}. Поэтому, чтобы вычислить уровни энергии магнитоактивного иона в случае сильного поля, необходимо знать кулоновские и обменные интегралы,

выраженные в данном случае (сильное поле октаэдрической симметрии) через орбитали t_{2g} и e_g. Случай сильного поля непосред-

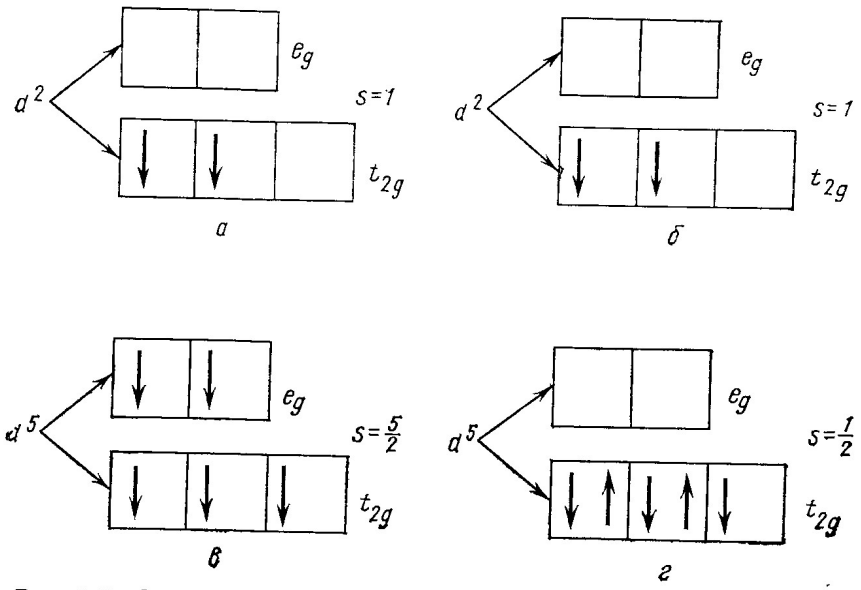


Рис. 1.12. Электронные конфигурации d-ионов в случае промежуточного и сильного октаэдрического кристаллического поля: *а* и *в* — промежуточное, *б* и *г* — сильное поле; *а*, *б*, *г* — орбитальные триплеты, *в* — орбитальный синглет

ственно смыкается со случаем ковалентной связи, который мы будем рассматривать в следующем параграфе.

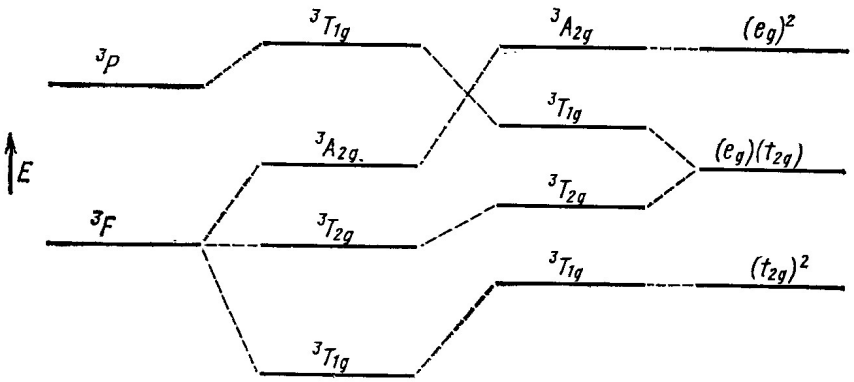


Рис. 1.13

Проиллюстрируем вышесказанное на нескольких простых примерах. Рассмотрим сначала случай двух d-электронов, конфигу-

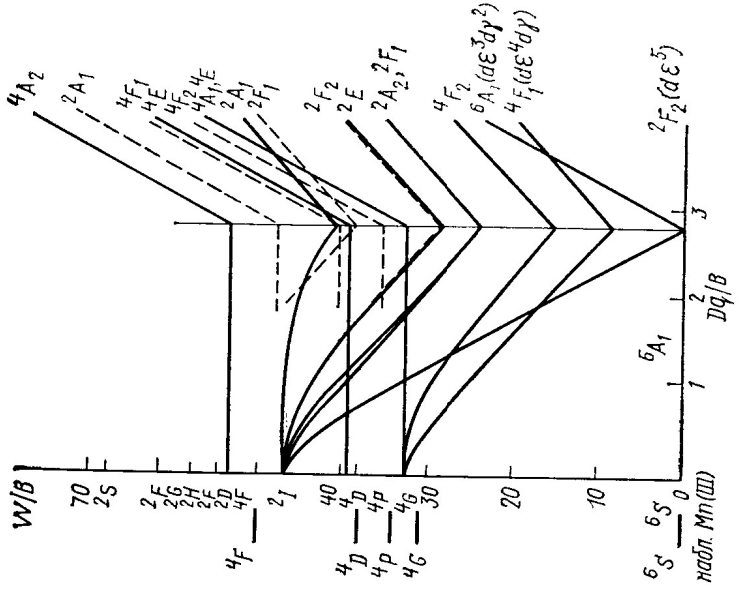


Рис. 1.15. Диаграмма расщепления d^5-конфигурации в октаэдрическом поле [5]

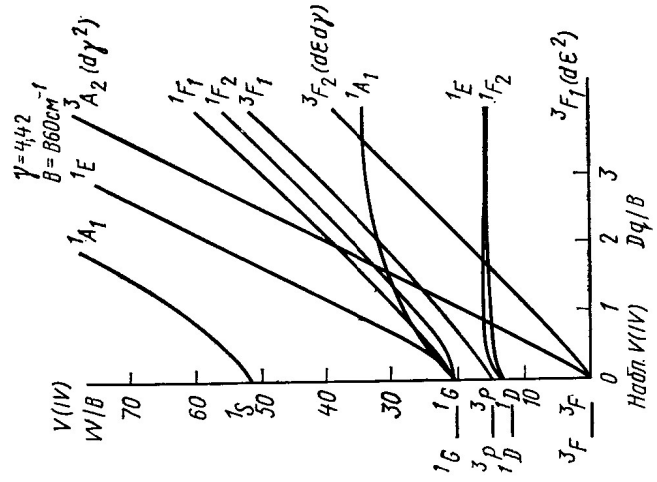


Рис. 1.14. Диаграмма расщепления d^2-конфигурации в октаэдрическом поле [5]

рацию $3d^2$, которая порождает два триплетных состояния ^3P и ^3F. Под влиянием слабого поля состояние ^3F расщепляется на компоненты $^3A_{2g}$, $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}$, тогда как ^3P не расщепляется и переходит в $^3T_{1g}$ (рис. 1.13).

Пересечение уровней $^3T_{1g}$ и $^3A_{2g}$ (с точкой случайного вырождения) происходит в промежуточных полях из-за различной скорости движения этих уровней в кристаллическом поле. Наконец,

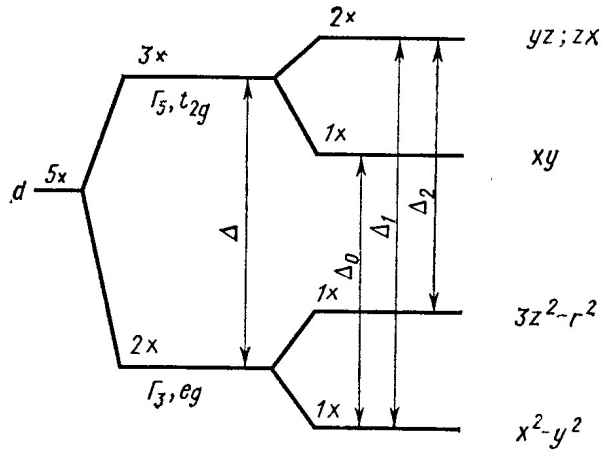


Рис. 1.16. Влияние понижения симметрии кристаллического поля от кубической до тетрагональной на расщепление уровней d-электрона

в пределе сильного поля уровни характеризуются только квантовыми числами, отражающими заполнение d-орбиталей.

Из схемы рис. 1.12 следует очень важный для магнитного поведения ионов эффект — возможность перехода иона под действием электростатического кристаллического поля из одного спинового состояния в другое. Например, конфигурация d^5 под влиянием сильного поля должна перейти из высокоспинового состояния с $S=5/2$ в низкоспиновое состояние с $S=1/2$. Такие переходы, очевидно, возможные для конфигураций d^4, d^5, d^6 и d^7, наблюдались экспериментально. Их наблюдение особенно интересно вблизи точки пересечения высокоспинового и низкоспинового уровней. В этой области оказывается возможным наблюдение интересных фазовых переходов, связанных с изменением радиуса d-оболочки при смене ее электронных состояний. Вместе с тем из проведенного анализа следует (соответствующая теорема была доказана Крамерсом), что поскольку электрическое поле непосредственно со спином не взаимодействует, то при нечетном числе электронов в электронной оболочке нельзя даже сколь угодно сильным электрическим полем перевести все уровни в синглеты — обязательно сохранится двукратное вырождение по спину. Соответственно употребляют термины — крамерсово вырождение, дублет Крамерса и т. д.

В более детальном виде рассмотренные эффекты проследим на диаграммах расщепления d^2- и d^5-конфигураций в октаэдрическом поле, рассчитанных Танабе и Сугано (рис. 1.14 и 1.15). Из этих диаграмм видно, в частности, что спиновое состояние конфигурации d^2 под действием кристаллического поля не изменяется, а для конфигурации d^5 такое изменение происходит при $Dq/B \cong 3$.

Наконец, на рис. 1.16 показано, как происходит дальнейшее расщепление уровней d-электрона при понижении симметрии кристаллического поля от кубического до тетрагонального и как величина этого расщепления связана с коэффициентами кристаллического поля. В связи с этим можно обратить внимание на один эффективный метод расчета энергетического спектра парамагнитного иона в кристалле. Из действующего кристаллического поля сначала выделяют основную кубическую часть и затем рассматривают дополнительное расщепление уровней под влиянием малой низкосимметричной добавки.

Ограничимся этими конкретными примерами. Подробное изложение затронутых в этом параграфе вопросов можно найти в монографиях [6].

§ 1.9. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

В теории кристаллического поля предполагается, что роль лигандов сводится только к созданию кулоновского электростатического поля. Это эквивалентно представлению о том, что комплекс удерживается исключительно ионными силами, и все типы связей заменяются притяжением и отталкиванием точечных зарядов. Кроме того, не используются специфические свойства орбиталей лигандов, а рассматриваются только свойства симметрии орбиталей центрального иона. Возникает вопрос о том, может ли введение конкретного вида связи привести к такому же расщеплению орбиталей, которого требует теория кристаллического поля. Ответ на этот вопрос дается в теории молекулярных орбиталей, частным случаем которой является теория кристаллического поля.

Напомним, что в теории кристаллического поля не учитывалось перекрытие волновых функций переходного иона и лигандов. Однако многие эксперименты говорят о том, что такое упрощение неверно. Так, например, имеются экспериментальные данные, которые показывают, что d-электроны переходного иона делокализованы и частично распределены между лигандами. Теория кристаллического поля объяснить этот факт не может. Кроме того, в рамках теории кристаллического поля оказывается невозможным объяснение оптических спектров поглощения некоторых соединений, а также спектров парамагнитного и ядерного резонансов. В § 5.6 будет показано, что для объяснения магнитооптических

§ 9. Теорема Крамерса

Теорема Крамерса утверждает, что *в случае, если система содержит нечетное число электронов, электрическое поле любой симметрии не может полностью снять вырождение энергетического уровня.* Всегда существует по крайней мере двукратное (крамерсовское) вырождение, которое может быть снято лишь *внешним магнитным полем.* Как впервые показал Вигнер [44] [см. также Вигнер (1961)], крамерсовское вырождение тесно связано с инвариантностью физических систем относительно изменения знака времени. Не останавливаясь подробно на этой интересной проблеме, дадим несколько упрощенный вариант доказательства теоремы Крамерса [см. Лоу (1962)]. В отсутствие внешних магнитных полей оператор Гамильтона электронной системы содержит только четные степени импульсов и моментов количества движения. Это имеет место для оператора кинетической энергии $\hat{p}^2/2m$, а также для операторов спин-орбитальной $(\hat{\boldsymbol{l}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_i)$ и спин-спиновой энергии $(\hat{\boldsymbol{s}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_j)$. Поскольку при замене $t \to -t$ $\hat{\boldsymbol{p}} \to -\hat{\boldsymbol{p}}$, $\hat{\boldsymbol{l}} \to -\hat{\boldsymbol{l}}$, $\hat{\boldsymbol{s}} \to -\hat{\boldsymbol{s}}$, то и $\hat{\mathscr{H}}(\hat{\boldsymbol{p}}, \hat{\boldsymbol{l}}, \hat{\boldsymbol{s}}) = \hat{\mathscr{H}}(-\hat{\boldsymbol{p}}, -\hat{\boldsymbol{l}}, -\hat{\boldsymbol{s}})$, т. е. он инвариантен к преобразованию $t \to -t$. Заметим, что хотя спин-орбитальную связь и можно рассматривать как результат взаимодействия момента спина с *внутренним* орбитальным магнитным полем системы, но при замене t на $-t$ это поле тоже меняет знак вместе со спином, и поэтому спин-орбитальная энергия инвариантна по отношению к преобразованию $t \to -t$. Оператор же взаимодействия с внешним магнитным полем $\boldsymbol{H} \cdot (\hat{\boldsymbol{l}} + 2\hat{\boldsymbol{s}})$ не инвариантен по отношению к замене $t \to -t$, так как он линеен по отношению к $\hat{\boldsymbol{l}}$ и $\hat{\boldsymbol{s}}$. Обозначим через $\hat{R}$ оператор обращения времени, т. е.

$$\hat{R} \cdot \hat{\mathscr{H}}(\boldsymbol{r}, \hat{\boldsymbol{p}}, \hat{\boldsymbol{l}}, \hat{\boldsymbol{s}}) \cdot \hat{R}^{-1} = \hat{\mathscr{H}}(\boldsymbol{r}, -\hat{\boldsymbol{p}}, -\hat{\boldsymbol{l}}, -\hat{\boldsymbol{s}}) = \hat{\mathscr{H}}'. \tag{10.27}$$

В самом общем виде оператор $\hat{\mathscr{H}}$ одноэлектронной системы (при наличии электростатического и спин-орбитального взаимодействия) можно представить в виде

$$\hat{\mathscr{H}}(\boldsymbol{r}, \hat{\boldsymbol{p}}, \hat{\boldsymbol{s}}) = \hat{\mathscr{H}}_0(\boldsymbol{r}, \hat{\boldsymbol{p}}) + \hat{\mathscr{H}}_x(\boldsymbol{r}, \hat{\boldsymbol{p}}) \cdot \hat{s}_x + \hat{\mathscr{H}}_y(\boldsymbol{r}, \hat{\boldsymbol{p}}) \cdot \hat{s}_y + \hat{\mathscr{H}}_z(\boldsymbol{r}, \hat{\boldsymbol{p}}) \cdot \hat{s}_z, \tag{10.28}$$

где компоненты оператора вектора спина определяются двухрядными матрицами Паули

$$\hat{s}_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{s}_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{s}_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \tag{10.29}$$

Нетрудно показать, что оператору $\hat{R}$ можно придать вид $\hat{R} = i\hat{s}_y \hat{C}$, где $\hat{C}$ — оператор, который при действии на комплексную функцию φ превращает ее в комплексно сопряженную φ^*, т. е. $\hat{C}\varphi = \varphi^*$. Оператор C перестановочен (коммутирует) с $i\hat{s}_y$, т. е. $\hat{C}i\hat{s}_y = i\hat{s}_y\hat{C}$, и, кроме того, обратный оператор $\hat{C}^{-1}$ (определяемый равенством $\hat{C}\hat{C}^{-1} = \hat{C}^{-1}\hat{C} = 1$) равен исходному, т. е. $\hat{C}^{-1} = \hat{C}$. Отсюда следует, во-первых, что

$$\hat{C}\hat{\mathscr{H}}\hat{C}^{-1} = \hat{\mathscr{H}}^* = \hat{\mathscr{H}}_0(\boldsymbol{r}, -\hat{\boldsymbol{p}}) + \hat{\mathscr{H}}_x(\boldsymbol{r}, -\hat{\boldsymbol{p}}) \cdot \hat{s}_x - \hat{\mathscr{H}}_y(\boldsymbol{r}, -\hat{\boldsymbol{p}}) \cdot \hat{s}_y + \hat{\mathscr{H}}_z(\boldsymbol{r}, -\hat{\boldsymbol{p}}) \cdot \hat{s}_z,$$

и, во-вторых *),

$$\hat{R}\hat{\mathscr{H}}\hat{R}^{-1} = (i\hat{s}_y\hat{C})\,\hat{\mathscr{H}}\,(\hat{C}^{-1}(i\hat{s}_y)^{-1} =$$

$$= \hat{\mathscr{H}}_0(\boldsymbol{r}, -\hat{\boldsymbol{p}}) - \hat{\mathscr{H}}_x(\boldsymbol{r}, -\hat{\boldsymbol{p}}) \cdot \hat{s}_x - \hat{\mathscr{H}}_y(\boldsymbol{r}, -\hat{\boldsymbol{p}}) \cdot \hat{s}_y - \hat{\mathscr{H}}_z(\boldsymbol{r}, -\hat{\boldsymbol{p}}) \cdot \hat{s}_z = \hat{\mathscr{H}}'. \tag{10.30}$$

Таким образом, оператор $i\hat{s}_y\hat{C}$ действительно совпадает с $\hat{R}$. Для системы n электронов легко показать, что $\hat{R} = (i)^n \hat{s}_{y_1} \ldots \hat{s}_{y_n} \hat{C}$. Если две волновые функции ψ и $\hat{R}\psi$, соответствующие $\hat{\mathscr{H}}(\boldsymbol{r}, \hat{\boldsymbol{p}}, \hat{\boldsymbol{s}})$ и $\hat{\mathscr{H}}(\boldsymbol{r}, -\hat{\boldsymbol{p}}, \hat{\boldsymbol{s}})$, линейно независимы, то энергетические уровни системы вырождены. Выясним, в каких случаях они могут быть линейно зависимы (т. е. вырождение может отсутствовать). Итак, допустим, что ψ и $\hat{R}\psi$ линейно зависимы, т. е. $\hat{R}\psi = a\psi$, где a в общем случае — какое-то комплексное число. В таком случае

$$\hat{R}^2\psi = \hat{R}(\hat{R}\psi) = \hat{R}a\psi = a^*\hat{R}\psi = |a|^2\psi.$$

Но, с другой стороны,

$$\hat{R}^2 = [(i)^n \hat{s}_{y_1} \ldots \hat{s}_{y_n}]^2 = (i)^{2n} \cdot 1 = (-1)^n,$$

и поэтому

$$|a|^2 = (-1)^n. \tag{10.31}$$

Поскольку $|a|^2 > 0$, т. е. квадрат модуля комплексного числа — величина существенно положительная, то равенство (10.31) может выполняться только для четных n. Для

*) Здесь использованы обычные правила умножения матриц (10.29) и также тот факт, что $\hat{s}_y^{-1} = \hat{s}_y$, $i^{-1} = -i$.

нечетных n, т. е. для систем с нечетным числом электронов, функции ψ и $\hat{R}\psi$ всегда линейно независимы, и поэтому уровни вырождены, что и доказывает теорему Крамерса. Снять крамерсовское вырождение может только присутствие внешнего поля, о чем уже говорилось выше.

§ 10. Эффект Яна — Теллера

Рассмотрим теперь эффект Яна — Теллера [9, 45—48]. Он был установлен при выяснении условий устойчивости симметричных конфигураций атомных ядер многоатомных молекул. Исследуя все возможные типы симметричных расположений ядер, они показали, что при вырожденном электронном состоянии всякое симметричное расположение ядер (исключая расположение по одной прямой — линейные молекулы) неустойчиво. Для доказательства использовались общие методы теории групп. Поэтому ядра смещаются так, чтобы симметрия их расположения нарушалась настолько, чтобы вырождение полностью снялось (за исключением, конечно, крамерсовского); основной терм нелинейной молекулы вследствие этой деформации может быть только невырожденным.

Физическая суть этого явления очень проста. Энергетический центр тяжести уровней при расщеплении остается таким же, как и до него (т. е. при отсутствии возмущения). Это означает, что один из уровней, появившихся при снятии вырождения, обязательно должен иметь меньшую энергию, чем имел наинизший уровень до расщепления, что и обеспечивает более низкую энергию молекулы в результате ее «самодеформации».

В этом и заключается эффект Яна — Теллера для молекул. На случай кристаллов теорему Яна — Теллера обобщил Ван-Флек [46] (см. также [49—61]). Пока еще нет полной уверенности в том, что в кристалле этот эффект имеет такой же простой смысл, как и в случае свободных молекул [см., например, Лоу (1962)]. В табл. 10.10 дана сводка типов расщеплений $(2N+1)$-кратно вырожденных уровней в кристаллических полях различной симметрии.

Видно, что для полуцелых значений N минимальное вырождение равно двум (теорема Крамерса).

Таблица 10.10

Расщепление вырожденного уровня кратности $(2N+1)$ кристаллическими полями различной симметрии

N $(=S, L, J)$	$(2N+1)$	Кубическая	Тетрагональная	Тригональная	Ромбическая
0	1	1	1	1	1
$\frac{1}{2}$	2	2	2	2	2
1	3	3	1, 2	1, 2	1, 1, 1
$\frac{3}{2}$	4	4	2, 2	2, 2	2, 2
2	5	2, 3	1, 1, 1, 2	1, 2, 2	1, 1, 1, 1, 1
$\frac{5}{2}$	6	2, 4	2, 2, 2	2, 2, 2	2, 2, 2
3	7	1, 3, 3	1, 1, 1, 2, 2	1, 1, 1, 2, 2	1, 1, 1, 1, 1, 1, 1
$\frac{7}{2}$	8	2, 2, 4	2, 2, 2, 2	2, 2, 2, 2	2, 2, 2, 2

В первом столбце указаны в возрастающем порядке квантовые числа, определяющие мультиплетность ($N=S$, или L, или J); во втором столбце показана кратность вырождения соответствующего энергетического уровня свободного иона; в последующих столбцах каждая цифра означает кратность уровня в кристаллическом поле соответствующей симметрии, число цифр в каждой клетке таблицы в этих столбцах означает число уровней, на которое данный уровень будет расщеплен в поле данной симметрии, а значение цифры указывает кратность вырождения расщепленных уровней (например, в строке для $N=3$ для поля ромбической симметрии приведено семь единиц — это означает, что семикратно вырожденный уровень в поле ромбической симметрии расщепляется на семь невырожденных уровней (с точностью до крамерсовского вырождения).