

Глава 2.

Теория кристаллического поля в гетеродесмических соединениях

К гетеродесмическим соединениям относятся соединения, фрагменты структуры которых связаны между собой неодинаковым образом. Сильносвязанные фрагменты могут образовывать изолированные комплексы, цепочки, слои, а также более сложные структуры. Характерным примером таких соединений являются силикаты щелочных и редкоземельных элементов, фосфаты, германаты, ванадаты, купраты, различные металлоорганические вещества. Конденсация групп атомов в сильносвязанные структуры приводит к ярко выраженной анизотропии распределения электронной плотности в кристалле и большой разнице в значениях межатомных расстояний. Это обуславливает многообразие физико-химических свойств данных соединений и делает их весьма привлекательными объектами для исследования. Ионы переходных групп в кристаллах, электроны которых находятся на незаполненных оболочках, являются открытыми системами, сильно взаимодействующими с различными внешними воздействиями: статическим электрическим или магнитным полем, электромагнитным излучением различных частот, упругими деформациями и т.д. Поскольку их электронные состояния определяются кристаллической матрицей, эти ионы являются своеобразными зондами, дающими возможность получения информации о микроструктуре кристалла и распределении электронной плотности в нем. В то же время, активированные ими кристаллы используются в квантовой электронике для создания твердотельных лазеров,

применяются в качестве катодолюминофоров, технических магнитных материалов. При этом энергетический спектр иона в значительной степени определяет эффективность использования и рабочие показатели данных материалов.

Ионы переходных групп в гетеродесмических кристаллах могут занимать как позиции внутри сильносвязанных комплексов (ванадаты, хроматы, купраты), так и позиции атомов, слабо связанных с ближайшим окружением и имеющих поэтому значение заряда, близкое к ионному (редкоземельные элементы в силикатах редкоземельных ионов). Если в первом случае волновые функции атомов ближайшего окружения иона переходной группы определяются взаимодействием с этим ионом, то во втором случае окружающие ион комплексы в значительной степени сохраняют свою целостность. Поэтому, волновые функции атомов, входящих в комплекс, будут определяться структурой комплекса. Для адекватного описания энергетического спектра переходного иона в этом случае недостаточно рассматривать взаимодействие волновых функций переходного иона с волновыми функциями атомов ближайшего окружения в рамках ионной модели, считая атомы ближайшего окружения бесструктурными образованиями, имеющими сферически симметричное распределение электронной плотности. Поскольку всегда имеется перекрытие волновых функций переходного иона и атомов ближайшего окружения недостаточно просто изменить заряд лигандов. Необходимо также последовательно учесть изменение геометрии распределения электронной плотности, проявляющееся в эффективном изменении значений интегралов перекрывания по сравнению с их значениями в ионной модели.

2.1. Метод расчета параметров кристаллического поля
в гетеродесмических соединениях.

Представим эффективный гамильтониан локализованных на активаторном ионе электронов в виде

$$H = H_q + H_s, \quad (2.1)$$

где $H_q = \sum_{rk} V_{rq}^k O_r^k$ - энергия электронов в поле точечных зарядов решетки (см. (1-28)-(1.29)), H_s - энергия, связанная с перекрыванием волновых функций электронов примесного иона (ПИ) и волновых функций электронов лигандов. В гетеродесмических соединениях лигандами могут оказаться как одноатомные, так и сложные анионы - молекулярные комплексы (МК). Распределение электронной плотности внутри МК может быть описано с помощью молекулярных орбиталей

$$\Psi_\mu = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} c_{ij}^\mu \varphi_j(r_i), \quad (2.2)$$

где μ - индексы, отвечающие неприводимым представлениям группы симметрии МК, $\varphi_j(r_i)$ - волновая функция типа j атома i , c_{ij}^μ - коэффициент при атомной орбитали (АО) типа j в молекулярной орбитали типа μ , зависящий от выбора системы координат, N - число атомов в МК, n_i - число различных АО для атома i .

Вследствие переноса заряда внутри МК потенциалы электростатических полей ионов, входящих в комплекс, определяются

эффективными зарядами, которые можно найти, например, с помощью анализа заселенностей молекулярных орбиталей по Малликену. В перекрывание волновых функций ПИ

$$|nlm\rangle = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.3)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ - сферические функции, и молекулярных орбиталей основной вклад дают атомы из МК, входящие в ближайшее окружение ПИ; пронумеруем эти атомы индексом ν , а соответствующую часть молекулярной орбитали обозначим $|\mu_\nu^\lambda\rangle$, где индекс λ определяет тип (2s, 2p...) АО.

Матричные элементы эффективного гамильтониана ПИ H_S в поле лиганда ν в модели обменных зарядов представляются в виде [91]

$$\langle nlm' | H_S^\nu | nlm \rangle = e^2/R_\nu * \sum_{\lambda\mu} G_{\lambda\mu} \langle nlm' | \mu_\nu^\lambda \rangle \langle \mu_\nu^\lambda | nlm \rangle \quad (2.4)$$

где $G_{\lambda\mu}$ - феноменологические параметры модели, e - заряд электрона, R_ν - расстояние между ПИ и лигандом.

Волновые функции ПИ (2.3) и его эффективный гамильтониан (2.1) в кристаллическом поле обычно рассматриваются в локальной системе координат X, Y, Z , связанной с ПИ, ориентированной в соответствии с точечной симметрией соответствующего узла решетки либо вдоль кристаллографических осей. Волновые функции МК $|\mu_\nu^\lambda\rangle$ будем считать заданными в некоторой системе координат $X''_\nu, Y''_\nu, Z''_\nu$, оси которой направим параллельно осям системы X, Y, Z (начало отсчета на атоме ν). Допустим, атом кислорода

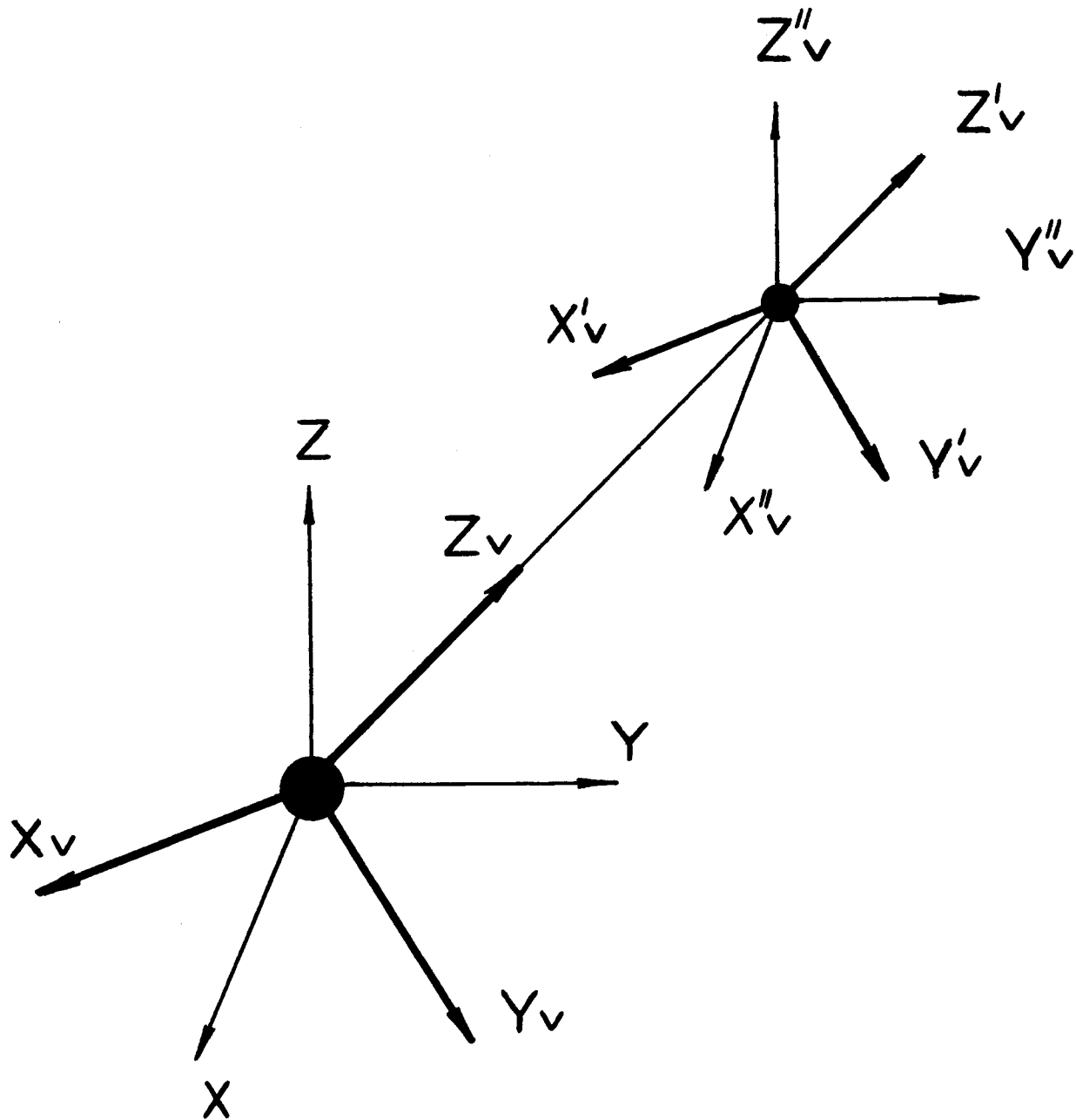


Рис.2.1.

Системы координат, используемые при получении выражений для параметров кристаллического поля

(лиганд ν) в системе X, Y, Z имеет сферические координаты $R_\nu, \theta_\nu, \phi_\nu$. Введем общую ось квантования угловых моментов локализованных на ПИ и лиганде электронов Z_ν , параллельную \bar{R}_ν , выполнив преобразование системы координат $X, Y, Z \rightarrow X_\nu, Y_\nu, Z_\nu$. Волновые функции (2.3) принимают вид

$$|nlm\rangle = \sum_{m''} D_{mm''}^{*(1)}(\alpha\beta\gamma) |nlm''\rangle, \quad (2.5)$$

где $D_{mm''}^{*(1)}$ - матричные элементы неприводимого представления группы вращений, определяемые углами Эйлера $\alpha = \phi_\nu$ (поворот вокруг оси Z), $\beta = \theta_\nu$ (вокруг новой оси Y), γ (вокруг оси Z_ν). Величину угла γ для удобства в дальнейшем положим равной нулю.

Выполним далее преобразование системы координат $X''_\nu, Y''_\nu, Z''_\nu \rightarrow X'_\nu, Y'_\nu, Z'_\nu$ таким образом, чтобы оси X'_ν, Y'_ν, Z'_ν были параллельны осям X_ν, Y_ν, Z_ν (см. Рисунок 2.1). Коэффициенты при АО преобразованной функции $|\bar{\mu}_\nu^\lambda\rangle$ в системе X'_ν, Y'_ν, Z'_ν являются линейными комбинациями коэффициентов при АО функции $|\mu_\nu^\lambda\rangle$ в системе координат ковалентного комплекса. Пренебрегая смешиванием s и p орбиталей кислорода, можно записать

$$|\bar{\mu}_\nu^s\rangle = (2)^{1/2} |2s\rangle_\nu,$$

$$|\bar{\mu}_\nu^p\rangle = \alpha_\nu^\mu z'_\nu + \beta_\nu^\mu x'_\nu + \gamma_\nu^\mu y'_\nu, \quad (2.6)$$

где $\alpha_{\nu}^{\mu} = c_{x}^{\mu\nu} \cos\phi_{\nu} \sin\theta_{\nu} + c_{y}^{\mu\nu} \sin\phi_{\nu} \sin\theta_{\nu} + c_{z}^{\mu\nu} \cos\theta_{\nu}$

$\beta_{\nu}^{\mu} = c_{x}^{\mu\nu} \cos\phi_{\nu} \cos\theta_{\nu} + c_{y}^{\mu\nu} \sin\phi_{\nu} \cos\theta_{\nu} - c_{z}^{\mu\nu} \sin\theta_{\nu}$

$\gamma_{\nu}^{\mu} = -c_{x}^{\mu\nu} \sin\phi_{\nu} + c_{y}^{\mu\nu} \cos\phi_{\nu}$,

$c_{\alpha}^{\mu\nu}$ - коэффициенты при $|p_{\alpha}\rangle_{\nu}$ -функциях лиганда ν в молекулярной орбитали комплекса типа μ . Таким образом, коэффициенты α_{ν}^{μ} , β_{ν}^{μ} и γ_{ν}^{μ} содержат информацию не только об электронной плотности МК, но также о его ориентации.

Используя соотношение $D_{mm'}^{*(1)} = (-1)^{m-m''} D_{-m-m''}^{(1)}$, а также

$$\langle nlm' | = \sum_{m'''} D_{m'm'''}^{(1)} (\alpha\beta\gamma)^* \langle nlm'''' | \text{ получаем при подстановке (2.5)}$$

в (2.6)

$$\langle nlm' | H_S^{\nu} | nlm \rangle = e^2/R_{\nu} * \sum_{m''m'''} (-1)^{m-m''} D_{-m-m''}^{(1)} * D_{m'm'''}^{(1)} *$$

$$* \sum_{\lambda\mu} G_{\lambda\mu} \langle nlm'''' | \bar{\mu}_{\nu}^{\lambda} \rangle \langle \bar{\mu}_{\nu}^{\lambda} | nlm'' \rangle . \quad (2.7)$$

Произведение двух D-функций Вигнера можно записать в виде следующей суммы

$$D_{-m-m'''}^{(1)} * D_{m'm'''}^{(1)} = \sum_{L=0}^{2l} C_{1,-m,1,m'}^{L,-m+m'}^{(L)} * D_{m'-m}^{(L)} * C_{1,-m'',1,m'''}^{L,-m''+m'''} \quad (2.8)$$

где $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_3 m_3}$ - коэффициенты Клебша-Гордана

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_3 m_3} = (-1)^{j_1 - j_2 + m_3} (2j_3 + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} - 3j \text{ символ Вигнера.}$$

Используя соотношения симметрии для коэффициентов Клебша-Гордана

$$C_{1,-m,1,m'}^{L,-m+m'} = \left[\frac{2L+1}{2l+1} \right] C_{L,m'-m,1,m}^{1,m'} (-1)^{l+m} \quad (2.9)$$

извлекаем матричный элемент сферического оператора $Y_L^{m'-m}$ в явном

виде

$$C_{L,m'-m,1,m}^{1,m'} = \left[4\pi / (2L+1) \right]^{1/2} \frac{\langle 1m' | Y_L^{m-m'} | 1m \rangle}{C_{L010}^{10}} = \frac{(-1)^{2L-1} \langle 1m' | C^{m-m'} | 1m \rangle}{(2l+1)^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}$$

где C_p^k - сферический оператор Стивенса.

Тогда (2.9) примет вид

$$C_{1,-m,1,m'}^{L,-m+m'} = \frac{(-1)^m \langle 1m' | C_L^{m-m} | 1m \rangle}{\begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \left[\frac{(2L+1)}{(2l+1)} \right]^{1/2}$$

В результате (2.7) примет вид

$$\langle nlm' | H_S^\nu | nlm \rangle = e^2 / R_\nu \sum_{pk} \langle 1m' | C_p^k | 1m \rangle \left[\frac{2p+1}{2l+1} \right] \sum_{m'''} (-1)^{m'''} * \\ * \frac{\begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ -m''' & m''' & m''' - m''' \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} D_{k m''' - m'''}^{(p)} * \sum_{\mu} G_{\mu\lambda} \langle nlm_\nu''' | \bar{\mu}_\nu^\lambda \rangle \langle \bar{\mu}_\nu^\lambda | nlm_\nu'' \rangle$$

Здесь сделана замена $p=L$, $k=m'-m$.

Выразив M_0 через сферические функции, получим

$$|\bar{\mu}_\nu^p\rangle = \alpha |10\rangle - 1/\sqrt{2}(\beta - i\gamma) |11\rangle + 1/\sqrt{2}(\beta + i\gamma) |1-1\rangle$$

$$\langle \bar{\mu}_\nu^p | = \alpha \langle 10 | - 1/\sqrt{2}(\beta + i\gamma) \langle 11 | + 1/\sqrt{2}(\beta - i\gamma) \langle 1-1 |$$

При подстановке этих выражений получим, опустив временно вклады в функций:

$$\langle nlm' | H_S^\nu | nlm \rangle = e^2 / R_\nu \sum_{pk} \langle 1m' | C_p^k | 1m \rangle \left[\frac{2p+1}{2l+1} \right] * \sum_{\mu} G_{\mu p} \left[\left(S_{\mu\sigma}^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \Gamma_0^p (S_{\mu\pi}^2 - S_{\mu\pi}^2) \right) D_{k0}^p + \Gamma_1^p S_{\mu\sigma} \left(S_{\mu\pi}^- (D_{k1}^p - D_{k-1}^p) - i S_{\mu\pi}^+ (D_{k1}^p + D_{k-1}^p) \right) \right] +$$

$$+\Gamma_2^p \left\{ 1/2 (S_{\mu\pi}^2 - S_{\mu\pi}^2) (D_{k2}^p + D_{k-2}^p) + i S_{\mu\pi}^- S_{\mu\pi}^+ (D_{k-2}^p - D_{k2}^p) \right\} \quad (2.10)$$

В (2.10) использованы следующие обозначения:

$$S_{\mu\sigma} = \alpha_{\mu}^{\nu} \langle n l 0 | p 0_{\nu} \rangle, \quad \Gamma_0^p = \frac{2l(l+1) - p(p+1)}{2l(l+1)},$$

$$S_{\mu\pi}^- = \beta_{\mu}^{\nu} \langle n l -1 | p -1_{\nu} \rangle, \quad \Gamma_1^p = - \left[\frac{p(p+1)}{l(l+1)} \right]^{1/2}$$

$$S_{\mu\pi}^+ = \gamma_{\mu}^{\nu} \langle n l 1 | p 1_{\nu} \rangle, \quad \Gamma_2^p = \left[\frac{p(p+1)}{(p-1)(p+2)} \right]^{1/2}$$

Таким образом, можно записать эффективный гамильтониан "обменного" взаимодействия ПИ с лигандом ν в виде:

$$H = \sum_{pk} \tilde{B}_{ps}^{k\nu} C_p^{k\nu}(\theta, \varphi),$$

где C_p^k - зависит от направляющих косинусов радиус вектора

электрона ПИ \vec{r} . Введем действительные тессеральные гармоники Z_p^k :

$$\begin{cases} Z_p^0 = C_p^0 \\ Z_p^{|k|} = C_p^{-|k|} + (-1)^k C_p^{|k|} \\ Z_p^{-|k|} = i (C_p^{-|k|} - (-1)^k C_p^{|k|}) \end{cases}$$

При этом гамильтониан преобразуется следующим образом:

$$H = \sum_{\nu} H^{\nu} = \sum_{p, |k|} \left(C_p^{|k|} \tilde{B}_p^{|k|} + C_p^{-|k|} \tilde{B}_p^{-|k|} \right) = \sum_{p, |k|} B_p^k O_p^k,$$

где

$$B_p^k = \begin{cases} 1/2 * a_{pk} ((-1)^{\tilde{B}_p^{|k|}} + \tilde{B}_p^{-|k|}) & \text{при } k > 0 \\ a_{pk} \tilde{B}_p^k & \text{при } k = 0 \\ t/2 * a_{pk} ((-1)^{\tilde{B}_p^{|k|}} - \tilde{B}_p^{-|k|}) & \text{при } k < 0 \end{cases}$$

$O_p^k = Z_p^k / a_{pk}$ - сферические полиномы Стивенса.

Параметры B_{ps}^k представляются в виде следующей суммы:

$$B_{ps}^k = B_{psq}^k + B_{psD}^k + B_{psQ}^k,$$

где [91]

$$B_{psq}^k = \frac{1}{2} (1 + \delta_{k0}) a_{pk}^2 e^2 \left(\frac{2p+1}{2l+1} \right) \sum_{\nu} \left\{ 2G_s S_s^2 + \sum_{\mu} G_{\mu p} (S_{\mu\sigma}^2 + \Gamma_0^p (S_{\mu\pi^-}^2 + S_{\mu\pi^+}^2)) \right\} * \\ * \frac{O_p^k(\theta_{\nu}, \phi_{\nu})}{R_{\nu}}, \quad (2.11)$$

$$B_{psD}^k = a_{pk}^2 e^2 \left(\frac{2p+1}{2l+1} \right) (-1)^k 2^{1/2} \Gamma_1^p \sum_{\nu\mu} G_{\mu p} S_{\mu\sigma} / R_{\nu} *$$

$$* \left(S_{\mu\pi^-} (d_{k1}^p - d_{k-1}^p) v_k - S_{\mu\pi^+} (d_{k1}^p + d_{k-1}^p) w_k \right), \quad (2.12)$$

$$B_{psQ}^k = a_{pk}^2 e^2 \left(\frac{2p+1}{2l+1} \right) (-1)^k \Gamma_2^p \sum_{\nu\mu} G_{\mu p} / R_{\nu} \left\{ 1/2 (S_{\mu\pi^-}^2 - S_{\mu\pi^+}^2) * \right.$$

$$\left. * (d_{k2}^p + d_{k-2}^p) v_k + t S_{\mu\pi^-} S_{\mu\pi^+} (d_{k-2}^p - d_{k2}^p) w_k \right\} \quad (2.13)$$

Здесь $S_g = \langle n10 | 2s_\nu \rangle$, a_{pk} - численные множители, связывающие полиномы Стивенса с тессеральными гармониками; явный вид вещественных функций $d_{kk_1}^p(\theta_\nu) = D_{kk_1}^p(0, \theta_\nu, 0)$ приведен в [45], δ_{k0} - символ Кронекера,

$$\begin{aligned} v_0 &= 1, & v_k &= \cos k\phi_\nu \quad (k > 0), & v_k &= \sin k\phi_\nu \quad (k < 0), \\ w_0 &= 1, & w_k &= \sin k\phi_\nu \quad (k > 0), & w_k &= -\cos k\phi_\nu \quad (k < 0). \end{aligned}$$

Рассмотрим далее факторы, определяющие структуру "обменного взаимодействия".

2.2. Анализ структуры параметров кристаллического поля в гетеродесмических соединениях.

Наиболее простой - однопараметрический - вариант модели получаем, положив $G_s = G_{\mu 2p} = G$. В этом случае $V_{ps} \sim G$, величина G может быть легко определена, например, путем сравнения результатов расчета полного штарковского расщепления мультиплета с экспериментальными данными. Поскольку в использованной схеме расчета зависимость параметров кристаллического поля от координат атомов решетки и геометрии распределения электронной плотности лигандов вычисляется в явном виде, значение параметра G должно быть примерно постоянным в изоструктурных кристаллах для фиксированной пары ПМ-лиганд. Некоторое изменение значения G может возникать за счет неточности аппроксимации интегралов межэлектронного взаимодействия комбинацией интегралов

перекрывания, а также вследствие отличия геометрии ближайшего окружения ПМ от пространственной конфигурации кристаллической решетки из-за деформации, вызванной внедрением ПМ.

Рассмотрим детальнее структуру отдельных вкладов (2.11)–(2.13) в параметры "обменного взаимодействия". Вклад (2.11) по своей явной угловой зависимости от координат лигандов аналогичен электростатическому вкладу:

$$V_{pq}^k \sim \sum_{\nu} \frac{q_{\nu} O_p^k(\theta_{\nu}, \phi_{\nu})}{R_{\nu}} \frac{\langle r^D \rangle}{R_{\nu}^D} \quad (2.14)$$

где $\langle r^D \rangle$ – среднее значение радиуса электрона ПМ.

В роли "заряда" для параметров КП (2.11), названных "обменно-точечными", выступают величины:

$$n_{\alpha}^{\nu} = \sum_{\mu} (\alpha_{\mu}^{\nu})^2, \quad n_{\beta^2+\gamma^2}^{\nu} = \sum_{\mu} ((\beta_{\mu}^{\nu})^2 + (\gamma_{\mu}^{\nu})^2) \quad (2.15)$$

Следует подчеркнуть отличие параметров (2.15) от значений эффективных зарядов атомов, получаемых при анализе заселенных МО. Эти параметры определяются как межэлектронным взаимодействием внутри МК, так и взаимодействием волновых функций ПМ комплекса. Если, как это делается в ряде моделей, формально приписать атомам МК некоторый дробный заряд, полагая в то же время распределение электронной плотности на атоме сферически симметричным, то результат взаимодействия волновых функций ПМ–лиганд будет инвариантным относительно поворотов координат. В нашем случае распределение электронной плотности на атоме может принимать любые геометрические формы. В этом случае результат взаимодействия будет зависеть не только от геометрии комплекса, но и от геометрии распределения электронной плотности на атомах МК.

расстояния ПИ-лиганд, но также и от угловых характеристик электронной плотности лиганда, т.е. при одинаковом расстоянии до лиганда параметры (2.15) будут различными для МК с различной ориентацией относительно оси ПИ-лиганд. Таким образом, параметры "обменного взаимодействия", определяемые в случае ионной модели группой симметрии ближайшего окружения ПИ, в нашем случае будут определяться истинной точечной симметрией узла кристаллической решетки.

Для анализа вкладов (2.12), (2.13) используем рекуррентные соотношения:

$$\begin{aligned}
 -\frac{M + M' \cos \beta}{\sin \beta} D_{M M'}^J &= \frac{1}{2} \left[(J+M')(J-M'+1) \right]^{1/2} D_{M M'-1}^J e^{-i\gamma} + \\
 &+ \frac{1}{2} \left[(J-M')(J+M'+1) \right]^{1/2} D_{M M'+1}^J e^{i\gamma}, \\
 D_{M \pm 1 M'}^J e^{i\alpha} &= \left[\frac{(J+M')(J-M'+1)}{(J-M)(J+M+1)} \right] \left[\frac{1+\cos \beta}{2} \right] e^{-i\gamma} D_{M M'-1}^J + \\
 &+ \frac{M' \sin \beta}{((J-M)(J+M+1))^{1/2}} D_{M M'}^J - \left[\frac{(J-M')(J+M'+1)}{(J-M)(J+M+1)} \right] \left[\frac{1-\cos \beta}{2} \right] e^{i\gamma} D_{M M'+1}^J
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

с целью определения явной зависимости вкладов от сферических полиномов O_p^k . Получаем в результате:

$$B_{psD}^k = e^2 \left(\frac{1}{2l+1} \right) (-1)^k \Gamma_1^p \sum_{\nu} S_{\sigma} S_{\pi} \left[n_{\alpha\beta}^{\nu} \left[\begin{matrix} -k & k & = & k & k \\ L & p & O_{p-1} & -L & p & O_{p+1} \end{matrix} \right] + \right. \\ \left. + n_{\alpha\gamma}^{\nu} \begin{matrix} k \\ L & p & O_p^{-k} \end{matrix} \right] / (R_{\nu} \sin \theta_{\nu}) \quad (2.17)$$

$$B_{psQ}^k = e^2 \left(\frac{2p+1}{2l+1} \right) \left(\frac{p(p+1)}{(p-1)(p+2)} \right)^{1/2} \Gamma_2^p \sum_{\nu} S_{\pi^-} S_{\pi^+} \left\{ n_{\beta^2-\gamma^2}^{\nu} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \left[\begin{matrix} k & k \\ L & p_1 & O_p \end{matrix} \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + \begin{matrix} k & k & - & k & k \\ L & p_2 & O_{p-2} & -L & p_3 & O_{p+2} \end{matrix} \right] - a_{pk} O_p^k \right\} + \frac{n_{\beta\gamma}^{\nu}}{\sin^2 \theta} \left[\begin{matrix} k & -k & k & -k \\ L & p_4 & O_{p-1} & -L & p_5 & O_{p+1} \end{matrix} \right] \quad (2.18)$$

где $n_{\alpha\beta}^{\nu} = \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^{\nu} \beta_{\mu}^{\nu}$, $n_{\alpha\gamma}^{\nu} = \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^{\nu} \gamma_{\mu}^{\nu}$ (2.19)

$$n_{\beta^2-\gamma^2}^{\nu} = \sum_{\mu} (\beta_{\mu}^{\nu} - \gamma_{\mu}^{\nu}) / 2 , \quad n_{\beta\gamma}^{\nu} = \sum_{\mu} \beta_{\mu}^{\nu} \gamma_{\mu}^{\nu} ; \quad (2.20)$$

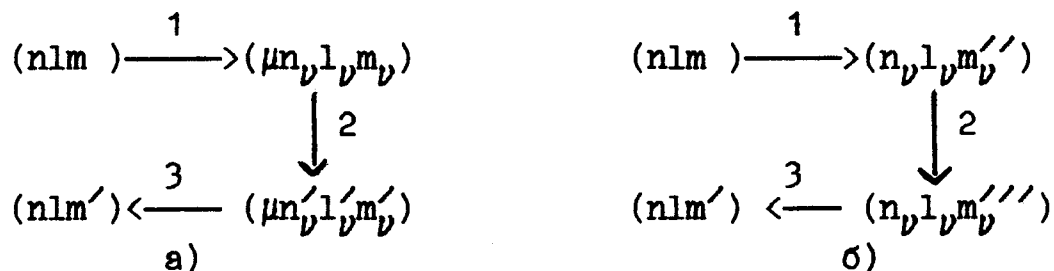
L_p^k - числовые константы, зависящие только от p и k .

Отметим, что угловая зависимость параметров (2.17) и (2.18) включает в себя полиномы соответственно рангов $p+1$ и $p+2$. Подобные зависимости возникают в ионной модели при учете электростатических вкладов от атомных диполей и квадрупольных. Поэтому, параметры (2.17) и (2.18) были названы соответственно обменно-дипольными и обменно-квадрупольными [90-92].

Рассмотрим механизм возникновения данных вкладов. Гамильтониан H_S в представлении вторичного квантования может быть записан в общем виде как

$$H_s = \sum_{mm'} \sum_{\mu\lambda\lambda'} V_{mm'}^{\mu\lambda\lambda'} + b_{nlm} b_{\mu}^{\lambda'} b_{\mu}^{\lambda+} b_{nlm} \quad (2.21)$$

где $V_{mm'}^{\mu\lambda\lambda'}$ - матричные элементы (2.4), b_{nlm}^+ и b_{nlm}^- операторы рождения электрона ПМ в состоянии (nlm') и уничтожения электрона ПМ в состоянии (nlm) соответственно; $b_{\mu}^{\lambda'}$ и $b_{\mu}^{\lambda+}$ - операторы уничтожения электрона на АО лиганда типа λ' и рождения электрона на АО лиганда типа λ соответственно. Процессы виртуального переноса заряда, приводящие к гамильтониану (2.21) представлены на диаграмме а):



Для сравнения на диаграмме б) представлены процессы, приводящие к возникновению поля обменных зарядов в ионной модели. Как в случае а), так и в случае б) введение общей оси квантования приводит к требованиям:

$$\begin{array}{ll} m = m_{\nu} & m = m''_{\nu} \\ m' = m'_{\nu} & m' = m'''_{\nu} \end{array}$$

Поскольку в ионной модели в приближении центрального поля отсутствуют какие-либо внутриатомные взаимодействия, приводящие к изменению проекций углового момента электрона лиганда, изменение

квантовых чисел электрона лиганда в процессе 2 запрещено. Поэтому гамильтониан разделяется на сумму квадратов интегралов перекрывания S_s, S_σ, S_π .

В случае а) состояние электрона лиганда определяется не АО типа n, l, m_l , а МО типа μ , являющейся линейной комбинацией всех возможных АО. Вследствие межатомного взаимодействия сферическая симметрия электронной плотности атома снимается и возникают взаимодействия, приводящие к смешиванию различных АО. Поэтому в процессе 2 сохраняется тип МО, а квантовые числа (nlm) АО могут изменяться. В результате, при $m'_l = m_l \pm 1$ в гамильтониане (2.18) появляются обменно-дипольные вклады; при $m'_l = m_l \pm 2$ - обменно-квадрупольные [90-92].

Таким образом, появление обменно-дипольных и обменно-квадрупольных вкладов является принципиальным следствием учета реального распределения электронной плотности в МК, их величина характеризует степень смешивания АО в МО, т.е. нарушение ортогональности атомных состояний.