разложение плотности $\chi^*\psi$ по сферическим гармоникам не будет содержать членов с $L' > 4$, интегралы с $L' > 4$ обратятся в нуль вследствие ортогональности сферических гармоник. Аналогично обратятся в нуль интегралы от всех членов с четными L' в выражении для V. Член с $L' = 0$ обычно отбрасывается, потому что это аддитивная константа. Если мы рассматриваем несколько $3d$-электронов внутри терма, то $L'_{\max}$ определяется значением L этого терма (например, $L' \leqslant 6$ для иона в F-состоянии).

Потенциальная энергия заряда q' в точке (r, θ, φ) в поле зарядов q, находящихся в *вершинах куба* на расстоянии d от начала координат, описывается выражением

$$V_c(r, \theta, \varphi) = D'_4\left\{Y_4^0(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}}\left[Y_4^4(\theta, \varphi) + Y_4^{-4}(\theta, \varphi)\right]\right\} +$$

$$+ D'_6\left\{Y_6^0(\theta, \varphi) - \sqrt{\frac{7}{2}}\left[Y_6^4(\theta, \varphi) + Y_6^{-4}(\theta, \varphi)\right]\right\}, \quad (2.41)$$

где, например, $D'_4 = (7/3)\sqrt{\pi}qq'\,(r^4/d^5)$ для координационного числа 6. Коэффициенты таких разложений были протабулированы Хатчингсом [2.7]. Потенциал можно выразить также и в декартовых координатах. Так, например, рассмотренный выше потенциал можно записать в виде

$$V_c(x, y, z) = C_4\left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4\right] +$$

$$+ C_6\left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + \right.$$

$$\left. + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6\right], \quad (2.42)$$

где $C_4 = \frac{35}{4}qq'/d^5$ для координационного числа 6.

Теперь перед нами встает проблема вычисления матричных элементов такого потенциала. Это легко сделать, используя метод эквивалентных операторов, в котором используется тот факт, что матричные элементы операторов, содержащих x, y и z из многообразия с заданными L или J, пропорциональны соответствующим операторам, которые содержат L_x, L_y и L_z, или J_x, J_y и J_z. Как было отмечено, тот факт, что операторы углового момента не коммутируют, требует некоторой осторожности при построении эквивалентных операторов. К счастью, для этого имеются таблицы (вероятно, наилучшие приведены в [2.7]). Например, внутри многообразия, где L — постоянная величина,

сумма потенциальных энергий всех электронов, дающих вклад в L, есть

$$\sum\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right)\Rightarrow\frac{\beta\overline{r^4}}{20}\left[35L_z^4-30L(L+1)L_z^2+\right.$$
$$\left.+25L_z^2-6L(L+1)+3L^2(L+1)^2\right]+\frac{\beta\overline{r^4}}{5}\left[(L^+)^4+(L^-)^4\right]\equiv$$
$$\equiv\frac{\beta\overline{r^4}}{20}O_4^0+\frac{\beta\overline{r^4}}{4}O_4^4=B_4^0O_4^0+B_4^4O_4^4, \quad (2.43)$$

где $\overline{r^4}$ — среднее значение четвертой степени радиуса электрона Операторы O_n^m часто встречаются в литературе. Для основного состояния постоянная β зависит от терма; для ^2D- или ^5D-терма $\beta = 2/63$.

Рассмотрим один $3d$-электрон. Его терм ^2D пятикратно вырожден по орбитальному моменту с состояниями ^2D (L_z, S_z). Матричные элементы потенциала V_c тогда имеют вид [2.7]:

$$\begin{array}{c} \\ \frac{\beta\overline{r^4}}{20} \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} {}^2D(2) & {}^2D(1) & {}^2D(0) & {}^2D(-1) & {}^2D(-2) \end{array} \\ \left|\begin{array}{ccccc} 12 & 0 & 0 & 0 & 60 \\ 0 & -48 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 72 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -48 & 0 \\ 60 & 0 & 0 & 0 & 12 \end{array}\right| \end{array}. \quad (2.44)$$

Легко найти собственные значения и собственные функции:

Энергия	*Собственные функции*
$\frac{12}{5}\beta\overline{r^4}$,	$\left\{\begin{array}{l} {}^2D(1,\ S_z) \\ {}^2D(-1,\ S_z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[{}^2D(2,\ S_z)-{}^2D(-2,\ S_z)\right], \end{array}\right.$
$-\frac{18}{5}\beta\overline{r^4}$,	$\left\{\begin{array}{l} {}^2D(0,\ S_z) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[{}^2D(2,\ S_z)+{}^2D(-2,\ S_z)\right]. \end{array}\right.$

Величина 6β часто записывается как Δ. Следовательно, мы находим, что терм ^2D расщепляется на два состояния, отстоящие друг от друга на $C_4\overline{r^4}\Delta$. Заметим, что число C_4 может быть положительным или отрицательным в зависимости от конфигурации, как показано на рис. 2.1.

Характер такого расщепления зависит, очевидно, от симметрии кристаллического поля. Вот почему теория групп является мощным средством для определения вырождений, связанных с различными симметриями. Теория групп в применении к кристалли-

координат в таблице. Первое из преобразования симметрии C_4^2 осуществляется матрицей

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{pmatrix},$$

сумма диагональных элементов которой равна —1. Рассматривая аналогичным образом остальные преобразования симметрии и соответствующие им матрицы, получим, что следы этих матриц дают характер представления Γ_{15} из табл. 1.8. Следовательно, набор этих матриц осуществляет неприводимое представление группы O_h, которому принадлежат базисные p-функции x, y, z.

Рассмотренная выше полная кубическая группа O_h — наиболее симметричная из точечных групп. Но на нее тоже полезно взглянуть с позиций понижения симметрии. Волновые функции свободного водородоподобного атома можно рассматривать как базисные функции трехмерной группы вращений (центральная симметрия кулоновского поля). В табл. 1.10 приведены характеры атомных

Таблица 1.10

Характеры атомных s-, p-, d-функций для преобразований симметрии группы O_h

	E	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	J	$3JC_4^2$	$6JC_4$	$6JC_2$	$8JC_3$
s	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
p	3	—1	1	—1	0	—3	1	—1	1	0
d	5	1	—1	1	—1	5	1	—1	1	—1

s-, p- и d-функций для преобразований симметрии группы O_h. Сравнивая эту таблицу с табл. 1.8, видим, что характеры представлений для s- и p-функций совпадают, т. е. представления сохраняют неприводимость при переходе к группе O_h, а представление для d-функции стало приводимым и должно быть разложенным на Γ_{12} и Γ_{25}'. Это и значит, что d-уровень свободного иона при помещении его в поле кубической симметрии расщепится на дублет и триплет. Дальнейшее понижение симметрии вызовет дополнительное расщепление уровней вплоть до орбитальных синглетов. Например, для рассмотренной нами группы равнобедренного треугольника получаем, сравнивая табл. 1.10 и 1.7, что d-уровень при воздействии на него поля с симметрией D_3 или C_{3v} расщепится на два дублета ($2\Gamma_3$) и синглет (Γ_1). Произойдет это

таким образом: дублетный кубический уровень Γ_{12} не расщепится (характеры совпадают), а триплетный уровень Γ_{25}' расщепится на дублет и синглет. Это следует из сравнения табл. 1.10 и 1.8.

Ценность теоретико-группового подхода состоит в том, что, пользуясь им, можно только из соображений симметрии получить физические выводы о классификации энергетических уровней, о расщеплении уровней при понижении симметрии окружения, а также ряд других важных выводов, которые здесь не рассматривались, например о спин-орбитальном расщеплении уровней, о правилах отбора для матричных элементов перехода, наконец, рассмотреть аналогичные проблемы при учете трансляционной симметрии кристаллов (см. § 2.6).

Однако теория групп не в состоянии предсказать порядок следования энергетических уровней и величину их расщепления. К рассмотрению этой задачи мы и перейдем в следующем параграфе.

§ 1.8. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Начнем с конкретизации вида волновых функций, которые появились как базисные функции кубической группы O_h при рассмотрении задачи о магнитоактивном ионе в кристалле в предыдущем параграфе.

Формируются эти функции из водородоподобных волновых функций свободного иона (атомных орбиталей):

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = F_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad (1.8.1)$$

где $F_{nl}(r)$ — радиальная часть волновой функции, которая нас в дальнейшем не будет интересовать, а функция

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^{\left(m+\frac{|m|}{2}\right)} \left[\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)\, e^{im\varphi} \qquad (1.8.2)$$

— сферическая гармоника, где $P_l^{|m|}$ — присоединенный полином Лежандра.

В таблице 1.11 приведены сферические гармоники для $l=0, 1, 2$ как в сферических, так и в декартовых координатах. В табл. 1.12 приведены образованные из сферических кубические гармоники, которые как раз и являются интересующими нас базисными функциями. При использовании их вместо Y_{lm} в (1.8.1) мы получаем s-, p- и *d-орбитали* иона в кристалле (иногда это название употребляется и отдельно для кубических гармоник).

s-орбитали имеют сферически симметричное распределение, а распределение p- и d-орбиталей в пространстве представлено на рис. 1.11. Это наглядное представление атомных орбиталей окажется полезным при конструировании молекулярных орбиталей (§ 1.9) и рассмотрении теории косвенного обмена (§ 2.9). Пока

Таблица 1.11

Сферические гармоники для $l = 0, 1, 2$

	Сферические координаты	Декартовы координаты
s-функции ($l = 0$)		
$m = 0$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
p-функции ($l = 1$)		
$m = 0$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cdot\frac{z}{r}$
$m = \pm 1$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\cdot\frac{x \pm iy}{r}$
d-функции ($l = 2$)		
$m = 0$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$
$m = \pm 1$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\frac{z(x \pm iy)}{r^2}$
$m = \pm 2$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$

можно ограничиться указанием на физическую причину отсутствия расщепления *p*-состояний и определенного типа расщепления *d*-состояний в поле кубической симметрии.

Пусть магнитоактивный ион расположен в центре куба, в центрах граней которого находятся диамагнитные ионы (их называют *лигандами*), создающие, следовательно, октаэдрическую симметрию окружения магнитоактивного иона. Тогда из рис. 1.11 сразу видно, что *p*-уровни должны иметь одинаковую энергию, а из *d*-уровней более низкую энергию из-за влияния электростатической энергии отталкивания зарядов будет иметь триплетный уровень Γ_{25} (t_{2g}), а более высокую — дублет Γ_{12} (e_g).

При размещении в вершинах куба четырех лигандных ионов, образующих вершины тетраэдра (тетраэдрическое окружение парамагнитного иона), ситуация в отношении *d*-уровней сменится обратной, уровни инвертируют; e_g станет основным уровнем, а t_{2g} — возбужденным. Можно также оценить величину относительного расщепления уровней e_g и t_{2g} в кубическом поле. Обозначив величину понижения уровня t_{2g} при октаэдрическом окружении для одного *d*-электрона через x, а соответствующее повышение энергии

Таблица 1.12

Кубические гармоники для $l = 0, 1, 2$

s-функции	$1/2\sqrt{\pi}$			
p-функции		p_x	p_y	p_z
	$(A_p/r)\times$	x	y	z
d-функции		d_{z^2}		$d_{x^2-y^2}$
	$(A_d/r^2)\times$	$(3z^2-r^2)/2$		$\sqrt{3}(x^2-y^2)/2$
		d_{yz}	d_{xz}	d_{xy}
	$(A_d/r^2)\times$	$\sqrt{3}yz$	$\sqrt{3}zx$	$\sqrt{3}xy$

Примечание. Нормировочные множители $A_p = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}$, $A_d = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{\pi}}$.

уровня e_g через y и учитывая, что при полном заполнении *d*-оболочки десятью электронами из-за суммарной сферической симметрии орбиталей уровни не должны расщепляться, получаем уравнения

$$x - y = 10Dq, \quad 0 = 4x + 6y. \tag{1.8.3}$$

$10Dq$ — обозначение для величины расщепления *d*-уровня в кубическом поле. Откуда $x = 6Dq$, $y = -4Dq$, и, таким образом, энергетический центр тяжести уровней остается неизменным при кристаллическом расщеплении. В тетраэдрическом поле уровни обращаются.

Несмотря на то что центр тяжести всех пяти *d*-уровней сохраняется при кристаллическом расщеплении, энергия системы за счет снятия вырождения, вообще говоря, понижается, потому что большинство *d*-электронов может расположиться на нижнем уровне. Можно пойти дальше и доказать теорему, что остающееся вырождение (после снятия вырождения в кубическом поле) также, как правило, неустойчиво, причем конфигурация атомов изменяется таким образом, чтобы понизить симметрию и благодаря возникшему расщеплению уровней понизить энергию системы. Такое искажение геометрической конфигурации атомов называется эффектом Яна — Теллера.

Рассмотрим теперь важный вопрос о «замораживании» орбитального магнитного момента в кристаллах.

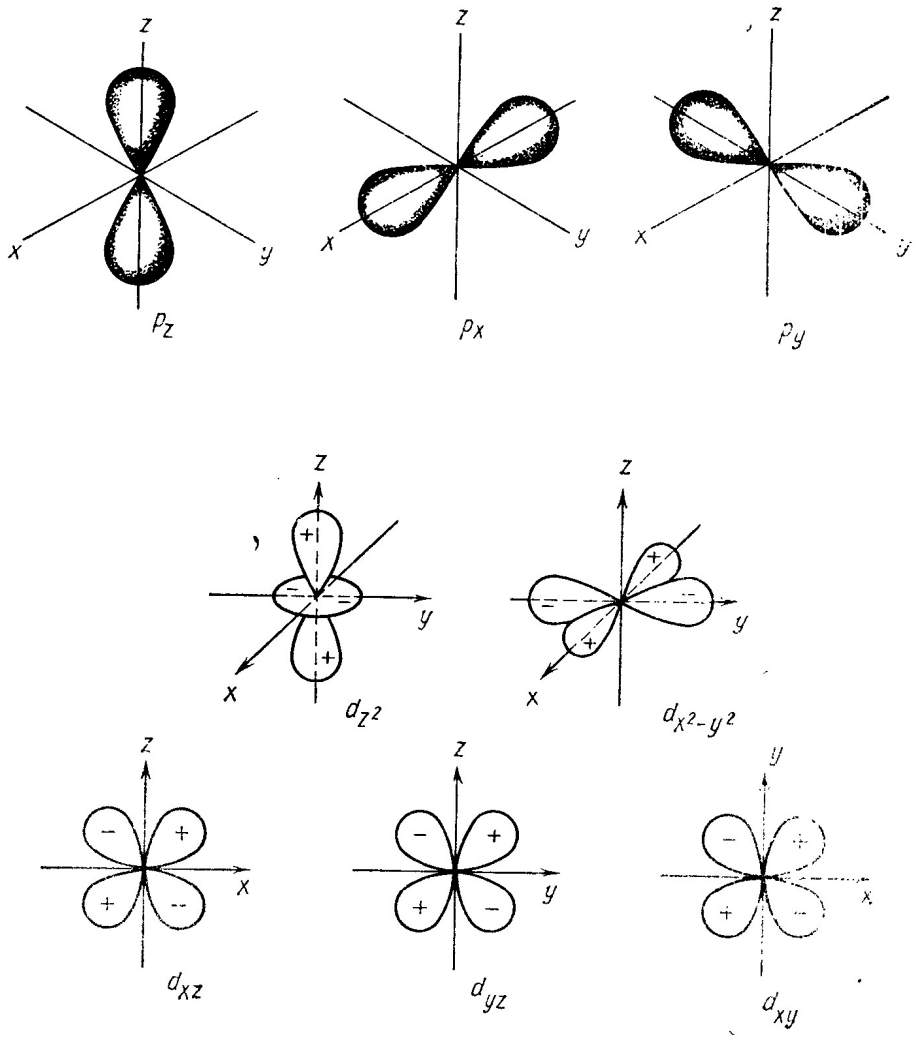


Рис. 1.11

Для $d_{x^2-y^2}$-состояния

$$\overline{L}_z = i\int (x^2-y^2)\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)(x^2-y^2)\,dxdy. \qquad (1.8.4)$$

Очевидно, что $\overline{L}_z=0$ по причине нечетности подынтегральной функции. То же самое можно получить для любой компоненты

орбитального момента. Таким образом, среднее значение орбитального момента L для невырожденных состояний равно нулю, и мы говорим, что кристаллическое поле «замораживает» орбитальный момент количества движения, а следовательно, и орбитальный магнитный момент парамагнитного иона. Это объясняет, почему было получено хорошее согласие экспериментальных значений магнитных моментов $3d$-ионов с теоретическими, полученными только при учете спинового магнитного момента d-оболочки (см. табл. 1.3).

Перейдем к основной проблеме — расчету энергетического спектра магнитоактивного иона в кристалле. Простейшим подходом к решению этой задачи является теория кристаллического поля. Основное приближение теории кристаллического поля — это предположение о том, что кулоновские заряды лигандов являются точечными. Прежде чем ставить вопрос о расчете энергетического спектра парамагнитного иона в теории кристаллического поля в общем виде, поясним ситуацию на простейшем примере расчета расщепления p-уровней в поле орторомбической симметрии.

Введем в конкретном виде потенциал кристаллического поля $V(r)$ — потенциальную энергию электрона в поле окружающих ионов решетки. $V(r)$ может быть выражено в виде степенного ряда координат электрона либо в декартовой, либо в сферической системе. Запишем, например, кристаллическое поле орторомбической симметрии в декартовой системе координат. В этом случае

$$V_{\text{крист}} = Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2. \qquad (1.8.5)$$

Линейные члены и члены типа xy не входят из соображений симметрии. Членами же более высокого порядка в первом приближении можно пренебречь.

Рассчитаем энергетический спектр иона с одним p-электроном в поле (1.8.5). Собственными функциями в этом случае будут p-орбитали $f(r)x$, $f(r)y$, $f(r)z$, поскольку недиагональные элементы оператора $\hat{V}_{\text{крист}}$ равны нулю. Например, матричный элемент

$$\int_{-\infty}^{\infty} [f(r)]^2\, xy\,[Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2]\,dxdydz = 0 \qquad (1.8.6)$$

из-за нечетности подынтегральной функции. Поэтому собственные значения энергии p-орбиталей в первом приближении определятся диагональными матричными элементами. Следовательно,

$$E_x = (U_x|\,e\hat{V}\,|U_x) = \int |f(r)|^2 (Ax^4 + Bx^2y^2 - (A+B)x^2z^2) \times$$
$$\times\, dxdydz = A(I_1 - I_2),$$
$$E_y = B(I_1 - I_2) \quad \text{и} \quad E_z = -(A+B)(I_1 - I_2),$$

где

$$I_1 = \int |f(r)|^2 x^4\,dxdydz = \int |f(r)|^2 y^4\,dxdydz = \int |f(r)|^2 z^4\,dxdydz,$$

к блочному виду всех матриц представления выполнить нельзя, представление называется *неприводимым*. Например, для указанного нами двумерного представления возможность дальнейшего приведения означала бы просто одновременную диагонализацию всех матриц, т. е. возможность построения таких линейных комбинаций функций φ_1 и φ_2, которые под действием преобразований симметрии просто умножались бы на скаляр. Короче говоря, неприводимость означает, что базис представления не может быть разбит на некоторые независимые подбазисы.

Если теперь вновь вернуться к теореме Вигнера, то легко понять, что функции, являющиеся базисом данного неприводимого представления, с необходимостью принадлежат к одному и тому же значению энергии. Фактически же имеет место и более сильное утверждение, согласно которому функции, являющиеся базисом различных неприводимых представлений, в общем случае относятся к различным уровням энергии. Таким образом, проводя классификацию неприводимых представлений группы симметрии данной физической системы, мы тем самым получаем определенную классификацию ее энергетических уровней.

В частности, проведенное нами рассмотрение уже позволяет сделать вывод, что вырождение энергетических уровней в значительной мере обусловлено симметрией задачи. Последний факт является определяющим в проблеме расщепления, и мы остановимся на нем более подробно.

4. **Пример: атом во внешнем поле кубической симметрии.** Не загромождая рассмотрение абстрактными построениями, подробно разберем один конкретный пример, а именно исследуем изменение атомных энергетических уровней при помещении атома в поле кубической симметрии.

Системой осей кубической группы симметрии (группа октаэдра) является система осей симметрии куба: три оси проходят через центры противоположных граней, четыре оси (пространственные диагонали куба) проходят через противоположные вершины, и шесть осей — через середины противоположных ребер. Углы, на которые необходимо произвести соответствующие повороты, чтобы совместить куб сам с собой, читатель без труда найдет сам. Мы обратим еще внимание на то, что если выбрать прямоугольную систему координат так, чтобы ее оси были параллельны ребрам куба, то для переменных (x, y, z) преобразования симметрии [как это видно из примера для группы квадрата, см. (10.9)], сводятся к всевозможным перестановкам и переменам знаков. Так, например, при повороте вокруг оси z на 90° переменные (x, y, z) переходят в $(y, -x, z)$, при повороте на 120° вокруг пространственной диагонали куба они перейдут в (y, z, x) и т. д.

Далее заметим, что из теории атома водорода хорошо известно, что угловая зависимость собственных функций электрона в центрально-симметричном поле выражается через сферические гармоники вида

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = P_l^m(\cos\vartheta)\exp(im\varphi), \tag{10.11}$$

где P_l^m — полиномы Лежандра. Для нашей цели, однако, удобнее воспользоваться вещественным представлением угловой части, так что, например, волновые функции s-, p- и d-состояний будут записываться следующим образом:

$$\psi(s) = R_0, \tag{10.12}$$

$$\left.\begin{aligned}\psi_1(p) &= R_1 \cdot x,\\ \psi_2(p) &= R_1 \cdot y,\\ \psi_3(p) &= R_1 \cdot z,\end{aligned}\right\} \tag{10.13}$$

$$\left.\begin{aligned}\psi_1(d) &= R_2^{(1)} \cdot xy,\\ \psi_2(d) &= R_2^{(1)} \cdot yz,\\ \psi_3(d) &= R_2^{(1)} \cdot zx,\end{aligned}\right\} \tag{10.14}$$

$$\left.\begin{aligned}\psi_4(d) &= R_2^{(2)}(x^2 - y^2),\\ \psi_5(d) &= R_2^{(2)}(3z^2 - r^2),\end{aligned}\right\} \tag{10.15}$$

причем функции R_0, R_1 и $R_2^{(i)}$ $(i = 1, 2)$ зависят только от модуля $|\boldsymbol{r}|$.

а. s-уровень. Теперь мы непосредственно перейдем к обсуждению задачи о расщеплении атомных уровней в поле кубической симметрии. Так как уровни s-типа в атоме являются невырожденными, то ясно, что и в поле кубической симметрии вырождение измениться не может. Это легче всего понять, если учесть, что *s-функции* остаются неизменными под действием всех операций симметрии кубической группы.

б. p-уровень. Теперь возьмем функцию $\psi_1(p)$ и произведем последовательно вращения вокруг упоминавшейся выше пространственной диагонали куба на 120° и 240°. Так как под действием этих преобразований x переходит соответственно в y и z, то из функции $\psi_1(p)$ в результате действия операторов симметрии возникают функции $\psi_2(p)$ и $\psi_3(p)$. Очевидно, что действие остальных операций группы уже не может привести к появлению новых линейно независимых функций, поскольку, как уже говорилось выше, все они сводятся к перестановкам и переменам знака величин x, y, z.

Таким образом, функции (10.13) под действием операторов кубической группы симметрии преобразуются друг через друга, а следовательно, являются базисом некоторого представления этой группы.

Докажем теперь, что это представление будет неприводимым. Допустим противоположное. Тогда по крайней мере одно из полученных в результате приведения представлений должно быть одномерным, т. е. должна существовать такая ненулевая линейная комбинация функций (10.13), для которой действие каждого из операторов группы сводится к умножению на скаляр. Обозначим эту искомую комбинацию через $\psi(p)$:

$$\psi(p) = a\psi_1(p) + b\psi_2(p) + c\psi_3(p),$$

причем для определенности будем считать, что $c \neq 0$. Если теперь произвести поворот на 180° вокруг оси z, то согласно сказанному должно выполняться равенство

$$\alpha(a\psi_1 + b\psi_2 + c\psi_3) = (-a\psi_1 - b\psi_2 + c\psi_3),$$

где α — некоторая постоянная, или, что то же самое,

$$\alpha(ax + by + cz) = (-ax - by + cz).$$

Из последнего равенства непосредственно вытекает, что

$$\alpha = 1, \quad a = 0, \quad b = 0,$$

т. е. искомая комбинация имеет вид

$$\psi(p) = cR_1\psi_3(p).$$

Если теперь вспомнить, что при вращении вокруг пространственной диагонали куба функция $\psi_3(p)$ переходит в $\psi_1(p)$, то, очевидно, что и константа c также должна равняться нулю. Иными словами, искомой ненулевой линейной комбинации не существует. Это в свою очередь означает, что построенное трехмерное представление кубической группы является неприводимым.

Таким образом, атомные функции p-типа (10.13) образуют базис некоторого трехмерного неприводимого представления кубической группы симметрии, а следовательно, атомный уровень p-типа в поле кубической симметрии остается трехкратно вырожденным, т. е. не расщепляется.

в. d-уровень. Перейдем теперь к исследованию d-состояний. Совершенно аналогично предыдущему можно показать, что под действием операторов кубической группы симметрии из функций $\psi_1(d)$ возникают функции $\psi_2(d)$ и $\psi_3(d)$, что получающаяся система функций является базисом представления этой группы симметрии и что построенное *трехмерное* представление неприводимо. В то же время оставшиеся две функции $\psi_4(d)$ и $\psi_5(d)$ уже не могут быть получены из первых трех с помощью операторов симметрии. Более того, оказывается, что эти две функции сами образуют базис некоторого нового *двумерного* неприводимого представления кубической группы. Так как функции, преобразующиеся по различным неприводимым представлениям группы симметрии, относятся к различным уровням энергии, то из сказанного вытекает, что в поле кубической симметрии атомные уровни d-типа должны расщепляться на два уровня, один из которых будет двукратно, а другой трехкратно вырожденным.

г. Влияние понижения симметрии поля на вырожденные уровни. Аналогичный анализ в принципе может быть проделан для любого атомного уровня. Не останавливаясь больше на этом вопросе, мы несколько продолжим наш пример и проанализируем, каким образом изменяется полученная система уровней с понижением симметрии от кубической до тетрагональной. Соответствующая группа симметрии совпадает теперь с группой симметрии прямоугольного параллелепипеда, получающегося из куба путем его сжатия (или растяжения) вдоль одной из осей координат, например вдоль оси z. Поскольку в этом случае ось z уже не будет физически равноправной осям x и y (разумеется, оси x и y все еще равноправны между собой), то из преобразований симметрии куба следует исключить все те, которые переводят переменную z в переменные x или y. Таким образом, если взять, например, функцию $\psi_3(p)$, то действие на нее всех преобразований тетрагональной группы симметрии сводится к умножению ее на скаляр. Иными словами, эта функция теперь уже сама по себе служит базисом некоторого (одномерного) неприводимого представления тетрагональной группы симметрии. В то же время, так как среди преобразований тетрагональной группы содержатся преобразования, переводящие переменные x и y друг в друга, то функции $\psi_1(p)$ и $\psi_2(p)$ образуют базис другого (двумерного) неприводимого представления. Следовательно, мы можем сделать заключение, что трехкратно вырожденный в кубическом кристалле p-уровень в поле тетрагональной симметрии расщепляется на два уровня, один из которых не вырожден, а другой вырожден двукратно.

Совершенно аналогично можно показать, что трехкратно вырожденный в кубическом кристалле уровень d-типа [базисные функции $\psi_1(d)$, $\psi_2(d)$, $\psi_3(d)$] расщепится также на один невырожденный [базисная функция $\psi_1(d)$] и один двукратно вырожденный [базисные функции $\psi_2(d)$ и $\psi_3(d)$]. Двукратно вырожденный уровень d-типа [базисные функции $\psi_4(d)$, $\psi_5(d)$] расщепится на два невырожденных.

Таблица 10.6

Характеры представлений тетрагональной группы, полученных из неприводимых представлений группы вращений

Представления \ Классы сопряженных элементов	E	$2C_4$	C_4^2	$2U_2$	$2U_2'$
Γ_{t1}	1	1	1	1	1
Γ_{t2}	1	—1	1	1	—1
Γ_{t3}	2	0	2	2	0
Γ_{t4}	3	—1	—1	—1	1
Γ_{t5}	3	1	—1	—1	—1

по отношению к инверсии, и, во-вторых, не обращали внимания на наличие спина. Ко второму из этих вопросов мы еще вернемся в дальнейшем рассмотрении; что же касается первого, то мы его обсудим сейчас.

Как известно, атомные энергетические уровни всегда имеют определенную четность по отношению к инверсии: s-уровень четный, p-уровень нечетный, d-уровень четный и т. д. В том случае, если внешнее поле имеет центр симметрии (т. е. содержит инверсию в качестве операции симметрии), то при расщеплении атомных уровней их четность будет сохраняться; в противном случае четность конечного состояния определить уже нельзя, она теряется.

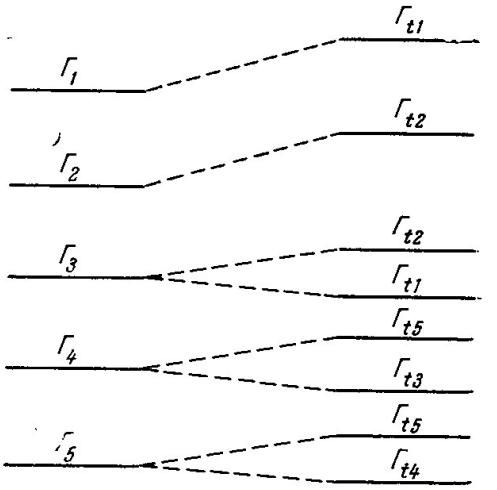


Рис. 10.3. Схема расщепления термов (Γ_i) при понижении симметрии внутрикристаллического поля от кубической до тетрагональной (Γ_{ti}).

§ 6. Физическая интерпретация расщепления атомных уровней в кристаллах

Обратимся теперь к физическому анализу полученных результатов на основе формальных соображений симметрии и теории групп. Во многих парамагнитных соединениях кубическое лигандное поле создается молекулами воды, расположенными в вершинах октаэдра, в центре которого находится парамагнитный ион. Любопытно отметить, что поле $V_{\text{куб}}$ оказывается приближенно одинаковым для многих солей, что, по-видимому, связано с тем, что размеры октаэдра определяются размерами парамагнитного иона. Возникновение поля $V_{\text{тетр}}$ может иметь две физические причины: 1) оно создается всеми ионами кристалла и, следовательно, обладает островной симметрией того узла (или междоузлия) кристалла, в котором находится рассматриваемый парамагнитный ион, и оно может возникнуть из-за деформации октаэдра, вызываемой эффектом Яна — Теллера (см. § 10).

Как мы видели, p-уровень иона остается трехкратно вырожденным в кубическом поле, а в тригональном и в тетрагональном расщепляется на два уровня — один простой и второй двукратно вырожденный.

Пятикратно вырожденный d-уровень свободного иона расщепляется в кубическом поле на два уровня — один двукратно вырожденный (Γ_5) и другой трехкратно вырожденный (Γ_3). При этом мы еще не рассматриваем двукратное спиновое вырождение каждого из орбитальных состояний (о нем речь будет идти ниже, в § 8).

Можно наглядно понять физическую причину такого расщепления d-уровня, если явно рассмотреть угловое распределение электронной плотности, соответствующее волновым d-функциям, и учесть при этом расположение соседних лигандных ионов, создающих внутрикристаллическое поле.

Из формул (10.14) и (10.15) можно определить угловое распределение плотности электронного заряда в пространстве для соответствующих состояний. Это распределение изображено на рис. 10.4, а на рис. 10.5

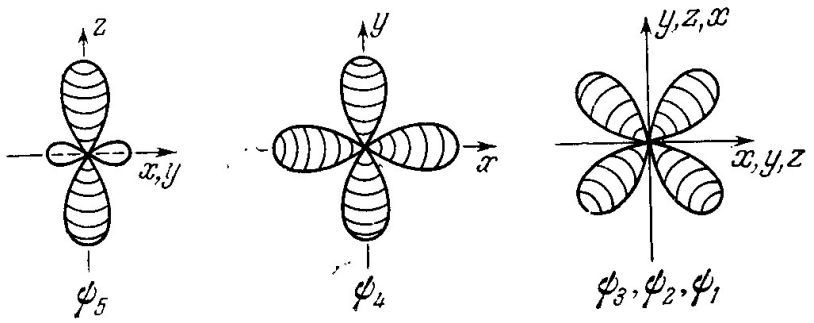


Рис. 10.4. Угловое распределение электронного заряда в d-состояниях. Функции ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4 и ψ_5 определяются по формулам (10.14) и (10.15).

показано расположение лигандных ионов по отношению к магнитному иону для различных координационных чисел (т. е. чисел ближайших соседей: $z_1 = 4, 6, 8, 12$). Из этих рисунков видно, что в случае рассмотренной выше октаэдрической симметрии ($z_1 = 6$, рис. 10.5) наибольшая электронная плотность («лепестки» распределения плотности) в эквивалентных состояниях, описываемых функциями ψ_5 (d), ψ_4 (d), оказывается вдоль линий, соединяющих магнитный ион с лигандными ионами. Это двукратно вырожденное состояние с уровнями энергии типа Γ_3 (как следует из табл. 10.3). Его по Бете [3, 4] обозначают γ_3 или d_γ, а по Малликену [24] e_g. Наоборот, в эквивалентных состояниях, описываемых функциями ψ_1 (d), ψ_2 (d) и ψ_3 (d)-«лепестки» плотности направлены не в сторону лигандных ионов. Это, согласно табл. 10.3, трехкратно вырожденное состояние симметрии Γ_5 (по Бете γ_5 или d_ε, по Малликену t_{2g}). Поэтому при октаэдрической симметрии электроны магнитно активного иона в случае γ_3 (d_γ или e_g) на орбитах симметрии Γ_3 испытывают более сильное электростатическое отталкивание от отрицательно заряженного аниона лиганда (к которому направлены «лепестки» электронной плотности), чем в случае γ_5 (d_ε или t_{2g}). Таким образом, уровень типа Γ_3 лежит выше уровня типа Γ_5; величину энергетического расщепления между этими уровнями в октаэдре принято обозначать через $\Delta_{кр} = 10Dq$ (см. [6]); это расщепление показано на рис. 10.6.

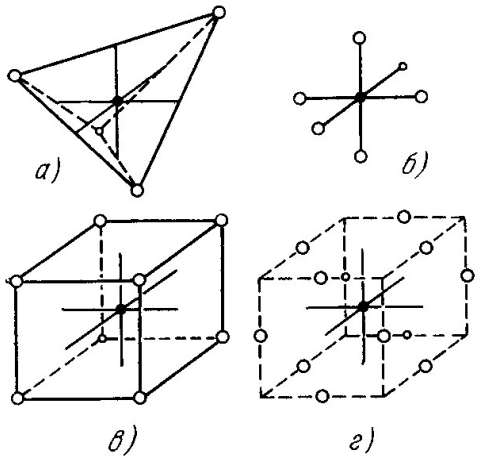


Рис. 10.5. Расположение лигандных ионов по отношению к магнитному иону для различных значений координационного числа. *а*) $z_1 = 4$; *б*) $z_1 = 6$; *в*) $z_1 = 8$; *г*) $z_1 = 12$. Черный кружок — магнитный ион, светлые кружки — лигандные ионы.

Физически легко понять, почему тригональное или тетрагональное искажение приводит к дальнейшему снятию вырождения. Действительно, например, появление тетрагональной симметрии можно представить себе как следствие небольшого смещения лигандных ионов, расположенных вдоль оси z, соответственно на некоторые малые расстояния $\pm a$. При этом вклад в энергию состояний типа Γ_5 с волновыми функциями ψ_3 (d) $\approx zx$ и ψ_2 (d) $\approx yz$ от взаимодействия с кристаллическим полем будет одинаков, но отличен от вклада в энергию от состояния ψ_1 (d) $\approx xy$.

Поэтому ранее (до искажения кубического поля!) трехкратно вырожденный уровень Γ_5 расщепляется в тетрагональном поле на двукратно вырожденный уровень Γ_{t5} и однократно вырожденный уровень Γ_{t4} (см. рис. 10.3 и 10.6, *б*). Что касается состояний типа Γ_3, описываемых функциями ψ_4 (*d*) и ψ_5 (*d*), то они обе различно относятся к расположению лигандов вдоль оси *z*; поэтому при тетрагональном искажении здесь также произойдет расщепление ранее двукратно вырожденного уровня на два невырожденных (см. рис. 10.3 и 10.6, *б*) Γ_{t1} и Γ_{t2}. В тригональном поле уровень Γ_3 не расщепляется (см. рис. 10.3).

В связи с проведенным наглядным объяснением расщепления уровней типа Γ_5 и Γ_3 следует помнить, что оно основано на приближенной ионной модели точечных зарядов лигандных ионов. Клайнер [25] сделал попытку учесть протяженность электронного заряда лигандных ионов кислорода и получил обратное расположение уровней типа Γ_3 и Γ_5 в кубическом поле для хромовых квасцов (он получил $Dq = -550\ см^{-1}$, а опыт дает $Dq = +1750\ см^{-1}$). Танабе и Сугано [26] учли обменное взаимодействие 3*d*-электронов парамагнитного иона с электронами лигандных ионов и эффект деформации электронных орбит и тех и других ионов. Они получили $Dq = +4750\ см^{-1}$. Таким образом, эти два эффекта в определенной степени могут компенсировать друг друга, поэтому модель точечных лигандных ионов часто и дает неплохие результаты. Однако для точного теоретического определения величины $\Delta_{кр}$ следует учитывать, кроме этих эффектов, также влияние «примеси» ковалентных связей, которая присутствует даже в чисто ионных соединениях. Обобщение теории кристаллического поля на случай учета ковалентности химических связей проведено в работах Ван-Флека [27], Сугано и Шульмана [28], Сугано и Танабе [29], Маршалла [30] и других [подробнее см. по этому вопросу книгу Бальхаузена (1964), а также работы [31—43]].

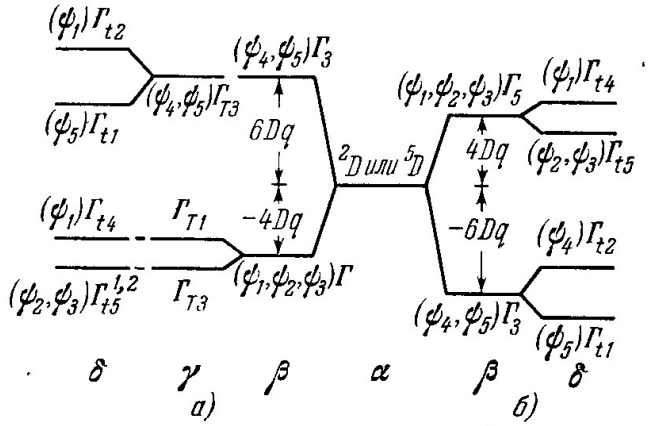


Рис. 10.6. Расщепление *d*-уровня катиона в внутрикристаллических полях различной симметрии. α — свободный ион, β — ион в поле кубической симметрии, γ — ион в поле тригональной симметрии, δ — ион в поле тетрагональной симметрии. *а*) Случай с координационным числом $z_1 = 6$ (см. рис. 10.5, *б*), катион с конфигурацией d^1 (терм ^2D) или d^6 (терм ^5D), а также с $z_1 = 4$, или 8, или 12 (см. рис. 10.5, *а*, *в*, *г*), катион с конфигурацией d^4 (терм ^5D) или d^9 (терм ^2D). *б*) Случай с координационными числами $z_1 = 4$, или 8, или 12 (см. рис. 10.5, *а*, *в*, *г*), катион с конфигурацией d^1 (терм ^2D) или d^6 (терм ^5D), а также с $z_1 = 6$ (см. рис. 10.5, *б*), катион с конфигурацией d^4 (терм ^5D) или d^9 (терм ^2D). (У каждого уровня указано его неприводимое представление Γ_i, Γ_{ti} или Γ_{Ti} и соответствующие ему волновые функции ψ_i; $i = 1, 2, 3, 4, 5$.)

До сих пор мы рассматривали ион с конфигурацией d^1 (например, ионы Sc^{2+}, Ti^{3+}, V^{4+}), т. е. с одним *d*-электроном. Электронная конфигурация d^6 (например, ионы Fe^{2+}, Co^{2+}) отличается от d^1 добавлением пяти электронов. По правилу Хунда (гл. 2) они занимают все пять *d*-орбит, и поэтому возникает состояние ^6S (ионы Mn^{2+}, Fe^{3+}).

Ионы с наполовину заполненным 3*d*-слоем (Mn^{2+}, Fe^{3+}), с полностью пустым (Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}) или с целиком заполненным (Cu^+, Zn^{2+}) имеют основное *S*-состояние с $L = 0$ ($^6S_{1/2}$). В случае редкоземельных металлов это будут ионы Gd^{3+}, Eu^{2+} с основным состоянием $^8S_{7/2}$. Поэтому магнетизм этих ионов обусловлен в первом приближении только спином. Кристаллическое поле не должно также расщеплять основной уровень этих ионов. Однако на опыте небольшое расщепление наблюдается. Оно объясняется более сложными эффектами возмущения высших порядков.

Все пять спинов в состоянии ^6S параллельны, и результирующее спиновое квантовое число равно $S = 5/2$. В первом приближении внутрикри-

сталлическое поле не снимает шестикратного спинового вырождения. Наблюдаемое на опыте слабое расщепление спинового мультиплета теоретически может быть получено лишь в высших приближениях. Поэтому характер расщепления, вызванного лигандным полем, для конфигураций d^1 и d^6 (соответственно состояний ^2D и ^5D) будет одинаковый *) (см. рис. 10.6). Далее, конфигурацию d^9 можно представить себе как заполненный d-слой с одной дыркой (эффективным положительным зарядом $+e$). В таком же соотношении находятся конфигурации d^4 и d^6. Поэтому характер расщепления для конфигураций d^9, d^4 будет с обратной последовательностью уровней энергии, чем в случае d^1, d^6 (см. рис. 10.6, *б*). Схемы расщепления уровней, приведенные на рис. 10.6, *а*, *б*, имеют место и в тех случаях, когда магнитный d-ион окружен четырьмя, восьмью или двенадцатью лигандными ионами; в этом случае последовательность уровней изменится на обратную соответственно для конфигураций d^1, d^6 и d^4, d^9; это легко понять, если опять сравнить распределение электронной плотности d-иона и расположение лигандных ионов (см. рис. 10.5, *а* и *б*) **).

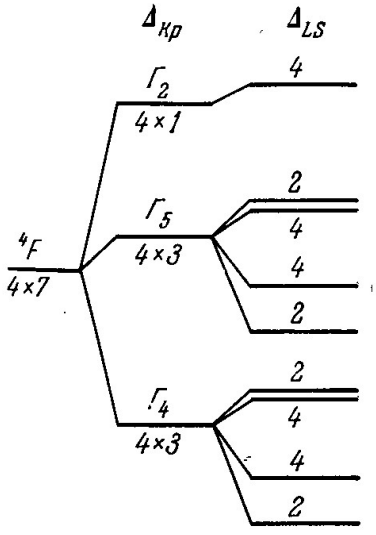


Рис. 10.7. Расщепление уровней магнитного катиона с конфигурацией d^7 (терм ^4F) внутрикристаллическим полем и под влиянием спин-орбитального взаимодействия (при условии $\Delta_{кр} \gg \Delta_{LS}$). Цифры указывают полную кратность вырождения. Окружение лигандов октаэдрическое. Масштаб расщеплений произвольный.

Нам осталось еще рассмотреть конфигурации d^2, d^8 и d^3, d^7, которым соответствуют состояния ^3F (например, ионы Ti^{2+}, V^{3+}, Ni^{2+}) и ^4F (V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}, Co^{2+}). Здесь мы имеем дело с многоэлектронной задачей (два или три электрона в конфигурациях d^2 и d^3 или две или три дырки в конфигурациях d^8 и d^7). Более простым являлся бы случай одного f-электрона (например, редкоземельный ион с конфигурацией $4f^1$). По аналогии с (10.12)—(10.15) угловые части семи водородных волновых функций $\psi_i(f)$ f-состояния имеют вид

$$\left.\begin{aligned} &\Gamma_2 \to \psi_1(f) \approx xyz, \\ &\Gamma_5 \to \psi_2(f) \approx x(y^2-z^2),\ \psi_3(f) \approx y(z^2-x^2),\ \psi_4(f) = z(x^2-y^2), \\ &\Gamma_4 \to \psi_5(f) \approx x(2x^2-3y^2-3z^2),\ \psi_6(f) \approx y(2y^2-3z^2-3x^2), \\ &\qquad \psi_7(f) \approx z(2z^2-3x^2-3y^2). \end{aligned}\right\} \quad (10.23)$$

Из самого вида трех функций во второй и третьей строчке (10.23) опять видно, что они взаимно переходят друг в друга при циклических перестановках координат x, y, z. Поэтому в случае октаэдрического расположения лигандных ионов семикратно вырожденный F-терм расщепляется на три терма: однократный типа Γ_2 и два трехкратно вырожденные типа Γ_5 и Γ_4. Из электростатических соображений можно опять выяснить, что в случае конфигураций d^3 и d^8 нижним орбитальным уровнем будет синглет Γ_2, затем триплет Γ_5 и, наконец, триплет Γ_4. Для конфигураций d^7 и d^2 будет обратная последовательность уровней (рис. 10.7). Строго говоря, например, в двухэлектронной системе с конфигурацией d^2 максимальное суммарное орбитальное квантовое число L равно 4, поэтому возможны состояния с $L = 0, 1, 2, 3$ и 4, т. е. состояния ^1S, ^3P, ^1D, ^3F и ^1G. Эти 5 термов имеют соответственно кратности вырождения 1, 9, 5, 21, 9. Та-

*) Когда говорят об одинаковом характере расщепления в конфигурациях d^n и d^{n+5}, то следует помнить, что речь идет только об основном терме конфигурации (d^1 и $d^6 \to D$-терм; d^2 и $d^7 \to F$-терм; d^3 и $d^8 \to F$-терм; d^4 и $d^9 \to D$-терм), поскольку возбужденные термы (проявляющиеся в оптических спектрах) у d^n и d^{n+5} различны.

**) Здесь мы имеем пример реализации правила Хунда (гл. 2), согласно которому ионы с конфигурациями nd^1, nd^4, nd^6 и nd^9 ($n = 3, 4, 5$) все находятся в D-состояниях.

ким образом, уровень конфигурации d^2 (d^8) имеет кратность вырождения $1 + 9 + 5 + 21 + 9 = 45$, т. е. кратность вырождения равна числу распределений двух электронов по десяти состояниям с учетом принципа Паули: $C_{10}^2 = 10 \cdot 9/1 \cdot 2 = 45$. По первому правилу Хунда в свободном ионе триплетные состояния ^3P и ^3F будут более устойчивы, чем синглеты ^1S, ^1D и ^1G. Из этих двух состояний по тому же правилу наиболее устойчивым будет состояние ^3F. Поэтому лигандное поле $V_{кр}$ кубической симметрии расщепляет 25-кратно вырожденный (только орбитальный) уровень конфигураций d^2, d^8 на одиннадцать уровней (см. рис. 10.7). Точно так же можно рассмотреть в многоэлектронном изложении расщепление уровней для конфигураций d^3, d^7. В этом случае в свободном ионе уровень с минимальной энергией соответствует состоянию ^4F.

§ 7. Влияние спина и «замораживание» орбитальных моментов

До сих пор мы совершенно не учитывали спин электрона. Благодаря наличию спина каждый электронный орбитальный уровень двукратно вырожден. Для описания электронных состояний в нулевом приближении, т. е. без учета магнитных спиновых взаимодействий, но с учетом этого вырождения, необходимо образовать произведения орбитальных волновых функций [например, в случае d-состояния взять функции (10.14) и (10.15)] на спиновые функции α и β, соответствующие двум возможным значениям проекции спина ($\langle s_z \rangle = \pm 1/2$). Таким образом, вместо (10.14) и (10.15) будем иметь

$$\left.\begin{aligned}
&\psi_1(d)\cdot\alpha = R_2^{(1)} xy\cdot\alpha, && \psi_1(d)\cdot\beta = R_2^{(1)} xy\cdot\beta,\\
&\psi_2(d)\cdot\alpha = R_2^{(1)} yz\cdot\alpha, && \psi_2(d)\cdot\beta = R_2^{(1)} yz\cdot\beta,\\
&\psi_3(d)\cdot\alpha = R_2^{(1)} zx\cdot\alpha, && \psi_3(d)\cdot\beta = R_2^{(1)} zx\cdot\beta,\\
&\psi_4(d)\cdot\alpha = R_2^{(2)} (x^2-y^2)\cdot\alpha, && \psi_4(d)\cdot\beta = R_2^{(2)} (x^2-y^2)\cdot\beta,\\
&\psi_5(d)\cdot\alpha = R_2^{(2)} (3z^2-r^2)\cdot\alpha, && \psi_5(d)\cdot\beta = R_5^{(2)} (3z^2-r^2)\cdot\beta.
\end{aligned}\right\} \qquad (10.24)$$

Оператор энергии спин-орбитального взаимодействия $\hat{\mathscr{H}}_{LS}$ из (10.2) в приближении рессел-саундеровской связи можно записать в виде

$$\hat{\mathscr{H}}_{LS} = \lambda(\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}) = \lambda\left[\hat{L}_z\hat{S}_z + \frac{1}{2}(\hat{L}^+\hat{S}^- + \hat{L}^-\hat{S}^+)\right], \qquad (10.25)$$

где $\hat{L}^\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$, $\hat{S}^\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$, а λ — энергетический параметр спин-орбитального взаимодействия (этот параметр положителен, если $3d$-слой заполнен более чем наполовину). Если рассмотреть, например, состояния ^2D или ^5D (см. рис. 10.6, *а*), то учет возмущения спин-орбитальной связью (10.25) в первом приближении не изменит энергию орбитально невырожденных уровней Γ_{t1}, Γ_{t3} и Γ_{t4} *). Это обусловлено тем, что все диагональные матричные элементы оператора орбитального момента $\hat{\boldsymbol{L}}$ равны нулю **). Это легко показать в общем виде. Дело в том, что операторы $\hat{\boldsymbol{L}}$ и $\hat{L}_z$, $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ чисто мнимые [например, $\hat{L}_z = i\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)$], а нулевые орбитальные волновые функции (10.24) вещественные. Поэтому, если обозначить эти функции через ψ_0, то диагональный матричный элемент

$$\langle 0|\hat{L}_z|0\rangle = \int \psi_0\hat{L}_z\psi_0\, d\tau$$

*) Мы не учитываем здесь их двукратного спинового вырождения, которое может быть снято, например, внешним магнитным полем.

**) Действительно, по теории возмущений поправка первого приближения к энергии для невырожденного уровня равна диагональному матричному элементу оператора возмущения (10.25).

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

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_o + \boldsymbol{V},$$

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

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

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

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

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

Находим

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

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

Остальные m_g будут равны нулю.

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

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

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

$$\varepsilon(E_g) = \varepsilon_0 + \left\langle \varphi(E_g)\middle|V\middle|\varphi(E_g)\right\rangle \text{ и}$$

$$\varepsilon(T_{2g}) = \varepsilon_0 + \left\langle \varphi(T_{2g})\middle|V\middle|\varphi(T_{2g})\right\rangle,$$

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

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

Для представления T_{2g} базисные функции есть:

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

а для E_g получим функции

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

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

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

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

$$\varphi_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2}) = NR(r)xy$$

$$\varphi_{xz} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1}) = NR(r)xz$$

$$\varphi_{yz} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{21} + Y_{2-1}) = NR(r)yz\,.$$

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

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

Сумма энергий всех пяти орбиталей, 5E равна

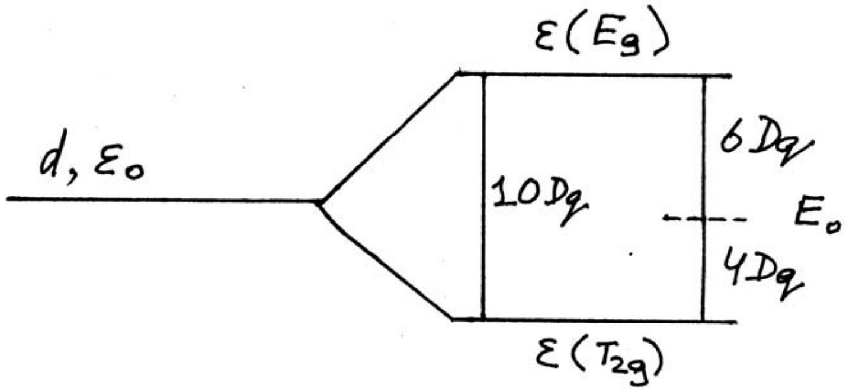
$$5E_0 = 5\varepsilon_0 + 2\left\langle \varphi(E_g)\middle|V\middle|\varphi(E_g)\right\rangle + 3\left\langle \varphi(T_{2g})\middle|V\middle|\varphi(T_{2g})\right\rangle.$$

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

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

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

Графически расщепление уровня выглядит следующим образом:



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

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

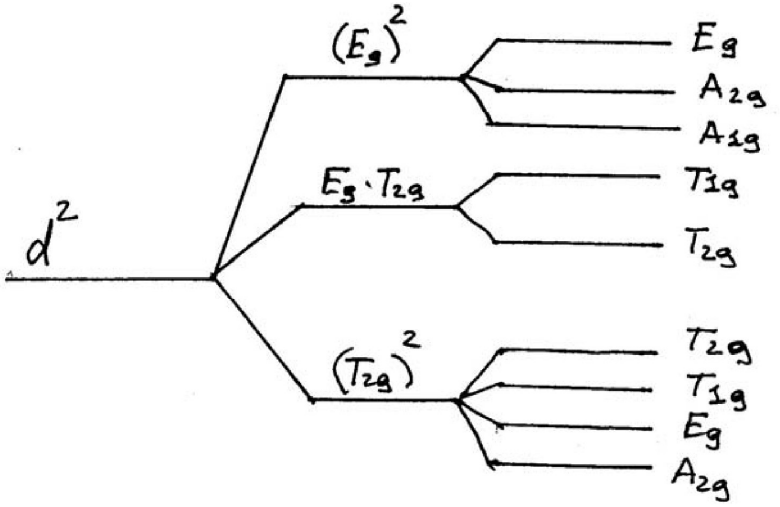
Волновые функции многоэлектронной системы в одноэлектронном приближении будут являться произведениями орбиталей и преобразовываться с помощью прямых произведений соответствующих неприводимых представлений. Например, для конфигурации $e_g e_g$ представление будет $\Gamma(E_g)\times\Gamma(E_g)$. В этом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

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

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

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

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



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

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

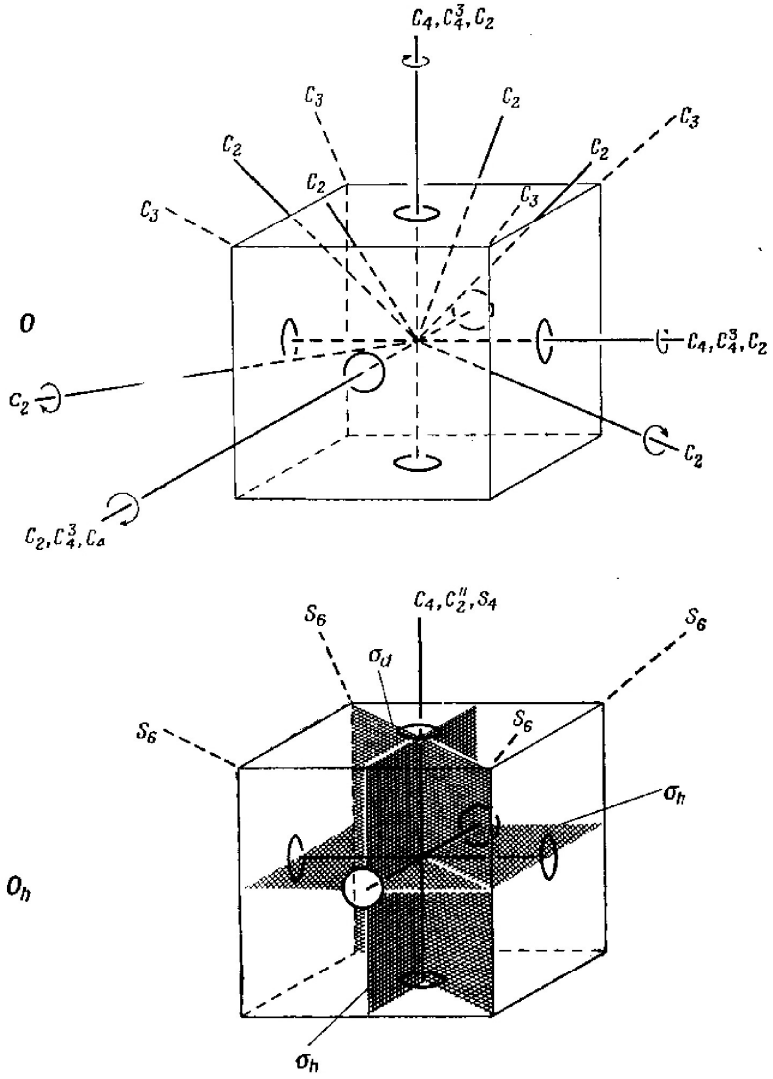


Рис.1. Группы ***O*** и O_h. Группа O_h отличаются от друга ***O*** добавлением к элементам симметрии горизонтальной плоскости.