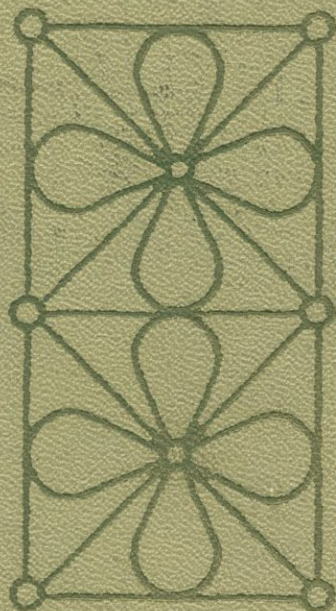


А.С.МАРФУНИН  
•  
ВВЕДЕНИЕ  
В ФИЗИКУ  
МИНЕРАЛОВ



А. С. МАРФУНИН

549.53

ВВЕДЕНИЕ  
В ФИЗИКУ  
МИНЕРАЛОВ



1039



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕ ДРА»  
Москва, 1974



**Марфунии А. С.** Введение в физику минералов. М., «Недра», 1974, 328 с.

В книге рассмотрены фундаментальные понятия и представления, характеризующие физическую природу минералов. Освещены теория кристаллического поля, метод молекулярных орбиталей, зонная теория, спектроскопия и химическая связь, оптические спектры поглощения и природа окраски минералов, особенности связи в силикатах и сульфидах.

Книга рассчитана на широкий круг минералогов, геохимиков, петрографов, химиков-неоргаников, а также может быть использована аспирантами и студентами старших курсов соответствующих специальностей.

Таблиц 50, иллюстраций 136, список литературы — 591 название.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Физика минералов включает фундаментальные разделы понимания природного вещества, начиная со строения атома и его поведения в геохимических процессах, атомного и электронного строения минералов, свойств минералов с их генетическим, геофизическим и техническим значением, механизма явлений и реакций при образовании и превращениях минералов и кончая всем циклом физических методов, применяемых как в минералого-геохимических и рудно-петрографических исследованиях, так и в огромных объемах при поисково-разведочных и геологосъемочных работах.

Физика минералов находится на стыке минералогии, геохимии, петрографии с физикой твердого тела, как геофизика — на стыке физики и геологии, как ядерная геология — на стыке ядерной физики и геологии.

В минералогии с нею связана третья за прошедшие полвека перестройка: после коренных изменений, внесенных физико-химической минералогией (от экспериментальных исследований систем до парагенетического анализа) и кристаллохимией, настала очередь физики твердого тела, сложившейся в современной форме в последние 20—25 лет.

Книга представляет общее введение для всех разделов физики минералов. Существо ее составляют теории твердого тела (теории химической связи), рассматриваемые применительно к минералам\*. Это система идей, моделей, частных теорий, формализмов, способов расчета, экспериментальных параметров, определяющих природу минерального вещества. Сюда входят теории кристаллического поля, молекулярных орбиталей и зонная теория. С ними связана смена предпосылок, смена геохимического мировоззрения, сложившегося в работах А. Е. Ферсмана, В. И. Вернадского, В. М. Гольдшмидта и определявшего в течение десятилетий представления о веществе земной коры и подход к его изучению.

Вместо истории атомов с постоянными свойствами (атомными и ионными радиусами, потенциалами ионизации, электроотрицательностями, энергетическими константами) — история самосогласующихся атомов в минералах земной коры, свойства которых изменяются в каждом соединении, описываются

\* Дальнейшие разделы физики минералов будут рассмотрены в книге А. С. Марфунина «Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах», подготовляемой к изданию.

и рассчитываются в рамках современных теорий. Вместо общих попыток определить их поведение в земной коре непосредственно из этих свойств и из периодической системы элементов — измерения и расчеты конкретных систем минералов. Вместо использования только самых общих физических законов — применение во всем объеме наиболее детальных частных теорий конкретных свойств и отдельных явлений, которые можно таким образом понять и считать.

Чрезвычайно расширились задачи минералогии. Помимо диагностики все настоятельнее становится необходимость выяснения связи особенностей структуры, состава и свойств минералов с их генезисом, распределением по регионам, возрастным и генетическим комплексам, типам месторождений. Развитие новых методов требует понимания физического смысла измеряемых параметров. Уже накоплен огромный эмпирический материал и объем его быстро растет благодаря созданию новых приборов и установок, но дальнейшее накопление его без осознания причинных зависимостей и установления неэмпирических закономерностей становится неплодотворным.

Резко расширилось прикладное значение минералов в результате синтеза крупных монокристаллов, применяемых в качестве лазеров, оптических кристаллов, пьезоэлектриков; минералы как поисковые системы используются также при исследовании люминофоров, сцинтилляторов, полупроводников, термоминесцентных дозиметров, ферритов, молекулярных сит.

Такие минеральные виды, как шеелит, флюорит, корунд, гранат, шпинель, сфалерит, алмаз, галенит, пирротин, пирит, халькопирит, кварц, берилл, ангидрит, апатит, цеолиты и многие другие, — не только обозначения структурных типов, но и заглавные обозначения целых классов соединений, обладающих специальными свойствами и давно ставших модельными объектами многочисленных физических и прикладных исследований. Это обуславливает тесные контакты физики минералов с интенсивно развивающейся наукой о неорганических материалах.

Исследования доставленных на Землю образцов Луны явились впечатляющей демонстрацией методических возможностей современной минералогии и геохимии: они включают весь комплекс новейших физических методов и требуют, естественно, достаточно глубокого знания этих методов.

Большинство разделов, рассматриваемых в книге, впервые входят в таком виде в сводку по минералогии и геохимии. Всего несколько лет назад были сформулированы основные задачи этого направления (см. статью автора «Проблема физики минералов». Изв. АН СССР, серия геологическая, 1965, № 1). Но последние годы были временем его интенсивного развития. Приведенный в систему материал показывает огромные потенциальные возможности, заключенные почти в каждом из теоретических разделов, но еще большие — в связи с впервые в истории минералогии появившейся возможностью понимания свойств минералов, связанных с ними явлений и существа методов.

Чрезвычайно велик объем новых для минералогии и геохимии понятий и теорий. Изложение их усложнялось необходимостью начать с начала, с основных (обычно самых сложных) понятий, но одновременно необходимостью довести их до самых последних теорий и методов, чрезвычайно разветвленных и детализированных, так как минералогам необходимы сведения по конкретным системам и явлениям в их окончательном и точном решении, а не только изложение общих законов.

Автор особое внимание старался уделить тому, чтобы минералогам и геологам был доступен этот сложный и новый материал. Опыт показывает, что

при овладении им затруднения бывают связаны чаще с самыми общими понятиями. Поэтому сведения об основах квантовой теории и строении атомов излагаются более подробно и более полно, чем в соответствующих главах вводных работ Д. П. Григорьева, В. И. Лебедева, А. С. Поваренных, У. Файфа, Р. Бернса, в курсах геохимии и в более ранних сводках А. Е. Ферсмана и В. М. Гольдшмидта.

Приведенная литература включает лишь избранные работы в основном последних 10—15 лет, но подобрана таким образом, чтобы дать возможность получить исчерпывающие ссылки на все дальнейшие работы как по фактическому материалу, так и по более углубленному рассмотрению теоретических вопросов.

Автор благодарен своим сотрудникам и бывшим аспирантам, с которыми в течение многих лет обсуждались многие из вопросов, рассматриваемых в книге: д-ру геол.-минерал. наук Л. В. Бершову, кандидатам геол.-минерал. наук Л. Н. Вяльсову, Я. М. Нюссику, А. Н. Платонову, А. Н. Таращану, кандидатам физ.-мат. наук А. М. Бондарю, Р. М. Минеевой, А. Р. Мкртчяну, В. О. Мартиросяну, инженеру А. В. Сперанскому.

Автор признателен за чрезвычайно плодотворное обсуждение вопросов спектроскопии проф. С. А. Альтшулеру, проф. В. М. Винокурову, проф. М. М. Зарипову, д-ру геол.-минерал. наук И. Н. Пенькову, д-ру хим. наук В. И. Нефедову и с благодарностью вспоминает обсуждение отдельных разделов теории химической связи с акад. Я. К. Сыркиным и проф. М. Е. Дяткиной.

---

# 1. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ И СТРОЕНИЕ АТОМОВ

---

## 1.1. ГЕОХИМИЯ — ИСТОРИЯ САМОСОГЛАСУЮЩИХСЯ АТОМОВ В МИНЕРАЛАХ ЗЕМЛИ

Сущность выделения геохимии как науки связывалась В. И. Вернадским [2] и А. Е. Ферсманом [10] с принятием атома как единицы исследования (в отличие от минералогии, изучающей соединения атомов — минералы), а не только с получением и интерпретацией аналитических данных для геологических материалов. Геохимия в их понимании, сохранившем свое значение до настоящего времени [3, 4, 11], — история атомов Земли.

Распространение атомов, их ассоциации (парагенезис элементов), миграция атомов в природных процессах, рассеяние и концентрация, приводящие к образованию месторождений, связывались со строением атома — его внешних электронных оболочек [5, 7, 9, 11]. При этом использовались данные об электронных конфигурациях атомов, расчеты их размеров (именно в геохимии наиболее настойчиво обсуждались различные оценки атомных и ионных радиусов), подсчеты объемов, занимаемых атомами в земной коре. Положение атомов в периодической системе Менделеева использовалось для группировки элементов в соответствии с их преимущественным распространением в различных геологических процессах. Были предложены различные формы геохимических таблиц элементов: А. Н. Заварицким [6] рассматривались петрохимические аспекты периодической системы (лито-, сидеро-, халько-, атмофильные элементы), А. Г. Бетехтиным [1] — рудно-минералогические. С особенностей электронного строения атома начинается обычно рассмотрение геохимии отдельных элементов [4, 8, 10, 11, 14, 15].

Основные представления минералогии и геохимии — наук о веществе геологических процессов — зависят от представлений о строении вещества вообще. Исторически (и логически) сложилось так, что не только минералогия и учение о рудных месторождениях развивались столетия до того, как естествознание подошло к пониманию основных законов строения вещества, но и геохимия возникла в доквантовый период (сводка Кларка «Данные геохимии» относится к 1908 г., а начала «старой квантовой теории», по Бору, — к 1912 г.). Интенсивное развитие геохимии происходило уже в период доквантово-механических представлений (до 1926 г. — начала квантовой механики), а ее основная структура как науки сложилась в 20—30-е годы (сводки В. М. Гольдшмидта, В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана), когда квантово-механические представления не вошли еще органически в науки о веществе, когда не были рассчитаны достаточно полно свойства даже атомов (многоэлектронных) и тем

более не получили еще развитие квантовые теории, описывающие поведение атомов в твердых телах и растворах.

Естественно, сведения о строении атома ограничивались в те основополагающие для геохимии годы первоначальной боровской планетарной моделью, но, самое главное, сложилось представление о возможности непосредственного рассмотрения каких-либо конкретных или общих вопросов химизма земной коры, исходя из свойств атомов, минуя исследования изменений свойств атомов при вхождении их в твердое тело или в растворы, широко используя идею аддитивности свойств свободных атомов в твердых телах.

Получившие в 50—60-е годы интенсивное развитие квантовые теории, описывающие поведение атомов в твердых телах, показали недостаточность этих представлений. Знание свойств атомов — это лишь начало сложного пути к пониманию твердых тел, включающего теорию химической связи (электронного строения твердых тел), молекулярных орбиталей, кристаллического поля, зон, эффективных зарядов и др., а также экспериментальные методы (в основном спектроскопические) исследования электронного строения конкретных систем.

Если попытаться выделить самое главное среди того нового, что характеризует современные теории твердого тела (теории химической связи) во всей сложности их теоретических вычислительных и экспериментальных аспектов, то это, возможно, учет самосогласования электронных свойств атомов в соединении друг с другом и со структурой образуемого ими соединения. Отсюда вытекает и современное определение геохимии как истории самосогласующихся атомов в минералах (растворах, расплавах) Земли (см. стр. 137).

Таким образом, путь к пониманию атома в геохимии идет через понимание атома в минералах, т. е. через квантовые теории, описывающие изменение свойств атомов в твердых телах. Для этого необходимо в качестве исходных положений достаточно полное изложение основных свойств свободных атомов.

Квантовая механика — механика движения электрона. Подобно классической механике, она рассматривает скорость, массу, положение и другие характеристики движущихся частиц. Но в отличие от движения макроскопических тел — земных и небесных — движение электрона (и других элементарных частиц) подчиняется особым квантовым законам и рассматривается оно не само по себе, а как причина, как механизм явлений, определяющих все физические и химические свойства вещества. Если классическая механика имеет дело с разнообразными объектами, то квантовая механика — с одним и тем же электроном, с одной и той же массой и зарядом, различающимся лишь положением относительно ядра и других электронов.

Процессы, происходящие в микромире, находятся за пределами непосредственного восприятия. Поэтому понятия квантовой механики чужды повседневному опыту. Более того, механика движения электрона имеет принципиальные отличия от движения материальных тел, наблюдаемого на опыте и описываемого классической механикой. Уже одно это обуславливает трудность освоения физического смысла основных понятий квантовой механики.

Дополнительная трудность возникает в связи с тем, что описание движений электрона сводится к решению задач прикладной математики. Поэтому понять основы квантовой механики — значит прежде всего понять ее математический аппарат. Но и это еще не все. В процессе развития квантовой механики сначала создавался математический формализм, позволяющий получить количественное описание наблюдаемых явлений, а затем лишь он интерпретировался в виде физических понятий. Математический формализм также достаточно чужд геологическому стилю мышления, хотя с ним приходится сталкиваться при

описании кристаллооптических наблюдений с помощью оптической индикатрисы, при описании спектров электронного парамагнитного резонанса с помощью констант спин-гамильтониана и т. д.

Следует совершенно определенно отметить, что знакомство с математическим аппаратом квантовой механики неизбежно. Уравнение Шредингера имеет такое же значение для квантовой механики, как математические выражения первого и второго основных начал для термодинамики. Способы приближенного решения этого уравнения представляют основные методы квантовой химии (валентных связей, молекулярных орбит). Теория групп лежит в основе теории кристаллического поля. С помощью оператора Гамильтона описываются электронные спектры поглощения кристаллов и т. д.

Не только основы квантовой механики не могут быть поняты без математического их выражения, но и современная литература по физике твердого тела, содержащая многочисленные данные по минералам и их искусственным аналогам, останется недоступной, и результаты спектроскопических и других наблюдений не могут быть интерпретированы без математики. Но мы постараемся свести к минимуму использование математики и ограничимся тем, что попытаемся показать, как основные физические понятия представляются в математическом выражении, а также проследим общий ход расчетов, приводящий к некоторым конечным выражениям, необходимым для обработки и понимания получаемых экспериментальных данных.

Полезно отдать себе отчет в причинах затруднений при овладении математической частью квантовой механики. Может быть, наиболее обычные затруднения связаны с простейшими математическими понятиями, которые или забыты, или не входили в вузовские курсы математики. Кроме того, для каждого понятия необходимо вдуматься в физический смысл, а также «привыкнуть» к ним, встретить их в разных контекстах, рассмотреть на разных примерах. Разделы математики — как языки: чтобы ими овладеть, надо ими пользоваться.

## 1.2. НАЧАЛА КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Модель атома по Резерфорду — Бору и три основных начала «старой квантовой теории». В планетарной модели атома по Резерфорду электроны движутся вокруг ядра, подчиняясь законам обычной классической механики (рис. 1). Момент количества движения электрона по круговой орбите определяется обычно выражением  $mvr$ , где  $m$  и  $v$  — масса и скорость электрона,  $r$  — радиус орбиты.

Поскольку в отличие от планетарной системы в атоме действуют не силы тяготения, а электрические силы, взаимодействие электрона с ядром определяется по закону Кулона как произведение зарядов, деленное на квадрат расстояния (т. е. на квадрат радиуса орбиты). Поскольку заряд ядра равен  $+Ze$ , заряд электрона  $-e$ , сила взаимодействия ядра с электроном равна  $Ze^2/r^2$ . Эта сила при движении электрона по орбите является центростремительной и должна уравновешиваться центробежной силой  $mv^2/r$ :

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1)$$

Однако эта модель, во-первых, неустойчива с точки зрения механики (движущийся вокруг ядра электрон излучает энергию, его кинетическая энергия уменьшается и он должен упасть на ядро), во-вторых, не позволяет объяс-

нить линейчатый характер спектра атомов. Эти противоречия были устранены Бором, показавшим, что стабильность атома, наличие в нем дискретных состояний, способность излучать и поглощать энергию лишь определенными порциями, не объяснимые с точки зрения обычной классической механики, следует принять в качестве постулатов, согласующихся с представлениями о квантах энергии.

Согласно концепции о квантах энергии, введенной Планком (1900 г.), поглощение и испускание электромагнитного излучения происходит дискретными порциями — квантами с энергией  $E$ , пропорциональной частоте излучения  $\nu$ :

$$E = h\nu.$$

Здесь  $h$  — постоянная Планка, или квантовая постоянная, равная  $6,62491 \cdot 10^{-27} \approx 6,625 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек.

Постоянная Планка имеет размерность действия (энергия, умноженная на время). Часто ее называют квантом действия.

Поскольку частота  $\nu$  измеряется  $\text{сек}^{-1}$  (т. е.  $\frac{1}{\text{сек}}$ , или цикл/сек, или герц), то произведение  $h$  (эрг·сек)  $\times \nu$  ( $\text{сек}^{-1}$ ) имеет размерность энергии.

Если частота  $\nu$  соответствует оптической области, говорят о квантах света — фотонах. В области радиочастот (например, в методе ядерного магнитного резонанса) говорят о квантах радиочастотной энергии, в области сверхвысоких частот (в электронном парамагнитном резонансе) — о микроволновых квантах. В зависимости от области спектра различаются рентгеновские, ультрафиолетовые, инфракрасные кванты и т. д.

Величина  $\epsilon = h\nu$  носит название кванта энергии, т. е. количества энергии, испускаемого или поглощаемого атомной системой при переходе из одного состояния в другое.

Вместо величины  $h$  во многих расчетах употребляют

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ эрг·сек}$$

( $2\pi = 6,2832$ , поэтому  $\hbar$  получается равной примерно  $1 \cdot 10^{-27}$ ). Квант энергии в таком случае равен  $\epsilon = \hbar\omega$ , где  $\omega$  — круговая частота, равная  $2\pi\nu$ .

Постоянная Планка — одна из фундаментальных постоянных природы. Она является универсальной мерой механики микромира.

Основные положения «старой квантовой теории» Бора (называемой так в отличие от современной квантовой механики, начало которой было положено Шредингером) сводятся к следующим постулатам.

**Постулат о стационарных состояниях.** Электрон может вращаться, не излучая энергии, только по определенным орбитам, названным стационарными. В атомной системе существует дискретный набор таких «квантованных» стационарных орбит. Одна из орбит, отвечающая состоянию с минимумом энергии, соответствует нормальному, или основному, состоянию. Другие стационарные орбиты, на которых отсутствуют электроны в основном состоянии атома, занимаются электронами в возбужденных состояниях атома.

**Постулат о частотах перехода («правило частот»).** Излучение происходит не при вращении электрона по орбите, а при переходе с одной стационарной орбиты на другую, из одного стационарного состояния в другое. Энергия

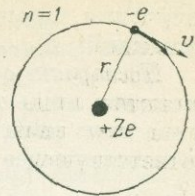


Рис. 1. Боровская модель атома водорода. Единственный электрон с массой  $m$  и зарядом  $-e$  вращается вокруг ядра с зарядом  $+Ze$  ( $Z = 1$ ) по орбите с главным квантовым числом  $n = 1$  со скоростью  $v$ ;  $r$  — радиус первой орбиты

излучения, пропорциональная частоте перехода, равна разности энергий этих состояний:  $E_2 - E_1 = h\nu$ .

*Постулат о квантовании моментов количества движения.* Стационарными являются лишь такие орбиты, для которых момент количества движения электрона  $mvr$  квантован и равен  $n \cdot h/2\pi$ , где  $n$  — целое положительное число, соответствующее «номеру» орбиты, названное «главным квантовым числом», т. е.

$$mvr = nh/2\pi = n\hbar. \quad (2)$$

С помощью этих постулатов Бору удалось рассчитать механику движения электрона в атоме водорода и интерпретировать спектр атома водорода.

**Расчет радиуса и энергии орбит атома водорода.** Расчеты простейших атомов (прежде всего атома водорода) имеют, можно сказать, «психологическое» значение: на их примере прослеживается ход расчета всех свойств атома из немногих фундаментальных постоянных, описывающих свойства электрона. После этого можно представить ход расчета значительно более сложных систем, образуемых атомами в кристаллах, который здесь трудно было бы проследить во всех деталях. Используя только две величины — массу и заряд электрона — и меру механики атомных систем — постоянную Планка  $h$ , с помощью простейших соотношений классической механики, дополненных постулатами Бора, можно провести весь расчет атома водорода.

*Радиусы орбит электрона* определяются непосредственно из сопоставления уравнений (1) и (2). Из условия (1) уравновешивания электростатической силы притяжения и центробежной силы получаем  $v^2 = e^2/mr$ . Для атома водорода  $Z = 1$ . В условие (2) квантования стационарных орбит  $mvr = n\hbar$  или  $m^2v^2r^2 = n^2\hbar^2$  подставляем значение  $v^2$  из уравнения (1):

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{me^2} \text{ или } r = \frac{n^2\hbar^2}{4\pi^2me^2}. \quad (3)$$

Радиус первой ( $n = 1$ ) боровской орбиты атома водорода

$$r_a = \frac{(1)^2 (6,62491 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек})^2}{4 (3,1416)^2 (9,1091 \cdot 10^{-28} \text{ г}) (4,8030 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. ед.})^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,529 \text{ \AA}.$$

Радиус второй орбиты ( $n = 2$ ) равен  $4r_a$ , радиус третьей орбиты ( $n = 3$ ) равен  $9r_a$  и т. д. ( $r_n = n^2r_a$ ).

*Энергия электрона* на данной орбите определяется из уравнений классической механики, в которые подставляется выражение для полученного выше радиуса квантованных орбит.

Полная энергия  $E$  равна сумме кинетической  $T$  и потенциальной  $V$  энергий.

$$T = \frac{mv^2}{2}. \text{ Из условия уравновешивания (1) } v^2 = e^2/mr; T = \frac{e^2}{2r}.$$

$$V = - \int_{\infty}^r \frac{Ze^2}{r^2} dr = - \frac{Ze^2}{r}; \text{ для атома водорода (} Z = 1 \text{) } V = - \frac{e^2}{r}, \text{ т. е.}$$

кинетическая энергия равна половине потенциальной. Полная энергия электрона (атома водорода)

$$E = T + V = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = - \frac{e^2}{2r}. \quad (4)$$

Подставляя сюда значение радиуса боровской орбиты из (3), получаем:

$$E = \frac{e^2me^2}{2n^2\hbar^2} = - \frac{me^4}{2n^2\hbar^2} = - \frac{2\pi^2me^4}{n^2\hbar^2}. \quad (5)$$

Поскольку радиус первой боровской орбиты, равный  $r_a = \frac{(1)^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529 \text{ \AA}$ , принимается за атомную единицу измерения, энергию орбит записывают часто в виде

$$E = \frac{Z^2 e^2}{2r_a n^2}. \quad (6)$$

**Строение атома (водорода) и спектры.** Расчет положения спектральных линий. Если энергия электрона на орбите  $n_1$  равна  $E_1$ , а на орбите  $n_2$  равна  $E_2$ , то энергия излучения  $E = h\nu$  при переходе с одной орбиты на другую определяется по второму постулату Бора:  $E_{1-2} = h\nu = E_2 - E_1$ . Подставляя сюда значения энергий из (5), получаем:

$$E_{1-2} = h\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{n_2^2 h^2} - \left( -\frac{2\pi^2 m e^4}{n_1^2 h^2} \right) = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (7)$$

Отсюда определяется частота перехода (в сек<sup>-1</sup>)  $\nu = E/h$ :

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (8)$$

Или, если выразить частоту в см<sup>-1</sup>,  $\nu_\lambda$  (см<sup>-1</sup>) =  $\frac{\nu \text{ (сек}^{-1}\text{)}}{c \text{ (см} \cdot \text{сек}^{-1}\text{)}}$ :

$$\nu_\lambda = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad (9)$$

$$\nu_\lambda = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (10)$$

$$\text{Здесь } R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = \frac{2 \cdot (3,1416)^2 \cdot 9,1091 \cdot 10^{-28} \cdot (4,8030 \cdot 10^{-10})^4}{(6,62491)^3 \cdot 2,9979 \cdot 10^{10}} = 109\,737^{-1} \text{ см.}$$

Полученная здесь теоретически величина  $R$  — постоянная Ридберга — хорошо согласуется с вычисленной с высокой точностью из эмпирических измерений спектра величиной  $R = 109\,677,581 \text{ см}^{-1}$ , а выражение (10) совпадает с выражением, выведенным из наблюдений спектра атома водорода до создания теории Бора.

В нормальном состоянии электрон находится только на одной наиболее устойчивой орбите с  $n = 1$ . При возбуждении атома (например, электрической дугой в спектральном анализе) электроны «забрасываются» на различные возбужденные орбиты с  $n > 1$ . При возвращении в основное (промежуточное) состояние происходит излучение света. Совокупность возникающих при этом линий составляет спектр испускания, или эмиссионный спектр.

Спектр атома водорода (рис. 2, а) простирается от вакуумной ультрафиолетовой области до ближней инфракрасной. Линии в спектре образуют серии (рис. 2, б), названные по имени исследователей, наблюдавших эти серии. Линии каждой серии возникают вследствие переходов на одну и ту же орбиту со значением  $n_1$  с различных вышерасположенных орбит с различными значениями  $n_2$ . В пределах каждой серии линии располагаются закономерно, подчиняясь соотношению (10).

Важно обратить внимание на непосредственную связь между линиями в спектре и строением атома: каждой линии с определенной частотой (и, следовательно, энергией:  $E = h\nu$ ) соответствует переход между двумя орбитами. Таким образом, спектры — ключ к строению атома.

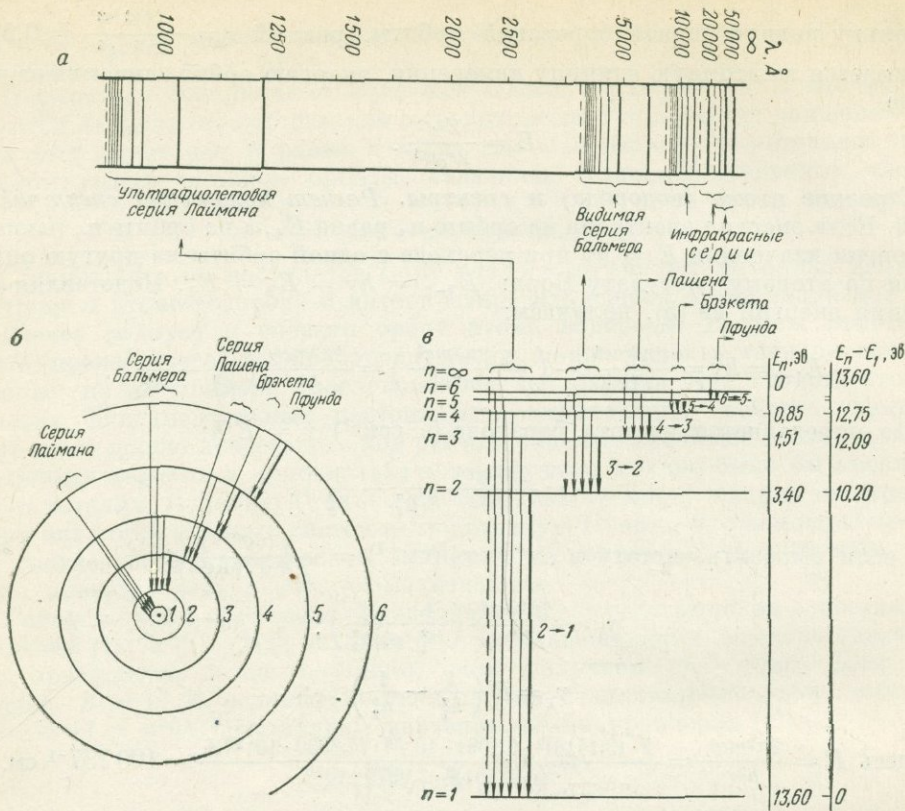


Рис. 2. Строение и спектр атома водорода.

*a* — спектр испускания атома водорода;

*б* — переходы между круговыми орбитами, в результате которых возникают спектральные линии (см. рис. 2, *a*), группирующиеся в серии: Лаймана (переходы на орбиту  $n = 1$  со всех вышележащих), Бальмера (на  $n = 2$ ), Пашина (на  $n = 3$ ), Брэггетта (на  $n = 4$ ), Пфунда (на  $n = 5$ );

*в* — диаграмма энергетических уровней атома водорода, соответствующая переходам рис. 2, *б* и объясняющая спектрограмму рис. 2, *a*. Показаны уровни, соответствующие только круговым орбитам (только главным квантовым числам  $n$ ). См. также рис. 3, 4

**Диаграмма энергетических уровней атома водорода.** Энергии электронов на различных орбитах (в различных состояниях) изображаются обычно в виде диаграммы энергетических уровней (рис. 2, *в*). Переходы с нижележащего уровня на вышележащий сопровождаются поглощением излучения, а обратный переход — испусканием излучения, частота которых определяется разностью энергий этих уровней.

Заметим, что на рис. 2, *б, в* радиусы орбит прямо пропорциональны, а энергии электрона на этих орбитах обратно пропорциональны  $n^2$ , поэтому разница между радиусами последующих орбит увеличивается, а расстояние между последующими уровнями быстро уменьшается. Это соответствует быстрому убыванию в сторону коротких волн (больших энергий) расстояний между линиями в пределах каждой серии. Граница каждой серии — наиболее коротковолновая линия, тесно примыкающая к соседним, соответствует  $n_2 \rightarrow \infty$ .

Для нее  $\nu_\lambda = \frac{R}{n_1^2}$ .

Обратим внимание на особенности принятого масштаба на диаграмме энергетических уровней (рис. 2, в).

На шкале справа нижний энергетический уровень соответствует нормальному невозбужденному состоянию атома. Удобно принять, как обычно делается в спектроскопии, это состояние за нулевое. Тогда шкала, приведенная на рис. 2, в, показывает энергию, необходимую для того, чтобы перевести электрон из нормального состояния (с первой орбиты) в какое-либо из возбужденных состояний (на какую-либо вышележащую орбиту), т. е. потенциал возбуждения на ту или иную орбиту. Верхнему уровню, соответствующему полному отрыву электрона (т. е. переходу его на орбиту с  $n_2 = \infty$ ), отвечает потенциал ионизации, который вычисляется из выражения (7) при  $n_1 = 1$  и  $n_2 = \infty$ :

$$E_{1-2} = \frac{2\pi^2me^4}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{2\pi^2me^4}{h^2} = 2,180 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 13,60 \text{ эВ}$$

(1 эрг =  $6,2419 \cdot 10^{-11}$  эВ).

На шкале слева за нуль принимается энергия ионизации атома. Для более нижних уровней необходимо затратить энергию, чтобы удалить электрон, соответствующий этому уровню. Первому уровню соответствует величина энергии ионизации со знаком минус, численно равная потенциалу ионизации.

Шкала энергий приведена не в эргах, а в эв, однако в спектроскопии вместо шкалы энергий в эв часто пользуются пропорциональными ей шкалами в частотах  $\nu$  ( $\text{сек}^{-1}$ ) или в волновых числах  $\nu_\lambda$  ( $\text{см}^{-1}$ ), поскольку  $E = h$  (эрг  $\times$   $\text{сек}$ )  $\cdot \nu$  ( $\text{сек}^{-1}$ ) и  $E = h\nu_\lambda c = h$  (эрг  $\cdot$   $\text{сек}$ )  $\cdot \nu_\lambda$  ( $\text{см}^{-1}$ )  $\cdot c$  ( $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$ ). Отсюда получается спектральный терм  $T = \frac{E}{hc}$  ( $\text{см}^{-1}$ ). Таким образом обычно приводятся собственно диаграммы спектральных термов, но часто при этом также говорится об энергетических уровнях.

При таком выборе разность термов дает непосредственно частоту соответствующего перехода. Размерностью частот в  $\text{сек}^{-1}$  (гц) удобнее пользоваться в радиочастотной области спектра, а в оптической — в  $\text{см}^{-1}$ .

**Тонкая структура спектров и развитие квантовой теории; квантовые числа.** Если использовать спектрометр с высоким разрешением, то оказывается, что линии спектра, наблюдавшиеся при низком разрешении в виде одной линии, состоят в действительности из двух и более близко расположенных линий, составляющих тонкую структуру спектра.

Наличие тонкой структуры указало на более сложное электронное строение атома, на существование в нем дополнительных квантованных состояний (рис. 3).

Главное квантовое число  $n$  учитывает только круговые (боровские) орбиты, переход  $3 \rightarrow 2$  приводит к одной линии (см. рис. 2 и левую часть рис. 3). Обратим внимание, что расстояние между уровнями  $n = 3$  и  $n = 2$  несоизмеримо велико ( $15\,420 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с расстояниями между расщепленными уровнями (порядка  $0,03 - 0,3 \text{ см}^{-1}$ ). Это показывает, что главное квантовое число  $n$  определяет почти полностью общую энергию электронного состояния.

Орбитальное квантовое число  $l$  было введено при дополнении представлений о круговых орбитах предположением о существовании эллиптических орбит, сделанным Зоммерфельдом. Поскольку движение электрона по эллиптическим орбитам потребовало уже двух квантовых чисел для характеристики разрешенных состояний, главное квантовое число  $n$  было представлено в виде суммы  $n = n_r + n_\varphi$ , где  $n_r$  — радиальное и  $n_\varphi$  — азимутальное квантовые числа (в соответствии с расстоянием  $r$  и углом  $\varphi$  при движении по эллиптической

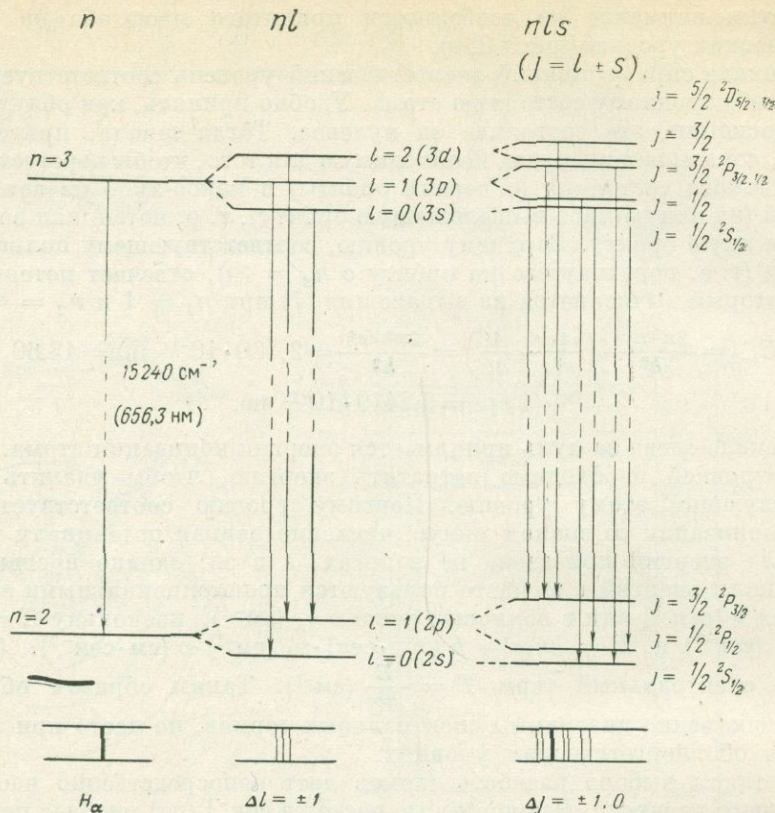


Рис. 3. Тонкая структура линии  $H_{\alpha}$  (656,3 нм;  $n = 3 \rightarrow n = 2$ ) первой наиболее интенсивной линии серии Бальмера спектра водорода.

Слева — при учете только круговых орбит; наблюдается только одна линия как результат перехода электрона с орбиты с главным квантовым числом  $n = 3$  на орбиту  $n = 2$  (сравните рис. 2); в середине — с учетом представления об эллиптических орбитах с орбитальными квантовыми числами  $l = 0, 1, 2$  и с учетом правил отбора  $\Delta l = \pm 1$ ; вместо одной линии  $H_{\alpha}$  появляются (при большем разрешении прибора) три близко расположенных линии; справа — с учетом представления о спине электрона и спин-орбитальном взаимодействии (результатирующее квантовое число  $j = l + s$ ); происходит дальнейшее расщепление линии  $H_{\alpha}$  на 7 линий, наблюдающихся при высоком разрешении (см. также рис. 4)

орбите). Поскольку эти квантовые числа связаны друг с другом, достаточно указать два из них: главное квантовое число  $n$  и азимутальное  $k = n_{\varphi}$ .

В квантовой механике азимутальное квантовое число  $k$  было заменено азимутальным, или орбитальным, квантовым числом  $l = k - 1$ . Орбитальный угловой момент  $l^*$ , мерой которого является орбитальное квантовое число  $l$ , равен:

$$l^* = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar.$$

$l$  может принимать целочисленные значения от 0 до  $(n - 1)$ . Для состояний с различным  $l$  используются обычно спектроскопические обозначения (по первым буквам английских слов sharp, principal, diffuse, fundamental и др., обозначающих названия серий в атомных спектрах щелочных металлов: резкая,

главная, диффузная, фундаментальная и др.). Из названий этих линий возникли обозначения состояний электрона —  $s, p, d, f$ ).

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

$s \ p \ d \ f \ g \ h$ .

Таким образом,

при  $n=1$   $l=0$  (т. е. имеется только состояние  $1s$ ),

$n=2$   $l=0,1$  (т. е.  $2s, 2p$ ),

$n=3$   $l=0, 1, 2$  (т. е.  $3s, 3p, 3d$ ),

$n=4$   $l=0, 1, 2, 3$  (т. е.  $4s, 4p, 4d, 4f$ ) и т. д.

Соответственно появляются дополнительные энергетические уровни (рис. 4). Так, вместо одного уровня с  $E_3$  (см. рис. 3) появляются три уровня с несколько отличающимися значениями энергии:  $E_{3,0}$  ( $E_{3s}$ ),  $E_{3,1}$  ( $E_{3p}$ ),  $E_{3,2}$  ( $E_{3d}$ ); вместо  $E_2$  появляются  $E_{2,0}$  ( $E_{2s}$ ) и  $E_{2,1}$  ( $E_{2p}$ ).

Число наблюдающихся линий в спектрах меньше числа возможных переходов между этими уровнями. Поэтому в качестве эмпирического правила были введены правила отбора, ограничивающие разрешенные переходы условием изменения  $l$  на  $\pm 1$ , т. е.  $\Delta l = \pm 1$ . Остальные переходы запрещены правилами отбора (см. рис. 3).

Движение электрона по орбите можно сопоставить с круговым током, сопровождающимся появлением магнитного поля (рис. 5). Тогда с орбитальным механическим моментом  $l^*$  электрона можно связать орбитальный магнитный момент  $\mu_l$ , направленный в сторону, противоположную механическому моменту (вследствие отрицательного заряда электрона).

Спиновое квантовое число  $s$  было введено для объяснения дублетного расщепления линий в спектрах щелочных металлов (а затем для объяснения особенностей спектров других атомов) Гаудсмитом и Уленбеком (1925), предположившими, что электрон вращается вокруг собственной оси.

Вращению по орбитам соответствует орбитальный механический момент, мерой которого является орбитальное квантовое число  $l$ .

Собственному (т. е. вокруг своей оси) вращению электрона соответствует собственный спиновый механический момент, мерой которого является спиновое квантовое число  $s$ , или просто спин (от английского spin — вращение). Квантовое число  $s$  (см. 1.6.) принимает значение, равное  $\pm 1/2$ .

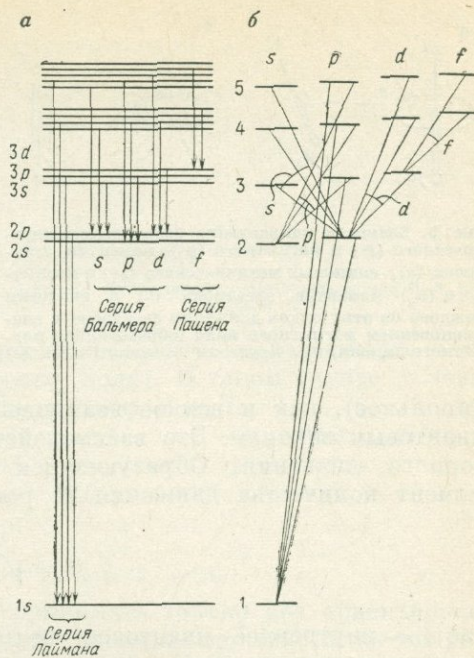


Рис. 4. Схема энергетических уровней атома водорода с учетом орбитального взаимодействия (см. рис. 2, 3).

$a$  — в форме обычных диаграмм энергетических уровней;  $b$  — по типу диаграмм Гроттриана [43], распространенному в атомной спектроскопии. В соответствии с правилом отбора  $\Delta l = \pm 1$  серии в спектре водорода интерпретируются следующим образом: серия Лаймана ( $n \rightarrow 1$ ) — переходы  $np \rightarrow 1s$ ; серия Бальмера ( $n \rightarrow 2$ ) — переходы  $ns \rightarrow 2p$ ;  $np \rightarrow 2s$ ;  $nd \rightarrow 2p$ ; серия Пашена ( $n \rightarrow 3$ ) — переходы  $nf \rightarrow 3d$

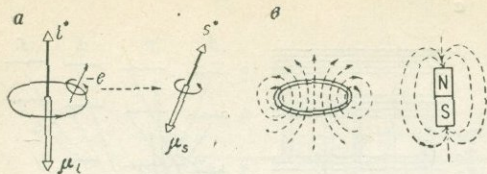


Рис. 5. Взаимное направление орбитальных механического ( $l^*$ ) и магнитного ( $\mu_l$ ) моментов электрона (а), спиновых механического ( $s^*$ ) и магнитного ( $\mu_s$ ) моментов электрона (б) и аналогия каждого из этих видов движения электрона с возникновением магнитного поля (образованием магнитного диполя) при круговом движении тока (в)

Спиновый механический момент  $s^*$  равен:

$$s^* = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar = \sqrt{1/2(1/2+1)} \times \hbar = \sqrt{3/2} \cdot \hbar = 0,866\hbar.$$

Со спиновым механическим моментом связан спиновый магнитный момент, наличие которого позволяет рассматривать электрон как магнитный диполь (см. рис. 5).

Взаимодействие спинового и орбитального моментов (магнитное диполь-дипольное), как и всякое взаимодействие в атомных системах, подчиняется квантовым законам. Это взаимодействие можно представить с помощью векторного сложения. Образующийся в результате суммарный (или полный) момент количества движения  $j^*$  равен:

$$j^* = \sqrt{j(j \pm 1)} \cdot \hbar,$$

где  $j$  — внутреннее квантовое число, являющееся мерой полного момента количества движения.  $j = l + s$ , т. е. для всех значений  $l$ , кроме  $l = 0$ , имеется два значения  $j$ , что соответствует дублетному расщеплению энергетических уровней. Например, для  $l = 2$  имеются подуровни с  $j = 3/2$  и  $j = 5/2$ ; для  $l = 1$  — подуровни с  $j = 1/2$  и  $j = 3/2$ . Только для  $s$ -состояний с  $l = 0$  имеется лишь одно значение  $j = 0 + 1/2 = 1/2$  (так как отрицательное значение момента количества движения здесь не имеет смысла). Поэтому  $s$ -линии не расщепляются (см. рис. 3, 4). Правила отбора для  $j$ :  $\Delta j = \pm 1, 0$ .

Магнитные квантовые числа не связаны с размерами и формой орбит или характером движения на них электронов (которые полностью определяются главным, орбитальным и спиновым квантовыми числами), а связаны только с ориентировкой осей орбитального и спинового вращения относительно выбранного направления (пространственное квантование). Поскольку чаще всего таким направлением является направление внешнего магнитного поля, эти квантовые числа и называются магнитным орбитальным квантовым числом  $m_l$  и магнитным спиновым квантовым числом  $m_s$ .

Если атом находится в магнитном поле (рис. 6), направление оси орбитального вращения, т. е. вектор орбитального механического момента (и антипараллельный ему вектор орбитального магнитного момента), стремится (благодаря своим свойствам магнитного диполя) принять ориентировку параллельно или антипараллельно полю (в зависимости от направления вращения электрона на орбите). Однако этому препятствует движение электрона по орбите. В результате возникает двойное движение (аналогичное прецессии механического волчка) электрона по орбите и оси орбитального вращения вокруг направления магнитного поля, т. е. прецессия орбитального момента электрона, называемая ларморовской прецессией. При этом прецессия происходит таким образом, что угол между направлением магнитного поля (осью  $z$ ) и направлением оси орбитального вращения квантуется, т. е. принимает значения, определяемые магнитным орбитальным квантовым числом  $m_l$ .

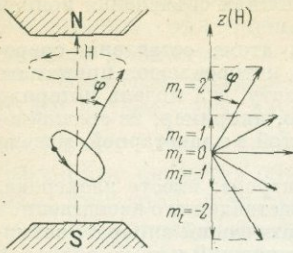


Рис. 6. Прецессия орбитального момента  $l^*$  вокруг направления магнитного поля  $H$

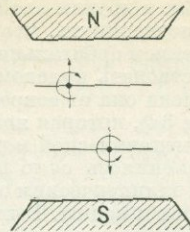
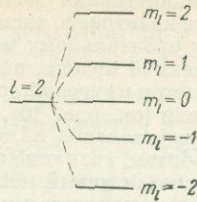


Рис. 7. Квантование спинового момента в магнитном поле

Число  $m_l$  определяет возможные проекции орбитального момента электрона  $l^*$  на ось  $z$  (направление магнитного поля). В таком случае условие квантования угла  $\varphi$  определяется равенством  $\cos \varphi = m_l/l$ .

$m_l$  может принимать значения  $+l, l-1, \dots, -l$ , всего  $(2l+1)$  значений, т. е.

$$\text{при } l=0 \quad m_l=0,$$

$$l=1 \quad m_l=1, 0, -1,$$

$$l=2 \quad m_l=2, 1, 0, -1, -2 \text{ и т. д.}$$

Спиновый момент электрона может принимать только две ориентировки относительно направления магнитного поля: параллельно ему и антипараллельно (рис. 7). Соответственно число  $m_s$  определяет проекцию спина (спинового момента) на ось  $z$  (направление магнитного поля) и может принимать только два значения:  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$ .

При векторном сложении  $l^* + s^* = j^*$  пространственное квантование полного момента количества движения  $j^*$  определяется магнитным внутренним квантовым числом  $m_j$ , принимающим значения  $+j, j-1, \dots, -j$ , всего  $(2j+1)$  значений. Например, при  $j = 3/2$   $m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ . Состояния с различными значениями магнитных квантовых чисел, т. е. различной ориентировкой орбитального, спинового или полного моментов количества движения относительно магнитного поля, обладают несколько различной энергией. Вследствие этого возникают дополнительные энергетические уровни. При переходе от одной ориентировки к другой происходит излучение или поглощение энергии. Эта энергия чрезвычайно мала и переходы попадают в область сантиметровых длин волн, наблюдаемых в спектрах электронного парамагнитного (спинового) резонанса.

При переходах с этих магнитных подуровней (т. е. возникающих в магнитном поле) одного орбитального уровня на магнитные подуровни другого орбитального уровня наблюдается расщепление спектральных линий: вместо одной линии, наблюдаемой без магнитного поля, возникают две и более близко расположенные линии при наложении внешнего магнитного поля (эффект Зеемана).

В отсутствие магнитного поля эти состояния электрона не различимы по энергии. О них говорят как о вырожденных состояниях, т. е. состояниях, утрачивающих различие в отсутствие поля и приобретающих различную энергию при наложении поля. В последнем случае говорят, что наложение внешнего магнитного поля снимает вырождение.

*Отношение теории Бора к квантовой механике.* Теория Бора и ее развитие составили целую эпоху в атомной физике. Наибольших успехов добилась она в интерпретации атомных спектров (оптических и рентгеновских) и влияния на них магнитного и электрического полей.



в объяснении периодического закона элементов Менделеева, в попытках объяснения ионной химической связи, магнитных и других свойств атомов.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что планетарная модель атома оставлена современной физикой. Уже с введением орбитального квантового числа  $l$ , которое может принимать нулевое значение и соответствовать нулевому орбитальному моменту, эта модель потеряла наглядность. Насколько далека она от современной модели, видно, например, из сравнения орбиты с  $n = 3$  и  $l = 2$  (т. е.  $3d$ ), которая является круговой орбитой в планетарной модели и  $3d$ -орбиталью в квантово-механической модели (см. рис. 10).

Коренным образом изменилось само представление об электроне: вместо электрона, движущегося по круговым и эллиптическим орбитам, возникло представление о двойственной природе электрона — частицы и волны. Был создан новый математический аппарат, занявший центральное место в формулировке основных понятий и положивший начало волновой (квантовой) механики электрона.

### 1.3. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ — УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

**Физические основы.** Квантовая механика возникла не в результате непосредственного развития квантовой теории Бора. Для ее создания необходимо было совершенно новое фундаментальное открытие де-Бройля, предложившего идею о волновой природе вещества, и формулировка Гейзенбергом принципа неопределенности. Следствием их явились новые физические представления об электроне и его поведении. Математическая формулировка этих представлений в виде уравнения Шредингера, давшего способ описания и расчета поведения электрона, привела к созданию квантовой механики [17, 18, 20, 22, 25, 27, 32, 37, 38, 47, 51].

**Волновая природа электрона.** Квантовые представления привели к выводу о двойственной природе светового излучения, сочетающего в себе свойства не только волн, но и частиц — фотонов различной энергии, соответствующих излучению различных областей спектра. Из соотношений Эйнштейна ( $E = mc^2$ ), связывающего энергию с массой, и Планка ( $E = h\nu$ ) получаем:

$$mc^2 = h\nu \text{ или } mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}; \text{ так как } \frac{\nu \text{ (сек}^{-1}\text{)}}{c \text{ (см} \cdot \text{сек}^{-1}\text{)}} = \frac{1}{\lambda} \text{ (см).}$$

Де-Бройль предположил (1924 г.), что такое же соотношение осуществляется для электрона, если  $m$  выражает не массу фотона, а массу электрона и скорость света  $c$  заменена на скорость электрона  $v$ :

$$mv = \frac{h}{\lambda}.$$

Здесь левая часть уравнения отражает поведение электрона (как в предыдущем случае фотона) как частицы с определенной массой  $m$ , скоростью  $v$  и импульсом  $p = mv$ , тогда как правая часть отражает волновое поведение электрона, обладающего длиной волны  $\lambda$  («длиной волны де-Бройля»):

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}. \quad (11)$$

Эти предположения получили вскоре экспериментальное подтверждение в опытах Дэвиссона и Джермера по рассеянию электронов (1927 г.) и Томсона по дифракции электронов (1928 г.) тонкими кристаллическими пластинками. Это послужило началом применения дифракции электронов к исследованию структуры вещества, подобно тому как для этой цели используется дифракция

рентгеновских лучей. Таким образом был установлен дуализм поведения электронов, обладающих свойствами частицы и волны. Этот дуализм присущ вообще веществу.

Электрон обладает массой около  $9 \cdot 10^{-28}$  г и скоростями порядка  $6 \cdot 10^7 - 6 \cdot 10^8$  см/сек, что дает длину волны ( $\lambda = h/mv = 6,6 \cdot 10^{-27} / 9 \cdot 10^{-28} \cdot 6 \cdot 10^8 \approx 1,2 \cdot 10^{-8}$  см =  $1,2 \text{ \AA}$ ) порядка  $10^{-8}$  см, т. е. порядка размеров атомов. Волновые свойства обнаруживаются и в случае других микрочастиц — нейтронов, протонов, а также атомов и молекул и их дифракция также находит применение в исследовании структуры (нейтронография, атомные и молекулярные пучки). Для макроскопических же объектов, например, с массой 1 г и скоростью 1 см/сек длина волны (порядка  $6,6 \cdot 10^{-27}$  см) слишком мала для того, чтобы ее можно было обнаружить.

*Вероятностная, статистическая природа поведения электрона и соотношение неопределенностей Гейзенберга.* Установление волновых свойств электрона с неизбежностью приводит к другой важнейшей особенности его поведения, заключающейся в вероятностном характере сведений о движении электрона. Эта особенность выявляется при применении волновой теории к описанию поведения микрочастицы — электрона. Сопоставим сначала результаты волновой теории и квантовой теории применительно к описанию световых волн — фотонов.

Представим себе возникновение дифракционной картины при прохождении пучка света через узкую щель. На фотопластинке возникают чередующиеся темные и светлые полосы, соответствующие полосам большей и меньшей интенсивности света. С точки зрения волновой теории — это распределение интенсивности пропорционально квадрату амплитуды световой волны. С другой стороны, с точки зрения квантовой теории (фотонной теории света) распределение интенсивности в дифракционной картине пропорционально числу фотонов, попадающих в различные области на фотопластинке.

Если рассматривать один (каждый) фотон, то положение его соударения с фотопластинкой неопределенно в пределах всей дифракционной картины: он может попасть в любую ее точку. Однако вероятность попадания его в различные точки различна и соответствует распределению интенсивности света. Только при большом числе соударений фотонов с пластинкой возникающая статистическая картина будет соответствовать дифракционным полосам, предсказываемым волновой теорией. Подобные же особенности характеризуют дифракцию волн, связанных с электронами (волн де-Бройля):

- 1) неопределенность положения на пластинке (куда попадает каждый электрон);
- 2) различная вероятность попаданий, описывающая распределение соударений электрона с пластинкой;
- 3) статистический характер явления;
- 4) соответствие вероятности попаданий интенсивности электронных волн;
- 5) пропорциональность вероятности попаданий квадрату амплитуды электронных волн.

Неопределенность пространственного распределения, «размазанность» электрона и вероятностный характер этого распределения объясняют конечную ширину линий в спектрах и дифракционных картинах, и являются основанием для представлений о «зарядовых облаках» в атомах.

В общем виде это сформулировано в принципе неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h,$$

где  $\Delta x$  — неопределенность в положении электрона (неточность определения координаты  $x$  после прохождения дифракционной щели в описанном выше наблюдении);

$\Delta p_x$  — неопределенность значения импульса  $p_x = mv$  (т. е. неточность определения компоненты скорости  $\Delta v_x$  после прохождения дифракционной щели).

Чем меньше неточность в определении импульса электрона, тем менее определено его положение и наоборот.

Величина  $h$  — постоянная Планка — определяет минимальную ошибку при одновременном определении геометрических (положение в пространстве) и динамических (импульс, момент количества движения и др.) величин, описывающих атомную систему и составляющих сопряженные друг с другом пары.

С помощью соотношения неопределенностей можно показать, что: 1) неточность измерения  $\Delta x$  при определенных значениях  $\Delta p_x$  приводит к ошибке, исключающей всякую определенность этой величины, 2) произведение  $\Delta x \cdot \Delta p_x$  при размерах этих величин, достаточных для одновременного определения положения и импульса электрона в атоме, будет меньше  $h$ , т. е. является невозможным сочетанием этих величин.

Для электрона с массой  $\sim 9 \cdot 10^{-28}$  г ( $\approx 10^{-27}$  г) и скоростью порядка  $2 \cdot 10^8$  см/сек (это скорость электрона на первой борновской орбите; ее легко вычислить, зная радиус орбиты, из третьего постулата Бора) ошибка измерения скорости в 0,1% составляет  $\Delta v = 2 \cdot 10^5$  см/сек. Тогда ошибка измерения координаты

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p_x} = \frac{h}{m \Delta v} \approx \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{10^{-27} \cdot 2 \cdot 10^5} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ см.}$$

Это означает, что ошибка определения положения электрона в атоме составляет  $\sim 3300 \text{ \AA}$ , что более чем в тысячу раз превышает размеры самого атома.

Если же принять для  $\Delta p_x$  при тех же условиях ошибку в определении координаты хотя бы  $\Delta x = 10^{-8}$  см (т. е. порядка размеров атома), то

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \Delta x (m \Delta v) \approx 10^{-8} \cdot (10^{-27} \cdot 2 \cdot 10^5) = 2 \cdot 10^{-30} \ll 6,6 \cdot 10^{-27},$$

т. е. это произведение получается меньше постоянной Планка, что противоречит принципу неопределенности.

Заметим, что в соотношении неопределенностей произведение  $\Delta x \cdot \Delta p_x = \Delta x (m \Delta v)$  имеет такую же размерность ( $\text{см} \cdot \text{г} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^{-1} = \text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ ), как квант действия  $h$  ( $\text{эрг} \times \text{сек} = \text{дн} \cdot \text{см} \cdot \text{сек} = \text{г} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^{-2} \cdot \text{см} \cdot \text{сек} = \text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ ).

Таким образом, в соотношении неопределенностей постулируется, что произведение  $\Delta x \cdot \Delta p_x$  не должно быть меньше, чем наименьший возможный квант действия  $h$ . Если положение электрона определено с абсолютной точностью ( $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0$ ), то при этом  $\Delta p = \infty$ , т. е. равновероятны все значения импульса  $p$ . Наоборот, при  $\Delta p = 0$  равновероятны все положения электрона в пространстве.

Из соотношения неопределенностей следует также, что для определения состояния электрона достаточно указания либо только его положения, либо только его импульса.

Для макроскопических объектов с большими значениями массы произведение  $\Delta x \cdot \Delta p$  намного превышает величину  $h$ ; ошибка размером порядка  $h$  практически незаметна для них.

**Волновая функция и распределение вероятности.** В результате вывода о волновой природе электрона и связанных с нею вероятностных статистических характеристиках его поведения полностью исчезает представление об орбите. Электрон описывает случайный путь, движется преимущественно к ядру и от ядра, не в одной плоскости орбиты, а во всех направлениях, скорость его непостоянна. Ему нельзя приписать определенное положение на траектории и импульс, т. е. допускается неопределенность этих переменных. Он не находится на расстоянии, например,  $0,528 \text{ \AA}$  (как на первой боровской орбите атома водорода) от ядра (хотя это наиболее вероятное расстояние), а занимает весь объем в диаметре около  $2 \text{ \AA}$ .

Вместо понятия об орбите, концентрирующего представления старой квантовой теории, в квантовой механике вводится понятие волновой функции состояния, описывающей все особенности волнового, вероятностного, статистического поведения электрона. Из понятия волновой функции исходят геометрические образы (для удовлетворения потребности в наглядной картине, которая заменила бы орбитальную модель электронного строения атома), соответствующие физическим представлениям о зарядовом (электронном) облаке, граничных поверхностях, атомных орбиталях.

Рассмотрим физический смысл понятий (рис. 8; см. также 1.4.):

- $\psi$  — волновая функция;
- $\psi^2 dv$  — функция распределения вероятности;
- $\psi^2 4\pi r^2$  — функция радиального распределения вероятности.

Каждое из них имеет важное значение и не заменяется другими.

**Волновая функция  $\psi$**  определяется как функция, квадрат которой является мерой вероятности нахождения электрона в данном участке пространства вокруг ядра. Однако физический смысл имеет только квадрат абсолютного значения волновой функции  $\psi^2$ .

Чтобы установить, какое значение имеет собственно волновая функция  $\psi$  и почему именно ее квадрат определяет вероятностное распределение электрона в атоме, обратимся к волновому уравнению, в которое эта функция входит. Всякое волновое движение — световых и звуковых волн, упругих волн, колебаний струны и т. д. — описывается общим для всех них волновым уравнением.

Из курсов кристаллооптики хорошо известно уравнение синусоидальных световых волн

$$\psi = a \sin 2\pi (vt - x/\lambda),$$

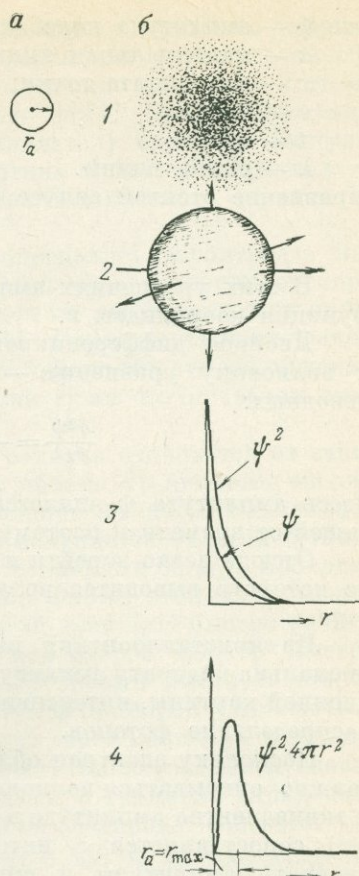


Рис. 8. Сопоставление боровской и квантово-механической моделей атома. а — первая ( $n = 1$ ) круговая ( $l = 0$ ) боровская орбита; б — атомная  $1s$ -орбиталь в квантово-механическом представлении: 1 — зарядное облако, 2 — граничная поверхность (95% объема зарядового облака), 3 — распределение электронной плотности, 4 — радиальное распределение электронной плотности ( $r_{\text{max}}$  совпадает с радиусом первой боровской орбиты  $r_a$ )

где  $\psi$  — амплитуда колебаний;  
 $a$  — максимальная амплитуда;  
 $x$  — координата точки;  
 $\nu$  — частота,  
 $t$  — время,  
 $\lambda$  — длина волны.

Уравнение стоячей синусоидальной волны:

$$\psi = a \sin 2\pi \cdot x/\lambda.$$

В этих уравнениях амплитуда световой волны выражается как волновая функция координаты  $x$ .

Двойное дифференцирование уравнения стоячей волны по  $x$  приводит к волновому уравнению — дифференциальному уравнению в частных производных:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot a \sin 2\pi x/\lambda = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi.$$

Здесь амплитуда  $\psi$  является волновой функцией координат  $x, y, z$ , не зависящей от времени и поэтому соответствующей стоячей волне.

Отсюда легко перейти к трехмерному волновому уравнению (см. стр. 23), из которого выводится волновое уравнение электрона — уравнение Шредингера.

Из кристаллооптики известно также, что интенсивность света пропорциональна квадрату амплитуды. Но, как уже рассматривалось в случае дифракционной картины, интенсивность пропорциональна числу фотонов и определяет распределение фотонов.

Поскольку электрон обладает волновыми свойствами, его движение также должно описываться волновым уравнением. Тогда волновая функция электрона  $\psi$  эквивалентна амплитуде в случае световых и других колебаний, а ее квадрат ( $\psi^2$ ) сопоставляется с интенсивностью световой волны, пропорциональной квадрату амплитуды и описывающей вероятность распределения фотонов. Хотя во всех наблюдениях реальное значение имеет и измеряется  $\psi^2$ , а не  $\psi$ , однако чрезвычайно важное значение волновой функции определяется тем, что именно  $\psi$  входит в волновое уравнение и используется при всех расчетах. Это достаточно конкретная величина, она вычислена и сведена в таблицы для большинства атомов (см. 1.5).

Функция распределения вероятности  $\psi^2 dv$  имеет две интерпретации, согласно которым она определяет:

- 1) вероятность  $\psi^2(x, y, z)$  нахождения электрона в элементарном объеме  $dv$ , окружающем точку с координатами  $x, y, z$ , т. е.  $\psi^2 dx dy dz = \psi^2 dv$ ;
- 2) электронную плотность в элементарном объеме  $dv$ ; электрон размазан по всему пространству вокруг ядра в виде «зарядового облака» или «электронного облака»; электронная плотность, равная, например, 0,2, означает, что электрон при быстром движении 0,2 времени пребывает в данной области или 0,2 заряда и массы электрона сосредоточено в данном объеме.

Вторая интерпретация  $\psi^2 dv$  с помощью электронной плотности более наглядна, однако она становится понятной и связывается с более строгой первой интерпретацией только при учете статистического характера наблюдений. В самом деле, один электрон не может быть распределен по всему пространству, занимаемому атомом (как в случае дифракционной картины один электрон или фотон еще не образует дифракционных полос). Однако подобно тому как

положение каждого электрона или фотона неопределенно в пределах дифракционной области, а вероятность их попадания в различные участки этой области определяется квадратом амплитуды, так и положение электрона в атоме неопределенно, но характеризуется вероятностью  $\psi^2 dv$ . При наблюдении большого числа атомов (как это всегда осуществляется) или при быстром движении электрона в атоме статистическая картина будет соответствовать представлению о распределении электронной плотности в пределах зарядового облака.

Функция радиального распределения  $\psi^2 4\pi r^2$  определяет вероятность нахождения электрона (или электронную плотность) по мере удаления от ядра в концентрических слоях толщиной  $dr$ , находящихся на расстоянии  $r$  от ядра. Объем таких тончайших сферических оболочек  $4\pi r^2 dr$ . Вероятность нахождения электрона в такой оболочке равна произведению  $\psi^2 dv$  (вероятности нахождения электрона в элементарном объеме  $dv$  на расстоянии  $r$ ) на  $4\pi r^2 dr$  (объем этой оболочки).

Заметим, что зависимость функции  $4\pi r^2 \psi^2$  от радиуса отличается от зависимости  $\psi^2$ . Вероятность нахождения электрона в объеме  $dv$  является максимальной около ядра и уменьшается по мере удаления от него. Радиальное распределение вероятности нахождения электрона изменяется от нуля в точке расположения ядра (если пренебречь конечными размерами ядра), проходит через максимум и далее постепенно уменьшается. Форма этой зависимости определяется тем, что в произведении  $4\pi r^2 \cdot \psi^2$  первый член  $4\pi r^2$  быстро растет, начиная с нулевого значения (при  $r = 0$ ), тогда как второй член  $\psi^2$  быстро уменьшается при увеличении радиуса. Сначала  $4\pi r^2$  растет быстрее, чем  $\psi^2$  уменьшается, и их произведение увеличивается, затем  $\psi^2$  начинает уменьшаться быстрее, чем  $4\pi r^2$  расти, и их произведение проходит через максимум и плавно уменьшается. С максимумом радиального распределения вероятности связывается атомный радиус. Очевидно, что он не совпадает с границей зарядового облака. Максимум радиальной плотности в атоме водорода соответствует радиусу первой боровской орбиты с  $n = 1$ , равному  $0,528 \text{ \AA}$ , однако различие их физического значения очевидно.

**Вывод уравнения Шредингера.** Вывод из волнового уравнения. После ознакомления с понятием волновой функции и ее аналогией с амплитудной функцией в обычном волновом уравнении простейшим способом получения волнового уравнения электрона — уравнения Шредингера — может быть следующий.

1. Воспользуемся трехмерным волновым уравнением, не зависящим от времени (т. е. уравнением стоячей волны), общим для всех волновых движений:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi,$$

в которое входят только амплитудная функция  $\psi$  — волновая функция электрона, пространственные координаты  $x, y, z$  и длина волны  $\lambda$ .

2. Для электрона  $\lambda$  — это де-Бройлевская длина волны частицы, равная  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ . Подставив это де-Бройлевское значение длины волны электрона в обычное волновое уравнение, мы получим волновое уравнение электрона.

3. Учтем еще одну особенность квантово-механического описания поведения электрона. Так как скорость  $v$  в соотношении  $\lambda = h/mv$  де-Бройля не наблюдается экспериментально, выразим ее через значение энергии, поскольку

измеряемые на опыте спектральные линии связаны именно с энергетическими уровнями.

Из известного выражения для кинетической энергии  $T = \frac{mv^2}{2}$  и закона сохранения энергии  $T = E - V$  получаем:

$$v^2 = \frac{2T}{m} = \frac{2(E - V)}{m}.$$

Тогда

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{m^2 v^2} = \frac{h^2}{m^2} \cdot \frac{m}{2(E - V)} = \frac{h^2}{2m(E - V)}.$$

4. Подставив это значение  $\lambda$  в обычное волновое уравнение, получаем в окончательном виде уравнение Шредингера:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi. \quad (12)$$

Его можно записать короче, если обозначить левую часть знаком  $\nabla^2 \psi$  ( $\nabla^2$  — лапласиан, сумма вторых производных по пространственным координатам; иногда вместо символа  $\nabla^2 \psi$  употребляют символ  $\Delta \psi$ ):

$$\nabla^2 \psi = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi.$$

Можно также вместо  $h^2/4\pi^2$  подставить  $\hbar^2$  ( $\hbar = h/2\pi$ ):

$$\nabla^2 \psi = - \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi \text{ или } - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi. \quad (13)$$

Однако чтобы «прочитать» уравнение Шредингера, разобрать его физическое значение и математические свойства, получим его в несколько иных формах, в каких оно обычно используется:

а) в операторной форме (с помощью гамильтониана), из которой удобно получать значения энергетических уровней;

б) в сферических координатах, позволяющих выделить угловую часть волновой функции (из которой получаются общие для всех атомов типы атомных орбиталей) и радиальную часть (вычисляется при расчетах структур атомов).

*Вывод с помощью гамильтониана (в операторной форме).* Первое предисловие к выводу: понятие об операторах. Состояние электрона описывается с помощью волновой функции, поэтому все математические операции в квантовой механике в отличие от классической производятся над функциями (волновыми функциями электрона  $\psi$ ). Каждая физическая величина, характеризующая движение электрона — скорость, координата, импульс, момент, энергия и др. — должна быть ассоциирована с волновой функцией.

Поскольку эти физические величины относятся к функции, они используются в квантовой механике не сами по себе, а им сопоставляются операторы, обозначающие соответствующие действия, которые производятся над функцией. Так, физическим величинам — скорости, координате, импульсу, моменту, энергии — отвечают операторы скорости, координаты, импульса, момента, энергии.

Операторы обозначаются часто тем же символом, что и соответствующая физическая величина, но со знаком над ними (или используются те же буквы другого шрифта). Например: импульс  $p$  — оператор импульса  $\hat{p}$ , потенциальная энергия  $V$  — оператор потенциальной энергии  $\hat{V}$ . Поскольку операторы

сами по себе не имеют физического значения и только показывают действие, производимое над функцией, рядом со знаком оператора всегда стоит знак функции:

$$p \rightarrow \hat{p}\psi,$$

$$V \rightarrow \hat{V}\psi.$$

В квантовой механике операторы имеют важнейшее значение. По существу они составляют ее основной математический аппарат.

Второе предисловие: понятие об операторе гамильтониана. В классической механике гамильтониан  $H$  представляет способ выражения полной энергии  $E$  системы через сумму кинетической энергии  $T$ , выраженной через импульс  $p$ , и потенциальной энергии  $V$ , выраженной через пространственную координату  $q(x, y, z)$ :

$$E = H(p, q) = T(p) + V(x, y, z).$$

В квантовой механике используется оператор гамильтониана  $\hat{H}(\hat{p}, \hat{q})$ , представляющий сумму оператора кинетической энергии  $\hat{T}$  и оператора потенциальной энергии  $\hat{V}$ . Но поскольку, в соответствии с принципом неопределенности ( $\Delta p \cdot \Delta q \geq \hbar$ ), в атомных системах импульс и координата не могут иметь одновременно точных значений, оператор гамильтониана следует рассматривать как единый оператор, а его собственные значения (см. о них ниже) не являются суммой собственных значений  $\hat{T}$  и  $\hat{V}$ .

Вывод уравнения Шредингера сводится в таком случае к записи закона сохранения энергии  $T + V = E$  (или  $H = E$ ) в операторной форме:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (14)$$

Чтобы показать идентичность этого выражения с волновым уравнением: 1) развернем выражение оператора гамильтониана

$$\hat{H}\psi = (\hat{T} + \hat{V})\psi;$$

2) кинетическую энергию  $T = mv^2/2$  выразим через импульс

$$p = mv; v^2 = \frac{p^2}{m^2}; T = \frac{mp^2}{2m^2}; T = \frac{p^2}{2m};$$

3) импульс  $p$  сопоставим с оператором импульса  $\hat{p}$ , который выражается в квантовой механике следующим образом (вывод этого соотношения мы не приводим)

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}; p_y \rightarrow \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}; p_z \rightarrow \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}; (i = \sqrt{-1}).$$

Возвращаясь к определению понятия оператора на примере импульса, заметим еще раз, что оператор (в данном случае  $\hbar/i \cdot d/dx$  и др.), не представляет собой величины. Нужно применить его к величине, являющейся функцией, в данном случае  $\psi$ , чтобы получить другую величину (другую функцию)  $\hbar/i \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x}$ . При этом функции  $\psi(x, y, z)$  и  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x^2}$ ,  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial y^2}$ ,  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial z^2}$  являются функциями одних и тех же переменных — координат  $x, y, z$ .

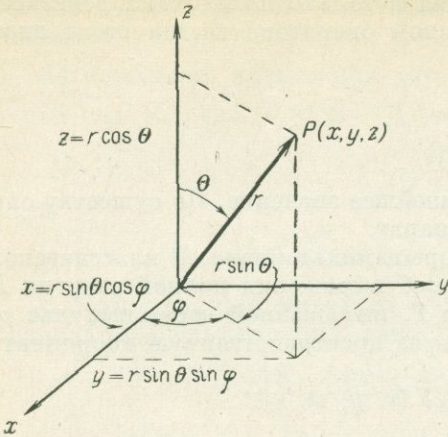


Рис. 9. Связь между декартовой и сферической системами координат

Возводя в квадрат и обозначая сумму вторых производных по координатам через лапласиан  $\nabla^2$ , получаем:

$$\hat{p}^2\psi = -\hbar^2\nabla^2\psi = -\hbar\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi;$$

4) тогда оператор кинетической энергии будет равен

$$\hat{T}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi;$$

5) получаем развернутое выражение уравнения Шредингера в операторной форме

$$\begin{aligned} (\hat{T} + \hat{V})\psi &= E\psi; \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi &= E\psi. \end{aligned} \quad (15)$$

Разделив все члены этого уравнения на  $\hbar/2m$ , легко прийти к обычной форме волнового уравнения.

*Вывод в сферических координатах.* Решение многих задач упрощается, если представить уравнение Шредингера в сферических (полярных) координатах. В особенности удобна эта форма для того, чтобы представить физическое значение решений уравнения — атомных орбиталей, их форму, определяющие их квантовые числа, орбитальные радиусы.

Чтобы перейти от декартовой системы координат, в которой положение электрона определяется с помощью координат  $x, y, z$ , к сферическим координатам, определяющим положение электрона с помощью радиуса  $r$  и двух углов  $\theta$  и  $\varphi$  (соответствующих «широте» и «долготе» или точнее — «полярному расстоянию»), используем простые соотношения (рис. 9):  $x = r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \varphi$ ,  $z = r \cos \theta$ ,  $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r$ .

Перевод уравнения Шредингера из декартовой в сферическую систему координат производится с помощью стандартной математической операции, заключающейся в замене оператора Лапласа (лапласиана) в декартовой системе координат

$$\nabla^2(x, y, z) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

на оператор Лапласа в сферической системе координат

$$\nabla^2(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Одновременно подставим значение потенциальной энергии для атома водорода  $V = -\frac{e^2}{r}$ . Тогда уравнение Шредингера вместо употреблявшейся ранее (12, 15) формы

$$\nabla^2\psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2}(E - V)\psi(x, y, z) = 0$$

запишется в виде

$$\nabla^2\psi(r, \theta, \varphi) + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = 0. \quad (16)$$

Раскрывая  $\nabla^2\psi(r, \theta, \varphi)$ , получаем уравнение Шредингера в сферических координатах:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0.$$

Заметим, что это длинное выражение не более, чем то же уравнение, что и в форме, записанной выше (15) и (16).

Смысл представления уравнения Шредингера в сферических координатах заключается в том, что его можно перевести в форму, позволяющую разделить его на три более простые уравнения, каждое из которых включает только одну переменную:  $r$ ,  $\theta$  или  $\varphi$ . Каждое из этих уравнений можно решить отдельно и получить решение в виде трех функций. Обозначим функцию, зависящую:

$$\begin{aligned} &\text{только от } r, \text{ через } R(r), \\ &\text{только от } \theta, \text{ через } \Theta(\theta), \\ &\text{только от } \varphi, \text{ через } \Phi(\varphi). \end{aligned}$$

Тогда полная волновая функция будет представлять произведение этих функций:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi).$$

Если теперь подставить в уравнение вместо функции  $\psi$  функцию  $R \cdot \Theta \cdot \Phi$  и умножить каждый член на  $\frac{r^2 \sin^2 \theta}{R \cdot \Theta \cdot \Phi}$ , получим уравнение Шредингера в форме, в которой каждый член содержит только одну переменную:

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + r^2 \sin^2 \theta \cdot \frac{8\pi^2 m}{h^2} \times \\ \times \left( E + \frac{e^2}{r} \right) = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

(поскольку здесь каждая функция зависит только от одной переменной, знак частной производной  $\partial$  заменен знаком обычной производной  $d$ ).

Разделим уравнение (17) на три уравнения. Третий член уравнения (17)  $\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$  зависит только от  $\varphi$ , а остальные члены уравнения — только от  $r$  и  $\theta$ . Тогда сумма этих членов может быть равна нулю при всех значениях  $\varphi$  только в том случае, если член  $\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$  равен постоянной величине.

Обозначив эту постоянную через  $-m_l^2$ , получим первое из более простых уравнений, на которое разделяется уравнение Шредингера в сферических координатах, — уравнение, содержащее только  $\varphi$ :

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \text{const} = -m_l^2. \quad (18)$$

Подставив это значение в уравнение (17) и разделив все члены на  $\sin^2 \theta$ , получим:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{r^2 8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) = - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta}.$$

Здесь левая часть зависит только от  $r$ , правая — только от  $\theta$ . Разделим их на два уравнения, приравняв каждое постоянной, которую обозначим  $\beta$ .

Получим второе уравнение, зависящее только от  $r$ :

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{r^2 8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) = -\beta. \quad (19)$$

Третье уравнение включает только одну переменную  $\theta$ :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} = -\beta. \quad (20)$$

Решение уравнения  $\Phi$ ; магнитное квантовое число  $m_l$ . Решением уравнения  $\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0$  является функция  $\Phi = N \sin m_l \varphi$ .

Это решение удовлетворяет условиям:

- а) конечности ( $N \sin \varphi$  никогда не превосходит  $N$ );
- б) непрерывности (это синусоидальная функция);
- в) однозначности (выполняется при целочисленных значениях  $m_l$ ). Значение  $\varphi$  меняется от 0 до  $2\pi$ , периодичность функции возможна только, если величина  $m_l$  равна целому числу. В противном случае увеличение  $\varphi$  на  $2\pi$  не приведет точку в то же положение.

Величина  $m_l$  соответствует магнитному квантовому числу, которое появляется, таким образом, как непосредственное следствие решения волнового уравнения. Функция  $\Phi$  должна удовлетворять еще одному условию: она должна быть нормирована на единицу. Это означает, что вероятность нахождения электрона во всей области изменения переменной (в данном случае  $\varphi$  меняется от 0 до  $2\pi$ ) должна быть приравнена к единице.

Из этого условия и определяется величина постоянной  $N$ , называемой постоянной нормировки.

$$\int_0^{2\pi} \Phi^2 d\varphi = \int_0^{2\pi} N^2 \sin^2 m_l \varphi d\varphi = 1, \quad \text{но} \quad \int_0^{2\pi} \sin^2 m_l \varphi d\varphi = \frac{1}{2} (2\pi - \int_0^{2\pi} \cos 2m_l \varphi d\varphi). \quad \text{Тогда}$$

$$\int_0^{2\pi} \Phi^2 d\varphi = N^2 \left\{ \int_0^{2\pi} \frac{d\Phi}{2} - \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} \cos 2m_l \varphi d\varphi \right\} = N^2 \left\{ \frac{2\pi}{2} - 0 \right\} = 1.$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{\pi}}.$$

Решение уравнения  $\Phi$  может быть записано в окончательном виде

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m_l \varphi,$$

где  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Этому уравнению удовлетворяет как функция  $\sin m_l \varphi$ , так и  $\cos m_l \varphi$ .

Значение функции  $\Phi_{m_l}(\varphi)$ , представленное выше в действительной форме, может быть записано также в комплексной форме:

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = N e^{im_l \varphi} \quad (\text{или} = N e^{-im_l \varphi}).$$

Поскольку  $\Phi$  — комплексная функция

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m_l} \cdot \Phi_{m_l}^* d\varphi = N^2 \int_0^{2\pi} e^{im_l \varphi} d\varphi = N^2 2\pi = 1; \quad N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}; \quad \Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im_l \varphi}.$$

Таблица 1

Таблица 2

Значения комплексной и реальной функции  $\Phi_{m_l}$ Значения функции  $\Theta_{lm_l}(\theta)$ 

$m_l$	Комплексная	Реальная
0	$1/\sqrt{2\pi} \cdot e$	$1/\sqrt{\pi} \cdot 1$
1	$1/\sqrt{2\pi} \cdot e^{i\varphi}$	$1/\sqrt{\pi} \cdot \cos \varphi$
-1	$1/\sqrt{2\pi} \cdot e^{-i\varphi}$	$1/\sqrt{\pi} \cdot \sin \varphi$
2	$1/\sqrt{2\pi} \cdot e^{2i\varphi}$	$1/\sqrt{\pi} \cdot \cos 2\varphi$
-2	$1/\sqrt{2\pi} \cdot e^{2i\varphi}$	$1/\sqrt{\pi} \cdot \sin 2\varphi$

$l$	$m_l$	$\Theta_{lm_l}\theta$
0	0	$\sqrt{2}/2 \cdot 1$
1	0	$\sqrt{3}/2 \cdot \cos \theta$
1	$\pm 1$	$\sqrt{3}/2 \cdot \sin \theta$
2	0	$\sqrt{5}/2 \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	$\pm 1$	$\sqrt{15}/2 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta$
2	$\pm 2$	$\sqrt{15}/4 \cdot \sin^2 \theta$

(обратите внимание на различие постоянной нормировки  $N$  в комплексном и реальном выражении функции  $\Phi_{m_l}$ ).

Подставляя сюда величины  $m_l$ , получаем все возможные значения функции  $\Phi$  (табл. 1).

Решения уравнений  $\Theta$  и  $R$ ; квантовые числа  $n$  и  $l$ . Эти решения, хотя и сводятся, как и предыдущее, к стандартным математическим операциям, значительно более сложны, поэтому далее будут рассмотрены только их результаты.

При решении уравнения  $\Theta$  получается орбитальное квантовое число  $l$ : возможные решения уравнения  $\Theta$  получаются при  $\beta = l(l+1)$ . Квантовое число  $l$  принимает значения  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ;  $l \geq m_l$ ;  $l = 0, \dots, (n-1)$ ;  $m_l = l, (l-1), \dots, -(l-1), -l$ . Функция  $\Phi$  определяется кроме  $l$  также значением  $m_l$ :  $\Phi_{lm_l}$ .

При решении уравнения  $R$  получается главное квантовое число  $n$ . Функция  $R$  определяется кроме  $n$  также значением  $l$ :  $R_{nl}$ . Функция  $\Theta$  выражается через так называемый присоединенный полином Лежандра, а функция  $R$  — через присоединенный полином Лагерра. Общие выражения для них (см. стр. 242) достаточно сложны, однако, поскольку квантовые числа представляют собой небольшие числа (0, 1, 2, 3), они приобретают чрезвычайно простой вид для этих конкретных значений квантовых чисел (табл. 2).

Численный коэффициент в табл. 2 представляет собой постоянную нормировки (получающуюся таким же способом, как для функции  $\Theta$ ), и далее идет член, показывающий угловую зависимость от угла  $\theta$ .

Значения функции  $R$  приводятся в разделе 1.4.

#### 1.4. АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ (РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА)

**Физическое значение решений уравнения Шредингера.** В уравнение Шредингера  $H\psi_{nlm_l} = E\psi_{nlm_l}$  входят три компонента:  $\psi_{nlm_l}$ ,  $E$ ,  $H$ .

1. Решениями уравнения Шредингера являются собственные волновые функции  $\psi_{nlm_l}$ , которые применительно к одному электрону называются атомными орбиталями (АО) и определяются квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ . Получающиеся в результате решения АО описывают форму, размеры и распределение

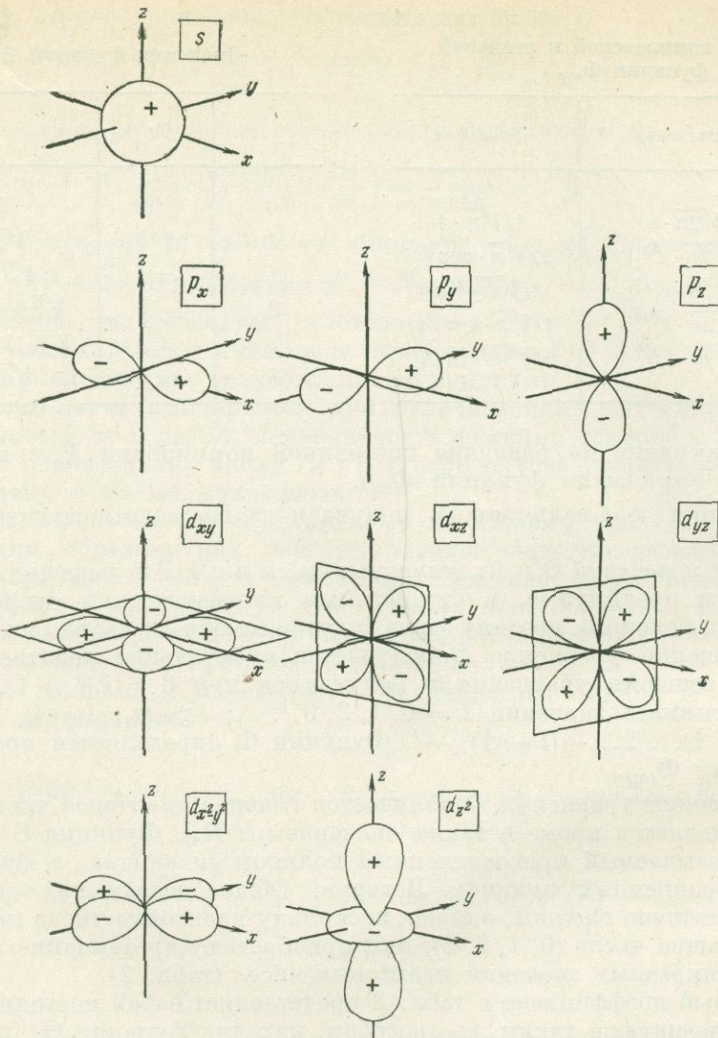


Рис. 10. Форма  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталей (угловая зависимость квадрата волновых функций  $\psi^2$  в полярных координатах)

электронной плотности зарядового электронного облака, соответствующего данному состоянию с данными значениями квантовых чисел (рис. 10).

2. Волновым функциям соответствуют определенные значения энергии  $E$ , которые вычисляются при решении конкретных уравнений Шредингера и с помощью связанных с ними энергетических уровней характеризуют переходы между состояниями, описываемыми различными волновыми функциями.

3. Конкретный вид уравнения Шредингера определяется оператором гамильтониана  $H$ . В случае атома водорода знак  $H$  перед волновой функцией  $\psi_{nlm_l}$  раскрывается как сумма кинетической энергии и кулоновского взаимодействия одного электрона атома водорода с ядром (без учета спин-орбитального взаимодействия). Для более сложных атомных систем также применяется

оператор гамильтониана  $H$ , который раскрывается соответственно с дополнительными членами и может отображать любые взаимодействия в этих системах.

**Физическое значение атомных орбиталей.** Названия и обозначения атомных орбиталей. Понятие, характеризующее пространственное распределение и движение электрона в атоме, претерпело эволюцию от представления о круговых боровских и эллиптических орбитах, которые оказались не соответствующими действительной картине, к волновым представлениям об электро-не и, наконец, к собственным волновым функциям, как решениям уравнения Шредингера, с выделением в них угловой функции (описывающей форму) и радиальной (описывающей распределение электронной плотности в зарядовом облаке).

Поскольку с помощью этих функций описывается движение электрона в атоме, их называют атомными орбиталями (АО), или атомными орбитами, или просто орбитами. В квантовой механике сохранено название АО из старой квантовой теории, но в него вкладывается совершенно иное физическое и математическое содержание. Подобным же образом сохранились способ обозначения и номенклатура АО:

1) орбитали с квантовыми числами  $l$  обозначаются буквами:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$$

$$s, p, d, f, g, h \dots;$$

2) главное квантовое число  $n$  ставится перед этими буквами; например, орбиталь  $1s$  соответствует орбитали с  $n = 1, l = 0$ ; орбиталь  $2p$  —  $n = 2, l = 1$ ;  $3d$  —  $n = 3, l = 2$ ;  $4f$  —  $n = 4, l = 3$  и т. д.;

3) магнитное квантовое число  $m_l$  (или заменяющие его буквы  $x, y, z$  и другие, обозначающие ориентировку атомной орбитали — см. ниже) ставится справа внизу около этих букв:  $2p_x$  (или  $2p_z$ );  $3d_{xy}$  (или  $3d_{xz}$ ) и т. д.

*Перечень атомных орбиталей.* Квантовые числа  $n, l, m_l$  могут принимать следующие значения (см. также 1.3.):

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

$$K, L, M, N, O, P \dots$$

$$l = (n - 1), \dots 0$$

$$m_l = l, l - 1, \dots 0, -(l - 1), -l.$$

Возможные сочетания этих квантовых чисел позволяют составить перечень всех возможных типов одноэлектронных волновых функций (табл. 3).

В выражении волновой функции выделяются три компонента

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = N_{nlm_l} \cdot R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \text{ или } N_{nlm_l} \cdot R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi),$$

где  $N$  — постоянная нормировки на единицу (см. 1.3.).

Знак  $N_{nlm_l}$  означает, что эта постоянная для полной волновой функции  $\Psi_{nlm_l}$  получена как произведение постоянных нормировки для функций  $R, \Theta$  и  $\Phi$  (см. 1.3.). Постоянная нормировки отражает различную геометрию пространства, в котором вероятность нахождения электрона приравнивается единице, т. е. отражает форму АО и входит как обязательная часть для любых функций, включая линейные комбинации АО, рассматриваемые ниже, линейные комбинации молекулярных орбиталей (см. 3.) и т. д. Чаще всего в  $N$  входит

Волновые функции  $\Psi_{nlm_l}$ 

$n$	$l$	$nl$	$m_l$	Обозначение атомной орбитали
1	0	1s	0	1s
2	0	2s	0	2s
	1	2p	1, 0, -1	2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> , 2p <sub>z</sub>
3	0	3s	0	3s
	1	3p	1, 0, -1	3p <sub>x</sub> , 3p <sub>y</sub> , 3p <sub>z</sub>
	2	3d	2, 1, 0, -1, -2	3d <sub>xy</sub> , 3d <sub>xz</sub> , 3d <sub>yz</sub> , 3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 3d <sub>z<sup>2</sup></sub>
4	0	4s	0	4s
	1	4p	1, 0, -1	4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub> , 4p <sub>z</sub>
	2	4d	2, 1, 0, -1, -2	4d <sub>xy</sub> , 4d <sub>xz</sub> , 4d <sub>yz</sub> , 4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 4d <sub>z<sup>2</sup></sub>
	3	4f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	4f <sub>xyz</sub> , 4f <sub>x<sup>3</sup></sub> , 4f <sub>y<sup>3</sup></sub> , 4f <sub>z<sup>3</sup></sub> , 4f <sub>x<sup>2</sup>z</sub> , 4f <sub>y<sup>2</sup>z</sub> , 4f <sub>z(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)</sub>

квадратный корень из какой-либо величины, так как нормировка на единицу производится для  $\psi^2$  (плотности вероятности нахождения электрона).

$R_{nl(r)}$  — радиальная часть волновой функции  $\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$ , показывающая зависимость только от радиуса  $r$  и определяющая размеры и распределение электронной плотности в АО. Заметим, что в обозначении  $R(r)$ , как в обозначении  $f(x)$ , знак  $R$  — означает как  $f$ , знак функции, а  $r$  — знак переменной, как  $x$  в  $f(x)$ .

Радиальная функция зависит только от квантовых чисел  $n$  и  $l$ , но не зависит от  $m_l$ , т. е. для всех функций  $3p$ :  $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$  будет иметь место одинаковое радиальное распределение электронной плотности. Радиальная функция (табл. 4) изображается в виде графиков (рис. 11—13), показывающих зависимость от  $r$  функции  $R$  (получающейся в результате раздельного решения уравнения Шредингера) или  $R^2$  (которая, собственно, и имеет реальное значение вероятности нахождения электрона) или  $R^2 \cdot 4\pi r^2 dr$  (функции радиального распределения, показывающей наличие максимума распределения электронной плотности, с которым связывается орбитальный радиус) (см. 1.3.). Для  $s$ -орбиталей (см. рис. 11), у которых отсутствует угловая зависимость, полная волновая функция равна радиальной функции  $R_{nl(r)}$ , а от угловой части в выражение  $\psi_{nlm_l}$  входит только нормировочный коэффициент, умножаемый на нормировочный коэффициент функции  $R_{nl(r)}$ . Радиальное распределение для других атомов рассматривается в 1.5.

$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  — угловая часть волновой функции  $\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$ , показывающая зависимость только от углов  $\theta$  и  $\varphi$  (см. рис. 11) и определяющая форму АО (табл. 5). Поскольку свободные атомы или ионы обладают сферической симметрией,  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  называют сферической (шаровой) функцией или сферической гармоникой.

Радиальная часть волновых функций  
(см. рис. 11—13)

$\Psi_{nl}$	$N$	$R_{nl}(r)$
1s	2	$e^{-r}$
2s	$-1/2\sqrt{2}$	$e^{-r/2} \cdot (2-r)$
2p	$1/2\sqrt{6}$	$e^{-r/2} \cdot r$
3s	$2/81\sqrt{3}$	$e^{-r/3} \cdot (27-18r+2r^2)$
3p	$4/81\sqrt{6}$	$e^{-r/3} \cdot (6r-r^2)$
3d	$4/81\sqrt{30}$	$e^{-r/3} \cdot r^2$

Угловая функция  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  равна произведению  $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$  и зависит только от квантовых чисел  $l$  и  $m_l$ , но не зависит от главного квантового числа  $n$ . Это означает, что все  $s$ -орбитали или  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбитали будут иметь одинаковую форму, независимо от величины  $n$ . Магнитное квантовое число  $m_l$  определяет ориентировку орбиталей. Угловая функция изображается в виде граничных поверхностей, охватывающих около 95% электронной плотности (см. раздел 1.3, а также рис. 8).

В табл. 5 постоянная нормировки  $N$  представляет произведение постоянных нормировки функций  $\Theta_{lm_l}(\theta)$  и  $\Phi_{m_l}(\varphi)$ . Функция  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  выражает угловую зависимость в сферических координатах, а  $Y_{lm_l}(x/r, y/r, z/r)$  — в прямоугольных координатах. Сферические координаты нагляднее выражают угловую зависимость, но функции  $Y_{lm_l}$  относят обычно к прямоугольным координатам, более удобным при рассмотрении соединений атомов.

Обозначения, например,  $p_z$  или  $d_{xz}$  отражают ориентировку АО, соответственно, в направлении оси  $z$  или плоскости  $xz$  и угловую зависимость  $z/r$  или  $xz/r$ . Используя соотношения между сферическими и прямоугольными координатами (см. рис. 9), легко перейти от  $z/r$  к  $\cos \varphi$  (так как  $z = r \cos \varphi$ ), или от  $xz/r$  к  $\cos \theta \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$  (так как  $x = r \sin \theta \cos \varphi$ , а  $z = r \cos \theta$ ).

В предыдущем разделе (1.3.) были получены функции  $\Theta_{lm_l}(\theta)$  и  $\Phi_{m_l}(\varphi)$  для атома водорода. Однако эти функции были записаны для различных значений магнитного квантового числа  $m_l$ , которое определяет ориентировку

Таблица 5

Угловая часть волновых функций (см. рис. 10)

$\psi_{lm_l}$	$N$	$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$	$Y_{lm_l}(x/r, y/r, z/r)$	Линейные комбинации
s	$1/\sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{1/2}$	—	—	$s = s_0$
$p_z$	$1/\sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{3/2}$	$\cos \varphi$	$z/r$	$p_z = p_0$
$p_x$	$1/\sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{3/4}$	$\sin \theta \cdot \cos \varphi$	$x/r$	$p_x = -1/\sqrt{2} (p_1 + p_{-1})$
$p_y$	$1/\sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{3/4}$	$\sin \theta \cdot \sin \varphi$	$y/r$	$p_y = -1/\sqrt{2} (p_1 - p_{-1})$
$d_{xy}$	$1/\sqrt{\pi} \sqrt{15/16}$	$\sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi$	$xy/r^2$	$d_{xy} = 1/i\sqrt{2} (d_2 - d_{-2})$
$d_{x^2-y^2}$	$1/\sqrt{\pi} \sqrt{15/16}$	$\sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi$	$(x^2 - y^2)/r^2$	$d_{x^2-y^2} = 1/\sqrt{2} (d_2 + d_{-2})$
$d_{xz}$	$1/\sqrt{\pi} \sqrt{15/4}$	$\cos \theta \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$	$xz/r^2$	$d_{xz} = -1/\sqrt{2} (d_1 - d_{-1})$
$d_{yz}$	$1/\sqrt{\pi} \sqrt{15/4}$	$\cos \theta \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$	$yz/r^2$	$d_{yz} = -1/i\sqrt{2} (d_1 + d_{-1})$
$d_{z^2}$	$1/\sqrt{2\pi} \sqrt{5/8}$	$3 \cos^2 \theta - 1$	$(3z^2 - r^2)/r^2$	$d_{z^2} = d_0$

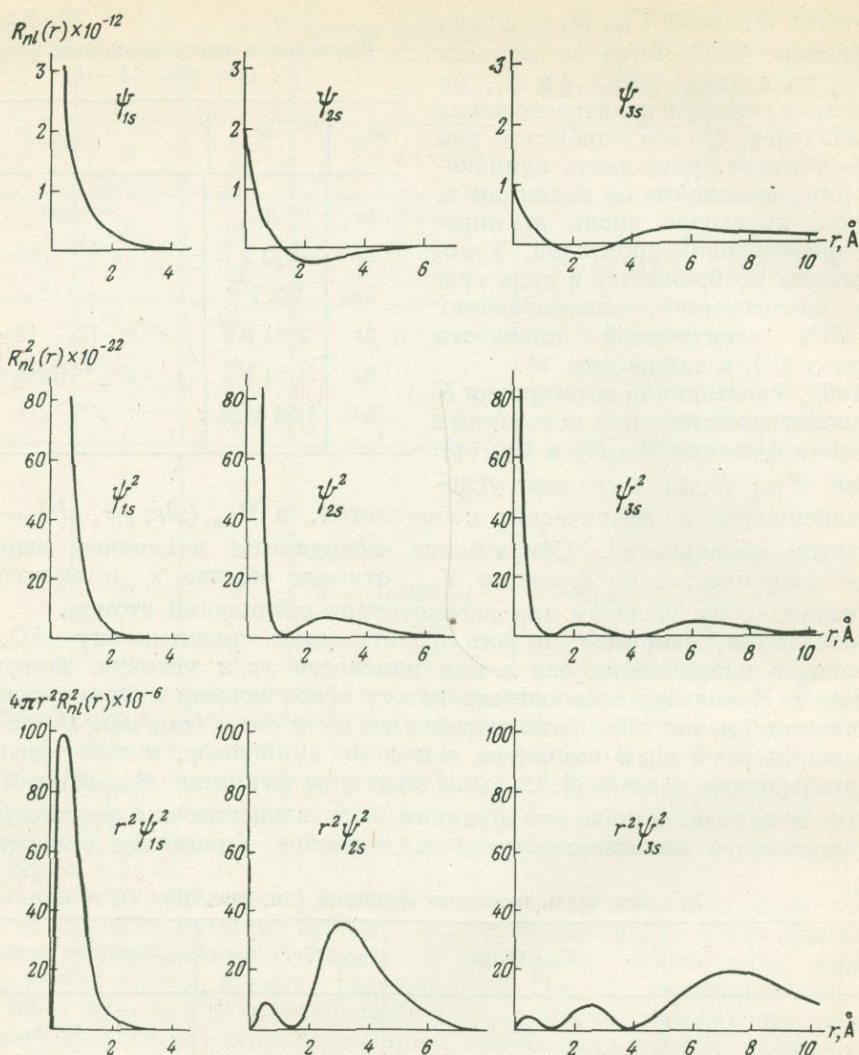


Рис. 11. Радиальная зависимость  $s$ -орбиталей

орбитали относительно оси  $z$ . Только функции  $p_0 = p_z$  и  $d_0 = d_{z^2}$  являются при этом действительными, тогда как другие содержат число  $i = \sqrt{-1}$  и являются комплексными. Способ представления орбиталей в виде  $p_0, p_1$  и  $p_{-1}, d_2, d_1, d_0, d_{-1}, d_{-2}$  находит применение, например, при рассмотрении магнитных свойств. Однако в большинстве случаев используются действительные функции, обозначаемые  $p_x, d_{xy}$  и т. д., из которых исключено число  $i$  и которые дают реальные изображения АО. Эти действительные функции  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  и др. получаются в виде линейных комбинаций функций  $d_2, d_1, d_0, d_{-1}, d_{-2}$ , показанных в табл. 5. Теперь можно проследить весь ход расчетов, приводящий к форме АО, показанных на рис. 10:

- 1) записываем уравнение Шредингера для атома водорода;

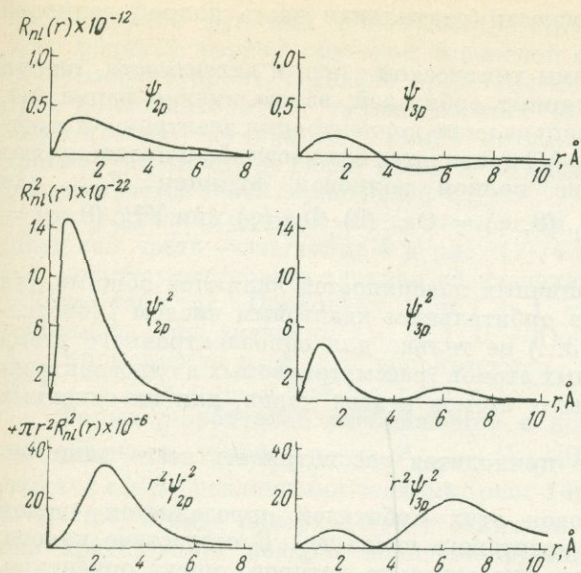


Рис. 12. Радиальная зависимость p-орбиталей

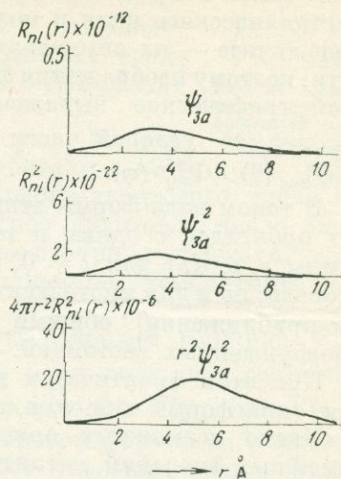


Рис. 13. Радиальная зависимость d-орбиталей

- 2) представляем это уравнение в сферических координатах;
- 3) находим отдельные решения для функций  $\Theta$  и  $\Phi$  (см. табл. 1, 2);
- 4) запишем функцию  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ , равную произведению  $\Theta_{lm_l}(\theta)$  (табл. 2) и  $\Phi_{m_l}(\varphi)$  (табл. 1), например, для  $p_1$  ( $l = 1, m_l = 1$ ) и  $p_{-1}$  ( $l = 1, m_l = -1$ ):

$$Y_{p_1}(\theta, \varphi) = \sqrt{3/2} \cdot \sin \theta \cdot 1/\sqrt{2\pi} \cdot e^{i\varphi} = \sqrt{3/2} \cdot 1/\sqrt{2\pi} \cdot \sin \theta \cdot e^{i\varphi},$$

$$Y_{p_{-1}}(\theta, \varphi) = \sqrt{3/2} \cdot \sin \theta \cdot 1/\sqrt{2\pi} \cdot e^{-i\varphi} = \sqrt{3/2} \cdot 1/\sqrt{2\pi} \cdot \sin \theta \cdot e^{-i\varphi};$$

- 5) суммируя эти функции, чтобы получить линейную комбинацию  $p_1 + p_{-1}$ , и имея в виду, что  $e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$  и  $e^{-i\varphi} = \cos \varphi - i \sin \varphi$ , получаем:

$$p_1 + p_{-1} = 2 \cdot \sqrt{3/2} \cdot 1/\sqrt{2\pi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi,$$

$$p_1 - p_{-1} = 2 \cdot \sqrt{3/2} \cdot 1/\sqrt{2\pi} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi.$$

Из рис. 9  $\sin \theta \cdot \cos \varphi = x/r$ ,  $\sin \theta \cdot \sin \varphi = y/r$ . Эти линейные комбинации также нормируются на единицу.

Подобным же образом получается, например, орбиталь  $d_{x^2-y^2}$  как линейная комбинация волновых функций  $d_2$  и  $d_{-2}$  (см. табл. 5)

$$Y_{d_2}(\theta, \varphi) = \sqrt{15/16} \cdot 1/\sqrt{2\pi} \cdot \sin^2 \theta (\cos 2\varphi + i \sin 2\varphi),$$

$$Y_{d_{-2}}(\theta, \varphi) = \sqrt{15/16} \cdot 1/\sqrt{2\pi} \cdot \sin^2 \theta (\cos 2\varphi - i \sin 2\varphi),$$

$$d_2 + d_{-2} = 2 \sqrt{15/16} \cdot 1/\sqrt{2\pi} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi = 2 \sqrt{15/16} \cdot 1/\sqrt{2\pi} \cdot \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi).$$

Из рис. 9  $\sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) = (x^2 - y^2) r$ .

**Систематика атомных орбиталей по типу s, p, d, f.** При изображении АО рассматривается отдельно их форма (угловая часть полной волновой функции)

и распределение электронной плоскости (радиальная часть полной волновой функции).

В таких вопросах, как проблемы химической связи и валентности, теории кристаллического поля и молекулярных орбиталей, важна именно форма АО, а еще точнее — их симметрия и направление концентрации электронной плотности, поэтому изображения формы АО приводятся без масштаба и представляют собой графическое выражение не полной волновой функции  $\Psi_{nlm_l}$  или  $\Psi_{nlm_l}^2$ , а ее угловой части  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$  или  $Y_{lm_l}^2(\theta, \varphi) = \Theta_{lm_l}^2(\theta) \cdot \Phi_{m_l}^2(\varphi)$ .

В таком виде формы этих граничных поверхностей являются общими для всех орбиталей с одним и тем же орбитальным квантовым числом  $l$  (обозначаемым  $s, p, d, f$  для  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) не только для одноэлектронного атома водорода, но и для многоэлектронных атомов (рассматриваемых в одноэлектронном приближении), общими для всех атомов и всех ионов, для их основных и возбужденных состояний.

При этом практически всегда приходится рассматривать всего лишь четыре типа формы АО:  $s, p, d, f$ .

Число возможных ориентировок этих орбиталей определяется числом возможных значений магнитного квантового числа  $m_l$ . В отсутствие какого-либо фиксированного направления, относительно которого могут ориентироваться орбитали, например, оси внутрискристаллического поля для атомов в кристаллах, направления внешнего электрического или магнитного полей, все возможные ориентировки орбиталей, очевидно, эквивалентны и соответствуют одинаковой энергии. В этом случае говорят о вырожденных орбиталях.

Таким образом, число возможных ориентаций орбиталей соответствует их степени (или кратности) вырождения и определяется величиной  $m_l$  (см. табл. 3):  $s - 1, p - 3, d - 5, f - 7$ .

*s-орбитали.* Две важнейшие особенности отличают  $s$ -орбитали:

1) отсутствие угловой зависимости; граничная поверхность имеет форму сферы (см. рис. 8, 10); волновая функция не зависит от углов  $\theta$  и  $\varphi$  и определяется только радиусом  $r$  (см. табл. 1 и 2);

2) электронная плотность в точке с  $r = 0$ , т. е. на ядре, не равна нулю; это является свойством только  $s$ -электронов, тогда как  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -электроны и др. не контактируют с ядром.

Вследствие того, что  $s$ -электроны пронизывают ядро, возникает сверхтонкая структура спектров электронного парамагнитного резонанса, проявляется воздействие электронной оболочки на ядерные переходы в мессбауэровских спектрах, в спектрах ядерного магнитного резонанса и др. Это относится не только к  $1s$ -электронам, но и к  $2s$ -,  $3s$ - и вообще  $ns$ -электронам. Таким образом, электронная оболочка атома взаимодействует с ядром через посредство своих  $s$ -электронов.

На рис. 11 показана радиальная зависимость  $s$ -орбиталей: в виде изменения по мере удаления от ядра (увеличения радиуса  $r$ ) волновой функции  $\psi$  (равной здесь  $R_{nl}$ , так как от угловой части ее  $Y_{lm_l}$  остается только нормировочный коэффициент — см. табл. 5), электронной плотности  $\psi^2$  и функции радиального распределения электронной плотности  $\psi^2 \cdot 4\pi r^2$ . Сопоставление значений этих характеристик радиальной зависимости волновой функции производилось выше (см. рис. 10). Обратим внимание на то, что на рис. 8 и 10 граничная поверхность, охватывающая около 95% объема зарядового облака, имеет радиус порядка  $2 \text{ \AA}$  для  $1s$ -орбитали атома водорода, тогда как максимальная плот-

ность (кривая функций  $\psi^{24lr^2}$ ) соответствует  $r_{max} = 0,528 \text{ \AA}$ , т. е. радиусу первой круговой боровской орбиты. В отличие от боровских орбит, согласно представлению о которых электрон может находиться только на этих орбитах с запрещенными промежутками между ними, в атомных орбиталях электронная плотность не равна нулю и на ядре (для  $s$ -состояний) и простирается значительно далее  $r_{max}$ .

$p$ -орбитали (угловая часть — см. табл. 5 и рис. 10, радиальная часть — см. табл. 4 и рис. 12), т. е. орбитали с  $l = 1$  могут существовать начиная со значения главного квантового числа  $n = 2$  (см. табл. 3). Поскольку при  $l = 1$  магнитное квантовое число может принимать три значения ( $m_l = 1, 0, -1$ ), возможны три  $p$ -орбитали:  $p_1, p_0, p_{-1}$ . Чаще вместо  $p_1$  и  $p_{-1}$  используются их линейные комбинации:  $p_1 + p_{-1} = p_x$  и  $p_1 - p_{-1} = p_y$ ;  $p_0 = p_z$ .

Форма  $p$ -орбиталей изображается с помощью волновой функции  $\Psi_{nlm_l}$ , или обычно ее угловой части  $Y_{lm_l} = \Theta_{lm_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$  в виде двух соприкасающихся сфер с различными знаками (рис. 14) или с помощью  $\Psi_{nlm_l}^2$  (или  $Y_{lm_l}^2 = \Theta^2 \cdot \Phi^2$ ) в виде поверхностей с отличной от шаровой формой и, поскольку она представляет квадрат волновой функции, без указания знака. Однако часто изображается  $\Psi^2$  (так как именно  $\Psi^2$  имеет реальное значение электронной плотности в различных точках зарядового облака), но одновременно указываются знаки  $+$  и  $-$ , имея в виду, что этот знак связан с самой волновой функцией.

$d$ -орбитали (угловая часть — см. табл. 5 и рис. 10, радиальная часть — см. табл. 4 и рис. 13), т. е. орбитали с  $l = 2$ , могут существовать начиная со значений главного квантового числа  $n = 3$  (см. табл. 3). В соответствии с возможными при  $l = 2$  значениями  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$  имеются пять  $d$ -орбиталей:  $d_2, d_1, d_0, d_{-1}, d_{-2}$ . Обычно вместо этих орбиталей, представляющих (см. табл. 5) комплексные функции (кроме  $d_0$ ) и мнимые изображения (эти мнимые изображения приведены в книге Фиджиса [79]), используются их линейные комбинации:  $d_2 + d_{-2} = d_{x^2-y^2}$ ,  $d_2 - d_{-2} = d_{xy}$ ,  $d_1 - d_{-1} = d_{xz}$ ,  $d_1 + d_{-1} = d_{yz}$ ;  $d_0 = d_{z^2}$ .

Заметим, что четыре  $d$ -орбитали имеют одинаковую форму (см. рис. 10), но по-разному ориентированы относительно осей координат и лишь форма  $d_{z^2}$ -орбитали (или в полном ее обозначении  $d_{3z^2-r^2}$ -орбитали) отличается от них. Это связано с тем, что невозможно выбрать пять независимых  $d$ -орбиталей одинаковой формы. В самом деле, имеется шесть способов расположения  $d$ -орбиталей относительно осей координат:  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2-x^2}, d_{z^2-y^2}$ . Из последних трех орбиталей только две являются независимыми. Поэтому обычно берется линейная комбинация двух последних орбиталей, дающая  $d_{3z^2-r^2} = 1/\sqrt{2} [d_{z^2-x^2} + d_{z^2-y^2}]$  (здесь  $1/\sqrt{2}$  — нормировочный коэффициент).

Обозначение  $d_{3z^2-r^2}$  получается следующим образом:  $(z^2 - x^2) + (z^2 - y^2) = 2z^2 - (x^2 + y^2)$ . Из соотношения  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  (см. 1.3.) получаем  $(x^2 + y^2) = r^2 - z^2$ , поэтому  $2z^2 - (x^2 + y^2) = 3z^2 - r^2$ .

$f$ -орбитали (с  $l = 3$ ) возникают при значениях главного квантового числа  $n = 4$  и существуют в виде семи типов с  $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ , которые записываются обычно с помощью линейных комбинаций [79, 99 и др.]:  $f_{xyz}, f_x(z^2 - y^2), f_y(x^2 - z^2), f_z(x^2 - y^2), f_{x^3 - 3/5xz^2}, f_{y^3 - 3/5yr^2}, f_{z^3 - 3/5zr^2}$ .

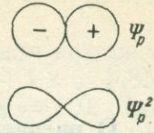


Рис. 14. Изображение формы  $p$ -орбиталей в виде  $\Psi_p$  или  $\Psi_p^2$

## 1.5. ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ (РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА)

**О расчетах структур многоэлектронных атомов.** В предыдущих разделах (1.3 и 1.4) основные понятия квантовой механики рассматривались применительно к атому водорода.

При переходе от атома водорода к многоэлектронным атомам необходимо учитывать, что:

1) заряд ядра равен не  $+e$ , а  $+Ze$ , где  $Z$  — атомный номер; соответственно кулоновское взаимодействие с ядром  $V = \frac{Ze^2}{r}$ ;

2) вместо одного электрона имеется  $Z$  электронов, взаимодействующих с ядром и друг с другом; при этом взаимодействие каждого электрона с остальными зависит от мгновенной конфигурации всех электронов.

При расчетах строения многоэлектронных атомов предполагается, что для каждого электрона имеется одноэлектронная волновая функция, характеризующаяся квантовыми числами  $n, l, m_l$ , зависящая от координат только этого электрона. Это приближение называется одноэлектронным приближением (или методом АО).

Принимается, что поле, действующее на данный электрон: а) определяется потенциалом взаимодействия электрона с ядром ( $V = +\frac{Ze^2}{r}$ ) и дополнительным потенциалом  $V_{\text{доп}}(r)$ , заменяющим взаимодействие с остальными электронами; б) является центральным (т. е. заряд его сосредоточен в центре) и сферическим (или усредненным по углам  $\theta$  и  $\varphi$ ) и зависит, следовательно, только от радиуса  $r$ .

С учетом этих допущений производятся расчеты структур многоэлектронных атомов [46, 69, 70, 71, 74].

*Метод аналитических водородоподобных волновых функций* является наиболее простым, но пригоден лишь для предварительной оценки в расчетах структур атомов. В нем принимается, что центральное поле, действующее на выбранный электрон, определяется эффективным зарядом ядра  $Z^*e$ , где  $Z^* = Z - s$ . Здесь роль внутренних электронов по отношению к выбранному сводится к экранированию заряда ядра и учитывается постоянной экранирования  $s = Z - Z^*$ .

Главное квантовое число  $n$  заменяется эффективным главным квантовым числом  $n^*$ . В таком случае радиальная часть водородоподобной волновой функции любого электрона записывается в виде так называемой слэйтеровской орбитали:

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \cdot r^{n^*-1} \cdot e^{-\frac{Z^*}{n^*}r}.$$

Для атома водорода ( $n^* = n$  и  $Z^* = Z = 1$ ) получаем

$$R_{nl} = N_{nl} \cdot r^{n-1} \cdot e^{-r/n},$$

что соответствует радиальным функциям АО водорода, приведенным в табл. 4.

Для получения слэйтеровских орбиталей для различных атомов имеются два пути.

1. Эмпирические правила подборки значений  $Z^*$  и  $n^*$ , предложенные Слэйтером [71].

Вместо  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$  принимаются значения  $n^* = 1; 2; 3; 3,7; 4; 4,2 \dots$

Для  $s$ -,  $p$ -электронов при значении  $n = 1$   $s = 0,35$  (кроме  $1s$ , для которого  $s = 0,30$ ); для каждого другого  $s$ - и  $p$ -электрона при значении  $n' - 1$   $s = 0,85$ ; для каждого из более глубоко расположенных  $s$ - и  $p$ -электронов  $s = 1,0$ . Для  $d$ -,  $f$ -электронов любой оболочки  $s = 1,0$ . Например, эффективный заряд  $Z^*e$  для  $3p$ -электрона атома Р определяется следующим путем:  $Z$  для Р равен 15, при этом 15 электронов атома фосфора распределены по оболочкам  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ . Для одного  $3p$ -электрона эффективный заряд ядра равен  $Z^* = Z - s = 15 - (3 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1,0) = 5,15$  (подсчет ведется начиная с последней оболочки).

Подставляя полученные значения  $Z^*$  и  $n^*$  в выражение для радиальной части слэйтеровской орбитали, получают ее численное значение, с помощью которого можно построить график радиального распределения электронной плотности (см. рис. 11—13).

2. Значительно более точные результаты получаются при вычислении полуэмпирических коэффициентов и показателей экспонент в водородоподобных волновых функциях [19].

Метод самосогласованного поля [36] позволяет получить наиболее точные данные при расчете структур атомов.

а. Метод Хартри (без обмена).

Вместо уравнения Шредингера для атома водорода (см. 1.3)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi$$

записывается уравнение Хартри для каждого электрона (поскольку рассматривается одноэлектронное приближение), в котором к потенциалу  $V = \frac{Ze^2}{r}$ , описывающему кулоновское взаимодействие электрона с ядром, добавляется потенциал  $V_x$ , описывающий взаимодействие электрона со всеми остальными электронами:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + [V + V_x] \psi = E\psi.$$

Для того чтобы записать самосогласованное поле  $[V + V_x]$  в явном виде, необходимо знать волновые функции  $\psi_j$  всех электронов, которые, в свою очередь, подлежат определению. Поэтому первоначально волновые функции  $\psi_j$  задаются в виде, например, водородоподобных функций (нулевое приближение). С их помощью вычисляется  $V_x$ . Подставляя полученное значение  $V_x$  в уравнение Хартри, находят волновые функции первого приближения для каждого электрона. Эти функции используются для получения нового значения  $V_x$ , с помощью которого определяются волновые функции второго приближения и так до тех пор, пока последующее приближение не совпадет с предыдущим.

б. Метод Хартри — Фока (с обменом).

Поскольку нахождение электрона в данной точке не зависит от вероятности нахождения в этой точке других электронов (это связано с принципом Паули — см. 1.7), необходимо учесть дополнительно возможность обмена электронов местами. Для этого В. А. Фоком введен дополнительный так называемый обменный член в оператор кулоновского взаимодействия электронов. Уравнение Хартри — Фока схематично можно записать в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + [V + V_x + V_\Phi] \psi = E\psi. \quad (21)$$

Для упрощения чрезвычайно трудоемких расчетов, при которых около 80% времени работы вычислительных машин уходит на учет обменного взаимодействия, применяется метод Хартри — Фока — Слэйтера, учитывающий обменное взаимодействие в упрощенном виде.

*Релятивистские методы.* В методах Хартри — Фока не учитывались релятивистские члены (соответствующие явлениям, которые в нерелятивистской квантовой механике приписываются спину и спин-орбитальному взаимодействию — см. 1.6 и 2.2). В тяжелых атомах эти члены играют большую роль, чем обменное взаимодействие, поэтому для них важнее бывает учесть релятивистские, чем обменные, члены. Поэтому расчеты структур атомов могут производиться в том же одноэлектронном приближении и в рамках того же самосогласованного поля, что в методе Хартри, но с помощью решения релятивистского уравнения Дирака (представляющего уравнение Шредингера, удовлетворяющее требованиям теории относительности). В результате решения этого уравнения (со слэйтеровским упрощенным учетом обменных членов Фока) были получены самосогласованные дирак-слэйтеровские волновые функции для всех атомов [46].

*Имеющиеся данные по атомным волновым функциям.* Поскольку вычисления методом Хартри и в особенности Хартри — Фока чрезвычайно громоздки, получение с их помощью данных по структурам атомов в большой мере зависело от состояния вычислительной техники. С ростом объема запоминающих устройств вычислительных машин расчеты, занимавшие в 30-е годы в работах Хартри и других исследователей весьма длительные сроки, в настоящее время производятся значительно быстрее. Например, для расчета методом Хартри — Фока — Слэйтера любой электронной конфигурации требуется всего одна минута машинного времени [46].

Данные, полученные различными методами, представление о которых рассмотрено выше, можно систематизировать следующим образом.

I. Водородоподобные волновые функции:

а) с эмпирическим подбором коэффициентов по Слэйтеру — легко получить по правилам Слэйтера (см. выше);

б) с полуэмпирическими коэффициентами — получены для  $1s^2 2s^k 2p^n$ -конфигураций [41].

II. Метод самосогласованного поля (нерелятивистский).

А) без обмена — [54] для всех атомов, всех положительных ионов, некоторых отрицательных ионов.

Б) с обменом (Хартри — Фок):

а) в виде численных решений [19], для атомов и одно- и двухвалентных положительных ионов от  $Z = 2$  (He) до  $Z = 18$  (Ar);

б) в виде аналитических функций — для атомов от He до атомов с  $4d$ -оболочкой (таблицы коэффициентов при экспонентах: для атомов с  $Z = 2-36$  [51], атомов с  $3p$ -оболочками [56], атомов с  $3d$ -,  $4s$ -,  $4p$ -,  $4d$ -оболочками [49]).

В) с упрощенным (по Слэйтеру) обменом — для всех атомов от  $Z = 2$  до  $Z = 103$  — таблицы численных значений волновых функций Ф. Германа и Ш. Скиллмана [44].

III. Релятивистские методы. Для всех атомов и важнейших ионов произведен расчет Д. Либерманом, Дж. Т. Уэйбером и Д. Т. Крамером [46] с упрощенным учетом (по Слэйтеру) обменного взаимодействия. Этот расчет представляет пока наиболее точное решение. Там же сопоставляется точность всех методов самосогласованного поля.

Все упомянутые выше методы расчета атомной структуры дают не только качественно одинаковые результаты, но и численно весьма близкие значения (кроме метода Ia с эмпирическим подбором коэффициентов). Точность расчета атомных волновых функций определяется путем сопоставления вычисленных значений энергий, соответствующих этим функциям, с экспериментальными значениями энергий, полученными из измерений рентгеновских и оптических спектров атомов и ионов.

**Орбитальные радиусы и волновые функции атомов.** В таблицах численных значений атомных волновых функций [19, 44] для различных значений радиуса  $r$  приводятся величины радиальной функции  $R_{nl}(r) \cdot r$  (в электронах/ат. ед.).

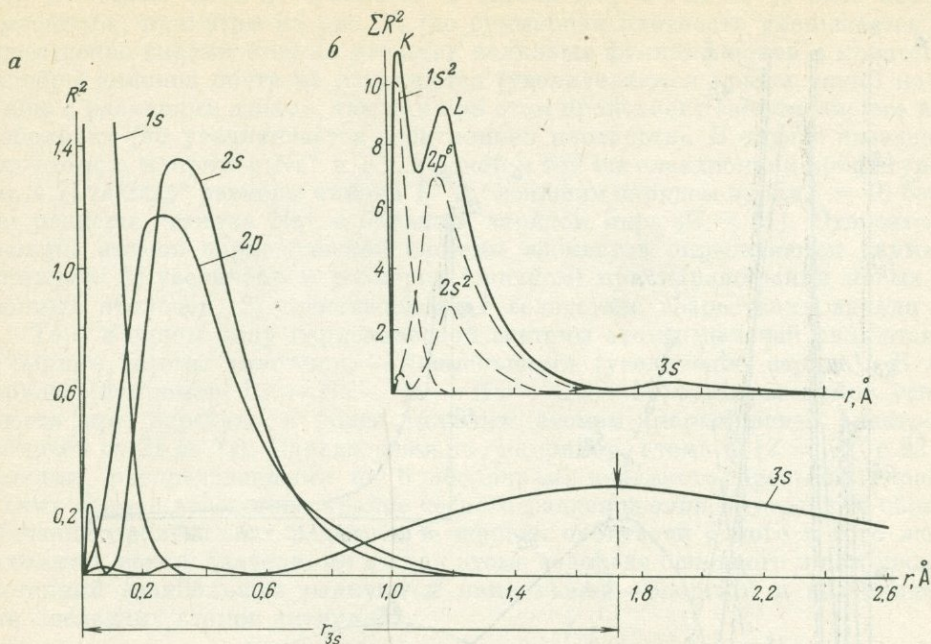


Рис. 15. Радиальное распределение электронной плотности для орбиталей (а) и суммарная электронная плотность (б) атома Na

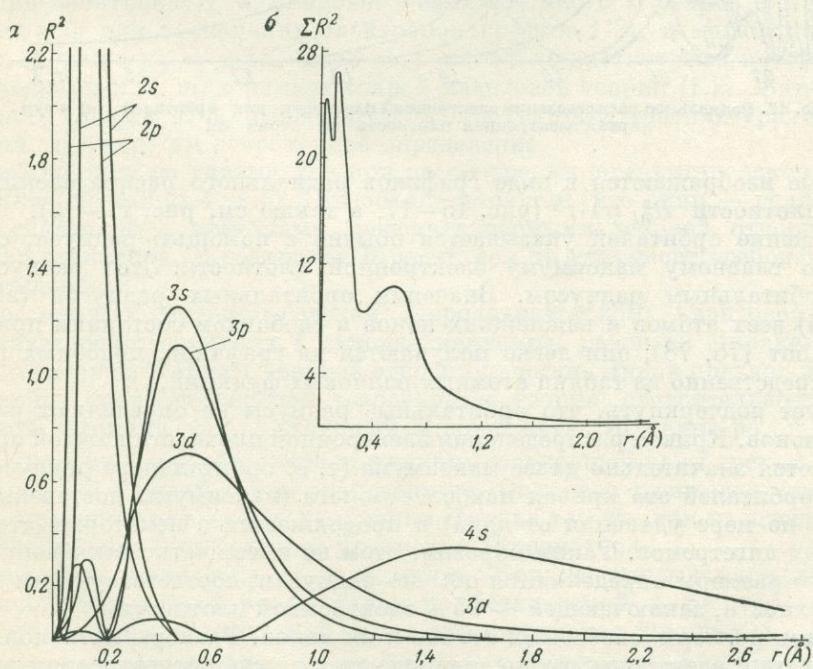


Рис. 16. Радиальное распределение электронной плотности для орбиталей (а) и суммарная электронная плотность (б) атома Ti

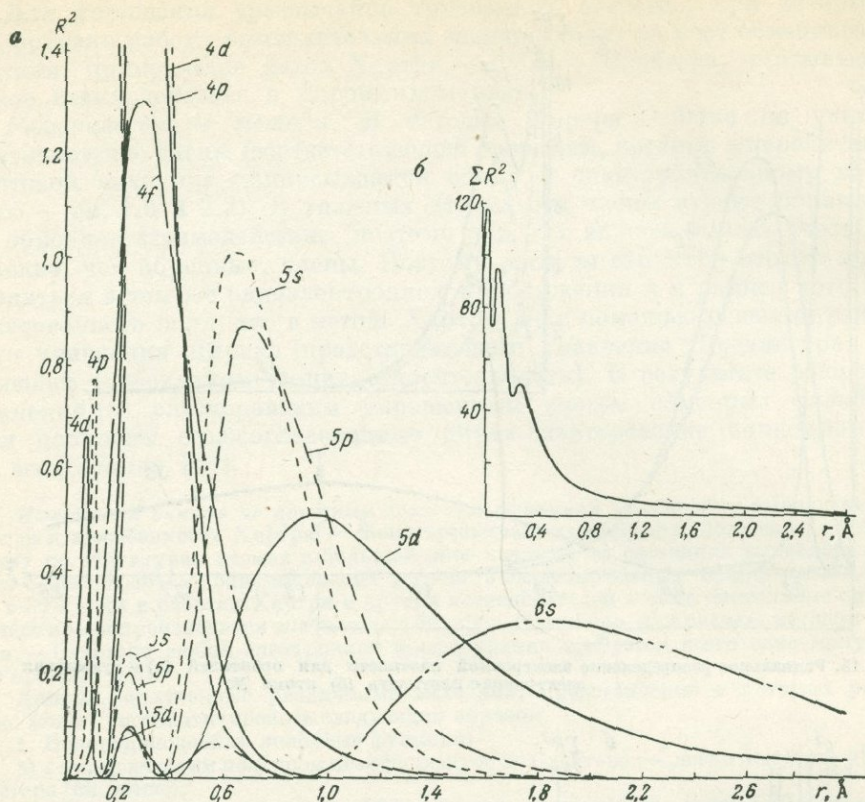


Рис. 17. Радиальное распределение электронной плотности для орбиталей (а) и суммарная электронная плотность (б) атома Gd

Эти данные изображаются в виде графиков радиального распределения электронной плотности  $R_{nl}^2(r) \cdot r^2$  (рис. 15—17, а также см. рис. 11—13).

Положение орбиталей указывается обычно с помощью радиуса, соответствующего главному максимуму электронной плотности. Этот радиус называется орбитальным радиусом. Значения орбитальных радиусов (внешних орбиталей) всех атомов и важнейших ионов в свободном состоянии приведены в ряде работ [75, 78]; они легко получаются из графиков, подобных рис. 15, или непосредственно из таблиц атомных волновых функций.

Следует подчеркнуть, что орбитальные радиусы не определяют размеров атомов и ионов. Кривая распределения электронной плотности каждой орбитали продолжается значительно далее максимума (т. е. орбитального радиуса). Для внешних орбиталей эта кривая наиболее пологая (максимумы постепенно сглаживаются по мере удаления от ядра) и продолжается в некоторых атомах до нескольких ангстремов. Таким образом, атом не имеет четко выраженной границы и его размеры определяются обычно радиусом, соответствующим граничной поверхности, заключающей  $\sim 95\%$  электронной плотности.

Сравним размеры свободных атомов и их ионов. Размеры катионов, отдавших валентные электроны, резко уменьшаются за счет исчезновения внешних орбиталей (при полной ионизации). Однако кривые остальных орбиталей (заполненных) изменяются чрезвычайно мало. Для иона  $\text{Na}^+$  изменения в кривых  $2s$

и  $2p$  настолько малы по сравнению с атомом Na, что не могут быть показаны в масштабе, принятом на рис. 15 (но суммарная плотность уменьшается и это существенно сказывается на расчетах волновых функций ионов в кристаллах). Размеры анионов почти не изменяются (увеличиваются крайне мало) по сравнению с размерами атомов, так как при этом происходит заполнение все той же  $p$ -оболочки (но увеличивается электронная плотность). В случае изоэлектронных атомов, например  $\text{Na}^+$  и  $\text{F}^-$ , с одной и той же электронной конфигурацией (см. 1.7)  $1s^2 2s^2 2p^6$  размеры аниона  $\text{F}^-$  с меньшим зарядом ядра ( $Z = 9$ ) больше, чем размеры катиона  $\text{Na}^+$  с большим зарядом ядра ( $Z = 11$ ). Относительные размеры атомов периодической системы элементов определяются двумя тенденциями: 1) увеличением размеров (скачком) при наращивании новых электронных оболочек, 2) уменьшением их вследствие возрастания заряда ядра.

Так, в одном ряду периодической системы атомы щелочей являются наибольшими, атомы галогенов — наименьшими (увеличение заряда). В одном периоде (например,  $\text{Li} - \text{Na} - \text{K} - \text{Rb} - \text{Cs} - \text{Fr}$ ) размеры атомов увеличиваются при переходе к более тяжелым атомам (наращивание электронных оболочек от  $2s$  до  $7s$ ). Однако размеры, например, атома U ( $Z = 92$ ) с 92 электронами, распределенными по 6 оболочкам, ненамного превышают размеры легких атомов вследствие крайне тесного расположения внутренних оболочек. Значения орбитальных радиусов и энергий орбиталей одного и того же типа находятся между значениями их для атома водорода основного и возбужденных состояний (наибольшие радиусы и наименьшие — энергии) и значениями их для последних атомов актинидов.

## 1.6. СПИН ЭЛЕКТРОНА

Спин электрона, т. е. спиновое квантовое число  $s$ , равное  $1/2$  для одного электрона (а для нескольких электронов кратное  $1/2$ ), и магнитное спиновое квантовое число  $m_s = \pm 1/2$  были первоначально рассмотрены вместе с квантовыми числами  $n, l, m_l$  в рамках старой квантовой теории (1.2). Затем (см. 1.3) квантовые числа  $n, l, m_l$  были получены в результате решения уравнения Шредингера, дающего им современное определение.

Однако спин не учитывался при рассмотрении шредингеровской квантовой механики (см. 1.3, 1.4, 1.5). Это объясняется тем, что спин — релятивистское (т. е. связанное с эффектами, рассматриваемыми теорией относительности) свойство электрона, а уравнение Шредингера не учитывает требований теории относительности.

Но помимо шредингеровской (нерелятивистской) квантовой механики существует релятивистская квантовая механика, развитая Дираком и сочетающая квантовую теорию с теорией относительности. Дирак предложил волновое уравнение, удовлетворяющее требованиям теории относительности. Вместо волновой функции  $\psi_{nlm_l}$ , входящей в уравнение Шредингера, в уравнение Дирака входит более абстрактная функция, зависящая не от трех, а от четырех переменных в каждой точке пространства. Спиновое квантовое число  $s$  получается в результате решения уравнения Дирака так же, как квантовые числа  $n, l, m_l$  получились при решении уравнения Шредингера.

Состояния электрона в формализме Дирака описываются абстрактной величиной, называемой кет-вектором и обозначаемой в виде  $|\rangle$ . Кет-вектор  $|nlm_l\rangle$  имеет тот же физический смысл, что и волновая функция  $\psi_{nlm_l}$ , но связан с иным математическим аппаратом. Волновая функция  $\psi$  является комплексной величиной и имеет сопряженную с ней функцию  $\psi^*$ ; в квантовой механике

часто используется интеграл типа  $\int \psi H \psi^*$ , где  $H$  — оператор. Подобным же образом кет-вектору соответствует бра-вектор  $\langle |$ , а записанному выше интегралу — выражение  $\langle | H | \rangle$ . Отсюда понятно происхождение названий бра-вектор и кет-вектор (англ. bracket — скобка). В теории Дирака спин остается абстрактной величиной, вытекающей из математического формализма этой теории, что и является единственным строгим определением спина, не находящего наглядного точного физического выражения и аналога в классической механике. Представление о вращающемся «вокруг своей оси» электроны (1.2), совершающем одновременно орбитальные движения (как Земля вращается вокруг оси при движении по орбите вокруг Солнца), является грубым приближением к реальной физической картине (при «точечных» размерах электрона представление о вращении «вокруг своей оси» не имеет смысла). Но поскольку это является единственной физической моделью, а ассоциирующие с ней сведения (возможность принимать значения  $+1/2$  и  $-1/2$  при ориентировке параллельно и антипараллельно относительно направления магнитного или электрического поля) не противоречат экспериментальным наблюдениям, эта модель используется при рассмотрении многих конкретных явлений.

Важно проследить, каким образом спин может учитываться в нерелятивистской квантовой механике (в изложении Шредингера), поскольку именно она является основным методом рассмотрения твердых тел.

Волновая функция  $\psi_{nlm_l}$  является координатной функцией, т. е. функцией  $\psi_{nlm_l}(x, y, z)$  или  $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$ , и полностью определяет положение электрона при движении его в области вокруг ядра. Для учета спина ее дополняют спиновой функцией  $\chi_{m_s}$ , т. е. функцией «спиновой координаты», не связанной с перемещением и расположением электрона, а ассоциирующей с «собственным» («внутренним») моментом электрона. Квадрат этой спиновой функции дает вероятность распределения значений  $+1/2$  и  $-1/2$  относительно некоторого направления (в отсутствие выделенного направления состояния с  $m_s = +1/2$  и  $-1/2$ , равноценны и система будет дважды вырожденной по спину).

Волновая функция с учетом спина пишется в виде

$$\psi_{nlm_l m_s} = \psi_{nlm_l} \cdot \chi_{m_s},$$

или в развернутом виде

$$\psi_{nlm_l m_s} = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \cdot \chi_{m_s}(\sigma),$$

где  $\sigma$  — спиновая координата.

Существуют (см. стр. 34) обозначения состояний электрона: а) с помощью  $m_l$ , представленных, например для  $l = 1$ , орбиталями  $p_1, p_0, p_{-1}$  (т. е. проекциями  $l$  на ось  $z$ ), и б) с помощью компонент орбитального момента для осей прямоугольных координат  $p_x, p_y, p_z$  (полученных как линейные комбинации  $p_1, p_0, p_{-1}$ ).

Подобным же образом наряду с указанием значений  $m_s$  (равных  $+1/2$  и  $-1/2$  для одного электрона и представляющих проекции  $s$  спина на ось  $z$ ) можно приводить компоненты спина для осей координат  $s_x, s_y, s_z$  (связанные с первыми с помощью линейных комбинаций  $s_+ = s_x + is_y$  и  $s_- = s_x - is_y$ ).

Решение уравнения Шредингера производится без учета спина, но затем спин учитывается в виде спин-орбитального взаимодействия, рассматриваемого как возмущение. Для этого к оператору гамильтониана (см. стр. 24), равному

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - V(r),$$

добавляется член, описывающий спин-орбитальное взаимодействие, равный

$$H_{c.o.} = \xi \cdot l \cdot s,$$

где  $\xi$  — константа спин-орбитального взаимодействия. Тогда оператор гамильтониана записывается в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V(r) + \xi l s.$$

Таким образом, суммируя изложенное здесь о спине электрона, приходим к выводу о необходимости комбинировать: а) представления о спине, как о вращающемся электроном (но отдавая отчет в условности этой модели — это скорее метафора, чем реальный образ), б) понятие о релятивистской природе спина и его связи с формализмом Дирака, в) представление об учете спина в теории Шредингера с помощью дополнения координатной функции спиновой функцией и введения в оператор гамильтониана спин-орбитального взаимодействия.

Представление о спине электрона (как и о других основных понятиях квантовой механики) в дальнейшем будет углубляться, а отдельные его аспекты конкретизироваться при рассмотрении спектров поглощения магнитных свойств, электронного парамагнитного (спинового) резонанса и др.

### 1.7. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

*Принципы построения.* Представления о строении электронных оболочек периодической системы основываются на тех же допущениях, которые принимались при расчете структур многоэлектронных атомов (см. 1.5). Согласно этим приближениям можно «различить» каждый электрон в многоэлектронном атоме, описать его с помощью собственной волновой функции, называемой АО и получаемой в результате решения уравнения Шредингера методом Хартри — Фока или каким-либо другим методом.

Атомы состоят из ядер и электронов. Ядра в каждом атоме разные (состоящие из различного числа одинаковых протонов и нейтронов), электроны — одинаковые, характеризующиеся одними и теми же значениями массы, заряда и спина. Вместе с тем каждый из электронов находится в особом индивидуальном состоянии.

Чтобы описать поведение электрона в атоме, необходимо указать для него значения четырех квантовых чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ . С их помощью однозначно определяется состояние электрона. Согласно принципу Паули (принципу исключения) в атомной системе не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор из этих квантовых чисел.

Зная возможные значения, которые могут принимать  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ , и учитывая принцип Паули, легко определить число электронов в оболочках и подоболочках атомов (сравните с табл. 3: здесь дополнительно учтены лишь по два спиновых состояния). При этом оболочки определяются главным квантовым числом  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$  ( $K, L, M, N, O, P \dots$ ), подоболочки — орбитальным квантовым числом  $l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$  ( $s, p, d, f, g \dots$ ), а число электронов в них определяется значениями магнитного орбитального  $m_l$  и магнитного спинового  $m_s$  квантовых чисел. Распределение электронов по оболочкам и подоболочкам атома называется электронной конфигурацией. Запись электронной

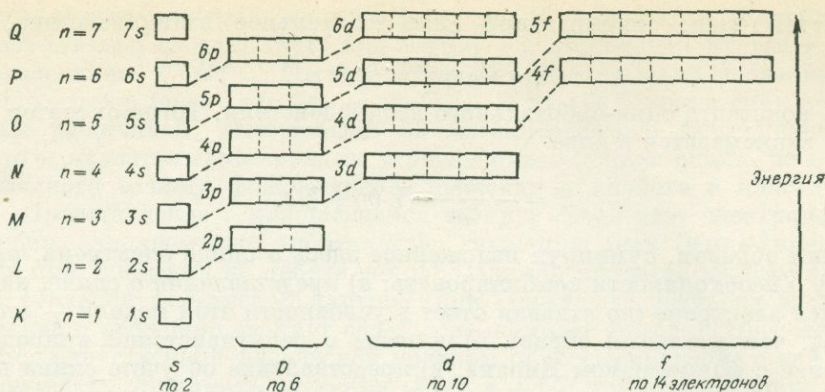


Рис. 18. Схема относительного расположения орбиталей атомов

конфигурации атомов производится путем указания атомных орбиталей (1s, 2s, 2p, 3d и т. д.) и числа электронов в них — в виде индекса:  $1s^2$  — два 1s-электрона,  $3d^5$  — пять 3d-электронов и т. д. Так, например, электронная конфигурация атома Na записывается в виде  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .

Графически электронные конфигурации изображаются с помощью «квантовых ячеек»:

s-орбитали — одной клеткой  $\boxed{\uparrow\downarrow}$ , что соответствует однократному орбитальному выражению (т. е. невырожденному состоянию); с двумя возможными спиновыми состояниями:  $\uparrow m_s = +1/2$  и  $\downarrow m_s = -1/2$  (на одной s-орбитали может находиться не более двух электронов);

p-орбитали — тремя клетками  $\boxed{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow}$ , соответствующими  $m_l = 1, 0, -1$ , (или  $p_x, p_y, p_z$ ); максимально возможное число электронов = 6;

d-орбитали — пятью клетками  $\boxed{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow}$  ( $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ , или  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ); 10 электронов;

f-орбитали — семью клетками  $\boxed{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow}$  ( $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$  или  $f_{xyz}$  и т. д.); 14 электронов.

Для того чтобы определить порядок заполнения атомных орбиталей, необходимо знать их энергии для каждого конкретного атома. На порядок энергий указывают отчасти значения квантовых чисел  $n$  и (в меньшей степени)  $l$ . Расчеты и экспериментальные данные дают следующую последовательность заполнения орбиталей: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d.

Расчеты энергий орбиталей производятся:

а) для атома водорода с помощью простейшей формулы  $E = -\frac{e^2}{2r_a n^2}$  (см. 1.2),

б) для многоэлектронных атомов — в результате расчета их структуры (методом Хартри — Фока и др. — см. 1.5); при расчете получаются не только радиальные распределения электронной плотности (1.5), но и энергии орбиталей для каждого атома.



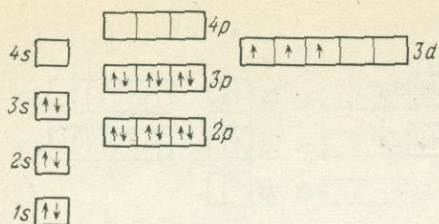


Рис. 22. Электронная конфигурация иона  $\text{Cr}^{3+}$

правило Хунда, согласно которому электроны располагаются в пределах орбитали с образованием наибольшего возможного числа параллельных (неспаренных) спинов; только после заполнения всех клеток, соответствующих данной орбитали, одиночными неспаренными электронами продолжается их заполнение с образованием в каждой клетке двух (спаренных) электронов с антипараллельными спинами. Изменение энергии орбиталей для атомов в зависимости от их атомного номера показано на рис. 18.

*Построение периодической системы элементов.* Рассмотренные выше положения позволяют найти электронную конфигурацию любого атома. Для этого достаточно указать его атомный номер  $Z$ , равный числу электронов, и заполнить последовательно все квантовые ячейки, начиная с самых нижних и следуя принципу Паули и правилу Хунда.

Порядок заполнения (рис. 19—22) — с учетом установленного экспериментально и вычисленного соотношения энергий орбиталей — соответствует расположению атомов в периодической системе элементов. До конфигурации  $3p^6$  заполнение ячеек следует простому возрастанию квантовых чисел  $n$  и  $l$ , но далее орбитали  $4s, 5s, 6s, 7s$  заполняются раньше соответственно  $3d, 4d, 5d, 6d$ , а начиная с  $5d$ -конфигураций уровни  $d$ - и  $f$ -орбиталей настолько сближаются, что появляются отклонения от простой последовательности. Электронные конфигурации всех атомов периодической системы приведены в табл. 6.

## 1.8. ТЕРМЫ И СОСТОЯНИЯ АТОМОВ

*Описание состояний атомов. Векторная модель взаимодействий в атоме.* Все рассмотренные в предыдущих разделах положения непосредственно относятся к описанию поведения электронов в атоме, но не атома в целом.

Электронные конфигурации, приведенные в табл. 6, описывают строение атома в одноэлектронном приближении, допускающем взаимную независимость электронов.

Чтобы перейти к описанию квантового состояния всего атома, необходимо учесть взаимодействие между электронами (в дополнение к их взаимодействию с ядром). Наглядный способ приближенного изображения взаимодействия электронов с внешним полем или между электронами атома дает векторная модель атома (рис. 23, 24).

Для большинства атомов взаимодействие между электронами описывается с помощью квантовых чисел  $L$  и  $S$ , определяющих полный орбитальный и полный спиновый моменты атома, а также квантового числа  $I$ , определяющего полный результирующий момент атома. Это случай  $LS$ -взаимодействия, или раселл-саундеровского взаимодействия. При этом сначала определяются полный

Экспериментальные данные по энергиям орбиталей получаются:

а) из рентгеновских спектров — для внутренних оболочек, переходы между которыми соответствуют рентгеновской области спектра;

б) из оптических спектров — для внешних, валентных электронов и их возбужденных состояний.

При «размещении» электронов на орбиталях следует учитывать также пра-

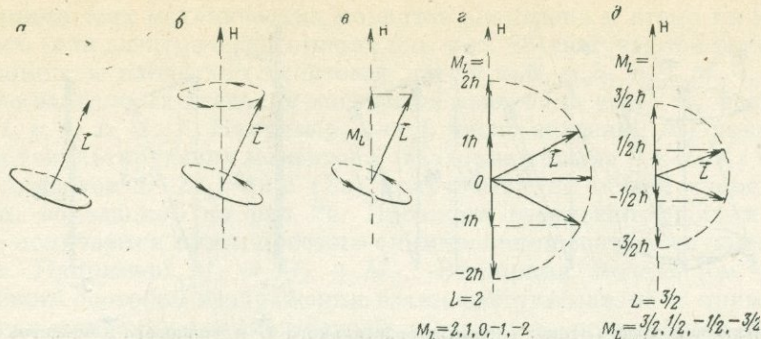


Рис. 23. Векторная модель атома: орбитальный момент атома и его квантование

*a* — представление орбитального момента атома с помощью вектора  $\vec{L}$  (подобным же образом изображаются  $\vec{I}$ ,  $\vec{J}$ ,  $\vec{S}$ ).

*b* — прецессия орбитального момента  $\vec{L}$  вокруг направления магнитного поля  $H$ ;

*c* — проекция орбитального момента  $\vec{L}$  на направление магнитного поля  $H$ ;

*d, e* — возможные (квантованные) проекции  $M_L$  орбитального момента  $L$  на направление магнитного поля  $H$  для  $L = 2$  и  $L = 3/2$  (подобным же образом изображаются проекции  $I, J, S, I$ )

орбитальный  $L$  и полный спиновый  $S$  моменты \* атома (как векторные суммы соответственно орбитальных и спиновых моментов электронов), а затем — результирующий момент всего атома  $I$ .

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \dots = \sum \vec{L}_i;$$

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \dots = \sum \vec{S}_i;$$

$$\vec{I} = \vec{L} + \vec{S}$$

здесь везде указаны векторные суммы).

Только для очень тяжелых атомов приходится обращаться к другой схеме взаимодействия: *jj*-взаимодействию. При этом сначала определяются (путем векторного сложения) результирующие моменты электронов, а затем — результирующий момент всего атома  $I$ .

Для указания значений орбитального квантового числа атома  $L$  используются те же буквы, что и для орбитального квантового числа электрона  $l$ , но не строчные, а прописные:

$$l = s \text{ p } \mathbf{d} \text{ f } g \text{ h } i \dots \text{ (для электрона),}$$

$$0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \dots$$

$$L = S \ P \ D \ F \ G \ H \ I \text{ (для атома).}$$

В отличие от спинового квантового числа электрона, равного всегда  $s = 1/2$ , спиновое квантовое число атома может принимать целые и полуцелые значения  $S = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$ . Магнитные квантовые числа  $M_L, M_S$  и  $M_I$  определяют проекции соответствующих квантовых чисел  $L, S$  и  $I$  на направле-

\* Здесь и далее жирным шрифтом обозначаются моменты, определяемые соответствующими квантовыми числами. Например,  $L$  — орбитальное квантовое число атома,  $\vec{L}$  — орбитальный момент атома  $\vec{L} = \sqrt{L(L+1)} \hbar$ .

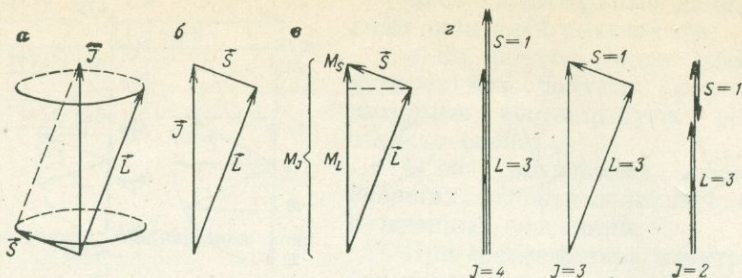


Рис. 24. Векторная модель атома: сложение орбитального  $\vec{L}$  и спинового  $\vec{S}$  моментов атома  
 а — прецессия  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  вокруг общего направления  $\vec{J}$ ; б — векторное сложение  $\vec{L} + \vec{S} + \vec{I}$  (или  $\vec{l}_1 + \vec{l}_2 = \vec{L}$ , или  $\vec{s}_1 + \vec{s}_2 = \vec{s}$ , или  $\vec{l} + \vec{s} = \vec{j}$ , или  $j_1 + j_2 = \vec{I}$ ), в — сложение проекций моментов  $M_L + M_S = M_J$  (или  $m_l^1 + m_s^1 = M_L$ , или  $m_l^2 + m_s^2 = M_S$ , или  $m_l + m_s = m_j$ , или  $m_l^1 + m_s^1 = M_J$ ); г — пример векторного сложения  $\vec{I} = \vec{L} + \vec{S}$  для  $L = 3$  и  $S = 1$ ;  $I$  принимает значения от  $(L + S)$  до  $(L - S)$ ; термины  ${}^2F, {}^4F, {}^3F, {}^3F_2$

ние магнитного (или электрического) поля. Если электрон описывается с помощью квантовых чисел  $n, l, m_l, m_s$ , то для атома указываются  $LSIM_J$ .

Приведем перечень квантовых чисел, определяющих состояние электрона и атома и соотношение между ними.

#### Квантовые числа электрона:

- $n$  — главное —  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$ ;
- $l$  — орбитальное —  $l = s, p, d, f \dots (0, 1, 2, 3 \dots)$ ;
- $m_l$  — магнитное орбитальное —  $m_l = l, l-1, \dots -l$ ;
- $s$  — спиновое —  $s = 1/2$ ;
- $m_s$  — магнитное спиновое —  $m_s = \pm 1/2$ ;
- $j$  — результирующее —  $j = l \pm s$ ;
- $m_j$  — магнитное результирующее —  $m_j = j, j-1, \dots -j$ .

#### Квантовые числа атома:

- $L$  — орбитальное —  $(L = l_1 + l_2 + \dots = \sum l)$ ,  $L = S, P, D, F \dots$ ;
- $M_L$  — магнитное орбитальное —  $M_L = L, L-1, \dots -L$ ;
- $S$  — спиновое —  $(S = s_1 + s_2 + \dots = \sum s)$ ;  $S = 0, 1/2, 1, 3/2 \dots$ ;
- $M_S$  — магнитное спиновое —  $M_S = S, S-1, \dots -S$ ;
- $I$  — результирующее —  $I (L + S)$  до  $(L - S)$ ;
- $M_I$  — магнитное результирующее —  $M_I = I, I-1, \dots -I$ .

Физический смысл орбитальных, спиновых и результирующих квантовых чисел  $l, s, j$  электронов и  $L, S, I$  атома связывается с тем, что они определяют соответствующие механические моменты количества движения по общей схеме:

$$\text{механические моменты} = x^* \hbar = \sqrt{x(x+1)} \cdot \hbar$$

если $x = l$ , то	$l^* \hbar$ — орбитальный	} моменты электрона
$s$	$s^* \hbar$ — спиновый	
$j$	$j^* \hbar$ — результирующий	
$L$	$L^* \hbar$ — орбитальный	} моменты атома
$S$	$S^* \hbar$ — спиновый	
$I$	$I \hbar$ — результирующий	

Величина  $\hbar = h/2\pi$  имеет размерность момента количества движения, поэтому механические моменты получаются путем умножения  $\hbar$  на соответствующее квантовое число.

Проекции всех механических моментов электрона и атома на направление магнитного (или электрического) поля (см. рис. 23) получаются также по общей схеме с помощью магнитных квантовых чисел:  $m_l\hbar$ ,  $m_s\hbar$ ,  $m_j\hbar$ ,  $M_L\hbar$ ,  $M_S\hbar$ ,  $M_J\hbar$ .

Число возможных значений магнитных квантовых чисел  $m_x$  равно  $(2x + 1)$ , где  $x = l, s, j, L, S, I$ . Например, для  $L$  число значений  $M_L$  равно  $(2L + 1)$ . Значения результирующих моментов  $I$  (векторная сумма  $L$  и  $S$ ) и  $j$  ( $l$  и  $s$ ) и суммарных моментов  $L$  ( $\sum l_n$ ) и  $S$  ( $\sum s_n$ ) получаются по общей схеме векторного сложения, показанной на рис. 24. Проекции результирующих и суммарных моментов получаются путем простого суммирования соответствующих проекций моментов. Например:  $M_I = M_L + M_S$ . Векторная модель (см. рис. 24) является общим способом изображения взаимодействий атома и применяется при дальнейшем описании взаимодействий электронов, приводящих к  $LS$ -термам, спин-орбитального взаимодействия, приводящего к мультиплетам, характеризующимся значениями  $I$ , взаимодействий с внешним магнитным полем, приводящих к уровням, характеризующимся значениями  $M_I$ . Эта же модель используется при рассмотрении магнитных свойств атомов.

**Обозначение состояний атома с помощью термов.** Состояния атома, возникающие с учетом кулоновского взаимодействия между электронами и характеризующиеся определенными значениями  $L$  и  $S$ , называются термами. Сокращенное обозначение термина записывается в виде

$$^{2S+1}L,$$

где  $L = S, P, D, F, G, H, I$ ;  $S$ -спиновое квантовое число (спин) атома, а  $(2S + 1)$  — спиновая мультиплетность. Например, терм  $^4F$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  расшифровывается как состояние с  $L = F = 3$ ;  $2S + 1 = 4$ , следовательно,  $S = 3/2$ . Для обозначения мультиплетного уровня к символу термина добавляется в виде нижнего индекса значение  $I$

$$^{2S+1}L_I.$$

$I$  принимает значения от  $(L + S)$  до  $(L - S)$ . Для термина  $^3F$  ( $L + S = 4$ ,  $(L - S) = 2$ ). Следовательно, для термина  $^3F$  возможны три мультиплетных уровня с  $I = 4, 3, 2$ , т. е.  $^3F_4, ^3F_3, ^3F_2$  (мультиплетность  $2S + 1$  в верхнем индексе термина соответствует числу таких мультиплетных уровней). Терм  $^6\text{H}_{1/2}\text{Sm}^{3+}$  соответствует  $L = 5$ ;  $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$  (другие мультиплетные уровни термина  $^6\text{H}_{13/2}, ^6\text{H}_{11/2}, ^6\text{H}_{9/2}, ^6\text{H}_{7/2}, ^6\text{H}_{5/2}$ , т. е. всего 6 мультиплетов, получающихся от  $(L + S)$  до  $(L - S)$ ).

**Вывод термов из электронных конфигураций.** Для основных состояний атомов. Если определить расположение электронов в «квантовых ячейках» для основного состояния с помощью правила Хунда (см. 1.7), то легко определить терм этого состояния.

Рассмотрим наиболее простой случай вывода основного термина на конкретных примерах. Возьмем, например, электронную конфигурацию  $3d^3$  иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Для  $d$ -электронов  $l = d = 2$ ;  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ , т. е. всего  $(2l + 1) = 5$  значений. Размещаем три электрона в пяти квантовых ячейках:

$$m_l=2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \\ \boxed{\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow}; M_L = \sum m_l = 2 + 1 + 0 = 3.$$

Поскольку  $M_L \geq L$ , то здесь  $L = 3 = F$ . Из  $M_S = \sum m_s = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$  (три электрона с  $m_s = 1/2$ ) получаем  $S = 3/2$  и мультиплетность  $2S + 1 = 4$ .

Таким образом, терм основного состояния для электронной конфигурации  $3d^3 4F$ .

Значения  $I$  находятся в пределах от  $(L + S) = 3 + 3/2 = 9/2$  до  $(L - S) = 3 - 3/2 = 3/2$ , т. е.  $I = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2$ .

Отсюда мультиплетные уровни для  $3d^3 : 4F_{9/2}, 4F_{7/2}, 4F_{5/2}, 4F_{3/2}$ . Рассмотрим электронную конфигурацию  $np^2$ :

$$m_l = 1, 0, -1 \quad \left[ \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array} \right] \quad M_L = \sum m_l = 1 + 0 = 1; \quad L = 1 = P;$$

$$M_S = \sum m_s = 1; \quad S = 1; \quad 2S + 1 = 3.$$

$$\text{Терм } 2S+1L = 3P.$$

$$I = (L + S) = 2; \quad I = (L - S) = 0; \quad I = 2, 1, 0.$$

Мультиплетные уровни:  $3P_2, 3P_1, 3P_0$ . Остановимся на трех важных частных случаях.

1. Для всех полностью заполненных оболочек  $ns^2, np^6, nd^{10}, nf^{14}$  основной терм равен  $1S_0$  (сумма положительных значений  $m_l$  равна сумме отрицательных значений  $m_l$ , что дает  $M_L = \sum m_l = 0$ ;  $L = 0 = S$ ; поскольку в каждой квантовой ячейке при этом находится по два электрона с противоположными  $m_s$ , то  $M_S = \sum m_s = 0$ ;  $S = 0$ ;  $2S + 1 = 1$ ;  $I = L \pm S = 0$ ). Поэтому при определении термов атомов и ионов принимают во внимание только электроны незаполненных оболочек.

2. В случае наполовину заполненных оболочек  $ns^1, np^3, nd^5$  в каждой квантовой ячейке находится по одному электрону, поэтому  $\sum m_l = M_L$  также равно нулю, а мультиплетность  $2S + 1$  определяется числом электронов, т. е. получаем соответственно термы  $2S, 4S, 6S, 8S$ .

3. Особенно просто определяется основной терм для одноэлектронных конфигураций  $ns^1, np^1, nd^1, nf^1$ . Здесь  $L = l$  и  $S = s = 1/2$ , поэтому  $2S + 1 = 2$ . Получаются соответственно термы  $2S, 2P, 2D, 2F$ .

4. Заметим, что термы для конфигураций  $p^1$  и  $p^5, d^1$  и  $d^9, f^1$  и  $f^{13}$  одинаковы ( $\sum m_l$  и  $\sum m_s$  одинаковы). Например,

$$m_l = 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad d^1: \quad \left[ \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & & & & \\ \hline \end{array} \right] \quad \sum m_l = 1; \quad \sum m_s = 1/2;$$

$$d^9: \quad \left[ \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \right] \quad \sum m_l = 1; \quad \sum m_s = 1/2.$$

*Для возбужденных состояний.* Для расчетов спектроскопического поведения атомов необходимо знание не только основного терма, но и всех термов, вытекающих из данной электронной конфигурации (а также возбужденных электронных конфигураций).

Сначала определяется полное число состояний, соответствующих электронной конфигурации.

Вспомним, что электронные конфигурации — это только  $nl$ -классификация электронов, указывающая для электронов оболочку (определяемую значением главного квантового тела  $n$ ) и подоболочку (определяемую значением орбитального квантового числа  $l$ ). Для однозначной характеристики состояния электрона необходимо указать 4 квантовых числа  $n, l, m_l, m_s$ . Каждой электронной конфигурации  $nl$  соответствует несколько состояний, отличающихся значе-

Термы и мультиплетные уровни основных состояний конфигураций  $ns^q$  и  $np^q$ 

$s^1$	$^2S$	$^2S_{1/2}$	H, Li, Na, K, Rb, Cs; Cu, Ag, Au
$s^2$	$^1S$	$^1S_0$	Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd, Hg
$p^1, p^5$	$^2P$	$^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$	B, Al, Ga, In, Tl ( $p^1$ ) F, Cl, Br, I ( $p^5$ )
$p^2, p^4$	$^3P^1D^1S$	$^3P_0$ $^3P_2$	C, Si, Ge, Sn, Pb ( $p^2$ ) O, S, Se, Te ( $p^4$ )
$p^3$	$^4S^2D^2P$	$^4P_{3/2}$	N, P, As, Sb, Bi
$p^6$	$^1S$	$^1S_0$	$O^{2-}$ , $F^-$ , Ne, $S^{2-}$ , $Cl^-$ , Ar и т. п.

ниями  $m_l$  и  $m_s$ . Например, в случае электронной конфигурации  $3d^1$ , которой обладают  $Ti^{3+}$  или  $V^{4+}$  (см. 1.7), один валентный  $d$ -электрон может находиться в 10 возможных состояниях, отличающихся только значениями  $m_l$  и  $m_s$ .

Затем для каждого состояния с  $nlm_l m_s$  определяют  $M_L = \sum m_l$  и  $M_S = \sum m_s$ , для которых получаются возможные значения  $L$  и  $S$  и записываются соответствующие им термы [23—26, 35 и др.]. Для определения основного терма и основного уровня (самых нижних, обладающих наименьшей энергией) и порядка расположения термов и уровней используют правила Хунда.

Основной терм характеризуется: а) наибольшей мультиплетностью ( $2S + 1$ ), т. е. наибольшим спином атома  $S$ ; б) а для данной мультиплетности — наибольшим значением  $L$ . Например, для рассмотренной конфигурации  $d^2$  основным термом является  $^3F$ , далее следуют  $^3P$ ,  $^1G$ ,  $^1D$ ,  $^1S$ .

Основным мультиплетным уровнем для конфигурации с менее, чем наполовину, заполненной оболочкой (т. е. менее, чем  $p^3$ ,  $d^5$ ,  $f^7$ ) является уровень с наименьшим  $I$ ; для конфигураций с более, чем наполовину, заполненной оболочкой (т. е. более, чем  $p^3$ ,  $d^5$ ,  $f^7$ ) — уровень с наибольшим  $I$ . Например, для  $d^2$  основной уровень  $^3F_2$ , далее следуют  $^3F_3$ ,  $^3F_4$ ; для  $d^8$  основной уровень  $^3F_4$ , далее —  $^3F_3$ ,  $^3F_2$ .

Значительно проще определить термы для конфигураций  $nd^1$  и  $np^1$ . Подсчитаем для них число состояний. Для  $nd^1$  имеется 10 состояний  $M_L = m_l = 2$ ;  $M_S = m_s = \pm 1/2$ ; отсюда  $L = 2 = D$ ;  $S = 1/2$ . Терм  $^2D$ . К нему относятся все  $(2L + 1)(2S + 1) = 5 \cdot 2 = 10$  состояний.  $I = L + S = 2 + 1/2 = 5/2$ ;  $I = L - S = 2 - 1/2 = 3/2$ . Отсюда мультиплеты  $^2D_{5/2}$  и  $^2D_{3/2}$ . Для  $^2D_{5/2}$   $I = 5/2$ ;  $M_I = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$ ; всего  $(2I + 1) = 6$  состояний; для  $^2D_{3/2}$   $I = 3/2$ ;  $M_I = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ ; всего  $(2I + 1) = 4$  состояния. Для  $np^1$  имеется 6 состояний.  $M_L = m_l = 1$ ;  $M_S = m_s = \pm 1/2$ ,  $L = 1$ ;  $S = 1/2$ . Терм  $^2P$ . Мультиплеты  $^2P_{3/2}$  (четыре состояния по  $M_I$ ) и  $^2P_{1/2}$  (2 состояния по  $M_I$ ).

В табл. 7, 8 приведены все термы и основной мультиплетный уровень для конфигураций  $ns^q$ ,  $np^q$  и  $d^n$ .

Термы ионов с конфигурациями  $d^n$ 

$d^1d^0$	$2D$	$Ti^{3+}, V^{4+}(d^1); Cu^{2+}(d^9)$
$d^2d^8$	${}^3F^3P$ $1G^1D^1S$	$V^{3+}(d^2); Ni^{2+}(d^8)$
$d^3d^7$	${}^4F^4P$ ${}^2H^2G^2F^2D^2D^2P$	$V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}(d^3)$ $Co^{2+}(d^7)$
$d^4d^6$	${}^5D$ ${}^3H^3G^3F^3F^3D^3P^3P$ $1^1G^1G^1F^1D^1D^1S^1S$	$Mn^{3+}(d^4)Fe^{2+}(d^6)$
$d^5$	${}^6S$ ${}^4G^4F^4D^4P$ ${}^2I^2H^2G^2G^2F^2F^2D^2D^2D^2P^2S$	$Mn^{2+}, Fe^{3+}$

Схема энергетических уровней и гамильтониан свободного атома и иона. Все взаимодействия в атоме, соответствующие переходу от электронной конфигурации к термам, мультиплетам и т. д., изображаются с помощью диаграмм энергетических уровней (рис. 25) и описываются гамильтонианом.

Рассмотрение ведется в рамках теории возмущений: последовательно получают приближенные решения в порядке перехода от учета более сильных взаимодействий к менее сильным. Каждое последующее взаимодействие рассматривается как возмущение, наложенное на предыдущее, более сильное взаимодействие. Поэтому различные взаимодействия в атоме располагают при их рассмотрении в порядке перехода от больших энергий взаимодействия к меньшим. В этом порядке расщепляются уровни, отвечающие энергетическим состояниям атома, возникающим при различных квантованных взаимодействиях; в этом же порядке записываются члены гамильтониана свободного атома.

Гамильтониан свободного атома (иона) записывается в виде

$$\mathcal{H}_{св} = \underbrace{\mathcal{H}_{очн}}_{10^8 \text{ см}^{-1}} + \underbrace{\mathcal{H}_{ee}}_{10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}} + \mathcal{H}_{LS}.$$

Порядок величин взаимодействий указан под обозначениями различных членов гамильтониана.

Наиболее существенная часть взаимодействий определяется членом

$$\mathcal{H}_{очн} = - \sum \frac{\hbar^2 v^2}{2m} - \sum \frac{Ze^2}{r_i},$$

где первый член описывает кинетическое движение электронов, второй — потенциальную энергию, определяемую кулоновским (электростатическим) взаимодействием  $i$ -электронов с ядром ( $r_i$  — расстояние между электроном и ядром);  $\mathcal{H}_{ee} = \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$  — кулоновское взаимодействие между  $i$ - и  $j$ -электронами ( $r_{ij}$  — расстояние между этими электронами);  $\mathcal{H}_{LS}$  — спин-орбитальное взаимодействие (см. 2).

В последующих главах будет рассматриваться поведение не свободных атомов, а ионов в кристаллах. Гамильтониан иона в кристалле можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{св}} + \mathcal{H}_{\text{кр}},$$

где  $\mathcal{H}_{\text{кр}}$  — взаимодействие с кристаллическим полем (см. 2).

**Энергии термов свободных атомов и ионов**, полученные из спектроскопических наблюдений, сведены в таблицах атомных энергетических уровней, составленных Ш. Моор [48]. В сводку включены данные не только по атомам, но и по ионизированным состояниям свободных атомов. Например, приводятся численные значения термов и уровней не только атома свинца PbI, но и PbII, PbIII, PbIV, PbV (эти спектроскопические обозначения соответствуют  $\text{Pb}^0$ ,  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ). Значения уровней даются не только для электронной конфигурации основного состояния, но и для возбужденных конфигураций.

Например, для  $\text{V}^{3+}$  приводятся значения всех термов и уровней, соответствующих не только конфигурации  $3d^2$ , но и всех термов и уровней, получающихся из возбужденных конфигураций  $3d4s$ ,  $3d4p$  и т. д. Поскольку в дальнейшем нам придется иметь дело не со свободными атомами, а с кристаллическим веществом, важно обратить внимание на то, что большинство ионов в обычных для кристаллов валентных состояниях, кроме многих ионов элементов переходных групп (с достраивающимися  $d$ - и  $f$ -оболочками), имеют электронные конфигурации с замкнутыми оболочками и, следовательно, характеризуются единственным (для основной конфигурации) термом  $^1S_0$  (см. табл. 7). Подробное изложение атомной спектроскопии приводится во многих работах [21, 23, 24, 26, 28, 33, 35, 43, 45, 50, 55].

**Атомная спектроскопия и спектральный анализ минералов, пород и руд; спектроскопия — космохимия — астрофизика.** Рассмотренные выше строение и спектры свободных атомов представляют лишь введение в теории и спектры твердого тела, но в двух случаях они дают окончательные решения: 1) в спектральном анализе, когда вещество сжигается в газовом пламени, электрической дуге или высоковольтной искре и диссоциирует на ионы или атомы, и 2) в спектрах Солнца, звезд, планет и межзвездного пространства, где вещество находится в состоянии плазмы или разреженного газа. Только в этих случаях приходится иметь дело со свободными атомами и ионами, и существо явлений, наблюдаемых при этом, представляется как непосредственное логическое следствие теории атомных спектров. Так можно понять смысл методов анализа, основывающихся на теории спектров свободных атомов.

Различаем прежде всего переходы между уровнями внешних электронов и внутренних электронов. В обоих случаях для получения спектра необходимо возбуждение атома.

В случае внешних электронов спектральные переходы осуществляются между основным термом и возбужденными термами основной электронной конфигурации и термами возбужденных электронных конфигураций.

Переходы с испусканием используются в эмиссионном спектральном анализе [29, 30 и др.], переходы с поглощением — в атомно-абсорбционном анализе [40]. В случае внутрен-

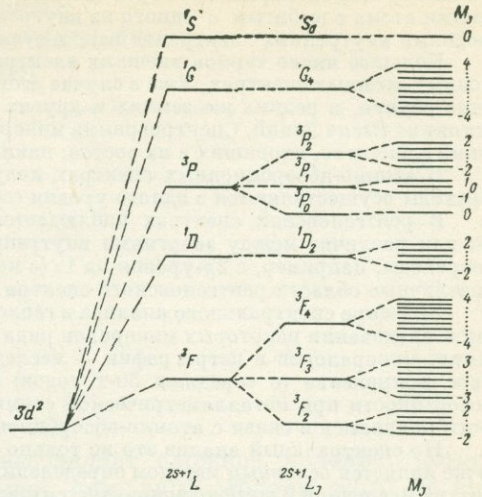


Рис. 25. Схема энергетических уровней свободного иона, возникающих из электронной конфигурации  $3d^2$  ( $\text{V}^{3+}$ ). Термы возникают в результате кулоновского взаимодействия электронов (электростатическое отталкивание), мультиплеты — в результате спин-орбитального (магнитного диполь-дипольного) взаимодействия, уровни в магнитном поле — под воздействием наложенного внешнего магнитного поля

них электронов спектральные переходы осуществляются между основным состоянием и состояниями атома с выбитым с одного из внутренних уровней электроном. Эти переходы между уровнями внутренних электронов используются в рентгеноспектральном анализе.

Большое число термов внешних электронов определяет большое число линий в эмиссионных атомных спектрах. Уже в случае атома водорода с одним электроном их число достаточно велико, в редких же землях и других многоэлектронных атомах линейчатый спектр состоит из тысяч линий. Спектрограмма минерала или породы состоит из закономерных серий линий элементов, входящих в их состав, накладывающихся друг на друга.

В атомно-абсорбционных спектрах получается уже небольшое число линий, так как переходы осуществляются с одного уровня (основного) на ближайшие возбужденные.

В рентгеновских спектрах наблюдается одна-две линии в данной области спектра, так как различие между энергиями внутренних электронов ( $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  . . .) очень велико и переходы, например, с  $2p$ -уровня на  $1s$  (с которого выбит электрон) и с  $3p$  на  $1s$  попадают в различные области рентгеновского спектра.

Значение спектрального анализа в геологии очень велико [29]. С ним связано открытие при исследовании некоторых минералов ряда химических элементов (Tl, In, Ge и др.), в геохимии, минералогии и петрографии — исследование элементов-примесей. Но наиболее массовое применение (с середины 30-х годов) он получил в поисково-разведочных работах, в особенности при металлометрической съемке. В последние годы дополнительные возможности появились в связи с атомно-абсорбционным методом анализа [40].

Но спектральный анализ это не только метод исследования состава минералов Земли, он же является основным методом определения качественного и количественного химического состава Вселенной и широко используется в астрофизике [16, 31, 34]. Первым великим открытием астрофизики явилось установление по данным спектрального анализа тождества химического состава вещества всей Вселенной [16].

С появлением спутников и геофизических ракет возникли новые возможности астрофизики — космической спектроскопии [30, 34].

Дело в том, что земная атмосфера пропускает без заметного поглощения только излучения в области  $3000-8000 \text{ \AA}$ . Получение спектров с помощью спутников и ракет, вынесших спектрометры за пределы земной атмосферы, выявило множество линий в дальней ультрафиолетовой и мягкой рентгеновской областях спектра.

Но все линии элементов периодической системы с разными степенями ионизации известны и рассчитаны. Периодической системе соответствует однозначно система спектральных линий. Эти линии не удавалось приписать ни одному из химических элементов ни в одном известном состоянии ионизации. Такими же не поддающимися интерпретации оставались около двух десятков линий (например, известная с 1870 г. линия  $5303 \text{ \AA}$ ), наблюдавшихся в спектре солнечной короны.

Применение теории атомных спектров позволило приписать эти линии высокоионизированным состояниям элементов, например водородоподобным (т. е. с единственным электроном) CVI, NVII, OVIII, NeX, гелиеподобным CV, NVI, OVII, высокоионизированным FeXVII, FeXVIII и FeXXV; линия  $5303 \text{ \AA}$ , в частности, приписана FeXIV [30]. Это позволило определить, что температура солнечной короны около миллиона градусов.

---

## 2. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

---

Поведение ионов в кристалле представляет сложное явление, которое не охватывается какой-либо одной теорией; отдельные стороны этого явления описываются различными теориями, дополняющими друг друга: теорией кристаллического поля, рассматриваемой в данном разделе, и теориями молекулярных орбиталей, валентных связей, зонной теорией, рассматриваемыми в последующих разделах.

Ионы в кристаллах приобретают специфические в каждом соединении особенности в зависимости от типа, числа и расположения окружающих ионов. Поэтому координационные полиэдры (октаэдры, тетраэдры и др.), с помощью которых строятся модели атомных структур, могут служить также спектроскопическими единицами.

В полиэдрах различаются центральный положительный ион металла и окружающие его отрицательно заряженные ионы — лиганды, расположенные в вершинах. Особенностью теории кристаллического поля по сравнению с другими теориями является то, что эти лиганды представляются в виде точечных зарядов и их роль сводится к созданию электрического поля, которое и называют кристаллическим полем.

Создаваемый им потенциал вызывает расщепление уровней центрального иона (механизм этого расщепления будет ясен из следующего раздела), представляющее собой своего рода эффект Штарка (атомной спектроскопии), поэтому его также называют штарковским расщеплением. Поскольку в кристаллах расщепляются только энергетические уровни ионов с незаполненными оболочками (обычно с  $d$ - и  $f$ -оболочками), теория кристаллического поля — это теория ионов переходных элементов с незаполненными  $d$ - и  $f$ -оболочками в кристаллах.

Главной характеристикой кристаллического поля, вызывающего расщепление уровней  $d$ - и  $f$ -электронов, является его симметрия, соответствующая симметрии расположения лигандов. Тип лигандов и расстояния между ними и центральным ионом определяют силу (напряженность) кристаллического поля.

Сравнительно редко наблюдается симметрия, отвечающая правильному октаэдру или тетраэдру. Обычно они искажены в большей или меньшей степени с понижением симметрии. Для каждой электронной конфигурации  $d^n$  и  $f^n$  необходимо определить характер расщепления уровней в кристаллических полях с различной точечной группой симметрии.

Наиболее удобно это производить с помощью теории групп. Для этого волновые функции в поле определенной симметрии однозначно сопоставляются с операциями симметрии, переводятся на язык теории групп. Используя ее технику, можно получить число, симметрию и энергию уровней в поле любой симметрии.

Подобно тому как основные сведения о строении свободных атомов получены из их эмиссионных спектров, так и сведения об атомах в кристалле получаются в значительной мере из их оптических, рентгеновских, мессбауэровских, радиочастотных спектров. Таким образом, теория кристаллического поля — применение теории групп к спектроскопии электронных переходов.

Лигандные ионы рассматриваются как точечные заряды, которые не обмениваются с центральным ионом электронами, что соответствует предельно ионной связи без участия ковалентной. Однако это не препятствует тому, что экспериментальные параметры (получаемые из оптических и других спектров), описывающие действие кристаллического поля, обнаруживают зависимость от состояния связи и даже в случае таких существенно ковалентных соединений, как сульфидные минералы, дают вполне удовлетворительное совпадение с теорией.

С учетом перекрывания атомных орбит и образования молекулярных орбит между центральным ионом и лигандами кристаллическое поле называют лигандным полем и теория лигандного поля рассматривается как теория молекулярных орбиталей для случая ионов с незаполненными *d*- и *f*-оболочками.

Основное назначение этой главы: 1) составить представление о применении аппарата теории групп симметрии к рассмотрению преобразования в кристалле атомных орбиталей, описывающих поведение электронов в атоме, и термов, описывающих состояние атомов, что входит в той или иной форме во все теории атомов в кристаллах, и 2) дать готовые схемы для интерпретации оптических спектров поглощения.

Теория кристаллического поля началась (1929 г.) со статьи Бете [71], в которой с помощью теории групп собственно и была решена задача о расщеплении термов в полях различной симметрии. Ван-Флек (1932 г.) использовал полученные выводы для интерпретации и расчета магнитной восприимчивости. Работы в этом направлении продолжались до 50-х годов, пока применение теории кристаллического поля к оптическим спектрам поглощения и спектрам ЭПР не расширило в огромной мере ее значение.

К настоящему времени опубликован ряд монографий и обзоров, посвященных теории кристаллического (лигандного) поля и ее применениям в химии [57, 58, 65, 67, 76—82, 84—91] и в минералогии [72].

## 2.1. ДЕЙСТВИЕ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ И ТЕРМЫ АТОМОВ

**Симметрия атомных орбиталей в кристаллическом поле; понятие о характерах и неприводимых представлениях (= типах симметрии).** Два основных модельных представления лежат в основе теории кристаллического поля: одно связано с поведением атомных орбиталей (*d*-орбиталей) (см. рис. 26—28), другое — с поведением термов (см. рис. 29).

Сами по себе пять четырехлопастных *d*-орбиталей в свободном атоме (атоме со сферической симметрией) совершенно одинаковы и число их обусловлено числом возможных состояний электрона с орбитальным квантовым числом  $l = 2$  :  $+2, +1, 0, -1, -2$  (см. табл. 3).

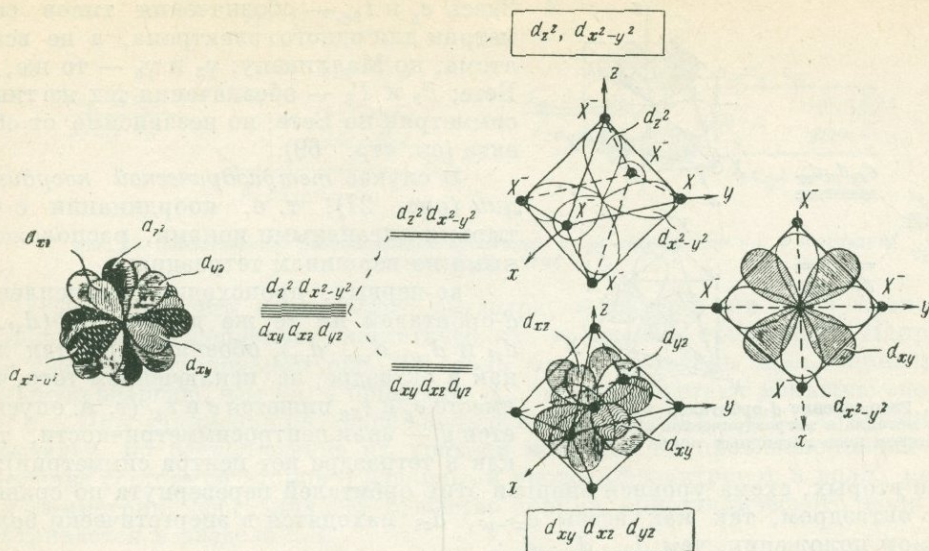


Рис. 26. Расщепление  $d$ -орбиталей иона переходного металла в октаэдрическом кристаллическом поле лигандных ионов  $X^-$

Неэквивалентность  $d$ -орбиталей возникает при помещении иона с  $d$ -электронами в окружение лигандных ионов, т. е. в кристалле или растворе.

В случае *октаэдрической координации* (см. рис. 26), т. е. координации с шестью ионами кислорода (или  $H_2O$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$  и других лигандных ионов), расположенными по вершинам октаэдра, различаются три четырехлопастные орбитали, направленные между осями координат (выбираемых здесь вдоль направлений металл — лиганды): между  $x$  и  $y$  — орбиталь  $d_{xy}$ , между  $x$  и  $z$  — орбиталь  $d_{xz}$ , между  $y$  и  $z$  — орбиталь  $d_{yz}$ ; две такие же орбитали, направленные вдоль осей координат: вдоль  $x$  и  $y$  — орбиталь  $d_{x^2-y^2}$ , вдоль  $z$  — орбиталь  $d_{z^2}$ .

Орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  взаимодействуют с лигандами в меньшей степени, чем орбитали  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ , поэтому на диаграмме уровней энергии (рис. 26) показано: во-первых, расщепление  $d$ -орбиталей на две группы, во-вторых, расположение энергетических уровней  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  выше, чем уровней  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ .

О  $d$ -орбиталях в свободном атоме говорят как о 5-кратновырожденных (т. е. здесь имеется пять  $d$ -орбиталей с одинаковой энергией, которым соответствует один уровень энергии). В октаэдрической координации это вырождение частично снимается: возникают два энергетических уровня: нижний — трижды вырожденный (т. е. один уровень для орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) и верхний — дважды вырожденный (т. е. один уровень для орбиталей  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ).

Эти два набора орбиталей в октаэдре обозначаются различными символами, которые сопоставляются следующим образом:

$$d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \rightarrow e_g, d_g, \Gamma_3, \Gamma_3;$$

$$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \rightarrow t_{2g}, d_g, \Gamma_5, \Gamma_5.$$

\* Об эквивалентности  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  см. стр. 37.

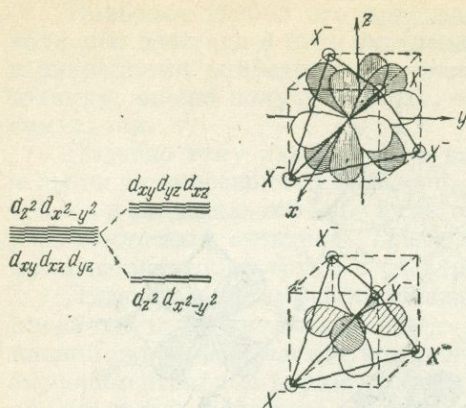


Рис. 27. Расщепление  $d$ -орбиталей иона переходного металла в тетраэдрическом кристаллическом поле лигандных ионов  $X^-$

во-вторых, схема уровней энергии этих орбиталей перевернута по сравнению с октаэдром, так как здесь  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  находятся в энергетически более выгодном положении, чем  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ;

в-третьих, расстояние между уровнями орбиталей  $e$  и  $t_2$  в тетраэдре меньше, чем между  $e_g$  и  $t_{2g}$  в октаэдре, так как в тетраэдре меньше различия в энергии между этими типами орбиталей.

В случае кубической координации, т. е. координации с восемью лигандными ионами в вершинах куба (что легко представить, добавив еще четыре иона в 4 вершины куба на рис. 27), схема расположения уровней остается такой же, как в случае тетраэдра, и перевернутой по сравнению с октаэдром, а расстояние между уровнями увеличивается вдвое по сравнению с тетраэдром вследствие удвоения числа лигандных ионов, действующих на четырехлопастные  $d$ -орбитали.

Разность энергий между  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ -орбиталями обозначается  $\Delta$  или  $10Dq$  (рис. 28) (за ноль принимается средняя взвешенная энергия пяти  $d$ -орбиталей).

В октаэдрическом поле:

$$e_g \text{ имеет энергию } +3/5\Delta \text{ или } +6Dq,$$

$$t_{2g} \text{ имеет энергию } -2/5\Delta \text{ или } -4Dq.$$

В тетраэдрическом поле:

$$Dq_{\text{тетр}} = 4/9Dq_{\text{окт}},$$

$$t_2 \text{ имеет энергию } +3/5\Delta \text{ или } +6Dq_{\text{тетр}},$$

$$e \text{ имеет энергию } -2/5\Delta \text{ или } -4Dq_{\text{тетр}}.$$

В кубическом поле:

$$Dq_{\text{куб}} = 8/9Dq_{\text{окт}} = 2Dq_{\text{тетр}},$$

т. е. соотношение энергий уровней, как в тетраэдре.

Величина  $Dq$  — сила кристаллического поля (см. 2.4) — меняется в различных комплексах и является важной спектроскопической константой кристалла, определяемой из его оптического спектра поглощения.

Здесь  $e_g$  и  $t_{2g}$  — обозначения типов симметрии для одного электрона, а не всего атома, по Малликену;  $\gamma_3$  и  $\gamma_5$  — то же, по Бете;  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_5$  — обозначения тех же типов симметрии по Бете, но независимо от объекта (см. стр. 69).

В случае тетраэдрической координации (рис. 27), т. е. координации с четырьмя лигандными ионами, расположенными по вершинам тетраэдра:

во-первых, происходит расщепление  $d$ -орбиталей на те же две группы ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  и  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ), обозначаемых так же, как в октаэдре, за исключением того, что вместо  $e_g$  и  $t_{2g}$  пишется  $e$  и  $t_2$  (т. е. опускается  $g$  — знак центросимметричности, так как в тетраэдре нет центра симметрии);

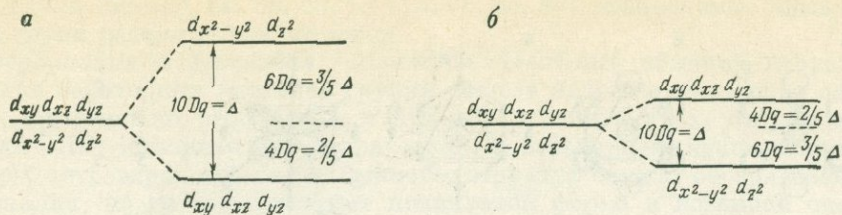


Рис. 28. Сопоставление расщепления  $d$ -орбиталей в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) полях

При искажении правильного октаэдра, тетраэдра или куба происходит дальнейшее расщепление энергетических уровней  $d$ -орбиталей. Например, при сжатии октаэдра (см. рис. 26) вдоль оси  $z$  орбиталь  $d_{x^2-y^2}$  приобретает меньшую энергию, чем  $d_{z^2}$ , а орбитали  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  приобретают меньшую энергию, чем  $d_{xy}$ . При удлинении октаэдра вдоль оси  $z$  происходит такое же расщепление орбиталей, но расположение их уровней меняется на противоположное. Расщепление состояний атомов с различным числом  $d$ -электронов в полях различной симметрии, составляющее существо теории кристаллического поля, рассматривается в разделе 2.3.

При описании состояний всего атома (с помощью термов) модель кристаллического поля приводится к форме, рассматриваемой с помощью методов теории групп (рис. 29), т. е. задача поведения атомов в кристалле сводится к задаче общей теории групп симметрии.

*О симметрии и применении теории групп симметрии к описанию состояний атомов в кристалле.* Симметрия расположения граней кристаллов (простые формы кристаллов) описывается с помощью 32 кристаллографических видов симметрии, т. е. 32 точечных групп симметрии (точечных групп — оставляющих без изменения хотя бы одну точку; в ней пересекаются все элементы симметрии данной группы). Симметрия кристаллических структур (расположение атомов в структуре по «правильным системам точек») описывается с помощью пространственных групп симметрии. Они используются в структурной кристаллографии не для описания симметрии самих атомов, которые представляются в ней в виде точек (или шаров), а для описания расположения атомов друг относительно друга, для чего дополнительно к обычным осям и плоскостям симметрии добавляются винтовые оси и плоскости скользящего отражения.

При рассмотрении спектроскопического и химического поведения атомов в кристаллической структуре (т. е. для описания симметрии самого атома — симметрии его  $d$ -орбиталей) из элементов симметрии пространственной группы отбираются те элементы, которые проходят через данный атом (составляя точечную группу симметрии положения данного атома).

С симметрией неразрывно связаны описания состояния электронов и атомов в кристаллах, систематика их энергетических уровней, определение разрешенных переходов между уровнями в оптических спектрах поглощения, отражения и люминесценции и в спектрах ЭПР.

В теории кристаллического поля симметрия применяется только к атомным орбиталям и состояниям (здесь атом еще сохраняет свою индивидуальность), в то время как в теории молекулярных орбиталей операции симметрии применяются ко всей молекуле, ко всему комплексу АВ, АВ<sub>2</sub>, АВ<sub>3</sub>, АВ<sub>4</sub>, к составляющим эти «молекулы» линейным комбинациям атомных орбиталей (ЛКАО,

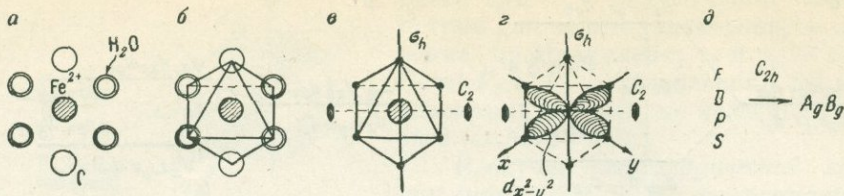


Рис. 29. Переход к модели кристаллического поля

*a* — часть структуры вивианита:  $\text{Fe}^{2+}$  в шестерной координации  $4\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{O}^{2-}$ :  $\text{Fe}^{2+} - (\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ ; *b* — то же, в виде координационного полиэдра (искаженного октаэдра); *c* — лигандные ионы и молекулы  $2\text{O}^{2-}$  и  $4\text{H}_2\text{O}$  заменяются точечными зарядами, создающими кристаллическое (электрическое) поле в месте расположения  $\text{Fe}^{2+}$  с симметрией  $C_{2h}$  (вследствие наличия  $4\text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{O}^{2-}$  симметрия октаэдра понижается до тетрагональной, смещение ионов кислорода приводит к симметрии  $Z_2 PC = C_{2h}$ ); *z* — центральный ион переходного металла представляется в виде атомных орбиталей:  $d_{x^2-y^2}$  (показанной на рисунке),  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , описывающих состояние электрона в поле  $C_{2h}$ ; *d* — рассматриваем преобразование термов  $S$ ,  $P$ ,  $D$ ,  $F \dots$ , описывающих состояния свободного атома, в неприводимые представления  $A_g$ ,  $B_g$ , описывающие состояния всего атома (а не отдельных электронов) в кристаллическом поле с точечной группой  $C_{2h}$

см. 3.2). Операции симметрии в теории кристаллического поля применяются к описанию: а) состояний одноэлектронных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбиталей и б) состояний всего многоэлектронного атома, описываемых термами.

Одноэлектронные  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбитали в этом приближении сохраняют в кристаллах ту же форму, но приобретают ориентировку ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  и др.), различную энергию в зависимости от расположения относительно лигандов и преобразуются в одноэлектронные состояния, обозначаемые типом симметрии:  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $e$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ . Состояния многоэлектронных атомов, описываемые термами атомов  $S$ ,  $P$ ,  $D$ ,  $F \dots$ , расщепляются в кристалле и преобразуются в состояния, обозначаемые типом симметрии:  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $E$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ .

Подобным же образом рассматриваются не только электронные состояния атомов в кристаллах, но и колебательные и вращательные движения атомов [61], описываемые с помощью тех же типов симметрии и определяющие инфракрасные, рамановские и микроволновые спектры кристаллов.

Таким образом, можно сопоставить следующие обозначения.

Состояния электрона:

$s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  — одноэлектронные орбитали свободного атома (сферическая симметрия);

$\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  — одноэлектронные молекулярные орбитали линейных молекул (аксиальная симметрия);

$a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $e$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  — одноэлектронные орбитали атомов в кристаллах в приближении теории кристаллического поля или одноэлектронные молекулярные орбитали (один несвязанный электрон в свободных радикалах и др.) (различные точечные группы симметрии)

Состояния атома или молекулы:

$S$ ,  $P$ ,  $D$ ,  $F \dots$  — термы свободных атомов в сферической симметрии (представления бесконечных групп сферических вращений:  $S$  — одномерные,  $P$  — трехмерные,  $D$  — пятимерные и т. д.);

$\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$  — молекулярные орбитали линейных молекул в аксиальной симметрии (представления группы бесконечного вращения:  $\Sigma$  — одномерные, остальные — двумерные);

$A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $E$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  — состояния атомов в кристаллах в приближении теории кристаллического поля или молекулярные орбитали (см. 3.2) в различных точечных группах симметрии (представления конечных групп;  $A$ ,  $B$  — одномерные,  $E$  — двумерные;  $T$  — трехмерные).

Все применения групп симметрии — к описанию формы кристаллов, кристаллической структуры, атомных электронных состояний, колебательных и вращательных движений и др. — представляют частные применения общей

теории групп [60—64, 66, 68, 69, 73—75, 78, 83, 86]; необходимые здесь понятия теории групп рассматриваются ниже.

*Координация и локальная симметрия.* Наиболее обычной координацией для ионов переходных металлов группы железа является шестерная октаэдрическая, значительно реже (чаще в примесных количествах, открываемых по спектрам ЭПР) четверная, тетраэдрическая, и восьмерная, кубическая. Однако октаэдры, тетраэдры, кубы в большинстве структур служат обозначением лишь координации, но не соответствуют правильной форме и истинной симметрии этих многогранников. Небольшие или значительные искажения понижают их симметрию, понижают симметрию кристаллического поля (= локальную симметрию). Строгим законом является точное совпадение симметрии кристаллического поля с точечной группой симметрии в месте расположения данного иона, определяемой только элементами симметрии, проходящими (пересекающимися) через данный ион (не считая винтовых осей и плоскостей скользкого отражения). Так, в кубических гранатах и шпинели через ионы Fe, Mn, Cr в октаэдрической координации проходит лишь одна ось симметрии третьего порядка  $C_3$ , поэтому локальная симметрия их понижается до тригональной (и не ниже тригональной) и октаэдры искажены вдоль оси  $C_3$ .

Лишь в некоторых простых структурах ( $\text{NaCl}$  —  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{ZnS}$ ) имеются положения с кубической симметрией и лишь в них сохраняется полная октаэдрическая, тетраэдрическая, кубическая симметрия.

В кристаллах средних сингоний, естественно, локальная симметрия не может быть выше тригональной или тетрагональной (ось  $C_6$  не встречается среди точечных групп локальной симметрии неорганических кристаллов), а в кристаллах низших сингоний локальная симметрия не выше ромбической или моноклинной. Обозначения точечных групп сопоставлены в табл. 9.

Структуры порообразующих силикатов — оливинов, пироксенов, амфиболов, слюд и др., изображаемые в виде октаэдров и тетраэдров, в действительности искажены до ромбической, моноклинной и триклинной симметрии.

В структурах с плотнейшей упаковкой атомов искажения, направленные перпендикулярно к плоскости плотнейшей упаковки, приводят к октаэдрам, сплюснутым по оси  $C_3$  (так как катионы обычно могут лишь раздвигать анионы, образующие плотнейшую упаковку). Например, октаэдры в кальците имеют симметрию  $C_{3v}$ , в берилле  $D_{3d}$ , в корунде  $C_3$ , в амфиболах, слюдах  $C_{2h}$  и  $C_2$ , в вивианите (см. рис. 29) —  $C_{2h}$  и  $C_2$ .

*Действие операций симметрии точечной группы на атомные орбитали; понятие о характерах и неприводимых представлениях (= типах симметрии).* Рассмотрим действие операций симметрии на примере двух точечных групп:  $C_{2h}$  (с невырожденными типами симметрии) и  $C_{4v}$  (с вырожденными типами симметрии).

1. Даны точечная группа  $C_{2h}$  (рис. 30), включающая операции симметрии — ось второго порядка  $C_2$ , перпендикулярную к ней плоскость симметрии  $\sigma_h$ , центр симметрии  $i$  и операцию идентичности  $I$  (смысл которой будет ясен из примера следующей группы), и атомные орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ .

При полном расчете необходимо рассмотреть действие каждой операции симметрии точечной группы на каждую орбиталь. На рис. 30 это сделано для орбиталей  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ; для остальных  $d$ -орбиталей, а также для  $p$ - и  $s$ -орбиталей эти операции проделываются аналогично. На рис. 30 исходная ориентация орбиталей отличается от полученных из нее действием операций симметрии  $C_2$ ,  $\sigma_h$ ,  $i$  только знаками, т. е. атомные орбитали изменяют лишь знак (не изменяя своего значения): под действием  $C_2$  орбиталь  $d_{xy}$  переходит в  $-1 \cdot d_{xy}$ , а орбиталь

## Сопоставление обозначений важнейших точечных групп симметрии

По Шенфлису	По Герману Могену*	Обозначения геометрической кристаллографии	Развернутые обозначения, принятые в теории групп
<b>Кубическая сингония</b>			
$O_h$	$m\bar{3}m$	$4L_3^3 3L_4 6L_2 9PC$	$8C_3 3C_2 6C_4 6C_2' 8i C_3 3i C_2 6i C_4 6i C_2$
$T_d$	$\bar{4}3m$	$4L_3 3L_2^3 6P$	$8C_3 3C_2 6S_4 6\sigma_d$
<b>Тригональная сингония</b>			
$D_{3d}$	$\bar{3}m$	$L_3^3 3L_2 3PC$	$2C_3 3C_2 i 2S_6 3\sigma_d$
$[D_{3h}]$	$\bar{6}m2$	$L_3 3L_2 4P$	$2C_3 3C_2 \sigma_h 2S_3 3\sigma_v$
$D_3$	$32$	$L_3 3L_2$	$2C_3 3C_2$
$C_{3v}$	$3m$	$L_3 P$	$2C_3 3\sigma_v$
$[C_{3h}]$	$\bar{6} = 3/m$	$L_3 P$	$C_3 C_3^2 \sigma_h S_3 S_3^2$
$C_3$	$3$	$L_3$	$C_3 C_3^2$
$C_{3i} = S_6$	$\bar{3}$	$L_3^3 C$	$C_3 C_3^2 i S_6^5 S_6$
<b>Тетрагональная сингония</b>			
$D_{4h}$	$4/mmm$	$L_4 4L_2 5PC$	$2C_4 2C_2 2C_2' C_2'' i 2S_4 \sigma_h 2\sigma_v 2\sigma_d$
$D_4$	$422$	$L_4 4L_2$	$2C_4 C_2^2 = C_2 2C_2' 2C_2''$
$C_{4v}$	$4mm$	$L_4 4P$	$2C_4 C_2 2\sigma_v 2\sigma_d$
$C_{4h}$	$4/m$	$L_4 PC$	$C_4 C_2 C_2' i S_4^3 \sigma_h S_4$
$C_4$	$4$	$L_4$	$C_4 C_2 C_2'$
$S_4$	$\bar{4}$	$L_4^2$	$C_4 C_2 S_4^3$
$D_{2d} = V_d$	$\bar{4}2m$	$L_3^2 2L_2 2P$	$2S_4 C_2 2C_2 2\sigma_d$
<b>Ромбическая сингония</b>			
$D_{2h} = V_h =$ $i = D_{2v}$	$mmm$	$3L_2 3PC$	$C_2(z) C_2(y) C_2(x) i \sigma(xy) \sigma(xz) \sigma(yz)$
$D_2 = V$	$222$	$3L_2$	$C_2(z) C_2(y) C_2(x)$
$C_{2v}$	$mm2$	$L_2 P$	$C_2 \sigma_v(zx) \sigma_v(yz)$
<b>Моноклиная сингония</b>			
$C_{2h}$	$2/m$	$L_2 PC$	$C_2 \sigma_h i$
$C_2$	$2$	$L_2$	$C_2$
$C_s = C_h$	$m$	$P$	$\sigma_h$
<b>Триклиная сингония</b>			
$C_i$	$\bar{1}$	$C$	$i$
$C_1$	$1$	$L'$	$C_1$

\* Международные обозначения структурной кристаллографии.

$d_{x^2-y^2}$  — в  $+1 \cdot d_{x^2-y^2}$ . Поэтому здесь операция симметрии может быть описана с помощью однословного обозначения: симметрична атомная орбиталь по отношению к данной операции симметрии (множитель  $+1$ ) или антисимметрична (множитель  $-1$ ). Поведение данной орбитали по отношению к данным операциям симметрии записывается в виде таблиц характеров данной точечной группы (для  $C_{2h}$  — табл. 10).

Характеры — это множители, на которые надо умножить атомную орбиталь, чтобы получить преобразование ее под действием данной операции

$C_{2h} \rightarrow I, C_2, \sigma_h, i$

$\begin{matrix} \nearrow d_{xy} \\ \nearrow d_{xz} \\ \nearrow d_{yz} \\ \nearrow d_{x^2-y^2} \\ \searrow d_{z^2} \end{matrix}$

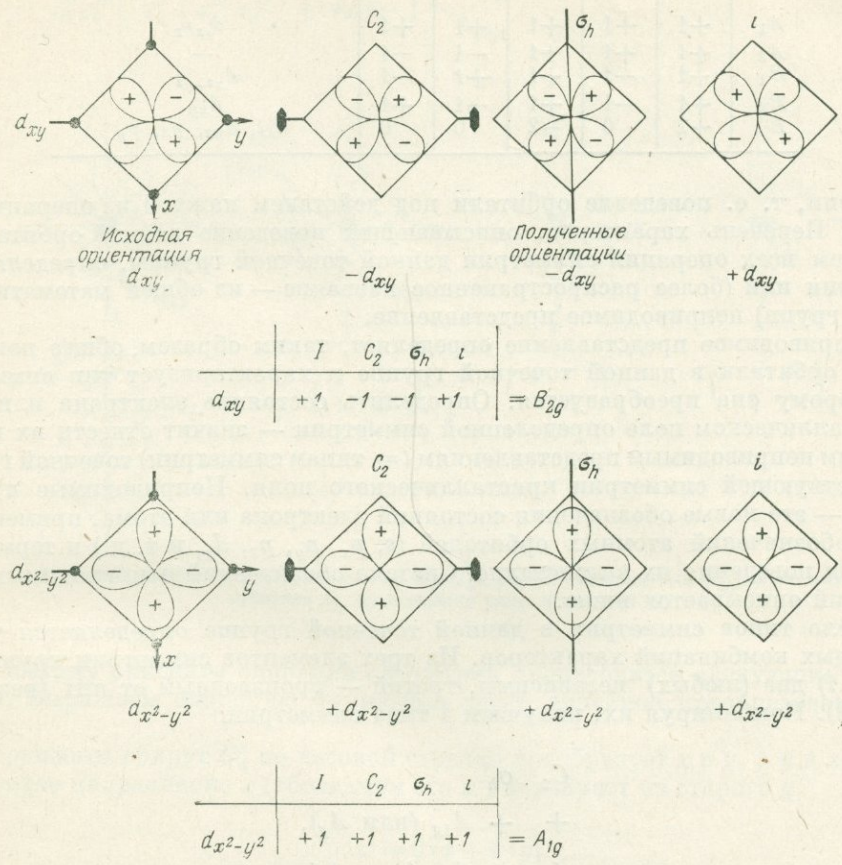


Рис. 30. Действие операций симметрии  $C_2, \sigma_h, i$  точечной группы  $C_{2h}$  на атомные орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{xy}$  (определение типов симметрии  $B_{2g}$  и  $A_{1g}$ ).

Типы симметрии (= неприводимые представления) точечной группы  $C_{2h}$   
 относительно  $C_2$  — симметричные (+1) — A, антисимметричные (-1) — B,  
 относительно  $\sigma_h$  — симметричные (+1) —  $A_1, B_1$ , антисимметричные (-1) —  $A_2, B_2$ ,  
 относительно  $i$  — симметричные (+1) —  $A_g, B_g$ , антисимметричные (-1) —  $A_u, B_u$

Таблица 10

Характеры типов симметрии группы  $C_{2h}$

$C_{2h}$	$I$	$C_2$	$\sigma_h$	$i$	
$A_g$	+1	+1	+1	+1	$d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, s$ $p_z$ $p_x, p_y$ $d_{xy}$
$A_u$	+1	+1	-1	-1	
$B_u$	+1	-1	+1	-1	
$B_g$	+1	-1	-1	+1	

Характеры группы  $C_{4v}$ 

$C_{4v}$	$I$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_1$	+1	+1	+1	+1	+1	$d_{z^2}p_z$
$A_2$	+1	+1	+1	-1	-1	—
$B_1$	+1	-1	+1	+1	-1	$d_{x^2-y^2}$
$B_2$	+1	-1	+1	-1	+1	$d_{xy}$
$E$	+2	0	-2	0	0	$d_{xz}, d_{yz}, p_x, p_y$

симметрии, т. е. поведение орбитали под действием каждой из операций симметрии. Перечень характеров, описывающих поведение данной орбитали под действием всех операций симметрии данной точечной группы, определяет тип симметрии или (более распространенное название — из общей математической теории групп) неприводимое представление.

Неприводимое представление определяет, таким образом, общее поведение данной орбитали в данной точечной группе и характеризует тип симметрии, по которому она преобразуется. Определить состояние электрона или атома в кристаллическом поле определенной симметрии — значит отнести их к определенным неприводимым представлениям (= типам симметрии) точечной группы, соответствующей симметрии кристаллического поля. Неприводимые представления — это новые обозначения состояний электрона или атома, применяемые вместо обозначений атомных орбиталей ( $s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}$  и т. д.) и термов для описания поведения их в кристалле. Система обозначений неприводимых представлений описывается ниже.

Число типов симметрии в данной точечной группе определяется числом возможных комбинаций характеров. Из трех элементов симметрии группы  $C_{2h}$  ( $C_2, \sigma_h, i$ ) два (любых) независимы, третий — производный от них (результатирующий). Комбинируя их, получаем 4 типа симметрии:

$$\begin{array}{ll}
 C_2 & \sigma_h \\
 + & + A_{1g} \text{ (или } A_g), \\
 + & - A_{2u} \text{ (или } A_u), \\
 - & + B_{1u} \text{ (или } B_u), \\
 - & - B_{2g} \text{ (или } B_g).
 \end{array}$$

2. Те же операции рассмотрим для группы  $C_{4v}$ . В табл. 11 выписаны все элементы симметрии этой группы, а на рис. 31 показано действие трех из них на орбиталь  $d_{xz}$ . Основное отличие этой группы от предыдущей заключается в том, что описание действия операций симметрии в ней не может выразиться однословным определением: симметрично или антисимметрично (+1 или -1). В самом деле, при вращении вокруг оси  $C_4^z$  на  $90^\circ$  орбиталь  $d_{xz}$  переходит в положение, не описываемое как симметричное или антисимметричное и совпадающее с тем же положением орбитали  $d_{yz}$ , которое оказывается, таким образом, связанным с осью  $d_{xz}$  осью  $C_4^z$ .

$C_{4v}$

$$2C_4 \mid C_2 \mid 2\sigma_v \mid 2\sigma_d \mid \begin{matrix} d_{xy}, d_{x^2-y^2} \\ d_{xz}, d_{z^2} \\ d_{yz} \end{matrix}$$

$$C_4^2 C_4^3 \mid C_2^2 \mid \sigma_v^2 \sigma_v^3 \mid \sigma_d^2 \mid$$

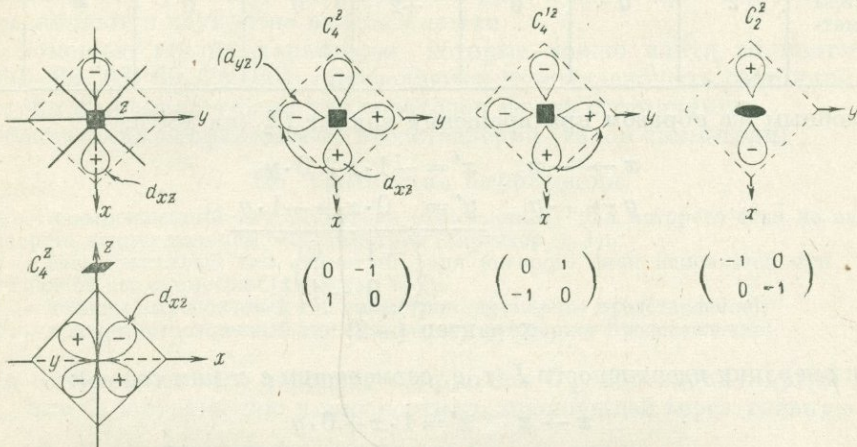


Рис. 31. Действие операций симметрии  $C_4^2, C_4^1, C_2^2$  точечной группы  $C_{4v}$  на атомную орбиталь  $d_{xz}$  (определение типа симметрии  $E$ )

Поэтому описание операции симметрии производится следующим образом.

а. Выражаем операцию симметрии через линейное преобразование координат:

вращение вокруг  $C_4^z$  по часовой стрелке преобразует  $x$  в  $y$ , а  $y$  в  $x$ ; новое направление  $x$  (обозначим его  $x'$ ) возникает из старого  $y$

$$x' = 0 \cdot x + 1 \cdot y;$$

новое направление  $y$  (обозначим его  $y'$ ) возникает из старого  $-x$

$$y' = -1 \cdot x + 0 \cdot y.$$

б. Записываем его в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

в. След этой матрицы (сумма диагональных — слева, сверху вниз направо — членов, равная 0 в данном случае) и определяет характер.

Наборы матриц этих преобразований образуют неприводимые представления группы.

Операции симметрии	$I$	$C_4^z$	$C_4^{1z}$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$	$\sigma_d$	$\sigma_d$
Матрицы преобразований	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
Характеры (следы матриц)	2	0	0	-2	0	0	0	0

Подобным же образом при вращении вокруг  $C_2^z$  (на  $180^\circ$ ):

$$\begin{aligned} x &\rightarrow -x & x' &= -1 \cdot x + 0 \cdot y \\ y &\rightarrow -y & y' &= 0 \cdot x + -1 \cdot y \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

характер (-2)

При операции идентичности  $I$  (т. е. совмещении с самим собою):

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x & x' &= 1 \cdot x + 0 \cdot y \\ y &\rightarrow y & y' &= 0 \cdot x + 1 \cdot y \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

характер 2.

Наборы матриц этих преобразований определяют неприводимые представления (= типы симметрии) группы (табл. 11 и 12).

На основании полученных характеров (с помощью табл. 11) определяем, что данные орбитали преобразуются по типу симметрии  $E$  (характеры 2, 0, -2, 0, 0). Из этого рассмотрения становятся понятными следующие моменты:

почему выделяются совпадающие с осью  $z$  три оси симметрии  $2C_4$  ( $C_4^z$  и  $C_4^{1z}$ ) и  $C_2^z$  (матрицы преобразований для  $C_4^z$  и  $C_4^{1z}$  — различны (см. рис. 31),  $C_4^z$  соответствует вращению по часовой стрелке,  $C_4^{1z}$  — против часовой стрелки, но характер обоих одинаков — 0, поэтому они объединены в  $2C_4$  (для  $C_2^z$  характер -2);

почему различаются  $\sigma_v^{xz}$  и  $\sigma_v^{yz}$  и  $2\sigma_d$ ;

что означает операция идентичности (определяет число связанных друг с другом координат: одну координату — характер 1, две координаты — характер 2, три координаты — характер 3; это число определяет и кратность вырождения: если орбиталь переходит только в самую себя — одномерное представление, невырожденное состояние; если две орбитали преобразуются друг в друга — двумерное представление, дважды вырожденное состояние; три орбитали — трехмерное представление, трижды вырожденное состояние). Наличие вырожденных типов симметрии отличает группы  $C_{4v}$  и все группы, имеющие оси симметрии выше второго порядка (все группы симметрии тригональ-

ной, тетрагональной и кубической сингоний), от всех групп симметрии низших сингоний (имеющих среди осей симметрии только оси второго порядка), в которых имеются лишь невырожденные типы симметрии.

Двукратно вырожденный тип симметрии  $E$  связывает два одинаковых состояния (в группе  $C_{4v}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ , в октаэдрической группе симметрии  $O_h$   $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ ), трехкратно вырожденный тип  $T$  связывает три одинаковых состояния (существует лишь в кубической сингонии, где связывает  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ).

Два состояния, связанные осью симметрии  $C_4$  или  $C_3$ , например  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  в группе  $C_{4v}$  (см. рис. 31), и переходящие друг в друга при этой операции симметрии, являются двукратно вырожденными.

С помощью таблиц характеров, которые можно найти во многих работах [60—63, 68, 69, 74, 86], определяются принадлежность состояний к типу симметрии и правила отбора для переходов между состояниями.

Обозначения неприводимых представлений (типов симметрии)

#### По кратности вырождения:

$A$  — невырожденный тип симметрии (одномерный), для которого знак не изменяется при повороте вокруг главной оси симметрии (характер  $+1$ );

$B$  — невырожденный тип симметрии, для которого знак изменяется при повороте вокруг главной оси симметрии (характер  $-1$ );

$E$  — дважды вырожденный тип симметрии (двумерное представление);

$T$  — трижды вырожденный тип симметрии (трехмерное представление).

По отношению: а) к повороту вокруг оси  $C_2$ , перпендикулярной главной оси  $C_n$ , или б) к отражению в плоскости  $\sigma_v$ , проходящей через главную ось  $C_n$ :

$A_1, B_1, T_1$  — симметричные относительно  $C_2 \perp C_n$  или  $\sigma_v$ ;

$A_2, B_2, T_2$  — антисимметричные относительно  $C_2 \perp C_n$ .

По отношению к отражению в плоскости  $\sigma_h$ , перпендикулярной к главной оси:

$A', B'$  — симметричные относительно  $\sigma_h$  (характер  $+1$ );

$A'', B''$  — антисимметричные относительно  $\sigma_h$  (характер  $-1$ ).

По отношению к центру симметрии:

$A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$  — четные;

$A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$  — нечетные (от нем. gerade — четный, ungerade — нечетный); если в точечной группе нет центра симметрии, знак  $g$  или  $u$  отсутствует;  $s$ - и  $d$ -орбитали — четные ( $+$  и  $-$  концы  $d$ -орбиталей расположены centrosymmetricно),  $p$ -орбитали — нечетные (двухлопастные  $p$ -орбитали имеют одну половину  $+$ , другую  $-$ , т. е. они нецентросимметричны). Поэтому в представлениях всех  $s$ - и  $d$ -орбиталей и термов, образующихся из  $s$ - и  $d$ -орбиталей, добавляется знак  $g$  (четные), для всех  $p$ -орбиталей и образующихся из них термов — знак  $u$  (нечетные).

$A_1$  — представление называется полносимметричным, так как оно симметрично (все характеры  $+1$ ) относительно всех операций симметрии.

Представления одноэлектронных орбиталей обозначаются строчными буквами, многоэлектронных (атомов и молекул) — теми же прописными буквами.

Эти обозначения по Малликену, другой способ обозначений — по Бете; они сопоставляются следующим образом:

по Малликену  $A_1 A_2 E T_1 T_2$ ,

по Бете  $F_1 F_2 F_3 F_4 F_5$ .

Кратность вырождения:  $1 \ 1 \ 2 \ 3 \ 3$  (иногда вместо  $T_1$  и  $T_2$  употребляют обозначения  $F_1$  и  $F_2$ ).

**Таблицы корреляций типов симметрии в различных точечных группах.**  
В отличие от одноэлектронных состояний — атомных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбиталей —

Сопоставление расщепления *s*-, *p*-, *d*-, *f*-орбиталей и *S*-, *P*-, *D*-, *F*- состояний атомов в октаэдрическом кристаллическом поле

Состояния электрона					Состояния атома				
	<i>l</i>	$2l+1$	$O_h$	Вырожде-ние		<i>L</i>	$2L+1$	$O_h$	Вырожде-ние
<i>s</i>	0	2	$a_{1g}$	1	<i>S</i>	0	1	$A_{1g}$	1
<i>p</i>	1	3	$t_{1u}$	3	<i>P</i>	1	3	$T_{1u}$	3
<i>d</i>	2	5	$e_g + t_{2g}$	2+3	<i>D</i>	2	5	$E_g + T_{2g}$	2+3
<i>f</i>	3	7	$a_{2g} + t_{1g} + t_{2g}$	1+3+3	<i>F</i>	3	7	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$	1+3+3

Таблица 14

Типы симметрии (-неприводимые представления), по которым преобразуются термы *S*, *P*, *D*, *F* в различных точечных группах симметрии

	$O_h$	$D_{3d}D_3C_{3v}C_3S_6$	$D_{4h}D_4C_{4v}C_{4h}C_4S_4$	$D_{2v}D_2C_{2v}$	$C_{2h}C_2C_s$	$C_i$
<i>S</i>	$A_{1g}$	$A_{1g}A_1A_1 A A_g$	$A_{1g}A_1A_1 A_g A A$	$A_g A A_1$	$A_g A A'$	$A_g$
<i>P</i>	$T_{1g}$	$A_{2g}A_2A_2 A A_g$ $E_g E E E E_g$	$A_{2g}A_2A_1 A_g A A$ $E_g E E E_g E E$	$B_{3g}B_3B_1$ $B_{2g}B_2B_2$ $B_{1g}B_1A_1$	$B_g B A'$ $B_g B A''$ $A_g A A''$	$A_g$ $A_g$ $A_g$
<i>D</i>	$T_{2g}$	$A_{1g}A A_1A A_g$ $E_g E E E E_g$	$B_{2g}B_2B_2 B_g B B$ $E_g E E E_g E E$	$B_{1g}B_1A_2$ $B_{2g}B_2B_1$ $B_{3g}B_3B_2$	$A_g A A'$ $B_g B A''$ $B_g B A''$	$A_g$ $A_g$ $A_g$
	$E_g$	$E_g E E E E_g$	$A_{1g}A_1A_1 A_g A A$ $B_{1g}B_1B_1 B_g B B$	$A_g A A_1$ $A_g A A_1$	$A_g A A'$ $A_g A A'$	$A_g$ $A_g$
<i>F</i>	$A_{2g}$	$A_{2g}A_2A A A_g$	$A_{2g}A_2A_2 A_g A A$	$B_{1g}B_1A_2$	$A_g A A'$	$A_g$
	$T_{2g}$	$A_{1g}A_1A_1A A_g$ $E_g E E E E_g$	$A_{1g}A_1A_1 A_g A A$ $E_g E E E_g E E$	$A_g A A_1$ $B_{2g}B_2B_1$ $B_{3g}B_3B_2$	$A_g A A'$ $B_g B A''$ $B_g B A''$	$A_g$ $A_g$ $A_g$
	$T_{1g}$	$A_{2g}A_2A_2A A_g$ $E_g E E E E_g$	$A_{2g}A_2 A_2 A_g A A$ $E_g E E E_g E E$	$B_{1g}B_1A_2$ $B_{2g}B_2B_1$ $B_{3g}B_3B_3$	$A_g A A'$ $B_g B A''$ $B_g B A''$	$A_g$ $A_g$ $A_g$

## Примечания:

- 1) в группе  $T_d$  (тетраэдрической) — те же типы симметрии, что и в  $O_h$ , за исключением того, что знак *g* опускается (отсутствует центр симметрии);
- 2) терм *G* в  $O_h$  преобразуется в типы симметрии  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ; терм *H* — в  $E_g$ ,  $2T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ , терм *I* — в  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{1g}$ ,  $2T_{2g}$ ; дальнейшие их расщепления аналогичны преобразованиям  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ;
- 3) спиновая мультиплетность состояний свободных атомов сохраняется в типах симметрии, образующихся из соответствующих термов; например, в  $O_h$   ${}^4S$  преобразуется в  ${}^4A_{1g}$ ,  ${}^1D$  — в  ${}^1E_g$  и  ${}^1T_{2g}$ ,  ${}^2F$  — в  ${}^2A_{2g}$ ,  ${}^2T_{1g}$ ,  ${}^2T_{2g}$  и т. д.

Таблица 15

Кубическая	Тригональная	Тетрагональная
<i>A</i>	<i>A</i>	<i>A</i>
<i>E</i>	<i>E</i>	<i>A + B</i>
<i>T<sub>1</sub></i>	<i>A + E</i>	<i>A + E</i>
<i>T<sub>2</sub></i>	<i>A + E</i>	<i>A + E</i>

состояния всего атома определяются термами *S*, *P*, *D*, *F*, *G*, *H* . . . Однако для термов отсутствует наглядный вывод преобразования их в типы симметрии в различных точечных группах, как для атомных орбиталей, которые можно нарисовать (см. рис. 30 и 31) и проследить изменение знака различных концов этих орбиталей под действием операций симметрии.

Однако термы *S*, *P*, *D*, *F* . . . — это лишь буквенные обозначения орбитального квантового числа *L* всего атома, равного 0, 1, 2, 3 . . ., так же как *s*-, *p*-, *d*-, *f*-орбитали — буквенные обозначения орбитального квантового числа *l* одного электрона, равного 0, 1, 2, 3 . . . Кратность вырождения одного *d*-электрона ( $l = 2 = d$ ), равная 5 ( $2l + 1 = 5$ ), соответствует 5 значениям, которые может принимать  $m_l$  (2, 1, 0, -1, -2 или  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ). Подобным же образом состояния, описываемые термом *D* ( $L = 2 = D$ ), образующимся из различных конфигураций электронов, имеет 5-кратное вырождение ( $2L + 1 = 5$ ), соответствующее 5 значениям, которые может принимать  $M_L$  (2, 1, 0, -1, -2). Поэтому расщепление *D* терма будет совершенно таким же, как расщепление одноэлектронных *d*-орбиталей. Такое же совпадение в схеме расщеплений существует между *p*-орбиталями и *P*-состоянием атома, *s*-орбиталями и *S*-термом, *f*-орбиталями и *F*-термом и т. д. (табл. 13).

В готовом виде схема расщеплений термов в кристаллических полях важнейших точечных групп приведена в табл. 14.

Преобразования термов *S*, *P*, *D*, *F* (см. табл. 14) не зависят от того, из каких электронных конфигураций эти термы образуются — из  $d^n$ - или  $f^n$ -конфигураций; для термов, образующихся из  $p^n$ -конфигураций, необходимо лишь изменить знак *g* (там, где он есть, т. е. в группах с центром симметрии) на *u* (*d*- и *f*-орбитали четные, *p* — нечетные). Число и вырождение типов симметрии одинаковы для всех групп данной сингонии — в отдельных группах они отличаются лишь знаками, учитывающими особенности группы (наличие центра симметрии — *g* или *u*, плоскости симметрии, параллельной или перпендикулярной главной оси  $C_n$ , оси  $C_2$ , перпендикулярной главной оси).

Корреляция типов симметрии кубической и средних сингоний приведена в табл. 15.

В  $D_{3d}$ ,  $S_6$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{4h}$  термы преобразуются, как  $A_g$ ,  $E_g$ ; в  $D_3$ ,  $C_{3v}$ ,  $D_4$ ,  $C_{4v}$  — как  $A_1$ ,  $A_2$  ( $B_1$ ,  $B_2$ ); в  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $S_4$  — как *A* (*B*).

**Правила отбора, связанные с типами симметрии.** Определив число состояний, на которое расщепляются термы ионов в кристалле, и присав эти состояния определенным типам симметрии (см. табл. 14), из этой же таблицы корреляции типов симметрии (или из таблиц характеров) можно установить, между какими из этих состояний возможны оптические переходы и в каком направлении эти переходы поляризованы. Это устанавливается с помощью правил отбора, которые получаются следующим образом.

Оптические переходы между двумя состояниями: основным (с энергией  $E_1$  и волновой функцией  $\psi_1$ ) и возбужденным ( $E_2^*$  и  $\psi_2^*$ ) определяются двумя условиями:

1) частота перехода  $\nu$  (или длина волны) равна разности энергий этих состояний

$$h\nu = E_2^* - E_1;$$

Правила определения прямых произведений типов симметрии  
[по 79, с. 139]

$A \times A = A$	$B \times A = B$	$B \times A = E$	$T \times A = T$	$g \times g = g$	$' \times ' = '$	$1 \times 1 = 1$
$\times B = B$	$\times B = A$	$\times B = E$	$\times B = T$	$g \times u = u$	$' \times '' = ''$	$1 \times 2 = 2$
$\times E = E$	$\times E = E$	$\times E = *$	$\times E = T_1 + T_2$	$u \times g = u$	$'' \times ' = ''$	$2 \times 1 = 2$
$\times T = T$	$\times T = T$	$\times T = T_1 + T_2$	$\times T = **$	$u \times u = g$	$'' \times '' = '$	$2 \times 2 = 1***$

\*  $O_h, T_d, C_{3v}$ :  $E_1 \times E_1 = E_2 \times E_2 = A_1 + A_2 + E_2$ ;  $E_1 \times E_2 = E_2 \times E_1 = B_1 + B_2 + E_1 C_{4v}, D_4$  и др.:  
 $E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ .  
 \*\*  $T_1 \times T_2 = T_2 \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2$ ;  $T_1 \times T_2 = T_2 \times T_1 = A_2 + E + T_1 + T_2$ .  
 \*\*\*  $D_{2h}, D_2$ :  $1 \times 2 = 3$ ;  $2 \times 3 = 1$ ;  $1 \times 3 = 2$ .

2) интенсивность перехода  $I$  определяется волновыми функциями основного и возбужденного состояний  $\psi_1$  и  $\psi_2^*$  и моментом перехода между ними  $P$  [23].

$$I = \int \psi_1 P \psi_2^* dt.$$

Произведение  $\psi_1 P \psi_2^*$  определяет, в конечном счете величину коэффициента поглощения для данного перехода. Если это произведение равно нулю, то перехода между этими состояниями не происходит, — это запрещенный переход; если не равно нулю — переход разрешен. Поэтому сначала устанавливаем, будет ли переход между двумя состояниями [разрешенным, т. е.  $\int \psi_1 P \psi_2^* dt \neq 0$ , или запрещенным, т. е.  $\int \psi_1 P \psi_2^* dt = 0$ .

Переведем эти данные на язык теории групп:

1) преобразуем состояния  $\psi_1$  и  $\psi_2^*$  (одноэлектронные волновые функции  $d_{xy}, d_{x^2-y^2}, \dots$  или состояния многоэлектронного атома  $S, P, D, F, \dots$ ) в неприводимые представления (= типы симметрии) данной группы (см. табл. 14) —  $A_1, A_2, B_1, B_2, E, T_1, T_2$ ;

2) разложим вектор момента перехода  $P$  на компоненты по осям  $x, y, z$  ( $P = P_x + P_y + P_z$ ) и преобразуем их как орбитали ( $p_x, p_y, p_z$ ) \* также в неприводимые представления этой же точечной группы;

3) получаем произведение неприводимых представлений  $\psi_1, \psi_2$  и  $P$ , которое является также одним из неприводимых представлений этой группы. Для этого: а) либо перемножаем характеры (+1 и -1, +2, 0 . . . , см. табл. 10, 11) каждой операции симметрии для всех трех перемножаемых состояний, б) либо перемножаем сами неприводимые представления с помощью простых правил получения этих произведений (табл. 16);

4) если  $\psi_1 \times P \times \psi_2^* \neq A_1$ , то  $\int \psi_1 P \psi_2^* dt = 0$ , переход запрещен; если  $\psi_1 \times P \times \psi_2^* = A_1$ , то  $\int \psi_1 P \psi_2^* dt \neq 0$ , переход разрешен. Т. е. только в том случае, если произведение трех неприводимых представлений, в которые преобразуются  $\psi_1, \psi_2$  и  $P$ , равно неприводимому представлению  $A_1$ , интеграл, определяющий интенсивность перехода, не равен нулю и переход разрешен.

Неприводимое представление  $A_1$  (или  $A_g, A', A$  в других группах) отличается тем, что оно является единственным полносимметричным из всех представлений, т. е. по отношению ко всем операциям симметрии преобразования является симметричным (а не антисимметричным), и все характеры его

\* Это для дипольного электрического перехода. Компоненты квадрупольного перехода  $Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}, Q_{xy}, Q_{yz}, Q_{xz}$  ведут себя как координаты  $x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$  (орбитали  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, \dots$ ). Компоненты магнитного дипольного перехода  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  ведут себя как координаты  $yz, xz, xy$  [23, с. 110].

Характеры группы  $C_{2v}$ 

$C_{2v}$	$I$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, p_z$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$d_{xy}$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	$d_{xz}, p_x$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$d_{yz}, p_y$

равны +1. Если же произведение трех неприводимых представлений  $\psi_1 \times P \times \psi_2^*$  принадлежит не к  $A_1$ , то всегда найдется один из характеров -1 (т. е. имеется операция симметрии, связывающая эту величину с такой же величиной, но с обратным знаком) и интеграл этого выражения по всему пространству будет равен нулю.

Примеры вывода правил отбора.

Группа  $C_{2v}$ :

а) даны характеры (табл. 17) этой точечной группы; таблицу характеров можно получить так же, как это сделано (см. рис. 30) для группы  $C_{2h}$ , или взять в готовом виде из ряда работ [60—63, 68, 69, 74, 86]:

б) даны неприводимые представления этой группы (см. табл. 14).

1. Определяем произведения для всех пар неприводимых представлений:  $A_1 \times A_2, A_1 \times B_1, A_1 \times B_2, A_2 \times A_1$  и т. д. (это соответствует  $\psi_1 \times \psi_2^*$  подинтегрального выражения  $\int \psi_1 P \psi_2^* d\tau$ ).

Получим для примера произведение  $B_1 \times A_2$ .

Если исходить из таблицы характеров, то для каждой операции симметрии  $I, C_2(z), \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)$  перемножим характер  $B_1$  на характер  $A_2$

	$I$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$B_1 \times A_2$	$(+1) \times (+1) = +1$	$(-1) \times (+1) = -1$	$(+1) \times (-1) = -1$	$(-1) \times (-1) = +1$

Получившиеся характеры +1, -1, -1, +1 соответствуют (см. табл. 17) неприводимому представлению  $B_2$ , следовательно,  $B_1 \times A_2 = B_2$ . Заносим этот результат в табл. 18 (подобным же способом получаем остальные произведения).

В случае б этот же результат легко получить с помощью правил получения прямых произведений неприводимых представлений (см. табл. 16).

2. Определим по таблице характеров (см. табл. 17), что компоненты момента перехода  $P$  преобразуются в группе  $C_{2v}$  в неприводимые представления:

$$\begin{aligned} P_x &\rightarrow B_1, \\ P_y &\rightarrow B_2, \\ P_z &\rightarrow A_1. \end{aligned}$$

Таблица 18

$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$\begin{aligned} P_x &\longrightarrow B_1 \\ \times P_y &\longrightarrow B_2 \\ P_z &\longrightarrow A_1 \end{aligned}$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$	
$B_1$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$	
$B_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$	

Таблица 19

$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_1$	$z$	—	$x$	$y$
$A_2$	—	$z$	$y$	$x$
$B_1$	$x$	$y$	$z$	—
$B_2$	$y$	$x$	—	$z$

получается при умножении на  $P_y \rightarrow B_2$ , и по оси  $z$ , если  $A_1$  получается при умножении на  $P_z \rightarrow A_1$ .

Этого умножения на  $P_x \rightarrow B_1$ ,  $P_y \rightarrow B_2$ ,  $P_z \rightarrow A_1$  можно и не производить, если заметить, что только при умножении неприводимого представления самого на себя получается результат  $A_1$ . Тогда в табл. 18 находим произведения ( $\psi_1 \times \psi_2^*$ ), равные  $B_1$  — при умножении на  $P_x \rightarrow B_1$  они становятся равны  $A_1$ . Следовательно, эти переходы ( $B_1 \rightarrow A_1$ ,  $B_2 \rightarrow A_2$ ,  $A_1 \rightarrow B_1$ ,  $A_2 \rightarrow B_2$ ) разрешены по оси  $x$ . Произведения, равные  $B_2 \times (P_y \rightarrow B_2) = A_1$ , соответствуют переходам ( $A_1 \rightarrow B_2$ ,  $A_2 \rightarrow B_1$ ,  $B_1 \rightarrow A_2$ ,  $B_2 \rightarrow A_1$ ), разрешенным по оси  $y$ , и произведения, равные  $A_1 \times (P_z \rightarrow A_1) = A_1$ , соответствуют переходам, разрешенным по оси  $z$  ( $A_1 \rightarrow A_1$ ,  $A_2 \rightarrow A_2$ ,  $B_1 \rightarrow B_1$ ,  $B_2 \rightarrow B_2$ ).

Таблица 19 представляет правила отбора для группы  $C_{2v}$ . В ней указано, по каким направлениям разрешены переходы между состояниями, определяемыми данными неприводимыми представлениями.

#### Группа $C_{4v}$ .

Таблица характеров для этой группы рассматривалась ранее (см. табл. 11). Результаты получения произведений состояний  $\psi_1 \times \psi_2$  (табл. 20) и умножения их на  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  (табл. 21) требуют лишь одного пояснения: при умножении  $E \times E$  (по таблице характеров) получаются характеры  $+4, 0, +4, 0, 0$ , соответствующие приводимому представлению, которое разлагается по правилам табл. 16 и др. на неприводимые представления [109 и др.]:  $E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ .

В табл. 20 ищем только результаты, равные  $E$ , которые при умножении на  $P_x$ ,  $P_y \rightarrow E$  дают  $A_1$ , т. е. разрешенные переходы по осям  $x, y$ , т. е.  $\perp z$ , и результаты, равные  $A_1$ , которые при умножении на  $P_z \rightarrow A_1$  дают  $A_1$ , т. е. разрешенные переходы  $\parallel$  оси  $z$ .

Таблица 20

$C_{4v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$	$E$
$B_1$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$	$E$
$B_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$	$E$
$E$	$E$	$E$	$E$	$E$	$E$

$\times P_x, P_y \rightarrow E (\perp z)$   
 $P_z \rightarrow A_1 (\parallel z)$

Таблица 21

$C_{4v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$
$A_1$	$\parallel$	—	—	—	$\perp$
$A_2$	—	$\parallel$	—	—	$\perp$
$B_1$	—	—	$\parallel$	—	$\perp$
$B_2$	—	—	—	$\parallel$	$\perp$
$E$	$\perp$	$\perp$	$\perp$	$\perp$	$\parallel$

**2.2. ТРИ ТИПА  
ПОВЕДЕНИЯ ИОНОВ  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ:  
СЛАБОЕ, СРЕДНЕЕ И СИЛЬНОЕ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛЯ**

Теория кристаллического поля рассматривает состояния ионов с незаполненными  $d$ - и  $f$ -оболочками (см. 2.1). Но поведение ионов с  $3d^n$  электронами (группа железа) резко отличается от поведения ионов с  $4d^n$  и  $5d^n$  электронами (группы палладия и платины) и от поведения ионов с  $4f^n$  и  $5f^n$  электронами (редкие земли и актиниды). Это различие обусловлено различием в силе взаимодействия  $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$ ,  $4f$  и  $5f$  электронов с кристаллическим полем (рис. 32).

Все виды взаимодействий в ионах описываются с помощью гамильтониана свободного иона (см. 1.8 и рис. 32), в который включается указывающий на взаимодействие с кристаллическим полем:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{центр}} + \mathcal{H}_{ee} + \mathcal{H}_{LS}$$

↑

сильное поле

(4d, 5d) . . . . .

↑

среднее поле

(3d) . . . . .

↑

слабое поле

(4f) . . . . .

↑

$\mathcal{H}_{кр}$

↑

$\mathcal{H}_{кр}$

↑

$\mathcal{H}_{кр}$

где  $\mathcal{H}_{\text{центр}}$  (или  $\mathcal{H}_{\text{осн}}$ , см. 1.8) — а) кинетическое движение электрона в центральном поле ядра и б) кулоновское ( $Ze/r$ ) — электростатическое — взаимодействие каждого электрона с центральным полем ядра (это взаимодействие соответствует типам атомных орбиталей  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ ,  $nf$  и электронным конфигурациям);  $\mathcal{H}_{ee}$  — межэлектронное (также кулоновское, электростатическое) взаимодействие  $e_1 e_2 / r_{1-2}$  (это взаимодействие приводит к образованию термов, см. 1.8);  $\mathcal{H}_{LS}$  — спин-орбитальное взаимодействие, т. е. взаимодействие орбитального ( $L$  — орбитальное квантовое число всего атома) и спинового ( $S$  — спиновое квантовое число всего атома, см. 1.8) движений (это взаимодействие соответствует образованию мультиплетов);  $\mathcal{H}_{кр}$  — взаимодействие с кристаллическим полем.

*Слабое кристаллическое поле* (редкие земли и актиниды, т. е. ионы с  $4f$  и  $5f$  электронами):

$$\mathcal{H}_{ee} \gg \mathcal{H}_{LS} \gg \mathcal{H}_{кр}$$

Кристаллическое поле слабее остальных взаимодействий свободного иона; расщепление кристаллическим полем порядка  $50-400 \text{ см}^{-1}$ .

Сначала рассматривается образование из электронных конфигураций термов и мультиплетных уровней и лишь затем — действие кристаллического поля на мультиплетные уровни. Например, для конфигурации  $4f^2$  (ион  $\text{Pr}^{3+}$ ): а) из табл. 14 получаем термы  ${}^3H$ ,  ${}^3F$ ,  ${}^1G$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^1I$ ,  ${}^3P^1$ ,  $S$ , б) для каждого терма определяем возможные мультиплетные уровни, например для  ${}^3H \rightarrow {}^3H_6$ ,  ${}^3H_5$ ,  ${}^3H_4$ , где полное квантовое число  $I$  равно соответственно 6, 5, 4 (см. 1.8), в) для каждого мультиплета по значению полного квантового числа  $I$  определяем число и вырождение уровней в кристаллических полях различной симметрии.

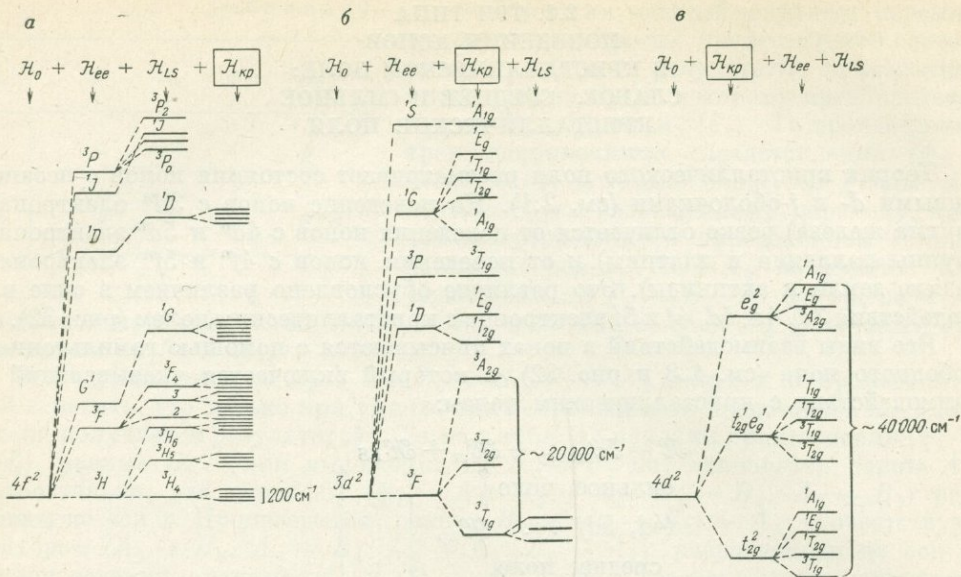


Рис. 32. Три случая взаимодействия с кристаллическим полем:

а — слабое кристаллическое поле  $\mathcal{H}_{ee} \gg \mathcal{H}_{LS} \gg \mathcal{H}_{кр}$  (расщепляются мультиплеты); б — среднее кристаллическое поле:  $\mathcal{H}_{ee} \gg \mathcal{H}_{кр} \gg \mathcal{H}_{LS}$  (расщепляются термы); в — сильное кристаллическое поле  $\mathcal{H}_{кр} \gg \mathcal{H}_{ee} \gg \mathcal{H}_{LS}$  (расщепляются атомные орбитали)

Среднее кристаллическое поле (группа железа, т. е. ионы с  $3d$  электронами):

$$\mathcal{H}_{ee} \gg \mathcal{H}_{кр} \gg \mathcal{H}_{LS}.$$

Кристаллическое поле слабее кулоновского взаимодействия между электронами, но сильнее спин-орбитального взаимодействия (для группы Fe порядка  $10\,000$ — $20\,000\text{ см}^{-1}$ ), поэтому для ионов группы Fe в кристаллах рассмотрение не доходит до мультиплетных уровней: кристаллическое поле действует на термы свободных ионов, давая новые термы, соответствующие неприводимым представлениям точечных групп симметрии (см. табл. 14) применительно к этому случаю (группы Fe), как наиболее важному (рассмотрение этих применений теории групп полностью сохраняет значение и для других случаев). Например, сравним конфигурацию  $3d^2$  (ион  $V^{3+}$ ) в свободном ионе (см. рис. 32) и в ионе в кристаллическом поле. Для конфигурации  $3d^2$ : а) получаем из табл. 8 термы  ${}^3F$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1G$ ,  ${}^1S$ , б) из табл. 14 непосредственно определяем новые термы — неприводимые представления (= типы симметрии), на которые расщепляются термы свободного иона в кристаллическом поле октаэдрической симметрии (как на рис. 32) или любой другой симметрии, в) рассматриваем расщепление новых термов в результате слабого спин-орбитального взаимодействия (см. рис. 37).

Сильное кристаллическое поле (группы Pd и Pt, т. е. ионы с  $4d$  и  $5d$  электронами, а также редко наблюдающиеся низкоспиновые — см. рис. 36 — состояния ионов группы Fe):

$$\mathcal{H}_{кр} \gg \mathcal{H}_{ee} \gg \mathcal{H}_{LS}.$$

Кристаллическое поле имеет такой же порядок величины, как межэлектронное взаимодействие, поэтому действие кристаллического поля рассматривается

до межэлектронного взаимодействия или одновременно с ним, т. е. непосредственно на электронные конфигурации ионов.

Например, конфигурация  $4d^2$  (см. рис. 32) преобразуется в кристаллическом поле кубической симметрии по двум неприводимым представлениям  $t_{2g}$  и  $e_g$ ; для двух  $d$ -электронов возможны три состояния:  $t_{2g}^2$  (оба электрона на  $t_{2g}$ -орбиталях),  $t_{2g}^1 e_g^1$  (один электрон на  $t_{2g}$ , другой на  $e_g$ ) и  $e_g^2$  (оба электрона на  $e_g$ -орбиталях). Вывод состояний ионов в кристаллическом поле в случае сильного поля производится путем получения прямых произведений одноэлектронных состояний. Так,  $t_{2g}^2$  соответствует двум электронным состояниям, характеризующимся каждый типом симметрии  $T_{2g}$ . Произведение  $T_{2g} \times T_{2g}$  легко получается по правилам произведений неприводимых представлений (см. табл. 16), оно равно  $A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1g}$ , что соответствует состояниям  $d^2 \rightarrow t_{2g}^2$  в сильном кристаллическом поле. Подобным же образом (из табл. 16) для  $t_{2g}^1 e_g^1$  получаем  $T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g}$ , для  $e_g^2$  получаем  $E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$ .

Набор состояний, получающийся из конфигурации  $d^2$  в случаях среднего и сильного полей ( $3d^2$  и  $4d^2$ ), одинаков (см. рис. 32), но расположение — различно. Случай сильного поля редко рассматривается в чистом виде.

### 2.3. ГРУППА ЖЕЛЕЗА: РАСЩЕПЛЕНИЕ ТЕРМОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Электронные конфигурации, термы, расщепление кубическим полем (качественные схемы). Состояния атомов в кристалле выводятся в приближении теории кристаллического поля, если задать два исходных параметра: число электронов в атоме (ионе) и симметрию положения иона в кристалле. Число электронов в атоме (т. е. положение атома в периодической системе), укладываемых в строгой последовательности, однозначно определяет электронную конфигурацию (см. табл. 6). Из электронной конфигурации выводятся возможные термы основного и возбужденных состояний (для ионов с  $3d^n$  электронами — табл. 8), из термов (именно из термов, а не мультиплетов, см. рис. 32) определяется схема их расщепления для кристаллического поля любой симметрии (см. табл. 14).

Остается лишь свести все эти этапы рассмотрения, что и сделано для ионов группы железа (для их известных валентных состояний) на рис. 33.

В общем виде электронная конфигурация ионов группы железа может быть записана:  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^n 4s^{1-2}$ .

$$\text{Ti: } [1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^4 4s^2.$$

Ион  $\text{Ti}^{3+}$  имеет  $3d^1$ -конфигурацию, т. е. сверх заполненных оболочек имеется один  $d$ -электрон; орбитальный момент  $L$  равен орбитальному моменту  $l$  этого электрона. Поскольку  $d$ -электрон обладает орбитальным моментом  $l = d = 2$ , то  $L = l = d = 2$ , в таком случае и орбитальное состояние всего иона  $L = D$ . Спиновый момент  $S$  равен спину  $s$  этого электрона, т. е.  $S = s = 1/2$ . Мультиплетность равна  $2S + 1 = 2$ . Отсюда терм  ${}^{2S+1}L$  основного состояния  $\text{Ti}^{3+}$  равен  ${}^2D$ . Терм  ${}^2D$  расщепляется в октаэдрическом кристаллическом поле на два состояния:  ${}^2E_g$  и  ${}^2T_{2g}$  (см. табл. 14 и рис. 33).

$$\text{V: } [1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^3 4s^2.$$

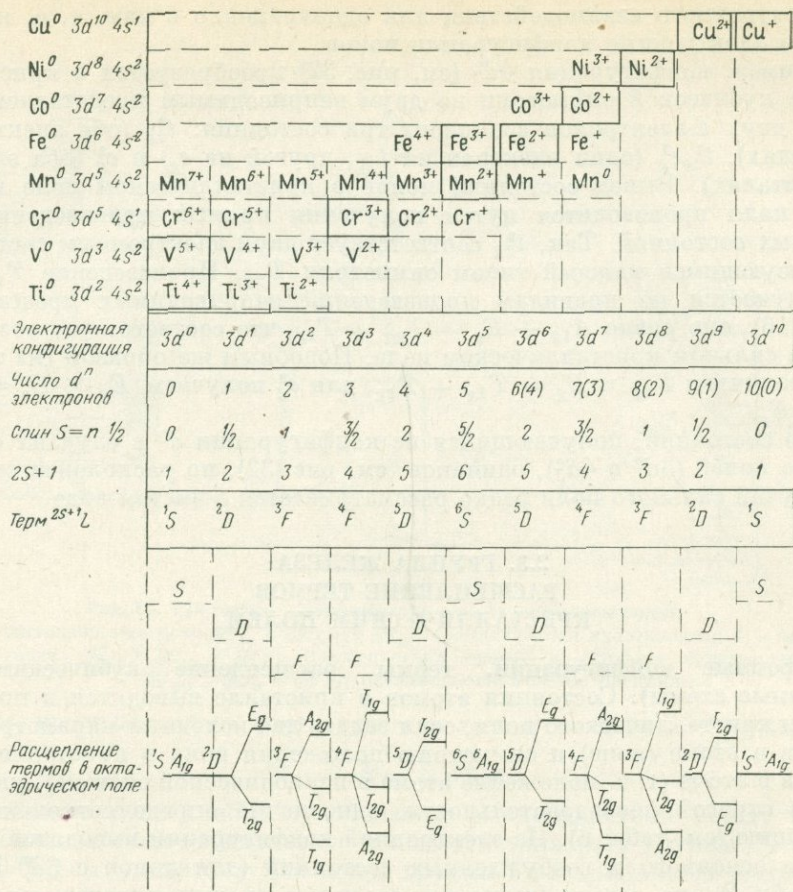


Рис. 33. Валентные состояния ионов группы Fe, их электронные конфигурации, термы и расщепление термов в кубическом (октаэдрическом) кристаллическом поле

Ион  $\text{V}^{3+}$  имеет  $3d^2$ -конфигурацию, т. е. имеются два  $d$ -электрона сверх заполненных оболочек;  $L = l_1 + l_2 = d + d = 3$  (по правилам векторного сложения, см. 1.8), т. е.  $L = 3 = F$ ;  $S = s_1 + s_2 = 1/2 + 1/2 = 1$ . Мультиплетность  $2S + 1 = 3$ . Отсюда терм  $^3F$ . В октаэдрическом поле он расщепляется на три состояния:  $^3A_{2g}$ ,  $^3T_{2g}$ ,  $^3T_{1g}$  (см. табл. 14).

Все остальные ионы группы железа имеют (в основном состоянии) одно из трех орбитальных состояний (см. рис. 33):  $D$ ,  $F$  и  $S$  (термы  $^2D$  и  $^5D$ ,  $^3F$  и  $^4F$ ,  $^6S$  и  $^1S$ ). Такая ограниченность возможных основных состояний связана с тем, что все электронные конфигурации ионов группы железа можно свести к одному и двум электронам сверх заполненных оболочек  $d^0$  и  $d^{10}$  или наполовину заполненной  $d^5$  (рис. 34).

Ионы в  $S$ -состоянии.  $d^0$  и  $d^{10}$  — полностью заполненные оболочки, нет незаполненных электронов, поэтому  $L = 0$ ,  $S = 0$ ;  $2S + 1 = 1$ , терм  $^1S$  — это единственный возможный терм для любых полностью заполненных оболочек (см. табл. 8)  $d^0$  —  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $d^{10}$  —  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

$d^5$  — все пять ( $2L + 1 = 5$ ) возможных для  $d$ -электронов состояний заполнены, что соответствует сферически симметричному распределению заряда и результирующему орбитальному моменту  $L = 0$ , но здесь имеется 5 неспаренных электронов, поэтому спин атома равен  $S = 5 \cdot \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$ , мультиплетность  $2S + 1 = 6$ . Терм  ${}^6S$  — это терм основного состояния, кроме него для  $d^5$  имеется ряд термов возбужденных состояний (см. табл. 8).

$S$ -состояния — орбитально не вырождены ( $2L + 1 = 1$ ), поэтому в кристаллическом поле любой симметрии они преобразуются в состояния  $A_1$  с сохранением мультиплетности:  ${}^6S \rightarrow {}^6A_1$ ;  ${}^1S \rightarrow {}^1A_1$  (если кристаллическое поле обладает центром симметрии, то для  $d$ -орбиталей добавляется знак четности  $g$ :  ${}^6S \rightarrow {}^6A_{1g}$ ).

**Ионы в  $D$ -состоянии.** К ним относятся ионы с электронными конфигурациями  $d^1$ ,  $d^4$  ( $= d^{5-1}$ ),  $d^6$  ( $= d^{5+1}$ ),  $d^9$  ( $= d^{10-1}$ ). Эти конфигурации можно рассматривать как имеющие один электрон сверх сферически распределенных электронов  $d^0$ ,  $d^5$  или одну дырку в сферических симметричных конфигурациях  $d^5$ ,  $d^{10}$ . Поэтому все эти четыре конфигурации имеют одинаковое орбитальное состояние  $D$  (как  $Ti^{3+}$  с  $3d^1$ ). В кубическом кристаллическом поле оно расщепляется на два уровня:  $E_g$  и  $T_{2g}$ . Но каждое из этих четырех состояний отличается либо мультиплетностью:  ${}^2D$  для  $d^1$  и  $d^9$ ,  ${}^5D$  для  $d^4$  и  $d^6$ , либо порядком уровней, образующихся из  $D$  при расщеплении в октаэдрическом поле:  ${}^2E_g$  — верхний;  ${}^2T_{2g}$  — нижний для  $d^1$  ( ${}^5E_g$ ,  ${}^5T_{2g}$  для  $d^6$ ); обратное расположение — для  $d^4$  и  $d^6$ .

**Ионы в  $F$ -состоянии.** Орбитальные  $F$ -состояния получаются из конфигураций с двумя  $d$ -электронами сверх  $d^0$ ,  $d^{10}$  или  $d^5$  оболочек:  $d^2$ ,  $d^3$  ( $= d^{5-2}$ ),  $d^7$  ( $= d^{5+2}$ ),  $d^8$  ( $= d^{10-2}$ ). Эти четыре конфигурации, дающие орбитальный момент  $F$ , отличаются мультиплетностью:  ${}^3F$  для  $d^2$  и  $d^8$ ,  ${}^4F$  для  $d^3$  и  $d^7$ , порядком уровней, образующихся в октаэдрическом поле:  ${}^3A_{2g}$  (верхний),  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}$  для  $d^2$ ,  ${}^4A_{2g}$  (верхний),  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g}$  — для  $d^7$ , обратное расположение — для  $d^3$  и  $d^8$ .

Очевидно, что ионы с одинаковой электронной конфигурацией (например,  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  с  $3d^5$  или  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$  с  $3d^7$  и др., см. рис. 33) имеют одинаковые термы и одинаковые схемы расщепления в кристаллическом поле (отличие в их спектрах связано с различием в параметрах кристаллического поля, см. 2.4).

Для одного и того же иона (одной и той же конфигурации) в кубических полях возникают одни и те же уровни, но в тетраэдрическом (и поле куба) они имеют обратный порядок по отношению к октаэдрическому полю. Так, например, для  $Fe^{2+}(3d^6, {}^5D)$  в октаэдрическом поле верхним уровнем является  ${}^5E_g$ , нижним  ${}^5T_{2g}$ , в тетраэдрическом (и в кубе) — верхний  ${}^5T_{2g}$ , нижний  ${}^5E_g$ . Можно заметить также, что расположение уровней  $Fe^{2+}(3d^6, {}^5D)$  в октаэдрическом поле ( ${}^5E_g, {}^5T_{2g}$ ) такое же, как для  $Mn^{3+}(3d^4, {}^5D)$  в тетраэдрическом поле ( ${}^5E, {}^5T_2$ ), и такое же, как для  $Ti^{3+}(3d^1, {}^2D)$  в октаэдрическом ( ${}^2E_g, {}^2T_{2g}$ ) (с другой мультиплетностью) и для  $Cu^{2+}(3d^9, {}^2D)$  в тетраэдрическом ( ${}^2E, {}^2T_2$ ).

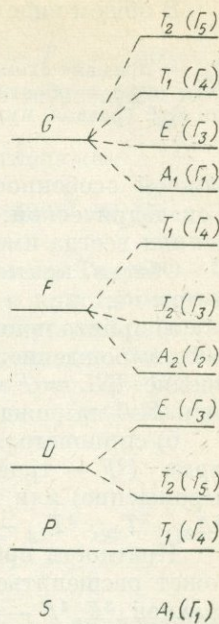


Рис. 34. Схема расщепления орбитальных состояний  $S, P, D, F, I$  в кубическом поле (см. табл. 14).

В общем виде (см. рис. 35):

$d_{\text{окт}}^n$  = прямая схема  $d_{\text{тетр}}^{10-n}$  = обратная  $d_{\text{окт}}^{10-n}$  (одинаковая мультиплетность) = прямая схема  $d_{\text{окт}}^{5+n}$  = обратная  $d_{\text{тетр}}^{5+n}$  (разная мультиплетность) = прямая схема  $d_{\text{тетр}}^{5-n}$  = обратная  $d_{\text{окт}}^{5-n}$  (разная мультиплетность).

Важной особенностью  $3d^5$  ( ${}^6S$ ) конфигурации является то, что для нее как в октаэдрической, так и в тетраэдрической координации при любых их искажениях всегда имеется лишь один уровень  ${}^6A_{1g}$  или  ${}^6A_1$  (или  ${}^6A$ ).

Общая кратность вырождения уровней в кристаллическом поле складывается из:

а) орбитального вырождения ( $2L + 1$ ), определяемого термом ( $L = S = 0$ , вырождение  $2L + 1 = 1$ ;  $L = P = 1$ , вырождение 3;  $L = D = 2$ , вырождение 5;  $L = F = 3$ , вырождение 7) или состоянием в кристаллическом поле ( $A$  и  $B$  — вырождения 1,  $E$  — 2,  $T$  — 3);

б) спинового вырождения ( $2S + 1$ ), определяемого мультиплетностью термина ( ${}^3F$  — тройное спиновое вырождение,  ${}^6S$  — шестикратное спиновое вырождение) или той же мультиплетностью состояния в кристаллическом поле ( ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}$  — тройное спиновое вырождение,  ${}^6A_{1g}$  — шестикратное).

Кратность орбитального вырождения здесь означает, на сколько уровней может расщепиться терм в кристаллическом поле (например,  ${}^2D$ ,  ${}^3D$  на пять уровней,  ${}^3F$ ,  ${}^4F$  — на семь уровней), или на сколько уровней может расщепиться состояние иона в кубическом поле, в полях более низкой симметрии (например, октаэдрическое состояние  ${}^2T_{2g}$  — на три состояния  ${}^2A_2$ ,  ${}^2B_1$ ,  ${}^2B_2$  — в  $C_{2v}$ , см. табл. 14).

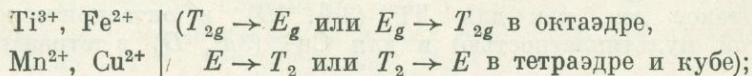
Кратность спинового вырождения означает, на сколько спиновых подуровней может расщепиться орбитальный уровень в кристаллическом и магнитном полях. Спиновая мультиплетность определяет схему расщепления уровней, с которыми связаны спектры электронного парамагнитного резонанса и магнитные свойства. В оптических спектрах с мультиплетностью связаны дополнительные правила отбора: «разрешены по спину» переходы между состояниями с одинаковой мультиплетностью (например,  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ), «запрещены по спину» переходы между состояниями с разной мультиплетностью (например,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  (см. 2.5)).

Уровень, например,  ${}^6A_{1g}$  представляет собой орбитальный синглет и спиновый секстет, общее вырождение  $1 \times 6 = 6$ ;  ${}^4T_{2g}$  — орбитальный триплет, спиновый квартет, общее вырождение  $3 \times 4 = 12$ ;  ${}^5E_g$  — орбитальный дублет, спиновый квинтет, общее вырождение  $2 \times 5 = 10$ .

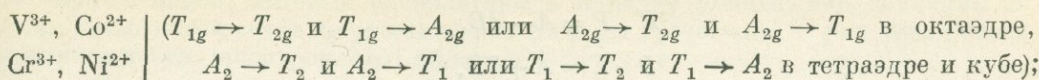
Из термина  ${}^4F$  образуются спиновые квартеты:  ${}^4A_g$  — орбитальный синглет ( $4 \times 1 = 4$ ),  ${}^4T_{2g}$  и  ${}^4T_{1g}$  — орбитальные триплеты ( $4 \times 3 = 12$  и  $4 \times 3 = 12$ ), общее вырождение термина  ${}^4F$  равно  $4 \times 7 = 28$ .

Число переходов между уровнями одного термина, расщепленного в кубическом поле (а это уровни одинаковой мультиплетности, так как они происходят из одного термина, — поэтому они разрешены по спину и обладают большей интенсивностью), определяет число соответствующих полос в спектре поглощения:

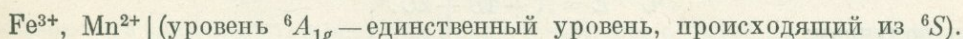
ионы в  $D$ -состоянии дают одну полосу поглощения



ионы в  $F$ -состоянии дают две полосы поглощения



ионы в  $S$ -состоянии не дают «разрешенных» полос поглощения



**Параметры кубического кристаллического поля; диаграммы Танабе — Су-гано.** Определив качественные схемы расщепления термов в кристаллических полях, перейдем к количественной оценке расстояний между возникающими при этом уровнями. Все этапы электронных взаимодействий иона, прослеженные с помощью схем расщепления энергетических уровней (см. рис. 28—32) или с помощью введения дополнительных членов в гамильтониан, могут быть представлены количественно путем введения немногих параметров:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{центр}} + \mathcal{H}_{ee} + \mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_{LS}.$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ B, C & Dq & \xi \end{array}$$

$B, C$  — параметры межэлектронного взаимодействия ( $\mathcal{H}_{ee}$ ), определяющие разделение термов в результате кулоновского отталкивания электронов;

$Dq$  — параметр кубического кристаллического поля, определяющий величину расщепления термов в кубическом кристаллическом поле ( $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ );

$\xi$  — параметр спин-орбитального взаимодействия ( $\mathcal{H}_{LS}$ ), учитывающий дальнейшее расщепление уровней иона в кристалле в результате взаимодействия орбитального состояния со спиновым моментом иона.

Параметры межэлектронного взаимодействия принимаются при интерпретации оптических спектров поглощения кристаллов обычно в виде параметров Рака  $B$  и  $C$  (параметр  $A$  соответствует одинаковому смещению всех термов данной электронной конфигурации, поэтому при рассмотрении оптических переходов, определяемых разностью уровней энергии, его можно не рассматривать). При расчетах спектров свободных ионов чаще используются параметры Слэтера — Кондона — Шортли  $F_0, F_2, F_4$ , связанные с параметрами Рака простыми соотношениями:  $B = F_2 - 5F_4$ ;  $C = 35F_4$ ;  $A = F_0 - 49F_4$ . С помощью параметров Рака (или Слэтера — Кондона — Шортли) энергии термов свободных ионов получают простые выражения; используя экспериментальные данные по оптическим спектрам свободных ионов, с помощью этих выражений легко получают численные значения параметров.

Например, для конфигурации  $d^2$  (ион  $V^{3+}$ ) известны:

а) набор термов  ${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$  (см. табл. 14 и рис. 32),

б) энергии этих термов, полученные из оптического спектра (берем их из сводки Ш. Мур) [48]

${}^3F_2$	0	${}^3P_0$	13 121
${}^3F_3$	318	${}^3P_1$	13 283
${}^3F_4$	730	${}^3P_2$	13 435
${}^1D_2$	10 960	${}^1G_4$	18 389 (в $\text{см}^{-1}$ ),

в) выражения энергии этих термов через параметры Рака [57]

$${}^3F \quad E = A - 8B,$$

$${}^3P \quad E = A + 7B,$$

$${}^1D \quad E = A - 3B + 2C,$$

$${}^1G \quad E = A + 4B + 2C.$$

Отсюда получаем:

$${}^3P - {}^3F = 15B \cong 13\,000 \text{ см}^{-1},$$

$${}^1D - {}^3F = 5B + 2C \cong 10\,600 \text{ см}^{-1}.$$

Тогда параметры  $B$  и  $C$  для свободного иона  $V^{3+}$  равны:  $B = 866 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 3175 \text{ см}^{-1}$ . Заметим, что разности энергий термов одинаковой мультиплетности (например,  ${}^3F - {}^3P$  или  ${}^1D - {}^1G$ ) определяются только параметром  $B$ , а термов разной мультиплетности (например,  ${}^1D - {}^3F$ ) — параметрами  $B$  и  $C$ . В частности, разность  ${}^3P - {}^3F = 15B$ .

Отношение  $C/B$  обычно близко к 4, поэтому иногда межэлектронное взаимодействие учитывается с помощью одного параметра  $B$ . Для кристаллов иногда принимают значения  $B$  и  $C$  свободных ионов (как в диаграммах Танабе — Сугано, рассматриваемых ниже), однако измеряемые из спектров поглощения кристаллов параметры  $B$  и  $C$  оказываются всегда меньше, чем  $B$  и  $C$  свободных ионов. Изменения  $B$ ,  $C$  в кристаллах по сравнению со свободными ионами и зависимости величин  $B$ ,  $C$  от типа иона переходного металла и лигандного иона понятны из сопоставления физического смысла этих параметров с существованием явления, происходящего при образовании комплекса переходный ион — лигандные ионы.

Если в свободном ионе параметры  $B$ ,  $C$  являются мерой межэлектронного взаимодействия, то в кристалле они становятся также мерой ковалентности связи, что представляет эмпирическое отступление от модели точечных зарядов.

Для свободного иона и для иона в кристалле межэлектронное взаимодействие зависит от размеров иона (от размеров  $3d$ -орбитали): чем больше размеры иона, тем более отдалены электроны друг от друга, тем слабее взаимодействие между ними, и наоборот). Поэтому  $B$ ,  $C$  уменьшаются:

а) с понижением валентности (размеры  $M^{2+}$  больше, чем  $M^{3+}$ , взаимодействие в  $M^{2+}$  слабее, чем в  $M^{3+}$ );

б) с переходом от первой переходной группы элементов ко второй и третьей (размеры ионов с одинаковым числом  $d$ -электронов при этом увеличиваются);

в) с переходом к первым от последних ионов каждой группы (с увеличением числа  $d$ -электронов размеры иона увеличиваются).

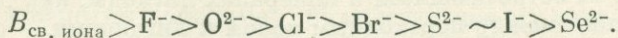
Для иона в кристалле перекрывание атомных орбиталей переходного металла и лигандов влечет за собой два следствия, оба из которых способствуют понижению значения  $B$ ,  $C$ :

а) частичный перенос  $d$ -электрона на орбитали лигандов означает увеличение протяженности  $d$ -орбиталей, увеличение их среднего радиального смещения, уменьшение эффективного заряда;

б) «проникновение» орбиталей лигандов в  $d$ -оболочки, что усиливает их экранирование от заряда ядер, уменьшает эффективный заряд, способствует радиальному расширению  $d$ -орбиталей.

Другими словами, чем больше ковалентность связи, тем сильнее уменьшается  $B$  в кристалле по сравнению со свободным ионом.

Для данного переходного иона ковалентность связи зависит от характера лигандных ионов, которые располагают в порядке уменьшения величины  $B$  в так называемый «нефелоуксетический ряд» (от греческого — ряд увеличения протяженности [электронного] облака):



Однако эта зависимость имеет ряд исключений и ее следует рассматривать лишь как эмпирически устанавливаемую тенденцию.

Уменьшение  $B$  в кристаллах составляет около 0,7—0,8 величины  $B$  в свободном ионе, но опускается и до 0,3 ( $B_{\text{кр}}/B_{\text{св. иона}} \sim 0,8—0,3$ ). Поскольку  $B$  определяет разделение термов в результате отталкивания электронов, уменьшение  $B$  указывает на сжатие разделения термов, из которых возникают уровни ионов под действием кристаллического поля.

Параметр кубического кристаллического поля  $Dq$  (сила кристаллического поля) представляет количественную меру разделения расщепленных термов.

Расщепление термов  $D$ -состояний ( ${}^2D$ ,  ${}^5D$ ), образующихся из конфигураций с одним неспаренным  $d$ -электроном сверх оболочек  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ , т. е. из конфигураций  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^9$ , определяется только силой кристаллического поля  $Dq$  (но переходы на уровни, образующиеся из других термов этих же конфигураций, определяются тремя параметрами:  $Dq$ ,  $B$ ,  $C$ ).

Расщепление термов  $F$ -состояний ( ${}^3F$ ,  ${}^4F$ ), а также возбужденных  $G$ ,  $H$  . . . состояний, образующихся из конфигураций  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$ ,  $d^8$ , определяется величиной  $Dq$  и параметрами  $B$  и  $C$ .

Величина  $Dq$  (так же, как и  $B$ ,  $C$ ) может быть определена из оптических спектров поглощения и является важнейшей спектроскопической характеристикой иона в данном кристалле.

Сила кристаллического поля определяется величинами:

$Q$  — эффективный заряд лигандов;

$\langle r^4 \rangle$  — четвертой степенью среднего радиуса  $r$   $3d$ -орбитали (который несколько отличается от орбитального радиуса в большую сторону);

$R$  — расстоянием между переходным ионом и лигандами

$$Dq = \text{const} \frac{Q \langle r^4 \rangle}{R^5}.$$

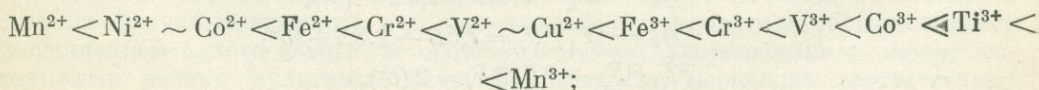
Отсюда следуют зависимости  $Dq$ :

1) от переходного иона.

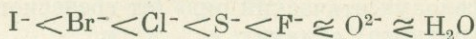
$Dq$  для  $M^{3+}$  больше, чем для  $M^{2+}$  (для  $M^{3+}$   $Dq = 1400—2500 \text{ см}^{-1}$ , для  $M^{2+}$   $Dq = 750—1250 \text{ см}^{-1}$ ), однако в октаэдрической координации для ионов в одинаковом валентном состоянии  $Dq$  колеблется в близких пределах;

$Dq$  в первой переходной серии (в группе Fe)  $\sim$  на 30% меньше, чем во второй переходной серии (группе Pt), а в последней на 30% меньше, чем в третьей переходной серии (группе Pd):  $3d < 4d < 5d$ ;

$Dq$  имеет меньшие величины для ионов с  $d^5$ -конфигурацией, чем для соседних ионов (для ионов с  $d^5$ -оболочкой ионные радиусы меньше — см. ниже), т. е.  $Dq$  возрастает в ряду



2) от лигандов, которые располагаются в эмпирически установленный спектрохимический ряд по возрастанию  $Dq$



(далее идут такие не встречающиеся в минералах лиганды, как  $NO_2$ ,  $CN$  и др.);

3) от расстояния между переходным ионом и лигандами — с уменьшением расстояния сила кристаллического поля возрастает (и наоборот), но не всегда пропорционально  $R^5$ ;

4) от координации

$$Dq_{\text{окт}} : Dq_{\text{куб}} : Dq_{\text{тетр}} = 1 : 8/9 : 4/9.$$

*Определение  $Dq$ ,  $B$ ,  $C$  из оптических спектров поглощения.* Приписав полосы поглощения определенным переходам между уровнями, образующимися при расщеплении термина основного состояния в кубическом поле, можно определить параметры  $Dq$ ,  $B$ ,  $C$  с помощью следующих простых соотношений.

а. Для конфигураций  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^9$  (основное состояние  ${}^2D$ ,  ${}^5D$ ) определяется только  $\Delta = 10Dq$  из разрешенного перехода:

$$d^1 ({}^2D) : {}^2T_2 \rightarrow {}^2E = \Delta,$$

$$d^4 ({}^5D) : {}^5E \rightarrow {}^5T_2 = \Delta,$$

$$d^6 ({}^5D) : {}^5T_2 \rightarrow {}^5E = \Delta,$$

$$d^9 ({}^2D) : {}^2E \rightarrow {}^2T_2 = \Delta.$$

б. Для конфигураций  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  (основные состояния  ${}^3F$ ,  ${}^4F$ ) определяются  $\Delta = 10Dq$  и  $B$ :

$$d^2 ({}^3F) : {}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2 = -7,5B + 0,5\Delta + (b^+),$$

$${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2 = -7,5B + 1,5\Delta + (b^+),$$

$${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1 ({}^3P) = 2(b^+),$$

$${}^3T_2 ({}^3F) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F) = \Delta;$$

$$d^7 ({}^4F) : {}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2 = -7,5B + 0,5\Delta - (b^+),$$

$${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2 = -7,5B + 1,5\Delta - (b^+),$$

$${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P) = 2(b^+),$$

$${}^4T_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4A_2 ({}^4F) = \Delta;$$

$$d^3 ({}^4F) : {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 = \Delta,$$

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 = 7,5B + 1,5\Delta - (b^-),$$

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P) = 7,5B + 1,5\Delta + (b^-),$$

$${}^4T_1 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P) = 2(b^-);$$

$$d^8 ({}^3F) : {}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2 = \Delta,$$

$${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1 = 7,5B + 1,5\Delta - (b^-),$$

$${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1 ({}^3P) = 7,5B + 1,5\Delta + (b^-),$$

$${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3T_1 ({}^3P) = 2(b^-),$$

где  $(b^+) = 1/2 [(9B + \Delta)^2 + 144B^2]^{1/2}$ ,  
 $(b^-) = 1/2 [(9B - \Delta)^2 + 144B^2]^{1/2}$ .

в. Для конфигурации  $d^5$  (основное состояние  ${}^6S$ ) терм  ${}^6S$  преобразуется в единственный уровень  ${}^6A_1$  (т. е. не расщепляется в кристаллическом поле); величины  $\Delta = 10Dq$ ,  $B$  и  $C$  определяются переходами между основным уровнем  ${}^6A_1$  и возбужденными уровнями, образующимися из других термов:

$$d^5 ({}^6S): {}^6A_1 \rightarrow \dots$$

$${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1 ({}^4G) = -\Delta + 10B + 6C - 26B^2/\Delta,$$

$${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2 ({}^4G) = -\Delta + 18B + 6C - 26B^2/\Delta.$$

Полную картину поведения уровней всех термов  $d^n$ -конфигураций в кубическом поле дают диаграммы, составленные Танабе и Сугано [89, 90] (см. ниже описания спектров отдельных ионов). Для одного определенного значения  $B$  и отношения  $C/B$ , принятых при построении, показано изменение энергии уровней в зависимости от силы кристаллического поля  $10Dq$ . С осью абсцисс на них совпадает уровень основного состояния, на оси ординат показаны положения термов свободного иона, «сжатые» вследствие изменения межэлектронного взаимодействия между термами в кристалле (вследствие изменения параметров  $B$  и  $C$  в кристалле по сравнению со свободным ионом).

Ограничения этих диаграмм связаны:

- а) с недостаточностью самой модели кристаллического поля,
- б) с тем, что диаграмма составлена лишь для одного значения  $B$  и  $C$  (они не варьируются непосредственно),
- в) с тем, что приняты значения  $B$  и  $C$  свободных ионов, от которых резко отличаются  $B$  и  $C$  в кристаллах,
- г) с тем, что показывается расщепление только кубическим полем (и без учета спин-орбитального взаимодействия, см. 2.4), тогда как наиболее обычны кристаллические поля более низкой симметрии.

Все это придает диаграммам полуколичественный характер.

Вместе с тем лишь они дают общий обзор поведения всех уровней иона в кристаллическом поле, взаимное расположение уровней, их пересечение, изменение направления с изменением силы кристаллического поля. Они же являются исходными при рассмотрении дальнейших расщеплений полями более низкой симметрии. На диаграммах (см. 6) различаются:

уровни, не зависящие от силы кристаллического поля — они изображаются линиями, параллельными оси абсцисс (например, уровни  ${}^4E$ ,  ${}^4A_2$  конфигурации  $d^5$ ); переходам на такие уровни соответствуют узкие полосы поглощения, положение которых мало изменяется в разных кристаллах;

уровни, являющиеся единственными уровнями данного типа (например, для  $d^2$  уровни  ${}^3T_2$ ,  ${}^3A_2$ ), обнаруживающие линейную зависимость от  $Dq$ ;

уровни, имеющие аналогов, образующихся из другого терма (например, для  $d^2$  два уровня  ${}^1E$ , возникающие из терма  ${}^1D$  и из терма  ${}^1G$ ); эти уровни взаимодействуют друг с другом, никогда не пересекаются и изображаются расходящимися кривыми.

Переходы с основного состояния на возбужденные могут быть разрешенными по спину или запрещенными. Разрешенные — это переходы между состояниями одинаковой мультиплетности, т. е. чаще всего между уровнями, образующимися расщеплением одного и того же основного терма; запрещенные — между состояниями разной мультиплетности. Разрешенным переходам соответствуют

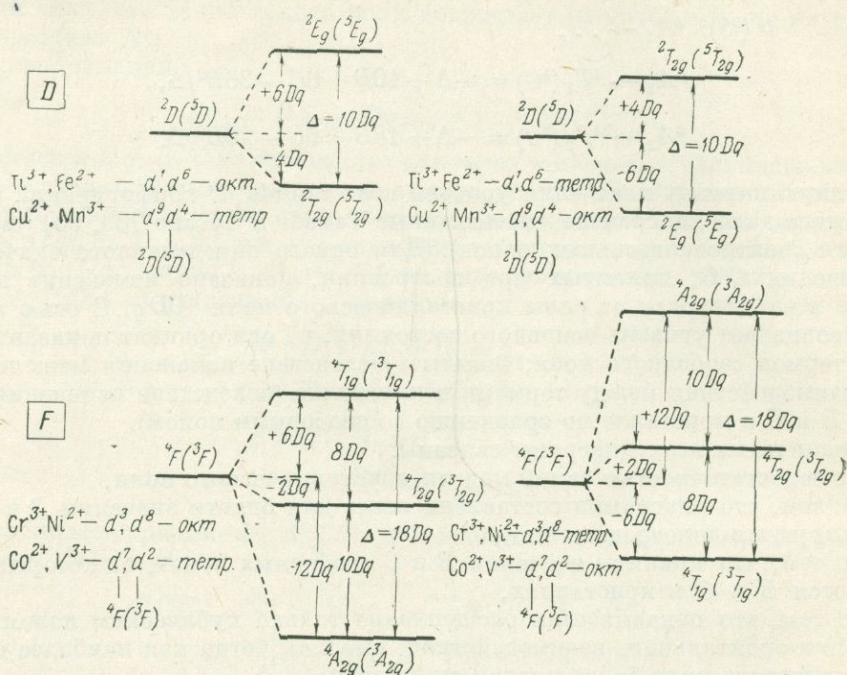
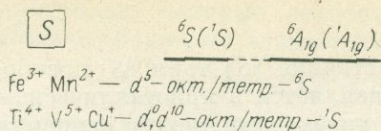


Рис. 35. Расщепление основных термов S, D, F ионов с  $3d^n$ -конфигурацией в октаэдрическом и тетраэдрическом поле (для тетраэдрических полей опустить знак четности — центросимметричности «g»)

интенсивные полосы поглощения, запрещенным — полосы очень слабые, часто не наблюдающиеся вообще.

Поскольку схема уровней в тетраэдрическом поле «перевернута» по сравнению с октаэдрическим (рис. 35), то диаграммы Танабе—Сугано пригодны и для ионов в тетраэдрической координации, т. е. для  $d^n$ -конфигураций в тетраэдрической координации следует использовать диаграмму, составленную для  $d^{10-n}$ -конфигураций в октаэдрической координации. Например, диаграмма для  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ ) в октаэдре совпадает с диаграммой для  $Mn^{4+}$  ( $d^4 = d^{10-6}$ ) в тетраэдре. Но при этом полоса значений  $10Dq$  для тетраэдрической координации будет находиться в другой области, так как  $Dq_{\text{тетр}} = 4/9 Dq_{\text{окт}}$ .

**Высоко- и низкоспиновые состояния.** Распределение  $d$ -электронов по орбитальным состояниям  $t_{2g}$  и  $e_g$ , образующимся в кубическом кристаллическом поле (рис. 36), может быть различным в зависимости от силы кристаллического поля. В случае 1—3 электронов ( $d^1, d^2, d^3$ ) заселяются (в октаэдрической координации) только нижние орбитали  $t_{2g}$  ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ ).

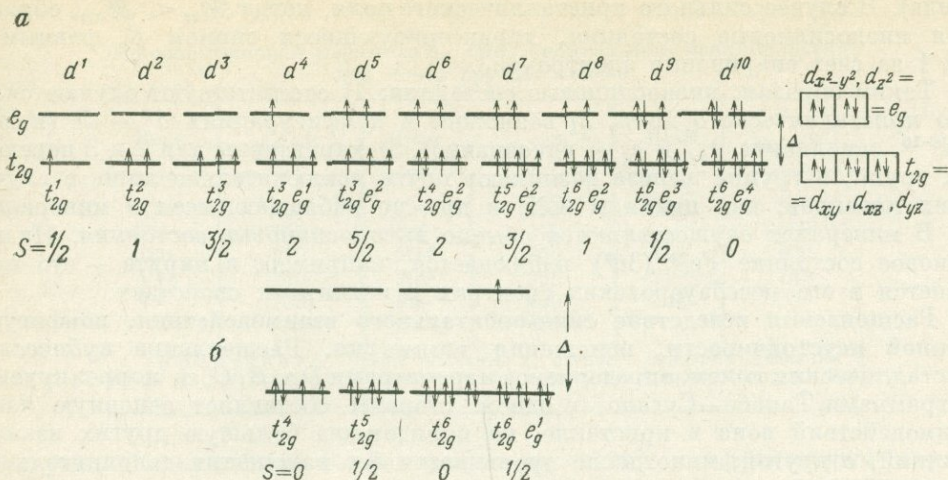


Рис. 36. Высокоспиновые (а) и низкоспиновые (б) электронные конфигурации основных состояний ионов группы железа

В случае 4—7 электронов возникают две возможности заселения орбитальных  $t_{2g}$  и  $e_g$  состояний по взаимному расположению спинов электронов: параллельному (неспаренные электроны, занимающие различные орбитали  $t_{2g}$ :  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  или  $d_{xz}$ ) или антипараллельному (спаренные электроны, занимающие одну и ту же орбиталь, но с противоположными спинами). Например, при 4 электронах ( $d^4$ ) возможно два варианта:

а) 3 электрона на нижнем уровне  $t_{2g}$  (по одному на  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ), четвертый переносится на верхний уровень  $e_g$  ( $d_{z^2}$  или  $d_{x^2-y^2}$ ) — все электроны неспаренные; электронная конфигурация  $t_{2g}^3 e_g^1$ ;

б) все 4 расположены на  $t_{2g}$ -орбиталях, при этом четвертый спаривается с одним из электронов; электронная конфигурация  $t_{2g}^4$ .

При 8—10 электронах расположение электронов в основном состоянии, как в случае  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ , однозначное:  $t_{2g}$ -орбитали полностью заселены 6 электронами, остальные располагаются на  $e_g$ -орбиталях.

Возникновение той или иной конфигурации определяется соотношением двух противоположных тенденций:

а) межэлектронное отталкивание (член гамильтониана  $\mathcal{H}_{ee}$ ) способствует образованию состояний с параллельными спинами (неспаренные электроны); когда на  $t_{2g}$ -уровне находится три неспаренных электрона (по одному на  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ -орбиталях), то это взаимодействие заставляет четвертый и последующие электроны «подняться» на  $e_g$ -уровень, чтобы не возникало спаренное состояние; этому соответствует эмпирическое правило Хунда (см. 1.8), по которому основным является состояние с максимальным спином, т. е. максимальным числом неспаренных электронов;

б) с другой стороны, сила кристаллического поля  $\Delta = 10Dq$  (член гамильтониана  $\mathcal{H}_{кр}$ ), определяющая разделение уровней  $t_{2g}$  и  $e_g$ , препятствует перенесению электрона на верхнее  $e_g$ -состояние, способствуя максимальному заселению (за счет спаривания) нижнего  $t_{2g}$ -состояния.

В случае среднего кристаллического поля (см. 2.3), когда  $\mathcal{H}_{ee} > \mathcal{H}_{кр}$ , образуются высокоспиновые состояния, т. е. состояния с максимальным спином, с максимальным числом неспаренных электронов (подчиняющиеся правилу

Хунда). В случае сильного кристаллического поля, когда  $\mathcal{H}_{ee} < \mathcal{H}_{кр}$ , образуются низкоспиновые состояния, характеризующиеся спином  $S$ , равным 0 или 1 за счет спаривания электронов.

Таким образом: низкоспиновые состояния: 1) соответствуют случаю сильного кристаллического поля, 2) возможны в конфигурациях  $d^4 - d^7$  (в  $d^{1-3}$  и  $d^{8-10}$  заполнение  $t_{2g}$  и  $e_g$  — однозначно), 3) характерны для 2 и 3 переходных групп; в группе железа возникают почти исключительно лишь в случае таких лигандов, как цианиды (CN) и др., не наблюдающиеся в минералах.

В минералах осуществляются обычно высокоспиновые состояния. Низкоспиновое состояние  $Fe^{2+}$  ( $3d^6$ ) наблюдается, например, в пирите — это проявляется в его мессбауэровских спектрах и магнитных свойствах.

**Расщепления вследствие спин-орбитального взаимодействия, конфигурационной неустойчивости, понижения симметрии.** Расщепление кубическим кристаллическим полем, определяемое параметрами  $Dq, B, C$ , и коррелируемое диаграммами Танабе—Сугано, с одной стороны, составляет основную часть взаимодействий иона в кристалле, на порядок-два большую других взаимодействий, с другой, никогда не проявляется без наложения дополнительных взаимодействий.

*Спин-орбитальное взаимодействие* состояний  $3d^n$ -ионов, расщепленных кристаллическим полем, — это то же самое взаимодействие между орбитальным моментом ( $L$ ) и спиновым моментом ( $S$ ), определяемое константой спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  ( $\lambda LS$ ) и приводящее к квантовому числу  $I$  (терм  $2S+1L \rightarrow$  мультиплетный уровень  $2S+1L_I$ ), что и в свободных ионах (см. 1.8), но рассматриваемое после действия кристаллического поля (см. рис. 32) применительно уже к состояниям, обозначаемым типом симметрии в кристаллическом поле ( $T, E, A$  — обозначения 3, 2, 1-кратного орбитального вырождения). При этом спиновая мультиплетность состояний, например  ${}^3T, {}^3E, {}^3A \dots$ , означает то же, что и в свободном ионе, т. е. спиновое вырождение, равное  $(2S + 1)$ , где  $S$  — спин иона.

До сих пор (см. 2.3 и 2.4) рассматривалось поведение в кристаллах только орбитальных состояний, поскольку спиновые состояния унаследуются уровнями кристаллического поля от термов свободных ионов.

Взаимодействие орбитального и спинового моментов иона приводит:

а) к дополнительному малому расщеплению уровней кубического поля, вызывающему либо уширение полос поглощения, либо появление при низких температурах тонкой структуры в спектре поглощения; если локальная симметрия иона не является кубической, то спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению уровней совместно с понижением симметрии;

б) к ослаблению запрещенности переходов между состояниями с различной мультиплетностью: вместо правила отбора по спиновому квантовому числу  $\Delta S = 0$  начинает действовать правило отбора по квантовому числу  $I = L + S, \Delta I = 1$ ;

в) к отклонению магнитной восприимчивости от чисто спиновых значений;

г) к начальному расщеплению, определяющему особенности спектров электронного парамагнитного резонанса: величину  $g$ -фактора и т. д.

Величина спин-орбитального расщепления выражается с помощью одного из двух параметров:

$\xi_{3d}$  — одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия, измеряющий силу взаимодействия между спиновым и орбитальными моментами одного электрона данной конфигурации; это свойство данной электронной конфигурации (свойство иона);  $\xi_{3d}$  положителен и постоянен для всех термов,

Одноэлектронный параметр  $\xi_{3d}$  спин-орбитального взаимодействия для ионов группы железа

Ионы	$\xi_{3d}, \text{см}^{-1}$	Ионы	$\xi_{3d}, \text{см}^{-1}$	Ионы	$\xi_{3d}, \text{см}^{-1}$
Ti <sup>2+</sup>	120	Cr <sup>2+</sup>	230	Co <sup>2+</sup>	515
Ti <sup>3+</sup>	155	Cr <sup>3+</sup>	275	Co <sup>3+</sup>	580
V <sup>2+</sup>	170	Mn <sup>2+</sup>	300	Ni <sup>2+</sup>	630
V <sup>3+</sup>	210	Mn <sup>3+</sup>	255	Ni <sup>3+</sup>	715
V <sup>4+</sup>	(250)	Fe <sup>2+</sup>	400	Cu <sup>2+</sup>	830
		Fe <sup>3+</sup>	460		

Примечание: Чтобы получить  $\lambda$ , следует разделить значения  $\xi$  на  $2S$  ( $S$  для основных состояний ионов группы Fe приведены на рис. 33).

образующихся из данной конфигурации; он связан с эффективным зарядом ядра  $Z_{\text{эфф}}$  и средним радиусом  $3d^n$ -орбитали  $\bar{r}$

$$\xi_{3d} = (Z_{\text{эфф}} \cdot e^2 / 2m^2c^2) / \bar{r}^3;$$

$\lambda$  — параметр спин-орбитального взаимодействия (используемый в связи с термом иона) — меньше одноэлектронного параметра  $\xi$  в  $2S$  раз

$$\lambda = \pm \xi / 2S.$$

Так, например (табл. 22), для  $3d^3$  Cr<sup>3+</sup>  $\xi_{3d} = 270 \text{ см}^{-1}$ ; для термов  ${}^4F$  (или  ${}^4T_2, {}^4T_1$ ), образующихся из этой конфигурации (см. 2.5),  $\lambda = 1/3 \xi_{3d} = 90 \text{ см}^{-1}$  ( $2S + 1 = 4$ ;  $S = 3/2$ ;  $\lambda = \xi_{3d}/2S$ ), для  ${}^2G$  (или  ${}^2E, {}^2T_1$ )  $\lambda = \xi_{3d}/2 = 135 \text{ см}^{-1}$ . Параметр  $\lambda$  — свойство терма; из входящих в терм квантовых чисел орбитального ( $L$ ) и спинового ( $S$ ) моментов иона определяется с помощью  $\lambda$  величина спин-орбитального взаимодействия терма  $\lambda LS$ . В отличие от всегда положительного  $\xi_{3d}$  параметр  $\lambda$  бывает положительным или отрицательным ( $\lambda = \pm \xi_{3d}/2S$ ).

Для оболочек, заполненных менее, чем наполовину ( $d^1 - d^4, p^1, p^2$ ), знак  $+$ , более, чем наполовину ( $d^6 - d^9, p^4, p^5$ ), знак  $-$ ,  $d^5$  и  $p^3 \lambda = 0$  (это влияет на величину  $g$ -фактора, имеющего величину  $>2$  или  $<2$ ). Изменение знака  $\lambda$  связано с тем, что одинаковый спин  $d^n$  и  $d^{10-n}$  конфигураций определяется при  $n < 5$  по числу электронов, а при  $n > 5$  — по числу дырок, сопоставляемых с «положительными электронами». Величина  $\lambda$  в кристаллах близка к соответствующему значению  $\lambda$  свободного иона, понижаясь (подобно параметрам Рака  $B$  и  $C$ ) в кристаллах обычно на небольшую величину (например,  $\lambda$  свободного иона Fe<sup>2+</sup>  $100 \text{ см}^{-1}$ , Fe<sup>2+</sup> в шпинели  $98 \text{ см}^{-1}$ , в ZnS  $92 \text{ см}^{-1}$ , в CdTe  $64 \text{ см}^{-1}$ ).

В кристаллическом поле спин-орбитальное взаимодействие расщепляет в первом приближении только  $T$ -термы, во втором приближении  $E$ -термы и не расщепляет  $A$ -термы. Число уровней, на которое расщепляются  $T$ -термы (рис. 37), определяется так же, как число мультиплетных уровней свободных ионов (см. 1.8), если орбитали  $t_{2g}$  ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ) рассматривать как эквивалентные  $p$ -орбиталям (то же трехкратное вырождение  $p_x, p_y, p_z$ ), а  $T$ -термы — как эквивалентные  $P$ -термам. Тогда, например, для  ${}^3T$ -терма:

$$L = T = P = 1; 2S + 1 = 3; S = 1; I \text{ от } L + S \text{ до } L - S,$$

$$\text{т. е. от } 1 + 1 = 2 \text{ до } 1 - 1 = 0,$$

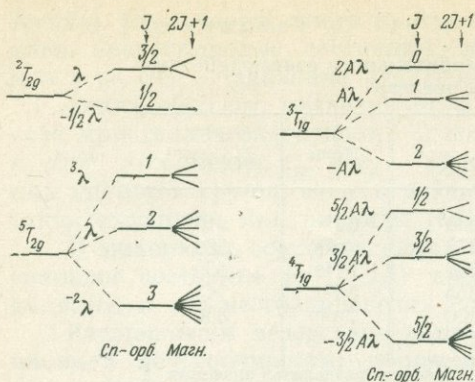


Рис. 37. Расщепление  $T$ -термов спин-орбитальным взаимодействием (и наложенным внешним магнитным полем)

т. е.  ${}^3T$ -терм расщепляется на 3 уровня с  $I = 2, 1, 0$ . Для  ${}^4T$  и  ${}^5T$ -терма аналогия с  $P$ -термами становится лишь формальной, так как  $P$ -термов с такой мультиплетностью нет. Энергия спин-орбитальных уровней определяется из простого выражения

$$\epsilon = -1/2 \xi_{3d} \cdot 1/2 [I(I+1) - L(L+1) - S(S+1)].$$

Конфигурационная неустойчивость, или внутренняя асимметрия, или эффект Яна—Теллера — свойство самих электронных конфигураций, проявляющееся в том, что в кристалле даже в случае кубической локальной симметрии вырожденные состояния неустойчивы.

Общее представление об этом эффекте можно рассмотреть на примере конфигурации иона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) в октаэдрическом поле:  $t_{2g}^6 e_g^3$ . В группе  $e_g^3$  из двух эквивалентных орбиталей  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  находится 3 электрона, вследствие чего эти орбитали, направленные в сторону лигандов ( $d_{x^2-y^2}$  по осям  $x$  и  $y$ ,  $d_{z^2}$  по оси  $z$ ), взаимодействуют с лигандами различно: если 2 электрона находятся на  $d_{x^2-y^2}$ , а один — на  $d_{z^2}$ , то отрицательные заряды лигандов по осям  $x$ ,  $y$ , более экранированы от электростатического притяжения  $\text{Cu}^{2+}$ , чем по оси  $z$ , поэтому лиганды по оси  $z$  расположатся ближе к  $\text{Cu}^{2+}$ , чем лиганды по осям  $x$  и  $y$ . В результате  $e_g^3$ -орбиталь расщепляется на два ставших неэквивалентными уровня. Более полное рассмотрение [59, 70, 88] показывает, что механизм эффекта Яна—Теллера связан с взаимодействием электронных и колебательных состояний.

Остановимся лишь на следствиях эффекта Яна—Теллера и его проявлении в различных конфигурациях и координациях.

Из трех орбитальных состояний в кубическом поле  $T$ ,  $E$ ,  $A$  эффект Яна—Теллера не проявляется, естественно в невырожденных  $A$ -состояниях, проявляется сильнее в  $E$ -состояниях, слабее в  $T$ -состояниях: орбитали  $e_g$  направлены в сторону лигандов и на них сильнее сказывается неэквивалентность взаимодействия с лигандами, чем в случае  $t_{2g}$ -орбиталей, направленных между лигандами (рис. 26); в тетраэдре это различие слабее. Состояния  $E$  испытывают в результате эффекта Яна—Теллера тетрагональное искажение, состояния  $T$  — тетрагональное и тригональное.

Различается статический и динамический эффект Яна—Теллера. Статический эффект заключается в конфигурационной неустойчивости основного состояния, вследствие чего расщепляется основное состояние (с него снимается вырождение). Это означает, что данный комплекс должен иметь искаженный координационный октаэдр или тетраэдр. Однако, если комплекс не имеет кубической локальной симметрии, то можно лишь обсуждать, является ли статический эффект Яна—Теллера причиной некубической симметрии или это следствие взаимодействия ионов решетки, приводящего к укладке их в структуре с некубической симметрией.

В группе железа в октаэдрической координации основным состоянием  $E$ , наиболее подверженным статическому эффекту Яна—Теллера, обладают ионы  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ,  ${}^2E$ ) и  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ,  ${}^5E$ ), которые действительно всегда наблюдаются

в некубических координациях. Прямым экспериментальным указанием на статический эффект Яна—Теллера было бы наблюдение некубического спектра (оптического, ЭПР, мессбауэровского) примесного иона в положении в кристалле с кубической локальной симметрией.

Динамический эффект Яна—Теллера проявляется в конфигурационной неустойчивости возбужденного состояния. Расщепление возбужденного состояния приводит к тому, что в спектре поглощения вместо одной полосы поглощения (перехода с основного уровня на один возбужденный уровень) появляются две полосы поглощения (или одна очень широкая полоса), соответствующие переходам на два расщепленных возбужденных уровня. Возбужденным состоянием  $E$  в октаэдрической координации обладают ионы  $Ti^{3+}$  ( $3d^1$ ,  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ) и  $Fe^{2+}$  ( $3d^6$ ,  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ). Если эти ионы находятся в положениях с некубической симметрией, то расщепление возбужденного уровня  $E$  можно приписать именно понижению симметрии или совместному действию понижения симметрии и эффекта Яна—Теллера. Однако появление расщепленной полосы поглощения в спектре кубических кристаллов однозначно связывается с эффектом внутренней асимметрии. Например, в оптическом спектре иона  $Fe^{2+}$  в октаэдре в  $MgO$  (со структурой  $NaCl$ ) вместо полосы поглощения со средней частотой  $10\ 300\text{ см}^{-1}$  ( ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ) появляются две полосы, расщепленные на  $1800\text{ см}^{-1}$ .

*Понижение симметрии.* Все рассмотрение поведения уровней ионов в кристаллическом поле производилось для поля кубической симметрии. Между тем в подавляющем большинстве минералов и неорганических соединений октаэдр и тетраэдр указывают лишь координацию ионов переходных металлов, но не локальную симметрию, отличающуюся от кубической. Однако порядок величины расщепления вследствие искажения октаэдрических и тетраэдрических координационных полиэдров меньше порядка расщепления кубическим полем и больше или близок к величине расщепления вследствие спин-орбитального взаимодействия. Поэтому искажения вследствие понижения симметрии можно рассматривать как возмущающее действие, как дальнейшее расщепление по отношению к уровням кубического поля.

В оптических спектрах поглощения понижение симметрии приводит к появлению двух переходов вместо одного. Это проявляется в неполяризованном свете в виде расщепления или уширения полосы поглощения. В поляризованном свете вид спектра определяется правилами отбора, разрешающими в данной ориентировке переход на один уровень и запрещающими переход на другой уровень, тогда как в противоположной ориентировке происходит смена разрешенного и запрещенного переходов. При постепенном изменении ориентировки не происходит смещения полос поглощения, а наблюдается постепенное уменьшение интенсивности разрешенного перехода иона, пока в перпендикулярной ориентировке он не становится запрещенным и либо исчезает, либо интенсивность его принимает минимальное значение. Одновременно появляется и растет по интенсивности полоса поглощения, связанная с другим переходом, который становится разрешенным и достигает максимума интенсивности при исчезновении первого перехода. Если расщепление невелико, то при промежуточных ориентировках эти переходы могут перекрываться и может наблюдаться кажущееся смещение полосы поглощения, представляющей в действительности наложение двух спектров, меняющихся по интенсивности, но не по положению.

Направления максимальной и минимальной интенсивности полос поглощения — это направления осей кристаллического поля, контролируемых

Таблица 23

## Правила отбора для триклинных точечных групп

$C_i$	$A_g$	$A_u$	$C_1$	$A$
$A_g$	-	+	$A$	+
$A_u$	+	-		

Таблица 24

## Правила отбора для моноклинных точечных групп

$C_2$	$A$	$B$	$C_s$	$A'$	$A''$	$C_{2h}$	$A_g$	$A_u$	$B_g$	$B_u$
$A$		⊥	$A'$	⊥		$A_g$	-		-	⊥
$B$	⊥		$A''$		⊥	$A_u$		-	⊥	⊥
						$B_g$	-	⊥		
						$B_u$	⊥	-		-

Таблица 25

## Правила отбора для ромбических точечных групп

$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$D_2$	$A$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
$A_1$	$z$	-	$x$	$y$	$A$	-	$z$	$y$	$x$
$A_2$	-	$z$	$y$	$x$	$B_1$	$z$	-	-	-
$B_1$	$x$	$y$	$z$	-	$B_2$	$y$	-	-	-
$B_2$	$y'$	$x$	-	$z$	$B_3$	$x$	-	-	-

Таблица 26

## Правила отбора для тетрагональных точечных групп

$C_4$	$A$	$B$	$E$	$D_4$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$	$S_4$	$A$	$B$	$E$
$A$		-	⊥	$A_1$	-		-	-	⊥	$A$	-		⊥
$B$	-		⊥	$A_2$		-	-	-	⊥	$B$		-	⊥
$E$	⊥	⊥		$B_1$	-	-			⊥	$E$	⊥		⊥
				$B_2$	-	-			⊥				
				$E$	⊥	⊥	⊥	⊥					

$D_{2d}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$	$C_{4h}$	$A_g$	$B_g$	$E_g$	$A_u$	$B_u$	$E_u$
$A_1$	-	-	-		⊥	$A_g$	-	-	-		-	⊥
$A_2$	-	-		-	⊥	$B_g$	-	-	-	-		⊥
$B_1$	-		-	-	⊥	$E_g$	-	-	-	⊥	⊥	
$B_2$		-	-	-	⊥	$A_u$		⊥	⊥	-	-	-
$E$	⊥	⊥	⊥	⊥		$B_u$	-		-	-	-	-
						$E_u$	⊥	⊥	⊥	-	-	-

## Правила отбора для тригональных точечвых групп

$D_{3d}$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$E_g$	$E_u$	$D_3$	$A_1$	$A_2$	$E$	$C_{3v}$	$A_1$	$A_2$	$E$	$C_3$	$A$	$E$
$A_{1g}$	—	—	—		—	⊥	$A_1$	—		⊥	$A_1$		—	⊥	$A$		⊥
$A_{1u}$	—	—		—	⊥	—	$A_2$		—	⊥	$A_2$	—		⊥	$E$	⊥	, ⊥
$A_{2g}$	—		—	—	—	⊥	$E$	⊥	⊥	, ⊥	$E$	⊥	⊥	, ⊥			
$A_{2u}$		—	—	—	⊥	—											
$E_g$	—	⊥	—	⊥	—	⊥											
$E_u$	⊥	—	⊥	—	⊥	—											

элементами локальной симметрии, которые могут не совпадать с кристаллографическими осями и осями оптической индикатриссы. Но оси локального кристаллического поля обычно одинаковы для спектров оптических, ЭПР, ЯМР, ЯКР, мессбауэровских.

Число и вырождение (тип симметрии) уровней в полях различной симметрии определяется методами теории групп и сведено для важнейших точечных групп в табл. 11. Возможные переходы между образующимися уровнями определяются правилами отбора, представленными в табл. 23—27.

Для всех точечных групп одной и той же сингонии образуется одинаковое число уровней, отличающихся лишь деталями симметрии (например, невырожденный уровень может преобразовываться как  $A$ ,  $A_{1g}$ ,  $A_1$ ,  $A'_1$ ,  $B$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_1$  . . .). Эти особенности симметрии каждой точечной группы обуславливают различия в правилах отбора. Уже в ромбической сингонии полностью снимается орбитальное вырождение (т. е. остаются только уровни  $A$ ,  $B$ ), а дальнейшие изменения локальной симметрии отражаются лишь на правилах отбора. Особенно важным является наличие или отсутствие центра симметрии: отсутствие центра симметрии снимает запрещенность по четности, что приводит к резкому усилению интенсивности поглощения.

---

### 3. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

---

#### 3.1. ВВЕДЕНИЕ

Понимание природы химической связи вообще и возможность расчета ее особенностей в конкретных соединениях имеют фундаментальное значение по следующим причинам.

а. Атомы в геохимии (как и в химии) практически никогда не встречаются в виде свободных атомов и их свойства в соединениях не являются аддитивными. Поэтому свойства свободных атомов (заряд, потенциалы ионизации, средние орбитальные радиусы и др.) имеют значение лишь постольку, поскольку они входят в расчеты состояний химических соединений. Причем в эти расчеты они входят наряду с другими величинами, не представляющими свойств элементов (например, обменными интегралами), берутся в виде эффективных величин или величин, определенных специально для каждого соединения. Сами расчеты (даже приближенные) производятся значительно более сложными способами, чем аддитивные соотношения.

Само понятие атомов в геохимии не отделимо от понятия химической связи, вне которой они не существуют в природных процессах. Поэтому геохимические — петрохимические систематики элементов (выделение лито-, халько-, сидерофильных элементов), геохимическое распределение элементов, механизм неорганических реакций, различные свойства соединений с кислородом и серой, форма переноса рудных компонентов, природа гидротермальных растворов, структурное описание кристаллизации силикатных расплавов, дифференциальная подвижность компонентов, все нетермодинамические аспекты химических процессов и т. д. должны основываться на сведениях о состоянии химической связи.

б. В минералогии само представление о минералах особенно тесно связано с представлением об их атомной структуре. Этому способствовало то, что сначала почти завершилось построение кристаллохимической (структурной) системы минералогии, прежде чем теория химической связи достигла уровня, позволяющего рассчитывать особенности состояния связи конкретных соединений.

Но атомная структура — это лишь геометрическая систематика, лишь эмпирически (рентгеноструктурным анализом) установленное расположение атомов. Химическая связь в физической формулировке — это электронное строение соединений. При этом химическая связь должна дать и объяснение самих структур: почему атомы находятся в той или иной координации, том или

ином валентном состоянии, почему осуществляются одни изоморфные замещения и не осуществляются другие, почему изменяются межатомные расстояния между одной и той же парой атомов в различных координациях или различных структурах, почему образуются радикалы в кислородных солях, сульфосолях и др., какие силы скрепляют пакеты в слоистых соединениях и т. д.

Кристаллохимия по самой своей основе не содержит законов химической связи. Эти законы поставляются квантовой химией. Но после обращения к квантово-механическим сведениям о состоянии связи в конкретных классах соединений те же кристаллохимические модели приобретают новое более полное содержание.

в. Наконец, свойства минералов зависят не только от рода составляющих их атомов и от их расположения в структуре: атомная структура не определяет непосредственно свойства. Это опять-таки необходимое условие понимания свойств, но столь же необходимо исследование электронного строения. Оптические, магнитные, электрические, химические, механические свойства — это электронные свойства, определяемые состоянием связи. Сведения об электронном строении позволяют интерпретировать свойства и описывающие их параметры.

В развитии представлений о химической связи можно различать три этапа, связанные по существу с развитием представлений о самих атомах:

1) до возникновения модели атома по Бору (Берцелиус, А. Бутлеров, А. Вернер);

2) на основе боровских представлений об атоме, но до квантово-механических (В. Коссель, Дж. Льюис);

3) квантово-механический (В. Гайтлер, Ф. Лондон, Ф. Хунд, Р. Малликен).

Каждый этап оставил следы даже в современных представлениях, в которых сосуществуют, таким образом, понятия различного уровня.

Уже в начале XIX в. Берцелиус (1812 г.), основываясь на открытом к тому времени явлении электролиза, представил, что соединения состоят из положительно (металлы) и отрицательно (кислород, сера, галогены) заряженных частиц, а связывающие их химические силы свел к электростатическому взаимодействию этих частиц. Уже этого представления по существу оказалось достаточно для последовавших даже сто лет спустя расчетов энергии решетки ионных кристаллов в модели Маделунга — Борна (см. 7.2).

Затем в органической химии А. М. Бутлеров (1861 г., а также С. Купер и А. Кекуле) от представления о распределении химических сил и их направленности пришел к идее химического строения органических соединений, структура которых стала определяться лишь в последние десятилетия, а до этого их структурно-химической моделью были валентные штрих-диаграммы, основывающиеся на формулировке А. М. Бутлерова.

Подобным же образом от рассмотрения валентности А. Вернер пришел к модели строения неорганических комплексных соединений, обладающих часто шестерной координацией.

Вскоре после объяснения строения атома Н. Бором одновременно возникли первые электронные модели химической связи В. Косселя и Дж. Льюиса.

Согласно модели В. Косселя: 1) особой устойчивостью обладают заполненные 8-электронные ( $s^2p^6$ ) и 18-электронные оболочки ( $s^2p^6d^{10}$ ) типа благородных газов; 2) при взаимодействии атомов одни отдают избыточные по сравнению с этими оболочками электроны, становясь положительно заряженными ионами, другие приобретают недостающие электроны, становясь отрицательно заряженными ионами; 3) эти положительно и отрицательно заряженные ионы связаны электростатическими взаимодействиями.

В модели Дж. Льюиса электрон не переходит полностью от одного атома к другому, но неспаренные электроны каждого из вступающих в связь атомов спариваются и связь осуществляется этими двумя электронами, по одному от каждого атома, становящимися общими для обоих атомов. Общая пара электронов объяснила соединительные штрихи в химических формулах.

Непреодолимым ограничением этих моделей химической связи является то, что они основаны на боровской (орбитальной) модели строения атома. Вследствие этого сама картина

химической связи далека от реального описания взаимодействия атомов, не говоря уже о том, что эти представления в принципе не намечают возможности расчета состояний связи в конкретных соединениях.

Получилось далее так, что пока возникла квантовая механика (1926 г.), затем квантовая химия (1927—1930 гг.), пока их методами рассматривались простейшие молекулы, пока получила развитие теория молекулярных орбиталей и была применена к неорганическим комплексам, в неорганическую химию и геохимию довольно устойчиво вошли коссель-люисовские представления. Именно на их идейной основе возникли системы ионных радиусов, вычислялись энергии решетки ионных и ионно-ковалентных кристаллов и т. д. Влияние тех и других на геохимию и минералогию было огромно, и инерция его ощущается до настоящего времени.

В настоящее время коссель-люисовские представления имеют лишь историческое значение. Они не вошли в квантово-механические представления: квантово-механическое описание связи развилось последовательно из новых принципов. Геохимические выводы, сделанные на основе доквантово-механических представлений, являются в лучшем случае недостаточными, но чаще устаревшими или ошибочными.

Третий период развития представлений о химической связи начался после появления уравнения Шредингера (1926 г.) и расчета атома водорода, а затем атома гелия. Уже в 1927 г. В. Гайтлер и Ф. Лондон рассчитали с помощью уравнения Шредингера молекулярный ион водорода  $H_2^+$  и молекулу водорода  $H_2$ , что положило начало квантовой химии. Уже в этой работе (см. 3.2) были выявлены типы сил взаимодействия, составляющих механизм химической связи, выведен новый неклассический тип сил взаимодействия — обменное взаимодействие, записаны кулоновский, обменный интегралы и интеграл перекрывания, предложен порядок приближенного решения уравнения Шредингера для молекулы. Этот метод расчета получил название метода валентных связей (ВС). В 1929—1930 гг. Ф. Хунд и в особенности Р. Малликен произвели те же расчеты методом молекулярных орбиталей [111]. С этих расчетов началась квантово-механическая теория химической связи, а методы ВС и МО развивались как два способа представления волновой функции и, соответственно, два способа математической обработки проблемы взаимодействия атомов. Развитие обоих методов шло по двум направлениям: 1) принципиальный учет дополнительных взаимодействий (для той же молекулы водорода и для других соединений), приближающих вычисленные значения энергии связи к экспериментальным, и 2) развитие, с одной стороны, количественных способов расчета сначала простейших молекул (типа  $LiH$ ), а затем более сложных, с другой, приближенных способов расчета сначала для органических соединений, а затем для неорганических комплексов.

Современное состояние теории химической связи отличается следующими особенностями.

1. Сама постановка проблемы химической связи является многообразной. Минералого-геохимические ее аспекты сводятся к химическим понятиям и теориям (следует подчеркнуть, что общая теория химической связи в минералах ничем не отличается от теории ее в аналогичных неорганических соединениях). Химические аспекты (сложное и многостороннее понятие химической связи, валентность, ионные радиусы, электроотрицательность и т. д.) сводятся к понятиям физики (электронное строение — физический эквивалент понятия химической связи, типы взаимодействия электронов и атомов, силы и энергии, распределение электронной плотности и др.). Все эти физические разделы задачи выражаются в квантово-механических понятиях (волновые функции, молекулярные орбитали, оператор энергии, уравнение Шредингера). Квантово-механическая задача сводится к математике — решению векового уравнения, вычислению интегралов перекрывания, сферических гармоник и т. д., приобретающих здесь физический смысл характеристик связи (и обратно — от математической обработки к квантовой химии, к физической картине, химическим представлениям, минералогическим и геохимическим интерпретациям).

2. Как в химии, так и в минералогии становится все более ясным, что, несмотря на значительно большую сложность квантово-механического описания химической связи и ее математическое выражение, введение этих уравнений, операторов, интегралов неизбежно, так как это единственный способ

рассмотрения природы связи и ее особенностей в различных соединениях. Все химические понятия и представления о взаимодействии атомов в соединениях должны рассматриваться с точки зрения соответствия их квантово-механическому описанию.

3. На ранних этапах задача состояла в основном в том, чтобы понять общую природу химической связи в квантово-механическом выражении. В последние десятилетия теория молекулярных орбиталей применяется к конкретным соединениям. Наряду с типовыми схемами для них производятся расчеты энергий орбиталей и коэффициентов при орбиталях. Схемы молекулярных орбиталей получают экспериментально из рентгеновских (или электронных) спектров, а также связываются с оптическими, мессбауэровскими, ЭПР и другими спектрами.

4. Возможности расчетов химической связи (приближенные) резко увеличились и упростились благодаря использованию вычислительных машин, наличию стандартных программ, готовых таблиц интегралов перекрывания, волновых функций и др.

5. Возможности получения экспериментальных параметров химической связи в огромной степени и принципиально возросли благодаря развитию и возникновению в 50—60 годах методов спектроскопии твердого тела, каждый из которых дает параметры, непосредственно характеризующие те или иные особенности состояния химической связи — как общих закономерностей, так и особенностей ее в конкретных соединениях.

6. Наряду со всем этим для данного переходного времени характерно сосуществование понятий и представлений, возникших в разное время и сохраняющихся (вплоть до коссель-люисовских представлений) вместе с современными понятиями. Это связано с тем, что все основные понятия, использовавшиеся химиками и минералогами для характеристики химической связи (электроотрицательность, энергия решетки, ионные радиусы, валентность и зарядность и др.), находятся в стадии коренного пересмотра.

7. Однако самое главное заключается в том, что к 60-м годам два метода единой квантово-механической концепции химической связи — молекулярных орбиталей (МО) и валентных связей (ВС) — получили достаточное развитие и применялись к описанию различных сторон химической связи многих классов соединений, что позволило им перерасти из методов расчета простейших молекул в развитые методы подхода к химической связи вообще, в системы логически и математически вытекающих понятий и способов расчета. При этом оказалось, что если первоначально (при расчетах простых молекул) методы МО и ВС рассматривались как дополняющие друг друга, то при полном их развитии выявились совершенно определенная предпочтительность метода МО и необоснованность метода ВС. Но поскольку методы МО и ВС — это не только способы расчета, но разветвленные системы понятий, определений, различных параметров, вследствие этого все понятия и представления теории химической связи неизбежно несут в себе особенности, заложенные в самой исходной модели этих двух методов.

Поэтому при рассмотрении каждого вопроса теории химической связи необходимо прежде всего четкое разграничение, из каких исходных позиций — метода ВС или МО — ставится и обсуждается этот вопрос.

Таким образом, выделению типов химической связи, типов соединений по состоянию связи, определению понятий и параметров и т. д. должно предшествовать выяснение основных положений метода рассмотрения и четкое отнесение рассматриваемых положений к методу МО или к методу ВС. Все

связанное с методом ВС закономерно сохраняет ограниченность и неадекватность этого метода. В то же время, хотя метод МО получил признание, исторически сложилось так, что предшествующие десятилетия, к которым относится становление современной химии, проходили под знаком резкого преобладания метода ВС, тогда как метод МО почти не оказывал влияния на ее развитие. В результате получилось, что основные концепции теоретической химии основывались на методе ВС.

В геохимии особенно четко это влияние метода ВС отразилось на мировоззренческой идее о характеристике поведения атомов в процессах минералообразования, об использовании свойств свободных атомов (их потенциалов ионизации, электроотрицательностей, «энергетических констант» — «Эков», атомных радиусов) для описания их поведения в геохимических процессах.

Идеи направленной связи, гибридизации атомных орбиталей, связанные с методом ВС, оказались близки кристаллохимии, как и структурной химии.

В течение 2—3 десятилетий основными сводками по теории химической связи служили монографии: Л. Полинга [116, 161] и Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной [124]. Первая из них целиком построена на методе ВС (даже в издании 1960 г. методу МО отведено всего 5 строк), во второй МО посвящена глава, но все же как основной рассматривается метод ВС, а МО — как дополнение к нему.

Спектроскопия твердого тела во всех ее областях — рентгеновская, мессбауэровская, оптическая, радиоспектроскопия — способствовала современному развитию метода МО и связанной с ним смене представлений о химической связи, начавшейся в 60-е годы. Ряд сводных работ посвящен методу МО и его применениям [96, 119, 120, 136, 145, 156, 160, 162, 164], расчетам комплексов и молекул [102, 103, 105—112, 118, 121, 138—142, 147, 153, 158, 166—170], развитию теории МО [136, 151, 156]; кроме того, имеются общие работы по теории химической связи [96—101, 104, 107, 108, 112, 116, 122, 124, 126, 131, 150, 152, 163].

### 3.2. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ; МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МО); МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (ВС)

**Описание и классификации молекулярных орбиталей.** Для понимания МО, получаемых обычно как комбинации АО, рассмотрим последовательно все характеристики (см. 1.3—1.8), которые составляют квантово-механическое описание электронного строения атома, поскольку каждое понятие, рассмотренное ранее для атома, имеет логическое и математическое развитие применительно к молекуле.

**Волновая функция.** Подобно тому, как одноэлектронные волновые функции, описывающие поведение каждого электрона в атоме (см. 1.4), составляют модель электронного строения атома, таким же образом одноэлектронные волновые функции, описывающие поведение каждого электрона молекулы в поле двух или нескольких ядер (МО), представляют квантово-механическую модель электронного строения молекулы — модель химической связи.

Молекулярные орбитали — одноэлектронные, но многоядерные волновые функции — получаются как линейная комбинация атомных орбиталей (МО — ЛКАО):

$$\psi_{MO} = \psi_A \pm \psi_B.$$

Около атома А поведение электрона близко соответствует атомной орбитали  $\psi_A$ , около атома В —  $\psi_B$ . Волновые функции  $\psi_A$  и  $\psi_B$  представляют здесь атомные орбитали  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3p$  и т. д. Например, для молекулы  $H_2$  (АО водорода  $1s$ ):

$$\psi_{MO} = 1s_A + 1s_B,$$

для молекулы  $CO$  (АО С  $2s^2, 2p^3$ , АО О  $2s^2, 2p^4$ ) валентные МО:

$$\psi_{MO}^s = 2s_C \pm 2s_O,$$

$$\psi_{MO}^p = 2p_C \pm 2p_O.$$

*Нормировка и коэффициенты МО.* Волновая функция  $\psi_{MO}$  имеет тот же физический смысл, что и АО (см. 1.3): квадрат ее  $\psi_{MO}^2 dv$  определяет вероятность нахождения электрона в элементарном объеме (или электронную плотность в этом объеме  $dv$ ). Для того чтобы приравнять единице вероятность нахождения электрона во всем пространстве, занимаемом данной волновой функцией, производится нормировка умножением на  $N$  (как для АО, см. 1.4):

$$N^2 \int \psi_{MO}^2 dv = 1.$$

Тогда МО запишется в виде

$$\psi_{MO} = N (\psi_A \pm \psi_B).$$

Для того чтобы учесть относительный вклад каждой АО ( $\psi_A$  и  $\psi_B$ ) в МО, вводятся коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$ . Тогда  $\psi_{MO}$  записывается окончательно:

$$\psi_{MO} = N (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B).$$

Или, обозначив  $c_1/c_2 = \lambda$ ,

$$\psi_{MO} = N (\lambda \psi_A + \psi_B).$$

Получим значение постоянной нормировки  $N$ :

$$N^2 \int \psi_{MO}^2 dv = 1; \quad N^2 \int (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B)^2 dv = 1;$$

$$N^2 \left[ c_1^2 \int \psi_A^2 dv + c_2^2 \int \psi_B^2 dv + 2c_1 c_2 \int \psi_A \psi_B dv \right] = 1.$$

Так как атомные орбитали  $\psi_A$  и  $\psi_B$  берутся уже нормированными, то  $\int \psi_A^2 dv = 1$  и  $\int \psi_B^2 dv = 1$ .

Интеграл  $\int \psi_A \psi_B dv$  обозначается обычно  $S$  и называется интегралом перекрывания (см. 3.2). Тогда

$$N^2 [c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S] = 1; \quad N = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S}};$$

$$\psi_{MO} = N (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B) = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S}} (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B).$$

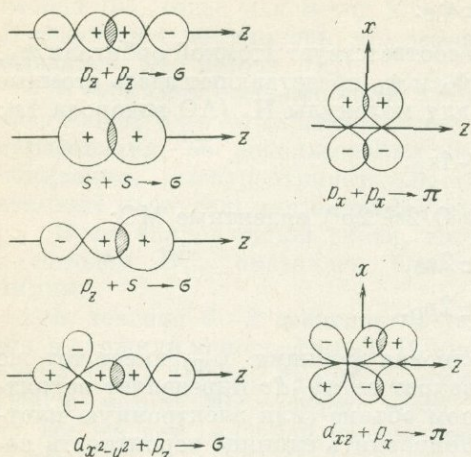


Рис. 38. Образование  $\sigma$ -молекулярных орбиталей из атомных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталей

Рис. 39. Образование  $\pi$ -молекулярных орбиталей из атомных  $p$ -,  $d$ -орбиталей

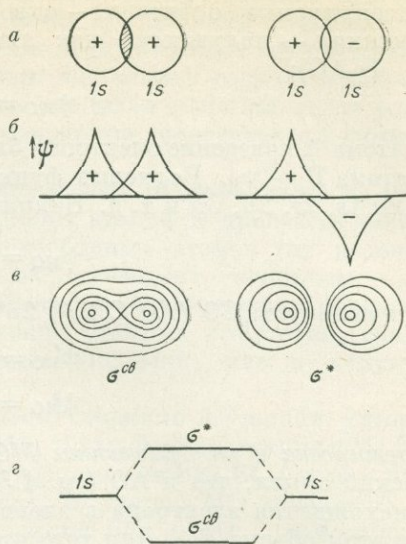


Рис. 40. Связывающие ( $\sigma^{CB}$ ) и антисвязывающие ( $\sigma^*$ )  $\sigma$ -орбитали.

$a$  — перекрывание граничных поверхностей  $s$ -орбиталей двух атомов;  $b$  — перекрывание волновых функций;  $v$  — распределение (в плане) изолиний электронной плотности  $\sigma^{CB}$  и  $\sigma^*$  молекулярных орбиталей,  $z$  — схема МО

Часто нормировочный множитель опускается и МО записывается как

$$\psi_{MO} = c_1 \psi_A + c_2 \psi_B \quad \text{или} \quad \psi_{MO} = \lambda \psi_A + \psi_B.$$

Для гомоядерных молекул ( $H_2$ ,  $O_2$  и т. д.)  $N = \frac{1}{\sqrt{2c^2 + 2c^2S}}$ . Если же пренебречь перекрыванием (т. е. принять  $S = 0$ ), то  $c_1^2 + c_2^2 = 1$ ;  $2c^2 = 1$  и  $c = 1/\sqrt{2}$ . Тогда  $\psi_{MO} = 1/\sqrt{2} \psi_A + 1/\sqrt{2} \psi_B$ . В общем случае гетероядерных молекул коэффициенты  $c_1$ ,  $c_2$  вычисляются (см. 3.2).

$\sigma$ - и  $\pi$ -молекулярные орбитали; связывающие, антисвязывающие (разрыхляющие) и несвязывающие молекулярные орбитали. Наглядное изображение АО (угловой зависимости волновой функции) дается в виде граничных поверхностей (см. 1.4 рис. 10), причем для электронов во всех типах атомов имеется всего 4 формы:  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ .

Естественно продолжить эту модель и для случая соединений атомов в теории ЛКАО—МО. Для этого, очевидно, необходимо рассмотреть все возможные типы перекрывания между атомными орбиталями  $s$ ,  $p$  и  $d$ . При этом и получаются граничные поверхности соответствующих молекулярных орбиталей.

Оказывается, все возможные типы сочетаний пар  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей сводятся всего к двум типам орбиталей:  $\sigma$ - и  $\pi$ -молекулярным орбиталям, каждая из которых бывает связывающей ( $\sigma^{CB}$ ,  $\pi^{CB}$ ) и антисвязывающей ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ).

$\sigma$ -орбитали образуются в результате «лобового» перекрывания АО и характеризуются цилиндрической симметрией с осью вращения, совпадающей с линией связи (рис. 38). К  $\sigma$ -молекулярным орбиталям приводит перекрывание атомных орбиталей  $s-s$ ,  $s-p_z$ ,  $s-d_{x^2-y^2}$ ,  $s-d_{z^2}$  (ось  $z$  направлена вдоль линии

связи), т. е.  $s$ -орбитали образуют только  $\sigma$ -связи, а также перекрывание  $p_z - p_z$ ,  $p_z - d_{z^2}$ ,  $p_z - d_{x^2-y^2}$ .

$\pi$ -орбитали образуются (рис. 39) при «боковом» перекрывании атомных орбиталей  $p_x - p_x$ ,  $p_y - p_y$ ,  $p_x - d_{xz}$  (и им подобных). Здесь уже нет цилиндрической симметрии.  $\pi$ -связь всегда значительно слабее  $\sigma$ -связи.

Антисвязывающие (или разрыхляющие)  $\sigma^*$  и  $\pi^*$  МО образуются из тех же пар АО, но не в результате их сложения, а в результате вычитания (рис. 40). Например, для  $H_2$ :

$$\sigma^{cb} = c_1 1s_A + c_2 1s_B,$$

$$\sigma^* = c_1 1s_A - c_2 1s_B.$$

Перекрывание орбиталей концами одного знака приводит к связывающей орбитали, концами противоположного знака — к антисвязывающей.

В связывающих МО плотность электронов между ядрами увеличивается, отталкивание ядер уменьшается, энергия молекулы меньше, чем энергия АО, молекула устойчива, интеграл перекрывания  $S > 0$ , спины двух электронов МО противоположны.

В антисвязывающих МО плотность электронов между ядрами равна нулю, электроны с параллельными спинами отталкиваются, увеличивается отталкивание ядер, энергия такой системы больше, чем энергия АО, это состояние молекулы неустойчиво, интеграл перекрывания  $S < 0$ .

Каждая пара АО, образующих МО, дает не одну, а всегда две молекулярные орбитали — связывающую и антисвязывающую, что находит отражение в появлении двух энергетических уровней (см. рис. 40): нижнего, соответствующего  $\sigma^{cb}$  или  $\pi^{cb}$ , и верхнего, соответствующего  $\sigma^*$  или  $\pi^*$ . В нормальном состоянии связывающие орбитали обычно полностью заполнены, а антисвязывающие — пустые (или частично заняты  $d$ -электронами).

Четные ( $g$ ) и нечетные ( $u$ ) молекулярные орбитали.  $\sigma^{cb}$ , образующиеся из одинаковых АО, имеют центр симметрии, их называют четными и обозначают  $\sigma_g$ ;  $\sigma^*$  не имеют центра симметрии, — нечетные  $\sigma_u$ ; наоборот  $\pi^{cb}$  — нечетные —  $\pi_u$ , а  $\pi^*$  — четные —  $\pi_g$ . Четность — нечетность в теории МО, как и в теории кристаллического поля, определяет правила отбора оптических переходов. В случае МО, составляемых из разных АО, разделение на  $g$ - и  $u$ -орбитали отпадает.

Сопоставим различные обозначения МО:

$$\sigma^{cb} - \sigma_g - \bar{\sigma} - \sigma^b \text{ (bonding — связывающая);}$$

$$\sigma^* - \sigma_u - \bar{\sigma} - \sigma^a \text{ (antibonding — антисвязывающая);}$$

$$\pi^{cb} - \pi_u - \pi - \pi^b; \pi - \pi_g - \bar{\pi} - \pi^a.$$

Несвязывающие орбитали (рис. 41) — это АО (одного или другого атома молекулы), не образующие МО, т. е. не имеющие среди АО другого атома молекулы таких, с которыми они могли бы перекрываться. Жестким критерием является при этом различная симметрия (см. ниже) рассматриваемых АО. Интеграл перекрывания в этом случае равен нулю.

Диаграммы энергетических уровней, электронные конфигурации и термы молекул. Подобно диаграммам энергетических уровней атомов (см. рис. 2, 25), показывающих энергии АО  $1s, 2s, 2p \dots$  и число занимающих их электронов, диаграммы энергетических уровней молекул показывают энергии МО, получающихся из каждой возможной пары АО. Для этого строим энергетические уровни каждого из атомов и образуем из них МО, руководствуясь прежде

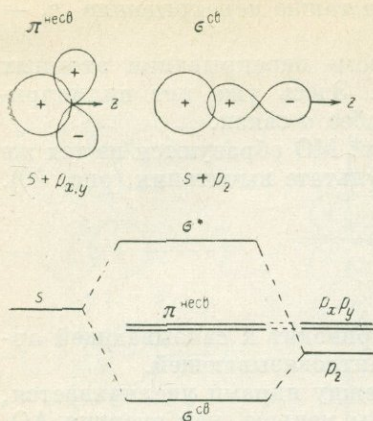
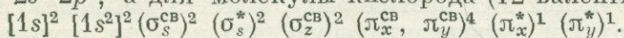


Рис. 41. Несвязывающие и связывающие орбитали. Между  $s$  и  $p_x$  атомными орбиталями суммарное перекрытие равно нулю; они имеют разную симметрию относительно оси молекулы

всего следующими условиями: а) АО должны иметь близкие энергии; б) перекрытие между ними должно быть существенным (т. е. МО образуются из валентных АО, но не образуются из АО внутренних электронов с ограниченным распространением электронной плотности); в) МО должны иметь ту же симметрию, что и исходные АО (это условие симметрии чрезвычайно важно как для простых двухатомных молекул, так и в особенности для более сложных комплексов, см. ниже); г) каждая пара АО, образующих связывающую МО, должна давать одновременно и антисвязывающую МО; д) смешение состояний, описываемых различными АО, может учитываться с помощью образования гибридных АО либо возможностью участия в МО данной симметрии той или иной доли всех АО этой симметрии (см. ниже).

Как для атомов, так и для молекул распределение электронов по орбиталям записывается в виде электронной конфигурации. Например, для атома кислорода:  $[1s^2] 2s^2 2p^4$ , а для молекулы кислорода (12 валентных электронов):



Электронные конфигурации получаются с помощью того же принципа построения, что и для атомов (см. 1.7): электроны помещаются последовательно один за другим, начиная с низшей МО, не более двух электронов с противоположными спинами на каждую невырожденную МО (согласно принципу исключения Паули).

Распределению всех электронов в молекуле, как и в атоме (каждый электрон описывается отдельной одноэлектронной МО, а вся молекула — описывается набором всех МО), соответствуют в целом определенные возможные состояния (или состояние), описываемые термами, один из которых отвечает основному состоянию молекулы, возможные другие — возбужденным состояниям той же электронной конфигурации молекулы. Обозначение термина молекулы (линейной) получается аналогично обозначению термина атома (см. 1.8 и 2.2).

$$\text{Терм атома: } {}^2S+1L; \quad L = 0, 1, 2, 3, 4 \dots \\ S, P, D, F, G \dots$$

$$\text{Терм молекулы: } {}^2S+1\Lambda \quad \Lambda = 0, 1, 2, 3, 4 \dots \\ \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, G \dots$$

Для заполненных молекулярных орбиталей со спаренными электронами ( $\sigma^2, \pi_{xy}^4$ )  $\Lambda = 0, S = 0$  и имеется единственный терм  ${}^1\Sigma$ .

Для молекулярных орбиталей с одним неспаренным электроном также единственные термы:  $\sigma^1$  — терм  ${}^2\Sigma$ ,  $\pi^1$  — терм  ${}^2\Pi$ . Для  $\pi^2$  — термы  ${}^3\Sigma$  (основной),  ${}^1\Sigma, {}^1\Delta$ , для  $\pi^3$  —  ${}^2\Pi$ , для  $\pi^4$  —  ${}^1\Sigma$  [23, с. 723—734].

Схемы молекулярных орбиталей для линейных молекул  $A_2, AB, AB_2$  и молекулярных ионов. Систематическое рассмотрение молекулярных орбиталей для линейных молекул удобно произвести в следующем порядке.

Двухатомные:  
 гомоядерные  $A_2$ -молекулы 2-, ..., 10-, 12-, 14-электронные и  $A_2$ -молекулярные ионы 1-, ..., 11-, 13-, 15-электронные;  
 гетероядерные АВ-молекулы 4-, ..., 10-, 12-, 14-электронные и АВ-молекулярные ионы 3-, ..., 11-, 13-, 15-электронные.

Трехатомные:  
 линейные молекулы  $AB_2$  и уголкового молекулярные ионы  $AB_2$ .

На рис. 42 показана схема МО для двухатомных молекул типа  $A_2$ , т. е. состоящих из одинаковых атомов (в них описывают состояние электрона в поле двух одинаковых ядер).

Подобные схемы пригодны для всех молекул и молекулярных ионов  $A_2$ . Они получаются при различных подходах к образованию МО: с учетом гибридизации атомных орбиталей или с учетом вклада всех АО, вносимого по условиям симметрии.

Различаем далее молекулы типа  $A_2$  по числу электронов. Принимаем во внимание при этом лишь валентные электроны атомов: для F, например, имеются 7 электронов  $[He] 2s^2 2p^5$ , для Cl — также 7 электронов  $[Ne] 3s^2 3p^5$ . Выделяются молекулы с четным числом электронов (8-, 10-, 12-, 14-, 16-электронные) и молекулярные ионы — с нечетным числом электронов (11-, 13-, 15-электронные), в которых захватывается или отдается один дополнительный электрон. Например, число электронов равно для атомов N — 5 ( $2s^2 2p^3$ ), O — 6 ( $2s^2 2p^4$ ), F — 7 ( $2s^2 2p^5$ ); для молекул  $N_2$  — 10,  $O_2$  — 12,  $F_2$  — 14; для молекулярных ионов  $N_2^-$  — 11,  $O_2^-$  — 13,  $F_2^-$  — 15.

Электронные конфигурации таких молекул определяются одной схемой МО (см. рис. 41, 42), заполненной в каждом случае имеющимся числом электронов. Но все 8-, 10- и 14-электронные молекулы имеют заполненные орбитали со спаренными электронами и характеризуются поэтому единственным термом  $^1\Sigma_g$  (так как  $2S + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$  и  $\Lambda = 0 = \Sigma$ ). Только в 12-электронной молекуле  $O_2$ , в которой последние электроны занимают две из четырех  $(\pi_2^*)$ -орбиталей, эти электроны не спарены:  $(\pi_2^*)^2 = (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$ , поэтому эта молекула парамагнитна и характеризуется тремя термами:  $^3\Sigma_g$  (основной),  $^1\Delta_g$  и  $^1\Sigma_g$ .

Молекулярные ионы  $A_2$  с нечетным числом электронов: 11-, 13-, 15-электронные (их называют также свободными радикалами) парамагнитны, имеют один неспаренный электрон на последней МО, по которой обозначается и тип радикала.

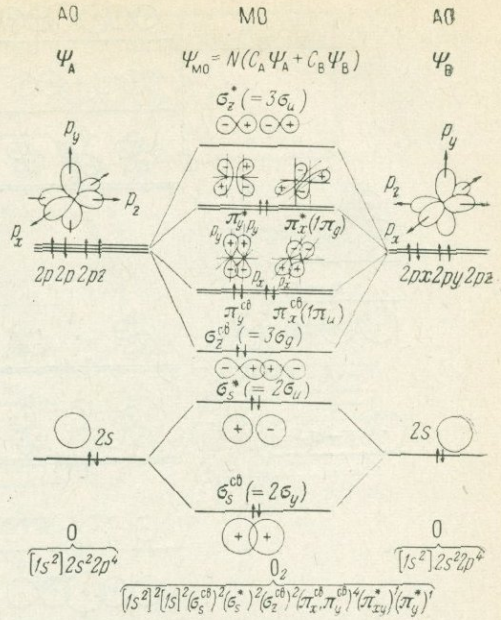
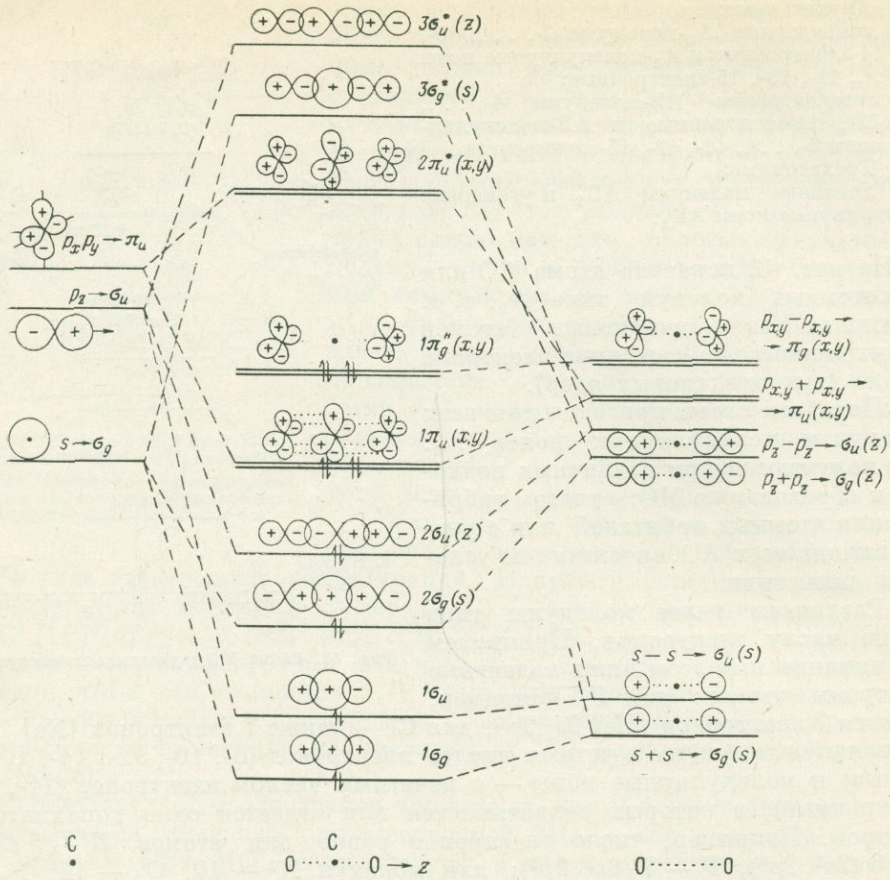


Рис. 42. Схема МО двухатомных молекул типа  $A_2$ .

- 11-электронные, например  $N_2^- (\pi_2^*)^1$  — радикалы:  
 $(\sigma_1)^2 (\sigma_2)^2 (\pi_1)^4 (\sigma_3)^2 (\pi_2^*)^1$ , терм  $^3\Pi_g$ ;
- 13-электронные, например  $O_2^-, S_2^- (\pi_2^*)^3$  — радикалы:  
 $(\sigma_1)^2 (\sigma_2)^2 (\pi_1)^4 (\sigma_3)^2 (\pi_2^*)^3$ , терм  $^3\Pi_g$ ;
- 15-электронные, например  $F_2^-, Cl_2^-, O_2^{3-}, S_2^{3-} (\sigma^*)^1$  — радикалы:  
 $(\sigma_1)^2 (\sigma_2)^2 (\pi_1)^4 (\sigma_3)^2 (\pi_2^*)^4 (\sigma^*)^1$ , терм  $^3\Sigma_g$ .



$[1s^2] 2s^2 2p^2 = 4 \text{ эл.}$ 
 $\text{CO}_2 - 16 \text{ валентных электронов}$ 
 $[1s^2] 2s^2 2p^4 = 6 \times 2 = 12 \text{ эл.}$

Рис. 43. Схема молекулярных орбиталей линейной трехатомной молекулы  $AB_2$  (на примере  $\text{CO}_2 = \text{O}-\text{C}-\text{O}$ )

При переходе к двуатомным АВ-молекулам (гетероядерным), если уровни исходных атомных орбиталей не слишком отличаются по энергии, сохраняется та же схема МО и выделяются те же типы радикалов:

- 11-электронные ( $\pi_2^*$ )<sup>1</sup>: NO, CO<sup>-</sup>, SO<sup>+</sup>, PF<sup>+</sup>;
- 13-электронные ( $\pi_2^*$ )<sup>3</sup>: SO<sup>-</sup>, ClO, PF<sup>-</sup>;
- 15-электронные ( $\sigma_1^*$ )<sup>1</sup>: FCl<sup>-</sup>.

Разделение на четные и нечетные МО, существующее в  $A_2$  молекулах, в АВ отпадает.

В линейных  $AB_2$  молекулах (например,  $\text{CO}_2 = \text{O}-\text{C}-\text{O}$ ) в отличие от  $A_2$  и АВ молекул сначала составляются групповые орбитали кислорода (или других В-атомов) O...O, получаемые по такому же способу, как в молекуле  $\text{O}_2$ ; затем определяют принадлежность к  $\sigma$ - или  $\pi$ -типу атомных орбиталей С: s,  $p_z$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  (s — всегда  $\sigma$  и всегда четная, поэтому  $s \rightarrow \sigma_g$ ; p — всегда нечетные и  $p_z \rightarrow \sigma_u$ ,  $p_x, p_y \rightarrow \pi_u$ ) и только после этого получают МО молекулы  $AB_2$  как линейные комбинации АО атома С (или других А-атомов) с групповыми орбиталями O...O (рис. 43).

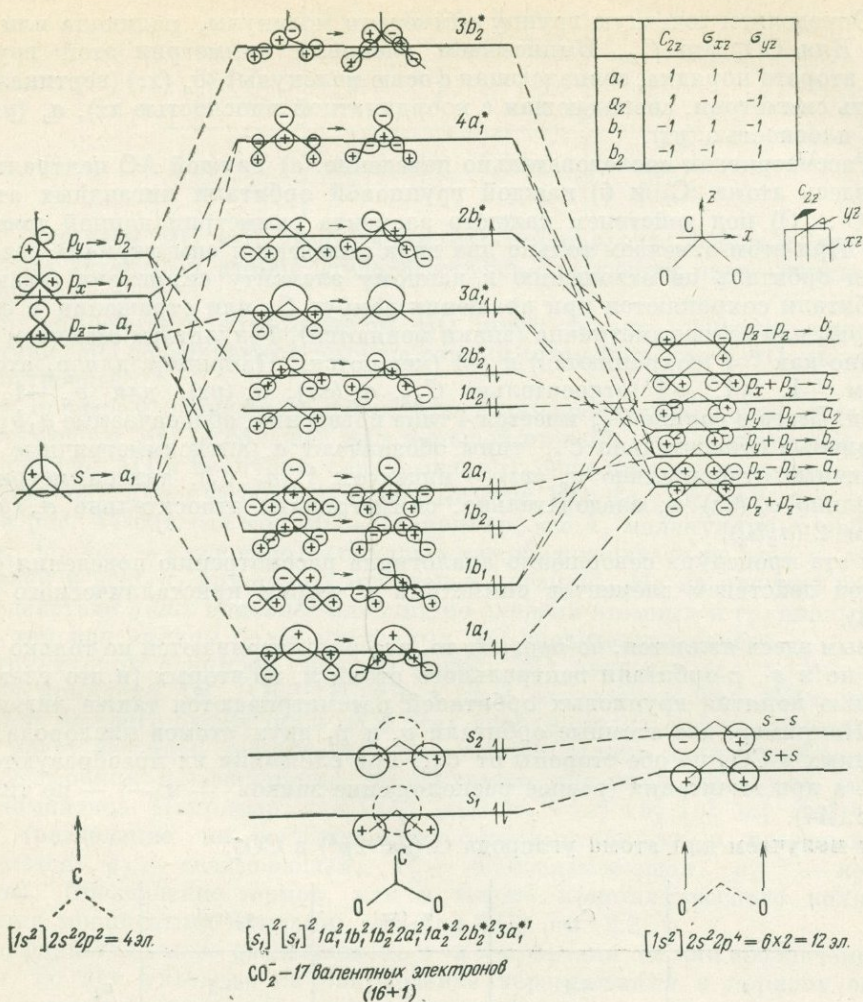


Рис. 44. Схема молекулярных орбиталей угловой трехатомной молекулы  $AB_2$  (на примере  $CO_2$ )

Систематика молекулярных орбиталей по типам симметрии; схема МО углового молекулярного иона  $CO_2^-$ . Разделение МО на  $\sigma$ - и  $\pi$ -типы достаточно лишь для простых двухатомных и линейных трехатомных молекул. Это разделение также связано с симметрией, но не с точечной группой симметрии, а с симметрией вращения:  $\sigma$ -орбитали обладают цилиндрической симметрией относительно оси молекулы,  $\pi$ -орбитали — нет.

В угловых  $AB_2$  молекулах, а также в комплексах  $AB_3$ ,  $AB_4$ ,  $AB_6$  и т. д. образование МО определяется точечной группой симметрии данного комплекса, а сами МО обозначаются не  $\sigma$  и  $\pi$ , а с помощью обозначений типов симметрии (например,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$ ,  $b_2$  в  $CO_2^-$  с углом  $\angle CO_2 = 120^\circ$ ), имеющих в данной группе симметрии, к которым относятся различные МО комплекса.

Порядок построения схемы МО для нелинейных молекул (на примере  $CO_2^-$ ) следующий (рис. 44).

1. Определяем точечную группу симметрии молекулы, радикала или комплекса. Для  $\text{CO}_2^-$  это  $C_{2v}$ . Выписываем элементы симметрии этой группы:  $C_{2z}$  (ось второго порядка, совпадающая с осью молекулы),  $\sigma_v(xz)$  (вертикальная плоскость симметрии, совпадающая с координатной плоскостью  $xz$ ),  $\sigma_v(yz)$  (то же — с плоскостью  $yz$ ).

2. Рассматриваем последовательно поведение: а) каждой АО центрального атома (здесь атома С) и б) каждой групповой орбитали лигандных атомов (здесь,  $\text{O} \dots \text{O}$ ) под действием каждого элемента симметрии данной точечной группы. При этом отмечаем только два вида поведения: симметрична рассматриваемая орбиталь по отношению к данному элементу симметрии [знаки  $+$  и  $-$  орбитали сохраняются при вращении вокруг  $C_2$  или отражении в  $\sigma_v(xz)$  или  $\sigma_v(yz)$ ] или антисимметрична (знаки меняются). Результаты отмечаем соответственно как  $+1$  (сохраняются) и  $-1$  (меняются). Например, для  $p_z$  атома С получаем  $+1, +1, +1$  (относительно  $C_{2z}, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)$ ), для  $p_x -1, +1, -1$  и т. д. Всего в группе  $C_{2v}$  имеется 4 типа поведения, обозначаемые  $a_1 b_1 a_2 b_2$ . Симметричные относительно  $C_{2z}$  типы обозначают  $a$ , антисимметричные —  $b$ , симметричные относительно  $\sigma_v(xz)$  — индексом 1 ( $a_1 b_1$ ), антисимметричные относительно  $\sigma_v(xz)$  и, следовательно, симметричные относительно  $\sigma_v(yz)$  — индексом 2 ( $a_2 b_2$ ).

Вся эта процедура совершенно аналогична рассмотрению поведения орбиталей под действием элементов симметрии в теории кристаллического поля (см. 2.2).

Новым здесь является, во-первых, то, что рассматриваются не только  $d$ -орбитали, но и  $s$ -,  $p$ -орбитали центрального атома и, во-вторых (и это главное), с помощью понятия групповых орбиталей рассматриваются также лигандные атомы. Например, две атомные орбитали  $p_z$  и  $p_z$  двух атомов кислорода, расположенных в  $\text{CO}_2$  по обе стороны от  $C_{2z}$ , при сложении их преобразуются по типу  $a_1$ , а при вычитании (разное расположение знаков  $+$  и  $-$ ) — по типу  $b_1$  (см. рис. 44).

Так получаем для атома углерода С ( $2s^2 2p^4$ ) в  $\text{CO}_2^-$ :

	$C_{2z}$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$s$	$+1$	$+1$	$+1$	$a_1$
$p_x$	$-1$	$+1$	$-1$	$b_1$
$p_y$	$-1$	$-1$	$+1$	$b_2$
$p_z$	$+1$	$+1$	$+1$	$a_1$

Для двух атомов кислорода  $\text{O} \dots \text{O}$  в  $\text{CO}_2^-$ :

	$C_{2z}$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$s_1 + s_2$	$+1$	$+1$	$+1$	$a_1$
$s_1 - s_2$	$-1$	$+1$	$-1$	$b_1$
$p_x + p_x$	$-1$	$+1$	$-1$	$b_1$
$p_x - p_x$	$+1$	$+1$	$+1$	$a_1$

	$C_{2z}$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$	
$p_y + p_y$	-1	-1	+1	$b_2$
$p_y - p_y$	+1	-1	-1	$a_2$
$p_z + p_z$	+1	+1	+1	$a_1$
$p_z - p_z$	-1	+1	-1	$b_1$

3. Получаем МО как комбинации АО центрального атома и групповых орбиталей лигандных атомов, руководствуясь следующим двусторонним положением:

комбинировать с образованием МО могут только орбитали одинаковой симметрии; МО обозначаются теми же типами симметрии, что и АО, из которых они построены;

все орбитали одинаковой симметрии взаимодействуют, давая вклад в соответствующую МО (в большей или меньшей степени — в зависимости от разницы энергий АО и величины перекрытия); если имеется несколько МО одного типа, они нумеруются, начиная с нижней МО:  $1a_1, 2a_2$  и т. д.

На рис. 44 каждый тип МО — например, все  $a_1$  молекулярные орбитали:  $1a_1, 2a_1, 3a_1, 4a_1$ , — следовало бы показать как образующиеся из всех  $a_1$  атомных орбиталей и всех  $a_1$  групповых орбиталей лигандов. Но на рисунке показано взаимодействие лишь наиболее близких по энергии атомных и групповых орбиталей, так как вклады более удаленных АО значительно слабее.

Структурной единицей каждой такой МО является вся молекула  $CO_2^-$  или весь комплекс  $AB_3, AB_4, AB_6$  и т. д., т. е. одноэлектронные МО описывают поведение каждого электрона в поле всех ядер комплекса (два электрона, которые могут заселять каждую МО, отличаются только направлением спина).

Электронная конфигурация записывается для всей молекулы или для всего комплекса. Например, для  $CO_2^-$ :  $[s_1]^2 [s_2]^2 1a_1^2 1b_1^2 1b_2^2 2a_1^2 (1a_2^*)^2 (2b_2^*)^2 (3a_1^*)^1$  (разделение на связывающие, антисвязывающие и несвязывающие сохраняется:  $a_1$  — связывающая,  $a_1^*$  — антисвязывающая,  $a_1^{несв}$  — несвязывающая). Обозначение термов, как в теории кристаллического поля, производится прописными буквами:  ${}^2A_1$  для  $CO_2^-$  (см. 2.2).

Сохраняется также разделение на  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали, не как обозначение симметрии, но как указание на направление перекрытия и порядок энергии связи ( $\sigma$ -связи значительно сильнее  $\pi$ -связей).

**Расчет энергии и коэффициентов молекулярных орбиталей (на примере молекулярного иона  $H_2^+$ ).** Рассмотрение этого расчета преследует весьма далеко идущие цели. Здесь открывается сущность квантово-механического подхода к химической связи: все выводится из уравнения Шредингера (для молекулы), как вся термодинамика выводится из двух основных законов. Здесь же впервые выясняются природа и типы сил химической связи — уже при записи оператора гамильтониана, что было в принципе недоступно доквантовым подходам. В ходе решения уравнения Шредингера появляются величины, характеризующие качественно и количественно вклад различных типов сил связи: интегралы квантовой химии, энергии и коэффициенты орбиталей. Выбор волновой функции, подставляемой в уравнение Шредингера, определяет выбор метода — молекулярных орбиталей или валентных связей.

Без представления о вековом уравнении, широко применяемом также в различных областях спектроскопии, трудно следить за современными работами по химической связи.

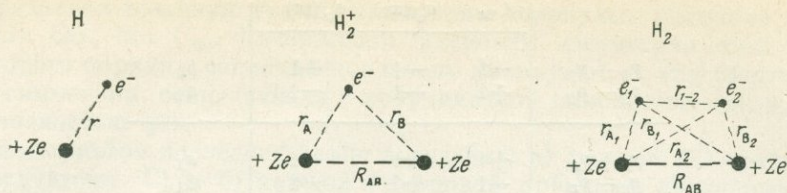


Рис. 45. Типы взаимодействий и описывающие их выражения гамильтониана ( $\mathcal{H}$ ) для атома водорода (H), для молекулярного иона водорода ( $\text{H}_2^+$ ), для молекулы водорода ( $\text{H}_2$ )

Этот расчет позволяет далее проверить модель связи и сил взаимодействия, показать, что, исходя только из свойств электронов атомов и пользуясь аппаратом квантовой механики (= математическим аппаратом), можно вычислить (хотя и приближенными методами) энергию связи и межатомные расстояния, достаточно близкие к экспериментальным для простейших молекул, а привлекая полуэмпирические данные, — и для значительно более сложных соединений.

Целесообразно на всех этапах расчета здесь, как и в других разделах, различать три стороны вопроса: математическое выражение, физический смысл и химическое значение (последнее см. 3.3). Чрезвычайно важно все время рассматривать интегралы, операторы, функции и т. д. лишь как выражение (символ) физических явлений.

Рассмотрим общий порядок расчета молекулярного иона водорода  $\text{H}_2^+$ .

Уравнение Шредингера для молекулы, оператор энергии и типы сил взаимодействия. Как при расчете энергии электрона в атомах, так и при расчете поведения электрона в молекулах (а также в кристаллах — см. зонную теорию) начинаем с уравнения Шредингера (см. 1.3):

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

Поясним смысл оператора  $\mathcal{H}$  и волновой функции  $\psi$ . Здесь  $\mathcal{H}$  — такой же оператор энергии (гамильтониан, см. 1.8 и 2.3), что и при расчете атома, но только учитывающий дополнительно взаимодействия, обусловленные тем, что электрон находится в двух- или многоядерной системе, какой является молекула.

Запишем  $\mathcal{H}$  (рис. 45) для атома водорода H, для молекулярного иона  $\text{H}_2^+$  и для молекулы водорода  $\text{H}_2$ :

$$(H) \quad \mathcal{H} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}, \quad \psi_A = \psi_{1s};$$

$$(H_2^+) \quad \mathcal{H} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B},$$

$$\psi_{MO} = c_1\psi_A + c_2\psi_B;$$

$$(H_2) \quad \mathcal{H} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{1-2}} + \frac{e^2}{R_{AB}},$$

$$\psi_{MO} = \psi_{MO1} \cdot \psi_{MO2} = (c_1\psi_{A1} + c_2\psi_{B1}) (c_3\psi_{A2} + c_4\psi_{B2}).$$

Первый член везде представляет кинетическую энергию, остальные — потенциальную энергию. Все члены потенциальной энергии сводятся к кулонов-

скому взаимодействию двух зарядов  $e_1$  и  $e_2$ , находящихся на расстоянии  $r_{1-2}$  друг от друга.

В атоме водорода это просто взаимодействие заряда ядра  $+Ze$  с зарядом электрона  $-e$  при радиусе электрона  $r$ , т. е.  $-\frac{e^2}{r}$ . Этого выражения достаточно только в случае, если рассматривать модель точечных зарядов (как в старой квантовой теории) — точечный электрон и ядро (см. 1.2). Но поскольку заряд электрона распределен в некотором объеме в виде зарядового облака (электронной плотности), описываемого волновой функцией ( $\psi^2$ ), то в квантовой механике все действия производятся с волновыми функциями и записываются в операторной форме:  $\mathcal{H}\psi = \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right) \psi$ . Подставив сюда аналитическое выражение волновой функции (для  $1s$  водорода  $\psi = e^{-ar}$ ), умножаем каждый член оператора на эту волновую функцию, интегрируем по пространству, в котором распределен электрон, и получаем численное значение энергии квантово-механическим путем\*, такое же, какое было получено (см. 1.2) полуклассическим способом. Заметим пока, что для молекулярного иона водорода  $H_2^+$  в оператор входит электростатическое взаимодействие электрона уже с двумя ядрами (а также взаимодействие ядер, которое пока не записано), а для молекулы водорода  $H_2$  (с двумя электронами) — кулоновское взаимодействие каждого электрона со своим и чужим ядром, взаимодействие электронов друг с другом (и взаимодействие ядер друг с другом).

Таким образом, силы взаимодействия, обуславливающие химическую связь между атомами, имеют единственное происхождение: это все — электростатические силы взаимодействия электронов и ядер. Однако, так как взаимодействие происходит не между точечными зарядами, а между зарядами, описываемыми волновыми функциями, появляются типы сил взаимодействия, отличные от классических (см. ниже).

Волновая функция  $\psi$ , подставляемая в уравнение Шредингера, в методе МО представляет собой для иона  $H_2^+$  молекулярную орбиталь  $\psi_{MO} = c_1\psi_A + c_2\psi_B$ , построенную как линейная комбинация одинаковых АО двух атомов водорода А и В ( $\psi_A = 1s$  и  $\psi_B = 1s$ ). Для молекулы  $H_2$  с двумя электронами волновая функция  $\psi$  представляет произведение одинаковых МО двух электронов  $\psi_{MO_1}$  и  $\psi_{MO_2}$ , построенных каждая как линейная АО (см. рис. 45).

*Энергия молекулярной орбитали и вариационный принцип.* Выражение для энергии  $E$  получаем из уравнения Шредингера, умножая обе его части на  $\psi$ , интегрируя по всей области изменения переменных и вынося  $E$  как постоянную величину за знак интеграла:

$$\mathcal{H}\psi = E\psi; \quad \int \psi \mathcal{H}\psi \, d\tau = \int \psi E\psi \, d\tau; \quad \int \psi \mathcal{H}\psi \, d\tau = E \int \psi^2 \, d\tau;$$

$$E = \frac{\int \psi \mathcal{H}\psi \, d\tau}{\int \psi^2 \, d\tau}$$

$d\tau$  — элементарный объем в прямоугольных координатах, равный  $d_x \times d_y \times d_z$ . Таким образом, если энергия двух точечных зарядов равна  $E = \frac{e^2}{r_{1-2}}$ ,

\* Простое изложение расчета энергии основного состояния атома водорода квантово-механическим путем приведено у Дея и Селбина [101, с. 140—142].

то, например, для двух электронов, распределение заряда которых описывается волновыми функциями  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , а оператор взаимодействия друг с другом  $\mathcal{H} = e^2/r_{1-2}$ , энергия взаимодействия равна:

$$E = \int \psi_1 \mathcal{H} \psi_2 d\tau = \int \psi_1 \frac{e^2}{r_{1-2}} \psi_2 d\tau.$$

Значение энергии  $E$  определяем с помощью вариационного принципа, согласно которому истинное значение  $E$  является минимальным. Поэтому ищем значение энергии путем минимизации  $\psi$  по каждому из коэффициентов, т. е.  $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$  и  $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ .

*Вековое уравнение.* Не раскрывая пока значения оператора  $\mathcal{H}$ , подставим в выражение энергии значения  $\psi_{\text{МО}}$ .

$$E = \frac{\int \psi \mathcal{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}; \quad \psi_{\text{МО}} = c_1 \psi_A + c_2 \psi_B;$$

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B) \mathcal{H} (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B) d\tau}{\int (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B)^2 d\tau} = \\ &= \frac{\int (c_1 \psi_A \mathcal{H} c_1 \psi_A + c_1 \psi_A \mathcal{H} c_2 \psi_B + c_2 \psi_B \mathcal{H} c_1 \psi_A + c_2 \psi_B \mathcal{H} c_2 \psi_B) d\tau}{\int (c_1^2 \psi_A^2 + 2c_1 c_2 \psi_A \psi_B + c_2^2 \psi_B^2) d\tau} = \\ &= \frac{c_1^2 \int \psi_A \mathcal{H} \psi_A d\tau + 2c_1 c_2 \int \psi_A \mathcal{H} \psi_B d\tau + c_2^2 \int \psi_B \mathcal{H} \psi_B d\tau}{c_1^2 \int \psi_A^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \psi_A \psi_B d\tau + c_2^2 \int \psi_B^2 d\tau}. \end{aligned}$$

Эти преобразования несколько громоздки, но элементарны.

Из этого выражения видно, что определение энергии сводится к оценке значения четырех типов интегралов, играющих важную роль в квантовой химии. Обозначим их:

$$\int \psi_A \mathcal{H} \psi_A d\tau = \mathcal{H}_{AA} \quad \text{и} \quad \int \psi_B \mathcal{H} \psi_B d\tau = \mathcal{H}_{BB} \text{ — кулоновские интегралы;}$$

$$\int \psi_A \mathcal{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B \mathcal{H} \psi_A d\tau = \mathcal{H}_{AB} \text{ — обменные интегралы;}$$

$$\int \psi_A \psi_B d\tau = S_{AB} \quad \text{или просто } S \text{ — интеграл перекрывания;}$$

$$\int \psi_A^2 d\tau = S_{AA} \quad \text{и} \quad \int \psi_B^2 d\tau = S_{BB} \text{ — интегралы нормировки.}$$

Если функции  $\psi_A$  и  $\psi_B$  — нормированы, как это обычно делается (см. 1.4), то интеграл нормировки равен 1.

Не раскрывая значения этих интегралов (это будет сделано ниже), запишем выражение энергии:

$$E = \frac{c_1^2 \mathcal{H}_{AA} + 2c_1 c_2 \mathcal{H}_{AB} + c_2^2 \mathcal{H}_{BB}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2}.$$

Чтобы получить наименьшее значение энергии (способ минимизации), возьмем производную  $\frac{\partial E}{\partial c_1}$  и приравняем ее нулю. Выражение  $E$  содержит  $c_1$  в числителе и в знаменателе. Чтобы продифференцировать это выражение по  $c_1$ , знаменатель

умножаем на производную числителя по  $c_1$ , вычитаем произведение числителя и производной знаменателя по  $c_1$  и все это делим на квадрат знаменателя:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{(c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2)(2c_1\mathcal{H}_{AA} + 2c_2\mathcal{H}_{AB}) - (c_1^2\mathcal{H}_{AA} + 2c_1c_2\mathcal{H}_{AB} + c_2^2\mathcal{H}_{BB})(2c_1 + 2c_2S)}{(c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2)^2} = 0.$$

Поскольку эта производная равна нулю, то:

$$(c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2)(2c_1\mathcal{H}_{AA} + 2c_2\mathcal{H}_{AB}) = (c_1^2\mathcal{H}_{AA} + 2c_1c_2\mathcal{H}_{AB} + c_2^2\mathcal{H}_{BB})(2c_1 + 2c_2S).$$

Разделив обе части на  $(c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2)$ , получим в правой части значение  $E$ :

$$(2c_1\mathcal{H}_{AA} + 2c_2\mathcal{H}_{AB}) = \frac{(c_1^2\mathcal{H}_{AA} + 2c_1c_2\mathcal{H}_{AB} + c_2^2\mathcal{H}_{BB})}{c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2} \cdot (2c_1 + 2c_2S),$$

$$(2c_1\mathcal{H}_{AA} + 2c_2\mathcal{H}_{AB}) = E(2c_1 + 2c_2S) \quad \text{или} \quad c_1(\mathcal{H}_{AA} - E) + c_2(\mathcal{H}_{AB} - SE) = 0.$$

Взяв производную по  $c_2$  и приравняв ее нулю ( $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ ), получим подобным же образом:

$$c_1(\mathcal{H}_{AB} - SE) + c_2(\mathcal{H}_{BB} - E) = 0.$$

Таким образом, получаем два линейных уравнения, которые можно записать в форме определителя:

$$\begin{vmatrix} c_1(\mathcal{H}_{AA} - E) & c_2(\mathcal{H}_{AB} - SE) \\ c_1(\mathcal{H}_{AB} - SE) & c_2(\mathcal{H}_{BB} - E) \end{vmatrix} = 0$$

или

$$c_1c_2 \begin{vmatrix} \mathcal{H}_{AA} - E & \mathcal{H}_{AB} - SE \\ \mathcal{H}_{AB} - SE & \mathcal{H}_{BB} - E \end{vmatrix} = 0.$$

Так как  $c_1$  и  $c_2$  не равны нулю, то

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{AA} - E & \mathcal{H}_{AB} - SE \\ \mathcal{H}_{AB} - SE & \mathcal{H}_{BB} - E \end{vmatrix} = 0.$$

Это и есть широко используемое в квантовой механике и спектроскопии вековое (или секулярное) уравнение (название сохранилось здесь из небесной механики).

Решая его, получаем значение  $E$  энергии электрона на данной орбитали  $\psi_{MO}$ , а получив  $E$ , из записанных выше линейных уравнений определяем коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$ . Для этого разделим каждый член на  $\mathcal{H}_{AB} - SE$  (принимая  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$ , так как  $A$  и  $B$  — одна и та же орбиталь  $1s$  атома водорода):

$$\begin{vmatrix} \frac{\mathcal{H}_{AA} - E}{\mathcal{H}_{AB} - SE} & 1 \\ 1 & \frac{\mathcal{H}_{AA} - E}{\mathcal{H}_{AB} - SE} \end{vmatrix} = 0,$$

т. е. получим уравнение типа  $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$ , откуда  $x^2 - 1 = 0$ ,  $x = -1$ ;  $x = +1$ .

Тогда

$$\frac{\mathcal{H}_{AA} - E}{\mathcal{H}_{AB} - SE} = -1 \quad \text{и} \quad E_1 = \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{AB}}{1 + S};$$

$$\frac{\mathcal{H}_{AA} - E}{\mathcal{H}_{AB} - SE} = +1 \quad \text{и} \quad E_2 = \frac{\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}}{1 - S}.$$

Получаемые два значения энергии соответствуют двум возможным молекулярным орбиталям — связывающей и антисвязывающей.

Из линейного уравнения

$$c_1 (\mathcal{H}_{AA} - E) + c_2 (\mathcal{H}_{AB} - SE) = 0;$$

$$c_1 = -c_2 \left( \frac{\mathcal{H}_{AB} - SE}{\mathcal{H}_{AA} - E} \right).$$

Для гомоядерной молекулы (при  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$ ) значение  $*(\mathcal{H}_{AB} - SE) = (\mathcal{H}_{AA} - E)$  и поэтому  $c_1 = -c_2$ , т. е. в гомоядерных молекулах коэффициенты в  $\psi_{MO} = c_1\psi_A + c_2\psi_B$ , очевидно, равны. Наоборот, в гетероядерных молекулах при  $\mathcal{H}_{AA} \neq \mathcal{H}_{BB}$   $c_1 \neq \pm c_2$ .

Абсолютное значение  $c_1$  и  $c_2$  в случае гомоядерной молекулы определяется из требования нормировки:

$$\int \psi_{MO}^2 d\tau = 1; \quad \int (c_1\psi_A + c_2\psi_B)^2 d\tau = 1;$$

$$\int (c_1^2\psi_A^2 + 2c_1c_2\psi_A\psi_B + c_2^2\psi_B^2) d\tau = 1;$$

$$c_1^2 \int \psi_A^2 d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_A\psi_B d\tau + c_2^2 \int \psi_B^2 d\tau = 1.$$

Так как  $\psi_A$  и  $\psi_B$  уже нормированы (т. е.  $\int \psi_A^2 d\tau = 1$  и  $\int \psi_B^2 d\tau = 1$ ), а  $\int \psi_A\psi_B d\tau = S$  и  $c_1 = \pm c_2$ , то

$$c_1^2 \pm 2c_1c_2S + c_1^2 = 1; \quad c_1^2 (2 \pm 2S) = 1,$$

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \quad \text{и} \quad c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}.$$

*Интегралы квантовой химии: кулоновский, обменный и перекрывания.* Осталось найти численные значения энергии молекулярных орбиталей  $E_1$  и  $E_2$  и коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$ . Записанные выше выражения для них достаточно просты, необходимо лишь определить три интеграла  $\mathcal{H}_{AA}$ ,  $\mathcal{H}_{AB}$  и  $S$ . Рассмотрим их определение на примере молекулярного иона  $\text{H}_2^+$  (см. рис. 45). Раскроем для этого значение оператора  $\mathcal{H}$  для  $\text{H}_2^+$  и подставим его в выражения  $\mathcal{H}_{AA}$  и  $\mathcal{H}_{AB}$ .

$$\mathcal{H}_{AA} = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_A d\tau = \int \psi_A \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_A d\tau.$$

\* Из векового уравнения  $(\mathcal{H}_{AA} - E)(\mathcal{H}_{BB} - E) = (\mathcal{H}_{AB} - ES)^2$ , а если  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$ , то  $(\mathcal{H}_{AA} - E)^2 = (\mathcal{H}_{AB} - ES)^2$  и  $(\mathcal{H}_{AA} - E) = (\mathcal{H}_{AB} - ES)$ .

Вспомним уравнение Шредингера для изолированного атома водорода (см. 1.3):

$$\mathcal{H}\psi_A = E\psi_A \quad \text{или} \quad \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} \right) \psi_A = E\psi_A.$$

Подставляя это значение вместо  $\mathcal{E}_{AA}$ , получаем:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{AA} &= \int \psi_A \left( E_A - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_A d\tau = E_A - \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_A d\tau = E_A + I; \\ \mathcal{E}_{AA} &= E_A + I. \end{aligned}$$

Интеграл  $\mathcal{E}_{AA}$  представляет энергию взаимодействия электрона со своим ядром (кинетическую и потенциальную) и с чужим ядром. Его можно представить как уменьшение энергии  $E_A$  атома водорода вследствие электростатического притяжения ( $I$ ) зарядового облака электрона с плотностью  $e\psi_A^2$  к другому ядру молекулярного иона  $\text{H}_2^+$ . Подставив вместо  $\psi_A = \psi_{1s}$  ее аналитическое значение, получим:

$$\begin{aligned} -I &= \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_A d\tau = \int \psi_{1s} \frac{e^2}{r_B} \psi_{1s} d\tau = \int e^{-r} \frac{e^2}{r_B} e^{-r} d\tau = \\ &= e^2 \left[ \frac{1}{R_{AB}} - \frac{e^{-2R}}{R_{AB}} (1 + R_{AB}) \right]. \end{aligned}$$

Часто именно  $I$ , входящий в  $\mathcal{E}_{AA}$ , называют кулоновским интегралом.

Подобным же образом подставляем то же значение оператора  $\mathcal{H}$  в выражение интеграла  $\mathcal{E}_{AB}$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{AB} &= \int \psi_A \mathcal{H} \psi_B d\tau = \int \psi_A \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_B d\tau = \\ &= \int \psi_A \left( E_A - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_B d\tau = E_A \int \psi_A \psi_B d\tau - \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_B d\tau = E_A S + K. \end{aligned}$$

Интеграл  $K$  — так называемый *обменный (или резонансный) интеграл* — не имеет классического аналога и поэтому его трудно представить наглядно. Он отражает то обстоятельство, что молекулярная орбиталь  $\psi_{MO}$  построена из обеих атомных орбиталей  $\psi_A$  и  $\psi_B$  и что электрон «размазан» в области обоих ядер и его свойства приближаются частично к  $\psi_A$  и к  $\psi_B$ . При рассмотрении молекулы водорода — двухэлектронной — обманчиво легко представить это как обмен электронов между двумя ядрами, происходящий вследствие неразличимости электронов или как следствие резонанса двух структур с различным распределением электронов. Однако, как видно, обменный интеграл имеется и в одноэлектронной системе и его существование связано со статистической, вероятностной картиной распределения электронной плотности — в данном случае в области вокруг двух ядер.

Интеграл *перекрытия*  $S$  вычисляется аналитически или берется из таблиц [129].

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau = \int \psi_{1s}^2 d\tau = \frac{1}{\pi} \int e^{-r_A+r_B} d\tau \quad (\text{в атомных единицах}).$$

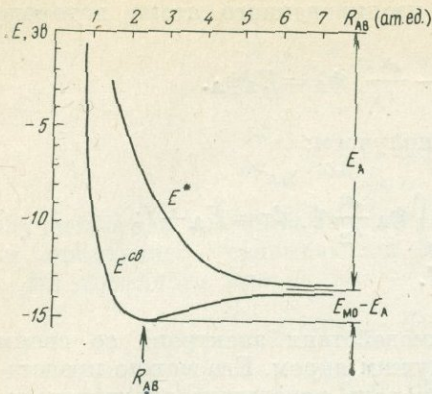


Рис. 46. Изменение энергии в зависимости от межядерного расстояния  $R_{AB}$  в  $H_2^+$

Вводя эллиптические координаты

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R_{AB}} \quad \text{и} \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R_{AB}}$$

и интегрируя, получаем:

$$S = e^{-R} (1 + R + \frac{1}{3}R^2).$$

Сопоставляя окончательные выражения для  $I$ ,  $K$  и  $S$ , видим, что для  $s$ -электронов (рассматривались  $1s$ -орбитали атома водорода и построенные из них МО) эти интегралы зависят только от межядерного расстояния  $R_{AB}$ . Для других электронов таблицы этих интегралов приводятся в

зависимости от эллиптических координат  $\mu$  и  $\nu$ ; для  $d$  —  $p$ -перекрывания

$$\text{от } p = \frac{R(\mu_A + \mu_B)}{2} \quad \text{и} \quad t = \frac{\mu_A - \mu_B}{\mu_A + \mu_B},$$

где  $\mu$  — экспонента в слэтеровском аналитическом выражении волновой функции.

**Потенциальная энергия в зависимости от межядерного расстояния.** Подставим полученные  $\mathcal{H}_{AA}$  и  $\mathcal{H}_{AB}$  в выражения энергии  $E_1$  и  $E_2$ , найденные при решении векового уравнения:

$$E_1 = \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{AB}}{1 + S} = \frac{(E_A + I) + (E_A S + K)}{1 + S} = \frac{E_A(1 + S) + I + K}{1 + S} = E_A + \frac{I + K}{1 + S};$$

$$E_2 = \frac{\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}}{1 - S} = E_A + \frac{I - K}{1 - S}.$$

Но чтобы получить полную потенциальную энергию этой системы, надо к полученным значениям электронной энергии прибавить энергию межядерного отталкивания  $e^2/R_{AB}$ :

$$E_1 + e^2/R_{AB} \quad \text{и} \quad E_2 + e^2/R_{AB}.$$

Все эти величины и их сумма представляют функцию межядерного расстояния  $R_{AB}$ .

Интеграл перекрывания  $S$  — безразмерная величина, а  $I$  и  $K$  измеряются в единицах  $e^2/a_0$  ( $a_0$  — боровский радиус,  $e^2/a_0 = 27,2$  эв, т. е. удвоенная энергия основного состояния атома водорода). Эти интегралы изменяются от 1 до 0 (при  $R_{AB}$  соответственно 0 и  $\infty$ ).

Изменение в зависимости от  $R_{AB}$  полной потенциальной энергии для связывающего состояния  $E_{MO} = E_1 + e^2/R_{AB}$  и антисвязывающего состояния  $E_{MO^*} = E_2 + e^2/R_{AB}$  как результат сложения сил притяжения электронов к своему и чужому ядру и сил отталкивания ядер показано на рис. 46. Обе кривые при  $R_{AB} \rightarrow \infty$  стремятся к предельному значению  $E_A = E_B = 0,5 e^2/a_0 = -13,6$  эв, т. е. к энергии состояния  $1s$  атома водорода.

Наличие минимума на кривой энергии связывающего состояния показывает, что молекулярный ион водорода  $H_2^+$  является устойчивым, что энергия молекулярной орбитали  $\psi_{MO}$  меньше, чем энергия  $E_A$  свободного атома; разность энергий  $E_{MO}$  и  $E_A$  — энергия диссоциации молекулы — равна

$$E_{MO} - E_A = \frac{I+K}{1+S} + \frac{e^2}{r_{AB}},$$

а расстояние  $R$ , соответствующее минимуму, является равновесным меядерным расстоянием молекулы. Вычисленные в рамках этой простой теории значения  $E_{MO} - E_A = 1,76$  эв и  $R = 1,32$  Å. Дальнейшее усовершенствование расчета [174] дает очень хорошее приближение к экспериментальным значениям 2,79 эв и 1,06 Å.

**Расчет молекулярных орбиталей октаэдрических и тетраэдрических комплексов переходных и непереходных ионов.** Общий порядок рассмотрения МО этих комплексов тот же, что и для простейших молекул, начиная с  $H_2^+$ , рассмотренных выше. Сначала строим качественную схему МО для этих комплексов, затем производим численный расчет.

*Октаэдрические комплексы* (на примере  $CrF_6^{3-}$ ).

А. Построение схемы молекулярных орбиталей. Исходными валентными АО центральных ионов в комплексах непереходных металлов, например Al, являются  $3s^2 3p^1$  и пустая  $3d$  (эти же АО в том же порядке записываются и для других непереходных металлов, но для некоторых можно не рассматривать пустые  $3d$ -орбитали, а для элементов I группы периодической системы — и пустые  $3p$ -орбитали).

Для переходных металлов исходными являются орбитали  $nd$ ,  $(n+1)s$ ,  $(n+1)p$ , например для Cr  $3d^5 4s$  и пустые  $4p$  (эти же АО являются исходными и для других переходных металлов:  $3d^n 4s^2 4p^0$  или  $4d^n 5s^2 5p^0$ ).

Исходные валентные орбитали лигандных ионов кислорода —  $2s^2 2p^4$  (эти же АО для F  $2s^2 2p^5$ ; подобные АО для всех других анионов: S  $3s^2 3p^4$ , Cl  $3s^2 3p^5$ , а также Se и Br, Te и I). Поэтому рассмотрение комплекса  $CrF_6^{3-}$  имеет общее значение. Различия в общих схемах МО обусловлены различиями относительных энергий АО, чисел электронов, а также искажениями в реальных структурах, обуславливающими отклонение симметрии от октаэдрической. Различие в энергии между  $2s$ - и  $2p$ -орбиталями довольно значительно, и, кроме того,  $2s$ -орбитали кислорода находятся еще ниже по отношению к  $3s$ -,  $3p$ -,  $3d$ -орбиталям катионов, поэтому рассмотрим в основном образование связи между  $3s$ -,  $3p$ -,  $3d$ - или  $3d$ -,  $4s$ -,  $4p$ -орбиталями катиона и  $2p$ -орбиталями шести ионов кислорода, откладывая учет вклада  $2s$ -орбиталей кислорода до расчета коэффициентов при МО.

1. Определим, по каким типам симметрии преобразуются эти АО при образовании октаэдрического комплекса (рис. 47).

Преобразование атомных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталей центрального иона по типам симметрии в октаэдрической симметрии  $O_h$  можно взять из табл. 14; преобразование  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  в  $t_{2g}$ -орбитали, а  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  в  $e_g$ -орбитали (см. рис. 26, 28). Смысл понятия типов симметрии и вывод этих типов для атомных  $s$ - и  $p$ -орбиталей рассматривался на примере точечной группы  $C_{2h}$  (см. рис. 30). Здесь, на рис. 47, они показаны, в готовом виде для  $O_h$ :

$$s \rightarrow a_{1g}; \quad p \rightarrow t_{1u}; \quad d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} \rightarrow t_{2g}; \quad d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \rightarrow e_g.$$

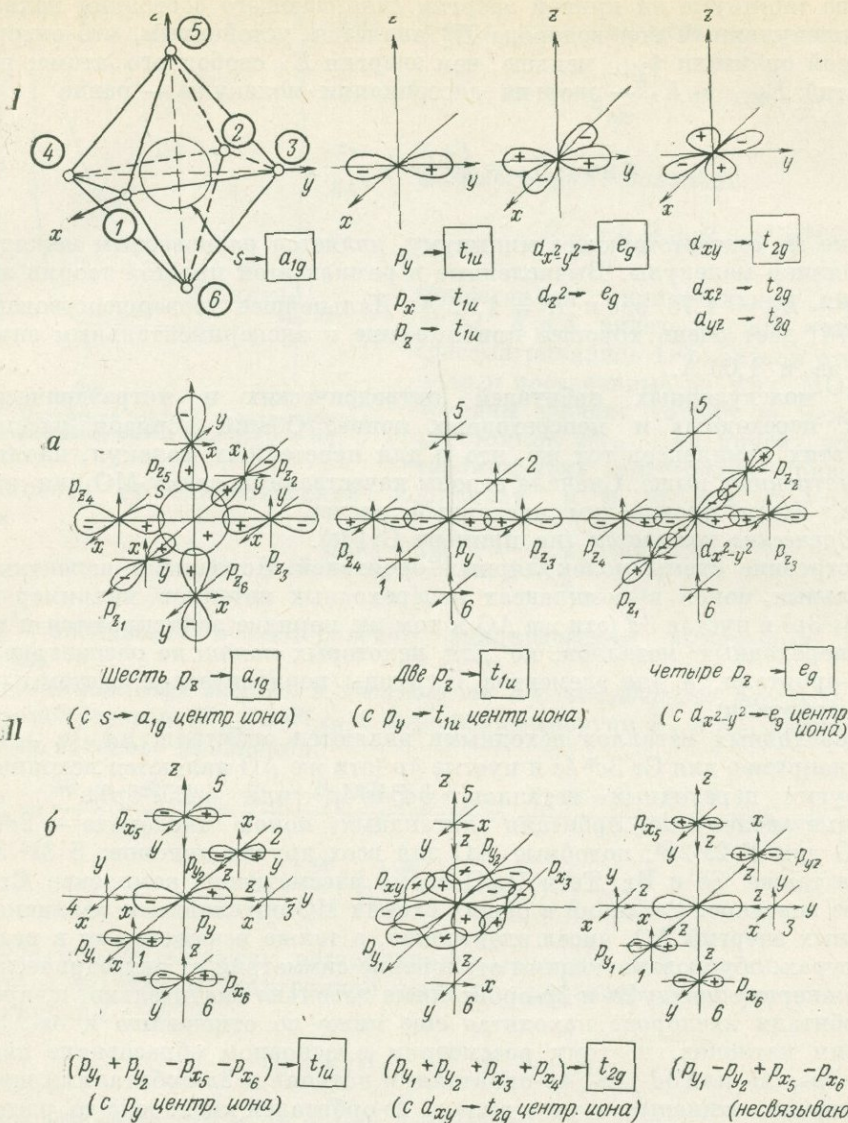


Рис. 47. К построению МО октаэдрического комплекса.

I — типы симметрии атомных орбиталей  $s, p, d$  центрального иона в октаэдре.  
 II — типы симметрии групповых орбиталей шести лигандных ионов кислорода, возникающих из  $p_x, p_y, p_z$ -орбиталей (изображены совместно с одинаковыми по симметрии орбиталями центрального иона):  
 а —  $p_z$ -орбитали, образующие  $\sigma$ -связи с  $s \rightarrow a_{1g}, p \rightarrow t_{1u}, d \rightarrow e_g$  орбиталями центрального иона; б —  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали, образующие  $\pi$ -связи с  $p \rightarrow t_{1u}$  и  $d \rightarrow t_{2g}$  орбиталями центрального иона и несвязывающие МО

Используя табл. 14, можно получить преобразование АО по типам симметрии для всех важнейших точечных групп.

Лигандные ионы кислорода рассматриваются не по отдельности, а все вместе, так как в октаэдре они эквивалентны и МО простираются по всему комплексу. Для них рассматриваются групповые орбитали, образующиеся

как комбинации нескольких АО (см. групповые орбитали  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2^-$ , рис. 42 и 43). Все орбитали  $p_x, p_y, p_z$ , находящиеся в центре комплекса, в точке пересечения элементов симметрии образуют одну  $t_{1u}$ -орбиталь (см. рис. 47), а шесть  $p_x$ -, шесть  $p_y$ - и шесть  $p_z$ -орбиталей шести ионов кислорода, располагающихся по вершинам октаэдра, образуют несколько различных по симметрии групповых орбиталей (но с одинаковой энергией).

Чтобы обозначить эти групповые орбитали, пронумеруем лигандные ионы, как на рис. 47, и выделим для каждого из них систему осей координат, направив для каждого ось  $z$  в сторону центрального иона.

Тогда  $p$ -орбитали кислорода разделятся на два типа:

Шесть  $p_z$ -орбиталей, направленных в сторону  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталей центрального иона, образуют  $\sigma$ -связи, т. е. все  $\sigma$ -связи комплекса образуются с участием лигандных  $p_z$ -орбиталей (часто эти шесть орбиталей рассматриваются как гибридные  $sp_z$ -орбитали и обозначаются как  $\sigma_z$ -орбитали);  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали шести ионов образуют  $\pi$ -связи.

В каждом типе орбиталей ( $\sigma$  и  $\pi$ ) возможны различные комбинации, образующие групповые орбитали. Как определяются типы симметрии групповых орбиталей, рассмотрено на примере двух кислородов в  $\text{CO}_2^-$  (см. рис. 44).

Для октаэдрического комплекса приведем типы симметрии групповых орбиталей в готовом виде, но на рис. 47 показаны эти групповые орбитали совместно с АО центрального иона, поэтому интуитивно можно представить, что связанные с ними групповые орбитали имеют такую же симметрию.

2. Комбинируя одинаковые по типу симметрии АО центрального иона и групповые орбитали лигандов, получаем МО для октаэдрического комплекса:

#### $\sigma$ -молекулярные орбитали

$$a_{1g} = (s \rightarrow a_{1g}) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{\sqrt{6}} (p_{z_1} + p_{z_2} + p_{z_3} + p_{z_4} + p_{z_5} + p_{z_6}) \rightarrow a_{1g\sigma_p} \right],$$

$$t_{1u} = (p_x \rightarrow t_{1u}) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{z_1} - p_{z_2}) \rightarrow t_{1u\sigma_p} \right],$$

$$(p_y \rightarrow t_{1u}) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{z_3} - p_{z_4}) \rightarrow t_{1u\sigma_p} \right],$$

$$(p_z \rightarrow t_{1u}) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{z_5} - p_{z_6}) \rightarrow t_{1u\sigma_p} \right],$$

$$e_g = (d_{x^2-y^2} \rightarrow e_g) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{z_1} - p_{z_3} + p_{z_2} - p_{z_4}) \rightarrow e_{g\sigma_d} \right],$$

$$(d_{z^2} \rightarrow e_g) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{2\sqrt{3}} (2p_{z_5} + 2p_{z_6} - p_{z_1} - p_{z_2} - p_{z_3} - p_{z_4}) \rightarrow e_{g\sigma_d} \right];$$

$t_{2g} = (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  центрального иона не образует  $\sigma$ -связей.

#### $\pi$ -молекулярные орбитали

$$t_{1u} = (p_x \rightarrow t_{1u}) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{2} (p_{x_3} + p_{y_5} - p_{x_4} - p_{y_6}) \rightarrow t_{1u\pi_p} \right],$$

$$(p_y \rightarrow t_{1u}) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{2} (p_{y_1} + p_{x_5} - p_{y_2} - p_{y_6}) \rightarrow t_{1u\pi_p} \right],$$

$$(p_z \rightarrow t_{1u}) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{2} (p_{x_1} + p_{y_3} - p_{x_2} - p_{y_4}) \rightarrow t_{1u\pi_p} \right],$$

$$t_{2g} = (d_{xy} \rightarrow t_{2g}) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{2} (p_{y_1} + p_{y_2} + p_{x_3} + p_{x_4}) \rightarrow t_{2g\pi_d} \right],$$

$$(d_{xz} \rightarrow t_{2g}) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{2} (p_{x_1} + p_{x_2} + p_{y_5} + p_{y_6}) \rightarrow t_{2g\pi_d} \right],$$

$$(d_{yz} \rightarrow t_{2g}) \text{ центрального иона} + \left[ \frac{1}{2} (p_{y_3} + p_{y_4} + p_{x_5} + p_{x_6}) \rightarrow t_{2g\pi_d} \right].$$

$\pi$ -несвязывающие групповые орбитали лигандов

$$t_{2u} = \frac{1}{2} (p_{x_3} - p_{y_5} - p_{x_4} + p_{y_6}),$$

$$\frac{1}{2} (p_{x_1} - p_{x_6} - p_{y_2} + p_{x_5}),$$

$$\frac{1}{2} (p_{y_1} - p_{y_3} - p_{x_2} + p_{y_4}),$$

$$t_{1g} = \frac{1}{2} (p_{y_1} - p_{y_5} + p_{x_2} - p_{y_6}),$$

$$\frac{1}{2} (p_{y_3} - p_{x_5} + p_{y_4} - p_{x_6}),$$

$$\frac{1}{2} (p_{x_1} - p_{x_3} + p_{y_2} - p_{x_4}).$$

Орбитали центрального иона не преобразуются по типам симметрии  $t_{2u}$  и  $t_{1g}$ , поэтому соответствующие групповые орбитали лигандов остаются несвязывающими.

Таким образом, для непереходного и переходного комплексов имеем три  $\sigma$ -связывающие орбитали  $a_{1g} (s + 6 \cdot p_z)$ ,  $t_{1u} (p + 2 \cdot p_z)$ ,  $e_g (d_{x^2-y^2} d_{z^2} + 4 \cdot p_z)$ , две  $\pi$ -связывающие орбитали  $t_{1u} (p + 2 \cdot p_x, 2 \cdot p_y)$ ,  $t_{2g} (d_{xy} d_{xz} d_{yz} + 2 \cdot p_x, 2 \cdot p_y)$  и соответствующие им антисвязывающие орбитали, а также две  $\pi$ -несвязывающие орбитали лигандов.

Принимая порядок возрастания энергии АО центрального иона  $3s-3p-3d$ , получаем схему МО для непереходных комплексов, а при АО центрального иона  $3d-4s-4p$  (или  $4d-5s-5p$ ) получаем схему МО переходных комплексов (рис. 48).

В обоих случаях в  $\sigma$ -связях в октаэдрических комплексах участвуют  $d^2sp^3$  или  $sp^3d^2$  — шесть пар электронов на МО, связанных с АО центрального иона.

Б. Расчет энергии уровней и коэффициентов молекулярных орбиталей. Общий обзор порядка расчета. Исходными данными для расчета МО являются: валентные атомные орбитали

$$\text{для Cr} - 3d, 4s, 4p,$$

$$\text{для F} - 2s, 2p;$$

координация и межатомные расстояния;

локальная симметрия.

Какие конкретные численные значения и откуда берутся для этих АО? Для расчета необходимо знать: а) энергию этих орбиталей и б) радиальное распределение. Энергию орбитали можно получить из экспериментальных данных по атомным спектрам (из таблиц атомных энергетических уравнений)

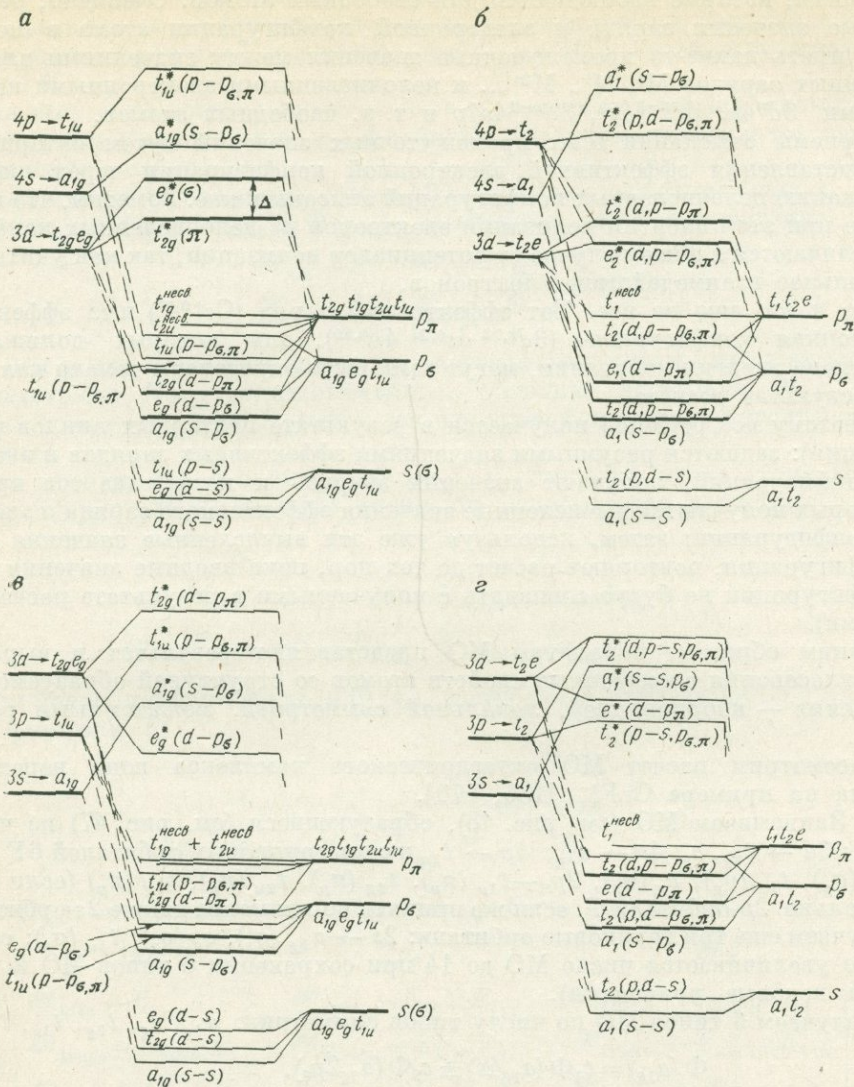


Рис. 48. Схемы МО переходных и непереходных элементов в октаэдрическом и тетраэдрическом комплексах:

а — переходный металл в октаэдре; б — то же, в тетраэдре; в — элементы третьего периода в октаэдре; г — то же, в тетраэдре

[48], как энергию ионизации  $3d$ - или  $4s$ -, или  $4p$ -электрона (потенциал ионизации) данного атома Cr. Но при этом надо учесть, что атом в молекуле присутствует не в виде  $Cr^{3+}$ , а с каким-то дробным эффективным зарядом, например в виде  $Cr^{+0,77}$ , а электронная конфигурация его не целочисленная  $3d^5 4s^4 p^0$ , а соответствует дробной эффективной конфигурации, например  $3d^{4,78} 4s^{0,21} 4p^{0,29}$ . Чтобы получить энергии ионизации для дробных значений заряда и электронной конфигурации, воспользуемся известными из атомных спектров энергиями ионизации этих электронов из состояний с целочисленными зарядами и конфи-

гурациями, которые наблюдаются для свободных атомов. Очевидно, реальные дробные значения заряда и электронной конфигурации атома в молекуле будут иметь какие-то промежуточные значения между значениями для целочисленных зарядов  $M^0$ ,  $M^+$ ,  $M^{2+}$  ... и целочисленными электронными конфигурациями  $3d^n4s$ ,  $3d^{n-1}4s^2$ ,  $3d^{n-1}4s4p$  и т. д. свободных атомов.

Приемы отыскания этих промежуточных значений путем интерполяции и представления эффективной электронной конфигурации через линейную комбинацию целочисленных конфигураций описаны ниже. Заметим, что используемые при этом энергии ионизации электронов из целочисленных конфигураций отличаются в общем случае от потенциалов ионизации, так как учитывается орбитальное взаимодействие электронов.

Но и это еще не все. Тот эффективный заряд ( $Cr^{+0.77}$ ) и та эффективная электронная конфигурация ( $3d^{4.73} 4s^{0.21} 4p^{0.29}$ ), для которых должна быть определена энергия ионизации, могут сами быть определены только как конечный результат расчета.

Поэтому все решение получается в результате повторных циклов расчета (итерации): задаются разумными значениями эффективных зарядов и электронных конфигураций, получаются значения энергий и коэффициентов при МО, из которых получают вычисленные значения эффективного заряда и электронной конфигурации; затем, используя уже эти вычисленные значения заряда и конфигурации, повторяют расчет до тех пор, пока вводные значения заряда и конфигурации не будут совпадать с получаемыми в результате расчета (выходными).

Таким образом, параметры МО представляют результат и выражение самосогласования электронных свойств атомов со структурой образуемого ими соединения — координацией, локальной симметрией, межатомными расстояниями.

Рассмотрим расчет МО октаэдрического комплекса иона переходного металла на примере  $CrF_6^{3-}$  [136, 170].

1. Записываем МО (см. рис. 48), образующиеся (см. рис. 47) из четырех АО Cr:  $3d \rightarrow t_{2g}, e_g$ ;  $4s \rightarrow a_{1g}$ ;  $4p \rightarrow t_{1u}$  и семи групповых орбиталей  $6F$ :  $2p_\sigma - a_{1g}(\sigma_p)$ ,  $t_{1u}(\sigma_p)$ ,  $e_g(\sigma_p)$ ,  $2p_\pi - t_{1u}(\pi_p)$ ,  $t_{2g}(\pi_p)$ ,  $t_{2u}(\pi_p)$ ,  $t_{1g}(\pi_p)$  (если учитывать только  $2p$ -орбитали F, если же принять во внимание также  $2s$ -орбитали F, то получаем еще три групповые орбитали:  $2s \rightarrow a_{1g}(\sigma_s)$ ,  $e_g(\sigma_s)$ ,  $t_{1u}(\sigma_s)$ ; соответственно увеличивается число МО до 14 при сохранении 6 типов МО и усложняются вековые уравнения).

Получаем 6 типов МО по числу типов симметрии:  $a_{1g}, e_g, t_{2g}, t_{1u}, t_{1g}, t_{2u}$ :

$$\Phi(a_{1g}) = c_1\Phi(a_{1g}4s) \pm c_2\Phi(a_{1g}2p_\sigma),$$

$$\Phi(e_g) = c_3\Phi(e_g3d) \pm c_4\Phi(e_g2p_\sigma),$$

$$\Phi(t_{2g}) = c_5\Phi(t_{2g}3d) \pm c_6\Phi(t_{2g}2p_\pi),$$

$$\Phi(t_{1u}) = c_7\Phi(t_{1u}4p) \pm c_8\Phi(t_{1u}2p_\sigma) \pm c_9(t_{1u}2p_\pi),$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\Phi(t_{1g}) = \Phi(t_{1g}2p_\pi) - \text{несвязывающая МО},$$

$$\Phi(t_{2u}) = \Phi(t_{2u}2p_\pi) - \text{несвязывающая МО}.$$

Здесь  $\Phi(a_{1g})$  и др. — молекулярные орбитали;  $\Phi(a_{1g}4s)$  и др. атомные  $4s$ -орбитали Cr, преобразующиеся в октаэдре по типу симметрии  $a_{1g}$ ;  $\Phi(a_{1g}2p_\sigma)$

и др. — групповые  $\sigma$ -орбитали F, возникающие из  $2p$ -атомных орбиталей F и преобразующиеся по типу симметрии  $a_{1g}$  (сравните это с приведенной выше записью тех же орбиталей при построении схемы МО). Всего получается 11МО (см. рис. 47).

Для всех октаэдрических комплексов (переходных и непереходных металлов, если рассматривать их  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбитали) получается один и тот же, записанный здесь, набор МО.

2. Для каждого из четырех типов МО (не считая несвязывающих  $t_{1g}$  и  $t_{2u}$ ), т. е.  $\Phi(a_{1g})$ ,  $\Phi(e_g)$ ,  $\Phi(t_{2g})$ ,  $\Phi(t_{1u})$ , записываем вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{AA} - E & \mathcal{H}_{AB} - GE \\ \mathcal{H}_{AB} - GE & \mathcal{H}_{BB} - E \end{vmatrix} = 0.$$

Здесь, как и для молекулы водорода, диагональные члены содержат кулоновские интегралы  $\mathcal{H}_{AA}$ , недиагональные — обменные интегралы  $\mathcal{H}_{AB}$ , вместо интеграла перекрывания  $S$  поставлен групповой интеграл перекрывания  $G$  (см. ниже).

Для молекулярной орбитали  $\Phi(a_{1g})$ , построенной из  $4s$  атома Cr и  $2p_{\sigma}$  групповой орбитали F, вековое уравнение записывается в виде

$$\begin{array}{cc} 4s & 2p_{\sigma} \\ 4s \left| \begin{array}{cc} \mathcal{H}_{4s4s} - E_{a_{1g}} & \mathcal{H}_{4s2p_{\sigma}} - G_{4s2p} E_{a_{1g}} \\ \mathcal{H}_{4s2p_{\sigma}} - G_{4s2p} E_{a_{1g}} & \mathcal{H}_{2p2p_{\sigma}} - E_{a_{1g}} \end{array} \right. & = 0. \end{array}$$

Для молекулярной орбитали  $\Phi(e_g)$ , построенной из  $3d$  атома Cr и  $2p_{\sigma}$ -групповой орбитали F:

$$\begin{array}{cc} 3d & 2p_{\sigma} \\ 3d \left| \begin{array}{cc} \mathcal{H}_{3d3d} - E_{e_g} & \mathcal{H}_{3d2p} - G_{3d2p} \\ \mathcal{H}_{3d2p} - G_{3d2p} E_{e_g} & \mathcal{H}_{2p2p} - E_{e_g} \end{array} \right. & = 0. \end{array}$$

Для  $\Phi(t_{1u})$ , построенной из орбиталей  $4p$  Cr и  $2p_{\sigma}$ ,  $2p_{\pi}$  F:

$$\begin{array}{ccc} 4p & 2p_{\sigma} & 2p_{\pi} \\ 4p \left| \begin{array}{ccc} \mathcal{H}_{4p4p} - E_{t_{1u}} & \mathcal{H}_{4p2p_{\sigma}} - G_{4p2p_{\sigma}} E_{t_{1u}} & \mathcal{H}_{4p2p_{\pi}} - G_{4p2p_{\pi}} E_{t_{1u}} \\ \mathcal{H}_{4p2p_{\sigma}} - G_{4p2p_{\sigma}} E_{t_{1u}} & \mathcal{H}_{2p_{\sigma}2p_{\sigma}} - E_{t_{1u}} & \mathcal{H}_{2p_{\sigma}2p_{\pi}} - G_{2p_{\sigma}2p_{\pi}} E_{t_{1u}} \\ \mathcal{H}_{4p2p_{\pi}} - G_{4p2p_{\pi}} E_{t_{1u}} & \mathcal{H}_{2p_{\sigma}2p_{\pi}} - G_{2p_{\sigma}2p_{\pi}} E_{t_{1u}} & \mathcal{H}_{2p_{\pi}2p_{\pi}} - E_{t_{1u}} \end{array} \right. & = 0. \end{array}$$

3. Решая эти уравнения, получаем величины энергии МО (для квадратного уравнения):

$$E_{MO} = \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{BB} - 2\mathcal{H}_{AB}G_{AB} \pm \sqrt{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{BB})^2 + 4[\mathcal{H}_{AB}^2 + \mathcal{H}_{AB}^2 G_{AB}^2 - \mathcal{H}_{AB}G_{AB}(\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{BB})]}}{2(1 - G_{AB}^2)}$$

Два корня уравнений для  $\Phi(a_{1g})$ ,  $\Phi(e_g)$ ,  $\Phi(t_{2g})$  дают по два значения ( $E_1$  и  $E_2$ ) энергий этих МО (связывающей и антисвязывающей), три корня уравнения для  $\Phi(t_{1u})$  — значения энергии для трех  $t_{1u}$ -молекулярных орбиталей.

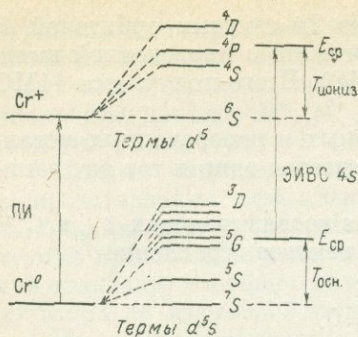


Рис. 49. Связь между потенциалом ионизации (ПИ) и энергией ионизации валентного состояния (ЭИВС).

$E_{ср}$  — средняя энергия термов основного состояния и термов ионизированного состояния

Для вычисления этих значений энергии МО необходимо определить:

кулоновские интегралы  $\mathcal{H}_{AA}$  и  $\mathcal{H}_{BB}$ , т. е.  $\mathcal{H}_{3d3d}$ ,  $\mathcal{H}_{4s4s}$ ,  $\mathcal{H}_{4p4p}$  для Cr и  $\mathcal{H}_{2s2s}$ ,  $\mathcal{H}_{2p2p}$  для F; обменные интегралы  $\mathcal{H}_{AB}$ , т. е.  $\mathcal{H}_{4s2p}$  (для  $a_{1g}$ ),  $\mathcal{H}_{3d2p\sigma}$  (для  $e_g$ ),  $\mathcal{H}_{3d2p\pi}$  (для  $t_{2g}$ ),  $\mathcal{H}_{4p2p\sigma}$  и  $\mathcal{H}_{4p2p\pi}$  (для  $t_{1u}$ );

групповые интегралы перекрытия  $G_{AB}$ , т. е.  $G_{4s2p}$  и т. д.

4. Определяем кулоновские интегралы  $\mathcal{H}_{3d3d}$ ,  $\mathcal{H}_{4s4s}$  и  $\mathcal{H}_{4p4p}$  для Cr в  $\text{CrF}_6^{3-}$ . При расчете молекулярного иона водорода  $\text{H}_2^+$  было показано, что кулоновский интеграл  $\mathcal{H}_{AA} = E_A + I$ , т. е.  $\mathcal{H}_{AA}$  — это энергия электрона в основном состоянии атома водорода (потенциал ионизации) плюс энергия взаимодействия со вторым ядром молекулярного иона  $\text{H}_2^+$  (для свободного атома водорода  $\mathcal{H}_{AA} = E_A = \text{ПИ}$ ; от-

брасывая  $I$ , теряем член, учитывающий особенности взаимодействия электрона в молекуле).

При расчете более сложных систем, какой является  $\text{CrF}_6^{3-}$ , для оценки  $\mathcal{H}_{AA}$  используют (с обратным знаком) «энергию ионизации валентных состояний» (ЭИВС) или «потенциал ионизации валентных состояний» (ПИВС) (потенциал — энергия, деленная на заряд электрона) [188, 189, 198, 205, 232].

Определим энергии ионизации валентных состояний (ЭИВС) для 3d-электрона из конфигураций  $d^n$ ,  $d^{n-1}s$ ,  $d^{n-1}p$  (т. е.  $3d^6$ ,  $3d^54s$ ,  $3d^54p$ ) для свободных с целочисленными зарядами  $q = 0, +1, +2$  и т. д. атомов  $\text{M}^0, \text{M}^+, \text{M}^{2+}$  ( $\text{Cr}^0, \text{Cr}^+, \text{Cr}^{2+}$ ); для 4s-электрона из конфигураций  $d^{n-1}s$ ,  $d^{n-2}s^2$ ,  $d^{n-2}sp$  ( $3d^54s$ ,  $3d^44s^2$ ,  $3d^44s4p$ ) для  $\text{M}^0, \text{M}^+, \text{M}^{2+}$ ; для 4p-электрона из  $d^{n-1}p$ ,  $d^{n-2}sp$ ,  $d^{n-2}p^2$  ( $3d^54p$ ,  $3d^44s4p$ ,  $3d^44p^2$ ) для  $\text{M}^0, \text{M}^+, \text{M}^{2+}$ , т. е. по 9 значений ЭИВС для каждого электрона.

ЭИВС в отличие от ПИ учитывает межэлектронное (орбитальное) взаимодействие, т. е. учитывает, что исходной (например,  $\text{M}^0$ ) и конечной ( $\text{M}^+$ ) электронным конфигурациям соответствует несколько состояний, описываемых различными термами (рис. 49):

$$\text{ЭИВС} = \text{ПИ} - T_{\text{осн}} + T_{\text{иониз}},$$

где ПИ — потенциал ионизации данного электрона из данной электронной конфигурации, т. е. разность между энергиями основных термов ионов  $\text{M}^0$  и  $\text{M}^+$  (или  $\text{M}^+$  и  $\text{M}^{2+}$  и т. д.);

$T_{\text{осн}}$  — энергия возбуждения низшего терма данной конфигурации из основного состояния исходного иона  $\text{M}^0$  (или  $\text{M}^+, \text{M}^{2+}$  и т. д.) [129] или превышение средней взвешенной энергии всех термов исходной конфигурации над энергией основного терма [137];

$T_{\text{иониз}}$  — энергия возбуждения низшего терма конфигурации с ионизированным электроном иона  $\text{M}^+$  (или  $\text{M}^{2+}, \text{M}^{3+}$  и т. д.) [129] или превышение средней взвешенной энергии всех термов ионизированной конфигурации иона  $\text{M}^+$  (или  $\text{M}^{2+}, \text{M}^{3+}$  и т. д.) [137].

Эти различные определения  $T_{\text{осн}}$  и  $T_{\text{иониз}}$  (существуют и другие определения) [см. 205, 232] приводят к несколько различным численным значениям ЭИВС.

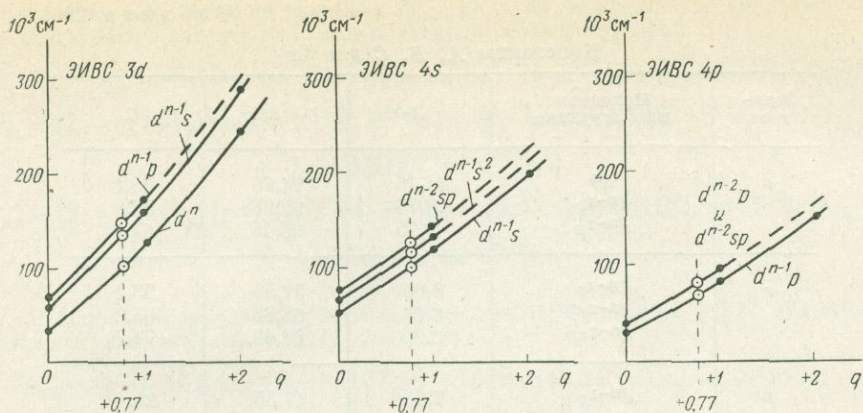


Рис. 50. Зависимость от заряда  $q$  энергий ионизации валентных состояний (ЭИВС)  $3d$ -,  $4s$  и  $4p$ -электронов из различных электронных конфигураций для Cr

Исходные данные для свободных атомов и ионов  $M^0, M^+, M^{2+} \dots$  для расчета ЭИВС берутся из таблиц энергетических уровней атомных спектров [48]. Но значения ЭИВС уже вычислены и сведены в таблицы [96, 129, 136], откуда [136] и выписываем их для Cr (табл. 28).

Зная ЭИВС для целочисленных зарядов ( $q = 0, +1, +2 \dots$ ), определим ЭИВС для искомого дробного эффективного заряда  $Cr^{+0.77}$ , для тех же целочисленных электронных конфигураций  $d^n, d^{n-1}s, d^{n-1}p$  и т. д. Делаем это либо графически (рис. 50), либо аналитически, используя зависимость

$$\text{ЭИВС} = Aq^2 + Bq + C,$$

где  $q$  — заряд;

$A, B, C$  — константы для данной конфигурации и данного электрона, приводимые в таблицах ЭИВС [96, 136]. Для Cr они выписаны в табл. 29.

Таблица 28

Энергии ионизации валентных состояний (ЭИВС) электронов Cr из целочисленных электронных конфигураций  $d^n, d^{n-1}s, d^{n-1}p$  для целочисленных зарядов  $q = 0, +1, +2$  ( $Cr^0, Cr^+, Cr^{2+}$ ) (в  $cm^{-1} \cdot 10^3$ )

Cr <sup>0</sup> (Cr <sup>0</sup> → Cr <sup>+</sup> )		Cr <sup>+</sup> (Cr <sup>+</sup> → Cr <sup>2+</sup> )		Cr <sup>2+</sup> (Cr <sup>2+</sup> → Cr <sup>3+</sup> )		
ЭИВС 3d-электрона						
$d^n$	$d^6 \rightarrow d^5$	35,1	$d^5 \rightarrow d^4$	124,6	$d^4 \rightarrow d^3$	243,6
$d^{n-1}s$	$d^5s \rightarrow d^4s$	57,9	$d^4s \rightarrow d^3s$	163,6	$d^3s \rightarrow d^2s$	288,8
$d^{n-1}p$	$d^5p \rightarrow d^4p$	67,7	$d^4p \rightarrow d^3p$	174,4	$d^3p \rightarrow d^2p$	—
ЭИВС 4s-электрона						
$d^{n-1}s$	$d^5s \rightarrow d^5$	53,2	$d^4s \rightarrow d^4$	118,8	$d^3s \rightarrow d^3$	200,5
$d^{n-2}sp$	$d^4sp \rightarrow d^4p$	63,3	$d^3sp \rightarrow d^3p$	138,2	$d^2sp \rightarrow d^2p$	—
$d^{n-2}s^2$	$d^4s^2 \rightarrow d^4s$	74,7	$d^3s^2 \rightarrow d^3s$	143,2	$d^2s^2 \rightarrow d^2s$	—
ЭИВС 4p-электрона						
$d^{n-1}p$	$d^5p \rightarrow d^5$	28,4	$d^4p \rightarrow d^4$	83,2	$d^3p \rightarrow d^3$	152,5
$d^{n-2}sp$	$d^4sp \rightarrow d^4s$	37,8	$d^2sp \rightarrow d^3s$	—	$d^2sp \rightarrow d^2s$	—
$d^{n-2}p^2$	$d^4p^2 \rightarrow d^4p$	38,1	$d^3p^2 \rightarrow d^3p$	98,2	$d^2p^2 \rightarrow d^2p$	—

Константы  $A, B, C$  для Cr

Электрон	Исходная конфигурация	A	B	C
$d$	$d^n$	14,75	74,75	35,1
	$d^{n-1}s$	9,75	95,95	57,9
	$d^{n-1}p$	9,75	96,45	67,7
$s$	$d^{n-1}s$	8,05	57,55	53,2
	$d^{n-2}s^2$	8,05	66,85	63,3
	$d^{n-2}sp$	8,05	60,45	74,7
$p$	$d^{n-1}p$	7,25	47,55	28,4
	$d^{n-2}p^2$	7,25	52,85	37,8
	$d^{n-2}sp$	7,25	52,85	38,1

При  $q=0$  ( $M^0$ ) ЭИВС =  $C$ ; при  $q=+1$  ( $M^+$ ) ЭИВС =  $A+B+C$ .

ЭИВС (в  $10^3 \text{ см}^{-1}$ ) для заряда  $q = +0,77$  ( $\text{Cr}^{+0,77}$ ) (по  $Aq^2 + Bq + C$ ):

$3d$ из $d^n = 101,41$	$4s$ из $d^{n-1} = 102,28$	$4p$ из $d^{n-1}p = 69,31$
$d^{n-1}s = 137,56$	$d^{n-2}sp = 119,54$	$d^{n-2}sp = 82,79$
$d^{n-1}p = 148,13$	$d^{n-2}s^2 = 126,02$	$d^{n-2}p^2 = 83,09$

Наконец, определяем ЭИВС  $3d$ -,  $4s$ -,  $4p$ -электронов для дробного эффективного заряда  $q = +0,77$  и дробной эффективной электронной конфигурации  $3d^{4,73}4s^{0,21}4p^{0,29}$  (ЭИВС для  $3d$ -,  $4s$ -,  $4p$ -электронов для дробных эффективных значений заряда и электронной конфигурации и представляют величины кулоновских интегралов  $\mathcal{H}_{3d3d}$ ,  $N_{4s4s}$ ,  $N_{4p4p}$ . Для этого:

а. Представляем эффективную электронную конфигурацию  $d^{q_d} s^{q_s} p^{q_p}$  (т. е.  $3d^{4,73}4s^{0,21}4p^{0,29}$ ) как линейные комбинации (различные для  $\mathcal{H}_{dd}$ ,  $\mathcal{H}_{ss}$ ,  $\mathcal{H}_{pp}$ ) стандартных (целочисленных) электронных конфигураций:

$$\text{для } \mathcal{H}_{dd} \quad d^q d s^q s p^q p = ad^n + bd^{n-1}s + cd^{n-1}p;$$

$$\mathcal{H}_{ss} \quad d^q d s^q s p^q p = ad^{n-1}s + bd^{n-2}s^2 + cd^{n-2}sp;$$

$$\mathcal{H}_{pp} \quad d^q d s^q s p^q p = ad^{n-1}p + bd^{n-2}p^2 + cd^{n-2}sp.$$

Обозначим:  $m$  — число электронов (для Cr  $m = 6$ );  $q$  — эффективный заряд на Cr;  $n = m - q = 5,23$ ;  $q_s = 0,21$ ;  $q_p = 0,29$ ;  $q_d = 4,73$ . Например,  $\mathcal{H}_{dd}\text{Cr}: d^{4,73}s^{0,21}p^{0,29} = ad^{5,23} + bd^{4,23}s + cd^{4,23}p$ .

б. Определяем в этих выражениях коэффициенты  $a, b, c$ , приравняв их для  $\mathcal{H}_{dd}$ :

$$s \rightarrow a \cdot 0 + b \cdot 1 + c \cdot 0 = q_s; \quad b = q_s;$$

$$p \rightarrow a \cdot 0 + b \cdot 0 + c \cdot p = q_p; \quad c = q_p;$$

$$d \rightarrow a \cdot n + b(n-1) + c(n-1) = q_d; \quad a = 1 - q_s - q_p.$$

( $q_d = n - q_s - q_p = n - b - c$ ; подставив это значение  $q_d$  в выражение для  $d \rightarrow$ , получим  $a = 1 - q_s - q_p$ ). Подобным же образом получаем коэффициенты  $a, b, c$  для  $\mathcal{H}_{ss}$  и  $\mathcal{H}_{pp}$ .

в. Определяем окончательно значения  $\mathcal{H}_{dd}$ ,  $\mathcal{H}_{ss}$ ,  $\mathcal{H}_{pp}$ , подставляя значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и ЭИВС для  $q = 0,77$  и целочисленных конфигураций:

$$\mathcal{H}_{dd} = (1 - q_s - q_p) [d\text{-ЭИВС из } d^n] + q_s [d\text{-ЭИВС из } d^{n-1}s] + q_p [d\text{-ЭИВС из } d^{n-1}p],$$

$$\mathcal{H}_{ss} = (2 - q_s - q_p) [s\text{-ЭИВС из } d^{n-1}s] + (q_s - 1) [s\text{-ЭИВС из } d^{n-2}s^2] + q_p [s\text{-ЭИВС из } d^{n-2}sp],$$

$$\mathcal{H}_{pp} = (2 - q_s - q_p) [p\text{-ЭИВС из } d^{n-1}p] + (q_p - 1) [p\text{-ЭИВС из } d^{n-2}p^2] + q_s [p\text{-ЭИВС из } d^{n-2}sp].$$

Для Cr, используя значения  $d$ -ЭИВС,  $s$ -ЭИВС,  $p$ -ЭИВС для  $q = +0,77$  (из табл. 28) и подставляя коэффициенты ( $q_s = 0,21$ ,  $q_p = 0,29$ ).

$$\mathcal{H}_{dd} = 0,50 \cdot 101,41 + 0,21 \cdot 137,56 + 0,29 \cdot 148,13 = 122,7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathcal{H}_{ss} = 1,50 \cdot 102,28 - 0,79 \cdot 119,54 + 0,29 \cdot 126,02 = 95,6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathcal{H}_{pp} = 1,50 \cdot 69,31 - 0,71 \cdot 82,79 + 0,21 \cdot 83,09 = 62,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, определены кулоновские интегралы Cr в  $\text{CrF}_6^{3-}$ :  $\mathcal{H}_{3d3d} = 122\,700 \text{ см}^{-1}$ ;  $\mathcal{H}_{4s4s} = 95\,600 \text{ см}^{-1}$ ;  $\mathcal{H}_{4p4p} = 62\,500 \text{ см}^{-1}$ .

5. Определяем кулоновские интегралы  $\mathcal{H}_{2p2p}$  (и  $\mathcal{H}_{2s2s}$ ) для F в  $\text{CrF}_6^{3-}$ . При определении кулоновских интегралов для лигандных атомов — F, O и других выбираются два пути:

а) можно получить кривые (и уравнения) зависимости ЭИВС для F, O и др. от заряда для различных целочисленных конфигураций свободных атомов, как для атомов металла, используя таблицы энергетических уровней атомов [48], а для отрицательных ионов  $F^-$ ,  $O^-$  — значения энергии сродства к электрону (см. табл. ЭИВС для элементов II и III периодов [129]; по ним определяется ЭИВС для данного эффективного заряда и эффективной электронной конфигурации, которые требуют самосогласования с данными для металла;

б) часто принимаются фиксированные значения  $\mathcal{H}_{2p2p}$ ,  $\mathcal{H}_{2s2s}$ , оцениваемые приближенно на основании сопоставления значений ПИ свободного атома, ПИ гидридов или других соединений, совместно с экспериментальными оценками эффективного заряда F, O в различных соединениях (допустимость такой оценки кулоновских интегралов лигандных атомов объясняется значительно меньшими изменениями их ЭИВС в зависимости от заряда, чем для атомов металла).

Примем для F в  $\text{CrF}_6^{3-}$  [196]  $\mathcal{H}_{2p2p\sigma} = -160\,400 \text{ см}^{-1}$ ,  $\mathcal{H}_{2p2p\pi} = -150\,500 \text{ см}^{-1}$ . Из оптических спектров поглощения — спектров переноса заряда — устанавливается, что  $\mathcal{H}_{2p2p\sigma}$  примерно на  $10\,000 \text{ см}^{-1}$  устойчивее  $\mathcal{H}_{2p2p\pi}$ .

6. Определяем интегралы перекрывания (которые нужны для определения обменных интегралов  $\mathcal{H}_{AB}$ ).

Сначала находим стандартные двухатомные интегралы перекрывания  $S$ , представляющие интегралы от произведения двух атомных орбиталей  $S = \int \psi_M \psi_F dt$ , т. е.  $S(4s, 2p_\sigma)$ ,  $S(4p, 2p_\sigma)$ ,  $S(3d, 2p_\sigma)$ ,  $S(4p, 2p_\pi)$ ,  $S(3d, 2p_\pi)$  (см. рис. 39, 40, а также запись МО, стр. 120). Они либо вычисляются из аналитических выражений соответствующих волновых функций, либо берутся из таблиц интегралов перекрывания. Здесь-то и нужны межатомные расстояния (Cr—F в  $\text{CrF}_6^{3-} = 1,93 \text{ \AA}$ ), так как  $S$  представляют функцию межатомного расстояния.

Поскольку МО строятся из АО центрального атома металла и групповых орбиталей лигандов, то находятся групповые интегралы перекрывания  $G = \int \psi_M \psi_L \cdot d\tau$ , которые выражаются через двухатомные интегралы  $S$ . Значения связывающих их коэффициентов зависят от координации. Для октаэдра общие выражения  $G$  через  $S$  (численные значения для  $\text{CrF}_6^{3-}$ ) следующие:

$$G_{a_{1g}} = \sqrt{6} S(4s, 2p_\sigma) = 0,2673,$$

$$G_{e_{g_2}} = \sqrt{3} S(3d, 2p_\sigma) = 0,2321,$$

$$G_{t_{2g_\tau}} = \sqrt{4} S(3d, 2p_\pi) = 0,1728,$$

$$G_{t_{1u_\sigma}} = \sqrt{2} S(4p_\sigma, 2p_\sigma) = 0,1427,$$

$$G_{t_{1u_\pi}} = \sqrt{4} S(4p_\pi, 2p_\pi) = 0,2788.$$

Обменные интегралы типа  $\mathcal{H}_{AB}$  (недиагональные элементы) пропорциональны интегралам перекрывания и выражаются обычно в виде

$$\mathcal{H}_{AB} = k \left( \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{BB}}{2} \right) G_{AB} \text{ или } \mathcal{H}_{AB} = -k \sqrt{\mathcal{H}_{AA} \mathcal{H}_{BB}} \cdot G_{AB}.$$

Для октаэдрической координации  $k = 1,67$  для тетраэдрической  $k = 2$ .

8. Имея значения  $\mathcal{H}_{AA}$ ,  $\mathcal{H}_{AB}$ ,  $G_{AB}$ , можно записать в численном виде вековые уравнения для каждого типа МО, например для  $\psi(e_g)$ :

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{3d3d} - E_{e_g} & \mathcal{H}_{3d2p} - G_{3d2p} E_{e_g} \\ \mathcal{H}_{3d2p} - G_{3d2p} E_{e_g} & \mathcal{H}_{2p2p} - E_{e_g} \end{vmatrix} = 0 \quad \left| \begin{matrix} (-122,98 - E) (-65,12 - 0,2321E) \\ (-65,12 - 0,2321E) (-160,4 - E) \end{matrix} \right| = 0.$$

Решая уравнение относительно  $E$ , получаем два корня:

$$E = \frac{\mathcal{H}_{dd} + \mathcal{H}_{pp} - 2\mathcal{H}_{dp}G_{dp} \pm \sqrt{(\mathcal{H}_{dd} - \mathcal{H}_{pp})^2 + 4[\mathcal{H}_{dp}^2 + \mathcal{H}_{dp}^2 G_{dp}^2 - 2\mathcal{H}_{dp}G_{dp}(\mathcal{H}_{dd} + \mathcal{H}_{pp})]}}{2(1 - G_{dp}^2)};$$

$$E_1 = -163480 \text{ см}^{-1}; \quad E_2 = -92520 \text{ см}^{-1}.$$

Можно использовать также простые приближенные выражения для энергии [96]:

$$E_1 = \mathcal{H}_{pp} - \frac{(\mathcal{H}_{dp} - \mathcal{H}_{pp}G_{dp})^2}{(\mathcal{H}_{dd} - \mathcal{H}_{pp})}; \quad E_2 = \mathcal{H}_{dd} + \frac{(\mathcal{H}_{dp} - \mathcal{H}_{dd}G_{dp})^2}{(\mathcal{H}_{dd} - \mathcal{H}_{pp})}.$$

Подобным же образом получаем энергии остальных молекулярных орбиталей. В окончательном виде они приведены в табл. 30.

9. Определяем коэффициенты  $c$  при молекулярных орбиталях. Используя уравнения:

$$c_1(\mathcal{H}_{AA} - E) + c_2(\mathcal{H}_{AB} - G_{AB}E) = 0,$$

$$c_1(\mathcal{H}_{AB} - G_{AB}E) + c_2(\mathcal{H}_{BB} - E) = 0$$

и условия нормировки

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2G_{1,2} = 1,$$

Энергии и коэффициенты МО  $\text{CrF}_6^{3-}$ 

МО	$E (10^3 \text{ см}^{-1})$	$c_1$	$c_2$	$c_3$
$1a_{1g}$	-174,68	$c_{4s} = 0,2260$	$c_{2p_\sigma} = 0,9156$	—
$1e_g$	-169,73	$c_{3d} = 0,4387$	$c_{2p_\sigma} = 0,8028$	—
$1t_{2g}$	-163,48	$c_{3d} = 0,3917$	$c_{2p_\pi} = 0,8549$	—
$1t_{1u}$	-162,86	$c_{4p} = 0,0826$	$c_{2p_\sigma} = 0,8664$	$c_{2p_\pi} = 0,4240$
$2t_{1u}$	-150,06	$c_{4p} = -0,0809$	$c_{2p_\sigma} = 0,4905$	$c_{2p_\pi} = -0,8670$
$t_{2u}$	-149,15	—	—	$c_{2p_\pi} = 1,0000$
$t_{1g}$	-145,62	—	—	$c_{2p_\pi} = 1,0000$
$3t_{2g}^*$	-105,93			
$2e_g^*$	-92,52			
$2a_{1g}$	-73,12			
$3t_{1u}^*$	-43,05			

получаем коэффициенты при каждой молекулярной орбитали. Например, для  $\psi(e_g)$ :

$$c_1 (\mathcal{H}_{3d3d} - E_g) + c_2 (\mathcal{H}_{3d2p} - G_{3d2p} E_{e_g}) = 0,$$

$$c_{3d} (-122\,680 + 169\,770) + c_{2p} (65\,120 + 0,2321 \cdot 169\,770) = 0,$$

$$c_{3d} = 0,547c_{2p};$$

используя условия нормировки и подставляя в него значение  $G_{3d2p} = 0,2321$ , получаем:  $c_{3d} = 0,4387$ ,  $c_{2p} = 0,0828$ .

Таким образом, МО  $\psi_{e_g}$  записывается как комбинация АО  $3d$  и  $2p$  в виде

$$\psi(e_g) = c_1 \psi(3d) + c_2 \psi(2p) = 0,4387 \psi(3d) + 0,0828 \psi(2p).$$

Подобным же образом вычисляются коэффициенты при всех остальных МО. Сведенные в таблице значения энергии МО и коэффициентов представляют результаты расчета.

10. Полученные значения используются для вычисления эффективного заряда и эффективной электронной конфигурации центрального атома, которые служат исходными значениями для нового цикла расчета — для определения  $\mathcal{H}_{AA}$  как ЭИВС для этих вычисленных значений заряда и конфигурации и так до совпадения вводных значений с выходными. Поскольку расчет включает итерации (повторения) до самосогласования и включает вековое уравнение 3-го порядка (а для тетраэдрической координации и 5-го порядка), он производится обычно с помощью специально составленных программ с применением ЭВМ.

*Тетраэдрические комплексы переходных металлов* (на примере  $\text{MnO}_4^-$ ). Общая схема расчета тетраэдрических (и других) комплексов та же, что рассмотренная выше для  $\text{CrF}_6^{3-}$ ; различия связаны с другой симметрией комплекса  $\text{MnO}_4^-$ .

А. Построение схемы МО. Исходные атомные орбитали Mn ( $3d^5 4s^2$ ) те же, что для Cr ( $3d^5 4s$ ), т. е.  $3d$ ,  $4s$ ,  $4p$ , но в тетраэдрической симметрии они преобразуются иначе:  $s \rightarrow a_1$ ;  $p \rightarrow t_2$ ,  $d \rightarrow t_2$ ,  $e$  (знаки  $g$  и  $u$ , указывающие на четность — нечетность преобразования, здесь отсутствуют ввиду отсутствия центра симметрии в тетраэдре). Исходные групповые орбитали лигандов, хотя и образуются из тех же АО  $2s$  и  $2p$  в случае O, как и F, но в тетраэдрической симметрии преобразуются следующим образом:

из  $2s$ -орбиталей четырех атомов кислорода тетраэдрического комплекса (с 8 электронами) возникают  $\sigma$ -групповые орбитали  $a_1$  (с 2 электронами) и  $t_2$  (с 6 электронами);

из  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ -орбиталей четырех атомов кислорода (т. е. из 12 орбиталей с возможными 24 электронами на них) возникают  $\sigma$ -орбитали  $a_1$  и  $t_2$  (с 2 и 6 электронами) и  $\pi$ -орбитали  $e$ ,  $t_1$  и  $t_2$  (с 4, 6 и 6 электронами).

Комбинируя АО центрального атома и групповые орбитали лигандов, одинаковые по симметрии, получаем МО для тетраэдрического комплекса.

МО      АО Mn      Групповые орбитали 4O

$$\Phi(a_1) = c_1\Phi(a_1 4s) \pm c_2\Phi(a_1 2s) \pm c_3\Phi(a_1 2p\sigma),$$

$$\Phi(e) = c_4\Phi(3de) \pm c_5\Phi(2p\pi e),$$

$$\Phi(t_2) = c_6\Phi(3dt_2) \pm c_7\Phi(4pt_2) \pm c_8\Phi(2p\sigma t_2) \pm c_9\Phi(2p\pi t_2),$$

$$\Phi(t_1) = \Phi(2p\pi t_1) \text{ — несвязывающая.}$$

Всего (с учетом исходных групповых орбиталей, образующихся из  $2s$  и  $2p$  кислорода) получаем 11 молекулярных орбиталей; 3 для  $a_1$ , 2 для  $e$ , 5 для  $t_2$  и 1 для  $t_1$ .

Эти 11 МО (всего 4 типов) одни и те же для всех тетраэдрических комплексов: переходных металлов и непереходных элементов. Изменяются лишь порядки молекулярных орбиталей и коэффициенты  $c$ .

В схеме МО тетраэдрического комплекса (см. рис. 47, а также см. ниже, при описании связи отдельных классов соединений) исходные АО центрального атома расположены в порядке, наблюдающемся для переходных металлов ( $3d$ ,  $4s$ ,  $4p$ ), и, соответственно, 11 МО располагаются в порядке, получающемся для переходных металлов и сохраняющемся в основном для тетраэдрических комплексов всех переходных металлов.

Б. Расчет энергии уровней и коэффициентов МО. Для трех типов МО ( $a_1$ ,  $e$ ,  $t_2$ ;  $t_1$  — несвязывающая) записываем (как для  $\text{CrF}_6^{3-}$ ) 3-членовых уравнения, решения которых дают 3 корня для  $\Phi(a_1)$  (из 3 исходных орбиталей), 2 корня для  $\Phi(e)$  (из 2 исходных орбиталей) и 5 корней для  $\Phi(t_2)$  (из 5 исходных орбиталей).

Для численного решения этих уравнений определяем кулоновские интегралы как ЭИВС.

Для  $\text{MnO}_4^-$  они равны [196]:

$$\text{Mn}^{+0,66} (3d^{5,82} 4s^0,18 4p^{0,34})$$

$$\mathcal{H}_{3d3d} = 124\,280 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathcal{H}_{4s4s} = 93\,410 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathcal{H}_{4p4p} = 58\,400 \text{ см}^{-1};$$

$$0: \mathcal{H}_{2s2s} = 260\,800 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathcal{H}_{2p2p} = 101\,780 \text{ см}^{-1}.$$

Групповые интегралы перекрывания для тетраэдрического комплекса следующие:

$$G_{t_2} = 2/\sqrt{3} S (3d_{\sigma}2p_{\sigma}), \quad G_e = 2\sqrt{2}/\sqrt{3} S (3d_{\pi}2p_{\pi}),$$

$$G_{t_2} = 2/\sqrt{2/3} S (3d_{\pi}2p_{\pi}), \quad G_{a_1} = 2S (4s2s),$$

$$G_{t_2} = 2/\sqrt{3} S (3d_{\sigma}2s), \quad G_{a_1} = 2S (4s2p_{\sigma}).$$

$$G_{t_2} = 2/\sqrt{3} S (4p2p_{\sigma}),$$

$$G_{t_2} = 2/\sqrt{3} S (4p2s),$$

$$G_{t_2} = 2\sqrt{2}/\sqrt{3} S (4p2p_{\pi});$$

Вычислив из  $\mathcal{H}_{AB} = k \sqrt{\mathcal{H}_{AA} \cdot \mathcal{H}_{BB}} \cdot G_{AB}$  обменные интегралы  $\mathcal{H}_{AA}$ ,  $\mathcal{H}_{BB}$ ,  $\mathcal{H}_{AB}$ ,  $G_{AA}$ , подставляем их в вековые уравнения для каждого типа орбитали и находим для них энергии и коэффициенты.

*Тетраэдрические комплексы непереходных элементов.* Сюда относятся такие важнейшие анионные радикалы, как  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , (а также фториды  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{PF}_4^+$ ,  $\text{SF}_4^+$  и др.). Исходные АО центрального атома, например  $\text{Si}(3s^23p^2) - 3s, 3p, 3d$ , преобразуются в тетраэдре так же, как  $3d, 4s, 4p$   $\text{MnO}_4$  (т. е.  $s \rightarrow a_1$ ;  $p \rightarrow t_2$ ;  $d \rightarrow t_2$  и  $e$ ), но располагаются в другом порядке:  $3s - 3p - 3d$  (для  $\text{MnO}_4^-$   $3d - 4s - 4p$ ).

Исходные групповые орбитали 4 атомов кислорода те же, что для  $\text{MnO}_4^-$ . Поэтому для  $\text{SiO}_4^{4-}$  (и других тетраэдрических комплексов непереходных элементов) записываем те же 4 типа МО, что и для  $\text{MnO}_4^-$ :  $\Phi(a_1)$ ,  $\Phi(e)$ ,  $\Phi(t_2)$ ,  $\Phi(t_1)$  — всего 11 МО. Но эти МО вследствие иного порядка исходных АО центрального атома приводят к иному порядку расположения МО, к иной схеме МО (см. рис. 47 и ниже при описании химической связи в силикатах).

Для численного решения 3 вековых уравнений (для  $a_1, e$  и  $t_2$ ) находим кулоновские интегралы  $\mathcal{H}_{AA}$  Si как ЭИВС, групповые интегралы перекрывания и обменные интегралы.

Результаты расчета — энергии МО и коэффициенты  $c_i$  — приведены ниже при рассмотрении химической связи в силикатах.

**Метод валентных связей; гибридные атомные орбитали.** Рассмотрим основную модель метода валентных связей (ВС) и непосредственные ее следствия; сопоставление с методом МО поможет более полно оценить смысл обоих методов.

*Волновая функция в методах МО и ВС, делокализованные орбитали и локализованные пары электронов.* Исходной единицей в методе МО является молекулярная орбиталь, которая заменяет в нем атомные орбитали. Запись молекулярной орбитали  $\psi_{\text{МО}} = c_1\psi_A + c_2\psi_B$  означает, что один электрон находится в поле двух ядер — ядра А и В — и, находясь около ядра А, обладает свойствами, описываемыми атомной  $\psi_A$ -орбиталью, а около ядра В — атомной  $\psi_B$ -орбиталью, но двух атомных орбиталей здесь нет — это один электрон «размазан» в пространстве около двух ядер.

В методе ВС исходной единицей являются атомные орбитали  $\psi_A$  и  $\psi_B$ , а волновая функция молекулы получается как произведение этих атомных

орбиталей:  $\psi_{BC1} = \psi_{A1} \cdot \psi_{B2}$ , каждая из которых сохраняет свои свойства и около ядра каждого атома молекулы находятся свои электроны: около ядра А — 1-й электрон и около ядра В — 2-й электрон. Но вследствие обмена электронами это же состояние молекулы описывается и другой волновой функцией  $\psi_{BC2} = \psi_{A2} \cdot \psi_{B1}$ , в которой 2-й электрон находится около ядра А, а 1-й электрон — около ядра В. Тогда полная волновая функция молекулы получается как комбинация этих двух функций.

Сравним запись волновой функции в методах МО и ВС для молекулы  $H_2$ :

метод МО	метод ВС
$\psi_{MO1} = c_1\psi_{A1} + c_2\psi_{B1}$	$\psi_{BC1} = \psi_{A1}\psi_{B2}$
$\psi_{MO2} = c_3\psi_{A2} + c_4\psi_{B2}$	$\psi_{BC2} = \psi_{A2}\psi_{B1}$
$\psi_{MO} = \psi_{MO1}\psi_{MO2} =$	$\psi_{BC} = \psi_{BC1} + \psi_{BC2} =$
$= (c_1\psi_{A1} + c_2\psi_{B1})(c_3\psi_{A2} + c_4\psi_{B2})$	$= (\psi_{A1}\psi_{B2} + \psi_{A2}\psi_{B1}).$

Можно также представить состояние, когда оба электрона находятся около В, т. е.  $A^+B^-$ , или оба находятся около А, т. е.  $A^-B^+$ , тогда

$$\psi_{BC} = \psi_{BC1} + \psi_{BC2} + \psi_{A^+B^-} + \psi_{A^-B^+} = \psi_{A1B2} + \psi_{A2B1} + \psi_{B1\psi_{B2}} + \psi_{A1\psi_{A2}}.$$

Делокализованный характер молекулярных орбиталей (т. е. «размазанность» электрона в пространстве около многих ядер молекулы) составляет одну из важнейших особенностей метода МО и глубоко связан с квантово-механической концепцией распределения электрона и подтверждается экспериментально (спектроскопически, см. 5.2).

Выбор исходной волновой функции имеет, как уже указывалось, далеко ведущие последствия. И прежде всего  $\psi_{MO1}$  — одноэлектронная волновая функция (как АО), а  $\psi_{BC1}$  — двухэлектронная. Кроме того,  $\psi_{MO1}$  может быть не только двухядерной (двухцентровой), но и многоядерной. Например, для тетраэдрической  $AB_4$  — молекулы  $\psi_{MO1} = c_1\psi_{A1} + c_2\psi_{B1} + c_3\psi_{B1} + c_4\psi_{B1} + c_5\psi_{B1}$  — многоядерная, но одноэлектронная волновая функция, описывающая состояние одного электрона в поле многих ядер.

*Делокализованные молекулярные орбитали в методе МО и локализованные пары электронов в методе ВС.* Состояние всей молекулы складываем из столько  $\psi_{MO}$ , сколько имеется в ней электронов. В противоположность этому  $\psi_{BC}$  — всегда только двухцентровая (двухядерная). В многоатомной молекуле связь между каждым двумя атомами описывается отдельно, а состояние связи всей молекулы описывается как сумма отдельных двухатомных связей. Так, в молекуле  $AB_4$  рассматриваются 4 двухцентровые связи А—В. Поэтому метод ВС называют также методом локализованных электронных пар.

Вследствие делокализованности молекулярных орбиталей симметрия молекулы или комплекса определяет и симметрию молекулярной орбитали. Одинаковые по типу симметрического преобразования атомные орбитали составляют молекулярные орбитали, обозначаемые именно как типы преобразования в данной точечной группе симметрии (молекулы или комплекса) —  $a_1, b_1, a_2, b_2, t_1, t_2, e$  и др.

В методе ВС систематика по типам симметрии неприменима, так как рассматриваются лишь двухцентровые связи.

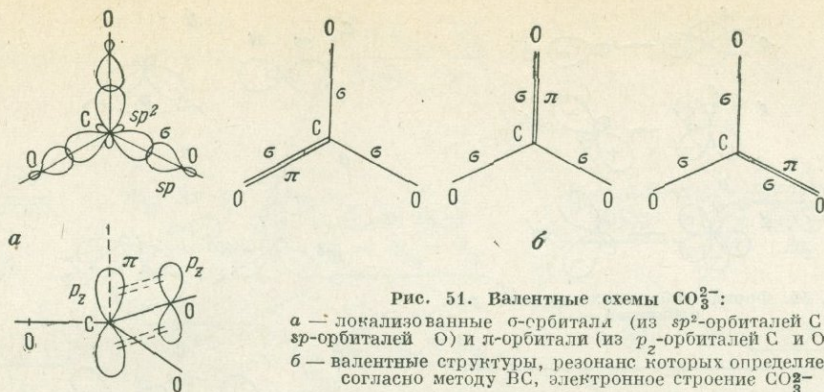


Рис. 51. Валентные схемы  $\text{CO}_3^{2-}$ :

а — локализованные  $\sigma$ -орбиталы (из  $sp^2$ -орбиталей С и  $sp$ -орбиталей О) и  $\pi$ -орбитали (из  $p_z$ -орбиталей С и О);  
 б — валентные структуры, резонанс которых определяет, согласно методу ВС, электронное строение  $\text{CO}_3^{2-}$

**Основные черты метода ВС.** Вся система метода ВС с необходимостью логически вытекает из выбора волновой функции в виде произведения атомных орбиталей  $\psi_{\text{BC}} = \psi_{\text{A1}} \cdot \psi_{\text{B2}}$ .

1. Все связи рассматриваются как двухцентровые (даже для не двойных, а многоатомных молекул).

2. Связи осуществляются локализованной парой электронов со спаренными (противоположно направленными) спинами. Однако это не точно: это требование обязательно, в соответствии с принципом Паули, только для  $s$ -электронов ( $s$ -орбиталь — одна), но не для  $p$ - (и других) электронов, которые могут располагаться на  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -орбиталях.

3. Локализованные двухцентровые связи рассматриваются как направленные связи: в комплексе  $\text{AB}_3$  (например,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) от А к трем атомам В, в  $\text{AB}_4$  (например,  $\text{CH}_4$ ) — от А к четырем В и т. д. Но при этом углы в плоском комплексе АВ равны  $120^\circ$ , в тетраэдрическом  $\text{AB}_4$  —  $109^\circ 28'$ , в то время как атомные  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -орбитали расположены под углом  $90^\circ$  друг к другу. Естественным выходом из этого было введение Л. Полингом концепции гибридных атомных орбиталей, получаемых в результате смешения различных атомных орбиталей одного и того же атома: например, из  $s$ - и  $p$ -орбиталей атома получается гибридная  $sp$ -орбиталь этого атома (см. ниже).

4. Принятие существования локализованных связей требовало не только объяснения углов между направлениями связей (что было достигнуто путем введения гибридных орбиталей), но и увязки с валентностями атомов. Каждая двухцентровая связь соответствует валентному штриху структурной химии. В молекуле  $\text{CO}_3^{2-}$ , например, углерод четырехвалентный, и в валентной схеме этой молекулы от него должно отходить четыре штриха (рис. 51). Но при трех атомах кислорода в  $\text{CO}_3^{2-}$ , естественно, необходимо было ввести понятие о кратности связей: в  $\text{CO}_3^{2-}$  две связи ( $\sigma$ ) — ординарные и одна связь — двойная ( $\sigma$ - и  $\pi$ -).

5. Но поскольку в молекуле  $\text{CO}_3^{2-}$  все три атома кислорода одинаковы, поэтому  $\pi$ -связь в равной мере присуща каждой паре С—О, а так как делокализация  $\pi$ -связи противоречила бы представлению о локализованных связях, то строение  $\text{CO}_3^{2-}$  описывается не одной, а тремя равноценными валентными схемами. Каждое из этих трех состояний не реализуется отдельно, это «крайние члены», наложение или резонанс которых описывает действительное состояние. Концепция резонанса валентных структур — необходимый элемент описания

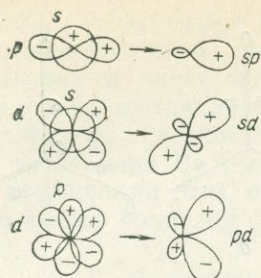
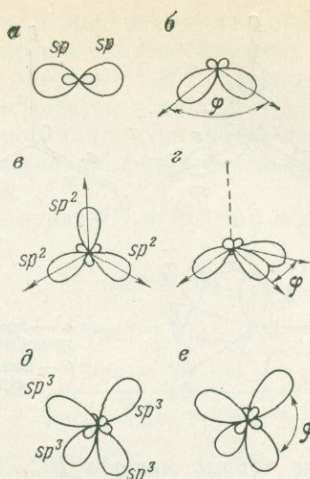


Рис. 52. Форма гибридных  $sp$ ,  $sd$ ,  $pd$ -орбиталей

Рис. 53. Форма  $sp^n$ -гибридных орбиталей:  $a$  — две гибридные  $sp$ -орбитали:  $s^2p^2 \rightarrow (sp)(sp)$ ;  $c^2/c^2 = 1/2$ ; угол  $\varphi = 180^\circ$ ;  $b$  — гибридные  $sp$ -орбитали с различными отношениями  $c^2/c^2$  и углом  $\varphi < 180^\circ$  (углерод в угловом молекулярном ионе  $CO_2^-$ ;  $e$  —  $sp^2$ ,  $\varphi = 120^\circ$  (углерод в плоском радикале  $CO_2^-$ );  $z$  —  $sp^n$ ,  $\varphi < 120^\circ$  (углерод в пирамидальном свободном радикале  $CO_2^-$ );  $d$  —  $sp^3$ ,  $\varphi = 109^\circ 28'$  (тетраэдрический угол); углерод в  $CH_4$ ;  $e$  —  $sp^n$ ,  $\varphi \neq 109^\circ 28'$  Si в  $SiO_4^{4-}$



многоатомных молекул при условии локализованности связей, принимаемом в методе ВС.

Такова логическая схема жестко связанных друг с другом понятий и приемов описания связи, составляющих основу самого метода ВС. Понятия общей теории химической связи, многие из которых неразрывно связаны с методом ВС, рассмотрим ниже.

**Гибридные орбитали.** Рассмотрим электронную конфигурацию атома углерода в молекуле  $CH_4$ , где он образует четыре эквивалентные связи С—Н. Для образования такой геометрической формы молекулы необходимы: 1) наличие четырех эквивалентных валентных электронов, 2) направленность связей под тетраэдрическими углами  $109^\circ 28'$ . Однако в свободном атоме С ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) имеется среди валентных электронов два спаренных  $s$ -электрона и два неспаренных  $p$ -электрона, причем граничные поверхности  $s$ -электронов сферические, а  $p$ -электронов направлены под  $90^\circ$  друг к другу.

Поэтому принимается, что электронная конфигурация С в соединениях изменяется в зависимости от координации (рис. 52, 53). Происходит: 1) расщепление  $p$ -электронов (промотирование), возбуждение одного  $s$ -электрона в  $p$ -состояние ( $s^2 p^2 \rightarrow sp^2$ ) и 2) смешивание (гибридизация)  $s$ - и  $p$ -состояний с образованием четырех эквивалентных гибридных орбиталей, каждая из которых на четверть состоит из  $s$ -орбитали и на три четверти из  $p$ -орбиталей:

$$\psi_{sp^2}^2 = \frac{1}{4} \psi_s^2 + \frac{1}{4} \psi_{p_x}^2 + \frac{1}{4} \psi_{p_y}^2 + \frac{1}{4} \psi_{p_z}^2.$$

В тройной координации ( $CO_3^{2-}$ ) образуются три  $sp^2$ -гибридные орбитали, а остающаяся  $p_z$ -орбиталь используется для образования  $\pi$ -связи. В двойной координации ( $CO_2$ ) помимо двух  $sp$ -гибридных орбиталей остаются две  $p$ -орбитали, участвующие в  $\pi$ -связи. Наконец, в двухатомной молекуле СО получается такая же картина, как в  $CO_2$ , но одна из  $sp$ -гибридных орбиталей не участвует в связи.

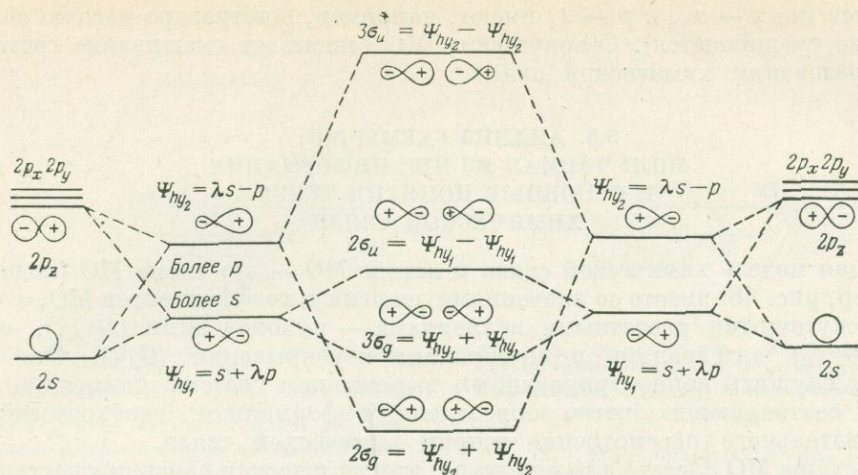


Рис. 54. Схема МО с гибридными АО

Формы  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гибридных орбиталей близки; число их и направление определяются координацией (см. рис. 53).

Подобным же образом образуются  $sp^n$ -гибридные орбитали других атомов с  $s$ - и  $p$ -валентными электронами.

Гибридные орбитали могут возникать в результате смешивания и других атомных орбиталей:  $s-d$ ,  $p-d$ ,  $s-p-d$ . Систематический вывод всех возможных гибридных орбиталей для различных координаций приведен во многих работах [97, 124, 149, 153, 157, 161 и др.]. Образование, например, в одних случаях  $sp^3$ -гибридных орбиталей, а в других  $sd^3$ , определяется относительной близостью энергий  $s-p$  и  $s-d$  атомных орбиталей.

Понятие о гибридных атомных орбиталях является наиболее характерным выражением модели ВС. Сама постановка вопроса о гибридных орбиталях (см. выше — на примере С) — наличие определенного числа направленных эквивалентных связей, каждая из которых поставляет от атома С по одному электрону для образования электронных пар в состоянии химической связи — отвечает требованиям метода ВС. Гибридная орбиталь — орбиталь атома, но не свободного атома (в котором нет гибридизации атомных орбиталей), а атома в соединениях, причем тип гибридной орбитали определяется прежде всего координацией:  $sp^3$  или  $sd^3$  для всех атомов в тетраэдрической координации,  $d^2sp^3$  — в октаэдрической и т. д.

В методе МО нет необходимости в гибридных атомных орбиталях. В некоторых случаях они используются при построении схемы МО, но лишь как необязательный прием, так как смешение состояний учитывается в методе МО коэффициентами при атомных орбиталях, линейная комбинация которых образует молекулярную орбиталь данной симметрии (рис. 54).

Смешение состояний при образовании химической связи осуществляется как в методе МО, так и ВС. Но в методе ВС сначала рассматривается смешение всех состояний (всех валентных АО) атома, составляющих в результате гибридные орбитали каждого атома, а затем — образование химической связи между гибридными орбиталями атомов. В методе МО каждая АО участвует в образовании молекулярной орбитали; различные АО одного атома могут вносить вклад в данную молекулярную орбиталь, если это допускается симметрией

комплекса (по  $s \rightarrow a_1$ , и  $p \rightarrow t_1$  имеют, например, в тетраэдре разную симметрию и не смешиваются). Совокупность МО описывает смешивание состояний при образовании химической связи.

### 3.3. АНАЛИЗ СХЕМЫ МО: ПОЛУЧАЕМАЯ ИЗ НЕЕ ИНФОРМАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Общая модель химической связи в методе МО — это схема МО (подобная, например, рис. 48) вместе со значениями энергий и коэффициентов МО, а также с промежуточными расчетными величинами — кулоновскими ( $\mathcal{H}_{AA}$ ), обменными ( $\mathcal{H}_{AB}$ ) интегралами и интегралами перекрывания ( $G_{AA}$ ). Эта схема и может служить концентрированным выражением системы понятий и параметров, составляющих четко определенный формализм, необходимый для последовательного рассмотрения теории химической связи.

Из схемы МО следует прежде всего, что химическая связь осуществляется не передачей одного электрона от катиона к аниону и не совместным владением парой электронов, а путем перераспределения всех валентных электронов центрального атома и лигандных атомов, при участии всех валентных и ближайших пустых атомных орбиталей (например,  $3s3p3d$  для элементов III периода или  $3d4s4p$  для переходных металлов). При этом распределение валентных электронов молекулы или комплекса имеет «оболочечный» характер («слои» вокруг двух или нескольких ядер молекулы), т. е. образуется несколько молекулярных орбиталей, представляющих каждая распределение двух или нескольких электронов. Например, 11 МО описывает состояние связи в тетраэдрических комплексах, 14 в октаэдрических и т. д. Перечисление всех молекулярных орбиталей в порядке возрастания энергий и с указанием числа электронов на них записывается в виде электронной конфигурации молекулы (комплекса). Например, для  $\text{SiO}_4^{4-}$ :  $(1a)^2(1t_2)^6(2a)^2(2t_2)^6(1e)^4(3t_2)^6(t_1)^6(4t_2^*)^0(3a^*)^0(5t_2^*)^0(2e^*)^0$ , т. е. всего 32 электрона, распределенных по 7 связывающим и несвязывающим и 4 антисвязывающим МО. Для каждой из этих молекулярных орбиталей ( $1a$ ,  $1t_2$ ,  $2a$  и т. д.) указывается ее состав: из каких АО центрального атома и каких групповых орбиталей лигандов она построена и в каком соотношении — например,  $\psi(1a) = c_1\psi(3s) + c_2\psi(2p\sigma)$ . Степень перекрывания и относительная энергия МО указывают, насколько велик ее вклад в общую энергию связи.

Для распределения каждого электрона на МО характерна делокализованность его, составляющая одно из важнейших представлений метода МО: электрон распределен не в пространстве между двумя атомами, а по всему комплексу атомов, АО которых составляют данную МО, т. е. во всей области пространства, описываемой граничными поверхностями АО, входящих в данную МО (см. рис. 47).

Целесообразно, обращаясь к схемам МО (см. рис. 48), различать на них типы МО, естественно выделяющиеся независимо от координации, симметрии и других особенностей комплексов.

А. Молекулярные орбитали, состоящие преимущественно из групповых орбиталей лигандных атомов (рис. 55, 56).

1. Слабо связывающие, состоящие в основном из более глубоко лежащих валентных групповых орбиталей лигандов ( $2s$  для O, F,  $3s$  для S, Cl).

2. Сильно связывающие (из  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -АО или  $d$ -,  $s$ -,  $p$ -АО центрального атома и  $2p$  или  $3p$  и других групповых орбиталей лигандов).

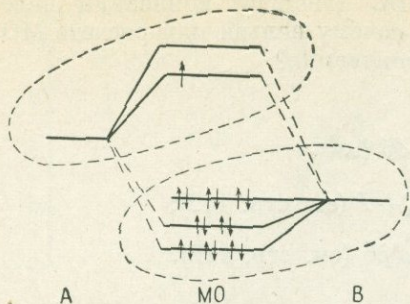


Рис. 55. Связывающие и антисвязывающие МО.

Связывающие МО построены в основном из лигандных атомных орбиталей (внизу); для них  $c_A < c_B$ . Антисвязывающие МО построены в основном из АО центрального атома (вверху); для них  $c_A > c_B$ ; антисвязывающие МО остаются пустыми в комплексах непереходных элементов, но заполняются  $d$ -электронами в комплексах переходных металлов

симметрическому преобразованию среди АО центрального атома).  
 Б. Антисвязывающие молекулярные орбитали, состоящие преимущественно из АО центрального атома (см. рис. 55).

5а. МО с  $d$ -электронами (в случае переходных металлов).

5б. Пустые МО.

Конкретные схемы МО определяются далее координацией, точечной симметрией комплекса и порядком расположения АО ( $spd$  или  $dsp$ ).

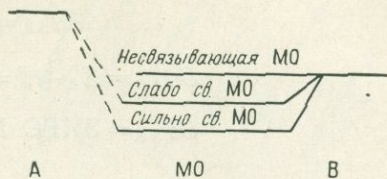


Рис. 56. Относительное расположение сильно связывающих МО ( $c_A \ll c_B$ ), слабо связывающих ( $c_A < c_B$ ) и несвязывающих ( $c_A = 0$ ;  $c_B = 1$ ;  $\psi_{MO} = \psi_B$ ).

3. Слабо связывающие (из более высоко лежащих и часто пустых АО центрального атома и тех же групповых орбиталей лигандов).

4. Несвязывающие (лигандные, не имеющие соответствующих партнеров по

Рассмотрим: 1) каким образом в схеме МО отражаются основные черты общего представления о природе химической связи и какие это общие черты; 2) какой химический смысл имеет каждая из входящих в нее величин (не только  $E_i$  и  $c_i$ , но и промежуточные величины  $\mathcal{H}_{AA}$ ,  $\mathcal{H}_{AB}$ ,  $G_{AB}$ ); 3) как с этой схемы прочитываются основные понятия, уже сложившиеся при обдумывании практического опыта неорганической химии, и возникающие из этой схемы новые общие понятия; 4) какие экспериментальные параметры снимаются с нее непосредственно и какие из нее вычисляются, приобретаая при этом смысл характеристик определенных черт химической связи; 5) каким образом она применяется при каждом рассмотрении особенностей состояния связи в отдельных классах соединений и в отдельных соединениях.

Кулоновские интегралы  $\mathcal{H}_{AA}$  в методе МО — потенциалы ионизации — ЭИВС; глубокий смысл самосогласования; электроотрицательность. Как в геохимии и минералогии, так и в химии наиболее широко используемыми понятиями теории химической связи в последние 40 лет были электроотрицательности атомов, тесно связанные с ними потенциалы ионизации, средство к электрону атомов и включающие их энергии решетчи.

Эти величины отсутствуют в непосредственном виде на схеме МО. В методе МО величинами, имеющими к ним отношение, являются кулоновские интегралы  $\mathcal{H}_{AA}$ , которые определяются обычно в виде энергий ионизации валентных состояний (ЭИВС). Способ определения  $\mathcal{H}_{AA}$ , как ЭИВС, описан выше (см. стр. 122). Рассмотрим квантово-механическое значение этой величины, чтобы затем сопоставить ее с упомянутыми химическими понятиями.

Какое отношение имеют  $\mathcal{H}_{AA}$ -ЭИВС (энергии ионизации валентных состояний) к энергии ионизации атома и почему нельзя при расчете МО непосредственно использовать потенциалы ионизации?

Есть три пути определения  $\mathcal{H}_{AA}$ :

$$\mathcal{H}_{AA} = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_A d\tau;$$

$$\mathcal{H}_{AA} = E_A + I = \text{ПИ}_A + I \text{ (см. стр. 112);}$$

$$\mathcal{H}_{AA} = \text{ЭИВС } M^{\circ} n^d s^s p^p \text{ (см. стр. 122).}$$

Оператор энергии  $\mathcal{H}$  включает все взаимодействия электрона на молекулярной орбитали  $\psi_{MO} = c_1\psi_A + c_2\psi_B$ , но действует лишь на часть волновой функции  $\psi_{MO}$ , т. е.  $\mathcal{H}\psi_A^2$ ; тот же оператор входит в обменный интеграл  $\mathcal{H}_{AB} = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_B d\tau$ . Таким образом, в выражении энергии (см. стр. 109)  $E = \int \psi_{MO} \mathcal{H} \psi_{MO} d\tau / \int \psi_{MO}^2 d\tau$  каждый из этих интегралов  $\mathcal{H}_{AA}$  и  $\mathcal{H}_{AB}$  представляет лишь часть энергии.

$\mathcal{H}_{AA}$  — это энергия взаимодействия электрона со своим ядром (потенциал ионизации  $\text{ПИ}_A$ ) плюс энергия взаимодействия электрона с ядром и электронами другого атома ( $I$ ). Но это же можно выразить как энергию взаимодействия электрона с ядром своего атома (энергию ионизации), но атома, приобретшего эффективный заряд и эффективную электронную конфигурацию, заменяющие в этом его описании взаимодействие с другим атомом (т. е. атома в валентном состоянии).

Понятие валентного состояния означает гипотетическое состояние, какое имел бы свободный атом с эффективным зарядом и электронной конфигурацией как в молекуле, не участвующий в связи, т. е. это состояние атома в молекуле, от которого удалены адиабатически (т. е. без какой-либо перестройки электронов) все остальные атомы молекулы. Очевидно, что такое состояние не реализуется ни в свободном атоме, ни в молекуле.

Поэтому понятно, что кулоновские интегралы  $\mathcal{H}_{AA}$  представляют лишь промежуточную величину в расчете, входящую в качестве одного из слагаемых и не имеющую саму по себе какого-нибудь реального химического значения. В самом деле, энергии МО и коэффициенты  $c_i$ , описывающие распределение электронов на МО, определяются (3.2) значениями  $\mathcal{H}_{AA}$ ,  $\mathcal{H}_{AB}$ ,  $G_{AB}$ . Не представляют кулоновские интегралы  $\mathcal{H}_{AA}$  и потенциалов ионизации (хотя и определяются как «энергии ионизации валентных состояний») ни атома в молекуле, ни всей молекулы, так как отрыв электрона (ионизация) происходит с молекулярной орбитали, энергия которой определяется не только  $\mathcal{H}_{AA}$ , но и  $\mathcal{H}_{AB}$  и  $G_{AB}$  (см. ниже).

Чрезвычайно важен еще один аспект понятия  $\mathcal{H}_{AA}$ -ЭИВС: окончательные значения  $\mathcal{H}_{AA}$  для данного соединения, которые должны служить исходными величинами, получаются лишь в результате завершения всего расчета, повторных циклов расчета, т. е. в результате самосогласования между  $\mathcal{H}_{AA}$ , эффективным зарядом, электронной конфигурацией, интегралами перекрывания и межатомными расстояниями. Задаются только исходными примерными энергиями орбиталей атомов и межатомными расстояниями (при определенной координации). Но как эти исходные величины (включая межатомные расстояния, которые в принципе получаются как равновесные расстояния на потенциальной кривой), так и все остальные величины в схеме МО получаются в результате расчета — приспособления их друг к другу.

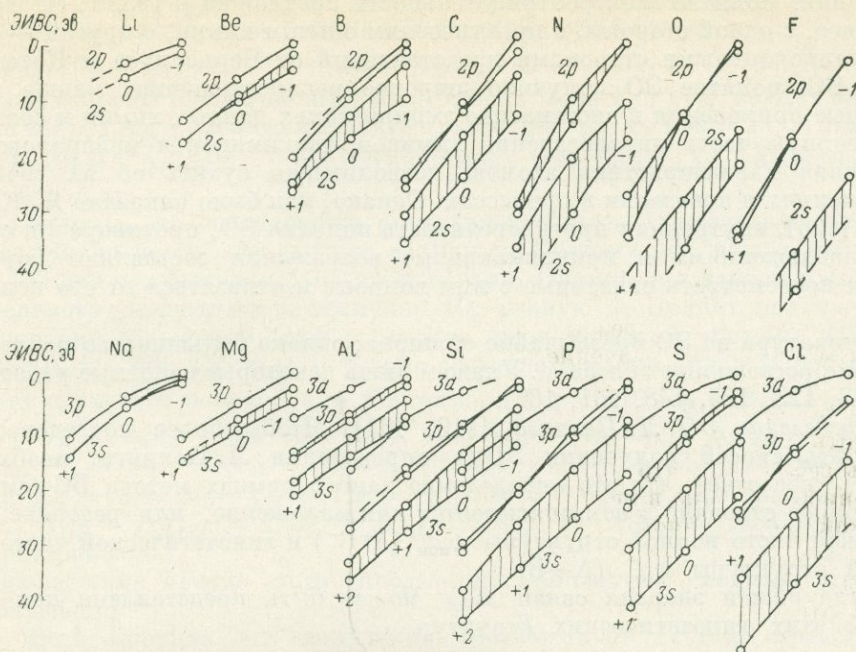


Рис. 57. Энергии ионизации валентных состояний в зависимости от заряда

При этом никакие свойства атома не сохраняются неизменными. В каждом соединении все величины в принципе приобретают индивидуальные, свойственные лишь данному соединению значения. Метод МО—ЛКАО—ССП (самосогласующего поля) — это способ самосогласования свойств атомов, вступающих в химическую связь. Химическая связь — это самосогласование свойств атомов в соединении.

Вместе с тем  $\mathcal{H}_{AA}$  — не только промежуточная величина, это также исправленная (самосогласованная) исходная величина, которая вместе с интегралами перекрытия позволяет получить все величины, представленные в схеме МО. Это та часть энергии, которая входит от каждой АО (например, от  $3d$ ,  $4s$ ,  $4p$ ) во все МО одинаковой с нею симметрией. На схемах МО именно  $\mathcal{H}_{AA}$  представляют свойства атомов, входящих в соединение, представляемое молекулярными орбиталями. Это энергия, которую имеет АО, являющаяся несвязывающей. Таблицы потенциалов ионизации атомов, приводимые обычно в сводках по химии и геохимии, имеют весьма ограниченное значение, вместо них для рассмотрения молекул и соединений необходимы непрерывные ряды значений ЭИВС в зависимости от изменяющегося заряда, различных электронных конфигураций, из которых происходит ионизация различных электронов, в том числе с орбит, пустых в основном состоянии, а также с учетом возбуждения вследствие спин-орбитального взаимодействия. Подобные значения ЭИВС по расчетам О. П. Чаркина и М. Е. Дяткиной [129] приведены на рис. 57.

Из всего сказанного об  $\mathcal{H}_{AA}$ -ЭИВС с необходимостью вытекают логические оценки понятия электроотрицательности атомов (ЭО). Представления об электроположительных и электроотрицательных элементах прочно вошли в химию как выражение различного поведения атомов в химических процессах

и реакциях. Понятие электроотрицательности предложил в 1932 г. Л. Полинг. Связанное, с одной стороны, с практическим опытом химии, с другой — с наиболее рациональными сторонами представлений от Берцелиуса и Косселя до метода ВС, понятие ЭО получило широкое распространение, нашло многочисленные применения в систематике эмпирических данных химии и составило существенную часть мировоззрения химиков, геохимиков и минералогов как химическая характеристика атомов, позволяющая судить об их свойствах в соединениях и поведении в процессах. Однако, как было показано Я. К. Сыркиным [125], внутренняя противоречивость понятия ЭО, противоречия с опытными наблюдениями и принципиальные возражения заставляют коренным образом пересмотреть связанные с ним вопросы и отказаться от его использования.

Литература по ЭО чрезвычайно обширна, однако большинство работ имеет сугубо второстепенное значение. Укажем лишь некоторые основные работы [95, 116, 117, 123, 125, 148, 161, 167].

*Определение ЭО Л. Полинга* [116, 161]. Чтобы более последовательно проследить способ получения ЭО в определении Л. Полинга, необходимо отдавать себе отчет, что это определение дано в рамках метода ВС (см. 3.2). Электронное строение в нем описывается как наложение, или резонанс, гипотетической чисто ионной структуры  $\psi_{\text{ион}} (A^+B^-)$  и гипотетической чисто ковалентной структуры  $\psi_{\text{ков}} (A-B)$ .

Тогда общая энергия связи  $E_{AB}$  может быть представлена как сумма энергий этих гипотетических структур

$$E_{AB} = E_{\text{ион}} (A^+B^-) + E_{\text{ков}} (A-B),$$

или в виде энергий диссоциации

$$D_{AB} = D(A^+B^-) + D(A-B).$$

Для  $D_{AB}$  принимается экспериментальное значение энергии диссоциации молекулы АВ, а для  $D(A-B)$  — ковалентной компоненты энергии диссоциации — полусумма энергий диссоциации ковалентных молекул  $A_2$  и  $B_2$  [т. е.  $1/2 (D_{AA} + D_{BB})$ ], или среднее геометрическое  $\sqrt{D_{AA}D_{BB}}$ . При этом ионная часть энергии диссоциации определяется как разность:

$$D(A^+B^-) = \Delta = D_{AB} - 1/2 (D_{AA} + D_{BB}).$$

Например, [107, стр. 151]  $D_{HF} = 135,1$  ккал/моль;  $1/2 (D_{H_2} + D_{F_2}) = 1/2 (103,4 + 37,7) = 70,6$  ккал/моль;  $\Delta_{HF} = D_{HF} - 1/2 (D_{H_2} + D_{F_2}) = 64,5$  ккал/моль.

Эта разность общей энергии гетероатомной связи АВ и средней энергии гомоатомных ковалентных связей АА и ВВ, равная ионной части энергии связи, определенной в рамках метода ВС, принимается в качестве меры разделения заряда в ионно-ковалентной молекуле АВ, меры разности электроотрицательностей ( $X_A - X_B$ ) атомов А и В, меры «энергии резонанса».  $X_A - X_B$  пропорционально  $\Delta$ , равной  $D(A^+B^-)$ .

Но отсюда до определения электроотрицательности атома необходимо было сделать еще два шага.

Во-первых, сопоставление значений  $\Delta$  ряда соединений показало отсутствие их аддитивности, т. е., например,  $\Delta_{HF} + \Delta_{FCl} \neq \Delta_{HCl}$ . Тогда в качестве меры электроотрицательности было выбрано значение  $\sqrt{\Delta}$  (корня квадратного из «энергии резонанса»), которое, как казалось при рассмотрении некоторых двухатомных молекул (типа HCl, HF и ClF), обнаруживает

приблизительную аддитивность. Поэтому окончательно разность электроотрицательностей  $X_A - X_B$  была приравнена этой величине:

$$X_A - X_B = \sqrt{\Delta}.$$

Здесь обе стороны равенства выражены в ккал/моль или в эв; если  $\Delta$  выражено в ккал/моль, а  $X_A$  и  $X_B$  надо выразить в эв, то, поскольку  $1 \text{ эв} = 23,06 \text{ ккал/моль}$ ,  $(X_A - X_B)_{\text{эв}} = \sqrt{\Delta}/23,06 = 0,208\sqrt{\Delta} \text{ ккал/моль}$ , и наоборот  $(X_A - X_B)_{\text{ккал/моль}} = 23,06 \sqrt{\Delta} \text{ эв}$ .

Во-вторых, это соотношение определяет только разность электроотрицательностей, но не их абсолютную величину. Поэтому для какого-нибудь элемента ЭО должна быть выбрана произвольно. Приняв для наиболее электроотрицательного элемента фтора величину ЭО, равную 4, Полинг получил шкалу электроотрицательностей для элементов периодической системы [166, 213, а также 9, 11, 138, 155 и др.]. Шкала составлена таким образом, что разность ЭО двух элементов дает  $\sqrt{\Delta}$  в эв. Например,  $X_{\text{Cl}} = 3,0$ ,  $X_{\text{H}} = 2,1$ ;  $X_{\text{Cl}} - X_{\text{H}} = 0,9 = \sqrt{\Delta}$ ;  $\Delta_{\text{HCl}} = 0,8 \text{ эв} = 19,1 \text{ ккал/моль}$  (сравним  $\Delta_{\text{H}^+\text{Cl}^-} = D_{\text{H}^+\text{Cl}^-} = D_{\text{HCl}} - 1/2(D_{\text{H}_2} + D_{\text{Cl}_2}) = 102,7 - 1/2(103,4 + 57,8) = 22,1 \text{ ккал/моль}$ );  $X_{\text{F}} = 4,0$ ;  $X_{\text{H}} = 2,1$ ;  $X_{\text{F}} - X_{\text{H}} = 1,9 = \sqrt{\Delta}$ ;  $\Delta = 3,6 \text{ эв} = 82,8 \text{ ккал/моль}$  (сравним:  $\Delta_{\text{HF}} = D_{\text{H}^+\text{F}^-} = D_{\text{HF}} - 1/2(D_{\text{H}_2} + D_{\text{F}_2}) = 135,1 - 1/2(103,4 + 37,7) = 64,5 \text{ ккал/моль}$ ).

Возражения против этого определения понятия ЭО сводятся в основном к следующему.

а. Весь порядок его получения соответствует системе представлений метода ВС и поэтому определенное таким способом понятие ЭО наследует, естественно, неадекватность этого метода. Величины  $\Delta = D_{\text{A}^+\text{B}^-}$  и  $D_{\text{A}^-\text{B}^+}$  не наблюдаемы, они соответствуют искусственно вводимым валентным схемам — предельно ионной и предельно ковалентной, ни одна из которых не осуществляется. Но разность электроотрицательностей  $\Delta$  еще имеет смысл в рамках метода ВС как энергия ионной структуры — как условная ионная компонента общей энергии (как искусственная промежуточная величина). Но сами электроотрицательности  $X_A - X_B = \sqrt{\Delta}$  при этом остаются еще более условными и далекими от реального физического значения. Словесное определение их как «способности атома в молекуле притягивать электроны» не отвечает их выведенному значению. Не имеет физического значения и размерность  $X_A - X_B = \sqrt{\Delta}$ , т. е. корень квадратный из энергии, а не сама энергия. Произволен и выбор выражения энергии предельной ковалентной структуры, которую нельзя определить не только потому, что в методе ВС нет способа определения энергии не чисто ионной связи, но и вследствие того, что это гипотетическая, а не измеримая величина. Сами величины электроотрицательности являются здесь суммарными свойствами атома, а не отражением распределения электрона на отдельных молекулярных орбиталях. Ни на каком этапе этого определения ЭО оно несовместимо с какими-либо этапами метода МО.

б. В этом определении ЭО рассматривалась как константа для каждого элемента — его химическая характеристика. Однако это не оправдывается ни с точки зрения теоретических представлений, ни из сопоставления экспериментальных данных. Даже в рамках метода ЕС и принятых представлений об ЭО скоро стала ясна зависимость этой величины от валентности, состояния и степени гибридизации, от того, с каким атомом соединяется данный элемент, и других факторов [131]. Но отступление от приписывания постоянной ЭО каждому элементу сразу лишает определение ЭО численной основы [ $\Delta =$

$= D_{AB} - 1/2(D_{AA} + D_{BB})$ ], поскольку ковалентная часть энергии  $D_{A-B}$  может быть взята только как средняя из  $D_{AA}$  и  $D_{BB}$ , а общая энергия  $D_{AB}$  бралась из данных для двухатомных молекул АВ, тогда как энергии связи А—В в многоатомных молекулах не имеют однозначного определения.

Поэтому не может быть шкалы постоянных значений ЭО для элементов, а для составления «подвижной» шкалы этим способом нельзя получить экспериментальных оснований. Многочисленные попытки построить более совершенную шкалу ЭО несостоятельны в самой постановке задачи.

в. Отсюда понятно противоречие ЭО, определенных из  $\Delta$ , с экспериментальными данными. Величина  $\Delta$ , взятая как разность табличных ЭО ( $\Delta = X_A - X_B$ ), в общем случае не совпадает с  $\Delta_{\text{эксп}}$ , вычисленной как разность экспериментальной  $D_{AB}$  и средней  $D_{A-B}$ . Например [123], для NaCl  $\Delta_{\text{ЭО}} = 101$  ккал/моль,  $\Delta_{\text{эксп}} = 60,8$  ккал/моль; для LiF  $\Delta_{\text{ЭО}} = 207$  ккал/моль,  $\Delta_{\text{эксп}} = 105,4$  ккал/моль и т. д. Не наблюдается и аддитивности не только  $\Delta$ , но и  $\sqrt{\Delta}$  даже для простых двухатомных молекул: например [175],  $(\sqrt{\Delta_{\text{HCl}}} + \sqrt{\Delta_{\text{ClF}}}) = 192,3$  ккал/моль  $\neq (\sqrt{\Delta_{\text{HF}}} = 184,2$  ккал/моль) или  $(\sqrt{\Delta_{\text{HI}}} + \sqrt{\Delta_{\text{ICI}}}) = 66,9$  ккал/моль  $\neq (\sqrt{\Delta_{\text{HCl}}} = 108,1$  ккал/моль).

*Эмпирические определения ЭО.* Поскольку мера разности электроотрицательностей в определении Л. Полинга на опыте не наблюдается ( $\Delta$  — это мера энергии резонанса), предпринимались многочисленные попытки построения шкал ЭО, основанных на различных измеряемых свойствах, которые могут быть связаны с распределением электронов: теплоты образования, дипольные моменты, межатомные расстояния, различные характеристические частоты колебаний инфракрасных спектров, силовые константы, резонансные частоты спектров ядерного квадрупольного резонанса, ширины запрещенной зоны и т. д. [95]. Этот перечень можно было бы значительно продолжить. Зависимости представлялись в виде эмпирических уравнений. В одних случаях изменение измеряемой величины при вхождении в соединения того или иного атома ставилось в зависимость от ЭО этого атома. В других случаях свойство связывалось со свойствами ковалентных соединений (соответствующих простых тел), а разность ЭО должна была отразить отклонение связи от чисто ковалентной. Например,

$$r_{AB} = r_A - r_B - 0,09 (X_A - X_B),$$

где  $r_{AB}$  — межатомное расстояние А—В;  $r_A$  и  $r_B$  — межатомные расстояния элементов А и В;  $(X_A - X_B)$  — разность ЭО [744];

$$\text{или } \Delta E_{AB} = \Delta E_A + \Delta E_B + a (X_A - X_B) - bn_{AB},$$

где  $\Delta E_{AB}$ ,  $\Delta E_A$ ,  $\Delta E_B$  — ширина запрещенной зоны соединения АВ и элементов А и В;  $n$  — главное квантовое число;  $a$  и  $b$  — эмпирические константы [95].

Подобные уравнения использовались как для вычисления соответствующих свойств различных соединений (например, межатомных расстояний в соединениях любых элементов, для которых имеются значения ЭО), так и для построения шкалы ЭО из измерений данного свойства.

Очевидно, что эти эмпирические уравнения не дают ничего для определения понятия ЭО. Главная причина применимости таких уравнений определяется эмпирическим подбором коэффициентов и тем, что данная измеряемая величина отражает периодичность изменения свойств в системе элементов Менделеева. Теории же зависимости, например, измеряемых спектроскопических параметров от свойств атома имеют значительно более сложный характер.

Все шкалы ЭО (как эмпирические, так и основанные на потенциалах ионизации, рассматриваемые ниже) приводятся к шкале Л. Полинга путем простого деления на какую-то эмпирическую величину (хотя ЭО могут иметь при этом различную размерность: в шкале Полинга — корень квадратный из энергии, а в шкале Малликена — энергия).

*Определение ЭО Р. Малликена и его эволюция к ЭИВС.* Поскольку тенденцию атомов к образованию положительных или отрицательных ионов можно связать с энергией валентного электрона (или потенциалом ионизации атома) и с энергией захвата атомом дополнительного электрона (средством к электрону), Р. Малликен [95, 124] предложил (в 1934 г.) определение ЭО на основании следующего представления.

Чтобы определить, какой из атомов А и В более электроотрицателен, т. е. какой из них в соединении АВ образует положительный и какой отрицательный ионы, сопоставим энергии:

$$A + B \rightarrow A^+B^-, \quad \text{т. е. } \text{ПИ}_A - F_B,$$

$$A + B \rightarrow B^+A^-, \quad \text{т. е. } \text{ПИ}_B - F_A,$$

где ПИ — потенциал ионизации;  $F$  — средство к электрону атомов А и В.

Если  $\text{ПИ}_A - F_B < \text{ПИ}_B - F_A$ , то оторвать электрон от А и передать его В, т. е.  $A + B \rightarrow A^+B^-$ , легче, чем  $A + B \rightarrow B^+A^-$ . Поэтому образуется соединение  $A^+B^-$  и А менее электроотрицателен, чем В. Или если  $\text{ПИ}_A + F_B < \text{ПИ}_B + F_A$  (группируя вместе параметры каждого атома), то А менее электроотрицателен, чем В. Поэтому электроотрицательность в определении Р. Малликена была выбрана в виде

$$\text{ЭО} = 1/2 (\text{ПИ} + F).$$

Для электроположительных атомов средство к электрону близко к нулю, и ЭО для них просто равны ПИ. Шкала ЭО по Р. Малликену — это в основном значения ПИ для металлов и полуметаллов и  $\text{ПИ} + \text{средство к электрону}$  для остальных элементов.

Но принятие в качестве основы шкалы ЭО значений ПИ и  $F$  логически привело к эволюции этого варианта понятия ЭО: ПИ, а следовательно, и ЭО зависят от заряда, валентного состояния, различны для разных электронов (ПИ  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -электронов), различны при ионизации из различных электронных конфигураций. При этом теряют смысл средние потенциалы ионизации атомов и определяемые на их основе ЭО (например,  $\text{ЭО} = \Sigma I_n/n + F$ , где  $\Sigma I_n$  — сумма потенциалов ионизации,  $n$  — валентность) [см. 117]. Тем более, что эффективные заряды атомов в соединениях малы (см. ниже), обычно  $< 1$ , т. е. атомы в соединениях ведут себя не как  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и т. д., а скорее как  $\text{Si}^{+0.n}$ ,  $\text{Al}^{+0.n}$ ,  $\text{Mg}^{+0.n}$ .

Не останавливаясь на истории развития определения ЭО по Р. Малликену [95, 148], заметим, что введение эффективных зарядов и эффективных электронных конфигураций приводит от ПИ атомов к ПИВС (потенциалам ионизации валентных состояний), или ЭИВС, к которым приравниваются кулоновские интегралы  $\mathcal{H}_{AA}$  в методе МО (сумма ПИ и средства к электрону не имеет физического значения, так как эти величины относятся к разным электронам и разным орбиталам).

Таким образом, наиболее рациональное определение ЭО — по Р. Малликену с уточнениями — приводит в своем логическом развитии к  $\mathcal{H}_{AA}$ -ЭИВС, которые, однако (см. выше), не представляют меры способности атома

в молекуле притягивать электроны и являются промежуточной расчетной величиной, удобной для понимания хода расчета. Но при этом утрачивается первоначальный смысл ЭО как постоянной, суммарной и аддитивной характеристики химических свойств элемента.

**Коэффициенты  $c_i$  и анализ заселенности; ионность-ковалентность связи и эффективные заряды; валентность и зарядность.** При образовании атомами химической связи происходит перераспределение электронной плотности (частичный перенос электрона и связанный с этим перенос заряда от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному). В молекуле, например, LiH валентный электрон  $2s$  Li проводит большую часть времени около H, поэтому Li имеет в ней частично положительный заряд, — частично, так как часть времени этот электрон проводит все же около Li. Эффективные заряды в молекуле LiH вместо зарядов атомов  $Li^0$  и  $H^0$  при полном переносе электрона были бы  $Li^{+1}H^{-1}$ , а при действительном распределении заряда (по расчетным и экспериментальным данным) составляют  $Li^{+0,8} H^{-0,8}$ .

Степень разделения заряда описывается понятиями ионности-ковалентности. Ковалентными являются соединения с равной поделенностью электронов между атомами; ими бывают только гомоатомные молекулы ( $H_2$ ,  $O_2$  и т. д.) и кристаллы (алмаз, сера и др.). Чисто ионные состояния соответствуют полному переносу электрона от одного атома к другому и представляют собой предельные состояния, никогда не осуществляющиеся. Все гетероатомные молекулы и все неорганические кристаллы, в том числе подавляющее большинство минералов, относятся к промежуточному ионно-ковалентному типу разделения электронов (зарядов).

Но определение степени ионности-ковалентности имеет различное содержание и различный физический смысл в разных теоретических подходах к химической связи и теориях зависимости экспериментальных параметров (прежде всего спектроскопических) от распределения электронов. Поэтому эти определения по своему содержанию непосредственно несопоставимы и описывают разные стороны одного явления.

В методе ВС, рассматривающем химическую связь как наложение гипотетических предельных состояний — чисто ковалентного  $A-B$  и чисто ионного  $A^+B^-$  (с обычно небольшим вкладом  $A^-B^+$ ), определение ионности тесно связано с понятием электроотрицательности (см. выше) и, более того, является по отношению к нему первичным. В выражении  $\psi_{AB} = a\psi_{\text{ион}} \cdot (A^+B^-) + b\psi_{\text{ков}} (A-B)$  коэффициенты  $a$  и  $b$  определяют долю ионной и ковалентной структур в описании состояния связи, а энергия ионного резонанса, или энергия диссоциации  $D(A^+B^-) = \Delta = D_{AB} - \frac{1}{2}(D_{AA} + D_{BB})$ , определяет меру ионности связи. Именно эта мера ионности принимается за величину разности электроотрицательностей, абсолютные величины которых не определяются, а отсчитываются от произвольно выбранного начала отсчета. Определив таким образом ЭО из степени ионности (= разности ЭО) и приняв фиксированную шкалу ЭО, определяют степень ионности связи по разности ЭО с помощью кривой, немногие точки которой получены для простых молекул с экспериментально (см. ниже) установленной степенью ионности [166, 168, 213].

Метод МО дает детальную картину распределения электронной плотности при образовании химической связи; это получается в результате анализа заселенности молекулярных орбиталей. Для связывающей МО

$$\psi^{cb} = N^{cb} (c_A \psi_A + c_B \psi_B),$$

где  $N^{cb}$  — постоянная нормировки для связывающей МО.

Приняв  $c_A/c_B = \gamma$ , получим  $\psi^{CB} = N^{CB} (\gamma\psi_A + \psi_B)$ . При  $\gamma = c_A/c_B = 1$  МО поровну занята электронами центрального атома и лигандов, что соответствует ковалентной связи. Соотношение  $\gamma = c_A/c_B = 0$  отвечает предельно ионному случаю для связывающей МО либо несвязывающей МО:  $\psi_{MO}^{CB} = \psi_B$ . Значения  $c_i$  и  $\gamma$  связаны отношениями нормировки к единице:

$$c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B G_{AB} = 1; \quad 1 + \gamma^2 + 2\gamma G_{AB} = 1.$$

Но коэффициенты  $c_i$ , приводимые в таблицах окончательных результатов расчета МО, еще не имеют реального значения. Они представляют лишь исходные данные для анализа заселенности МО: физический смысл имеют квадраты этих коэффициентов  $c_i^2$ , соответствующие электронной заселенности молекулярных орбиталей (так же, как квадрат волновой функции  $\psi^2$ , а не сама волновая функция  $\psi$  соответствует электронной плотности). Р. Малликеном [159] введены следующие понятия (обозначения даются на примере  $3d$ -электронов атома Mn на МО  $\psi(1e)$  в  $MnO_4^-$ ):

$c_{3d(1e)}$  — коэффициент  $c_{3d}$  в МО:  $\psi(1e) = c_{3d}\psi_{3d} + c_{2p\pi}\psi_{2p\pi}$ ;  
 $N_{1e}$  — число электронов на МО  $\psi(1e)$ , равное для  $1e$  4;  
 $N_{1e} c_{3d(1e)}^2$  — чистая атомная заселенность — доля  $3d$ -электронов атома Mn в МО  $\psi(1e)$ ;  
 $N_e \cdot 2c_{3d(1e)} \cdot c_{2p\pi(1e)} \cdot G_{1e(3d2p\pi)}$  — заселенность перекрывания (плотность перекрывания)  $3d$ - и  $2p\pi$ -электронов в МО  $\psi(1e)$ ; (из отношения  $c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 G_{1,2} = 1$  заселенность перекрывания равна  $2c_1 c_2 G_{1,2} = 1 - c_1^2 - c_2^2$ );  
 $n_{3d(1e)} = N_{1e} \cdot c_{3d(1e)} + N_{1e} \cdot 1/2 (2c_{3d(1e)} \cdot c_{2p\pi(1e)} \cdot G_{1e(3d2p\pi)})$  — полная атомная заселенность — общая доля  $3d$ -электронов Mn в МО  $\psi(1e)$ , составляемая суммой чистой атомной заселенности и половины заселенности перекрывания;  
 $\Sigma (n_{3d(1e)} + n_{3d(1t_2)} + n_{3d(2t_2)}) = q_d$  — общая доля  $3d$ -электронов на атоме Mn во всех МО комплекса  $MnO_4^-$ , входящих в эффективную электронную конфигурацию  $3d^q 4s^4 4p^q$ ;  
 $q$  — полный эффективный заряд на атоме:  $q = m - (q_d + q_s + q_p)$ , где  $m$  — число валентных электронов в исходном атоме Mn ( $3d^5 4s^2 m = 7$ ).

Для МО  $\psi(t_2)$ , состоящей из двух МО и двух групповых лигандных орбиталей, заселенность перекрывания равна:

$$N t_2 (2c_{3d} c_{2p\sigma} + 2c_{3d} c_{2p\pi} + 2c_{4p} c_{2p\sigma} + 2c_{4p} c_{2p\pi}),$$

а полные атомные заселенности равны:

$$n_{3d(1t_2)} = N_{1t_2} c_{3d(1t_2)}^2 + N_{1t_2} \cdot 1/2 (2c_{3d(1t_2)} \cdot c_{2p\sigma}) + N_{1t_2} \cdot 1/2 (2c_{3d(1t_2)} \cdot c_{2p\pi});$$

$$n_{4p(1t_2)} = N_{1t_2} \cdot c_{4p(1t_2)}^2 + N_{1t_2} \cdot 1/2 (2c_{4p(1t_2)} \cdot c_{2p\sigma}) + N_{1t_2} \cdot 1/2 (2c_{4p(1t_2)} \cdot c_{2p\pi}).$$

Для лигандных атомов полная заселенность:

$$n_{2p(1e)} = N_{1e} \cdot c_{2p(1e)}^2 + N_{1e} \cdot 1/2 (2c_{3d(1e)} \cdot c_{2p(1e)} \cdot G_{1e(3d2p\pi)}).$$

Анализ заселенностей на примере  $MnO_4^-$  [106] приведен в табл. 31—35.

А. Исходные данные для анализа

Таблица 31

Коэффициенты  $c_i$  и энергии МО

МО	$E, \text{эВ}$	$c_A$	$c_B$
$1a_1$	-19,94	$c_{4s} = 0,478$	$c_{2p_\sigma} = 0,613$
$1t_2$	-18,4	$c_{3d} = 0,637$	$c_{2p_\sigma} = 0,539$
		$c_{4p} = -0,054$	$c_{2p_\pi} = 0,24$
$1e$	-11,8	$c_{3d} = 0,583$	$c_{2p_\pi} = 0,626$
$2t_2$	-11,21	$c_{3d} = -0,143$	$c_{2p_\sigma} = 0,527$
		$c_{4p} = 0,244$	$c_{2p_\pi} = -0,737$
$t_2$	-9,76	—	$c_{2p_\pi} = 1,000$
$3t_2$	-7,13	$c_{3d} = 0,715$	$c_{2p_\sigma} = -0,605$
		$c_{4p} = 0,401$	$c_{2p_\pi} = -0,439$
$2e$	-3,73	$c_{3d} = 0,912$	$c_{2p_\pi} = -0,815$
$4t_2$	-2,60	$c_{3d} = -0,189$	$c_{2p_\sigma} = 0,119$
		$c_{4p} = 1,02$	$c_{2p_\pi} = 0,458$
$2a_1$	-0,03	$c_{4s} = 1,32$	$c_{2p_\sigma} = 1,03$

Таблица 32

Групповые интегралы перекрывания  $G_{AB}$  для  $MnO_4^-$

МО	$G_{AB}$
$a_1$	$G_{4s2p_\sigma} = 0,67$
$e$	$G_{3d2p_\pi} = 0,36$
$t_2$	$G_{3d2p_\sigma} = 0,252$
$t_2$	$G_{3d2p_\pi} = 0,207$
$t_2$	$G_{4p2p_\sigma} = 0,022$
$t_2$	$G_{4p2p_\pi} = -0,26$

Б. Расчет

Таблица 33

Расчет заселенности перекрывания  $N_i 2c_A c_B G_{AB}$  по данным табл. 31, 32

МО	$4s2p_\sigma$	$3d2p_\pi$	$3d2p_\sigma$	$4p2p_\sigma$	$4p2p_\pi$	$\sum n_\sigma$	$\sum n_\pi$	$\sum (n_\sigma + n_\pi)$
$1a_1$	0,7804	—	—	—	—	0,7804	—	0,7804
$1t_2$	—	1,073	0,386	-0,008	0,042	1,0650	0,428	1,493
$1e$	—	—	1,048	—	—	—	1,048	1,048
$2t_2$	—	-0,228	0,262	0,034	0,566	-0,194	0,828	0,634
						1,6514	2,304	3,9554

Расчет атомных заселенностей  $n = Nc_A^2 + 1/2N \cdot 2c_A c_B G_{AB}$ , эффективного заряда и электронной конфигурации  $Mn$  в  $MnO_4^-$

АО	МО	$Nc_A^2$ ( $c_A$ — из табл. 31)	$1/2(N \cdot 2c_A c_B G_{AB})$ (из табл. 33)	$n$
4s	1a <sub>1</sub>	$2 \cdot 0,478^2 = 0,45$	4s2p <sub>σ</sub> 0,39	$\frac{0,84}{q_s = 0,84}$
4p	1t <sub>2</sub>	$6 \cdot 0,054^2 = 0,017$	4p2p <sub>σ</sub> — 0,004 4p2p <sub>π</sub> — 0,021	0,03
	2t <sub>2</sub>	$6 \cdot 0,0244^2 = 0,35$	0,017 4p2p <sub>σ</sub> 0,017 4p2p <sub>π</sub> 0,283	
3d	1e	$4 \cdot 0,583^2 = 1,36$	3d2p <sub>π</sub> 0,524	$\frac{0,65}{q_p = 0,68}$ 1,88
		$6 \cdot 0,637^2 = 2,40$	3d2p <sub>σ</sub> 0,536 3d2p <sub>π</sub> 0,193	
	2t <sub>2</sub>	$6 \cdot 0,143^2 = 0,12$	0,729 3d2p <sub>σ</sub> — 0,114 3d2p <sub>π</sub> 0,131	3,13
			$\sum Nc_A^2 = 4,69$	
			$q_d = 5,1$	

Всего электронов на  $Mn = \sum (q_d + q_s + q_p) = 6,67$ . Эффективная электронная конфигурация  $Mn$  в  $MnO_4^-$ :  $3d^{5,15}4s^{0,84}4p^{0,68}$ . Эффективный заряд на  $Mn$  ( $3d^{5,15}4s^2$ )  $7 - 6,67 = 0,33$ ;  $Mn^{+0,33}$ .

Что получается в результате анализа заселенностей МО?

1) эффективные заряды атомов — как видно из расчета (см. табл. 34, 35), они показывают, насколько в данном соединении электроны принадлежат центральному атому или лигандным атомам; это та часть электронной плотности (заряда), которая остается после учета атомной заселенности МО и заселенности перекрывания МО;

2) заселенности перекрывания (плотности перекрывания) являются мерой прочности связи, осуществляемой данной МО, и одновременно мерой ковалентности связи. В чисто ковалентных соединениях при  $c_A = c_B$  плотности перекрывания могут иметь различную величину;

3) атомные заселенности МО как  $c_A^2$  и  $c_B^2$ , так и  $c_A^2 + 1/2(2c_A c_B G_{AB})$  и  $c_B^2 + 1/2(2c_A c_B G_{AB})$ ; отношение  $c_A^2 / c_B^2$  показывает распределение заряда на данной МО, а отношение  $\Sigma c_A^2 / \Sigma c_B^2$  для всех электронов на всех МО ближе всего отражает представление о ионности-ковалентности связи. Для  $MnO_4^-$  (см. табл. 34, 35):  $\Sigma c_A^2 / \Sigma c_B^2 = 4,69 : 9,34 \approx 0,50$ .

Заметим, что ни одна из этих характеристик в отдельности недостаточна для описания распределения электронов при образовании химической связи; для этого необходимы все они. В самом деле, эффективные заряды, определенные в табл. 34 и 35, не отражают распределения электронов, входящих в МО,

Расчет эффективного заряда и электронной конфигурации кислорода в  $\text{MnO}_4^-$ 

AO	MO	$N \cdot c_B^2$ ( $c_B$ — из табл. 31)	$^{1/2} (N \cdot 2c_A c_B G_{AB})$ (из табл. 33)	$n$	
$2p_\sigma$	$1a_1$	$2 \cdot 0,613^2 = 0,75$	$2p_\sigma 4p$ 0,39	1,14	
	$1t_2$	$6 \cdot 0,539^2 = 1,74$	$2p_\sigma 4p$ -0,004		
			$2p_\sigma 3d$ 0,536		
				0,532	2,27
$2t_2$	$6 \cdot 0,527^2 = 1,67$	$2p_\sigma 4p$ 0,017	0,017		
			$2p_\sigma 3d$ -0,114	-0,097	1,57
			$\sum 2p_\sigma = 4,98 : 4 = 1,24$		
$2p_\pi$	$1t_2$	$6 \cdot 0,24^2 = 0,35$	$2p_\pi 4p$ 0,021	0,56	
			$2p_\pi 3d$ 0,193		
				0,214	3,67
	$2t_2$	$6 \cdot 0,737^2 = 3,26$	$2p_\pi 4p$ 0,282	0,132	
			$2p_\pi 3d$ 0,414	0,524	2,09
	$1e$	$4 \cdot 0,626^2 = 1,57$	$2p_\pi 3d$ 0,524	0	6,00
	$t_1$	$6 \cdot 1,000^2 = 6,00$			
		$\sum Nc_B^2 = 9,34$ (без $t_1$ )	$\sum 2p_\pi = 12,32 : 4 = 3,08$		

Всего электронов на  $4-xO \sum 2p_\sigma + 2p_\pi = 17,30$ . Эффективная электронная конфигурация на O в  $\text{MnO}_4^-$ :  $2p_5^{1,24} 2p_3^{3,08}$ . Эффективный заряд на O ( $2p^4$ ):  $4 - (1,24 + 3,08) = 0,32$ ;  $0 - 0,32$ .

описываемого с помощью  $c_B^2$ ; если определять ионность как отношение эффективного заряда  $q_{\text{эфф}}$  к максимальному ионному заряду (равному числу валентных электронов, отдаваемых атомом на образование связи), то получаются неправдоподобно низкие значения ионности для многовалентных атомов: например, для  $\text{Mn}^{+0,33}$  в  $\text{MnO}_4^-$  ( $\text{Mn} 3d^5 4s^2 - 7$  электронов) ионность равна  $0,33 : 7 \sim 0,05$ .

Таким образом, эффективный заряд, определяемый из расчета MO, непосредственно не является мерой ионности связи.

Можно оценить ионность — как отношение зарядности плюс атомная заселенность ( $q + \sum c_A^2$ ) к валентности. Для  $\text{Mn}^{+0,33}$  в  $\text{MnO}_4^-$ :  $(q + \sum c_A^2) = 0,33 + 4,69 = 5,02$  (см. табл. 34). Тогда ионность равна  $5/7 = 0,70$ .

Важность эффективных зарядов связана с тем, что они входят в выражения, определяющие параметры в ряде экспериментальных методов, их можно непосредственно измерить в конкретных соединениях.

Одним из простых методов оценки эффективного заряда является измерение дипольных моментов молекул. Дипольный момент  $\mu_{\text{изм}} = q_{\text{эфф}} R$ , где  $q_{\text{эфф}}$  — эффективный заряд атома в молекуле,  $R$  — межатомное (меядерное) расстояние.

Отношение измеренного дипольного момента к чисто ионному дипольному моменту, когда заряд атома приравнивается к заряду электрона:  $\mu_{\text{ионный}} =$

$= eR = 4,8 \cdot 10^{-10}$  э. ст. ед.  $\times 10^{-8} R (A) = 4,8 R$  (в дебаях  $D$ ; 1 дебай =  $10$  э. ст. ед.), принимается за степень ионности связи в молекуле.

Например, для  $\text{HCl}$   $\mu_{\text{изм}} = 1,03 D$ ;  $\mu_{\text{ионное}} = eR = 4,8 \cdot 1,28 = 6,07 D$ ; степень ионности  $\mu_{\text{изм}}/eR = \mu_{\text{изм}}/4,8 R = 1,03/6,07 = 0,17$ ; т. е. степень ионности связи в  $\text{HCl}$  равна 17%.

Зная межатомные расстояния в молекулах, можно определить для них  $\mu_{\text{ионный}}$ , а зная экспериментальные значения  $\mu_{\text{изм}}$  [см. 114, 115], получим эффективные заряды и степень ионности связи в этих молекулах.

Определенные таким способом значения ионности связи в молекулах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  были взяты Л. Полингом [116, 161] для калибровки кривой, связывающей электроотрицательность со степенью ионности.

Эффективные заряды атомов в кристаллах определяются экспериментально всеми спектроскопическими методами (см. 4.2), из диэлектрических свойств кристаллической решетки (см. 3.3) и др. Ограничимся здесь общим замечанием по этим методам.

Определением понятия эффективного заряда атома в соединении может служить только определение его в терминах распределения электронной плотности (заряда) в соединении. Эмпирические эффективные заряды представляют величины, вычисляемые из различных экспериментальных параметров и зависящие, таким образом, от состояния и детальности теорий данных методов, а также от особенностей механизма совершенно различных типов взаимодействий, составляющих природу каждого метода. При этом эмпирические суммарные значения эффективного заряда не коррелируются непосредственно с эффективными зарядами, определяемыми в терминах расчета МО. Более того, численные значения эмпирических эффективных зарядов для многовалентных атомов значительно превышают заряды, получаемые в результате расчета МО. Например, эффективный заряд  $\text{Si}$ , измеренный рентгеноспектральным методом в  $\text{SiO}_2$ , равен  $+1,97$ , а полученный для  $\text{Si}$  в  $\text{SiF}_4$  в результате расчета МО равен  $+0,18$ .

Параметры других методов, из которых вычисляются эффективные заряды, связаны выражениями не квантово-механического происхождения (дипольные моменты, диэлектрическая проницаемость).

Наконец, спектроскопические методы, в частности ЭПР, дают характеристику распределения электронов лишь для отдельной МО, являющейся антисвязывающей (разрыхляющей), и — путем определения соотношения заселенности (см. 3.3) — для соответствующей ей связывающей МО; т. е. при этом получается отношение  $c_A^2/c_B^2$  для одной из МО, а не  $\Sigma c_A^2/\Sigma c_B^2$  и не  $q = m - (q_s + q_p + q_d)$  (см. табл. 34, 35). К тому же даже различные параметры ЭПР (и других спектроскопических методов) —  $g$ -факторы, сверхтонкая структура, суперсверхтонкая структура — обусловлены разными механизмами взаимодействия. Поэтому нельзя ожидать без соответствующих приведений совпадения эффективных зарядов, измеряемых различными методами.

Однако все расчеты и измерения показывают, что эффективные заряды атомов в неорганических соединениях невелики и значительно меньше максимально ионных [109]. Заряды анионов не превышают  $-1$ , заряды катионов не превышают  $+2$ ; не существует многозарядных ионов (например, не существует  $\text{Si}^{4+}$  в соединениях, а существует  $\text{Si}^{+1,97}$  в кварце, нет  $\text{Al}^{3+}$ , а наблюдается  $\text{Al}^{+1,38}$  в ортоклазе и т. д.). Расчеты МО дают еще меньшие значения эффективных зарядов (см. табл. 35), что подтверждает принцип электронейтральности атомов в соединениях, предложенный Л. Полингом [116].

*Валентность и зарядность.* Определение валентности в классической химии как свойства атомов присоединять определенное число атомов другого элемента получило интерпретации на ранних этапах развития теории химической связи с точки зрения представления о ионных и ковалентных соединениях. Для ионных соединений валентность отождествлялась с числом отданных катионом и приобретенных анионом электронов и с зарядом атомов в соединении ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ... одно-, двух-, трех- и т. д. зарядные ионы), для ковалентных — с числом поделенных пар электронов ( $\text{Cl}_2$  — одна пара поделенных электронов, алмаз — четыре пары и т. д.)

В теории валентных связей представление о многозарядных ионах с поделенными парами электронов [109] приводило к необходимости введения понятия о резонансе валентных структур.

Измерения и расчеты показали однозначно, что валентность нельзя отождествлять с зарядностью. При формуле, например,  $\text{Al}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$  Al имеет заряд +1,53, а O — 1,02. Это соответствует делокализации каждого внешнего электрона по всей молекуле или по всему комплексу. Электроны находятся на МО, охватывающих всю молекулу, и время нахождения их около различных атомов определяется дробными значениями коэффициентов  $c_i^2$ . В окончательных результатах схемы МО имеются только дробные эффективные заряды (например,  $\text{Mn}^{+0,33}$  в  $\text{MnO}_4^-$ ) и дробные электронные конфигурации ( $\text{Mn}3d^{5,15}4s^{0,84}4p^{0,68}$ ;  $\text{O } 2p_{\uparrow}^{1,24}2p_{\downarrow}^{3,08}$ ). Электроны, отданные марганцем, большую часть времени находятся около кислорода (коэффициенты  $c_{\text{O}}$  почти во всех МО больше  $c_{\text{Al}}$ ; см. табл. 38).

Иногда, отказываясь справедливо от отождествления валентности с зарядностью, отказываются и от самого понятия валентности, пытаясь заменить его дробными значениями эффективных зарядов ( $\text{Si}^{+1,97}$ ,  $\text{O}^{-1,02}$  и т. д.). Однако наряду с непрерывными (дробными) характеристиками распределения заряда и электронной плотности существуют и дискретные их характеристики.

Спектроскопия, являющаяся основным экспериментальным методом оценки параметров химической связи, включая эффективные заряды, однозначно различает валентные состояния атомов.

Например,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  резко различаются в любых типах соединений с любой ковалентностью связи по спектрам ЭПР, по оптическим спектрам (где им соответствуют совершенно различные схемы уровней), наконец, просто по окраске их соединений. Различаются они химически и геохимически: в зонах окисления при всех зарядах во всех соединениях наблюдается  $\text{Fe}^{3+}$ , а не  $\text{Fe}^{2+}$ ; наоборот, в лунных образцах установлено только  $\text{Fe}^{2+}$  и лишь примеси (по ЭПР)  $\text{Fe}^{3+}$ . Четко разделяются спектры люминесценции  $\text{TR}^{3+}$  и  $\text{TR}^{2+}$ . При образовании электронно-дырочных центров отчетливо различаются  $\text{Pb}^+$  и  $\text{Pb}^{3+}$ ,  $\text{O}^-$  и др.

Поэтому необходимо в схеме МО найти непротиворечащее ей определение понятия валентности для непереходных и переходных элементов, для положительных и отрицательных ионов, для ковалентных и ионных соединений и проследить его отношение к координационному числу, числу присоединяемых атомов, к брутто-формулам.

В схеме МО валентность может быть понятием только генеалогическим, так как окончательный ее результат приводит к эффективным зарядам и конфигурациям. Однако и сама схема МО сохраняет генеалогические черты: МО строятся из атомных орбиталей (как их линейная комбинация — ЛКАО). Число электронов (целое число) на МО определяется из базисных АО. Например, для  $\text{MnO}_4^-$ :  $(1a_1)^2(1t_2)^6(1e)^4(2t_2)^6(t_1)^6$  — всего 24 электрона (на МО  $a$  —

2 электрона,  $e - 4$ ,  $t - 6$ ). Они получаются из 4 электронов O ( $2p^4$ )  $4 \times 4 = 16$  из 1 электрона заряда комплекса  $MnO_4^-$  (т. е. от соседних атомов Mn) и 7 электронов  $Mn(3d^5 4s^2)$ .

Здесь  $Mn^{+7}$  — семивалентный, с зарядом  $Mn^{+0,33}$  ( $q = +0,33$ ),  $O^{2-}$  — двухвалентный ( $2p^6 - 2p^4 = 2$ ) с зарядом  $O^{-0,32}$  ( $q = -0,32$ ), баланс зарядов: от Mn 7 электронов, от соседних Mn 1 дает  $7 + 1 = 8$ , от  $O^{2-}$ :  $-2 \times 4 = -8$ .

В  $MnO_4^{2-}$  эти же 24 электрона получаются:  $O_4^{2-} = 16$ ,  $Mn^{6+} = 6$ ,  $MnO_4^{2-} = 2$ ;  $16 + 6 + 2 = 24$ . Здесь уже шесть электронов Mn идут на связывающие МО (так как  $MnO_4^{2-}$  дает 2 электрона), а седьмой  $3d$ -электрон помещается на антисвязывающую МО  $3t_2^*$ , что определяет конфигурацию Mn здесь как  $3d^1$ .

Можно дать определение валентности на основе МО, общее для всех типов соединений.

Валентность — число электронов, поставляемых атомом на связывающие молекулярные орбитали. Для отрицательных ионов — это число дырок, оставляемых атомом, на несвязывающих и связывающих молекулярных орбиталях.

В кристаллах, например  $FeCl_3$ , определение валентности и отношение его к координационному числу и брутто-формуле необходимо связывать со структурой. Для этого сначала выделяем координационный комплекс ( $Fe^{3+}Cl_6^-$ )<sup>3-</sup>. В октаэдрическом комплексе на связывающих МО может располагаться (см. рис. 48) 36 электронов. В  $FeCl_6^{3-}$  от  $Cl_6(2p^5 \times 6) \rightarrow 30$  электронов, от заряда комплекса  $FeCl_6^{3-}$  (т. е. от соседних атомов Fe) — 3 электрона, от  $Fe(3d^6 4s^2)$  — 8 электронов, 3 из которых идут на связывающие МО, 5 — на антисвязывающие.

Таким образом, всего 41 электрон, 36 — на связывающих МО, 5 — на антисвязывающих.

Fe имеет валентность 3 ( $Fe^{3+}$ ), 5 электронов на антисвязывающих МО ( $3d^5$ ), эффективный заряд  $Fe^{+0,2}$ , координационное число 6 ( $FeCl_6^{3-}$ ) при соотношении атомов в формуле  $FeCl_3$ .

В недефектных положениях все непереходные ионы имеют одинаковую валентность, соответствующую числу валентных электронов (или дырок) и положению в периодической системе ( $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ...).

Для переходных элементов при одинаковой валентности  $Ti^{3+}(3d^1)$ ,  $V^{3+}(3d^2)$ ,  $Cr^{3+}(3d^3)$ ... после передачи одинакового числа — трех — электронов на связывающие МО, остальные всё в большом числе заполняют антисвязывающие МО.

Целое число электронов на МО (2 на  $a$ , 4 на  $e$ , 6 на  $t$ ) объясняет давно известную в химии устойчивость 2, 8, 18 электронных конфигураций.

Особо остановимся на валентности кислорода. В свободном состоянии ионы  $O^{2-}$  не образуются вследствие отрицательного значения сродства ко второму электрону. Но в соединениях кислород всегда двухвалентен за счет размещения двух электронов центрального атома (на каждый атом кислорода) на несвязывающей МО кислорода или на связывающих МО, принадлежащих в основном кислороду. Только в дефектной обстановке в кристалле образуется дырочный центр  $O^-$ :  $O^{2-}(2p^6) + e^+$  (т. е. захват дырки  $e^+$  или отдача электрона  $e^-$ )  $\rightarrow O^-(2p^5)$ , который отчетливо различается по спектрам ЭПР.

*Ионность-ковалентность на схеме МО.* Расположение МО относительно энергий, соответствующих кулоновским интегралам — энергиям ионизации валентных состояний ( $\mathcal{H}_{AA} = \text{ЭИВС } A^{+0,n}$  и  $\mathcal{H}_{BB} = \text{ЭИВС } B^{-0,n}$ ), — определяется разностью  $\mathcal{H}_{AA}$  и  $\mathcal{H}_{BB}$  (разностью электроотрицательностей) и величиной интеграла перекрывания  $G_{AB}$  (обменный интеграл  $\mathcal{H}_{AB}$  выводится из этих величин как  $\mathcal{H}_{AB} = kG_{BA} \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{BB}}{2}$  или  $\mathcal{H}_{AB} = kG_{AB} \sqrt{\mathcal{H}_{AA} \cdot \mathcal{H}_{BB}}$ ),

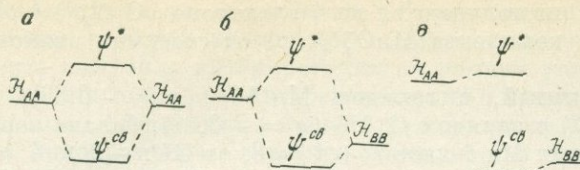


Рис. 58. Относительное положение МО в зависимости от степени ковалентности связи

От положения МО и от этих величин зависит и ионность-ковалентность связи, описываемая коэффициентами  $c_i$  и плотностью перекрывания (рис. 58).

В случае ковалентной связи (рис. 58, а):

$$E_{cb} = \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{AA}}{1 - G}; \quad E^* = \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{AA}}{1 + G}; \quad c_A = c_B.$$

В случае ионно-ковалентной связи (рис. 58, б):

$$E_{cb} = \mathcal{H}_{BB} - \frac{(\mathcal{H}_{AB} - \mathcal{H}_{BB} G_{AB})^2}{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{BB})}; \quad \mathcal{H}_{AB} = k G_{AB} \left( \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{BB}}{2} \right);$$

$$E^* = \mathcal{H}_{AA} + \frac{(\mathcal{H}_{AB} - \mathcal{H}_{AA} G_{AB})^2}{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{BB})}; \quad c_A = -c_B \left( \frac{\mathcal{H}_{BB} - E}{\mathcal{H}_{AB} - G_{AB} E} \right).$$

В случае ионной связи (рис. 58, в):

$$E_{cb} \approx \mathcal{H}_{BB}; \quad E^* \approx \mathcal{H}_{AA}; \quad c_A \ll c_B.$$

Потенциалы ионизации и сродство к электрону молекул и комплексов в схеме МО; окислительно-восстановительные потенциалы в схеме МО. В геохимии и минералогии потенциалы ионизации атомов использовались во всех характеристиках химического поведения атомов: непосредственно как потенциалы ионизации [133, 134], в определении электроотрицательности элементов (см. выше), как главная компонента энергии решетки (см. 7.2), экв и экв (см. 7.2), как мера кислотно-основной характеристики минералов и др.

Во всех случаях рассматривались потенциалы ионизации и сродство к электрону свободных атомов [155] с зарядом, равным валентности.

Но многозарядными бывают только свободные ионы (см. стр. 147), тогда как в соединениях (молекулах, кристаллах, растворах, расплавах) многозарядных ионов не существует и эффективные заряды значительно меньше валентности. Атомы в соединениях ведут себя не как  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , а скорее как  $\text{Si}^{+0,n}$ ,  $\text{Al}^{+0,n}$ ,  $\text{Mg}^{+0,n}$ . Насколько сильно отличаются потенциалы ионизации  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Si}^{+?}$ . Первый ПИ  $\text{Si}^0 \rightarrow \text{Si}^+ = 187,7$  ккал/моль, а сумма ПИ  $\text{Si}^0 \rightarrow \text{Si}^+ \rightarrow \text{Si}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+} = 6256,10$  ккал/моль (только ПИ  $\text{Si}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+} = 3890,64$  ккал/моль). Ни в одном природном или лабораторном процессе, происходящем в твердом состоянии, в расплаве или растворе, не осуществляется полная ионизация атомов; реагируют в них молекулы и комплексы, а не свободные ионы.

Потенциал ионизации многозарядных ионов — огромная величина, намного превышающая теплоты плавления, растворения, атомизации, энергию связи. Например, потенциал ионизации  $\text{Ti}^0 \rightarrow \text{Ti}^+ \rightarrow \text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  равен 2100 ккал/моль, тогда как теплота образования рутила  $\text{TiO}_2$  из  $\text{Ti}$  и  $\text{O}$  равна  $\Delta \mathcal{H} = 218$  ккал/моль (7.2).

Поэтому для всех расчетов потенциалы ионизации атомов имеют смысл только в виде ЭИВС (см. табл. 28) для определенного эффективного заряда

Потенциалы ионизации (в эв) некоторых простых молекул и радикалов

	ПИ		ПИ		ПИ
H <sub>2</sub> O	12,67	SiO <sub>2</sub>	11,7	H <sub>2</sub> S	10,47
HF	16,38	SiF	7,26	S <sub>2</sub>	8,3
HCl	12,78	SiF <sub>4</sub>	15,4	SF <sub>6</sub>	19,3
HBr	11,69	SiCl <sub>4</sub>	11,6	SO <sub>2</sub>	12,34

для данного соединения; при этом, как уже отмечалось, ЭИВС представляют лишь промежуточную в расчете МО величину, не имеющую в общем случае значения потенциала ионизации.

Потенциал ионизации соединений (молекул и комплексов) в схеме МО (см. рис. 48) определяется как энергия последней занятой связывающей или несвязывающей МО, с которой отдается наименее прочно связанный электрон. В октаэдрических и тетраэдрических комплексах непереходных элементов это всегда несвязывающая орбиталь лигандных ионов — кислорода, фтора, серы и др.:  $t_1$  в тетраэдре и  $t_{1g}$  в октаэдре. Чтобы определить различие в ПИ комплексов, необходимо, очевидно, производить расчет МО с самосогласованием не только для центрального атома, но и для лигандного. ПИ комплекса зависит в таком случае от ЭИВС кислорода (или другого лигандного иона) для самосогласованного для данного соединения эффективного заряда. ПИ комплекса очень сильно зависит от координации: в SiF<sub>4</sub> энергия  $t_1$  МО равна —21,4 эв, а в SiF<sub>6</sub> энергия  $t_{1g}$  равна всего —4,5 эв [113]. При одинаковой координации ПИ комплекса возрастает с уменьшением его заряда и, соответственно, уменьшением заряда лигандного иона (см. рис. 65, показывающий изменение ЭИВС при переходе от заряда —1 к 0 и +1); энергия  $t_{1g}$  МО равна в SiF<sub>6</sub> 4,5 эв, в PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 11,8 эв, в SF<sub>6</sub> 20,0 эв [113].

При прочих равных условиях ПИ соединений одного и того же элемента в зависимости от типа лигандов уменьшается в ряду F—O—Cl—Br—S.

Потенциалы ионизации соединений могут быть определены экспериментально различными методами [155], в особенности просто для сложных соединений производится это по рентгеноэлектронным спектрам или по рентгеновским спектрам поглощения, соответствующим переходу с последней занятой лигандной орбитали.

В табл. 36 приведены ПИ для некоторых простых молекул и радикалов.

Экспериментальные и вычисленные ПИ минералов могут быть использованы для оценки кислотно-основных характеристик.

Сродство к электрону соединений определяется энергией первой незаполненной антисвязывающей МО, на которую может быть захвачен электрон.

В комплексах переходных металлов *d*-электроны обычно находятся на антисвязывающих орбиталях, принадлежащих в основном металлу; в этом случае захват или отдача электрона приводит к изменению состояния окисления металла, а энергия этой МО определяет окислительно-восстановительный потенциал комплекса.

С потенциалами ионизации и сродством к электрону комплексов связано образование электронно-дырочных центров.

---

#### 4. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ И СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

---

*Аспекты зонной теории.* Какое бы значение ни имели применения зонной теории, полностью ее смысл определяется тем, что именно она представляет общую квантовую теорию твердого состояния со всеми вытекающими отсюда следствиями. Прежде всего само представление о химической связи применительно к твердому телу не может остановиться на моделях методов МО или ВС и требует обращения к зонной теории. Химическая связь в кристаллах описывается с учетом положений зонной теории. На ее основе производится и выделение типов твердых тел: металлических и неметаллических; диэлектриков — полупроводников — металлов; с ионной, ковалентной и металлической связью.

Зонная теория — это основа физики полупроводников, представляющих один из важнейших классов неорганических материалов (к ним относится большинство сульфидных и аналогичных им минералов), основа физики диэлектриков, к которым принадлежат остальные классы минералов, и основа электронной теории металлов.

Зонная теория также лежит в основе кинетической теории люминесценции, представляющей важнейший компонент теории люминофоров. В рамках ее интерпретируются и явления термолюминесценции.

Электрические свойства (во всей их полноте, а в частности термоЭДС, эффект Холла и др., нашедшие в последние годы широкое применение в минералогии), и магнитные свойства твердых тел рассматриваются в рамках зонной теории. Она же является основой понимания оптических свойств рудных минералов (и вообще непрозрачных кристаллов).

Спектры твердых тел (начиная с мягких и ультрамягких рентгеновских, включая спектры во всех областях ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях) интерпретируются с точки зрения зонной теории.

Поведение вещества при высоких давлениях, соответствующих нижней мантии и ядру Земли, рассматривается с позиций тех же зонных представлений.

Изложение зонной теории в различных ее аспектах дается в книгах по физике твердого тела [172, 174, 175, 178, 197], в специальных монографиях [173, 177, 187, 200, 211, 216, 224], в работах по теории групп симметрии [171, 201, 202, 210], по физике полупроводников, диэлектриков, металлов, по теории люминесценции, рентгеновским и рентгено-электронным спектрам, в работах по поведению вещества при высоких давлениях. Ниже рассмотрены только общие положения зонной теории и применение ее к спектрам отражения минералов.

#### 4.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

Электронное строение твердых тел рассматривается обычно в одноэлектронном приближении, так же как электронное строение атомов и молекул. В атоме рассматривается отдельно поведение каждого электрона в поле ядра и остальных электронов, в молекуле — поведение одного (каждого) электрона в поле ядер и остальных электронов атомов молекулы, в кристалле — поведение того же одного электрона ( $1s, 2s, 2p \dots$ ) в периодическом поле кристаллической решетки, образуемой всеми ядрами и электронами кристалла. Как схема электронных энергетических уровней атома (см. 1.2 и 1.8) и молекулярных орбиталей (см. 3.2), так и схема зон (энергетических полос) описывают электронное строение твердого тела. В конце этого раздела станет понятно, каким образом такое рассмотрение поведения каждого отдельного электрона описывает свойства реальных кристаллов и каким образом можно от модели атома Бора прийти к модели поведения электронов в твердом теле.

Весь порядок и содержание рассмотрения поведения электрона в кристалле (как и в атоме и молекуле) определяются уравнением Шредингера (см. 1.3), которое записывается по форме одинаково для электрона в атоме, молекуле и кристалле:

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \quad \text{или} \quad \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E\psi,$$

$$\text{или} \quad \nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - V) \psi = 0;$$

где  $\mathcal{H}$  — оператор энергии, представляющий сумму оператора кинетической энергии  $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  и оператора потенциальной энергии  $V$ ; потенциал в кристалле является периодической функцией координат с периодами, равными периодам решетки; дальнейшее рассмотрение определяется выбором конкретного вида потенциала  $V$ ;  $\psi$  — одноэлектронная волновая функция; в атоме это атомная орбиталь (например,  $\psi_{1s}, \psi_{2p}, \psi_{3d} \dots$ ), в молекуле это молекулярная орбиталь  $\psi_{MO}$  (например,  $\psi_{12g} = c_1 \psi_{3d Mn} + c_2 \psi_{2p O}$ ), в кристалле это кристаллическая орбиталь, описывающая распределение электрона между всеми атомами кристалла; дальнейшие расчеты зависят от выбора конкретного вида волновой функции в кристалле.

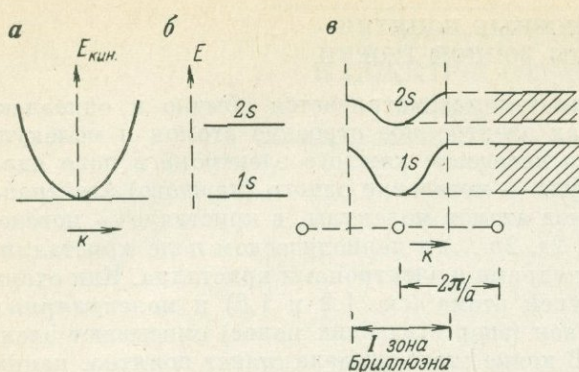
**Волновой вектор  $k$  в случае свободного электрона.** Рассмотрим сначала движение свободного электрона, не связанного взаимодействиями с ядром и другими электронами, т. е. при  $V = 0$ . Тогда уравнение Шредингера, записанное выше, приобретает вид

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} E \psi = 0.$$

Вместо  $E$ , представляющего здесь кинетическую энергию, можно подставить его выражение (см. 1.3):  $E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$ . Тогда

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \cdot \frac{h^2}{2m\lambda^2} \psi = \nabla^2 \psi + \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \psi = \nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0,$$

где  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  — волновой вектор.



Отсюда  $k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E$  или

$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2$ , т. е. энергия свободного электрона является квадратичной функцией (параболической — рис. 59) волнового вектора  $k$ .

Решением уравнения Шредингера для свободного электрона является функция \*  $\psi = e^{ikx}$ , (т. е. синусоидальная волна с длиной волны  $\lambda$  и волновым вектором  $k$ ) или для трехмерного движения

$$\psi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

Рис. 59. Зависимость энергии электрона от волнового вектора  $k$ .

а — свободный электрон; б — электрон в изолированном атоме (уровни энергии 1s-, 2s-электрона); в — электрон атома в кристалле и образование энергетических зон

Волновой вектор  $k$  связан с импульсом электрона  $p$ :

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hk}{2\pi} = \hbar k.$$

Скорость электрона (из  $p = mv$ ):

$$v = p/m = \hbar k/m.$$

Таким образом, уже для свободного электрона волновой вектор  $k$  имеет многостороннее значение: помимо своего «геометрического» смысла как характеристики волнообразного движения он однозначно определяет значения энергии, импульса и скорости электрона.

Но все это — для свободного электрона. Что изменяется при переходе к электрону, движущемуся в периодическом поле атомов решетки?

**Два приближения зонной теории: слабой связи (почти свободных электронов) и сильной связи.** При рассмотрении поведения электронов в твердом теле можно исходить из двух более простых случаев: из движения свободных электронов или из поведения электрона в атоме и молекуле.

Мысль о движении свободных электронов в твердом теле возникла раньше всего в результате наблюдений высокой электропроводности металлов. Еще в начале века, в доквантовый период, возникла теория электропроводности металлов (Друде, Лоренц), основанная на представлении о свободном движении валентных электронов металла в пространстве между остовами атомов. Отсюда возник метод свободных электронов в квантовой теории твердого тела, метод слабой связи (т. е. слабой связи валентных электронов с атомными остовами). В нем уравнение Шредингера применяется к рассмотрению движения почти свободных электронов, возмущенного периодическим потенциалом решетки. Это случай, когда кинетическая энергия больше потенциальной и уравнение

\* Волновую функцию электрона, как любую периодическую функцию, можно представить в виде ряда Фурье  $f(r) = \sum_k A_k e^{2\pi i k r/a} = \sum_k A_k e^{i k r}$ , где  $k = n2\pi/a$ , а  $e^{i k r} = \cos kr + i \sin kr$ . Об изображении волновых процессов комплексными числами см. (помимо математических справочников): Р. В. Поль. Оптика и атомная физика. М., «Наука», 1966, с. 247. М. А. Порай-Кошиц. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Том II, изд. МГУ, 1960, с. 81.

Шредингера приближается к уравнению для свободного электрона. Однако наличие периодического потенциала сразу вводит ограничения в непрерывное движение электрона, оно становится ограниченным определенными зонами, разделенными запрещенными промежутками (см. рис. 59).

Можно представить перемещение электронов и в непроводящих кристаллах, где оно происходит в результате туннельного эффекта, механизм которого связан с тем, что слабо перекрывающиеся волновые функции электронов двух атомов изолятора все же перекрываются своими хвостами, что и обеспечивает обобществление электронов.

Однако в неметаллических кристаллах больше подходит модель сильной связи (т. е. сильной связи валентных электронов с атомными остовами), когда потенциальная энергия (обусловленная взаимодействием электрона с ядром и остальными электронами атома) больше кинетической и можно исходить не из движения свободного электрона, а из атомных орбиталей.

Но по сравнению с атомными и молекулярными орбиталями для электрона в кристалле свойственно перемещение от атома к атому. Это приводит к тому, что электрон обобществляется по всем атомам кристалла, возрастает вклад кинетической энергии, полная энергия электрона зависит от положения его в решетке, учитываются дальнедействующие взаимодействия с атомами в пределах большой координационной сферы (маделунговские), потенциал становится периодическим потенциалом решетки, волновые функции становятся периодическими и только «внутри атома» соответствуют атомным орбиталям, а вне его приближаются к волновым функциям свободного электрона.

Энергия, например,  $2s$ -,  $2p$ -электронов кислорода или  $3s$ -электронов магния в MgO меняется в разных точках решетки. Но эти изменения заключены в определенных пределах, так что вместо уровней  $2s$ ,  $2p$  O и  $3s$  Mg образуются  $2s$ -,  $2p$ - или  $3s$ -подобные полосы (зоны), подобные АО в такой же степени, как подобны им МО, состоящие преимущественно из тех или иных АО.

Волновые функции электрона в кристалле (кристаллические орбитали) выражаются в виде «протяженных» периодических функций Блоха, которые можно рассматривать, исходя из тех же приближений слабой и сильной связи и учитывая двойственный характер этих функций в кристалле: вне атомных остовов они похожи на плоские волны  $e^{ikr}$ , а внутри атомов — на атомные орбитали  $\psi_{2p}$ ,  $\psi_{3s}$  и т. д.

В приближении слабой связи кристаллические орбитали  $\psi_k(r)$  отражают движение коллективизированных почти свободных электронов, но находящихся в периодическом поле атомов, составляющих решетку кристалла:

$$\psi_k(r) = e^{ikr} U_k(r),$$

где  $e^{ikr}$  — уравнение плоской волны с длиной  $\lambda = 2\pi/k$ , описывающей движение свободных электронов;  $U_k(r)$  — периодическая функция с периодом, определяемым периодом решетки, модулирующая движение электронов и отражающая возмущающее действие периодического поля атомов решетки.

В приближении сильной связи кристаллические орбитали (см. 7.1) — это произведение сильно локализованных АО на периодический множитель  $e^{ikR}$ :

$$\psi_k(r) = \sum_R e^{ikR} \Phi_a(r-R),$$

где  $e^{ikR}$  — периодический структурный множитель с волновым вектором  $k$ , связанным с периодом решетки (см. ниже),  $\Phi_a(r-R)$  — локализованные атомные волновые функции (АО) в точке  $R$ , например  $\Phi_{2p_x}$ ,  $\Phi_{2p_y}$ ,  $\Phi_{2p_z}$ ,  $\Phi_{3s}$ ...

**Понятие о  $k$ -пространстве и зонах Бриллюэна.** Как волновые функции свободного электрона ( $e^{ikr}$ ), так и блоховские функции электрона в кристалле [кристаллические орбитали  $\psi_k(r)$ ] характеризуются волновым вектором  $k$ ; энергия электрона зависит от  $k$  как в случае свободного электрона ( $E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2m}k^2$ ), так и в случае электрона в кристалле (где зависимость эта значительно сложнее и является целью расчетов зонной структуры). Для одномерного движения электрона эта зависимость изображается на диаграмме, осями координат которой служат значения энергии  $E$  и значения волнового вектора  $k$  (см. рис. 59).

В случае трехмерного движения электрона (как это имеет место в кристалле) строится диаграмма, осями координат которой являются компоненты  $k$ -вектора вдоль осей  $x, y, z$  кристалла, т. е.  $k_x, k_y, k_z$ . Каждая точка внутри этой диаграммы с определенным радиусом-вектором  $k$  характеризует состояние электрона. Этим состояниям электрона (этим точкам  $k$  на диаграмме  $k_x, k_y, k_z$ ) соответствуют определенные значения энергии (а также импульса и скорости электрона). Эта трехмерная диаграмма, осями которой являются компоненты волнового вектора электрона  $k$ , а точки, линии и поверхности внутри которой изображают изменение энергии  $E(k)$  электрона в зависимости от значения  $k$ , и называется  $k$ -пространством.

Но волновой вектор  $k$  в кристалле и само  $k$ -пространство имеют дополнительный важный смысл. Этот смысл возникает в результате того, что  $k$  связано с решеткой кристалла.

В самом деле, движение электронов в кристалле можно рассматривать как дифракцию валентных электронов решеткой кристалла (подобно дифракции пучка электронов с определенной длиной волны  $\lambda$ , проходящего через кристалл, рассматриваемой в электронографии, или подобно дифракции пучка рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$  — в рентгенографии). Все эти явления дифракции определяются одним и тем же уравнением Вульфа — Брэгга (см. Курсы кристаллографии):

$$n\lambda = 2d \sin \varphi \quad \text{или} \quad n\lambda = 2d \cos x,$$

где  $\lambda$  — длина волны (электронов или рентгеновских фотонов);  $n$  — целое число;  $d$  — межплоскостное расстояние в решетке;  $\varphi$  — угол скольжения (угол между плоской сеткой решетки и направлением луча);  $x = 90 - \varphi$ , т. е. угол между нормалью к плоскости и направлением луча.

При нормальном падении луча

$$n\lambda = 2d, \quad \text{или} \quad \frac{n}{d} = \frac{2}{\lambda}, \quad \text{или} \quad n \frac{\pi}{d} = \frac{2\pi}{\lambda} = k.$$

Это соотношение означает, во-первых, что волновой вектор  $k$  определяется не только как величина, обратная длине волны ( $2\pi/\lambda$ ), но и как величина, обратная межплоскостным расстояниям решетки ( $\pi/d$ ), т. е.  $k$ -пространство является пространством обратной решетки (напомним — см. работы по структурной кристаллографии, — что обратная решетка получается в результате построения направлений, перпендикулярных плоским сеткам решетки, и точек на этих направлениях с периодами, равными обратным длинам  $1/d$ ; эта система точек и представляет обратную решетку; ей однозначно соответствует дифракционная картина, возникающая при прохождении рентгеновских лучей или электронов через кристалл).

Но это же соотношение означает, что при дифракции электронов или рентгеновских лучей через кристалл при выполнении условия  $n\lambda = 2d$  (или

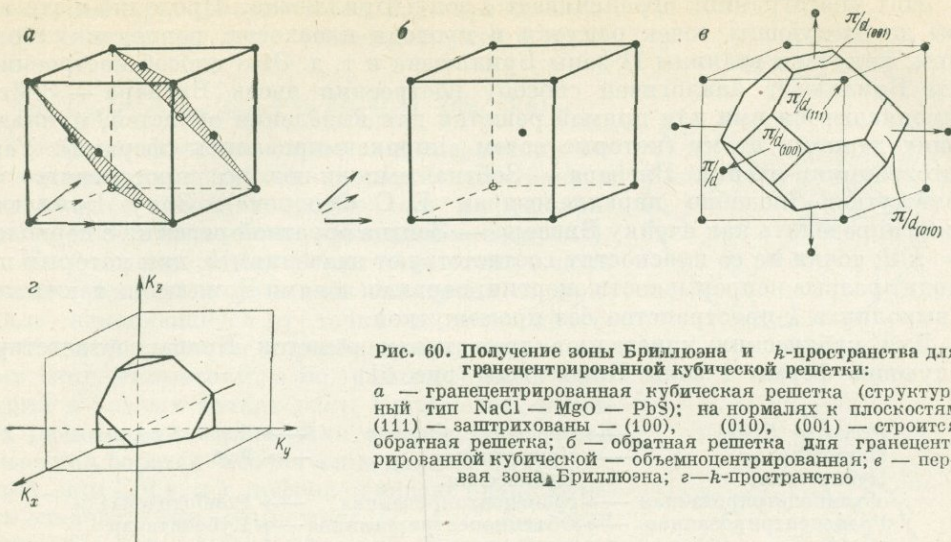


Рис. 60. Получение зоны Бриллюэна и  $k$ -пространства для гранецентрированной кубической решетки:

а — гранецентрированная кубическая решетка (структурный тип NaCl — MgO — PbS); на нормалях к плоскостям (111) — заштрихованы — (100), (010), (001) — строится обратная решетка; б — обратная решетка для гранецентрированной кубической — объемноцентрированная; в — первая зона Бриллюэна; г —  $k$ -пространство

$k = n\pi/d$ ) происходит их отражение плоскими сетками решетки, что и дает пятна на рентгенограммах. В случае дифракции движущихся валентных электронов кристалла это условие означает, что такие электроны не могут существовать в виде движущихся волн, т. е. условию  $k = n\pi/d$  (с некоторыми значениями  $1/d$ ) отвечают запрещенные значения кинетической энергии. Поэтому при непрерывном изменении энергии электронов в зависимости от  $k$ , значениям  $k = \pi/d$ , т. е. кратным периоду обратной решетки (т. е. с длиной волны  $\lambda$ , кратной периоду решетки  $a$ ), соответствуют разрывы непрерывности энергии, при которых энергия изменяется скачком (за счет изменения потенциальной энергии) и далее опять наблюдается непрерывное изменение до следующих разрывов при  $2\pi/d$ ,  $3\pi/d$  и т. д.

Таким образом,  $k$ -пространство (диаграмма с осями  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$ ) расчленено на концентрические области, ограниченные многогранниками, внутри которых энергия электронов изменяется непрерывно, а на самих гранях, т. е. на плоскостях соприкосновения этих многогранников, вставленных один в другой, находятся точки со значениями  $k = \pi/d$ , при которых происходит разрыв непрерывности энергии и которым отвечают запрещенные значения энергии. Области внутри таких многогранников называются зонами Бриллюэна.

Форма этих многогранников, служащих границами зон Бриллюэна, однозначно определяется симметрией решетки, точнее — типом решетки Бравэ, — следующим образом (рис. 60):

1) тип решетки Бравэ (один из 14 типов кристаллографических решеток Бравэ) для кристаллов с известной структурой находится из кристаллохимических справочников;

2) из решетки Бравэ получаем обратную решетку, проводя нормали к важнейшим плоским сеткам и откладывая на них точки на расстояниях  $\pi/d$ ;

3) для полученного типа обратной решетки строим ячейку (многогранник); для этого проводим из точки решетки кратчайшие векторы до ближайших эквивалентных точек и строим перпендикулярные к этим векторам плоскости, проходящие через их середину.

Этот многогранник ограничивает I зону Бриллюэна. Продолжая эти векторы до следующих точек решетки и проводя плоскости, перпендикулярные к ним, получаем границы II зоны Бриллюэна и т. д. Этот способ построения I зоны Бриллюэна аналогичен способу построения ячеек Вигнера — Зейтца, применявшегося ими для прямой решетки для выделения областей, принадлежащих данному атому (которые затем аппроксимировались сферами). Такие многогранники-ячейки Вигнера — Зейтца выполняют все пространство без промежутков (подобно параллелоэдрам Е. С. Федорова). Зону Бриллюэна можно определить как ячейку Вигнера — Зейтца обратной решетки с периодами  $k = \pi/d$ ; точки на ее плоскостях соответствуют значениям  $k$ , при которых происходит разрыв непрерывности энергии; первыми зонами Бриллюэна также можно выполнить  $k$ -пространство без промежутков.

Для кубических кристаллов трех типам решеток Бравэ соответствуют следующие формы I зоны Бриллюэна (рис. 61)

Решетка Бравэ	→ Обратная решетка	→ Зона Бриллюэна
Примитивная	→ Примитивная	→ Куб
Кубическая,	Кубическая,	
объемноцентрированная	→ гранецентрированная	→ Ромбодекаэдр
Гранецентрированная	→ Объемноцентрированная	→ Кубооктаэдр

Первая зона Бриллюэна называется приведенной зоной, а векторы  $k$ , значения которых лежат в ее пределах, — приведенными векторами. Физически неэквивалентные состояния электронов в кристаллах определяются (вследствие периодичности решетки и ее трансляционной симметрии) этой приведенной зоной Бриллюэна, поэтому для анализа зонного строения обычно и ограничиваются ее рассмотрением.

Поскольку волновой вектор  $k$  связан с импульсом электрона ( $p = \hbar k$  для свободного электрона), то вместо  $k$ -пространства рассматривают иногда  $p$ -пространство (пространство квазиимпульсов; «квази» — так как в отличие от свободных электронов импульс электрона в кристалле не остается постоянным вследствие движения его в попеременно ускоряющем и тормозящем поле решетки).

**Классификация орбиталей в кристаллах по типу симметрии.** Расчет зонной структуры должен показать в численном виде непрерывное изменение волновой функции и энергии электрона внутри приведенной зоны Бриллюэна. Эта задача сводится к расчетам, проводимым для отдельных характерных точек в пределах этой зоны.

Для каждого типа зон Бриллюэна для таких характерных точек приняты специальные обозначения, обычно по Баукарту, Смолуховскому, Вигнеру [171]. Для зон Бриллюэна в виде куба, ромбодекаэдра и кубооктаэдра эти обозначения показаны на рис. 61. Для других типов решеток Бравэ типы зон Бриллюэна с обозначением точек и подробным разбором см. лучше всего [82], а также [201, 202 и др.].

Эти точки характеризуются прежде всего своей симметрией: точка  $\Gamma$  в центре этих зон имеет полную кубическую симметрию  $O_h (m\bar{3}m)$ , тогда как точка  $\Delta - C_{4v}$ ,  $\Lambda - C_{3v}$ , а  $\Sigma - C_{2v}$  и т. д.

Классификация волновых функций по типу симметрии имеет важнейшее значение при описании поведения электрона атома в поле лигандов ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -электроны преобразуются по типам симметрии  $a_1, t_{1u}, t_{2g}$  и т. д. — см. 2.2) и при рассмотрении молекулярных орбиталей. (МО, обладающие, например,

симметрией  $t_{2g}$ , образуются из АО, преобразующихся по тому же типу симметрии, что и молекула

$$\Psi_{MO}(t_{2g}) = c_1 \Psi_{3d}(t_{2g}) + c_2 2p_{\pi}(t_{2g}), \quad (\text{см. 3.4}).$$

Такое же значение имеет классификация по типу симметрии волновых функций электрона в кристалле (в какой бы форме они ни выбирались — в виде блоховских орбиталей или других).

Но в отличие от молекулы и от атома в поле лигандов волновые функции электрона в кристалле, изменяющиеся от точки к точке пространственной решетки, преобразуются не по одному типу симметрии, а по разным типам симметрии в разных точках зоны Бриллюэна, имеющих разную симметрию. Для обозначения типов симметрии берется обозначение данной точки ( $\Gamma$ , или  $\Delta$ , или  $\Sigma$  и т. д.), цифровой индекс около которого означает тип симметрии ( $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{15}, \Gamma_{25}$  для точки  $\Gamma$ , или  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$  для точки  $\Delta$ , или  $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \Sigma_4$  для точки  $\Sigma$  и т. д. в данном типе зоны Бриллюэна).

Заметим, что это просто другие обозначения того же способа преобразования под действием симметрии, что и в теории кристаллического поля, но эти обозначения привязаны к  $k$ -пространству и зонам Бриллюэна.

Сравним, например, обозначения типов симметрии, по которым преобразуются волновые функции типа  $s, p, d$ , в теории кристаллического поля (по Малликену, см. 2.2) для симметрии октаэдра  $O_h$  и в зонной теории (по Баукарту, Смолуховскому, Вигнеру) в точке  $\Gamma$  зон Бриллюэна в виде куба, кубооктаэдра и ромбододекаэдра с той же симметрией  $O_h$

$$s \rightarrow A_{1g} \rightarrow \Gamma_1 \quad (1),$$

$$p \rightarrow A_{2g} \rightarrow \Gamma_2 \quad (1),$$

$$p \rightarrow T_{1u} \rightarrow \Gamma_{15} \quad (3),$$

$$d \rightarrow E_g + T_{2g} \rightarrow \Gamma_{12} + \Gamma_{25} \quad (2+3).$$

В скобках указана кратность вырождения.

Так как в теории кристаллического поля, для каждой точки (для каждой группы точки  $k$ , или группы волнового вектора) можно составить таблицы характеров, определяющие отнесение к типам симметрии, которые можно обозначить либо применительно к теории кристаллического поля, либо применительно к точкам зонной теории. Например, для точек  $\Delta$  и  $\Sigma$ , имеющих симметрию  $C_{2v}$  (но отличающихся друг от друга значениями волнового вектора  $k$ ), полностью подходит таблица характеров для этой группы (см. табл. 17),

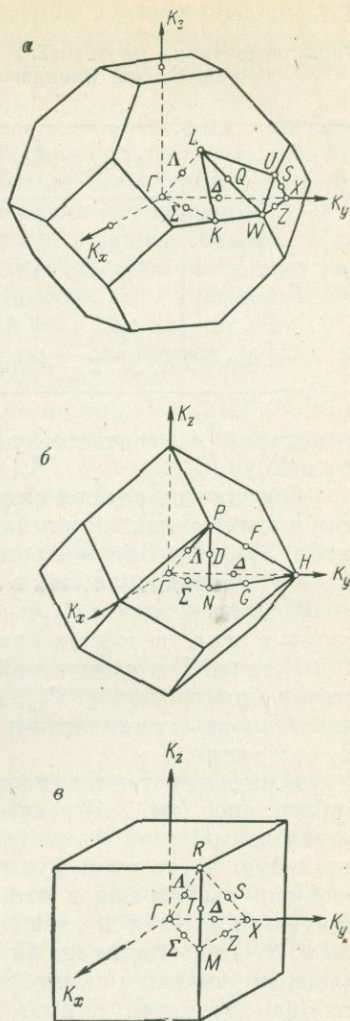


Рис. 61. Зоны Бриллюэна для гранцентрированной кубической решетки (а), объемноцентрированной кубической решетки (б) и примитивной кубической решетки (в). Показаны особые точки (их объяснение см. в тексте)

Типы симметрии, по которым преобразуются волновые функции вида  $s$ ,  $p$ ,  $d$  в разных точках зоны Бриллюэна для гранецентрированной кубической решетки (кубооктаэдра, см. рис. 61)

	$\Gamma (O_h)$	$\Delta (C_{4v})$	$\Lambda (C_{3v})$	$\Sigma (C_{2v})$	$X (D_{4h})$	$L (D_{3d})$	$K (C_{2v})$
$s$	$\Gamma_1$	$\Delta_1$	$\Lambda_1$	$\Sigma_1$	$X_1$	$L_1$	$K_1$
$p$	$\Gamma_{15}$	$\Delta_1 + \Delta_5$	$\Lambda_1 + \Lambda_3$	$\Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3$	$X'_4 + X'_5$	$L_1 + L_3$	$K_1 + K_3 + K_4$
$d$	$\Gamma_{12} + \Gamma_{25}$						

Точки  $\Gamma$ ,  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  — общие для кубооктаэдра, ромбододекаэдра и куба.

в которой  $A_1$  соответствуют  $\Delta_1$  и  $\Sigma_1$ ,  $A_2$  —  $\Delta_2$  и  $\Sigma_2$ ,  $B_1$  —  $\Delta_3$  и  $\Sigma_3$ ,  $B_2$  —  $\Delta_4$  и  $\Sigma_4$ .

Обозначения типов симметрии, по которым преобразуются волновые функции в этих точках, принимаются за обозначение самих волновых функций в них (табл. 37). Как  $3d$ -электроны в кристаллическом поле описываются уже в виде  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -электронов, так в кристалле в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна эти  $d$ -электроны обозначаются как  $\Gamma_{12}$  и  $\Gamma_{25}$ , в точке  $\Sigma$  — как  $\Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3$  и т. д., а  $p$ -электроны в этих же точках как  $\Gamma_{15}$  (в точке  $\Gamma$ ) и  $\Sigma_1 + \Sigma_3 + \Sigma_4$  (в точке  $\Sigma$ ) и т. д.

В точке  $\Gamma$  с кубической симметрией  $O_h$   $p$ -уровни вырождены и им соответствует одно состояние  $\Gamma_{15}$ , а в точке  $\Sigma$  с ромбической симметрией  $C_{2v}$  вырождение полностью снимается и  $p$ -уровни расщеплены на  $p_z$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ , т. е.  $\Sigma_1^-$ ,  $\Sigma_3^-$ ,  $\Sigma_4^-$  состояния.

В ряде кристаллов (например, в галените  $PbS$ ) наблюдается большое спин-орбитальное (см. 2.4) расщепление электронных уровней. В таких случаях при определении типа симметрии для волновой функции необходимо учитывать спиновую часть этой функции. Дело в том, что спиновая функция обладает особыми свойствами в отношении симметрических преобразований. Так, при вращении на угол  $2\pi$ , что соответствует операции идентичности  $I$ , она изменяет знак, и лишь двукратный поворот на  $2\pi$  оставляет ее неизменной. Поэтому каждому элементу симметрии при рассмотрении без учета спина отвечают два набора элементов симметрии при учете спиновой части функции; поэтому представления, включающие спиновую функцию, называются двойными, а группы симметрии, которым они соответствуют, — двойными группами. Волновые функции типа  $d$  в кубических кристаллах расщепляются в результате спин-орбитального взаимодействия, а типа  $s$  и  $p$  не расщепляются, но преобразуются в соответствии с представлениями двойных групп. Например, с учетом спин-орбитального взаимодействия типы симметрии в точках  $\Gamma$  и  $L$  (тех же кубических зон Бриллюэна) приобретают следующее обозначение:

$$\begin{array}{lll}
 \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6^+ & (\Gamma_1^6) & L_1 \rightarrow L_6^+ \quad (L_1^6) \\
 \Gamma_2 \rightarrow \Gamma_7^+ & (\Gamma_2^7) & L_2 \rightarrow L_6^+ \quad (L_2^6) \\
 \Gamma_{12} \rightarrow \Gamma_8^+ & (\Gamma_{12}^8) & L_3 \rightarrow L_6^+ + L_{45}^+ \quad (L_3^6 + L_3^{45}) \\
 \Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_8^+ + \Gamma_6^+ & (\Gamma_{15}^8 + \Gamma_{15}^6) & \\
 \Gamma_{25} \rightarrow \Gamma_8^+ + \Gamma_7^+ & (\Gamma_{25}^8 + \Gamma_{25}^7) & 
 \end{array}$$

Здесь «+» означает четную функцию, минус или штрих — нечетную (см. 2.2). В скобках приведен другой способ обозначения, сочетающий обозначения состояний, образующихся при спин-орбитальном взаимодействии, с исходными состояниями.

**Схемы зонного (полосового) строения.** Как схемы молекулярных орбиталей для молекул и комплексов, схемы энергетических уровней электронов в свободном атоме или в атоме в поле лигандов, так и схемы энергетических зон представляют в случае кристаллов выражение их электронного строения.

Но в отличие от энергетических уровней, соответствующих атомным и молекулярным орбиталям и характеризующих одно определенное состояние (они изображаются горизонтальными линиями, но в сущности это одномерные изображения уровней-состояний  $1s, 2s, 2p, 3s \dots$  или  $1a_1, 1t_2, 2a_1, 2t_2, 1e \dots$ ), кристаллические орбитали и их энергия изменяются в различных точках решетки и, соответственно, в различных точках  $k$ -пространства.

Это сводится к выражению зависимости вида волновых функций (по типу симметрии) и их энергии от значения вектора  $k$  в разных точках приведенной зоны Бриллюэна. В характерных точках  $\Gamma, \Sigma, \Delta, \Lambda, K, X$  и т. д. (в кубических решетках), образующихся, например, в основном из  $2p$ -орбиталей  $O$  с примесью  $3s$ -орбиталей  $Mg$  в  $MgO$ , описываются уже не как  $2p$ , а как  $\Gamma_{15}$  в точке  $\Gamma$ , как  $\Sigma_1 \Sigma_3 \Sigma_4$  в точке  $\Sigma$  (а не  $2p_x 2p_y 2p_z$ ) и т. д. Соответствующая им в этих точках энергия различна и изменяется между точками квазинепрерывно («квази», так как в каждой точке между  $\Gamma$  и  $\Sigma$ , между  $\Sigma$  и  $K$  и т. д. имеется дискретный набор уровней).

Это квазинепрерывное изменение энергии уровней в точках  $k$ -пространства (точнее, в точках приведенной зоны Бриллюэна) и изменение типа волновой функции в точках  $k$ -пространства и составляет содержание схемы зонного строения (рис. 62).

В совокупности все состояния (во всех типах зоны Бриллюэна), происходящие, например, из  $2p$ -орбитали, образуют полосу, или зону\*, о которой можно говорить как о  $2p$ -подобной зоне; другие полосы, или зоны, образуются из  $3s$ -,  $3p$ -орбиталей и т. д. ( $3s$ -,  $3p$ -подобные зоны).

Схемы зонного строения изображаются не в самом  $k$ -пространстве, так как для этого надо было бы использовать четырехмерное пространство ( $k_x, k_y, k_z, E_k$ ); в нем показываются лишь изоэнергетические поверхности (например, поверхности Ферми, рассматриваемые ниже). Эти схемы представляют просто диаграммы  $E_k - k$  в различных направлениях  $k$ -пространства (зоны Бриллюэна): одна диаграмма показывает изменение энергий различных волновых функций в зависимости от значения  $k$  в направлении от центральной точки  $\Gamma$  [000] до точки  $K$  [110] через точку  $\Sigma$  (в кубической решетке), другая — от точки  $K$  до точки  $X$  [010], третья от точки  $\Gamma$  [000] до  $L$  [111] через  $\Delta$  и т. д. Обычно эти частные диаграммы объединяются по смежным сторонам в одну общую.

В качестве примера рассмотрим схему зонного строения кристалла периклаза  $MgO$  (см. рис. 62). Валентными электронами здесь являются  $3s$ -электроны  $Mg$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ ) и  $3s$ - и  $2p$ -электроны  $O$  ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ). Структура типа  $NaCl - MgO - PbS$ , решетка Бравэ — гранецентрированная кубическая, первая зона

\* Заметим двойственное употребление слова «зона»:

1) зона Бриллюэна — многогранник в  $k$ -пространстве, ограничивающий область, внутри которой энергия изменяется непрерывно;

2) энергетическая зона — полоса энергий, соответствующая совокупности состояний во всех точках зоны Бриллюэна (аналогично энергетическим уровням, соответствующим  $AO$  или  $MO$ ).

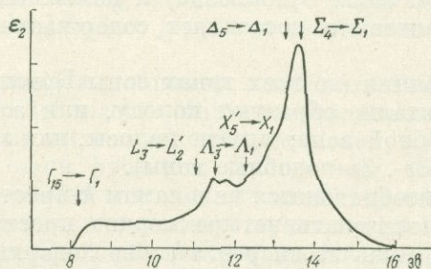
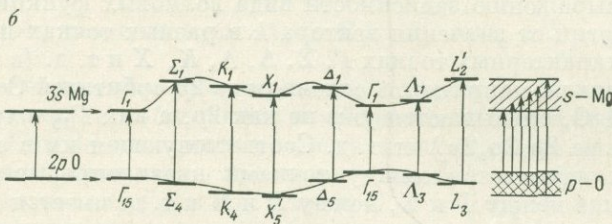
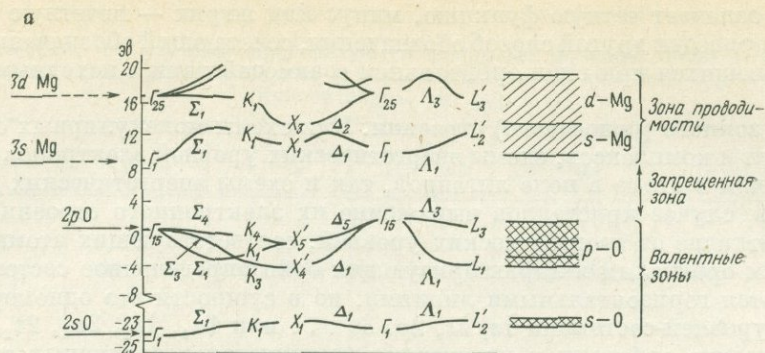


Рис. 62. Схема зонного строения и спектр отражения (спектр  $\epsilon_2$ ) периклаза  $\text{MgO}$ . а — зонное строение  $\text{MgO}$ ; б — оптические переходы между верхними уровнями валентной зоны и нижними уровнями зоны проводимости в особых точках зоны Бриллюэна; в — приписанный спектр  $\epsilon_2$  [207]

Бриллюэна — кубоктаэдр, характерные точки которого показаны на рис. 61. Кристаллические орбитали, образующиеся в основном из  $2s$ -орбиталей кислорода, преобразуются в состояния  $\Gamma_1 \Sigma_1 K_1 X_1 \Delta_1 \Lambda_1 L'_1$ , составляющие  $2s$ -полосу, энергия которых изменяется в узких пределах.

Из  $2p$ -орбиталей кислорода (с участием  $3s$ -орбиталей магния) образуется  $2p$ -подобная зона, представленная в центральной точке  $\Gamma$  (симметрия которой совпадает с полной точечной группой кристалла) нерасщепленным состоянием  $\Gamma_{15}$ , в точках  $\Delta$  ( $C_{4v}$ ),  $X$  ( $D_{4h}$ ),  $\Lambda$  ( $C_{3v}$ ),  $L$  ( $D_{3d}$ ) с аксиальной симметрией — двумя состояниями (расщепление на  $p_z$  и  $p_x, p_y$ -подобные состояния), в точках  $\Sigma, K$  ( $C_{2v}$ ) и др. с ромбической и более низкой симметрией — тремя состояниями ( $p_x, p_y, p_z$ -подобными).

Пустая  $3s$ -подобная зона (из  $3s$ -орбиталей  $\text{Mg}$ ) представлена теми же типами состояний, что и  $2s$ -подобная (из  $2s$ -орбиталей  $\text{O}$ ) зона. Энергетически следу-

ющими незаполненными состояниями является  $3d$ -подобная зона ( $\Gamma_{25}$  и далее).

$2s$ - и  $2p$ -подобные зоны являются заполненными и называются валентными зонами,  $3s$ - и  $3d$ -подобные зоны — свободные и называются зонами проводимости; полоса между верхней валентной зоной и нижней зоной проводимости называется запрещенной зоной.

Состояния, составляющие зоны, можно параллелизовать с молекулярными орбиталями (см. 3.2). Валентные зоны аналогичны связывающим МО, зоны проводимости — антисвязывающим.

К подобной же схеме зонного строения твердых тел можно прийти, исходя из приближения слабой связи: свободное передвижение электронов ограничено условиями, подобными условиям дифракции электронов (см. выше), что приводит к представлениям о зонах Бриллюэна, разделяющих  $k$ -пространство, и об энергетических зонах (см. рис. 60).

**Заполнение зон; распределение электронов по состояниям; поверхность Ферми.** Вспомним, что после построения схемы МО производится последовательное заполнение их электронами, начиная с низших МО, по 2 электрона на  $a$ -орбитали, по 4 — на  $e$ -орбитали и по 6 — на  $t$ -орбитали. В отличие от этого в зонной схеме,  $p$ -орбитали, например, в октаэдрической координации преобразуются не в одно состояние  $t_{2g}$ , а в состояние  $\Gamma_{15}$  ( $t_{2g}$ ) в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, в состоянии  $L_1 + L_3$  в точке  $L$ , в состоянии  $\Delta_1 + \Delta_5$  в точке  $\Delta$  и т. д. со всеми промежуточными квазинепрерывными наборами состояний, образующими в совокупности зону  $p$ -подобных состояний. Но распределение плотности электронов по этим состояниям в пределах зоны неравномерно; это распределение получается, в частности, в рентгеновских спектрах (см. 5.1), в которых форма полосы эмиссии, или поглощения, отражает распределение электронной плотности в заполненных или свободных зонах.

Между валентной зоной и зоной проводимости располагается запрещенная зона (энергетическая щель). По ширине запрещенной зоны все твердые тела делятся на три типа:

1) при ширине запрещенной зоны более  $\sim 3$  эв — это неметаллы, прозрачные в видимой области, и диэлектрики (изоляторы) с преобладающей ионной связью;

2) до  $\sim 3$ —5 эв — полупроводники, край поглощения которых располагается в инфракрасной (видимой) ближней ультрафиолетовой области, определяя их либо непрозрачность, либо окраску, либо прозрачность; с преобладающей ковалентной связью;

3) с перекрыванием валентной зоны и зоны проводимости — металлы, — непрозрачные, проводники; с металлической связью.

Выше заполненной зоны располагается уровень энергии Ферми — энергии, ниже которой все уровни заняты, а выше — свободны. В металлах этот уровень расположен в зоне проводимости, в неметаллах — в запрещенной зоне.

В запрещенную зону попадают уровни примесных ионов, тогда уровень Ферми разделяет их на уровни доноров и акцепторов. Сюда же в соединениях переходных металлов попадают узкие полосы  $d$ -электронов; если уровень Ферми располагается выше этой полосы  $d$ -электронов, последние являются локализованными, если ниже — коллективными (см. 8.3).

**О методах расчета зонного строения.** Для описания ряда явлений (термолюминесценции и люминесценции, электрических свойств и др.) из зонной схемы достаточно бывает сведений о расстоянии, разделяющем валентную зону и зону проводимости, но для интерпретации оптических спектров отражения необходимы ее детальные и точные численные характеристики. Зонная схема представляет также наиболее фундаментальное описание электронного

строения твердого тела, сопоставимое по значению лишь с рентгеновской расшифровкой его атомной структуры.

Развитие вычислительной техники и изобретение, с учетом возможностей вычислительных машин, новых методов расчета позволили получить зонные схемы для значительного числа полупроводников (в том числе для многих важнейших сульфидных и близких к ним минералов), металлов, диэлектриков.

Общими особенностями этих методов является следующее:

1) это в основном не расчеты «из первых принципов», дающие обычно удовлетворительную качественную картину, а полуэмпирические расчеты, использующие экспериментальные значения параметров, компенсирующие погрешности принятых приближений и входящие в схему расчета так, что все остальные вычисляемые параметры принимают удовлетворительные значения;

2) все расчеты ведутся в одноэлектронном приближении (и основываются на уравнении Шредингера);

3) кроме эмпирического метода сильной связи (см. 7.1), все более точные современные методы основываются на волновых функциях, использующих АО, дополняемые плоскими волнами.

Таковы методы присоединенных плоских волн (ППВ) и ортогонализированных плоских волн (ОПВ) [173, 177, 187, 211, 224 и др.]. Эти же волновые функции используются в методе псевдопотенциала (ПП), особенность которого заключается в способе выбора потенциального члена в уравнении Шредингера, и в методе эмпирического псевдопотенциала (ЭПП), подбирающем параметры псевдопотенциала из эмпирических данных — по ширине запрещенной зоны и некоторым приписанным междузонным переходам. Этим методам посвящены недавно вышедшие монографии [200, 216].

В этих методах, использующих плоские волны, затруднена корреляция со свойствами атомов — их потенциалами ионизации, термами, кулоновскими и резонансными интегралами — и с молекулярными орбиталями. Поэтому для характеристики химической связи более подходящими оказываются полуэмпирические методы сильной связи: метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО в твердом теле, подобный ЛКАО МО) (см. 3.2), метод эквивалентных орбиталей (или метод линейной комбинации связевых орбиталей), исходящий (для тетраэдрических структур типа алмаза — сфалерита) из четырех эквивалентных локализованных орбиталей [144, 187].

Для непосредственных характеристик химической связи сложных структур и для проведения аналогий между исходными соединениями наиболее удобны методы сильной связи. Для интерпретации спектров отражения необходимы наиболее точные данные, получаемые методами ППВ, ОПВ, ПП, ЭПП. В последних работах [216] эти методы используются и для характеристики химической связи.

## 4.2. РАЗБОР ЗОННЫХ СХЕМ И СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Оптические свойства твердых тел относятся как к области кристаллооптики, построенной на феноменологических френелевских — максвелловских началах, так и к области спектроскопии, являющейся наиболее прямым выражением квантово-механических причинных зависимостей свойств атомов, структуры и состояния химической связи.

Оптика большинства порообразующих минералов — это кристаллооптика, описываемая с помощью индикатрисы показателей преломления; они прозрачны в видимой области, если нет ионов переходных металлов с  $d$ -электронами, так как собственное поглощение их сравнительно далеко сдвинуто в ультрафиолетовую область.

Оптика большинства рудных минералов определяется в основном спектром собственного поглощения (отражения), попадающего в видимую или ближнюю инфракрасную или ближнюю ультрафиолетовую область.

Рассмотрение отражательной способности — важнейшей оптической константы (как преломление — важнейшая оптическая константа порообразующих минералов) — ограничивалось в минераграфии классическими теори-

ями: соотношением ее с преломлением и поглощением и с диэлектрической проницаемостью. Сравнение обычных в рудной микроскопии пределов измерения дисперсии отражательной способности с положением этой узкой области в полном спектре отражения показывает невозможность интерпретации отдельных измерений и их в значительной мере случайный характер: это не пики в спектре отражения, которые можно проследить от кристалла к кристаллу (по положению и интенсивности, установив одноименный их характер), а измерения в общем случае на склоне таких пиков.

Понимание смысла отражательной способности и тем самым понимание оптических свойств рудных минералов возможно только на основе интерпретации спектров отражения с помощью схем зонного строения.

В общем виде значение зонной теории для минераграфии отмечалось уже давно, но только в последние годы были рассчитаны достаточно точные зонные схемы для многих структурных типов, к которым относится ряд важнейших сульфидных и других минералов, и на их основе интерпретированы спектры отражения, т. е. конкретные пики в них приписаны определенным переходам. Именно эти расчеты и интерпретации составляют современную теорию оптических свойств рудных минералов.

Это приводит к новому значению оптики рудных минералов: отражательная способность приобретает структурно-химический смысл, пики в спектрах отражения связываются с переходами между валентными зонами и зонами проводимости, а весь спектр отражения представляется как наиболее прямое выражение зонной схемы; можно выделять одноименные (химически равнозначные) пики в спектре, по которым коррелируются ряды сходных соединений. Т. е. оптические свойства рудных минералов перестают быть немymi, каждый пик приписывается переходу и «читается» на языке структурных особенностей (тип решетки, межатомные расстояния, искажения) и конкретных описаний состояния химической связи (с атомными и кристаллическими орбиталями, их расщеплением, изменениями в соотношении волновых функций металла и серы, ковалентностью и т. д.).

Сами зонные схемы конкретных минералов приобретают для них первостепенное значение: это такие же фундаментальные характеристики их электронного строения, как кристаллохимические модели — характеристики атомной структуры. С другой стороны, зонная схема для кристалла — то же, что схема МО — для комплексов и группировок ионов, или схема АО с электронными конфигурациями и потенциалами ионизации — для атомов и ионов.

Ряд современных монографий и обзоров посвящен методам измерения спектров отражения [193, 196, 206, 213, 215, 218, 226] и интерпретации оптических свойств твердых тел в рамках зонной теории [188, 189, 195, 196, 198, 213].

Здесь будут рассмотрены только зонные схемы и спектры отражения некоторых минералов — как рудных, так и нерудных.

**Спектры собственного поглощения и отражения; измеряемые и вычисляемые параметры.** Особенностью спектров собственного поглощения, обусловленных переходами с заполненных уровней валентной зоны на свободные уровни зоны проводимости, являются высокие значения коэффициентов поглощения. Так, уже вблизи края поглощения (начала поглощения, соответствующего минимальному зазору между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости) коэффициент поглощения резко возрастает до  $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$  (сравните с коэффициентами поглощения спектров кристаллического поля порядка  $0,01\text{—}10 \text{ см}^{-1}$  — см. 6.2) и далее увеличивается до  $\sim 10^5\text{—}10^6 \text{ см}^{-1}$ . При этом измерение коэффициента поглощения и показателя преломления становится

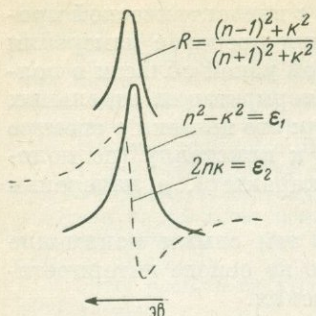


Рис. 63. Соотношение между отражательной способностью  $R$  и комплексной диэлектрической проницаемостью: действительной ( $\epsilon_1$ ) и мнимой ( $\epsilon_2$ )

возможным только в очень тонких пленках образцов (порядка  $10^3 \text{ \AA}$ ). Поэтому вместо поглощения и преломления обычно измеряется спектр отражения (при нормальном падении), из которого вычисляют коэффициент поглощения и показатель преломления; для этого выражаем эти величины через диэлектрическую проницаемость. Между отражательной способностью  $R$ , коэффициентом экстинкции  $k$  (связанным с линейным коэффициентом поглощения  $\alpha$ ,  $\text{см}^{-1}$  соотношением  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны, в см), показателем преломления  $n$  существует следующая зависимость:  $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$  — для поглощающих кристаллов и  $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$  — для прозрачных кри-

сталлов (можно выразить  $R$  через комплексный показатель преломления  $\bar{n} = n - ik$ , т. е.  $R = \frac{(\bar{n}-1)^2}{(\bar{n}+1)^2}$ ).

В свою очередь,  $n$  и  $k$  выражаются через действительную ( $\epsilon_1$ ) и мнимую ( $\epsilon_2$ ) части комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 = \bar{n}^2$ :

$$n^2 - k^2 = \epsilon_1 \quad \text{и} \quad 2nk = \epsilon_2.$$

Наконец,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  определяются одна из другой (при условии измерений в широкой спектральной области) через соотношения Крамерса — Кронига:

$$\epsilon_1(\omega_0) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega.$$

Максимумы  $R$ ,  $k$  и  $\epsilon_2$  близки друг к другу и лишь немного превышают частоту переходов (для  $R$  до  $\sim 0,1$  эв), поэтому любой из спектров — отражения, поглощения и  $\epsilon_1$  — можно сопоставлять с межзонными переходами. В особенности важно, что это возможно для непосредственно измеряемого спектра отражения, хотя наиболее строгим является использование спектра  $\epsilon_2$  — мнимой части диэлектрической проницаемости.

Наоборот,  $\epsilon_2$  и  $n$  имеют другую зависимость: максимуму отражения, поглощения и  $\epsilon_1$  соответствует перегиб в значениях  $\epsilon_2$  и  $n$  (рис. 63). Это объясняет совершенно иное по сравнению с прозрачными минералами поведение показателя преломления рудных минералов (изменение значений  $n$  от очень больших до очень малых).

Значения  $n$  и  $k$  определяются из измерений отражательной способности в воздухе  $R_v$  и в иммерсии  $R_i$ . В спектрах отражения чаще наблюдаются не пики, а гребни шириной порядка 0,1 эв. Анализ спектров начинается с выделения типов критических точек, связанных с типами аналитических особенностей функций межзонной плотности состояний [198]. Затем рассматриваются силы осцилляторов отдельных переходов, обуславливающие большую или меньшую их интенсивность. Сила осциллятора (см. 2.5) определяется перекрыванием волновых функций валентной зоны и зоны проводимости и моментом перехода, например [198]:

$$f_{ij}(k) = \frac{\langle \Psi_{3s} \text{ Na} | P | \Psi_{3p} \text{ Cl} \rangle}{m(E_j - E_i)}.$$

Поскольку при больших коэффициентах поглощения при отражении свет взаимодействует с очень тонким слоем поверхности образца (скин-эффект), для получения точных абсолютных значений  $R$  поверхность обрабатывают электролитически или химически, или наблюдают свежие спайные сколы образца.

**Структурный тип NaCl—MgO—PbS.** Первым основанием для типизации схем зонного строения может служить тип решетки Бравэ, определяющий вид зоны Бриллюэна. Для бинарных соединений, кристаллизующихся в структурном типе NaCl—MgO—PbS, свойственна гранецентрированная кубическая решетка и одна и та же пространственная группа симметрии. Поэтому они характеризуются одним и тем же видом зоны Бриллюэна — кубооктаэдром, с одними и теми же особыми точками в этой зоне (см. рис. 61). Дальнейшую типизацию зонных схем в пределах структурного типа можно производить по электронным конфигурациям атомов в составе кристалла; они сходны для NaCl ( $\text{Na}3s, \text{Cl}3s^23p^5$ ) и MgO ( $\text{Mg}3s^2 \text{O}2s^22p^4$ ), т. е. те же  $s$ - и  $p$ -орбитали аниона и  $s$ -орбитали катиона в одинаковом порядке, но различны для PbS ( $\text{Pb}5d^{10}6s^26p^2, \text{S}3s^23p^4$ ).

Наконец, в пределах однотипных соединений, например PbS—PbSe—PbTe, дальнейшая систематика основывается на межатомных расстояниях.

Периклаз MgO [207]. Общие особенности зонной схемы (см. рис. 62) определяют спектр собственного поглощения (спектр отражения) MgO. Большая ширина запрещенной зоны (которая определяется минимальным расстоянием между валентной зоной и зоной проводимости, приходящимся здесь на точку  $\Gamma$  и состояния  $\Gamma_{15}$  в потолке валентной зоны и  $\Gamma_1$  на дне зоны проводимости) обуславливает прозрачность MgO в видимой и ближней ультрафиолетовой области. Группа полос в спектре отражения, представленных не пиками, а скорее гребнями, в области 8—16 эв (приписывается переходам с 4-валентной зоны ( $\Gamma_{15} - \Sigma_4 - K_4 \dots$ ) в 5-ю зону (проводимости:  $\Gamma_1 - \Sigma_1 - K_1 \dots$ )). Если бы рассматривалась молекула MgO, то это был бы просто один переход с  $2p$ -орбитали кислорода на свободную  $3s$ -орбиталь Mg («переход с переносом заряда»). В кристалле же вследствие изменения энергии этих орбиталей (точнее, кристаллических орбиталей, подобных им) и, следовательно, разности энергии в спектре отражения (см. рис. 62 — в пересчете на  $\epsilon_2$ ) появляется ряд пиков (гребней) с различной силой осциллятора (вследствие различного в разных точках зоны Бриллюэна перекрывания волновых функций  $2p$  O и  $3s$  Mg).

NaCl и другие щелочные галоиды. Зонная схема (рис. 64) совершенно аналогична зонной схеме MgO (как и других соединений с гранецентрированной кубической решеткой и однотипными электронными конфигурациями). Поэтому особенности химической связи в рамках зонной теории целесообразно рассматривать не только с помощью таких схем, но и с помощью анализа их полуэмпирическими методами сильной связи [181, 182].

В спектре поглощения (отражения) щелочных галоидов наблюдаются те же переходы: из валентной  $p$ -зоны в  $s$ -зону проводимости, из  $p$ -зоны в  $d$ -зону и т. д. Однако иные расстояния между уровнями в различных точках зоны Бриллюэна и различные перекрывания волновых функций приводят к смещению как всего спектра в различные участки ультрафиолетовой области, так и к перераспределению положения и интенсивностей отдельных пиков.

Большая ширина запрещенной зоны определяет прозрачность щелочных галоидов до 200—100 нм.

Особенностью спектров щелочных галоидов является наложение на полосы, связанные с межзонными переходами, резких максимумов, обусловленных

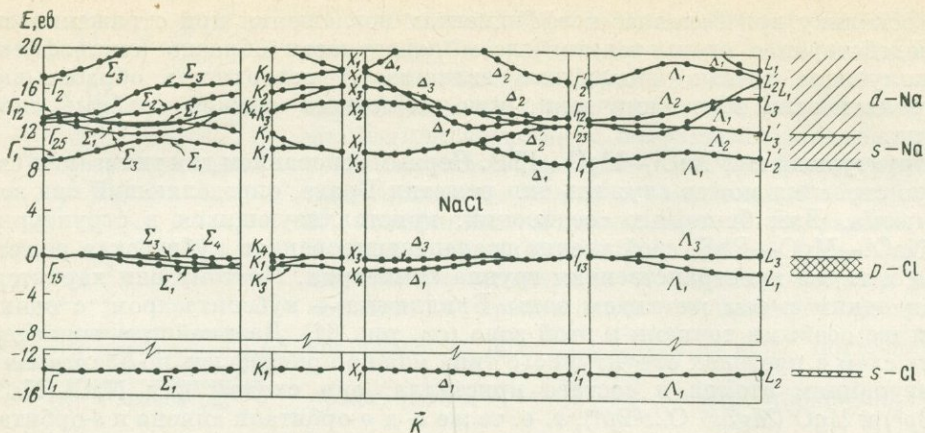


Рис. 64. Зонная схема NaCl [214]

экситонным поглощением. В отличие от межзонных переходов, сопровождающихся переносом электрона в зону проводимости (и образованием дырки в валентной зоне), при экситонных переходах происходит лишь возбуждение электрона до дискретных уровней ниже зоны проводимости, при которых не теряется связь между дыркой и электроном и их можно рассматривать как связанную пару — положительный заряд (дырка) и отрицательный заряд (электрон). Такие системы рассматривают так же, как водородоподобные, и обозначают переходы в них как переходы в атоме водорода, связанные с  $1s$ -,  $2s$ -... орбиталями [196, 198].

Межзонным переходам в различных точках зоны Бриллюэна свойственны свои системы экситонных пиков: с длинноволновой стороны перехода  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$  наблюдаются два резких пика  $\Gamma$ -экситонов, а перехода  $L_3 \rightarrow L_2^1$   $L$ -экситоны.

Сильное экситонное поглощение в ионных кристаллах почти полностью перекрывает край межзонного перехода. Наоборот, в полупроводниковых соединениях очень слабые линии экситонного поглощения с трудом отделяются от сильных межзонных переходов. Природа этих экситонных переходов важна для понимания механизма процессов, происходящих при облучении кристаллов, образовании электронно-дырочных пар, фотопроводимости, люминесценции и др.

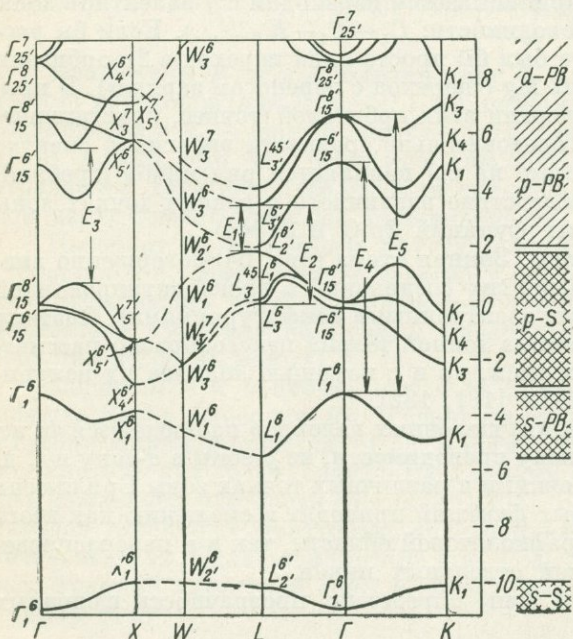


Рис. 65. Зонная схема алтаита RbTe [208]

PbS (галенит) — PbSe — PbTe (алтаит). Зонное строение и спектры отражения этих полупроводниковых соединений относятся к наиболее детально изученным [183, 191, 205, 208 и др.]. В минерографии галенит является одним из эталонов при оценке отражательной способности [179].

Зонная схема (рис. 65) для этого ряда соединений характеризуется той же зоной Бриллюэна, что и NaCl—MgO (см. рис. 61), поэтому для нее указываются те же точки  $\Gamma$ — $\Sigma$ — $K$ — $X$ — $\Delta$ — $\lambda$ — $L$  с той же их симметрией.

Но иная электронная конфигурация Pb ( $5d^{10}6s^26p^2$ ) с другими соотношениями энергий атомных орбиталей приводит к иной последовательности зон: валентные  $s$ -зона S (Se, Te),  $s$ -зона Pb,  $p$ -зона S (Se, Te); зоны проводимости  $p$ -зона Pb и  $d$ -зона Pb. Типы преобразований и расщепления этих зон такие же, как в схемах NaCl—MgO.

Вершина валентной зоны и дно зоны проводимости приходятся не на точку  $\Gamma$ , как в NaCl—MgO, а на точку  $L$ . Переход  $L_2^6 \rightarrow L_1^6$  соответствует краю поглощения и определяет ширину запрещенной зоны. Очень малая ширина запрещенной зоны (0,37 эв в PbS; 0,26 эв в PbSe и 0,29 эв в PbTe) обуславливает полупроводниковые свойства этих кристаллов и непрозрачность их вплоть до ближней инфракрасной области (0,37 эв PbS  $\sim 3000$  см $^{-1}$   $\sim 3,3$  микрона).

Для соединений тяжелых элементов большой величины достигает спин-орбитальное расщепление. Поэтому в зонной схеме PbS—PbSe—PbTe учитывается (рис. 66) расщепление состояний:  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{15}^6 + \Gamma_{15}^8$ ;  $X_5 \rightarrow X_4 + X_6$  и т. д. или преобразование их:  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1^6$ ,  $X_1 \rightarrow X_1^6$  и т. д. (часто эти расщепленные спин-орбитальным взаимодействием состояния обозначаются просто  $\Gamma_5$ ,  $\Gamma_8$  и т. д., см. стр. 160).

Межзонные переходы в спектре отражения представляют переходы между

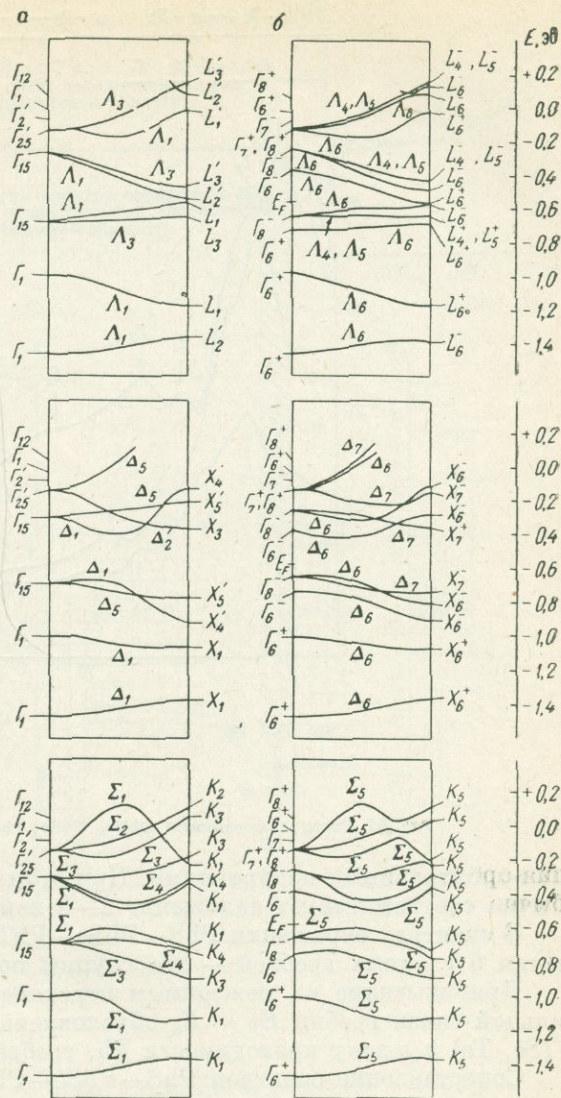


Рис. 66. Образование зон в PbTe:

а — без учета спин-орбитального расщепления; б — с учетом спин-орбитального расщепления [208]

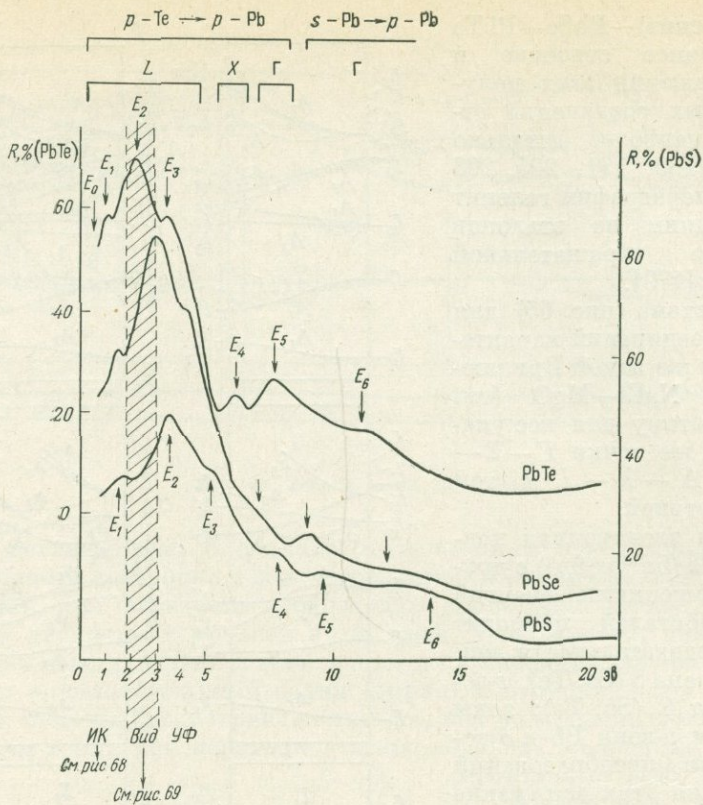


Рис. 67. Спектры отражения PbTe, PbSe, PbS и их общая интерпретация

спин-орбитальными подуровнями. При этом одному пику в спектре отражения обычно соответствует наложение 2—3 переходов, близких по энергии.

В спектрах отражения PbS—PbSe—PbTe выделяются помимо края поглощения 6 главных гребней — две группы по 3 гребня (рис. 67—69).

Приписывание их межзонным переходам показано на рис. 70. На языке сильной связи гребни  $E_0 - E_5$  обусловлены переходами из валентной  $p$ -зоны S (Se, Te) в  $p$ -зону проводимости Pb, гребень  $E_6$  из  $s - Pb$  в  $p - Pb$ .

Сопоставление спектров PbS—PbSe—PbTe показывает, что энергии межзонных переходов уменьшаются с увеличением межатомных расстояний (постоянной решетки). Наоборот, при изменении катионов (PbTe—SuTe—GeTe) энергии одних и тех же переходов увеличиваются с увеличением постоянной решетки [198, 530].

**Структурный тип сфалерита ZnS (куб) [185, 186, 223, 225].** Сфалерит имеет ту же решетку Бравэ, что и NaCl—MgO—PbS, — гранецентрированную кубическую, и, следовательно, ту же зону Бриллюэна в виде кубооктаэдра почти с теми же точками  $\Gamma - \Delta - X - K - \Sigma - \Lambda - L$ , но при этом имеет другую симметрию:  $T_d$  (тетраэдрическую), вследствие чего те же точки имеют уже иную симметрию и, соответственно, иначе преобразуются волновые функции в этих точках.

В зонной схеме ZnS (рис. 71) различаются валентные зоны  $s - S$  и  $p - S$  и зоны проводимости  $s - Zn$  и  $p - Zn$ . Ширина запрещенной зоны (между  $\Gamma_{15}$

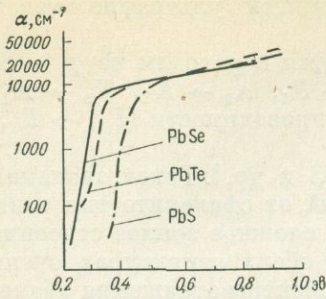


Рис. 68. Часть спектра отражения PbTe, PbSe, PbS (край поглощения в инфракрасной области)

Рис. 69. Часть спектра отражения PbS (дисперсия отражательной способности в видимой области)

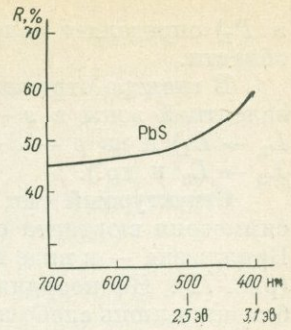


Рис. 70. Интерпретация некоторых пиков в спектре отражения PbTe [208]

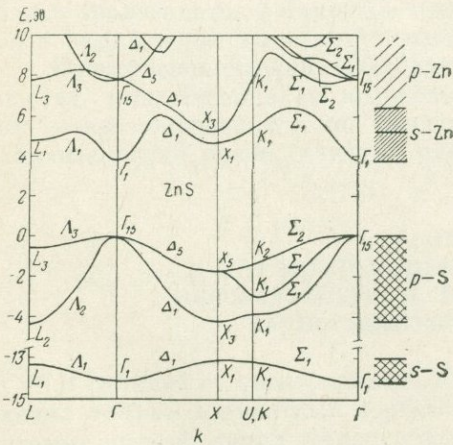
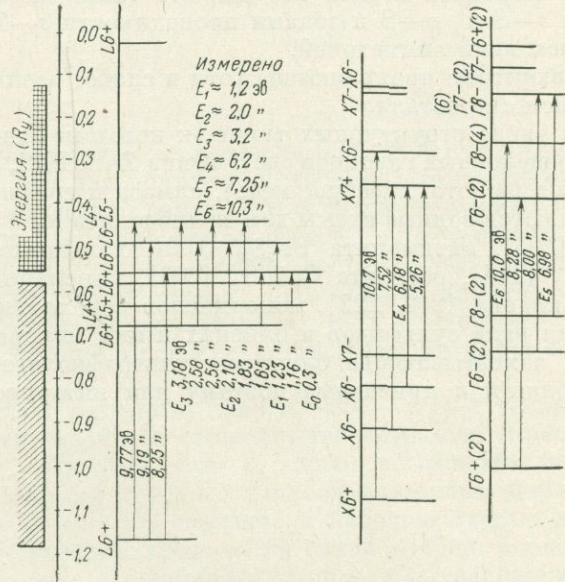


Рис. 71. Зонная схема сфалерита ZnS [223]

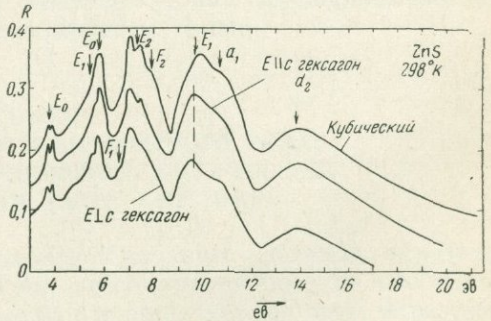


Рис. 72. Спектры отражения сфалеритов и вюрцита ZnS в ультрафиолетовой области и интерпретация для сфалерита [223]

и  $\Gamma_1$ ) определяет положение края поглощения в ближней ультрафиолетовой области.

В спектре отражения (рис. 72) пики приписываются переходам из  $p$  —  $S$ -валентной зоны в  $s$  —  $Zn$ -зону проводимости ( $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ ,  $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$ ,  $X_5 \rightarrow X_1$ ,  $L_3 \rightarrow L_1$ ) и из  $p$  —  $S$ -валентной зоны в  $p$ — $Zn$ -зону проводимости ( $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{15}$ ,  $L_3 \rightarrow L_3$  и др.).

**Структурный тип вюртцита  $ZnS$  (гекс.)** [184, 223 и др.]. Гексагональная симметрия вюртцита определяет совершенно отличный от сфалерита тип зоны Бриллюэна — в виде гексагональной призмы и более сложное зонное строение (рис. 72). Но координационные полиэдры  $Zn-S_4$  в обеих структурах очень близки и лишь слабо искажены в вюртците. Поэтому спектры отражения сфалерита и вюртцита весьма сходны; это такие же переходы между валентными зонами  $s-S$  и  $p-S$  и зонами проводимости  $s-Zn$  и  $p-Zn$ , но характеризующимися иной симметрией.

В вюртците проявляются, хотя и слабо, различия в спектрах, полученных  $\parallel$  и  $\perp$  оси  $c$  кристалла.

Из числа структурных типов, к которым относятся природные минералы, помимо щелочных галоидов систем типа  $ZnS$ ,  $PbS$ , рассмотренных выше, а также металлов (золото, серебро, медь), алмаза и графита [см. 198], рассчитаны или обсуждаются зонные схемы для молибденита  $MoS_2$  [209, 214, 220], станисулита  $SnS_2$  [203], антимонита  $Sb_2S_3$  [199], халькопирита  $CuFeS_2$  [221], галлита  $CuGaS_2$  [214], рокезита  $CuInS_2$  [209], киновари  $HgS$  [220], флюорита  $CaF_2$  [194], кварца [212, 222], моноокислов переходных металлов [219] и др.

Для ряда сульфидов и близких к ним минералов получены спектры отражения, захватывающие ближнюю ультрафиолетовую и ближнюю инфракрасную области и пригодные поэтому для интерпретации [179, 180, 190—192].

---

## 5. СПЕКТРОСКОПИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

---

Спектры твердого тела имеют такое же значение для описания химической связи, как атомные спектры — для понимания строения атома: это спектры атомов именно в состоянии химической связи. Это спектры отдельных атомов, но находящихся в конкретном кристалле или молекуле в определенном структурном положении со всеми индивидуальными особенностями этого положения — локальной симметрией, перекрыванием атомных орбиталей и другими особенностями состояния связи. Спектроскопия твердого тела — наиболее прямой и полный способ получения сведений о свойствах отдельных атомов в соединениях.

Развитие всех областей спектроскопии (практически — с 50-х годов) тесно связано с развитием теорий электронного строения твердого тела (кристаллического поля, молекулярных орбиталей, зон) и, наоборот, развитие спектроскопии твердого тела дало теориям твердого тела единственные параметры, имеющие прямое квантово-механическое значение и непосредственно выводимые из схем этих теорий. Понимание химической связи вообще и оценка ее особенностей в отдельных классах соединений и конкретных соединениях все более производятся с помощью спектроскопических параметров, вписывающихся в рамки квантово-механических теорий связи.

Спектроскопическая, экспериментально получаемая, картина связи полностью тождественна ее квантово-механическому представлению (в отличие от макроскопических — по физическим свойствам — или термодинамических характеристик связи, дающих суммарные эффекты связи).

### 5.1. ОБЩИЙ ОБЗОР И ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОСКОПИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА: МЕССБАУЭРОВСКОЙ, РЕНТГЕНОВСКОЙ, ОПТИЧЕСКОЙ, РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ (ЭПР, ЯМР, ЯКР)

В отличие от спектрального и атомно-абсорбционного анализов, определяющих только элементный состав вещества, диссоциированного на свободные атомы, спектроскопия твердого тела исследует именно твердые тела, определяя все особенности состояния атомов в кристаллах и особенности электронного строения самих кристаллов.

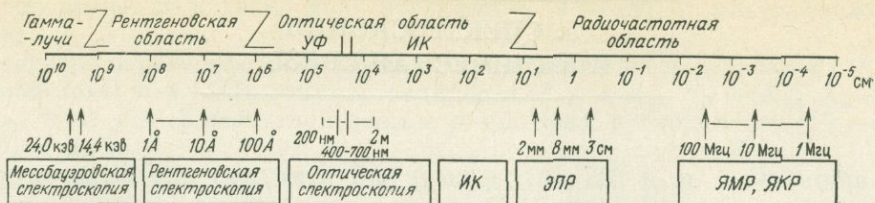


Рис. 73. Области спектроскопии твердого тела

Спектроскопия твердого тела возникла в результате: 1) открытия ряда явлений и 2) развития теорий кристаллического поля, МО, зон, без которых на основе этих явлений не могли бы сложиться области спектроскопии.

В 1944 г. было открыто явление электронного парамагнитного резонанса (Е. К. Завойский), в 1945 г. — ядерного магнитного резонанса (Ф. Блох, Е. Парсел), в 1949 г. — ядерного квадрупольного резонанса (Х. Г. Демельт, Х. Крюгер), в 1958 г. — эффекта Мессбауэра — ядерного гамма-резонанса (Р. Мессбауэр). С 50-х годов началось приписывание оптических спектров поглощения на основе теории кристаллического поля, с 60-х годов — спектров отражения на основе зонной теории и рентгеновских спектров на основе теории МО. С середины 50-х годов возник метод рентгеноэлектронной спектроскопии с серийным выпуском установок для него с конца 60-х годов.

Все это привело в 50—60-х годах к развитию обширных интенсивно развивающихся областей спектроскопии, составивших все вместе законченную систему спектроскопии твердого тела.

Систематизировать области спектроскопии твердого тела можно по длинам волн (рис. 73) и по типам уровней, между которыми осуществляются переходы (рис. 74).

В порядке возрастания длин волн выделяются: мессбауэровская (ядерная гамма-резонансная) спектроскопия (ЯГР) — область гамма-излучения, рентгеновская и рентгеноэлектронная — область рентгеновского излучения, оптическая — ультрафиолетовая, видимая и ближняя инфракрасная, инфракрасная области; электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — область сантиметровых — миллиметровых длин волн, ядерный магнитный и ядерный квадрупольный резонанс (ЯМР и ЯКР) — области метровых — километровых длин волн.

Рентгеновская, оптическая и ЭПР-спектроскопия относятся к электронной спектроскопии; рентгеновская — спектроскопия внутренних электронов, оптическая — внешних электронов, ЭПР-спектроскопия переходов между спиновыми состояниями электрона.

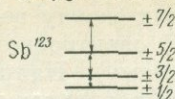
Мессбауэровская, ЯМР и ЯКР-спектроскопия относятся к ядерной спектроскопии, т. е. связаны с переходами между различными состояниями ядра: мессбауэровская — с изомерными переходами, ЯМР — с переходами между спиновыми уровнями ядра, ЯКР — с переходами между квадрупольными уровнями ядра.

Однако применение этих областей ядерной спектроскопии к исследованию твердого тела определяется особенностями электронного строения твердого тела, влияющими на ядерные уровни.

Инфракрасная (ИК) и рамановская спектроскопии, которые здесь не рассматриваются, связаны с переходами между колебательными уровнями.

Здесь мы остановимся на характеристиках областей спектроскопии, вытекающих из схем уровней, описывающих электронные и ядерные переходы. В этом — существо применения спектроскопии к исследованию твердого тела, в особенности химической связи в твердых телах.

Ядерные квадрупольные подуровни



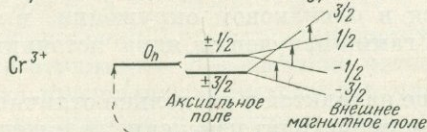
ЯКР

Ядерные спиновые подуровни



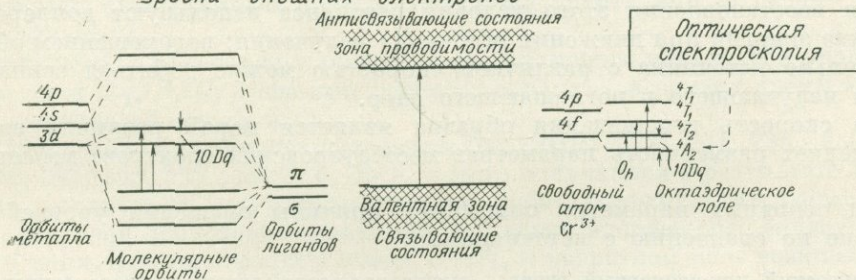
ЯМР

Электронные спиновые подуровни

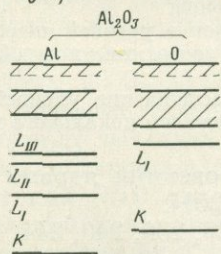


ЭПР

Уровни внешних электронов

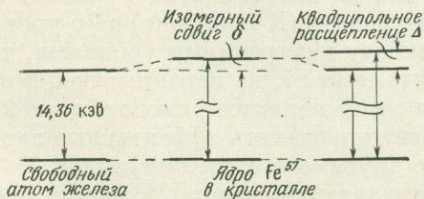


Уровни внутренних электронов



Рентгеновская спектроскопия

Ядерные уровни



Мессбауэровская спектроскопия

Рис. 74. Энергетические уровни и связанные с ними области спектроскопии твердого тела

*Мессбауэровская (ядерная гамма-резонансная) спектроскопия* [232, 234, 251, 252, 257] основывается на переходах между возбужденными и основным уровнями ядра (так же, как в атомной спектроскопии, — между возбужденными и основным электронными уровнями). Например, из радиоактивного изотопа  $\text{Co}^{57}$  после захвата им электрона возникает возбужденное (называемое изомерным) состояние ядра  $\text{Fe}^{57}$ ; переход в основное состояние сопровождается гамма-излучением.

Для исследования спектра Fe в кристалле берется источник  $\text{Fe}^{57}$ , для Sn — источник  $\text{Sn}^{119}$  и т. д. Излучение ядра источника, входящего в состав твердого тела (например,  $\text{Fe}^{57}$  в нержавеющей стали или в хроме, платине и др.), не испытывает изменения энергии, т. е. излучение происходит «без отдачи».

Получение мессбауэровского спектра сводится к сравнению энергии излучения ядра источника с энергией излучения такого же ядра в образце. Если ядра в образце находятся в одинаковом окружении, в веществе происходит резонансное поглощение гамма-излучения ядра источника таким же ядром образца.

Если же ядро в образце находится в несколько отличном электронном окружении, то под его влиянием происходит изменение положения ядерных уровней, нарушается условие резонанса.

Для восстановления этого условия резонанса используют доплеровское изменение энергии при движении источника излучения: перемещением образца относительно источника с различной скоростью можно добиться совпадения энергий излучающего и поглощающего ядер.

Эта скорость перемещения образца является мерой различия энергии и определяет размерность параметров мессбауэровских спектров: мм/сек (или см/сек).

Три основных параметра описывают причины смещения уровней ядра в образце по сравнению с источником:

химический, или изомерный, сдвиг — смещение уровней вследствие перераспределения электронной плотности данного атома в условиях химической связи в образце, действующего на ядерные уровни через посредство  $s$ -электронов;

квадрупольное расщепление — расщепление уровней ядер, обладающих квадрупольным моментом в основном или возбужденном состоянии, под действием градиента внутрикристаллического поля;

магнитная сверхтонкая структура — расщепление уровней ядра в ферромагнитных или антиферромагнитных кристаллах под действием локального магнитного поля.

Наиболее подходящими мессбауэровскими ядрами оказались  $\text{Fe}^{57}$ ,  $\text{Sn}^{119}$ ,  $\text{I}^{127}$  и  $\text{I}^{129}$ ,  $\text{I}^{191}$  и  $\text{I}^{193}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Au}^{197}$  и др. [251].

В рентгеновской спектроскопии [229, 230, 240, 244, 254] твердого тела имеются две возможности.

По спектрам, связанным с переходами между внутренними электронными уровнями, измеряется изменение разности энергий этих уровней. Например, для Si ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ) переход на  $1s$ -уровень (K-оболочка) с  $2p$ -уровня (K $_{\alpha}$ -линия в спектре) является переходом между внутренними уровнями, т. е. между внутренними  $2p$ - и  $1s$ -атомными орбиталями Si, не перекрывающимися с орбиталями кислорода и не образующими с ним молекулярных орбиталей. Разность энергий этих переходов  $\Delta K_{\alpha}$  позволяет определять эффективные заряды атома в данном соединении по сравнению с другими его соединениями.

В спектрах, возникающих в результате переходов с внешних электронных уровней на внутренние, получаются не линии, а полосы. Внешние уровни представлены молекулярными орбиталями, образующимися при расщеплении

и перекрывании атомных орбиталей. Например, для Si переходы на внутренний  $1s$ -уровень происходят с внешних электронных уровней, обозначаемых уже не как  $3s, 3p, 3d$  ( $K_{\beta}$ -спектр), а как МО  $a_1, t_2, e, t_1$ . По этим спектрам определяют положение отдельных МО и, используя правила отбора и относительные интенсивности, тип МО и вклад отдельных АО.

В рентгеноэлектронной спектроскопии [236, 265] (или «электронной спектроскопии для химического анализа» — «ЭСХА») измеряется не разность энергий уровней, между которыми осуществляются переходы, а кинетическая энергия электронов, выбываемых из вещества с различных внутренних и внешних уровней. Таким образом определяются непосредственно энергии всех электронных уровней. По ним оцениваются как эффективные заряды (но с помощью иной, чем в рентгеновских спектрах, теоретической схемы), так и положения МО — всех МО, независимо от правил отбора и поэтому без приписывания их типам МО.

В оптической спектроскопии определяются энергии закономерной системы полос поглощения или отражения. Чрезвычайно интенсивные межзонные переходы (попадающие для прозрачных кристаллов в ультрафиолетовую область, для непрозрачных — в видимую и ближнюю инфракрасную) приписываются с помощью точно вычисленных схем зонного строения, как переходы между состояниями, описываемыми кристаллическими орбиталями, в разных точках зоны Бриллюэна.

Спектры  $d$ - и  $f$ -электронов описываются с помощью параметров кристаллического поля  $Dq, B, C$ , а спектры переноса заряда — в рамках схемы молекулярных орбиталей (см. 2 и 6).

В электронном парамагнитном резонансе (ЭПР) [228, 231, 233, 235, 237, 238, 241, 242, 255, 256, 258, 261, 264] спектры получаются в результате переходов между спиновыми подуровнями нижнего орбитального уровня; расщепление этих подуровней происходит только под действием наложенного внешнего магнитного поля. При электронном спине  $S = 1/2$  в магнитном поле возникают два подуровня: с  $m_s = +1/2$  (спины электронов ориентированы по полю) и с  $m_s = -1/2$  (спины ориентированы в направлении, противоположном полю). Переход между ними сопровождается поглощением радиочастотного (или сверхвысокочастотного) излучения, соответствующего сантиметровым и миллиметровым длинам волн (частотам 9000—38 000 МГц).

Спектры ЭПР дают вещества, содержащие ионы с неспаренными спинами электронов (ионы переходных металлов, редких земель — в примесных количествах до 1%), электронно-дырочные центры и свободные радикалы.

Основными параметрами ЭПР являются:

$g$ -фактор, определяющий положение линии в спектре в зависимости от используемой частоты получения  $h\nu$  и внешнего магнитного поля  $H$  в соответствии с условием резонанса  $h\nu = g\beta H$  ( $\beta$  — магнитный момент электрона);

$B_i^m$  — параметры «начального расщепления», описывающие расщепление спиновых подуровней внутрикристаллическим полем; величины  $B_i^m$  связаны с решеточными суммами  $A_i^m$  (см. 7.3);

$A$  — величина сверхтонкой структуры, описывающая расщепление спиновых подуровней вследствие взаимодействия с магнитным моментом ядра парамагнитного иона (если это ядро обладает магнитным моментом);

$A^1$  — величина суперсверхтонкой (лигандной) структуры, возникающей при взаимодействии с магнитными ядрами окружающих (лигандных) ионов (если они обладают магнитными моментами).

Все эти взаимодействия в ЭПР описываются с помощью спин-гамильтониана, принимающего определенный вид для иона или центра с данным спином и в поле с данной локальной симметрией.

В ядерном магнитном резонансе (ЯМР) [239, 243, 247, 248, 253], как и в ЭПР, переходы осуществляются между спиновыми состояниями, но уже не электрона, а ядра. В условии резонанса  $h\nu = g_N\beta_N H$  входят ядерный  $g_N$ -фактор и ядерный магнетон  $\beta_N$ . Поскольку ядерный магнетон в 1836 раз меньше магнетона Бора  $\beta$  (так как масса протона в 1836 раз больше массы электрона), то резонанс в ЯМР наблюдается на частотах  $\sim$  в 1800 раз меньше, чем в ЭПР, т. е. около 5—20 Мгц (т. е. при длинах волн 20—50 м).

Наиболее удобными для ЯМР ядрами являются ядра  $H^1$ ,  $Li^7$ ,  $Be^9$ ,  $B^{11}$ ,  $F^{19}$ ,  $Na^{23}$ ,  $Al^{27}$ ,  $P^{31}$  и др., входящие в состав диамагнитных веществ.

Выделяются два направления: 1) ЯМР высокого разрешения — исследование жидкостей (быстрое движение магнитных ядер вызывает сужение линий) и 2) ЯМР широких линий — исследование твердых тел.

Обширную область исследований составляет протонный резонанс, позволяющий решать структурные задачи (положение протонов в структуре, протон-протонные расстояния), определять типы воды в кристаллах, ее подвижность и т. д. Для этого измеряется ориентационная зависимость расстояний между линиями резонанса от различных протонов или второй момент линии поглощения.

Основным параметром в ЯМР, характеризующим состояние электронного окружения ядра в кристалле, является градиент кристаллического поля и его ориентировка в кристалле. Химический сдвиг вследствие большой ширины линии обычно не прослеживается в кристаллах.

В ядерном квадрупольном резонансе (ЯКР) [245, 246, 249, 260] переходы осуществляются между квадрупольными уровнями ядра, расщепленными некубическими внутрискристаллическими полями. Частота, на которой наблюдается сигнал ЯКР, определяется величиной квадрупольного момента ядра  $eQ$  (являющегося мерой отклонения распределения заряда ядра от сферического) и градиентом кристаллического поля  $q$ .

Основными параметрами ЯКР являются константа квадрупольного взаимодействия  $eQq$  и параметр асимметрии  $\eta$ , описывающий отклонение симметрии кристаллического поля от аксиальной.

Величина  $eQq$  — это то же квадрупольное расщепление, что и в ЯМР и ЯГР, но наблюдающееся на других ядрах:  $As^{75}$ ,  $Sb^{121}$  и  $Sb^{123}$ ,  $Bi^{209}$  и др.

Рассмотрим теперь связевые аспекты этих областей спектроскопии. Классификация при этом возможна по трем основаниям: по понятиям химической связи, по областям спектроскопии и по механизмам зависимости спектроскопических параметров от состояния связи.

## 5.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПАРАМЕТРЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ

1. Спектроскопические наблюдения прежде всего подтверждают общую модель химической связи, описываемую схемой молекулярных орбиталей, и определяют выбор между методами ВС и МО в пользу МО. Получаемые теоретически схемы МО для различных типов комплексов (число, порядок и примерные значения энергий уровней МО) полностью соответствуют линиям и полосам

в рентгеновских и оптических спектрах. Схемы МО и схемы зонного строения — это прямое выражение экспериментальных данных по спектрам поглощения и спектрам отражения.

Характерной особенностью модели МО является делокализация электрона, т. е. распределение электронной плотности, соответствующей данной МО, по всей молекуле. Это отчетливо проявляется в спектрах ЭПР: а) по симметрии спектров и ориентировке осей  $g$ -фактора и б) по суперсверхтонкой структуре, возникающей вследствие взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами лигандных ионов. Так, в тетраэдрических комплексах переходных металлов наблюдается не четыре спектра с ориентировкой одной из осей  $g$ -фактора вдоль линии связи  $M-L$ , а один спектр, оси которого (при ромбической симметрии) совпадают с осями симметрии тетраэдра.

В свободных радикалах, например  $CO_3^-$ ,  $SO_2^-$  (рис. 75), дырка (т. е. один отданный электрон  $O^{2-}2p^6 \rightarrow O^{2-}2p^5$ ) захвачена не одним из ионов кислорода в этих группировках, а распределена по всему радикалу; на это указывают симметрия и ориентировка осей  $g$ -фактора: в  $CO_3^-$  наблюдается один спектр с аксиальной симметрией ( $g_{\perp}$  в плоскости радикала,  $g_{\parallel}$  — по нормали к ней), а не три спектра с осями вдоль связей  $C-O$ ; в  $SO_2^-$  наблюдается также один спектр с симметрией  $C_{2v}$  с осью  $g_z$ , совпадающей с  $C_{2z}$  и с биссектрисой угла  $O-S-O$ , а не два спектра с осями вдоль связей  $S-O$ .

Распределение электрона по всему комплексу обнаруживается также по суперсверхтонкой структуре спектров ЭПР: число линий в ней указывает на число ядер лигандных ионов, с которыми взаимодействует электрон.

Суперсверхтонкая структура ЭПР является также прямым подтверждением существования «туннельного эффекта», обосновывающего коллективизацию электронов в зонной теории: в спектрах ЭПР  $ZnS : Mn^{2+}$  наблюдается взаимодействие электронов примесного  $Mn^{2+}$  с ядрами атомов  $Zn$ , отделенных от  $Mn^{2+}$  атомами серы. Исследования двойного резонанса  $F$ -центров в  $NaCl$  позволяют обнаружить взаимодействие неспаренного электрона  $F$ -центра с ядрами ионов  $Na$  и  $Cl$  в 3-й и 4-й координационных сферах.

2. Целочисленные значения валентности и дробные — зарядности однозначно различаются по оптическим и ЭПР-спектрам (см. 3.3). Резкие качественные изменения в этих спектрах вызываются изменением не только валентности, но и высоко- или низкоспиновым состоянием и координацией, тогда как изменение зарядности (ионности-ковалентности) сопровождается постепенными смещениями в пределах данного типа спектра. Отчетливо различаются эти изменения в мессбауэровских спектрах.

3. Эффективные заряды, определяемые по  $K_{\alpha}$ -переходам в эмиссионных рентгеновских спектрах, наряду с данными, получаемыми из диэлектрических свойств (для простых соединений), считаются наиболее реальными и могут быть получены для любых элементов в любых соединениях. Для соединений  $Fe$  и  $Sn$  наиболее полная характеристика эффективного заряда и эффективной электронной конфигурации получается при сочетании данных рентгеновских и мессбауэровских спектров.

4. Ионность-ковалентность связи проявляется во всех методах спектроскопии, и некоторые их параметры обнаруживают самую убедительную

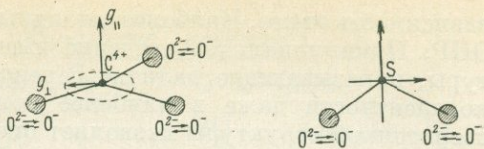


Рис. 75. Делокализация электрона в свободных радикалах  $CO_3^-$  и  $SO_2^-$  по данным ЭПР

зависимость от нее. Наиболее детальные характеристики получаются по спектрам ЭПР. Принципиальное значение имеют наблюдения суперсверхтонкой структуры, показывающие наличие переноса электронной плотности, т. е. наличие ковалентности даже в наиболее ионных соединениях. Величина параметра сверхтонкой структуры позволяет оценивать экспериментально относительную ионность в конкретных соединениях. Привязав отдельные определения к значениям ионности, принятым по измерениям диэлектрической проницаемости, по разности электроотрицательности или иными способами получают кривые для экспериментальной оценки ионности. По измеренным величинам  $g$ -факторов определяются непосредственно коэффициенты  $c_i$  в МО. Но все эти ЭПР-сведения получаются только для примесных ионов переходных металлов или для электронно-дырочных центров в кристаллах, по которым можно судить и о самом кристалле. Кроме того, это сведения о ионности ( $c_A/c_B$ ) лишь одной МО, причем в случае  $d$ -ионов — антисвязывающей орбитали.

Хотя оптические спектры интерпретируются обычно в рамках теории кристаллического поля, но эмпирически параметры их  $Dq$ ,  $B$ ,  $C$  связываются с относительной ковалентностью связи, позволяя расположить соединения в спектроскопическом и нефелоауксетическом рядах. Расчеты параметров кристаллического поля с учетом перекрывания волновых функций и переход к схеме МО соответствуют учету ковалентности связи.

Сульфиды, сульфосоли и близкие к ним соединения характеризуются существенно ковалентным типом связи. Однако месбауэровские спектры железа показали наличие значительных колебаний в них степени ковалентности. Особое значение приобретает интерпретация их спектров отражения ввиду установления зависимости характеристик ионности-ковалентности в рамках зонной теории. Весьма эффективны для этих классов соединений спектры ЯКР. Кроме того, измерения спектров отражения и рентгеновских спектров имеют чрезвычайно важное значение в связи с тем, что они дают экспериментальные значения, вставляемые в узловые этапы теоретических расчетов схем МО и зонного строения; эти эмпирические параметры «принимают на себя» приближения теории. Полученные таким образом более точные схемы органически включают характеристики ионности-ковалентности.

5. Потенциалы ионизации соединений получают непосредственно из рентгеновских спектров (для кислородных соединений — спектров кислорода, соответствующих последней заселенной несвязывающей МО) или оптических спектров в ультрафиолетовой области.

6. Гибридизм  $sp$ -электронов определяется чрезвычайно убедительно из соотношения изотропной и анизотропной частей сверхтонкой структуры ЭПР, но только для свободных радикалов в кристаллах (так как ионы с  $s$ - и  $p$ -электронами имеют обычно в кристаллах заполненные оболочки и не парамагнитны). Участие в связи различных АО (например,  $3d$ -АО в Si) устанавливается путем анализа рентгеновских спектров с точки зрения схемы МО, а в частных случаях элементов с месбауэровскими ядрами — путем сочетания месбауэровских (изомерный сдвиг) и рентгеновских параметров.

7. Появление металлических компонентов связи, определяемое положением поверхности Ферми относительно уровней валентных  $d$ -электронов, оценивается по спектрам отражения (и по электрическим и магнитным свойствам соединения).

8. Энергия сплечения (энергия связи) не определяется непосредственно из спектроскопических данных. Однако наиболее корректные расчеты энергии связи — методами зонной теории или МО — используют эмпирические пара-

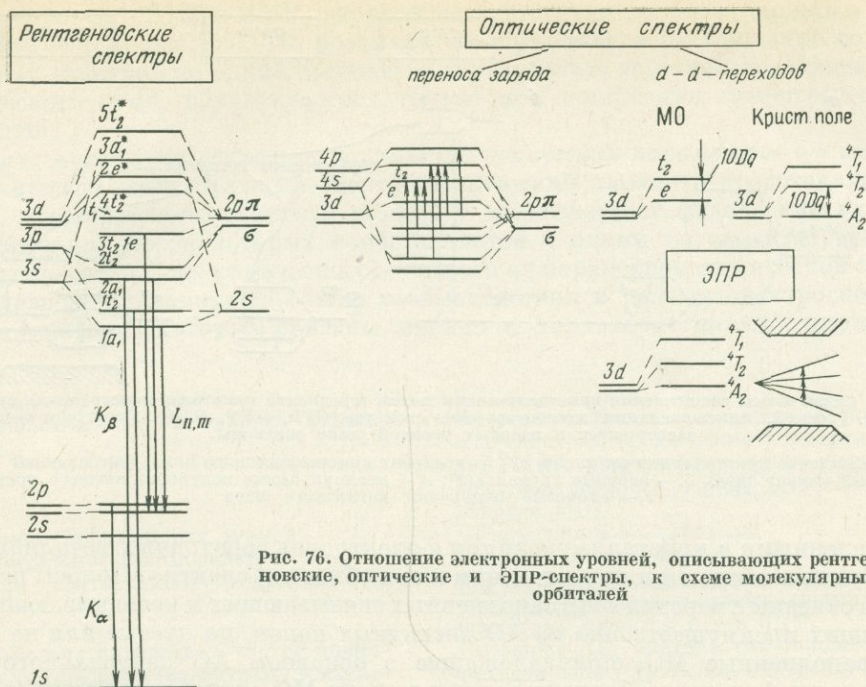


Рис. 76. Отношение электронных уровней, описывающих рентгеновские, оптические и ЭПР-спектры, к схеме молекулярных орбиталей

метры, получаемые из спектров отражения или рентгеновских спектров. Из оптических спектров поглощения определяется энергия стабилизации кристаллическим полем (члены в разложении кристаллического поля  $A_l^m$  с  $l \neq 0$ ; член  $A_0^0$ , входящий в маделунговскую энергию, одинаково смещает все электронные уровни и потому не отражается на спектрах).

9. Пространственное распределение заряда по решетке, определяющее градиент кристаллического поля, отражается в спектроскопических параметрах, соответствующих члену  $A_2^0$  в разложении кристаллического поля: квадрупольное расщепление в ЯКР, ЯМР и мессбауэровских спектрах,  $B_2^0$  в ЭПР, расщепление полями средних сингний в оптических спектрах.

*Области спектроскопии и оценка в них состояния химической связи.* Отношение различных областей спектроскопии (см. рис. 73) к химической связи — это прежде всего отношение описывающих их схем энергетических уровней к схеме МО (рис. 76).

В рентгеновских спектрах с точки зрения оценки химической связи различаются спектры, возникающие в результате переходов: а) между уровнями внутренних (не валентных) электронов (в элементах 3-й группы — Al, Si, P, S, Cl —  $K_\alpha$ -линии), не входящих в схему МО, и б) между уровнями валентных электронов, представленных уже не АО, а МО, и внутренними уровнями ( $K_\beta$ - и  $L$ -спектры в элементах 3-й группы).  $K_\alpha$ -переходы используются для определения эффективных зарядов,  $K_\beta$ - и  $L$ -спектры — для определения энергий уровней МО.

В оптических спектрах поглощения различную природу имеют спектры переноса заряда, полосы которых попадают в ультрафиолетовую область, и спектры  $d-d$ -переходов (спектры кристаллического поля), т. е. переходов между

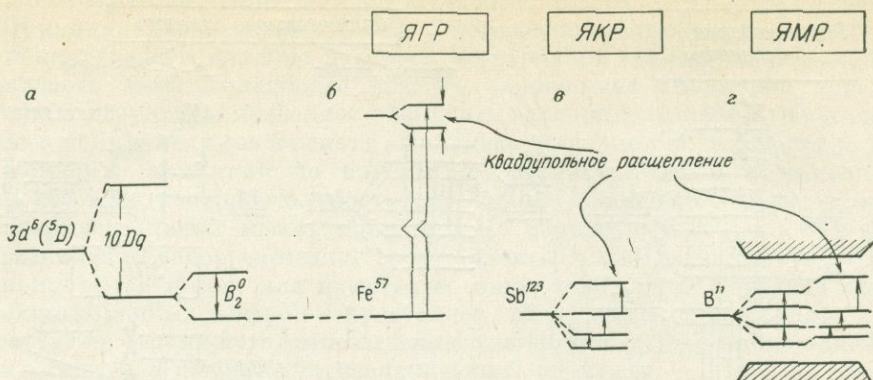


Рис. 77. Связь схемы расщепления кристаллическим полем (градиента кристаллического поля) со схемами ядерных уровней, описывающими мессбауэровские спектры (ЯГР, ЯКР, ЯМР). Масштабы расщеплений электронных и ядерных уровней резко различны.

а — расщепление кристаллическим полем ( $B_2^0$  — градиент кристаллического поля, действующий на квадрупольный момент ядра); б — ядерные уровни  $Fe^{57}$ ; в — квадрупольные подуровни нижнего уровня ядра; г — спиновые подуровни магнитного ядра

расщепленными в кристалле уровнями  $d$ -электронов переходных металлов, соответствующих видимой и прилегающим к ней областям спектра. Полосы переноса заряда связаны с переходами с заполненных связывающих и несвязывающих МО, состоящих преимущественно из АО лигандных ионов, на пустые или не полностью заполненные МО, принадлежащие в основном АО центрального иона.

Уровни  $d$ -электронов представляют в схеме МО антисвязывающие (разрыхляющие) молекулярные орбитали (две МО в октаэдре  $t_{2g}^*$  и  $e_g^*$  и две в тетраэдре  $e^*$  и  $t_2^*$ ), заполняющиеся различным числом  $d$ -электронов ( $d^0 - d^{10}$ ), одна из которых является  $\sigma$ -орбиталью ( $e_g$  в октаэдре;  $t_2$  — частично  $\sigma$ , частично  $\pi$  в тетраэдре), другая —  $\pi$ -орбиталью ( $t_{2g}$  в октаэдре;  $e$  — в тетраэдре). Только эти две МО (до пяти при понижении симметрии) и определяют все спектры кристаллического поля, но переходы осуществляются не непосредственно между этими МО, а между состояниями, описываемыми термами, возникающими в результате спин-орбитального взаимодействия (из этих двух МО при разном числе электронов возникает разное число термов и, следовательно, получается разное число переходов; например, для  $t_{2g}^3 e_g^0$  — только два терма, а для  $t_{2g}^3 e_g^0$  — три терма, см. 3.2).

Те же антисвязывающие  $d$ -молекулярные орбитали характеризуются по значениям  $g$ -фактора и сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР переходных металлов.

В спектрах ЭПР свободных радикалов парамагнитный электрон может находиться на связывающих, несвязывающих и антисвязывающих МО, поскольку образование свободных радикалов происходит в результате захвата или отдачи одного электрона, возникающие термы являются синглетными.

Во всех ядерных спектрах — мессбауэровских (ЯГР), ЯКР, ЯМР, различаются в основном два типа параметров: химический сдвиг и квадрупольное расщепление. В ЯГР квадрупольное расщепление возникает в результате переходов на квадрупольные подуровни возбужденного уровня ядра, в ЯКР — в результате переходов между квадрупольными подуровнями одного — нижнего — ядерного уровня, в ЯМР — между спиновыми подуровнями нижнего ядерного уровня (возникающими в наложенном магнитном поле), смещенными квадрупольными взаимодействиями (рис. 77). Естественно, что ЯГР,

с одной стороны, и ЯКР и ЯМР, с другой, соответствуют противоположным областям спектра (см. рис. 73). Но возникает квадрупольное расщепление во всех этих типах спектров по одной причине — в результате действия градиента кристаллического поля, образующегося только при понижении симметрии ниже кубической.

*Общие механизмы зависимости спектроскопических параметров от состояния химической связи.* Каждый спектроскопический параметр представляет величину, суммирующую сложный комплекс элементарных физических взаимодействий, лишь часть которых сопоставляется с одним из аспектов другого сложного понятия (уже химического) — одного из параметров химической связи.

Полезно представить те общие взаимодействия в разных спектроскопических параметрах, которые связаны именно с характеристиками химической связи.

#### Образование МО из АО

Изменение схемы МО и энергий отдельных МО

#### Образование орбитальных термов

Спин-орбитальное взаимодействие

Изменение соотношения отдельных АО в МО

**Взаимодействие внутренних частей волновых функций внешних (валентных) электронов с волновыми функциями внутренних электронов**

**Изменение электронной плотности на ядре**  
 А. Смещение ядерных уровней вследствие изменения плотности  $s$ -электронов на ядре в результате перераспределения электронов при образовании химической связи

Б. Расщепление спиновых подуровней парамагнитного электрона вследствие взаимодействия:

- а) с магнитным ядром парамагнитного иона ( $d$ -электроны —  $s$ -электроны — ядро),
- б) с магнитными ядрами лигандных ионов

#### Пространственное распределение заряда в решетке

А. Взаимодействие с квадрупольным моментом ядра

#### Взаимодействие с АО электронов

В. Взаимодействие со спином электрона

**Образование зон из АО; взаимодействие АО с периодическим потенциалом решетки**

Энергии переходов в рентгеновских  $K_{\alpha}$  и  $L$ -спектрах (абсолютные значения энергий МО), энергии переходов оптических спектров переноса заряда (относительные энергии МО)

Оптические  $d-d$  переходы

Спектры ЭПР;  $g$ -фактор,  $B_1^n$

Расчет МО с использованием эмпирических энергий МО по рентгеновским и оптическим спектрам;  $g$ -фактор и стс ЭПР.

Смещение  $\Delta K_{\alpha}$  энергий рентгеновских переходов между уровнями внутренних электронов

#### Химический сдвиг в ЯГР и ЯМР

Сверхтонкая структура (стс) в ЭПР ионов переходных металлов

Суперсверхтонкая структура в ЭПР (или стс от лигандных ионов) ионов переходных металлов и электронно-дырочных центров; соотношение изотропной и анизотропной компоненты ( $A_{iso}$  и  $B$ )

Квадрупольное расщепление в ЯГР, ЯКР, ЯМР; ориентировка осей градиента кристаллического поля

Расщепления в оптических спектрах (компоненты кристаллического поля с  $B_1^n$  при  $l \neq 0$ )

Расщепление спиновых подуровней (начальное расщепление) ( $B_1^n$ ). Ориентировка осей  $g$ -фактора

Ширина запрещенной зоны; ширина валентной зоны; соотношение АО и плоских волн в валентных зонах и зоне проводимости

---

## 6. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРИРОДА ОКРАСКИ МИНЕРАЛОВ

---

### 6.1. ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

При прохождении монохроматического света через кристалл (или раствор) (рис. 78) в тот момент, когда длина его волны (его энергия) будет соответствовать разности энергетических уровней иона в кристалле, происходит поглощение энергии света, сопровождающееся ослаблением его интенсивности, что приводит к появлению полосы поглощения в оптическом спектре кристалла. Эти энергетические уровни — это уровни иона, расщепленные кристаллическим полем (см. 2). Разность энергий — это разность между уровнем основного состояния, принимаемым за нуль, и одним из возбужденных уровней. Условие поглощения — равенство энергии монохроматического света  $E = h\nu$  и разности  $E_{\text{возб}} - E_{\text{осн}}$ :

$$h\nu = E_{\text{возб}} - E_{\text{осн}}$$

Переход из основного состояния в возбужденное отвечает переводу электронов в одну из возбужденных конфигураций, образующихся под действием кристаллического поля. Например, в случае  $d^1$ -конфигурации электрон переходит с  $t_{2g}$ -орбиталей ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) на  $e_g$ -орбитали ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ), разделенные кристаллическим полем.

Полосы поглощения соответствуют энергиям уровней иона в кристалле, а спектры поглощения дают основной экспериментальный материал об уровнях иона в конкретных кристаллах.

Разность энергий между уровнями ионов с заполненными оболочками, не расщепляющимися в кристаллах (термы  $S$  — см. табл. 11, преобразуются как  $A_1$ , см. табл. 14), в большинстве случаев очень велика и соответствует переходам в дальней ультрафиолетовой области или в области ультрамягких рентгеновских лучей.

Только уровни ионов с незаполненными  $d$ - и  $f$ -оболочками расщепляются кристаллическими полями, и сила кристаллического поля такова, что разность энергий расщепленных уровней соответствует энергиям видимой области спектра и примыкающим к ней ближней инфракрасной (ИК) и ближней ультрафиолетовой (УФ) областям.

**Единицы измерения энергии оптических переходов.** Поскольку положение уровней энергии иона в кристалле определяется положением полосы поглощения в оптическом спектре, постольку энергия уровней чаще выражается в частотах полос поглощения, т. е. существует двойственность в обозначении:

уровни энергии могут указываться в частотах соответствующих им переходов, а полосы поглощения — не только в длинах волн и частотах, но и в единицах энергии переходов. Поэтому следует обратить внимание на соотношение (и соответствие) между длиной волны, частотой и энергией перехода (рис. 79).

Энергия перехода измеряется в эргах. Но поскольку оптической области спектра отвечают энергии порядка  $10^{-11}$ — $10^{-12}$  эрг, то энергии оптических переходов обычно измеряют в электрон-вольтах ( $1 \text{ эв} = 1,602 \cdot 10^{-12}$  эрг). Видимая область спектра охватывает значения порядка 1,5—3 эв.

Однако и электрон-вольты удобны лишь для указания примерной величины энергии перехода; для более точного определения положения уровней используют частоту перехода  $\nu$ , пропорциональную энергии. Частота  $\nu$  может выражаться в  $\text{сек}^{-1}$ , как это принято в радиоспектроскопии ( $\text{сек}^{-1} = \text{гц}$ ) — в оптической области им соответствуют частоты порядка  $10^{14}$ — $10^{15}$   $\text{сек}^{-1}$ , или в волновых числах  $\bar{\nu}$  ( $\text{см}^{-1}$ ). Частота  $\nu$  обратна длине волны:  $\bar{\nu}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) =  $1/\lambda$  (см), или  $\bar{\nu}\lambda = 1$ . Таким образом:

$$E = h\nu \text{ (эрг} = \text{эрг} \cdot \text{сек} \cdot \text{сек}^{-1}\text{),}$$

$$\nu = \bar{\nu}c \text{ (сек}^{-1} = \text{см}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^{-1}\text{),}$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \text{ (см}^{-1} = 1/\text{см}\text{); } \bar{\nu} = \nu/c \text{ (см}^{-1} = \text{сек}^{-1}/\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}\text{),}$$

$$\nu\lambda = c \text{ (сек}^{-1} \cdot \text{см} = \text{см} \cdot \text{сек}^{-1}\text{).}$$

Полезно запомнить соотношение между длиной волны в нм\*, частотой в  $\text{см}^{-1}$  и энергией в эв, поскольку в качестве шкалы оптических спектров употребляются все три единицы измерения:

$$\lambda \text{ (нм)} \cdot \bar{\nu} \text{ (см}^{-1}\text{)} = 10^7, \text{ так как } \lambda \text{ (см)} \cdot \bar{\nu} \text{ (см}^{-1}\text{)} = 1, \text{ а}$$

$$1 \text{ см} = 10^7 \text{ нм.}$$

$$1 \text{ эв} = 8066 \text{ см}^{-1} \approx 1240 \text{ нм};$$

$$E \text{ (эв)} \cdot \lambda \text{ (нм)} \approx 1240^{**};$$

$$E \text{ (эв)}/\bar{\nu} \text{ (см}^{-1}\text{)} = 1240 \cdot 10^{-7} = 1,24 \cdot 10^{-4};$$

$$1 \text{ см}^{-1} = 10^{-7} \text{ нм}; 10\,000 \text{ см}^{-1} = 1000 \text{ нм} = 1 \mu;$$

$$1 \text{ см} = 10^8 \text{ \AA} = 10^7 \text{ нм} = 10^4 \mu; 1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA}.$$

Обратим внимание, что изображение спектра в длинах волн, а не в  $\text{см}^{-1}$  (или эв), искажает форму линий; спектр уширяется, что особенно заметно при переходе из видимой в ближнюю инфракрасную область.

\* В международной системе единиц название миллимикрон (0,001 микрона) — ммк или  $\mu\mu$  — заменено на нанометр ( $10^{-9}$  м) — нм.

\*\* Удобно запомнить, незначительно попустившись точностью:  $\text{эв} \cdot \text{нм} = 1234$ ,  $\text{эв} = 1234 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ .

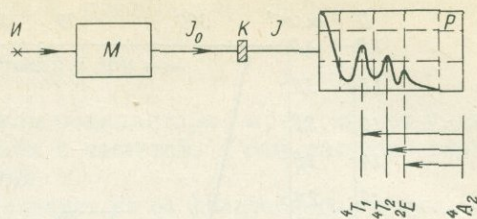


Рис. 78. Схема получения оптического спектра поглощения.

I — источник света; M — монохроматор; K — кристалл; P — регистрация спектра;  $I_0$  — интенсивность входящего в кристалл света; I — интенсивность выходящего из кристалла света. Внизу — схема уровней переходов (на примере  $\text{Cr}^{3+}$ ), соответствующих полосам поглощения

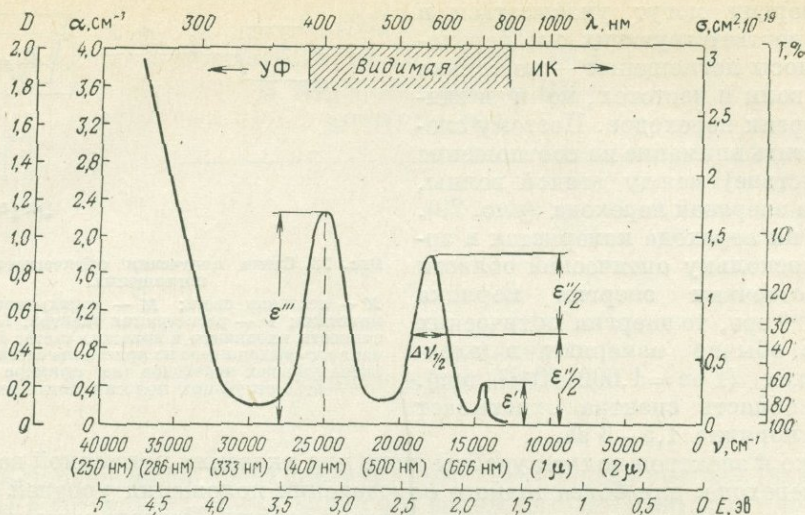


Рис. 79. Соотношение между параметрами оптических спектров:

длины волны ( $\lambda$ ) — частотой ( $\bar{\nu}$ ) — энергией перехода ( $E$ ) и пропусканием ( $T$ ) — оптической плотностью ( $D$ ) — коэффициентом поглощения ( $\alpha$ ) — эффективным сечением поглощения  $\sigma$ ;  $\epsilon$  — молярный коэффициент поглощения;  $\Delta\nu_{1/2}$  — ширина полосы поглощения на половине высоты

**Интенсивность поглощения.** Если положение полосы поглощения связано с разностью энергетических уровней, то ее интенсивность ( $I$ ) определяется величиной интеграла произведения волновых функций основного и возбужденного состояний и момента перехода между ними, например для  $\text{Cr}^{3+}$ :

$$I = \int \psi_{A_2} \cdot M \cdot \psi_{T_1},$$

где  $\psi_{A_2}$  — волновая функция состояния  ${}^4A_2$ ;  $\psi_{T_1}$  — волновая функция состояния  ${}^4T_1$ ;  $M$  — электрический дипольный переход между этими состояниями (магнитный дипольный и электрический квадрупольный переходы имеют на несколько порядков меньшую интенсивность).

При равенстве нулю произведения этих состояний и момента перехода интенсивность равна нулю — переход запрещен; при отличии от нуля — переход разрешен. Равенство или неравенство нулю следуют уже из простых соображений симметрии, приводящих к правилам отбора (см. 2.3). Интенсивность запрещенных переходов определяется с помощью силы осциллятора  $f$ , которая может быть вычислена из следующего выражения:

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \psi_1 M \psi_2 d\tau,$$

где величина перед интегралом — атомные постоянные ( $m$  и  $e$  — масса и заряд электрона,  $c$  — скорость света), а интеграл — величина, определяемая особенностями основного и возбужденного состояний. Название «сила осциллятора» происходит из классической модели перехода между состояниями, представляемыми как колеблющаяся (осциллирующая) система.

Сила осциллятора обычно измеряется из спектров поглощения:

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \epsilon d\nu,$$

где интеграл  $\int \varepsilon dv$ , численно равный  $\psi_1 M \psi_2 d\tau$ , представляет экспериментально определяемую величину поглощения;

$\varepsilon$  — молярный коэффициент поглощения;

$\nu$  — частота.

В таком случае это выражение для силы осциллятора  $f$  представляет уравнение, описывающее изменение поглощения с частотой, а сам интеграл соответствует площади под кривой поглощения.

Интенсивность поглощения (как это следует из ее физического смысла) — это свойство отдельных переходов между данными парами уровней поглощающего иона в кристалле (или растворе). Поэтому при одинаковой концентрации иона интенсивность поглощения будет различной в зависимости даже от деталей локальной симметрии (в особенности от наличия или отсутствия центра симметрии, см. 2.5), так как в разных точечных группах будут разные переходы. Например, для  $\text{Cr}^{3+}$ , вместо  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  в периклазе (кубическая симметрия  $O_h$ ), в шпинели (локальная симметрия  $\text{Cr}^{3+}D_{3d}$ ) появляется переход  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$ , в берилле ( $D_3$ ) — переход  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4E$ , в корунде ( $C_3$ ) — переход  ${}^4A \rightarrow {}^4E$ . Более того, даже при одинаковой локальной симметрии особенности состояний иона в данном соединении также влияют (но в небольшой степени) на интенсивность поглощения.

Для приведения экспериментально измеряемой интенсивности поглощения к сравнимым величинам необходимо прежде всего учесть зависимость ее от толщины кристалла и концентрации поглощающего иона.

Зависимость от толщины кристалла выражается законом Бугера — Ламберта, который сводится просто к определению, что каждый последующий слой вещества поглощает одинаково, но это соответствует показательной (экспоненциальной) зависимости поглощения от толщины. Эта зависимость получается следующим образом.

Обозначим интенсивность первоначального потока света, входящего в кристалл, через  $I_0$ , а интенсивность света, прошедшего через первый слой вещества, через  $I_1$ . Тогда  $I_1/I_0 = T$ , или  $I_1 = I_0 T$ , где  $T$  — пропускание — положительная дробь, показывающая, во сколько раз  $I_1$  меньше  $I_0$ . При вхождении уже ослабленного потока света  $I_1$  в следующий слой ситуация повторяется:  $I_2 = I_1 T$ , или  $I_2 = I_0 T^2$ , что и приводит к общему закону:  $I = I_0 T^t$ , или  $\ln I/I_0 = t \ln T$ , где  $t$  — толщина кристалла;  $\ln T$  — натуральный логарифм дроби, поэтому  $T = e^{-\alpha}$ , где  $\alpha$  — коэффициент поглощения. Отсюда и получается закон Бугера — Ламберта:

$$I = I_0 e^{-\alpha t}, \text{ или } \ln I/I_0 = \ln T = -\alpha t, \text{ или } \ln I_0/I = \ln 1/T = \alpha t.$$

То же самое в десятичных логарифмах (основание натуральных логарифмов  $e = 2,718 \dots$ ,  $\lg e = 0,4343$ ;  $\ln 10 = 1/\lg e = 2,303$ ):

$$I = I_0 10^{-0,4343\alpha t} = I_0 10^{-kt}; \quad \alpha (\ln) = 2,303k (\lg);$$

$$k (\lg) = 0,4343\alpha (\ln);$$

$\lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = D$  называют оптической плотностью. Заметим, что показательный закон поглощения  $I = I_0 e^{-\alpha t}$  является общим для всех видов электромагнитного излучения, включая рентгеновские и гамма-лучи.

Коэффициент поглощения — характеристика отдельной полосы поглощения данного кристалла с каким-то содержанием поглощающего иона [353]. Для того чтобы получить характеристику отдельной полосы поглощения данного иона (т. е. на единицу концентрации), необходимо учесть зависимость от концентрации.

**Зависимость от концентрации** выражается законом Бера и может рассматриваться в четырех аспектах.

1. Как характеристика поглощения вещества на единицу концентрации. Если концентрацию выражать в моль/литр (закон Бера был выведен для растворов), то вводится молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$ , равный:

$$\epsilon = \frac{\alpha \text{ см}^{-1}}{C \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}} \quad (\text{т. е. в моль} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{л}), \quad \text{или} \quad \alpha = \epsilon \cdot C, \quad \text{или} \quad D = \epsilon \cdot C \cdot t.$$

2. Подобно тому как закон Бугера — Ламберта сводится к показательной зависимости поглощения от толщины, так закон Бера — к прямолинейной зависимости поглощения от концентрации. Эта зависимость является основой колориметрии — аналитической методики определения концентрации вещества в растворах по интенсивности поглощения. Объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера записывается в виде

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon C t}, \quad \text{или} \quad I = I_0 \cdot 10^{-k C t}.$$

3. В растворах обычно образуются комплексы типа  $M(\text{H}_2\text{O})_n^{n+}$ , где  $M$  — переходный металл, и при увеличении концентрации увеличивается лишь число этих тождественных комплексов, поэтому прямолинейная зависимость для сравнительно разбавленных растворов выполняется строго.

В твердых растворах минералов и неорганических соединений прямолинейная зависимость от концентрации перестает быть строгим правилом, и наличие прямолинейной зависимости эмпирически подтверждается для одних серий твердых растворов и отклонения от нее устанавливаются для других (как форма зависимости других типов диаграмм «состав — свойство»).

4. Если рассматривать не ряды твердых растворов, в которых сохраняется локальная симметрия кристаллического поля, действующего на поглощающий ион, а различные структурные типы, то следует учитывать, что изменения локальной симметрии и сила кристаллического поля, в особенности расщепление полосы поглощения на две и три при понижении симметрии, и наличие или отсутствие центра симметрии являются дополнительным фактором, влияющим на интенсивность и положение полос поглощения. В случае разной локальной симметрии полосы поглощения связываются уже с различными переходами, поэтому здесь возможны лишь полуколичественные или качественные сопоставления интенсивности коррелируемых полос поглощения или сопоставления для конкретных частных систем суммарной интенсивности поглощения.

Интенсивность поглощения характеризуется с помощью различных параметров, различающихся:

использованием натуральных или десятичных логарифмов ( $\ln 1/T = E$ , или  $\lg 1/T = D$ );

указанием поглощения на общую толщину кристалла (оптическая плотность, экстинкция) или на единицу толщины (линейные коэффициенты поглощения);

на единицу концентрации — в этом случае различные параметры отличаются способом выражения концентрации;

в атомных единицах и в виде интегрального поглощения (сила осциллятора).

Параметры, характеризующие интенсивность поглощения света:

$I_0$  — интенсивность потока света, входящего в кристалл;

$I$  — интенсивность потока света, вышедшего из кристалла.

Первичные экспериментальные данные:

$T = I/I_0$  — пропускание (пропускание; в %);

$A = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - T$  — поглощаемость (поглощение; в %).

С учетом экспоненциального ослабления света при прохождении через последовательные слои вещества:

$\ln 1/T = \ln I_0/I = E$  — экстинкция, погашение;

$\lg 1/T = \lg I_0/I = D$  — оптическая плотность, экстинкция, погашение.

Приведение к единице толщины кристалла:

$\alpha = \ln I_0/I \cdot \frac{1}{t} = \frac{E}{t}$  — линейный коэффициент поглощения (в  $\text{см}^{-1}$  или  $\text{мм}^{-1}$ ) (натуральный);

$K = \lg I_0/I \cdot \frac{1}{t} = \frac{D}{t}$  — линейный коэффициент экстинкции (в  $\text{см}^{-1}$  или  $\text{мм}^{-1}$ ) (десятичный);  $K = 0,4343\alpha$ ;  $\alpha = 2,303K$ .

Приведение к единице концентрации:

$\epsilon = \frac{\alpha}{C} = \frac{\ln I_0/I}{t \cdot C}$  — молярный (натуральный) коэффициент поглощения ( $C$  — в моль/л,  $t$  — в см, тогда  $\alpha$  — в  $\text{см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ );

$k = \frac{K}{C} = \frac{\lg I_0/I}{t \cdot C}$  — молярный (десятичный) коэффициент экстинкции (в  $\text{см}^{-1} \cdot \text{л} \times \times \text{моль}^{-1}$ );

$\sigma = \frac{\alpha}{n_0} = \frac{\ln I_0/I}{t \cdot n_0}$  — эффективное сечение поглощения ( $n_0$  — плотность, число атомов на  $1 \text{ см}^3$ , т. е.  $n_0$  в  $\text{см}^{-3}$ ,  $\alpha$  — в  $\text{см}^{-1}$ , тогда  $\sigma$  — в  $\text{см}^2$ ).

Выражение в виде интегрального поглощения:

$f = 4,6 \cdot 10^{-9} \epsilon \Delta\nu_{1/2}$  — сила осциллятора ( $\epsilon$  — натуральный молярный коэффициент поглощения,  $\Delta\nu_{1/2}$  — полуширина полосы поглощения, см. рис. 79);

$f = 1,88 \cdot 10^{-9} \cdot k \Delta\nu_{1/2}$  — сила осциллятора ( $k$  — десятичный молярный коэффициент поглощения;  $k = 0,4343\epsilon$ ).

В соотношении пропускания  $T = I/I_0$  (получаемого непосредственно из измерений) и оптической плотности  $D = \lg 1/T$  обратим внимание на следствие того, что  $D$  — логарифм обратной величины  $T$ : шкала оптической плотности  $D$  в спектрофотометрах градуирована от 0 до 2, так как величине  $D = 2$  отвечает всего 1% пропускания, т. е. ослаблению света в 100 раз ( $T = 1/100$ ;  $1/T = 100$ ;  $\lg 100 = 2$ ). Значениям  $D$  от 2 до  $\infty$  отвечает пропускание от 1% до 0 (это практически уже непрозрачные кристаллы); от  $D = 1$  до  $D = 2$  (т. е. от 10 до 1% пропускания) соответствуют темноокрашенные, сильно поглощающие кристаллы. Область оптимальных для наблюдения значений  $D$  — от 0,1 до 0,8—1,0 (т. е. от 80 до ~10—17% пропускания), за пределами этих значений относительные ошибки в определении оптической плотности резко возрастают. Соотношение оптической плотности  $D$  и линейного коэффициента экстинкции  $K = D/t$ , где  $t$  — толщина кристалла в см, используется для подбора такой толщины препарата, чтобы  $D$  находилась в пределах 0,1—0,8 (например, при  $K = 30 \text{ см}^{-1}$  и толщине препарата  $t = 0,003 \text{ см}$ ,  $D = K \cdot t = 30 \cdot 0,003 = 0,09$ ).

Молярный коэффициент поглощения — наиболее распространенный способ выражения интенсивности поглощения на единицу концентрации, так как способ представления концентрации в виде моль/литр обычен для растворов, для которых обычно и приводятся количественные данные с учетом концентрации. Однако для минералов это искусственный способ, соответствующий числу грамм-атомов поглощающего иона на  $1000 \text{ см}^3$  (литр) кристалла. Более естественно использовать выражение концентрации в виде  $n_0$  — числа поглощающих ионов на  $1 \text{ см}^3$  кристалла \* и выражать интенсивность поглощения в виде эффективного

\* Число поглощающих ионов в  $1 \text{ см}^3$  можно определить различными способами.

1. Исходя из кристаллохимической формулы минерала (для чего данные химического анализа сначала пересчитываются на кристаллохимическую формулу):

а) число «молекул» минерала в  $1 \text{ см}^3$  равно  $x = N_{\text{Ав}} = \text{уд. вес}/M$ , где  $N_{\text{Ав}}$  — число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ),  $M$  — молекулярный вес ( $M_{\text{А}} \cdot \% \text{А} + M_{\text{В}} \cdot \% \text{В}$ );

б) число атомов поглощающего иона равно  $x$ , умноженному на отношение числа поглощающих атомов на общее число атомов в молекуле (формульной единице).

2. Исходя из числа формульных единиц на элементарную ячейку, объема элементарной ячейки (приводимого в справочниках по структуре кристаллов) и кристаллохимической формулы. Например, объем элементарной ячейки  $(\text{Al}_{99,98}\text{Cr}_{0,02})_2\text{O}_3 \approx$  объему  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равен  $20,3 \text{ \AA}^3$  ( $20,3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ); в этом объеме — 2 формульные единицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. е. 4 атома Al. Отсюда в  $1 \text{ см}^3$   $0,2 \cdot 10^{24}$  атомов Al. При соотношении  $\text{Al}_{99,98}\text{Cr}_{0,02}$  число атомов Cr в  $1 \text{ см}^3$  равно  $\sim 4 \cdot 10^{19}$ .

сечения поглощения  $\sigma = \alpha/n_0$  (соответствующего атомному коэффициенту ослабления в рентгенографии). Соотношение между молярным коэффициентом поглощения  $\varepsilon$  ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и эффективным сечением поглощения  $\sigma$  ( $\text{см}^2$ ):  $1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \approx 0,4 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ . Сила осциллятора

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \varepsilon dv = 4,315 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon dv.$$

Но, принимая гауссову форму кривой поглощения и представляя площадь под кривой с помощью  $\varepsilon_{\text{max}} \cdot \Delta v_{1/2}$ , где  $\Delta v_{1/2}$  — ширина полосы поглощения на половине ее высоты, получаем:  $f = 4,6 \cdot 10^{-9} \varepsilon_{\text{max}} \cdot \Delta v_{1/2}$  ( $\varepsilon$  — натуральный молярный коэффициент поглощения), т. е. численное значение силы осциллятора отличается от молярного коэффициента поглощения не только коэффициентом, соответствующим атомным единицам, но и включением ширины полосы поглощения\*.

Практическое определение точных значений коэффициентов поглощения осложняется необходимостью учитывать отражение от поверхности кристалла и рассеяние от внутренних дефектов в кристалле, трещинок, включений. Поправка на отражение учитывается выражением

$$I = I_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha l},$$

где  $R$  — отражательная способность.

Вследствие трудности учета отражения и в особенности рассеяния часто поглощение выражается в виде оптической плотности или в произвольных единицах.

**Спектры диффузного отражения.** Практически весьма важным способом получения оптических спектров минералов являются спектры диффузного отражения, т. е. спектры отражения от порошкообразных кристаллов, а не от полированных поверхностей или граней кристаллов [226, 343, 347, 348, 365]. К ним приходится прибегать в случае темноокрашенных минералов, порошкообразных образцов, но и в случае монокристаллов с внутренними дефектами этот способ нередко дает более выразительные спектры, чем спектры поглощения.

Аналогия спектров диффузного отражения со спектрами поглощения и отличие их от спектров зеркального отражения связаны с механизмом отражения света от порошкообразных кристаллов. В отраженном свете имеются две компоненты.

1. Зеркальная компонента, возникающая в результате отражения от поверхности без прохождения через кристалл, описывается формулой Френеля (при нормальном падении света):

$$R_{\text{зерк}} = \frac{(n-1)^2 + n^2 [K]^2}{(n+1)^2 + n^2 [K]^2}.$$

где  $[K] = K\lambda/4\pi n$  — показатель поглощения;  $K$  — линейный коэффициент экстинкции;  $n$  — показатель преломления;  $\lambda$  — длина волны.

2. Диффузная компонента, возникающая в результате поглощения света веществом и появления его на поверхности частиц после многократного рассеяния, описываемая выражением

$$R_{\infty} = \frac{1 - \sqrt{\frac{K}{K+2S}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{K+2S}}},$$

\* Сила осциллятора  $f$  входит в формулу Смакулы для определения числа  $F$ -центров по спектру поглощения, но в этой формуле полуширина полосы поглощения выражается в эв, коэффициент поглощения — натуральный в  $\text{см}^{-1}$ , концентрация в атомах на  $\text{см}^3$ .

где  $R_{\infty}$  — отражение относительно непоглощающего стандарта;  $K$  — линейный коэффициент экстинкции;  $S$  — коэффициент рассеяния, практически не зависящий от длины волны и связанный в основном с размером зерен.

Получаемая экспериментально в спектрофотометрах величина  $\lg I_0/I$  состоит при снятии спектров отражения из этих двух компонент. В сильно поглощающих кристаллах (с металлическим блеском) преобладает зеркальная компонента, в сравнительно слабо поглощающих — диффузная компонента. При получении спектров диффузного отражения принимаются меры для уменьшения зеркальной компоненты (например, с помощью использования скрещенных поляризатора и анализатора) [226].

Ордината в спектрах диффузного отражения представляет собой так называемую функцию Кубелки — Мунка [226, 347, 348]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}.$$

Поскольку коэффициент рассеяния  $S$  не зависит от длины волны, положения минимумов в спектрах диффузного отражения совпадают с максимумами оптической плотности в спектрах поглощения.

Поскольку относительное диффузное отражение  $R_{\infty}$  связано с коэффициентом поглощения, умноженным на средний диаметр зерен, можно оценить значение  $K$ , а поскольку  $K = \epsilon C$ , то в конкретных системах можно примерно оценивать зависимость от концентрации [556].

## 6.2. ТИПЫ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРАВИЛА ОТБОРА

Полосы поглощения в оптических спектрах кристаллов могут резко различаться по интенсивности поглощения и по ширине. Так, величина молярного коэффициента поглощения принимает значения от  $10^5$ — $10^6$  до  $10^{-1}$ — $10^{-2}$   $\text{см}^{-1} \times \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ . При этом оптические переходы разного типа имеют различный порядок величины коэффициента поглощения. Это определяется правилами отбора, указывающими, между какими из пар электронных состояний (уровней энергии) возможны переходы. Запрещенные переходы все же проявляются в спектрах поглощения, но с интенсивностью, меньшей на порядок или несколько порядков по сравнению с соответствующими разрешенными переходами. Различные правила отбора сопоставляют характеристики электронных состояний по орбитальному квантовому числу электронов ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ), по спину  $S$  (мультиплетности  $2S + 1$ ), по орбитальному состоянию иона в кристалле (т. е. типу симметрии или неприводимому представлению, см. 2.1). Ослабление этих правил отбора связано со смешением различных состояний (например,  $d$ - и  $p$ -состояний), со спин-орбитальным взаимодействием, с взаимодействием электронного и колебательного состояний. Рассмотрим различные правила отбора и возможности их ослабления.

*Правило отбора по четности (правило Лапорта).* Напомним, что четными называются  $d$ - и  $s$ -орбитали, в которых положительный и отрицательный заряды распределены центральносимметрично, а нечетными —  $p$ - и  $f$ -орбитали с антицентросимметричным распределением заряда.

«Запрещены по четности» (или «запрещены правилом Лапорта») переходы между состояниями одинаковой четности:  $g \neq g$ ,  $u \neq u$ .

«Разрешены по четности» переходы «четное — нечетное» состояния:  $g \rightleftharpoons u$ , так как при одинаковой четности интеграл момента перехода обращается в нуль (см. 2.1). Это означает, что переходы  $d-d$ ,  $p-p$ ,  $s-s$  запрещены, но  $s-p$ ,  $p-d$ ,  $d-f$  — разрешены. Это отвечает правилу отбора по орбитальному квантовому числу  $l$  атомных спектров: разрешены переходы с  $\Delta l = \pm 1$  (см. рис. 3).

Это правило — общее для атомных спектров и для спектров атомов в кристаллах. В атомных спектрах переходы  $d-d$ ,  $p-p$ ,  $s-s$  действительно полностью отсутствуют и серии  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  связаны с этим правилом отбора (см. рис. 4). В то же время в кристаллах  $d-d$  переходы (и  $f-f$  переходы) проявляются — это и есть спектры кристаллического поля, спектры переходных металлов, наиболее обычные в видимой области и определяющие окраску большинства минералов. То, что спектры кристаллического поля ( $d-d$  переходы) запрещены по четности, обуславливает их намного меньшую интенсивность по сравнению с разрешенными по четности переходами с переносом заряда (переходами между  $p$ -орбиталями лигандов и  $d$ -орбиталями переходных металлов).

Ослабление правила отбора по четности связано в основном с тремя факторами:

- а) наличием или отсутствием центра симметрии;
- б) смещением  $d$ - и  $p$ -состояний;
- в) взаимодействием электронных  $d$ -состояний с нечетными колебательными состояниями.

Отсутствие центра симметрии (в локальной симметрии комплекса) ослабляет это правило отбора, поскольку оно связывает характеристики орбиталей по их центросимметричности или антицентросимметричности. Поэтому тетраэдрические комплексы имеют значительно большую интенсивность, чем аналогичные октаэдрические комплексы. Поэтому *cis*-комплексы и положения без центра симметрии имеют заметно большую интенсивность, чем *trans*-комплексы и другие центросимметричные положения, а большие искажения симметрии могут сопровождаться относительным увеличением интенсивности (хотя, в общем, интенсивности всех октаэдрических комплексов близки, независимо от искажения).

При смещении  $d$ -орбиталей переходного металла с  $p$ -орбиталями лигандов (с образованием молекулярной орбитали) четный характер  $d$ -орбитали теряется. Поэтому возрастание ковалентной связи приводит к увеличению интенсивности  $d-d$  переходов. Смещение состояний происходит также в случае близости запрещенного перехода к интенсивному разрешенному переходу; это приводит к полосам поглощения «с заимствованной интенсивностью» (например, усиление интенсивности полос запрещенных переходов, накладывающихся на полосу переноса заряда).

Ослабление правила отбора по четности в центросимметричных комплексах связано электронно-колебательным\* механизмом взаимодействия, обуславливающим временное исчезновение, вследствие нечетных колебаний, центра симметрии.

В октаэдрической группе симметрии  $O_h$  момент перехода  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  преобразуется как нечетное представление  $T_{1u}$ , и поэтому переходы между всеми четными в этой группе  $d$ -состояниями запрещены (см. 2.1). Но поскольку колебания преобразуются в  $O_h$  по  $A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$  (т. е. здесь содержится  $T_{1u}$ ), то  $T_{1u}$  (колеб.)  $\times$   $T_{1u}$  (момента перехода) =  $A_{1g}$  и переход становится разрешенным [84, с. 128—131].

\* Vibronic в литературе на английском языке: от **vibrational electronic**.

*Правило отбора по спину (по мультиплетности).* Электронное состояние атомов определяется орбитальной и спиновой компонентой. В атомах в кристалле от состояний свободного атома сохраняется спин  $S$  (и соответственно мультиплетность  $2S + 1$ ). Поэтому правило отбора по спину является общим для спектров свободных атомов и атомов в кристалле: разрешены переходы между состояниями с одинаковым спином ( $\Delta S = 0$ ). Например, разрешены по спину кватер-кватерные переходы  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  между состояниями с одинаковой мультиплетностью 4 (спином  $3/2$ ), но запрещены по спину секстет-кватерные переходы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$   ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  между состояниями с разной мультиплетностью: 6 и 4 (спином  $5/2$  и  $3/2$ ). Ослабление этого правила отбора происходит за счет спин-орбитального взаимодействия.

*Правило отбора по числу электронов, участвующих в переходе:* разрешены одноэлектронные переходы. Например,  $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^1$  — одноэлектронные, разрешены;  $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^2$  — двухэлектронные, запрещены; интенсивность их значительно ослаблена (см. стр. 202.  $\text{Cr}^{3+}$ ).

*Правила отбора, связанные с преобразованием электронного состояния в кристалле по определенным типам симметрии (неприводимым представлениям),* рассмотрены в 2.1. Они являются общими для переходов, запрещенных или разрешенных другими правилами отбора, но связаны с особенностями состояния иона в кристаллическом поле определенной точечной группы симметрии и обуславливают дихроизм спектров поглощения. Дихроичны в полях некубической симметрии все полосы поглощения — переноса заряда и кристаллического поля.

Например, в полях тригональной сингонии переходы  $A \rightarrow E$  разрешены в перпендикулярной относительно оси третьего порядка ориентировке, а переходы  $A \rightarrow A$  — в параллельной.

Правила отбора различны для трех возможных видов переходов: электрического дипольного, магнитного дипольного, электрического квадрупольного. Но для ионов с  $d^n$ -конфигурациями осуществляются в основном только электрические дипольные переходы и только для них молярный коэффициент поглощения может принимать значения больше примерно единицы. Однако в некоторых случаях наблюдаются магнитные дипольные переходы (когда электрические дипольные запрещены) с интенсивностью менее  $1 - 0,1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ . В лантанидах и актинидах (с  $f^n$ -конфигурациями) часто осуществляются и магнитные дипольные переходы.

*Интенсивности и ширина полос поглощения различного типа.* Роль различных правил отбора проявляется в различных аспектах характеристики спектров поглощения. Одни правила отбора связаны с типом перехода: разрешены по четности переходы с переносом заряда и межзонные переходы, очень интенсивные, попадающие для большинства ионных кристаллов в ультрафиолетовую область; запрещены по четности переходы между уровнями  $d$ -электронов, расщепленными кристаллическим полем. Другие правила отбора определяют менее резкие изменения интенсивности поглощения: в спектрах кристаллического поля разрешенные по спину переходы имеют большую интенсивность и представлены широкими полосами поглощения (порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$ ), тогда как запрещенные по спину переходы дают узкие слабые полосы. Третьи правила отбора определяют дихроизм полос поглощения: в некубических кристаллических полях как полосы кристаллического поля, так и полосы переноса заряда (и собственное поглощение), как разрешенные, так и запрещенные по спину — дихроичны. В зависимости от ориентировки поляризованного света относительно оси симметрии переходы между одними состояниями (по типу симметрии)

Правила отбора и интенсивности полос поглощения различного типа

Характеристики переходов	$f$	$\epsilon$	Характеристики спектров
I. Запрещены по четности			Спектры кристаллического поля
1) Запрещены по спине	$10^{-7}-10^{-8}$	0,1—0,01	Линейчатые спектры
2) Разрешены по спине	$10^{-5}-10^{-4}$	10	Полосчатый спектр
а) с $d-p$ -смещением		10—100	
б) с заимствованной интенсивностью	$10^{-3}$	100	Полосчатый спектр
II. Разрешены по четности и по спине	$10^{-2}-10$	$10^3-10^6$	Полосы переноса заряда, собственное поглощение — очень широкие полосы, уходящие в дальнюю ультрафиолетовую (УФ) область

разрешены, другие запрещены. Выводы из этих сопоставлений сведены в табл. 38. Интенсивность поглощения в табл. 38 выражена в виде максимума полосы поглощения — молярного коэффициента поглощения  $\epsilon$  (или эффективного сечения), а также в виде интегрального поглощения, учитывающего ширину полосы, — силы осциллятора  $f$  (см. стр. 189).

### 6.3. ОПИСАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Особенности спектров рассматриваются для конфигураций  $3d^n$ , применительно к наиболее распространенным валентным состояниям ионов.

Приводимые ниже описания спектров связаны с предыдущим изложением и в случае необходимости можно обращаться к соответствующим разделам или к обзорам [72, 266, 282, 290, 302, 313, 330, 334, 391, 395].

Общий порядок описания спектров: 1) электронная конфигурация (см. табл. 6 и рис. 33), 2) термы свободных ионов (см. табл. 8), 3) расщепление термов кристаллическими полями различной симметрии (см. табл. 14), 4) правила отбора (см. табл. 23—27), 5) общие особенности спектров и окраска, 6) спектры наиболее изученных соединений, 7) отсылки на работы по спектрам данного иона в минералах и некоторых неорганических соединениях.

Указания на октаэдрическую и тетраэдрическую координации означают лишь шестерную и четверную координации с расположением лигандов примерно по вершинам октаэдра или тетраэдра, но не симметрию  $O_h$  или  $T_d$ . Локальная симметрия определяется указанием точечной группы.

**Титан.**  $3d^0 : Ti^{4+}$ . В этом наиболее устойчивом и обычном валентном состоянии титан не имеет  $d$ -электронов и поэтому не дает спектров кристаллического поля (не имеет полос поглощения в видимой области). Полоса переноса заряда для кислородных и галоидных соединений  $Ti^{4+}$  попадает в ближнюю ультрафиолетовую область, поэтому соединения  $Ti^{4+}$  при отсутствии примесей и центров бесцветны.

В чистом стехиометрическом  $\text{TiO}_2$  максимумы полос переноса заряда находятся (рис. 80) в анатазе ( $\text{TiO}_2$ ) в области 3,7 эв ( $= 29\,850\text{ см}^{-1} = 335\text{ нм}$ ), в рутиле ( $\text{TiO}_2$ ) — 3,3 эв ( $= 26\,600\text{ см}^{-1} = 376\text{ нм}$ ) и 3,67 эв (полоса 3,3 эв связывается с внутренним переходом  $\text{Ti}^{4+}$  с изменением конфигурации:  $3d^0 4s^m = 3d' 4s^{m-1}$ ; полоса 3,67 эв — с переносом заряда от кислорода к титану) [304].

При отклонении от стехиометрии  $\text{TiO}_2$  — появлении вакансий кислорода — происходит частичное восстановление  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$ , который представляет собой электронный центр ( $\text{Ti}^{4+} + e^-$ ). При вхождении в состав  $\text{TiO}_2$  примесей, в особенности наиболее обычных примесей других ионов группы железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др.), также происходят процессы возникновения сложных центров с участием  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ . С этими центрами связано обратимое потемнение рутила на свету. Но полоса  $\text{Ti}^{3+}$ , находящаяся около 500 нм, при наличии уже десятых долей процента  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  быстро перекрывается значительно более интенсивными полосами переноса заряда или сместившимся (при введении примесей) краем поглощения. Возможные дополнительные осложнения связаны с интервалентными переходами ( $\text{Ti}^{4+} - \text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$  и др.)

$3d^1 : \text{Ti}^{3+}$ . Наличие единственного электрона сверх заполненных оболочек обуславливает отличие  $\text{Ti}^{3+}$  (и других с  $d^1$ -конфигурацией) от ионов с другими  $d^n$ -конфигурациями и аналогию его с  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ -конфигурацией, т. е. с недостатком одного электрона в завершенной  $d^{10}$ -оболочке):

1) свободный ион с  $3d^1$ -конфигурацией имеет единственный терм  ${}^2D$  (так как электрон — единственный, то орбитальный момент  $L$  иона в целом равен орбитальному моменту  $l$  электрона, а так как это —  $d$ -электрон, то  $L = l = d = 2 = D$ ; спиновый момент  $S$  иона равен спиновому моменту  $s$  электрона:  $S = s = 1/2$ ; мультиплетность  $2S + 1 = 2$ , терм  ${}^2D$ );

2) все уровни иона с одним неспаренным электроном имеют один и тот же спин, т. е. одинаковую мультиплетность, поэтому эта конфигурация (и только  $d^1$  и  $d^9$ ) не дает запрещенных по спину переходов (между уровнями с разной мультиплетностью), как в  $d^2 - d^8$  системах, поэтому в спектре нет узких, усложняющих спектр полос;

3) поскольку имеется лишь один электрон, параметры межэлектронного взаимодействия  $B$  и  $C$  (параметры Рака) здесь отсутствуют; расщепление термина  ${}^2D$  в кристаллических полях определяется лишь силой кристаллического поля (а также орбитальным взаимодействием, эффектом Яна — Теллера, понижением симметрии);

4) в кубическом кристаллическом поле терм  ${}^2D$  расщепляется (рис. 81) на два уровня:  ${}^2T_{2g}$  (нижний в октаэдрической координации; верхний в кубе и тетраэдре) и  ${}^2E_g$ , переход между которыми должен был бы давать одну полосу поглощения, однако в тетрагональных и более низких полях уровень  ${}^2E_g$  расщепляется на два вследствие понижения симметрии, а в кубическом и тригональном полях  ${}^2E_g$  расщепляется вследствие эффекта Яна — Теллера, поэтому всегда в спектрах  $3d^1$ -ионов наблюдается очень широкая двугорбая полоса (иногда второй переход не разрешается и расщепление проявляется

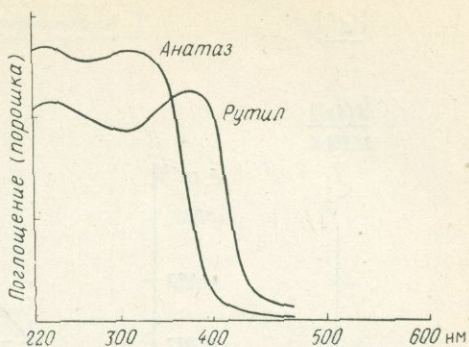


Рис. 80. Спектры поглощения  $\text{TiO}_2$  — рутила и анатаза (спектры переноса заряда)

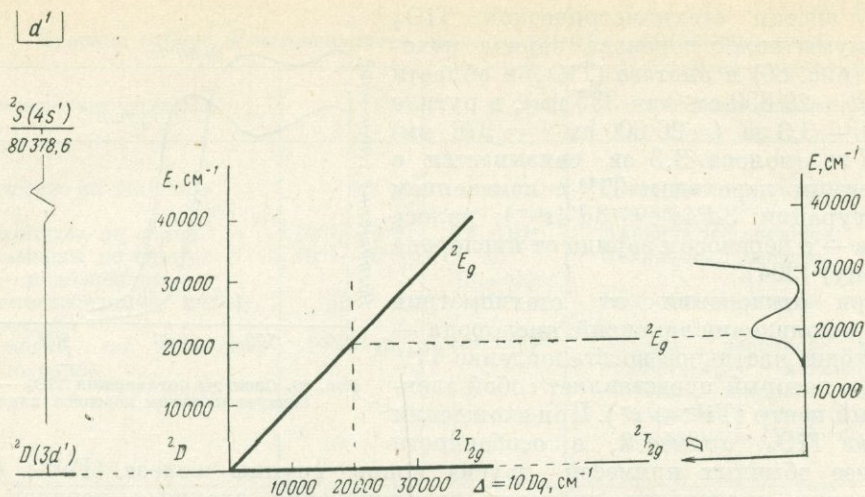


Рис. 81. Диаграмма энергетических уровней ионов с  $d^1$ -конфигурацией в октаэдрическом поле ( $Ti^{3+}$ ,  $V^{4+}$  и др.). Из конфигурации  $d^1$  образуется только один терм  ${}^2D$ , который расщепляется в кубическом поле на два уровня  ${}^2T_{2g}$  и  ${}^2E_g$ ; следующая — возбужденная — конфигурация возникает лишь при  $80\,378,6 \text{ см}^{-1}$

в уширении полосы или чаще всего в появлении «плеча» на длинноволновой стороне широкой полосы поглощения);

5) поскольку состояния  $3d^1$ -ионов являются одноэлектронными состояниями, то их уровни в кристаллических полях обозначаются как  $T_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  и т. д., так и  $t_{2g}$ ,  $e_g$ ,  $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$  т. д. или как соответствующие им орбитали:  $a_{1g} - d_{x^2-y^2}$ ,  $b_{1g} - d_{xy}$ ,  $t_{2g} - d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и т. д. (см. табл. 14).

Схемы расщепления уровней  $d^1$ -ионов в различных кристаллических полях показаны на рис. 82.

При рассмотрении спектров поглощения ионов  $Ti^{3+}$  (рис. 83, 84) целесообразно выделить две группы спектров: 1) спектры растворов, стекол, химических соединений с  $Ti^{3+}$ , полученных в специально восстановительных условиях; эти спектры можно рассматривать как эталонные, как характеризующие общие особенности уровней иона  $Ti^{3+}$  [268, 368 и др.]; 2) спектры минералов и искусственных соединений, в которые  $Ti^{3+}$  входят как примесь, как электронный центр. В природе  $d^1$ -ионы не образуют самостоятельных минералов и всегда присутствуют лишь в виде электронных центров в примесных количествах. Среди минералов можно выделить две подгруппы спектров  $Ti^{3+}$ :

а) спектры минералов, содержащих железо, — сюда относятся титаносодержащие разновидности минералов железа ( $Ti$ -гранат,  $Ti$ -авгит и др.) и титановые минералы, практически всегда содержащие железо; лишь в редких случаях удается выделить полосу  $Ti^{3+}$ , перекрывающуюся полосой переноса заряда и полосами кристаллического поля  $Fe^{3+}$ . Так, спектры  $Ti^{3+}$  наблюдались в титан-авгите, фиолетовом рутиле, розовом сфене, бенитоите. В таких титановых минералах, как рамзаит, батисит, ловчоррит, астрофиллит, лампрофиллит, нештунит и др., различаются только полосы поглощения железа [282];

б) спектры поглощения  $Ti^{3+}$ , наблюдаемые в минералах, в которых наличие  $Ti^{3+}$  устанавливается с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Именно этим методом было установлено широкое распространение  $Ti^{3+}$

Октаэдрическая координация

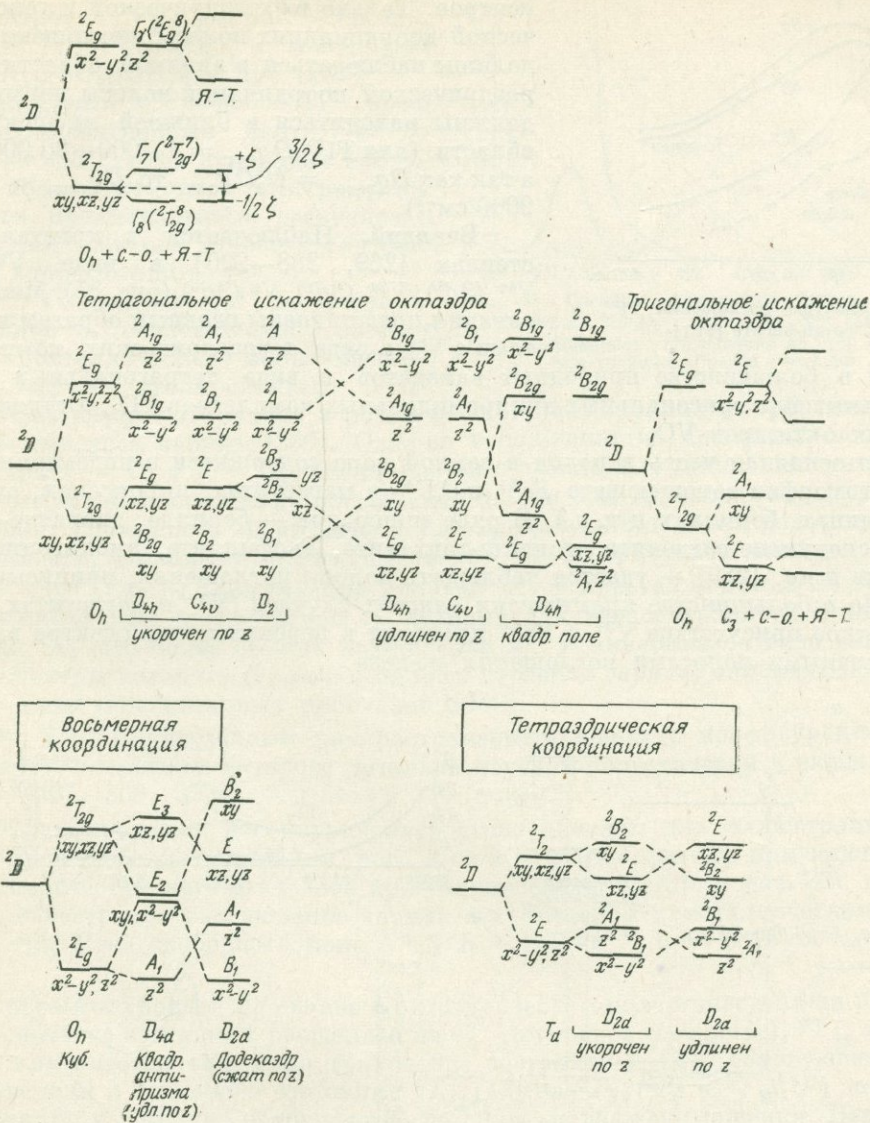


Рис. 82. Схемы расщепления единственного термина  ${}^2D$  конфигурации  $d^1$  в различных координациях и в кристаллических полях различной симметрии

в природных минералах. Как и другие  $d^1$ -ионы ( $V^{4+}$ ,  $Y^{2+}$ ,  $Zr^{3+}$ ,  $Mo^{5+}$ ,  $W^{5+}$ ), ион  $Ti^{3+}$  в минералах присутствует обычно в виде электронного центра  $Ti^{3+} = Ti^{4+} + e^-$ . В связи с этим ионы  $d^1$ -конфигурации, ранее отмечавшиеся в единичных случаях, приобретают новое значение в минералогии и геохимии. Хотя вследствие малых концентраций (0, n — 0,00 n%) основным методом наблюдения

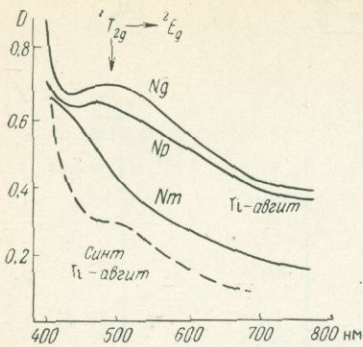


Рис. 83. Спектры поглощения  $Ti^{3+}$  в титан-авгите [297]

$VO_4^{3-}$  и в большинстве природных ванадатов в виде тетрагональных пирамидальных или тригональных дипирамидальных комплексов  $VO_5$ , а также искаженных октаэдров  $VO_6$ .

Но основная часть ванадия в земной коре содержится в виде примесного  $V^{3+}$ , изоморфно замещающего  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  (в магнетитах, пироксенах, слюдах, турмалинах, бериллах и т. д.). В ряде минералов — берилле, диопсиде-лавровите, сподумене-гиддените, цоизите-танзаните, апофиллите, амблигоните, вавеллите и др. [289] — удается наблюдать полосы поглощения, приписываемые  $V^{3+}$ . Но в большинстве практически важных случаев ( $V^{3+}$  в магнетитах и др.) совместное присутствие  $V^{3+}$  с  $Fe^{3+}$  приводит к перекрыванию спектра ванадия интенсивными полосами поглощения железа.

их является ЭПР, оптические спектры весьма ценны для полной характеристики этих центров. Только в октаэдрической и гексаэдрической координациях полосы поглощения  $Ti^{3+}$  должны наблюдаться в видимой области, в тетраэдрической координации полосы поглощения должны находиться в ближней инфракрасной области (для  $Ti^{3+}$   $Dq_{окт} = 17\,000 - 20\,000\text{ см}^{-1}$ , а так как  $Dq_{тетр} = 4/9 Dq_{окт}$ , то  $Dq_{тетр} \approx 7500 - 9000\text{ см}^{-1}$ ).

**Ванадий.** Наблюдается в кристаллах и стеклах [269, 288—290] в виде  $V^{5+}(3d^0)$ ,  $V^{4+}(3d^1)$ ,  $V^{3+}(3d^2)$ ,  $V^{2+}(3d^3)$  (рис. 85). Минералы ванадия представлены главным образом ванадатами с  $V^{5+}$  в виде тетраэдрических комплексов

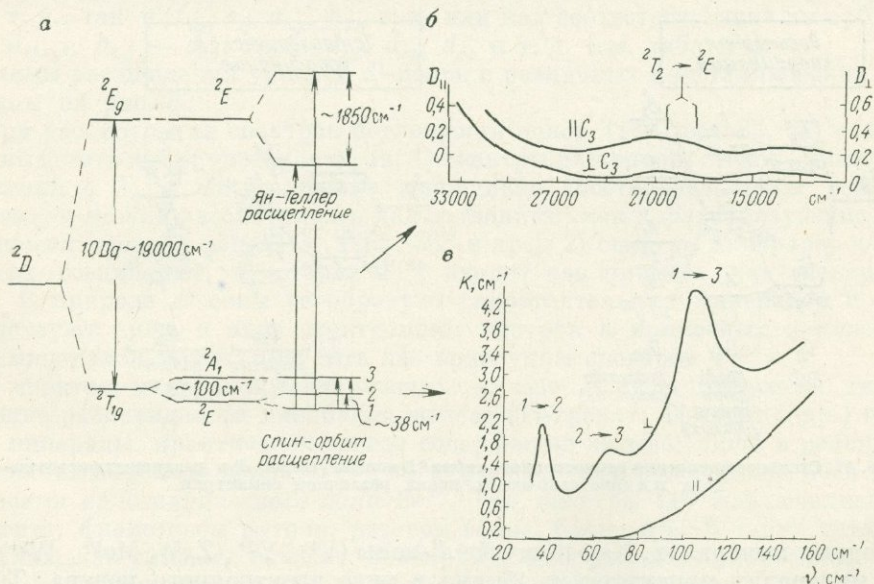


Рис. 84. Спектр поглощения  $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ .

а — схема уровней  $Ti^{3+}$  в  $Al_2O_3$  в кристаллическом поле с симметрией  $C_3$  и с учетом спин-орбитального и Ян-Теллеровского расщепления; б — спектр  $Al_2O_3 : Ti^{3+}$  в видимой и ближней ультрафиолетовой области; в — спектр  $Al_2O_3 : Ti^{3+}$  в дальней инфракрасной области [362]

Минералы  $V^{3+}$  и  $V^{4+}$  сравнительно редки: это карелианит  $V_2O_3$ , монтроузит  $VOOH$ , роскоэлит  $KV_2[AlSi_3O_8](OH)_2$ , парамонроузит  $VO_2$ , датонит  $VO(OH)_2$ , харадаит  $SrV[Si_2O_7]$ , минасрагит  $V_2(H_2O)_{15}[SO_4](OH)_2$  и др. [289].

Примесный  $V^{4+}$  подобно  $Ti^{3+}$  представляет электронный центр:  $V^{4+} = V^{5+} + e^-(3d^1)$ .  $V^{2+}$  в минералах наблюдается пока с помощью спектров электронного парамагнитного резонанса и оптических спектров только в синтетическом фторфлогопите.

$3d^0$ :  $V^{5+}$  подобно  $Ti^{4+}$  не имеет  $d$ -электронов и, следовательно, не дает полос кристаллического поля. Спектры  $V^{5+}$  в случае изолированных  $VO_4^{3-}$

комплексов интерпретируются в рамках теории молекулярных орбиталей, как спектры переноса заряда [288]. Одна ко в большинстве минералов-ванадатов комплексы  $V-O_5$  и  $V-O_6$  объединяются в сложные группировки, интерпретация которых проводится в рамках зонной теории (как переходов между валентной зоной, сложенной преимущественно  $2p$ -орбиталями кислорода, и зоной проводимости, состоящей преимущественно из  $3d$ -орбиталей ванадия) [288].

$3d^1$ :  $V^{4+}$ . Схемы расщепления уровней  $V^{4+}$  в кристаллических полях различной симметрии тождественны со схемами для изоэлектронного с ним  $Ti^{3+}$  (см. рис. 81). Но более обычно нахождение  $V^{4+}$  в минералах в виде ванадила  $VO^{2+}$ , спектры которого (включая полосы переноса заряда) описываются с помощью схем молекулярных орбиталей [289].

$3d^2$ :  $V^{3+}$ . Единственным распространенным ионом с конфигурацией  $3d^2$  является  $V^{3+}$ , спектры которого подробно изучены теоретически и экспериментально [307, 308, 352].

$3d^2$ -конфигурация рассматривалась выше дважды: для иллюстрации вывода термов свободного иона (см. рис. 25) и в качестве примера при сопоставлении сильного, среднего и слабого кристаллического поля (см. рис. 32), где показано качественно расщепление термов в кубическом кристаллическом поле. Параметры Рака свободного иона  $V^{3+}$ :  $B = 862 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 3815 \text{ см}^{-1}$ ,  $C/B = 4,4$ .

Диаграмма уровней  $3d^2$ -ионов в октаэдрическом поле приведена на рис. 86. Терм основного состояния расщеплен на  ${}^3T_{1g}$  (основное состояние),  ${}^3T_{2g}$  и  ${}^3A_{2g}$ . Кроме них имеется еще одно триплетное состояние —  ${}^3T_{1g}$ , образующееся из  ${}^3P$ . Переходы с основного состояния  ${}^3T_{1g}({}^3F)$  на  ${}^3T_{2g}({}^3F)$  и  ${}^3T_{1g}({}^3P)$  дают две интенсивные и широкие разрешенные по спину полосы поглощения. Переходы на  ${}^3A_{2g}({}^3F)$  и на уровни, расположенные выше него, часто перекрываются полосой переноса заряда. Остальные состояния  $3d^2$ -ионов — синглетные, переходы на них запрещены по спину, но частично проявляются вследствие электронно-колебательного взаимодействия: слабый линейчатый спектр возникает в результате перехода на уровни  ${}^1T_2$ ,  ${}^1E(1D)$  и  ${}^1A_1(1G)$ , почти не зависящие от силы кристаллического поля  $Dq$ . Переходы на уровни  ${}^1T_2$  и  ${}^1T_1(1G)$ , зависящие от  $Dq$ , дают не только слабые, но и широкие полосы, поэтому они сливаются с близлежащими полосами поглощения.

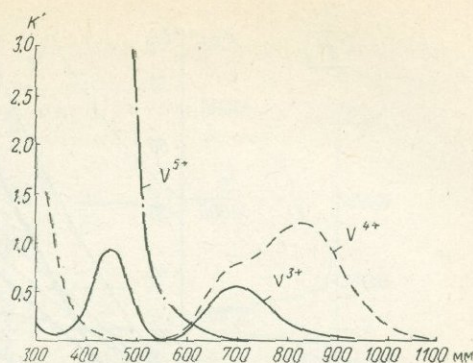


Рис. 85. Спектры поглощения стекла  $20K_2O \cdot 30ZnO \cdot 50P_2O_5$  с  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  [269].

$K'$  — коэффициент поглощения на 1% ванадия при толщине образца  $l = 1 \text{ мм}$

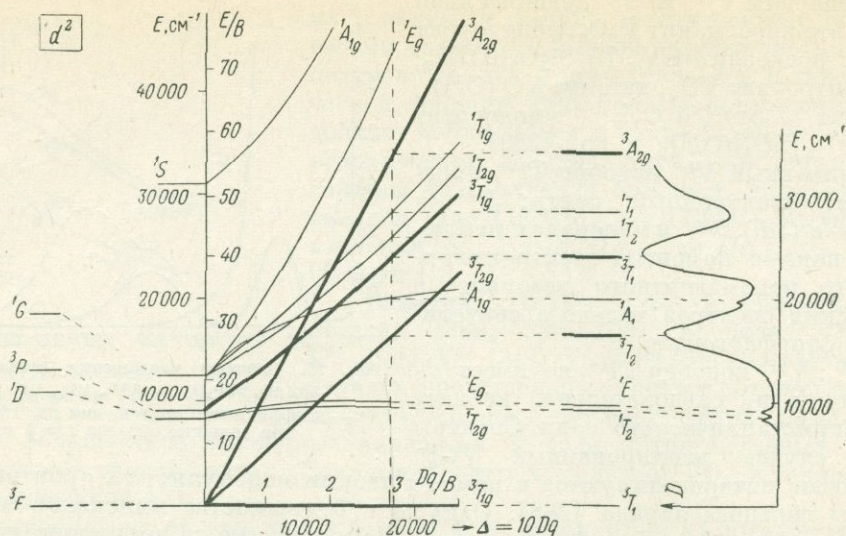


Рис. 86. Диаграмма энергетических уровней ионов с конфигурацией  $d^2$  ( $V^{3+}$ ) в октаэдрическом поле.

$a$  — термы свободного иона  $V^{3+}$  ( $3d^2$ ) при  $B = 862$ ,  $C = 3815$   $\text{см}^{-1}$ ;  $b$  — то же, при  $B = 610$ ,  $C = 2500$ ,  $C/B = 4,1$  (в кристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3 : V^{3+}$ ), но  $Dq = 0$ ;  $c$  — расщепление термов в поле октаэдрической симметрии;  $z$  — уровни  $V^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в кубическом приближении ( $Dq = 1800$   $\text{см}^{-1}$ );  $\partial$  — неполяризованный спектр  $\text{Al}_2\text{O}_3 : V^{3+}$

Схема уровней и спектр поглощения  $V^{3+}(3d^2)$  очень сходны с  $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ , хотя эти ионы и не изоэлектронны: при разном числе электронов и, следовательно, разной мультиплетности оба иона имеют одинаковое орбитальное состояние ( ${}^3F$  и  ${}^4F$ ) и еще только по одному состоянию с той же мультиплетностью ( ${}^3P$  у обоих), что приводит к трем интенсивным (разрешенным по спину) полосам поглощения, к которым добавляются слабые узкие линии вследствие запрещенных по спину переходов. Близкие значения  $Dq$ ,  $B$ ,  $C$  приводят не только к одинаковому виду спектров  $V^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , но и к близости полос поглощения по положению и к такой же окраске соединений  $V^{3+}$ : красной (при меньших значениях  $Dq$ ) или зеленой (при больших  $Dq$ ).

Поэтому «александритовая» окраска корунда может возникать как при вхождении в него  $\text{Cr}^{3+}$ , так и  $V^{3+}$ . Определение  $Dq$ ,  $B$ ,  $C$  для  $V^{3+}$  см. стр. 84.

Спектр  $\text{Al}_2\text{O}_3 : V^{3+}$  (см. рис. 86,  $\partial$ ) изучался неоднократно экспериментально в поляризованном свете [362] и теоретически [352]. Полосы поглощения [362]: 17510  $\parallel$  ( $f = 0,279 \cdot 10^{-4}$ ) и 17420  $\perp$  ( $f = 0,360 \cdot 10^{-4}$ ) ( ${}^3T_2$ ), 24930  $\parallel$   $\parallel$  ( $f = 5,61 \cdot 10^{-4}$ ) и 25310  $\perp$  ( $f = 1,60 \cdot 10^{-4}$ ) ( ${}^3T_1$ ) и 31240  $\text{см}^{-1}$  ( ${}^3A_2$ ). Параметры [352]:  $10Dq = 18\,000$   $\text{см}^{-1}$ ;  $B = 610$   $\text{см}^{-1}$ ;  $C = 2500$   $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu = 800$   $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu^1 = 200$   $\text{см}^{-1}$ ;  $\zeta = 1500$   $\text{см}^{-1}$ .

Полосы поглощения  $V(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  в  $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : 17 800  $\text{см}^{-1}$  ( ${}^3T_{2g}$ )  $\epsilon = 3,5$   $\text{см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; сила осциллятора  $f = 0,6 \cdot 10^{-4}$ ; ширина полосы  $\delta\nu_{1/2} = 3200$   $\text{см}^{-1}$ ; 25 700 ( ${}^3T_{1g}$ );  $\epsilon = 6,6$ ;  $f = 1,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $\delta\nu_{1/2} = 3300$   $\text{см}^{-1}$ ;  $10Dq = 18\,600$ ;  $B = 665$  [334].

$V^{3+}$  в тетраэдрической координации наблюдался в синтетических  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  [330]; диаграмма уровней  $d^2$  в тетраэдре соответствует  $d_{\text{окт}}^8$ , т. е. диаграмме уровней  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдре, для  $Dq = 550$   $\text{см}^{-1}$ ,  $B = 456$   $\text{см}^{-1}$  (в  $\text{ZnS}$ ), для  $Dq = = 480$   $\text{см}^{-1}$  (в  $\text{CdS}$ ).



Расщепление нижних термов  ${}^4F$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^2G$  (и частично других дублетных термов) в кубическом (октаэдрическом) поле в зависимости от силы кристаллического поля  $Dq$  показано на диаграмме Танабе — Сугано (см. рис. 87). Уровни остальных термов уходят в ультрафиолетовую область, где перекрываются полосой переноса заряда. Уровни  ${}^4A_2$ ,  ${}^4T_2$ ,  ${}^2A_1$ ,  ${}^2A_2$  обнаруживают прямолинейную зависимость от силы кристаллического поля, так как являются единственными уровнями данного типа, тогда как одинаковые состояния  ${}^4T_1({}^4F)$ , получающиеся при расщеплении  ${}^4F$ , и  ${}^4T_1({}^4P)$ , получающиеся из  ${}^4P$ , отталкиваются и соответствующие им уровни расходятся (по той же причине изгибаются уровни  ${}^2E$ ,  ${}^2T_1$ ,  ${}^2T_2$ ). Только уровни  ${}^2E$ ,  ${}^2T_1$ ,  ${}^2T_2$  (из  ${}^2G$ ) почти не обнаруживают зависимости от  $Dq$ .

Основным состоянием в кубическом поле является  ${}^4A_{2g}$  (переходящее при понижении симметрии в  ${}^4A_2$  и  ${}^4A$ ). Другие квартетные термы образуются при расщеплении основного терма  ${}^4F({}^4A_{2g}, {}^4T_{2g}, {}^4T_{1g})$  и при преобразовании  ${}^4P$  в  ${}^4T_{1g}$ . Переходы между  ${}^4A_{2g}$  и этими термами (квартет-квартетные) разрешены по спину, переходы между  ${}^4A_{2g}$  и остальными состояниями  $\text{Cr}^{3+}$  (квартет-дублетные) запрещены по спину. Определение  $Dq$ ,  $B$ ,  $C$  см. стр. 84.

Из положения первой разрешенной по спину полосы поглощения  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  определяется  $Dq$ , а из положения второй —  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  определяется  $B$ . Полученные значения используются для определения с помощью диаграммы Танабе — Сугано (см. рис. 87) остальных полос и линий поглощения или методом проб и ошибок (с помощью вычислительной машины) подбираются значения  $Dq$ ,  $B$ ,  $C$ , дающие наилучшее совпадение вычисленных и наблюдающихся энергий всех уровней.

Общей особенностью спектров  $\text{Cr}^{3+}$  является наличие двух (как для всех ионов с основным  $F$ -состоянием) интенсивных широких полос в видимой области (происходящих в результате перехода между уровнями расщепленного  ${}^4F$ -терма:  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  и  ${}^4A_2 \rightarrow T_1$ ) и третьей широкой полосы в ультрафиолетовой области  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ , менее интенсивной, так как это двухэлектронный переход:  ${}^4A_2$  имеет конфигурацию  $t^3_{2g}$ , а  ${}^4T_1({}^4P) = t^2_{2g}e_g^2$ , т. е. при этом два электрона переходят из состояния с конфигурацией  $t^3_{2g}$  в состояние с конфигурацией  $e_g$ . Эти переходы между состояниями с одинаковой мультиплетностью (квартет-квартетные) разрешены по спину и поэтому обладают большой интенсивностью. С этим полосчатым спектром сочетается линейчатый спектр — серия слабых узких линий, наблюдающихся от красной части видимой области до ультрафиолетовой; это переходы между состояниями с разной мультиплетностью (квартет-дублетные, т. е.  ${}^4A_2$  на различные дублетные состояния  ${}^2E$ ,  ${}^2T_1$ ,  ${}^2T_2$ ,  ${}^2A_1$ ), они запрещены по спину и поэтому имеют очень малую интенсивность.

С широкими полосами в видимой области связана окраска, по ним определяются параметры  $Dq$  и  $B$ . Первые в красной области узкие линии имеют важнейшее значение, поскольку с ними связано лазерное излучение, а также флюоресценция ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Полоса переноса заряда находится в ультрафиолетовой области (начиная с  $\sim 38000 \text{ см}^{-1}$ , т. е. с  $\sim 260 \text{ нм}$ ).

При содержаниях  $\text{Cr}^{3+}$ , близких к 1 атомн. % и более, наблюдается спектр пар ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в виде слабых узких линий, примыкающих к линиям квартет-дублетных переходов (с ними также связаны лазерное излучение и флюоресценция).

$\text{Cr}^{3+}$  присутствует в минералах и неорганических кристаллах обычно в октаэдрической координации (см.  $\text{Cr}^{3+}$  в тетраэдре) [287]. Однако кубическая локальная симметрия  $\text{Cr}^{3+}$  сохраняется редко (например, в  $\text{MgO}$ ). Наиболее





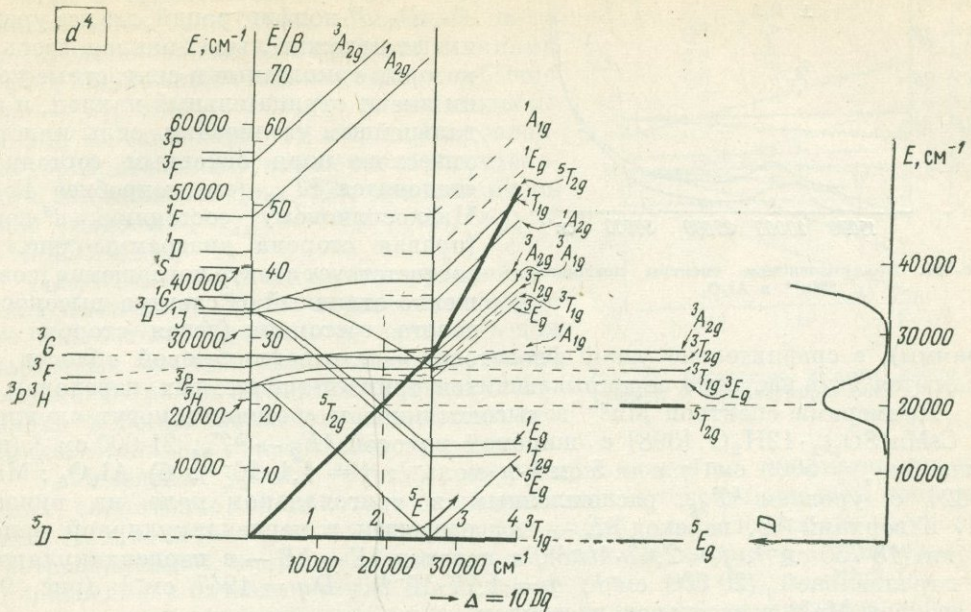


Рис. 90. Диаграмма энергетических уровней  $d^4$ -конфигурации ( $Mn^{3+}$ ) в октаэдрическом поле;  $C/B = 4,6$ . Справа — спектр поглощения  $Al_2O_3 : Mn^{3+}$  ( $Dq = 1950 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 965 \text{ см}^{-1}$ ,  $C/B = 4,66$ )

саны для ряда соединений [302, 330, 334, 337, 398]. В природных минералах  $Mn^{3+}$  встречается сравнительно редко: в эпидот-пьемонтите, лепидолите, турмалине, рубеллите, мурманите, эвдиалите, пурпурите, туллите, красном берилле [330].

Основной терм —  $^5D$ , единственный квинтетный терм, остальные термы — триплетные и синглетные. В октаэдрическом поле  $^5D$  расщепляется на нижний  $^5E_g$  и верхний  $^5T_{2g}$ . Расщепление некоторых других термов показано на рис. 90.

Спектры  $Mn^{3+}$  состоят из широкой, часто двугорбой полосы вследствие перехода  $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$  с ян-теллеровским расщеплением уровня  $^5T_{2g}$  или из двух дихроичных полос в полях более низкой симметрии и из редко наблюдавшихся узких и слабых линий вследствие запрещенных по спину квинтет-триплетных переходов (т. е. с основного состояния  $^5E_g$  на  $^3T_{1g}$ ,  $^3E_g$  и др.), тогда как квинтет-синглетные переходы, еще более запрещенные с изменением спинового числа на 2 (в  $^5E_g$   $2S + 1 = 5$ ,  $S = 2$ , а в  $^1T_{2g}$   $2S + 1 = 1$ ,  $S = 0$ ), не проявляются в спектрах.

В части интенсивно разрешенного по спину перехода  $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$  (или образующихся из него переходов в полях более низкой симметрии) особенности спектров  $Mn^{3+}$  совершенно аналогичны спектрам  $Cu^{2+}$  ( $3d^9$ ;  $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$  без линейного спектра, как  $Ti^{3+}$ ), но смещены в область больших энергий, так как  $Dq$   $Mn^{3+}$  больше, чем  $Dq$   $Cu^{2+}$  (как всех  $M^{3+} > M^{2+}$ ).

Диаграмма уровней  $d^4$ -ионов (см. рис. 90) разделена (вертикальной чертой при  $Dq/B = 2,7$ ) по существу на две диаграммы: а) слева — для слабых полей и, соответственно, высокоспинового состояния, т. е. с конфигурацией  $t_{2g}^3 e_g^1$  со спином  $S = 2$  и основным состоянием  $^5E_g$ , б) справа — для сильных полей и низкоспинового состояния, с конфигурацией  $t_{2g}^4$  (одна пара спаренных электронов) со спином  $S = 1$  и основным состоянием  $^3T_{1g}$ .

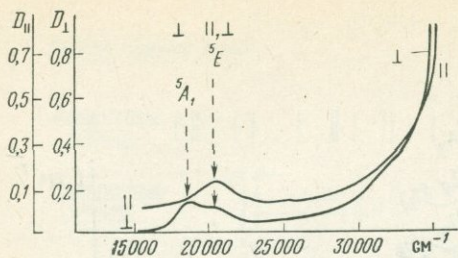


Рис. 91. Поляризованные спектры поглощения  $Mn^{3+}$  в  $Al_2O_3$

граммы); в сравнительно узкой фиолетовой — ультрафиолетовой области появляются пять частично перекрывающихся триплет-триплетных переходов.

Примерами спектров  $Mn^{3+}$  в высокоспиновом состоянии могут служить: а)  $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  [398] с широкой полосой  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$   $21\,000\text{ см}^{-1}$  (ширина  $\delta\nu_{1/2} = 5000\text{ см}^{-1}$ ;  $\epsilon = 5\text{ см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $f = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ); б)  $Al_2O_3 : Mn^{3+}$  [362] с уровнем  ${}^5T_{2g}$ , расщепленным в тригональном поле на нижний  ${}^5A_1$  и верхний  ${}^5E$ , переход  ${}^5E \rightarrow {}^5A_1$  разрешен в перпендикулярной ориентации ( $18\,750\text{ см}^{-1}$ ,  $f = 2,67 \cdot 10^{-4}$ ), а переход  ${}^5E \rightarrow {}^5E$  — в перпендикулярной и параллельной ( $20\,600\text{ см}^{-1}$ ,  $f = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ),  $Dq = 1947\text{ см}^{-1}$  (рис. 91); в) спектры  $Mn^{3+}$  в растворах и стеклах.

Расщепление уровней  $d^3$ -ионов в полях различной симметрии аналогично  $d^1$ , но с обратным (перевернутым) порядком всех уровней.

$3d^5 : Mn^{2+}$ . Электронная конфигурация  $3d^5$ , соответствующая наполовину заполненной  $d$ -оболочке, является особенно стабильной, и к ней относятся такие наиболее устойчивые ионы, как  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . В кристаллических полях более устойчиво наиболее обычное высокоспиновое состояние, т. е. конфигурация  $t_{2g}^3 e_g^2$ , когда на каждой орбитали находится по одному неспаренному электрону и спин равен  $5/2$  (мультиплетность соответственно  $2S + 1 = 6$ ). Низкоспиновое состояние, не наблюдавшееся для  $Mn^{2+}$  и менее обычное для  $Fe^{3+}$ , имеет конфигурацию  $t_{2g}^5$  с двумя парами спаренных и одним неспаренным электроном и спином  $1/2$ .

Поведение уровней  $d^5$ -ионов в кристаллическом поле отличается следующими особенностями.

1. Основное состояние  $d^5$ -ионов  ${}^6S$ ; этот терм в полях любой симметрии лишь преобразуется в орбитально синглетное состояние  ${}^6A_{1g}({}^6A_1)$  и является единственным секстетным термом. В результате в отличие от всех других конфигураций  $d^1 - d^9$  и  $d^6 - d^9$ , где наиболее интенсивные (разрешенные по спину) переходы осуществляются между уровнями расщепленного, кристаллическим полем основного терма, терм  ${}^6S$  не расщеплен и является единственным данной мультиплетности. Поэтому все переходы в  $d^5$ -ионах запрещены по спину; интенсивность их чрезвычайно мала и соединения  $Mn^{2+}$  слабо окрашены.

2. Возбужденные состояния  $d^5$ -ионов относятся к кваттетным ( ${}^4G$ ,  ${}^4F$ ,  ${}^4D$ ,  ${}^4P$ ) и дублетным ( ${}^2I$ ,  ${}^2H$ ,  ${}^2G$ ,  ${}^2F$ ,  ${}^2D$ ,  ${}^2P$ ,  ${}^2S$ ) термам. Переходы с основного секстета  ${}^6S({}^6A_{1g})$  на дублетные термы имеют дополнительное запрещение, так как спиновое число меняется при этом на два, поэтому они практически никогда не проявляются в спектрах  $Fe^{3+}$  и редко — в спектрах  $Mn^{2+}$  (в высокоспиновом состоянии). Поэтому практически наблюдающиеся переходы — обычно только секстет-кваттетные.

В отличие от диаграмм уровней  $d^1$ -,  $d^2$ -,  $d^3$ -конфигураций, где все уровни имеют положительный наклон, здесь некоторые триплетные и синглетные уровни имеют отрицательный наклон, и при дальнейшем увеличении силы кристаллического поля основным состоянием становится  ${}^3T_{1g}$  (см. подробнее  $Fe^{2+}$ ). Низкоспиновому состоянию  $d^4$ -ионов (правая сторона диаграммы рис. 90) соответствует спектр поглощения, совершенно отличный от спектра высокоспинового состояния (левая сторона диа-

Из них выделяются: переходы на уровни, зависящие от силы кристаллического поля  $Dq$  (представленные наклонными линиями на рис. 92), дающие широкие полосы (обычно  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  и  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ), и переходы на уровни, не зависящие от  $Dq$  (представленные горизонтальными или почти горизонтальными линиями на рис. 92), дающие очень узкие полосы ( ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_1 + {}^4E$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E(4D)$  и др.).

Диаграммы энергетических уровней  $d^5$ -ионов имеются в двух вариантах: только для четвертных уровней и полные — для четвертных и дублетных, дающих значительно более сложную картину уровней [340]. Однако в большинстве случаев достаточно варианта только с четвертными уровнями.

3. Поведение уровня  ${}^6S({}^6A_{1g})$ , не расщепляющегося в кристаллических полях, естественно, одинаково в октаэдрической и тетраэдрической координациях. Но в отличие от всех других конфигураций, для которых схемы уровней в тетраэдрической координации имеют обращенный характер («перевернутый») по сравнению с октаэдрической для того же иона или  $d_{\text{тетр}}^n = d_{\text{окт}}^{10-n}$  (см. 2.3), здесь диаграмма уровней одинакова для октаэдрической, тетраэдрической и кубической координаций ( $d_{\text{окт}}^5 = d_{\text{тетр}}^5$ ), отличаясь лишь порядком величин силы кристаллического поля ( $Dq_{\text{тетр}} = \frac{4}{9} Dq_{\text{окт}}$ ,  $Dq_{\text{куб}} = \frac{8}{9} Dq_{\text{окт}}$ ).

Более того, диаграмма уровней  $d^5$ -ионов одинакова даже по порядку величины  $Dq, B, C$  для ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , поскольку для  $Mn^{2+}$  значение параметров Рака в кристаллах колеблется в пределах  $B = 570-790 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 3200-3770 \text{ см}^{-1}$ ,  $C/B = 4-6,5$  и к этим же пределам близки значения  $B, C$  для  $Fe^{3+}$ . Но эти колебания показывают, что для  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в разных кристаллах необходим набор диаграмм для различных отношений  $C/B$ .

Поэтому на рис. 92 показаны положения уровней для трех отношений  $C/B : 3, 4$  и  $5$ , из которых путем интерполяции можно получить их положения для промежуточных значений  $C/B$ . При этом производит параллельное смещение всех уровней и для определения их положения нужна лишь калибровка диаграммы, которая удобнее всего производится по переходам  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g} + {}^4E_g$  и  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(4D)$ , не зависящим от  $Dq$  и дающим узкие хорошо проявляющиеся в спектрах полосы поглощения.

Оценку величины  $10Dq = \delta, B, C$  см. стр. 84.

Следует заметить, что значения  $B$  и  $C$  уже для свободного иона принимают существенно различными в разных расчетах: кроме значений  $B = 860$  и  $C = 3853 \text{ см}^{-1}$  по Танабе — Сугано [90] указываются также  $786$  и  $3790, 950$  и  $3280, 910$  и  $3270 \text{ см}^{-1}$  [350]. Возможно, для кристаллов целесообразно принять значения Танабе — Сугано (поскольку они соответствуют значениям, определяемым из термов  ${}^4G$  и  ${}^4D$ , т. е. из тех термов, из которых образуются в кристаллическом поле уровни  ${}^4A_{1g}, {}^4E_g(4G)$  и  ${}^4E_g(4D)$ ), используемые практически для определения  $B$  и  $C$  в кристаллах. Ниже приведено значение таких уровней свободных ионов [48]:

$$\left. \begin{array}{l} {}^4G \quad 10B + 5C = 26\,325 \text{ см}^{-1} \\ {}^4D \quad 17B + 5C = 32\,308 \text{ см}^{-1} \end{array} \right\} B = 855 \text{ см}^{-1}$$

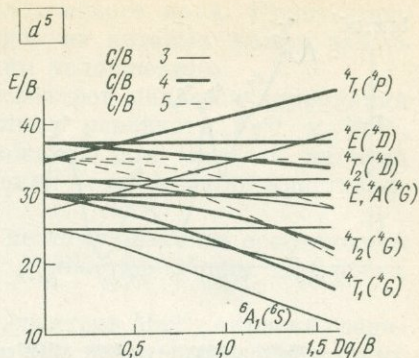


Рис. 92. Положение нижних четвертных уровней  $d^5$ -конфигурации для  $C/B=3; 4; 5$

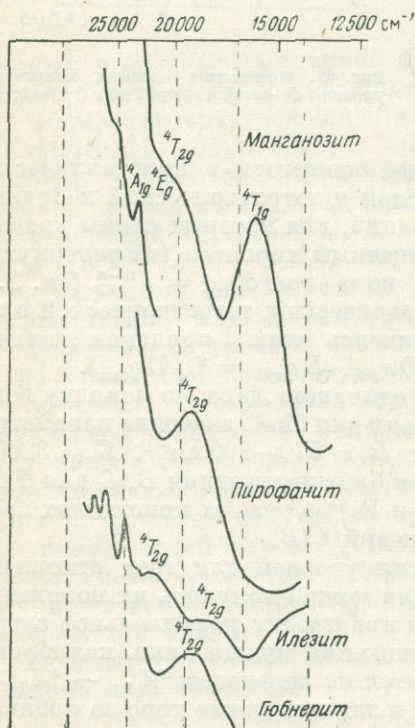
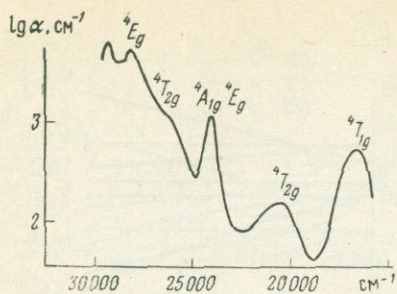


Рис. 93. Спектры поглощения  $Mn^{2+}$  в минералах [340]

ского поля  $Fe^{3+}$  и полосы  $Fe^{2+}$ , кроме одного перехода  $Fe^{2+}$ , являются «запрещенными по спине» и поэтому имеют очень малую интенсивность; 2) эти полосы наложены на чрезвычайно интенсивную (в особенности в случае  $Fe^{3+}$ ) полосу переноса заряда; 3) нередко одновременно присутствуют ионы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , при этом сходные «запрещенные» полосы этих ионов попадают в одну и ту же область спектра и перекрываются; 4) в ряде случаев совместное присутствие  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , а также присутствие их с другими ионами переходных металлов ( $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$  и др.) приводит к так называемым «интервалентным» переходам. В силикатных минералах, кроме того, отклонения локальной симметрии от октаэдрической приводят к большому расщеплению, что не позволяет огра-

$$\left. \begin{array}{l} 4P \quad 7B + 7C = 29\,168 \text{ см}^{-1} \\ 4F \quad 22B + 7C = 43\,574 \text{ см}^{-1} \end{array} \right\} B = 960 \text{ см}^{-1}$$

То же относится к оценке  $B$  и  $C$  в кристаллах: определение их по уровням  $4A_{1g}$ ,  $4E_g$  ( $4G$ ) и  $4E_g$  ( $4D$ ) дает результаты, существенно отличающиеся от определения  $B$  из разности уровней  $4T_{1g}$  и  $4T_{2g}$  ( $4G$ ) или от определения всех параметров путем подбора с помощью электронно-вычислительной машины значений, дающих наилучшее совпадение всех наблюдающихся переходов с вычисленными. Величина же  $Dq$  сильно зависит от значений  $B$  и  $C$  как при определении ее по приведенным выше уравнениям для  $4T_{1g}$  и  $4T_{2g}$  ( $4G$ ), каждое из которых дает различные величины  $Dq$ , так и при определении  $Dq$  по диаграмме энергетических уровней.

Спектры  $Mn^{2+}$  (рис. 93) интерпретированы для многих минералов [303, 331, 335, в особенности 340, 342, 364, 372, 392].

**Железо.** Важнейшими ионами хроматофорами, «магнитофорами», индикаторами окислительно-восстановительных условий, компонентами главнейших изоморфных рядов, основой диагностики и классификации темноцветных породообразующих минералов являются ионы железа. Кроме того, распространенный изоморфизм железа с другими переходными элементами приводит к тому, что спектры  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и других ионов часто в минералах наложены на спектры ионов железа, от которых их предварительно бывает необходимо отделить.

Анализ оптических спектров железа связан с рядом трудностей по сравнению со спектрами других ионов переходных элементов: 1) все полосы кристаллического поля  $Fe^{3+}$  и полосы  $Fe^{2+}$ , кроме одного перехода  $Fe^{2+}$ , являются «запрещенными по спине» и поэтому имеют очень малую интенсивность; 2) эти полосы наложены на чрезвычайно интенсивную (в особенности в случае  $Fe^{3+}$ ) полосу переноса заряда; 3) нередко одновременно присутствуют ионы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , при этом сходные «запрещенные» полосы этих ионов попадают в одну и ту же область спектра и перекрываются; 4) в ряде случаев совместное присутствие  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , а также присутствие их с другими ионами переходных металлов ( $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$  и др.) приводит к так называемым «интервалентным» переходам. В силикатных минералах, кроме того, отклонения локальной симметрии от октаэдрической приводят к большому расщеплению, что не позволяет огра-

ничиваться приближением кубического кристаллического поля. Присутствие структурно неэквивалентных положений, каждое из которых может давать самостоятельный спектр, приводит к дальнейшим осложнениям.

Весьма полезной при анализе оптических спектров является корреляция их с мессбауэровскими спектрами, позволяющими различать  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , определять присутствие неэквивалентных положений для каждого из этих ионов и по величине квадрупольного расщепления — отклонение кристаллического поля от кубической симметрии [277].

$3d^5$  :  $\text{Fe}^{3+}$ . Ион  $\text{Fe}^{3+}$  изоэлектронен с  $\text{Mn}^{2+}$ , поэтому описание особенностей поведения в кристаллических полях является полностью общим для обоих ионов.

И все же спектры  $\text{Fe}^{3+}$  резко отличаются от спектров  $\text{Mn}^{2+}$ ; окраска соединений  $\text{Fe}^{3+}$  интенсивно коричневая, бурая уже при небольших содержаниях железа, в то время как окраска марганцевых соединений даже при больших концентрациях всего лишь розовая.

Это различие связано с тем, что слабые полосы кристаллического поля в случае  $\text{Fe}^{3+}$  наложены на хвост интенсивной полосы переноса заряда, тогда как в случае  $\text{Mn}^{2+}$  этой полосы переноса не наблюдается в видимой и ближней ультрафиолетовой областях. Влияние полосы переноса двоякое: с одной стороны, взаимодействие с нею усиливает интенсивность накладывающихся на нее запрещенных переходов («заимствованная интенсивность»), с другой — интенсивность полосы переноса настолько велика, что уже в фиолетовой и тем более в ближней ультрафиолетовой областях она в большинстве случаев полностью перекрывает слабые полосы кристаллического поля. Поэтому обычно в спектрах соединений  $\text{Fe}^{3+}$  наблюдаются всего два-три перехода: первые две широкие полосы  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  и  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  и узкая полоса  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g + {}^4E_{1g}$  ( ${}^4G$ ). Сравнительно редко наблюдается полоса  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$  ( ${}^4D$ ), проявляющаяся в большинстве соединений  $\text{Mn}^{2+}$ , столь важная для определения параметров  $B$  и  $C$ .

Полоса переноса заряда  $\text{Fe}^{3+}$  резко отличается от полос кристаллического поля: максимум ее находится далеко в ультрафиолетовой области (порядка 200 нм), интенсивность ее на 3—4 порядка выше, чем интенсивность полос кристаллического поля (коэффициенты поглощения порядка  $6000\text{--}7000\text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $10\text{ см}^{-1}$  для разрешенных по спину и  $0,1\text{--}0,5\text{ см}^{-1}$  для запрещенных по спину переходов кристаллического поля).

В видимую область попадает только хвост полосы переноса. Вследствие большой интенсивности уже при содержаниях  $\text{Fe}^{3+}$  порядка 0,5% хвост полосы переноса попадает в фиолетовую часть видимой области. При увеличении содержания железа полоса эта чрезвычайно быстро захватывает всю видимую область и простирается до ближней инфракрасной области.

В порообразующих силикатах именно полоса переноса является (наряду с разрешенным переходом  $\text{Fe}^{2+}$ ) основным фактором, определяющим окраску и плеохроизм этих минералов. Механизм возникновения этой полосы отличается от механизма возникновения полос кристаллического поля. Его можно представить как перенос электрона от ионов кислорода к железу.

Для интерпретации ее необходимо обращение к теории МО (см. 3).

Диаграмма кватертных энергетических уровней  $d^5$ -конфигурации, построенная [277] применительно к значениям  $B$  и  $C$ , характерным для  $\text{Fe}^{3+}$ , показана на рис. 94. Полная диаграмма приведена у В. В. Дружинина [275].

Рассмотрение спектров  $\text{Fe}^{3+}$  в отдельных минералах показывает, что число наблюдающихся полос поглощения и общий вид спектра, а также вид одних и тех же переходов в спектрах различных кристаллов зависят прежде всего

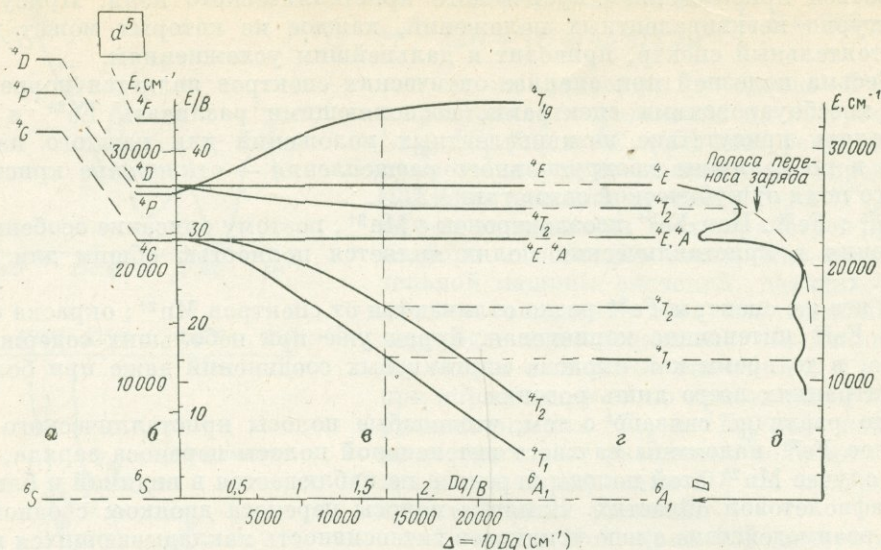


Рис. 94. Диаграмма квантовых энергетических уровней конфигурации  $d^5$  ( $Fe^{3+}$ ).

*a* — термы свободного иона  $Fe^{3+}$  ( $B = 992 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 4430 \text{ см}^{-1}$ ;  $C/B = 4,46$ ); *б* — то же, при  $B = 760 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 3220 \text{ см}^{-1}$ ,  $C/B = 4,24$ , но  $Dq = 0$ ; *в* — диаграмма  $d^5$ -конфигурации для  $C/B = 4,24$  [по 277]; *г* — положение уровней при  $Dq = 1300 \text{ см}^{-1}$ ; *д* — спектр граната-демантоида  $CaFe_2(SiO_4)_2$  [по 292].

от концентрации  $Fe^{3+}$  (рис. 95). Эта зависимость двойственная. Влияние повышения содержания  $Fe^{3+}$  приводит не только к непосредственному росту интенсивности полос кристаллического поля, но в еще большей степени проявляется через посредство «заимствования интенсивности» от полосы переноса заряда. Хотя максимум полосы переноса заряда находится в ультрафиолетовой области, интенсивность ее настолько велика, что перемещение в видимую область даже хвоста этой полосы приводит к резкому изменению в спектре кристаллического поля: до какого перехода доходит хвост полосы переноса заряда, в том и увеличивается интенсивность поглощения, более четко проявляются полосы кристаллического поля, до этого чрезвычайно слабые. Но дальнейшее усиление полосы переноса заряда приводит к перекрыванию одна за другой, начиная с ультрафиолетовой — фиолетовой области, полос кристаллического поля.

Поэтому при больших концентрациях  $Fe^{3+}$  и в не очень тонких образцах в пределе наблюдается только одна полоса  ${}^4T_{1g}$  в ближней инфракрасной области, приобретающая при этом большую интенсивность и наложенная на круто уходящую в ультрафиолетовую область полосу переноса заряда (см. рис. 95). При очень малой толщине образца (порядка  $10\mu$ ) даже в окислах и гидроокислах железа удается наблюдать две полосы  ${}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$ .

В большинстве силикатных минералов с  $Fe^{3+}$  в дополнение к полосам  ${}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$  проявляется более узкая полоса  ${}^4E_g + {}^4A_{1g}$  в виде более или менее четко выступающего плеча на более или менее крутой полосе переноса заряда (рис. 96).

При малых концентрациях  $Fe^{3+}$  полоса переноса не доходит до области частот, соответствующих переходам  ${}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$ , поэтому они выражены чрезвычайно слабо или не наблюдаются иногда вообще. Зато при этом проявляется серия узких полос  ${}^4E_g + {}^4A_{1g}$ ,  ${}^4T_{2g}$  ( ${}^4D$ ),  ${}^4E_g$  ( ${}^4D$ ), а при еще меньших концентрациях, например 0,005%  $Fe^{3+}$  в  $Al_2O_3$  наблюдается даже полоса  ${}^4A_{2g}$  (F)

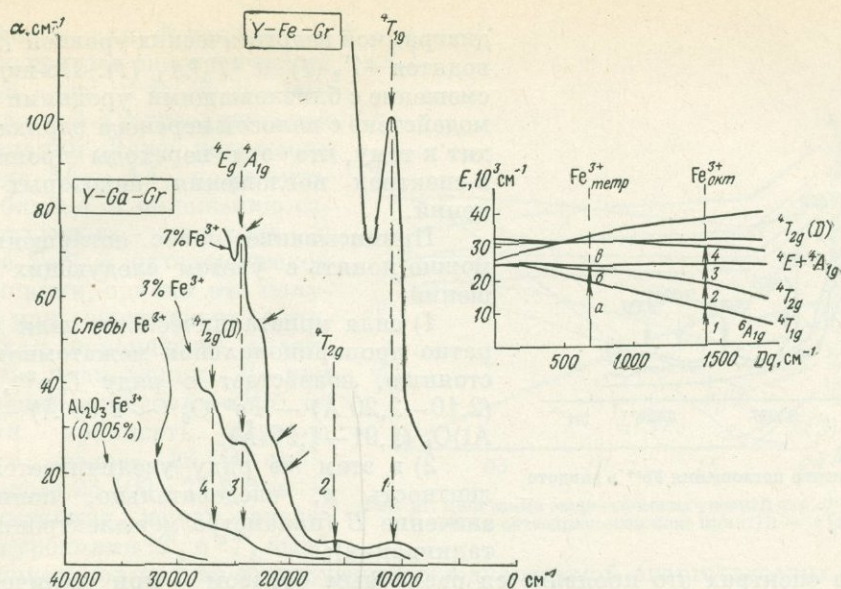


Рис. 95. Влияние повышения концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  на спектры  $\text{Fe}^{3+}$  в Y-Fe-гранате ( $\text{Y}_3\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ ), в Y-Ga-гранате ( $\text{Y}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ) с замещением  $\text{Ga}^{3+}$  в октаэдрическом положении на  $\text{Fe}^{3+}$  (7 ат. %  $\text{Fe}^{3+}$ , 3 ат. %  $\text{Fe}^{3+}$  и следы  $\text{Fe}^{3+}$ ) и в  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}^{3+}$  с 0,005 ат. %  $\text{Fe}^{3+}$  [404].

Косыми стрелками показаны полосы поглощения  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической координации (в Y-Ga-гранате  $\text{Fe}^{3+}$  входит в большей степени в октаэдрические положения, чем в тетраэдрические, поэтому эти полосы здесь слабее).

$\text{Fe}^{3+}_{\text{тетр}}$  ( $Dq = 690 \text{ см}^{-1}$ , а — 24 000, б — 23 700, в — 22 500, г — 21 200, д — 20 200  $\text{см}^{-1}$ );  $\text{Fe}^{3+}_{\text{окт}}$  ( $Dq = 1450 \text{ см}^{-1}$ , 1 — 27 000, 2 — 24 000, 3 — 16 000, 4 — 11 000  $\text{см}^{-1}$ )

$38\,500 \text{ см}^{-1}$ , тогда как все другие полосы, менее интенсивные, не наблюдаются. Эту полосу можно использовать для определения малых концентраций  $\text{Fe}^{3+}$ : концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в вес. % равна  $0,02K (\text{см}^{-1})$  при  $260 \text{ нм}$  [295].

Удобно выделять в спектре  $\text{Fe}^{3+}$  три типа переходов:

узкие более интенсивные полосы, соответствующие переходам, не зависящим от силы кристаллического поля (горизонтальные линии на схеме энергетических уровней, см. рис. 94): обычно наблюдается полоса  ${}^4E_g + {}^4A_{1g}$ , реже  ${}^4E_g (D)$  и пока только в корунде —  ${}^4A_2 (F)$ ;

две широкие слабые полосы:  ${}^4T_{1g} \sim 11\,000\text{--}12\,000 \text{ см}^{-1}$  (900—800 нм) и  ${}^4T_{2g} \approx 16\,000\text{--}17\,000 \text{ см}^{-1}$  (625—580 нм), положение которых зависит от силы кристаллического поля. Кроме того, на границе ультрафиолетовой области иногда наблюдается узкая полоса  ${}^4T_2 (D)$ , слабо зависящая от силы кристаллического поля;

слабые полосы дублетных переходов  ${}^2T_2 (I)$  и  ${}^2T_1 + {}^2A_1 (I)$ ; эти переходы дважды запрещены: по спину и как двухэлектронные переходы (т. е. с возбуждением двух электронов из конфигурации  $t_{2g}^5 e_g^2$  основного состояния  ${}^5A_1$  в конфигурацию  $t_{2g}^4 e_g^2$  дублетных состояний  ${}^2T_2, {}^2T_1, {}^2A_1$  и остальных дублетных состояний), поэтому обычно считается, что эти переходы слишком слабы и не проявляются в спектре  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако они достаточно четко проявляются в спектре изоэлектронного  $\text{Mn}^{2+}$ . Вместе с тем накопленный материал по спектрам  $\text{Fe}^{3+}$  показывает присутствие в ряде соединений полос поглощения около  $14\,000\text{--}15\,000 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 710\text{--}660 \text{ нм}$ ) и около  $20\,000 \text{ см}^{-1}$  (500 нм), которые не могут быть отнесены к  ${}^4T_1$  и  ${}^4T_2$  и совпадают с положениями, которые

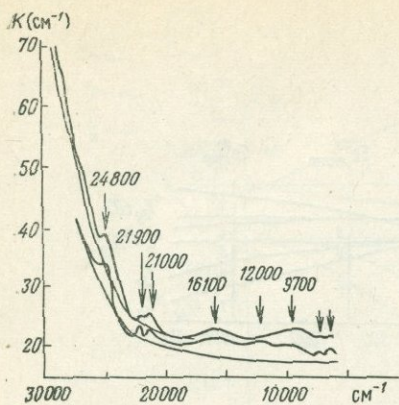


Рис. 96. Спектр поглощения  $\text{Fe}^{3+}$  в эпидоте

диаграммой энергетических уровней [275] отводятся  ${}^2T_2(I)$  и  ${}^2T_1, {}^2A_1(I)$ . По-видимому, смешение с близлежащими уровнями и взаимодействие с полосой переноса заряда приводят к тому, что эти переходы проявляются в спектрах поглощения некоторых соединений.

Приписывание полос поглощения  $\text{Fe}^{3+}$  можно понять с учетом следующих соотношений:

1) сила кристаллического поля  $Dq$ , обратно пропорциональная межатомному расстоянию, возрастает в ряду  $(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})\text{O}_6$  ( $2,10-2,20 \text{ \AA}$ ) —  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$  ( $\sim 2,00 \text{ \AA}$ ) —  $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{O}_6$  ( $1,91-1,95 \text{ \AA}$ );

2) в этом же ряду увеличивается ковалентность и, следовательно, понижается значение  $B$  (параметра межэлектронного отталкивания);

3) В спектрах это проявляется различным образом — при увеличении  $Dq$  (см. рис. 94) энергия уровней, зависящих от  $Dq$ , понижается (в отличие от большинства уровней других ионов), т. е. полосы  ${}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$  при увеличении  $Dq$  (уменьшении межатомных расстояний) — при близком значении  $B$  — смещаются в сторону меньших энергий. Понижение  $B$  приводит к увеличению отношения  $C/B$  (так как значение  $C$  изменяется в меньшей мере), т. е. к смещению всех уровней вверх по шкале энергий (см. рис. 92): энергии одних и тех же уровней при этом увеличиваются, так как отношение  $E/B$  растет быстрее, чем уменьшается  $E$  вследствие уменьшения  $B$ ;

4) разность энергий некоторых переходов определяется примерно из приведенных соотношений [84]

$$t_{\frac{3}{2}}^2 e^2: {}^6A_1 = 0,$$

$${}^4A_1 {}^4E = 10B + 5C,$$

$${}^4T_2 (D) = 13B + 5C + \dots,$$

$${}^4E (D) = 17B + 5C,$$

$${}^4T_1 = 19B + 7C - \dots,$$

$${}^4A_2 (F) = 22B + 7C;$$

$$t_{\frac{3}{2}}^4 e^1 \quad {}^4T_1 = -10Dq + 10B + 6C - 26B^2/10Dq,$$

$${}^4T_2 = 10Dq + 18B + 6C - 38B^2/10Dq,$$

$$t_{\frac{3}{2}}^5 \quad {}^2T_2 = -20Dq + 15B + 10C - 140B^2/10Dq$$

(энергии уровней, включающие  $B^2/10Dq$ , рассчитаны для  $C/B = 4$ ).

Из этих соотношений видно, что расстояние между  ${}^4A_1$ ,  ${}^4E$  и  ${}^4E (D)$  равно  $7B$ ; а между  ${}^4T_1$  и  ${}^4T_2$  равно примерно  $8B$ .

Спектры поглощения  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической координации наблюдались в железистом ортоклазе и силикатном стекле. Как уже указывалось выше



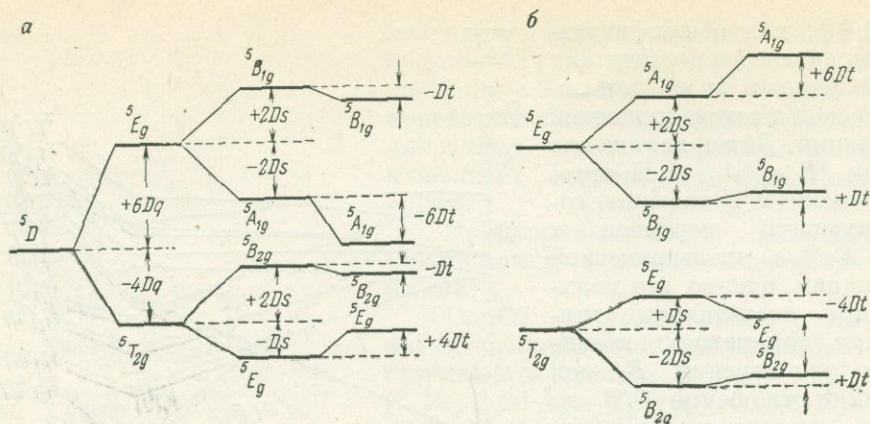


Рис. 98. Расщепление разрешенного перехода  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  в спектрах  $\text{Fe}^{2+}$  при тетрагональном искажении. а — удлинённый октаэдр ( $E_g = -4Dq - Ds + 4Dt$ ,  $B_{1g} = -4Dq + 2Ds - Dt$ ,  $A_{1g} = 6Dq - 2Ds - 6Dt$ ,  $B_{1g} = 6Dq + 2Ds - Dt$ ); б — укороченный октаэдр ( $E_g = -4Dq - 2Ds + Dt$ ,  $E_g = -4Dq + Ds - 4Dt$ ,  $B_{1g} = 6Dq - 2Ds + Dt$ ,  $A_{1g} = 6Dq + 2Ds + 6Dt$ )

друг друга, в) дальнейшее понижение симметрии не влечет дальнейшего расщепления, вызывая лишь преобразование подуровней по различным типам симметрии, что сказывается на правилах отбора, но максимальное число полос поглощения в результате разрешенного перехода на расщепленный  ${}^5E_g$  уровень не более двух.

При малых тетрагональных и более низких искажениях это проявляется в виде плеча на длинноволновой (инфракрасной) стороне полосы поглощения. При больших искажениях наблюдается большее или меньшее расщепление: до  $\sim 4000$  и даже до  $6000 \text{ см}^{-1}$  между максимумами полос.

При обычных значениях силы кристаллического поля  $Dq$  (порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$ ) и в отсутствие расщепления полоса поглощения  $\text{Fe}^{2+}$  попадает в ближнюю инфракрасную область, поэтому кислородные и галогидные соединения  $\text{Fe}^{2+}$  с кубической и тригональной симметрией бесцветны (например, сидерит  $\text{FeCO}_3$ ).

При тетрагональной и более низкой локальной симметрии одна из расщепленных полос смещается в видимую (красную) область, что вызывает появление зеленой окраски.

Переходы между уровнями, образующимися из основного термина  ${}^5D$  (т. е.  ${}^5T_{2g}$  и  ${}^5E_g$  в кубической симметрии и образующимися из них квинтетными терминами в полях более низкой симметрии), определяются только силой кристаллического поля и не зависят от параметров  $B$  и  $C$  межэлектронного отталкивания, поскольку это переходы между состояниями одинаковой мультиплетности. Поэтому положение состояний  ${}^5T_{2g}$  и  ${}^5E_g$  на диаграмме энергетических уровней остается одинаковым для всех вариантов этих диаграмм с различным отношением  $C/B$ . Для этих состояний достаточно воспользоваться диаграммой уровней  $d^1$ -конфигурации ( $\text{Ti}^{3+}$ ); характеристика разрешенного перехода  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  в случае  $\text{Fe}^{2+}$  совершенно аналогична характеристике единственного перехода  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  в случае  $\text{Ti}^{3+}$  (различие лишь в меньшей силе кристаллического поля  $Dq$  в случае  $\text{Fe}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Ti}^{3+}$ , как  $\text{M}^{2+}$  по сравнению с  $\text{M}^{3+}$ ).

В дополнение к широкой интенсивной полосе  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  (или к двум интенсивным полосам, образующимся при понижении симметрии), на границе видимой — инфракрасной области в спектрах  $\text{Fe}^{2+}$  наблюдаются значительно более слабые запрещенные по спину переходы с основного квинтетного уровня  ${}^5T_{2g}$  на триплетные уровни. Переходы на синглетные уровни, по-видимому, не наблюдались, как дважды запрещенные (по спину и как двухэлектронные). Положение этих триплетных и синглетных уровней зависит уже не только от  $Dq$ , но и от параметров  $B$ ,  $C$  и меняется на вариантах диаграмм уровней  $\text{Fe}^{2+}$  с различным отношением  $C/B$ .

Диаграмма Танабе — Сугано для  $d^6$ -конфигурации построена применительно к изоэлектронному с  $\text{Fe}^{2+}$  иону  $\text{Co}^{3+}$  [90]. Система уровней для обоих остается, разумеется, одинаковой, но в случае  $\text{Co}^{3+}$  сила кристаллического поля существенно больше, чем в случае  $\text{Fe}^{2+}$  (как всегда  $Dq$  для  $M^{3+} > Dq$  для  $M^{2+}$ ), и для  $\text{Co}^{3+}$  это приводит к тому, что основным состоянием становится синглетный уровень  ${}^1A_{1g}$  ( ${}^1D$ ), соответствующий электронной конфигурации сильного поля. Поэтому на диаграмме Танабе — Сугано показаны в основном синглетные уровни, дающие в этом случае разрешенные переходы, а некоторые важные для  $\text{Fe}^{2+}$  триплетные уровни не показаны, чтобы не усложнить диаграмму.

Поэтому на рис. 97 приведена диаграмма, построенная специально для  $\text{Fe}^{2+}$  [277]. Случай сильного поля в соединениях  $\text{Fe}^{2+}$  наблюдается с помощью мессбауэровских спектров в некоторых сульфидах (пирите, марказите), но не осуществляется в прозрачных минералах.

Тригональное (и псевдотригональное) искажение  $\text{Fe}^{2+}$ -октаэдра приводит лишь к появлению плеча на полосе поглощения, из которого расщепление оценивается порядка  $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ . При тетрагональном искажении (или в основном тетрагональном с наложенным ромбическим и более низким) расщепление увеличивается до  $4000\text{ см}^{-1}$  в вивианите и  $3670\text{ см}^{-1}$  в  $\text{FeF}_2$ . Показательно сопоставление спектров  $\text{FeCl}_2$  (тригональное кристаллическое поле) с нерасщепленной полосой  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  в  $\text{FeF}_2$  (структура рутила, в основном тетрагональное поле с ромбическим искажением), в котором наблюдаются две полосы  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{1g}$  ( $6990\text{ см}^{-1}$ ) и  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$  ( $10\,660\text{ см}^{-1}$ ) с расщеплением  $3670\text{ см}^{-1}$ .

При тетрагональном искажении важно различать случаи удлиненного октаэдра, когда при расщеплении в большей мере смещается инфракрасная компонента, и укороченного октаэдра, когда расщепление приводит к смещению более высокоэнергетической компоненты в видимую область (см. рис. 98).

Запрещенные (квинтет-триплетные) переходы в спектрах  $\text{Fe}^{2+}$  наблюдаются в виде очень слабых полос и не во всех случаях. Эти переходы приписаны для спектров сидерита и вивианита (рис. 99).

Значения энергии уровней в приближении кубического поля равны [84]:

$$\begin{array}{l}
 t_2^4 e^2 \quad {}^5T_2 = -4Dq \\
 t_2^3 e^3 \quad {}^5E = +6Dq \\
 \hline
 t_2^5 e \quad {}^3T_1 = -14Dq + 5B + 5C - 70B^2/10Dq \\
 \quad \quad {}^3T_2 = -14Dq + 13B + 5C - 106B^2/10Dq \\
 \hline
 t_2^5 e \quad {}^1T_1 = -14Dq + 5B + 7C - 34B^2/10Dq \\
 \quad \quad {}^1T_2 = -14Dq + 21B + 7C - 118B^2/10Dq \\
 \hline
 t_2^6 \quad {}^1A = -24Dq + 5B + 8C - 130B^2/10Dq
 \end{array}$$



Переход  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  исследован чрезвычайно детально как экспериментально, так и теоретически [333, 388, 389]. При охлаждении до температур жидкого водорода и жидкого гелия полоса  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  разрешается на серии узких интенсивных линий (см. рис. 101, б), связанных: а) с чисто электронными переходами (бесфононными) с пяти подуровней, образующихся (рис. 102) при расщеплении основного  ${}^5E$ -состояния в результате спин-орбитального взаимодействия второго порядка на спин-орбитальные подуровни  ${}^5T_2$ -состояния [333, 388] и б) с фононными повторениями, кратными частотам колебаний решетки ZnS (ТА — поперечными акустическими, ТО — поперечными оптическими, LA — продольными акустическими, LO — продольными оптическими колебаниями).

Переходы между спин-орбитальными подуровнями (рис. 103) одного основного  ${}^5E$ -состояния дают полосы поглощения [389] в дальней инфракрасной области (см. рис. 101, в).

Детально изучены также спектры  $Fe^{2+}$  в природной шпинели  $MgAl_2O_4$  из Бирмы и Цейлона и в синтетическом  $CdTe$  [388].

**Кобальт.**  $3d^7 : Co^{2+}$ . Электронную конфигурацию  $3d^7$  можно рассматривать как конфигурацию с тремя дырками в заполненной  $d$ -оболочке ( $3d^{10-3} = 3d^7$ ). Поэтому термы свободного иона с  $d^7$ -конфигурацией те же, что и для  $d^3$ -ионов ( $Cr^{3+}$ ): основной терм  ${}^4F$  и возбужденные  ${}^4P, {}^2G, {}^2H, {}^2D, {}^2F$ . Поэтому и диаграмма расщепления этих термов в октаэдрическом поле (рис. 104) аналогична диаграмме  $d^3$ -ионов (см. рис. 87), но порядок уровней кристаллического поля, возникающих из термов свободного  $d^7$ -иона, обратный по сравнению с  $d^3$ -ионами. Поэтому основное состояние  $d^7$ -ионов в октаэдрической координации —  ${}^4T_{1g}$  (для  $d^3$  —  ${}^4A_{2g}$ ). Более полная диаграмма, учитывающая спин-орбитальное расщепление и включающая расщепление всех дублетных термов, приведена у Перумаредди [376], а также у Карлина [310].

В спектрах  $Co^{2+}$  в октаэдрической координации наблюдаются две главные области поглощения, соответствующие квартет-квартетным переходам: 1) около  $7000-10000 \text{ см}^{-1}$ , т. е. в ближней инфракрасной области, переход  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  ( $\epsilon = 1-10 \text{ см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и 2) около  $17000-20000 \text{ см}^{-1}$ , переход  ${}^4T_{1g} ({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4P)$ , наиболее интенсивный ( $\epsilon = 5-40 \text{ см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

Имеется еще один переход, разрешенный по спину,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ , но этот переход двухэлектронный (т. е. требует возбуждения двух электронов:  ${}^4T_{1g} - t_{2g}^5 e_g^2 \rightarrow {}^4A_{2g} - t_{2g}^3 e_g^4$ ), поэтому он или не проявляется в спектре поглощения или дает очень слабую полосу. Однако наибольшую интенсивность имеет переход  ${}^4T_{1g} ({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4P)$  (на порядок большую, чем остальные два разрешенных перехода), и именно эта полоса поглощения выделяется в спектре  $Co^{2+}$  в октаэдре и определяет окраску его соединений. Из запрещенных по спину квартет-дублетных переходов следует отметить переход  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g}, {}^2A_{1g}$ . Последний сильно смешивается с квартетным переходом  ${}^4T_{1g} ({}^4P)$ , на который он накладывается, и проявляется в виде плеча на коротковолновой стороне полосы

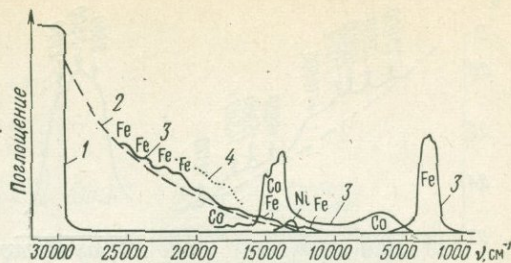


Рис. 100. Общая схема спектров поглощения природных сфалеритов и их интерпретация:

1 — собственное поглощение; 2 — полоса переноса заряда; 3 — полосы кристаллического поля; 4 — полосы донорно-акцепторных уровней [286]

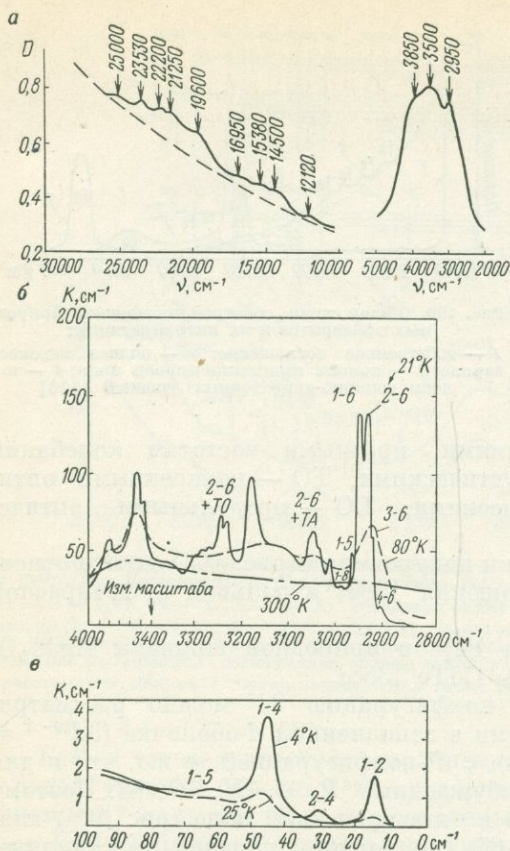


Рис. 101. Спектры  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{ZnS}$  в различных областях для волн по данным разных авторов: а — [286]; б — [388]; в — [389]

(в  $\text{CoVr}_2$ ). Определение  $Dq$ ,  $B$ ,  $C$  см. стр. 84. Так как  $\text{Co}^{2+}$  имеет высокое значение константы спин-орбитального взаимодействия (для свободного иона  $\zeta = 540 \text{ см}^{-1}$ ), то это взаимодействие приводит к появлению структуры полос поглощения (наблюдающейся уже при  $77^\circ \text{K}$ ); кроме того, наблюдаются добавочные электронно-колебательные полосы (рис. 105).

Понижение локальной симметрии вызывает дальнейшее расщепление уровней, что проявляется в смещении полос поглощения в поляризованном свете и в наблюдающемся дихроизме.

Изученные спектры  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрической координации можно сгруппировать следующим образом:

а. Спектры  $\text{Co}^{2+}$  в поле кубической ( $O_h$ ) симметрии (например, в хорошо изученном  $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$ ) или в поле, очень близком к кубическому, когда искажения октаэдров невелики (в хорошо изученных  $\text{CoCl}_2$  с ромбоэдрической структурой, в гексагональном  $\text{CoVr}_2$  и др.). Характерная структура полос поглощения связана со спин-орбитальным расщеплением и с появлением фононных (колебательных) реплик электронных переходов. В качестве примера приведен [330] спектр  $\text{CoCl}_2$  (рис. 106) и спектры [387]  $\text{Co}^{2+}$  в двух положениях в  $\text{Co}$ -аналогах монтичеллита (рис. 107) и оливина.

поглощения; большая интенсивность этого запрещенного перехода (заимствованная интенсивность) является следствием смешения уровней.

В отличие от  $d^3$ , в случае  $d^7$ -ионов в принципе может наблюдаться как обычная конфигурация слабого поля  $t_{2g}^5 e_g^2$ , соответствующая основному состоянию  ${}^4T_{1g}$ , высокоспиновая ( $S = 3/2$ ,  $2S + 1 = 4$ ), так и конфигурация сильного поля  $t_{2g}^6 e_g^1$ , соответствующая основному состоянию  ${}^2E_g$ , низкоспиновая ( $S = 1/2$ ,  $2S + 1 = 2$ ). На диаграмме рис. 104 им отвечают левая и правая части диаграммы, разделенные вертикальной чертой. Но конфигурация сильного поля возникает при  $Dq/B = 2,2$ , т. е. при  $Dq$  больше  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ , что для двухвалентных ионов, имеющих всегда меньшие значения  $Dq$ , не осуществляется, поэтому для  $\text{Co}^{2+}$  имеет значение лишь левая часть диаграммы.

Положение наиболее интенсивной полосы  ${}^4T_{1g} ({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4P)$  определяет розовую или малиновую окраску большинства соединений  $\text{Co}^{2+}$ ; лишь при понижении величины  $Dq$  происходит смещение этой полосы в красную сторону и окраска становится синей (например, в  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  или в  $\text{CoCl}_2$ ) или даже зеленой

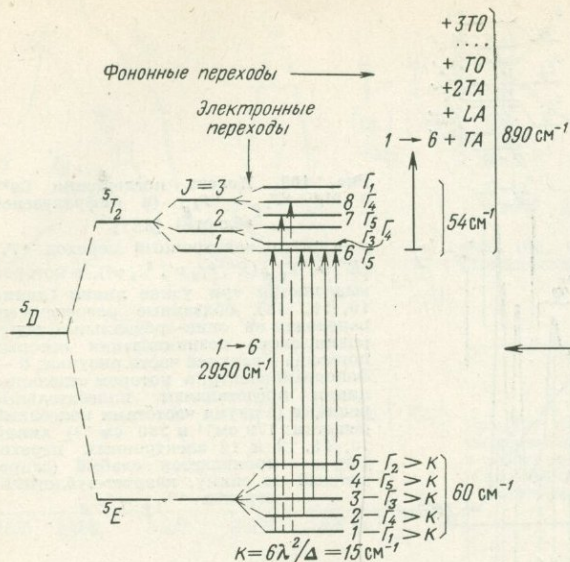


Рис. 102. Схема уровней, описывающая строение полосы  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  в спектре  $\text{ZnS} : \text{Fe}^{2+}$  [по 388]

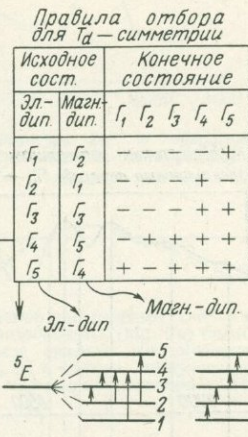


Рис. 103. Схемы спин-орбитальных подуровней  ${}^5E$ -состояния, между которыми разрешены электрические дипольные и магнитные дипольные переходы, дающие полосы поглощения в дальней инфракрасной области [по 389]

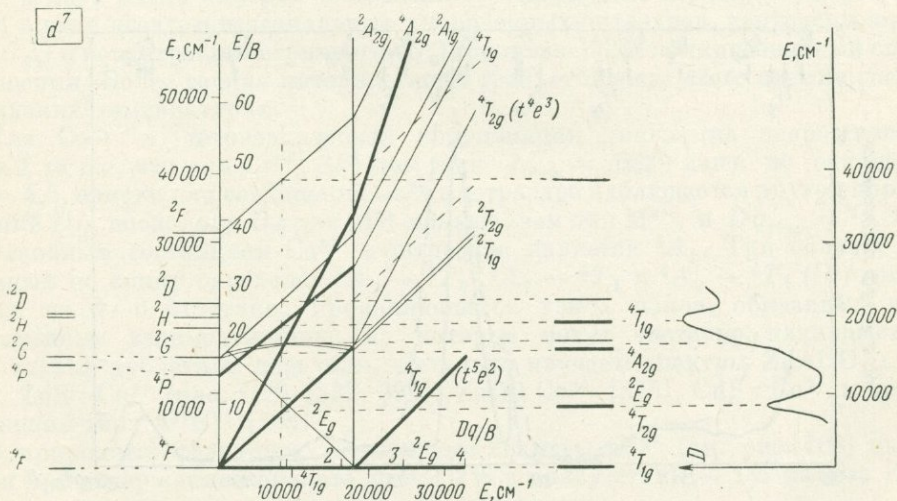


Рис. 104. Диаграмма энергетических уровней  $d^7$ -конфигурации в октаэдрическом поле

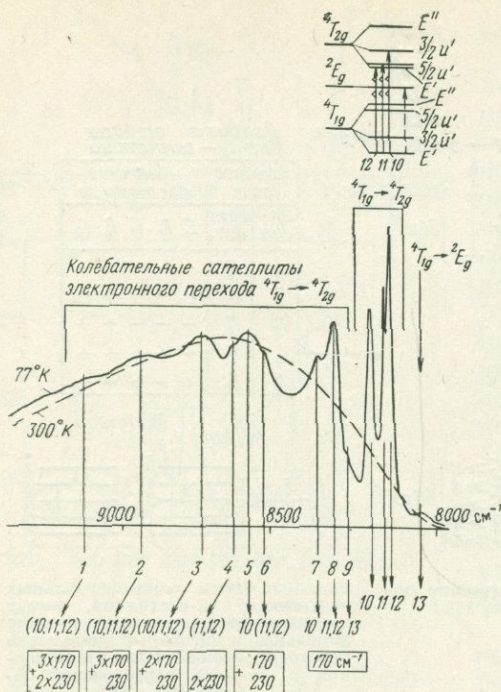


Рис. 105. Полоса поглощения  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$   ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (в инфракрасной области) [381].

а — чисто электронный переход  ${}^4T_{1g}(E') \rightarrow {}^4T_{2g}(E', {}^3/2 u', {}^3/2 u')$ , в котором выделяются три узкие линии (линии 10, 11, 12), объясняемые разрешенным переходом на спин-орбитальные подуровни, схема возникновения которых показана в верхней части рисунка; б — фонный спектр, в котором отдельные линии представляют колебательные решетки (с двумя частотами колебаний решетки:  $170 \text{ cm}^{-1}$  и  $230 \text{ cm}^{-1}$ ) линий 10, 11, 12 и 13 электронных переходов; в — проявляется слабый (запрещенный по спину, кватер-дублетный) переход  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E_g$

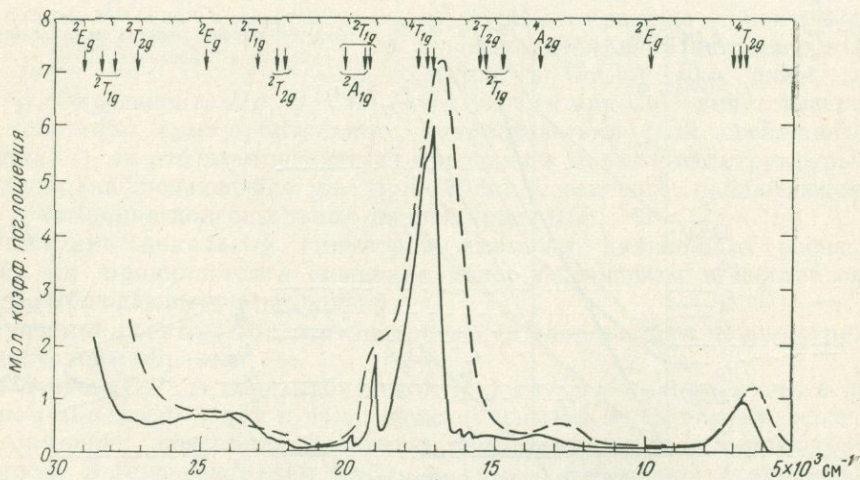


Рис. 106. Спектр поглощения  $\text{CoCl}_2$  [330]

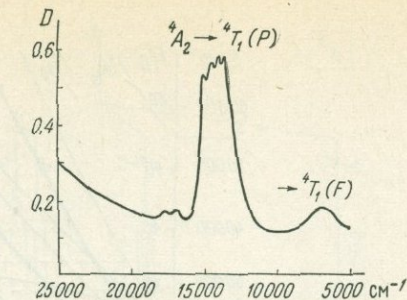
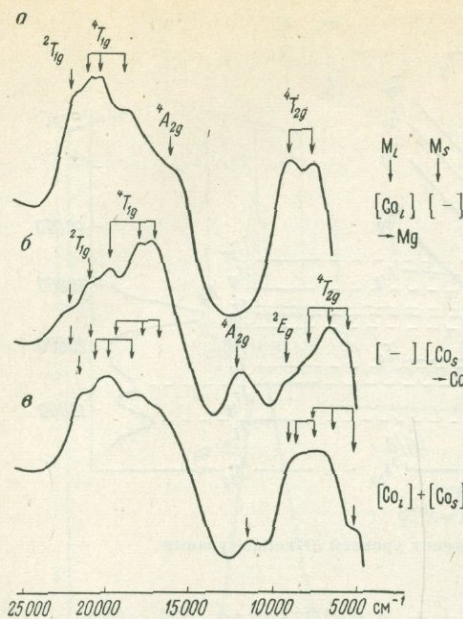


Рис. 108. Спектры  $\text{Co}^{2+}$  в сфалерите из Ловозерского массива (0,03% Co) [286]

Рис. 107. Спектр поглощения  $\text{Co}^{2+}$  в синтетическом монтичеллите (Mg, Co)  $\text{CaSiO}_4$  (а), в кобальтовом аналоге монтичеллита Co (Ca, Co)  $\text{SiO}_4$  (в) и спектр, полученный вычитанием первого из третьего (б) [387]

б. Спектры минералов;  $\text{Co}^{2+}$  обычно находится в искаженном октаэдре, вследствие чего наблюдается расщепление уровней и смещение полос поглощения в поляризованном свете, сопровождающееся дихроизмом. Исследования спектров  $\text{Co}^{2+}$  для случая понижения симметрии октаэдра иона немногочисленны ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [330].

Для эритрина, относящегося к структурному типу вивианита (см.  $\text{Fe}^{2+}$ ), с  $\text{Co}^{2+}$  в двух очень близких положениях, повернутых перпендикулярно друг другу, в виде псевдотетрагональных укороченных октаэдров, центросимметричного ( $C_{2h}$ ) и нецентросимметричного ( $C_2$ ), получен [326] поляризованный спектр поглощения. Более точная интерпретация требует прежде всего съемки спектра при низких температурах.

Для  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической координации диаграмма энергетических уровней та же, что для  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $3d^3$  (так как  $d_{\text{тетр}} = d_{\text{окт}}^{10-n}$ ) даже по отношению  $C/B = 4,5$ , однако для соединений  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдре наблюдается другой порядок значений  $Dq$ , поскольку  $Dq$  для  $M^{2+}$  меньше, чем для  $M^{3+}$ , и  $Dq_{\text{тетр}} = \frac{4}{9}Dq_{\text{окт}}$ .

Основным состоянием  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдре является  ${}^4A_2$ . Три области разрешенных по спину переходов  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ,  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  и  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  ( ${}^4P$ ) состоят каждая из 4—6 отчетливо проявляющихся узких полос, обязанных спин-орбитальному взаимодействию, на которые могут частично накладываться более слабые дублетные переходы. Детально изучены спектры  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Co}^{2+}$  [330],  $\text{ZnS} : \text{Co}^{2+}$  (рис. 108) [332, 399],  $\text{ZnO} : \text{Co}^{2+}$  [375],  $\text{CdS} : \text{Co}^{2+}$  и других соединений типа  $A^{II}B^VI$  [399].

В природных сфалеритах отчетливые спектры  $\text{Co}^{2+}$  (см. рис. 108) наблюдаются при содержании кобальта до 0,002% в присутствии  $\sim 1\%$  железа [286], что может использоваться для аналитических целей.

Замечательной особенностью спектров  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической координации, характеризующейся отсутствием центра симметрии, является очень большая интенсивность полос поглощения. Сила осциллятора  $f$  равна для  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  ( ${}^4P$ )

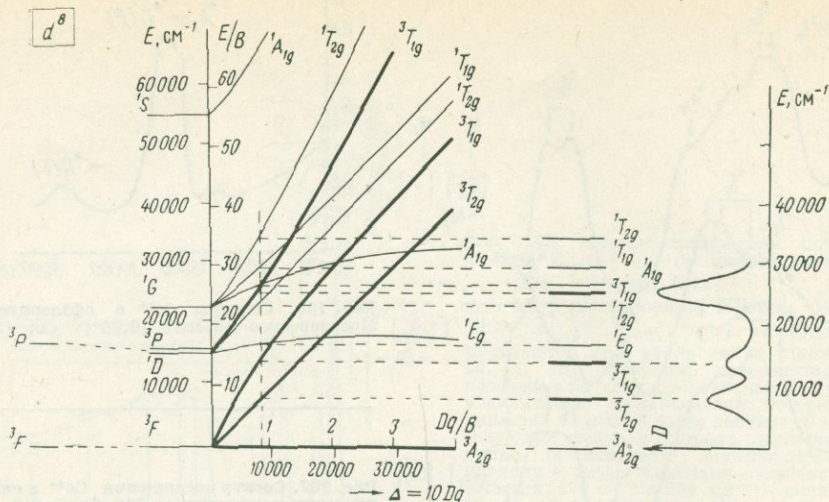


Рис. 109. Диаграмма энергетических уровней  $d^8$ -конфигурации

в  $ZnS : Co^{2+}$   $1,3 \cdot 10^{-2}$  [399] против  $f = 1,6 \cdot 10^{-5}$  для  ${}^4T_{1g}(E) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  в  $MgO : Co^{2+}$  [381], т. е. увеличивается почти в 1000 раз. Даже среди других ионов в тетраэдрической координации сила осциллятора переходов  $Co^{2+}$  на порядок — два больше.

В синтетическом кварце наблюдались отчетливые компоненты перехода  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  при содержании  $Co^{2+}$  в тетраэдрическом положении до 0,00058 вес. % [409]. Возможно обнаружение до 0,0001 вес. %  $Co^{2+}$  по спектрам поглощения.

В тетраэдрической координации, но с понижением симметрии тетраэдра до тетрагональной  $S_4$  (удлиненный по  $S_4$  тетраэдр)  $Co^{2+}$  наблюдался [382] в синтетических Y-Al-, Y-Ga-, Y-Fe-гранатах. В них наблюдались также [382] накладывающиеся, но расщепляющиеся спектры одновременно присутствующих  $Co^{2+}$  в тетраэдре, октаэдре и додекаэдре и  $Co^{3+}$  в тетраэдре и октаэдре.

**Никель.**  $3d^8 : Ni^{2+}$ . Основной терм свободного  $d^8$ -иона  ${}^3F$ , возбужденные —  ${}^3P$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^1G$ ,  ${}^1S$ . В октаэдрическом кристаллическом поле терм  ${}^3F$  расщепляется на  ${}^3A_{2g}$  (основное состояние, конфигурация  $t_{2g}^6 e_g^2$ ),  ${}^3T_{2g}$  и  ${}^3T_{1g}$  (конфигурация  $t_{2g}^5 e_g^3$ ), а второй триплетный терм  ${}^3P$  преобразуется в  ${}^3T_{1g}(t_{2g}^4 e_g^4)$ . Поведение этих уровней, а также уровней, возникающих из синглетных термов, показано на рис. 109. Как и для всех ионов с основным  $F$ -состоянием свободного иона ( ${}^3F$  в  $Cr^{3+}$  и  $Ni^{2+}$ ,  ${}^4F$  в  $V^{3+}$  и  $Co^{2+}$ ), имеется лишь один терм той же мультиплетности  ${}^3P$  (или  ${}^4P$ ), поэтому в кристаллическом поле получают во всех этих случаях три разрешенных по спину перехода: два между уровнями расщепленного терма  ${}^3F$  (или  ${}^4F$ ) ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  и  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ) и еще один на уровень, образующийся из  ${}^3P$  (или  ${}^4P$ ) ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ). Оценка  $Dq$  и  $B$  может производиться с помощью уравнений:

$${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} = \Delta,$$

$$\rightarrow {}^3T_{1g}(F) = 7,5B + 1,5\Delta - (b^-),$$

$$\rightarrow {}^3T_{1g}(P) = 7,5B + 1,5\Delta + (b^-),$$

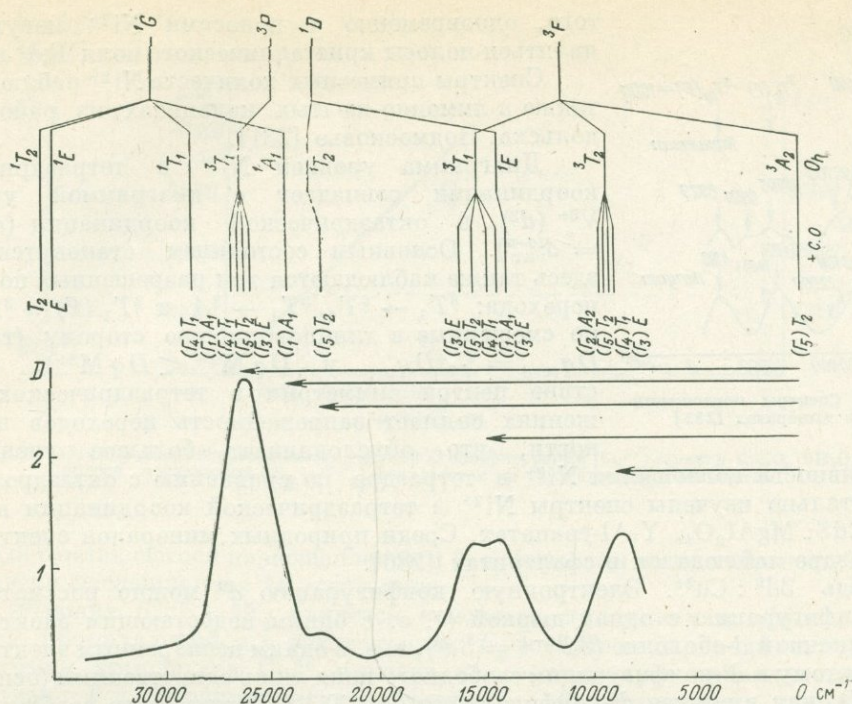


Рис. 110. Спектр поглощения  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [300]

$${}^3T_{1g}(F) - {}^3T_{1g}(P) = 2(b^-),$$

$$\text{где } (b^-) = \frac{1}{2}[(9B - \Delta)^2 + 144B^2]^{1/2}.$$

Слабые, запрещенные по спину, узкие полосы наблюдаются в результате переходов с  ${}^3A_{2g}$  на  ${}^1E_g$  и  ${}^1A_{1g}$  (из  ${}^1D$ ), слабые широкие полосы — в результате переходов на остальные синглетные уровни (попадающие в ультрафиолетовую область). Как в случае  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , значительная величина константы спин-орбитального взаимодействия ( $\zeta = 630 \text{ см}^{-1}$  для свободного иона) приводит к заметному расщеплению уровней.

Спектры  $\text{Ni}^{2+}$  (например, рис. 110) изучены в большом числе химических соединений в различных стереохимических формах. Однако детально исследованные спектры  $\text{Ni}^{2+}$  в окислах ( $\text{NiO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), галоидах ( $\text{NiF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{KMgNiF}_3$ ,  $\text{NaNiF}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$ ), а также спектры  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) рассчитаны с учетом лишь октаэдрического поля и спин-орбитального взаимодействия, хотя во многих из них Ni-октаэдры искажены [285, 334, 374, 380, 381, 399]. Изученные спектры  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрической координации в минералах [281] относятся в основном к никельсодержащим силикатам (рис. 111). Локальная симметрия  $\text{Ni}^{2+}$  в них не выше моноклинной, но поскольку эти минералы встречаются в виде мелкозернистых агрегатов, для них снимаются неполяризованные спектры и приписывание переходов производится лишь в приближении кубического поля.

Обычная геохимическая ассоциация  $\text{Ni}^{2+}$  с  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  обуславливает то, что спектры  $\text{Ni}^{2+}$  наложены на спектр полосы переноса заряда  $\text{Fe}^{3+}$ ; кроме

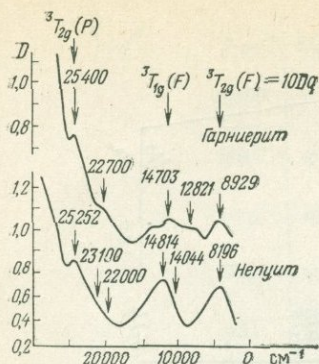


Рис. 111. Спектры поглощения  $Ni^{2+}$  в минералах [282]

того, одновременно с полосами  $Ni^{2+}$  могут проявляться полосы кристаллического поля  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ .

Спектры примесных количеств  $Ni^{2+}$  наблюдались также в лимонно-желтых кальцитах из района Подольска, Подмоскowie [281].

Диаграмма уровней  $Ni^{2+}$  в тетраэдрической координации совпадает с диаграммой уровней  $V^{3+}(d^2)$  в октаэдрической координации ( $d_{тетр}^n = d_{окт}^n$ ). Основным состоянием становится  ${}^3T_1$ ; здесь также наблюдаются три разрешенных по спину перехода:  ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ ,  ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$  и  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ , но смещенные в длинноволновую сторону (так как  $Dq_{тетр} = \frac{4}{9} Dq_{окт}$  и  $Dq M^{2+} < Dq M^{3+}$ ). Отсутствие центра симметрии в тетраэдрических положениях снимает запрещенность переходов по четности, что обуславливает большое увеличение

интенсивности поглощения  $Ni^{2+}$  в тетраэдре по сравнению с октаэдром.

Детально изучены спектры  $Ni^{2+}$  в тетраэдрической координации в  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $Y-Al$ -гранатах. Среди природных минералов спектр  $Ni^{2+}$  в тетраэдре наблюдался в сфалеритах [286].

**Медь  $3d^9: Cu^{2+}$ .** Электронную конфигурацию  $d^9$  можно рассматривать как конфигурацию с одной дыркой (т. е. с одним недостающим электроном) в заполненной  $d$ -оболочке ( $3d^{10-1} = 3d^9$ ), т. е. с одним неспаренным электроном.

Поэтому в  $d^9$ -конфигурации свободного иона лишь единственный (основной) терм  ${}^2D$ , как в случае  $d^1$ -конфигурации (см.  $Ti^{3+}$ ). Ближайшие возбужденные термы происходят уже из конфигурации  $3d^8 4s^1$  и попадают в далекую ультрафиолетовую область (рис. 112).

В октаэдрическом кристаллическом поле терм  ${}^2D$  расщепляется на основное  ${}^2E_g$ -состояние и возбужденное  ${}^2T_{2g}$ , т. е. те же состояния, что и в случае  $d^1$ -конфигурации, но с обратным порядком их расположения вследствие противоположного знака зарядов: положительная дырка в  $d^9$  и отрицательно заряженный электрон в  $d^1$ . Одни и те же уровни в той же последовательности, но в обратном порядке образуются в случае  $d^9$ -конфигурации по сравнению с  $d^1$ -конфигурацией в кристаллических полях любой симметрии, поэтому таблица расщепления уровней  $d^1$ -конфигурации может использоваться (с учетом обратного порядка расположения уровней) и для  $d^9$ -ионов. Как в случае  $d^1$ -ионов, здесь также отсутствуют усложняющие спектры других ионов запрещенные переходы и все события, приводящие к широким разрешенным по спину полосам поглощения, происходят между уровнями, образующимися из  ${}^2D \rightarrow {}^2E_g + {}^2T_{2g}$ . Среди параметров, описывающих спектры  $d^9$ -ионов, отсутствуют (как в  $d^1$ ) параметры Ракá  $B$  и  $C$ ; состояния  $d^9$ -ионов могут рассматриваться как одноэлектронные (как состояния с одной дыркой) и обозначаться поэтому как  ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{2g}$  или  $e_g$ ,  $t_{2g}$  или  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  и  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ .

Но обратный порядок уровней  $d^9$ -ионов в кристаллических полях по сравнению с  $d^1$ -ионами приводит к весьма существенным их различиям. Это связано прежде всего с тем, что из двух состояний  ${}^2E_g$  и  ${}^2T_{2g}$ , образующихся в кубическом поле,  ${}^2E_g$ -состояние наиболее подвержено действию эффекта Яна — Теллера, т. е. внутренней конфигурационной неустойчивости, приводящей к расщеплению  ${}^2E_g$ .

В  $d^1$ -ионах ( $Ti^{3+}$  и др.)  ${}^2E_g$  является возбужденным состоянием и эффект Яна — Теллера проявляется в расщеплении полосы поглощения в результате

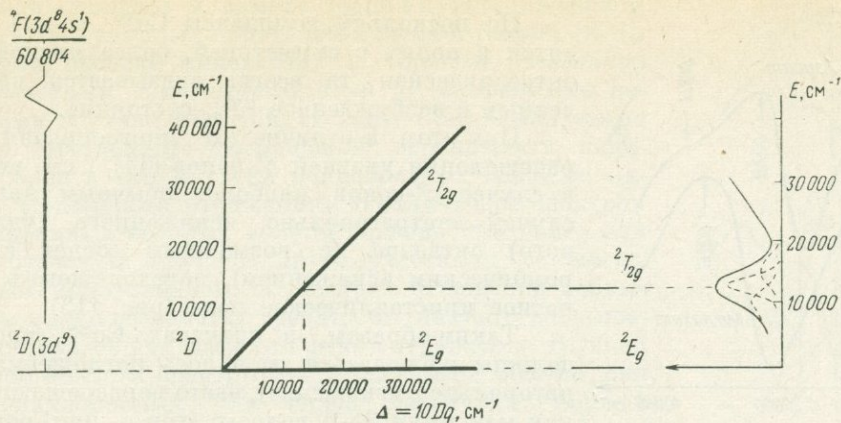


Рис. 112. Диаграмма энергетических уровней  $d^9$ -конфигурации ( $\text{Cu}^{2+}$ ) (спектр  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; полоса поглощения  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  разлагается на три гауссовы компоненты)

перехода с остающегося нерасщепленным (в кубическом поле) основного  ${}^2T_{2g}$ -состояния на расщепленное  ${}^2E_g$ -состояние.

В  $d^9$ -ионах ( $\text{Cu}^{2+}$ )  ${}^2E_g$  является основным состоянием и эффект Яна — Теллера, проявляющийся в расщеплении  ${}^2E_g$ -состояния, приводит к тому, что стереохимия комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  никогда не соответствует правильному октаэдру: вместо 6-й координации наблюдается (4 + 2) координация, почти всегда в виде удлиненного октаэдра. Наблюдается также плоская квадратная координация, тетрагональная пирамида, ромбически (и ниже) искаженные координации, реже тригонально искаженный октаэдр с дополнительным ромбическим или иным искажением.

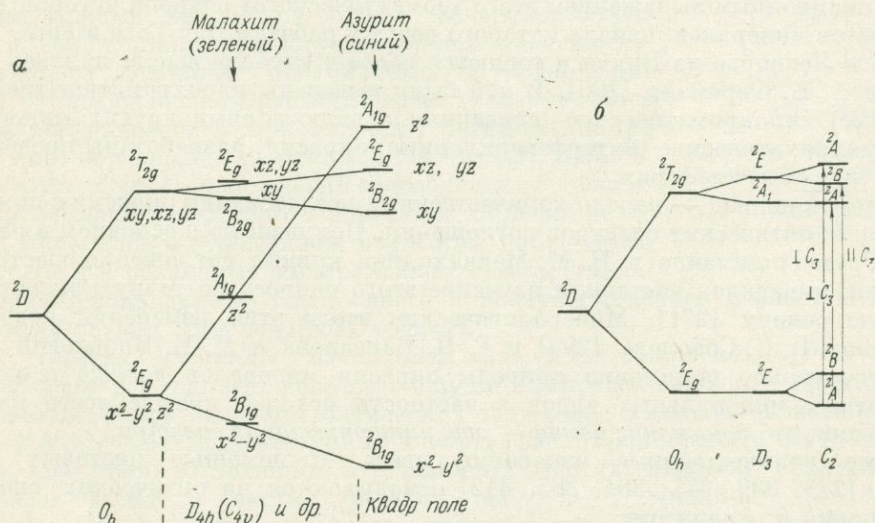


Рис. 113. Расщепление уровней  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической координации: а — с возрастанием тетрагонального искажения (удлинения по  $C_4$ ) и переходом к квадратной координации; б — в преобладающе тригональном поле

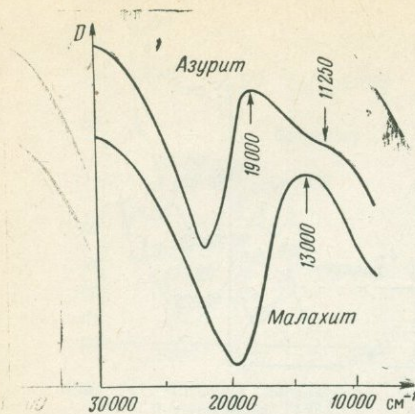


Рис. 114. Спектры  $\text{Cu}^{2+}$  [290]

При этом в отличие от многообразия схем расщепления уровней  $d^1$ -ионов ( $\text{Ti}^{3+}$ , см. рис. 81) в случае  $d^9$ -ионов наиболее обычным является случай тетрагонально искаженного (удлиненного) октаэдра (с возможным более слабым ромбическим искажением), переходящего в квадратное кристаллическое поле (рис. 113).

Таким образом, в спектрах  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 114) должны наблюдаться две полосы поглощения (тетрагональное искажение), часто неразрешающиеся, как максимум 3—4 полосы (три — при ромбическом искажении, четыре — при сильной тетрагональности или в квадратном поле плюс ромбическое искажение) [315, 371, 373]. При наличии двух различных положений  $\text{Cu}^{2+}$  в структуре общий спектр будет представлять наложение двух спектров, каждый из которых может быть представлен 2—4 широкими полосами поглощения.

Значение параметров  $D_s$ ,  $D_t$ , описывающих тетрагональное расщепление, понятно из рис. 98, показывающего уровни  $^5D$ -состояния  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### 6.4. ПРИРОДА ОКРАСКИ МИНЕРАЛОВ

В истории исследования окраски минералов можно выделить три периода. Первый из них связан с качественными наблюдениями и систематикой. Кульминационным выражением этого «романтического» периода истории изучения цветов минералов, начала которого ведут к работам Ван-Гога и Гете, Ломоносова и Леонардо да Винчи и теряются далее в глубине веков, явилась монография А. Е. Ферсмана [296]. В ней были выделены идиохроматические (собственные), аллохроматические (связанные с включениями других минералов) и псевдохроматические (интерференционные) окраски, разработаны представления о ионах-хромофорах.

Второй период — начало количественных исследований окраски с помощью измерения оптических спектров поглощения. Полученные в основном в работах С. В. Грум-Гржимайло и Н. М. Меланхолина кривые поглощения шести-семи десятков минералов поставили изучение этого вопроса на точную экспериментальную основу [271]. Минералогические итоги этих измерений подведены в сводках В. С. Соболева [294] и Г. П. Барсанова и М. Е. Яковлевой [267].

Современное понимание природы окраски минералов вообще и окраски конкретных минеральных видов в частности исходит прежде всего из того положения, что понимание цвета — это интерпретация спектра.

Уже количественные измерения цвета (с помощью цветовых координат) [283, 339, 377, 384, 385, 412] основываются на оптических спектрах поглощения и отражения.

Установление концентрационных зависимостей, ориентационных (плеохроизма), зависимостей от валентности, координации, структуры и состояния химической связи и т. д. находит естественное объяснение в результате интер-

претации спектров в рамках теорий кристаллического поля, молекулярных орбиталей и зонной теории [278].

**Типы окраски минералов. I. Окраска, связанная с собственным поглощением**, т. е. с межзонными переходами в различных точках зоны Бриллюэна, когда спектр собственного поглощения перекрывает видимую область (это окраска непрозрачных веществ, окраска зеркального отражения). В отличие от спектров поглощения, в которых полосы поглощения более или менее отделены друг от друга участками со значительным пропусканием, в спектрах отражения наблюдаются широкие пологие гребни, не намного возвышающиеся над общим высоким фоном отражения. В узкой видимой области спектр отражения имеет обычно вид слабо наклоненных или слабо изогнутых кривых (рис. 115).

Поэтому при зеркальном отражении обычно наблюдаются два цвета: белый (серый при меньшей отражательной способности) со слабыми оттенками (голубым или розовым в зависимости от наклона части кривой отражения, попадающей в видимую область) и желтый.

При зеркальном отражении (т. е. обычно при наблюдениях в минераграфическом микроскопе в полированных шлифах) эту белую или серую (или черную) со слабыми оттенками окраску имеют не только непрозрачные, но и все минералы, в том числе полупрозрачные, окрашенные в различные цвета при наблюдениях в образце, в спектрах диффузного отражения и поглощения, во внутренних рефлексах, цвета черты. Серые и белые окраски зеркального отражения окрашенных (синих, зеленых, красных) в образце минералов объясняются тем, что дисперсия отражательной способности, являющаяся функцией преломления и поглощения (см. 4.2), для слабо поглощающих веществ определяется в основном дисперсией преломления, тогда как малые колебания поглощения не отражаются на ней. Зависимость дисперсии отражательной способности от дисперсии преломления объясняет и изменение окраски некоторых минералов в отраженном свете при наблюдении в воздухе и в различных иммерсионных средах (типичный пример ковеллина — темно-синего в воздухе, красного с различными оттенками в разных иммерсионных средах).

**II. Окраска, связанная с попаданием края собственного поглощения в видимую область**, т. е. окраска веществ с шириной запрещенной зоны, энергии которой соответствуют энергиям оптических переходов видимой области спектра ( $\sim 3-1,6$  эв). Отрезая прилегающие к ультрафиолетовой области части спектра, положение края поглощения в различных частях видимой области обуславливает яркие и чистые окраски: желтую у гринокита (с шириной запрещенной зоны 2,41 эв, что соответствует 514,4 нм), аурипигмента (2,50 эв, или 496 нм), красную у киновари (около 600 нм), сульфосолей серебра и др.

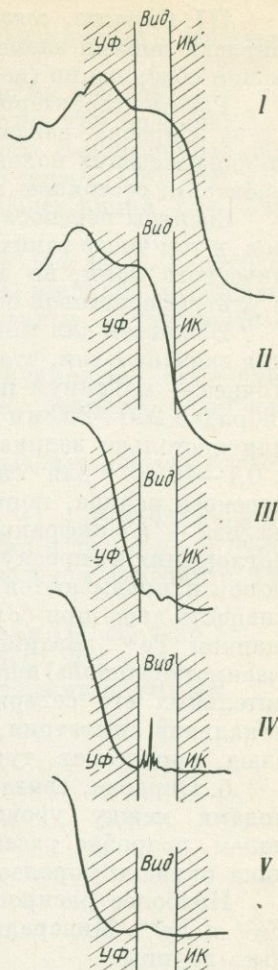


Рис. 115. Типы спектров, попадающих в видимую область:

I—V — типы окраски минералов

III. *Окраска, связанная с переходами между уровнями d-электронов.* Это окраска ионами элементов переходных групп в примесном или в видеобразующем содержании (ионов — «хромофоров»).

Разные характеристики этого типа окраски свойственны трем ее подтипам.

а. *Окраска, связанная со спектрами переноса заряда, т. е. с переходами со связывающих молекулярных орбиталей на антисвязывающие незаполненные орбитали, состоящие преимущественно из атомных орбиталей металла (см. 3).*

Спектры переноса заряда наблюдаются для всех ионов переходных металлов, в том числе таких ионов, как  $Ti^{4+}$ ,  $V^{5+}$  и др., не дающих спектров кристаллического поля, но для большинства из них полоса поглощения находится в ультрафиолетовой области и не влияет на окраску.

Важность для минералов этого механизма образования спектров поглощения связана с тем, что он наблюдается у иона  $Fe^{3+}$  в видимой области спектра. Точнее — максимум полосы переноса находится в ультрафиолетовой области (порядка 230—250 нм в кислородных соединениях), но интенсивность поглощения настолько велика (около  $7000\text{ см}^{-1}$  в силикатных стеклах по сравнению с  $0,1\text{—}10\text{ см}^{-1}$  для спектров кристаллического поля), что даже хвост полосы переноса заряда, попадающий в видимую, а при значительных содержаниях железа — и в инфракрасную область, оказывает решающее влияние на характер поглощения и окраску минерала. Полосы запрещенных переходов  $Fe^{3+}$  и других ионов накладываются на этот спектр, но имеют значительно меньшую интенсивность даже при больших содержаниях других ионов по сравнению с содержанием  $Fe^{3+}$ . Взаимодействие с полосой переноса обуславливает усиление («заимствованной») интенсивности запрещенных переходов иона  $Fe^{3+}$  при значительных его содержаниях. Полоса переноса дихроична при понижении локальной симметрии, и именно ее поведение определяет дихроизм некоторых слюд, пироксенов, турмалинов.

б. *Окраска, связанная со спектрами кристаллического поля, т. е. с переходами между уровнями d-электронов, расщепленными кристаллическим полем, подробно рассмотренными выше.* Это наиболее распространенная причина окраски породообразующих минералов.

Наиболее распространенными хромофорами в минералах являются ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Минералы V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu составляют более «локализованные» группы.

С точки зрения теории кристаллического поля естественно, что каждое валентное состояние переходных металлов в каждой координации дает качественно различные спектры, а с разными лигандами (F—Cl— $H_2O$ , O, S, Se, Te) и при разном искажении структурного положения полосы в этих спектрах могут быть смещены и расщеплены. Все это обуславливает различные окраски соединений одного и того же переходного элемента.

Теория кристаллического поля позволяет установить зависимость окраски этого подтипа (т. е. зависимость спектров d-электронов) от структуры, ориентировки, состава, состояния химической связи.

Для определения зависимости спектра от ориентировки кристалла важно отметить, что положение каждого перехода не меняется с изменением ориентировки (в отличие от спектров ЭПР). Если какой-либо переход разрешен в одной ориентировке и запрещен в другой, то при переходе от первой ко второй будет меняться интенсивность (до полного исчезновения полосы поглощения), но частота перехода остается постоянной.

в. Изменение и усиление окраски, связанные с интервалентными взаимодействиями, наблюдаются при наличии пар ионов  $Fe^{2+}$  —  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  —  $Ti^{4+}$

и др. в структурных положениях, обуславливающих возможность взаимодействия между ними [301, 336].

IV. Окраска, связанная с переходами между уровнями  $f$ -электронов, т. е. окраска ионами редких земель и актинидов. Выделяются три подтипа:

а) окраска, обусловленная переходами в пределах  $f^h$ -конфигураций, — окраска трехвалентных редких земель  $TR^{3+}$  и ионов урана  $U^{4+}$ ,  $U^{3+}$ ,  $U^{2+}$ ; спектры их, представленные большим числом узких слабых линий, дают очень слабые окраски;

б) окраска, обусловленная переходами  $4f^h \rightarrow 4f^{h-1}5d$ , т. е. переходами на уровни смешанной  $fd$ -конфигурации; с ними связаны широкие интенсивные полосы поглощения, определяющие окраски, вызываемые двухвалентными редкими землями  $TR^{2+}$ ;

в) окраска, связанная с переходами между молекулярными орбиталями комплексного иона — уранила  $UO_2^{2+}$  (яркие желтые, зеленые, оранжевые окраски многих урановых минералов).

V. Окраска, связанная с электронно-дырочными центрами, молекулярными ионами, свободными радикалами:

а) окраски, связанные с примесными катионами: 1) с  $d^1$ -конфигурацией ( $Ti^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Nb^{4+}$  и др., а также титанил, ванадил, ниобил и др.) с  $d^n$ - и  $f^n$ -конфигурациями, 2) с  $s^1$ -,  $p^1$ -,  $p^5$ -конфигурациями ( $Pb^+$  в зеленом амазоните,  $Pb^{3+}$  в розовом кальците и др.);

б) окраски, связанные с  $O^-$  и молекулярными ионами  $O_2^-$ ,  $S_2^-$  и др.;

в) окраски, связанные со свободными радикалами  $SO_4^-$ ,  $SO_3^-$  и др.;

г) окраски, связанные с  $F$ - и  $V$ -центрами и  $F$ -агрегатными центрами.

---

## 7. СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

---

### 7.1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ И РАСЧЕТЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Тенденция к правильному расположению атомов в соединении и к образованию кристаллической структуры является одним из важнейших проявлений химической связи, присущих ей по самой ее природе. Структура — прямой результат взаимного приспособления (самосогласования) свойств атомов, образующих соединение.

Методами МО и ВС объясняется стереохимия молекул и комплексов. Но в кристаллах нет изолированных молекул. При переходе от электронного строения, например, комплекса  $\text{FeCl}_4^{2-}$  к кристаллу  $\text{FeCl}_2$  (с подобными же октаэдрическими группировками  $\text{Fe}-\text{Cl}_6$ ) необходимо учитывать взаимодействие каждого атома со всеми атомами решетки. Поэтому описание химической связи в кристаллах не может остановиться на методе МО (или ВС).

Электронное строение твердого тела описывается зонной теорией. Однако в обычных вариантах этой теории, использующих понятия о свободных электронах, различных блоховских функциях в каждой точке первой зоны Бриллюэна и т. д. (см. 4.1), все внимание обращается на объяснение физических явлений — спектров отражения, полупроводниковых, металлических и других свойств твердых тел. При этом сильно затруднено описание важнейших понятий и представлений химической связи: эффективных зарядов, ионности-ковалентности, участия в связи различных АО и т. д., т. е. тех понятий, которые наиболее последовательно получаются из схемы МО.

Поэтому были разработаны полуэмпирические методы [144, 165, 166, 181—187], сочетающие преимущества молекулярных орбиталей и зонной теории: с одной стороны, это прямое развитие метода МО (с учетом особенностей кристаллического строения), с другой стороны — это один из методов зонной теории (полуэмпирический метод сильной связи, см. 4.1).

Именно схема МО органически включает структурные параметры, связывая их с параметрами химической связи: координационное число и локальная симметрия однозначно определяют для данных электронных конфигураций атомов вид схемы МО и выражение группового интеграла перекрывания, межатомные расстояния используются при получении интегралов перекрывания и сами получаются как равновесные расстояния по принципу минимизации (в результате уравнивания взаимного притяжения и отталкивания атомов), валентные углы связаны с отношением коэффициентов при  $s$ - и  $p$ -атомных орбиталях ( $c_s/c_p$ ).

В этой схеме недостает одного структурного параметра — кристаллической решетки. Рассмотрим, как ее влияние приводит схему расчета МО, рассмотренную выше (см. 3.2), к полуэмпирическому методу сильной связи [187].

В схеме расчета МО строились одноэлектронные волновые функции молекулы или комплекса  $\Psi_{\text{МО}}$ , определялись кулоновские интегралы  $H_{AA}$  (как энергии ионизации валентных состояний для эффективных зарядов атомов), резонансные интегралы  $H_{AB}$ ; подставляя  $\Psi_{\text{МО}}$ ,  $H_{AA}$ ,  $H_{AB}$  в вековое уравнение, получали его корни, соответствующие энергиям связывающих и антисвязывающих МО и вычисляли коэффициенты  $c$  при атомных орбиталях в этих МО (3.2).

Кристаллическую орбиталь — одноэлектронную волновую функцию в кристалле — получаем в два этапа [181—183]:

1) базисные блоховские (см. 4.1) функции получают из АО (на примере кристаллов типа периклаза MgO; валентные АО Mg  $3s$  и O  $2p_x 2p_y 2p_z$ )

$$\Psi_{2p_x} \rightarrow \Psi_1(k) = (1/\sqrt{N}) \sum e^{ikR} \cdot \varphi_{2p_x}(r-R),$$

$$\Psi_{2p_y} \rightarrow \Psi_2(k) = (1/\sqrt{N}) \sum e^{ikR} \cdot \varphi_{2p_y}(r-R),$$

$$\Psi_{2p_z} \rightarrow \Psi_3(k) = (1/\sqrt{N}) \sum e^{ikR} \cdot \varphi_{2p_z}(r-R),$$

$$\Psi_{3s} \rightarrow \Psi_4(k) = (1/\sqrt{N}) \sum e^{ikR} \cdot \varphi_{3s}(r-R),$$

где  $1/\sqrt{N}$  — нормировочный коэффициент ( $N$  — число атомов решетки);

$\sum$  — суммирование по всем узлам решетки;

$R$  — период решетки (это положение кислорода в случае связывающих состояний — валентной зоны или положение Mg в случае антисвязывающих состояний — зоны проводимости);

2) полные блоховские функции (кристаллические орбитали) получают как линейная комбинация этих четырех базисных блоховских функций

$$\Psi(k) = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 + c_4 \Psi_4,$$

где  $c_1 c_2 c_3 c_4$  — коэффициенты, аналогичные  $c_i$  в МО, определяющие долю участия различных АО и степень ионности кристалла. В этом типе кристаллов выбираются также линейные комбинации трехцентровых А — В — А локализованных орбиталей [см. 181].

В случае тетраэдрических кристаллов типа ZnS или алмаза (или кристаллов с антифлюоритовой структурой) удобно воспользоваться [184—186] полуэмпирическим методом эквивалентных орбит (на примере  $A^{II}B^{VI}$ ):

1) сначала из  $s$ - и  $p$ -атомных орбиталей  $A^{II}$  и  $B^{VI}$  получают гибридные орбиты атомов:  $\chi_A$  —  $sp^3$  и  $\chi_B$  —  $sp^3$ ;

2) волновые функции четырех связей А — В (эквивалентные орбитали) образуются из этих гибридных орбит атомов

$$\varphi_j = 1/\sqrt{1+\lambda^2} \cdot (\chi_B + \lambda \chi_A),$$

где  $\lambda = c_A/c_B$  — параметр, определяющий степень ковалентности;

$1/\sqrt{1+\lambda^2}$  — коэффициент нормировки;

3) умножая на структурный множитель  $e^{ikR}$  (см. 4.1), получаем блоховские функции (кристаллические орбитали)

$$\varphi(k/r) = 1/\sqrt{N} \cdot \sum e^{ikR} \cdot \varphi_j(r-R).$$

Далее необходимо определить кулоновские интегралы  $H_{AA}$  (обозначаемые здесь  $\alpha_A$ ) и  $H_{BB}$  ( $\alpha_B$ ):

$$\alpha_A = \alpha_A^0 + mZ/R, \quad \alpha_B = \alpha_B^0 - mZ/R,$$

где  $\alpha_A^0$  и  $\alpha_B^0$  — кулоновские интегралы для  $s$ -,  $p$ -электронов атомов А и В в их валентном состоянии с эффективными зарядами, определяемые так же, как при расчете МО (см. 3.2), или другими аналогичными способами [185, 186];

$z$  — эффективные заряды;

$R$  — расстояние между атомами А — В;

$m$  — полуэмпирическая константа, принимаемая равной постоянной Маделунга (см. стр. 236) при расчетах энергетических зон, но принимаемая равной примерно единице для соединений типа  $A^{IV}B^{VI}$  со структурами NaCl и ZnS при расчетах эффективных зарядов [181—187]. Здесь «маделунговский член»  $mZ/R$  учитывает взаимодействие электрона атомов А и В с полем решетки.

Если блоховская волновая функция получается из гибридных орбит  $sp^3$ , то  $\alpha^0$  определяется как энергия отрыва электрона, равная примерно  $1/4$  энергии отрыва с  $s$ -орбиты плюс  $3/4$  энергии отрыва с  $p$ -орбиты.

Резонансные интегралы  $H_{AB}$  (обозначаемые здесь  $\beta$ ) берутся так же, как при расчетах МО:  $\beta = \left( \frac{\alpha_A^0 + \alpha_B^0}{2} \right) S$ , где  $S$  — интеграл перекрывания, или определяются эмпирически из термохимических данных [187].

Полученные значения  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  (близкие к кулоновским интегралам в расчетах МО) и  $\beta$  используются для определения параметра ковалентности  $\lambda$  из уравнения

$$\lambda^2 + \lambda(\alpha_B - \alpha_A)/(\beta - 1) = 0$$

и эффективного заряда  $Z$ , равного для соединений типа  $A^N B^{8-N}$ :

$$Z = \{N - (\gamma - N)\lambda^2\}/(1 + \lambda^2);$$

для  $A^{IV}B^{VI}$  (ZnS, PbS):

$$Z = 2 - \frac{6\lambda^2}{1 + \lambda^2} = \frac{2 - 4\lambda^2}{1 + \lambda^2}.$$

Помимо этих параметров химической связи полуэмпирические расчеты могут быть использованы и для оценки зонной структуры (см. 4.1). Для этого значения  $\alpha^A$ ,  $\alpha^B$  и  $\beta$  подставляются в вековое уравнение (как при расчете МО):

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

корни которого дают уже не энергии МО, а энергии в разных точках зоны Бриллюэна, составляющие полосы типа  $2p$ -,  $3s$ - и т. д. атомных орбиталей.

Анализ этим методом эффективных зарядов в соединениях типа NaCl, MgO, CaO, BaO, SrO, PbS и типа ZnS (сфалерита и вюртцита), алмаза, типа  $Na_2O$  и  $Na_2S$  и других типов соединений позволил получить значения, близкие к экспериментальным.

## 7.2. ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Изложение основ этого вопроса входит в работы по физике твердого тела [174, 175, 178, 197], кристаллохимии [478] и геохимии [4, 7, 11]. Начиная с А. Е. Ферсмана [10] и до последних курсов геохимии [11, 15], энергии решетки отводилась исключительная роль в понимании геохимических процессов. К настоящему времени стали более понятными ограничения и преимущества различных подходов к определению энергии решетки, ограничения и новые возможности ее геохимических применений, получили развитие более полные и более строгие теории, нашли решение — в программировании и использовании электронно-вычислительных машин — чисто расчетные стороны.

Чтобы рассматривать все эти вопросы, сохраняя представление об их месте в современной картине химической связи и о соподчинении отдельных этапов, целесообразно сопоставить сначала различные подходы к определению энергии решетки.

1. Определения энергии решетки из взаимодействий атомов и электронов в кристаллах (рис. 116).

А. Квантово-механические определения.

а. Из взаимодействий электрон-электронных, электрон-ядерных, ядерно-ядерных, т. е. единственно последовательное квантово-механическое определение; в молекулах это производится в рамках метода МО, в кристаллах — в рамках различных методов зонной теории. Энергия связи (энергия сцепления молекул и кристаллов) определяется в этом случае как разность энергии электронов в кристалле (или молекуле) и средней энергии валентных электронов свободных атомов.

Это наиболее корректные методы определения энергии связи. Но по самому существу методов трудно получить с их помощью точные значения: энергии связи — малые величины, получаемые здесь как разность больших величин энергий электронов в кристалле и в свободных атомах. Кроме того, все методы МО и зонной теории основаны на одноэлектронном приближении, тогда как энергия связи — величина существенно коллективная и необходимо вводить поэтому энергию корреляции. Все же перспективы получения наиболее достоверных значений могут связываться именно с этим направлением, вероятно, как и в случае построения зонных схем, с введением эмпирических параметров на разных этапах расчета. Детально рассмотрены недавно расчеты энергии сцепления методом псевдопотенциала [216].

б. Из взаимодействий электронов атома с остальными атомами кристалла в виде точечных зарядов — приближение, аналогичное модели кристаллического поля (см. 2.1). Возможность доведения расчета до численных значений, сравнимых со спектроскопическими (оптическими, ЭПР, мессбауэровскими) параметрами, и расчеты энергии стабилизации кристаллическим полем для ионов переходных металлов составляют важные преимущества этого метода. Однако в модели точечных зарядов учет степени ковалентности производится либо эмпирически (с использованием спектроскопических параметров), либо путем отказа по существу от квантово-механического описания ковалентности и замены его представлением о поляризации, заимствованным из электростатической теории.

Б. Неквантовые определения — из взаимодействия ионов, рассматриваемых как точечные заряды, равные полностью ионным зарядам. Энергия связи между такими ионами определяется электростатическим (кулоновским)

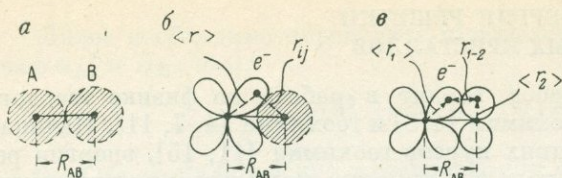


Рис. 116. Модели взаимодействий при расчетах энергии решетки

*a* — модель ион-ионного взаимодействия (модель Борна): полностью ионное состояние  $M^+X^-$ ; точечные заряды; *b* — модель взаимодействия в теории кристаллического поля: точечные лиганды (показан один лигандный ион), действующие на атомные  $d$ -орбитали центрального иона; *в* — квантово-механическое описание взаимодействия ионов: электрон-электронные, электрон-ядерные, ядерно-ядерные взаимодействия

взаимодействием. Эта модель — Маделунга — Борна — Майера — применима, естественно, к расчету энергии решетки только ионных кристаллов, поскольку в полностью ковалентных кристаллах заряды равны нулю; для частично ковалентных она применима в той мере, в какой эти кристаллы являются ионными. Эта модель применима лишь к соединениям одновалентных ионов типа  $M^+X^-$  (типа щелочных галогидов), но не к соединениям с другими валентными состояниями, так как эффективные

заряды их сильно отличаются от формальных зарядов. Важным преимуществом этой модели, если бы удалось учесть ковалентность и многообразие типов взаимодействий, было бы то, что получаемая в ней энергия связи не является, как в квантово-механических расчетах, относительной и малой величиной на фоне больших значений энергий валентных электронов.

II. Определение энергии решетки из процессов, сопровождающихся разрывом связей (экспериментальные, термодимические определения).

В молекулах энергия связи определяется их энергиями диссоциации (см. также [418, 440]).

В кристаллах энергия решетки  $U$  определяется как теплота разложения кристалла на газообразные ионы (например,  $TiO_2 \rightarrow Ti^{4+} + 2O^{2-}$ ). Она определяется обычно не непосредственно, а путем суммирования (рис. 117, 118) энергий последовательных процессов (цикл Габера — Борна):

теплоты разложения кристалла на стандартные элементы  $TiO_2 \rightarrow Ti + 2O$  (энтальпия:  $-\delta H_{эл}$ ) или окислы (энтальпия:  $-\delta H_{ок}$ );

энергии сублимации металла  $\delta H_{субл} Ti_{тв} \rightarrow Ti_{газ}$  и энергии диссоциации неметалла  $\delta H_{дисс} O_2 \rightarrow O + O$ ;

энергии ионизации обоих элементов  $Ti \rightarrow Ti^{4+}$  (потенциал ионизации) и  $2O \rightarrow 2O^{2-}$  (средство к электрону  $F$ ).

$$U = \delta H_{эл} - \delta H_{субл} - \delta H_{дисс} - \Pi + F.$$

Разложение кристалла на газообразные атомы называется энергией атомизации ( $E_{ат}$ );  $U = E_{ат} - \Pi + F$ , т. е. энергия решетки отличается от энергии атомизации на сумму энергии ионизации металла и энергии средства к электронам неметалла.

Все эти термодимические величины зависят от прочности связи атомов в кристалле, но, разумеется, только энергия решетки сопоставима с величиной, получаемой из расчетов взаимодействий атомов.

Однако эти, казалось бы, экспериментальные, а по существу расчетные термодимические значения получаются относительно диссоциации на полностью ионные состояния. Предопределенность такого расчета связана с тем, что в качестве одного из компонентов в энергию решетки включаются энергии ионизации в состояния с формальными зарядами, отвечающими полностью ионным состояниям ( $Ti \rightarrow Ti^{4+}$  и  $O \rightarrow O^{2-}$ ).

Для многозарядных ионов (см., например,  $TiO_2$ , рис. 117) сумма потенциалов ионизации в 10—20 раз превышает энергии остальных компонентов,

включаемых в расчет энергии решетки, и составляет до 70—80% от энергии решетки. Для  $TiO_2$   $\sum \Pi Ti \rightarrow Ti^+ \rightarrow Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} = 2100$  ккал, сродство к электронам  $O \rightarrow O^{2-} = -169 \times 2 = -338$  ккал, тогда как  $\delta H_{эл} = -218$  ккал,  $\delta H_{субл} = 101$  ккал,  $\delta H_{дисс} = 117,2$  ккал. Именно за счет резкого возрастания потенциалов ионизации многозарядных ионов  $M^+ \rightarrow M^{2+} \rightarrow M^{3+} \rightarrow M^{4+}$  получаются резкие скачки вычисляемых термодимических значений энергии решетки при переходе от  $M^+ X^-$  к  $M^{2+} X^{2-}$ ,  $M^{3+} X_3^-$ ,  $M^{4+} O_2^{2-}$  и т. д.

Именно за счет огромных значений  $\Pi$  многозарядных ионов получаемые термодимические энергии решетки на порядок превышают энтальпии образования, энергии диссоциации, энергии атомизации.

Но так как формальные заряды многовалентных ионов сильно отличаются от их эффективных зарядов, то как при расчетах электростатического взаимодействия ионов, так и при суммировании термодимических величин определение энергии решетки, состоящей из ионов с какими-то эффективными зарядами, равными формальным зарядам, неправомерно.

Поэтому естественно, что для характеристики прочности связи в последние годы используется энергия атомизации [425, 429], не включающая энергии ионизации. Однако энергия атомизации является лишь косвенной характеристикой и имеет смысл не более чем сумма теплоты разложения (энтальпии) и энергий сублимации и диссоциации, но не смысл энергии связи, энергии сцепления ионов в решетке.

Расчет энергии решетки ионных кристаллов [178, 193, 416, 422, 465, 466, 470, 472]. Система ионов, рассматриваемых как жесткие сферы (т. е. без рассмотрения электронного строения ионов), неперекрывающиеся (т. е. без учета ковалентности) и с целочисленными положительными и отрицательными зарядами (т. е. заряд = валентности) в точках, образующих кристаллическую решетку, находится под действием двух типов сил.

1. Силы притяжения между противоположно заряженными ионами и силы отталкивания между одноименно заряженными ионами. Кулоновская потенциальная энергия (электростатическая) этого взаимодействия между двумя ионами А и В с зарядами  $Z_A e$  и  $Z_B e$  и межатомным расстоянием  $R_{AB}$  равна

$$\pm \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$$

т. е. обратно пропорциональна  $1/R_{AB}$  (первой степени  $R_{AB}$ ).

2. Межядерное отталкивание, ограничивающее на малых расстояниях сближение ионов, выражается, по Борну, простейшей эмпирической функцией, отражающей быстрое возрастание взаимодействия с уменьшением межатомного расстояния, — обратной степенной функцией

$$\frac{1}{R_{AB}^n}$$

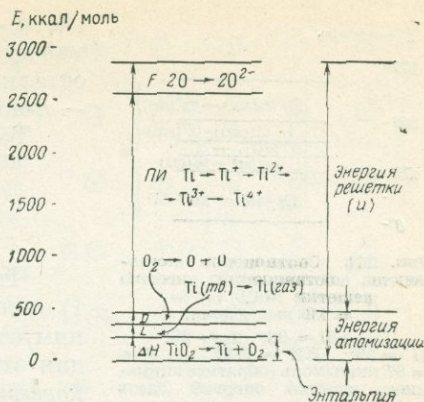


Рис. 117. Соотношение компонентов, составляющих энергию решетки  $TiO_2$  ( $u = 2874$  ккал/моль):

энтальпия:  $-\Delta H = 218,0$ , теплота сублимации  $Ti$ -металла:  $L = 101,0$ , энергия диссоциации  $O_2$ :  $D = 117,2$ , потенциал ионизации  $Ti \rightarrow Ti^{4+}$ :  $\Pi = 2100$ , сродство к электрону  $20^{2-}$ :  $-F = 169 \times 2 = 338$  ккал/моль

$E$ , ккал/моль

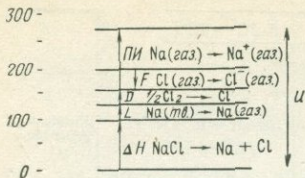


Рис. 118. Соотношение компонентов, составляющих энергию решетки NaCl ( $U = 184$  ккал/моль):

$-\Delta H = 98$ ;  $L = 26$ ;  
 $D = 29$ ;  $PI = 118$ ;  $-F = 87$  ккал/моль (обратите внимание: масштаб энергий здесь в 5 раз увеличен по сравнению с рис. 117)

где  $n$  — эмпирически определяемое число (обычно между 4 и 12) из опытов по сжимаемости (т. е. отталкивание обратно пропорционально  $1/R_{AB}^n$  —  $n$ -ной степени  $R_{AB}$ ).

Тогда энергия взаимодействия пары ионов равна:

$$\pm \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} + \frac{1}{R_{AB}^n}$$

Чтобы перейти от пары ионов к кристаллу: 1) определим взаимодействие данного иона не с одним соседним ионом, а со всеми ионами кристалла; для этого умножим каждый член на структурные коэффициенты:  $A$  — постоянную Маделунга, и  $B$ , выражающийся через  $A$  (смысл их рассмотрим ниже); 2) суммируем это для всех ионов кристалла, для чего умножим энергию взаимодействия одного иона со всеми ионами кристалла на число пар таких ионов (число «молекул») в грамм-молекуле вещества (кристалла), т. е. на число Авогадро  $N$ :

$$U = \pm N \frac{AZ_A Z_B e^2}{R_{AB}} + N \frac{B}{R_{AB}^n}$$

При равновесии сил притяжения и отталкивания в кристалле

$$\frac{AZ_A Z_B e^2}{R_{AB}} = \frac{nB}{R_{AB}^{n+1}}$$

Тогда  $B$  можно выразить в виде

$$B = \frac{AZ_A Z_B e^2 R_{AB}^{n+1}}{R_{AB}^2 n} = \frac{AZ_A Z_B e^2 R_{AB}^{n-1}}{n}$$

Подставляя это значение в выражение энергии решетки получаем формулу Борна

$$U = \frac{NAZ_A Z_B e^2}{R_{AB}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Таким образом, энергия решетки на моль кристалла выражается через заряды ионов  $Z_A e$  и  $Z_B e$ , а расстояние между ними ( $R_{AB}$ ) — через постоянную Маделунга и эмпирически определяемый коэффициент  $n$ .

*Постоянная Маделунга и подсчет энергии решетки на примере NaCl.* На рис. 119 показана плоская сетка решетке NaCl. Рассчитаем взаимодействие одного иона ( $Na^+$ ) с остальными ионами решетки:  $e/r_{ij}$ , где  $r_{ij}$  — расстояние от данного иона до каждого из остальных ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  [193]. Сущность подсчета состоит в том, что расстояние до каждой группы ионов выражается через кратчайшее межатомное расстояние  $R_{Na-Cl}$  (которое при желании можно выразить через параметр решетки:  $R_{Na-Cl} = r = a/2$ ). Так, одинаковые расстояния до 12 ионов с координатами:  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  и т. д. равны  $r\sqrt{2}$  и энергия взаимодействия  $Na^+$  с этими ионами  $Na^+$  равна  $-12e^2/r\sqrt{2}$ , т. е. в единицах  $e^2/r$  равна  $-12/\sqrt{2}$ . Для 8 ионов  $Cl^-$  (они находятся вне плоскости

рис. 119) с координатами  $\langle 111 \rangle$  расстояние Na — Cl равно  $r\sqrt{3}$ , а энергия равна  $+8e^2/r\sqrt{3}$ , или в единицах  $e^2/r$  равна  $+8\sqrt{3}$ . Суммируем таким образом положительные и отрицательные энергии (табл. 39) до тех пор, пока последующие вклады не изменят (в пределах точности подсчета) результирующей небольшой положительной величины.

Эта величина и есть постоянная Маделунга, т. е. сумма обратных расстояний, выраженных через межатомное расстояние  $1/r_{ij}$ , умноженное на число ионов с таким расстоянием.

С увеличением расстояния, энергия (пропорциональная  $1/r_{ij}$ ) уменьшается, но так как при переходе к дальним координационным сферам возрастает число ионов с данным расстоянием, сходимость достигается медленно, т. е. кулоновское взаимодействие является дальнедействующим.

Постоянная Маделунга в кубических кристаллах зависит только от структурного типа (особенности разных кристаллов учитываются при умножении  $A$  на  $\frac{Z_A Z_B e^2}{r_{ij}}$ , т. е. зарядами ионов и межатомным расстоянием). Для некубических кристаллов удобно устанавливать зависимость постоянной Маделунга от отношения параметров решетки, например,  $c/a$  для средних сингоний [475].

Зная постоянную Маделунга для данного структурного типа (для NaCl  $A = 1,747558 \approx 1,75$ ), параметр решетки (для NaCl  $a = 5,62 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Na-Cl}} =$

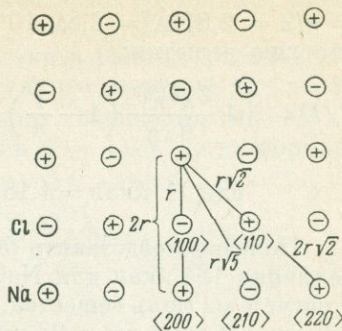


Рис. 119. К расчету энергии решетки NaCl (см. табл. 39)

Таблица 39

Расчет энергии решетки NaCl (см. рис. 119) [193]

1	2	3	4	5
Cl	$\langle 100 \rangle$	-6	$\sqrt{1}$	$(e^2/a) \cdot (-6) \cdot (2/\sqrt{1}) = -12,000\ 000$
Na	$\langle 110 \rangle$	12	$\sqrt{2}$	$(e^2/a) \cdot (12) \cdot (2/\sqrt{2}) = 16,970\ 563$
Cl	$\langle 111 \rangle$	-8	$\sqrt{3}$	$(e^2/a) \cdot (-8) \cdot (2/\sqrt{3}) = -9,237\ 604$
Na	$\langle 200 \rangle$	6	$\sqrt{4}$	$(e^2/a) \cdot (6) \cdot (2/\sqrt{4}) = 6,000\ 000$
Cl	$\langle 210 \rangle$	-24	$\sqrt{5}$	$(e^2/a) \cdot (-24) \cdot (2/\sqrt{5}) = -21,466\ 252$
Na	$\langle 211 \rangle$	24	$\sqrt{6}$	$(e^2/a) \cdot (24) \cdot (2/\sqrt{6}) = 19,595\ 918$
Na	$\langle 220 \rangle$	12	$\sqrt{8}$	$(e^2/a) \cdot (12) \cdot (2/\sqrt{8}) = 8,485\ 282$
Cl	$\langle 221 \rangle$	-24	$\sqrt{9}$	$(e^2/a) \cdot (-24) \cdot (2/\sqrt{9}) = -16,000\ 000$
Na	$\langle 222 \rangle$	8	$\sqrt{12}$	$(e^2/a) \cdot (8) \cdot (2/\sqrt{12}) = 4,618\ 802$
				$-3,503\ 538 : 2 = 1,75$

Примечания. В 1-ом столбце указан сорт атома, во 2-ом — координаты точки в решетке NaCl, в 3-ем — число атомов данного положения, в 4-ом — расстояние от исходной точки, в 5-ом — вклад в потенциальную энергию.

$= a/2 = 2,81 \text{ \AA} = 2,81 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ) и константу  $n$  (для NaCl  $n = 9$ ), подсчитываем энергию решетки:

$$U = NA \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,75 \times \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2,81 \cdot 10^{-8}} \cdot 0,9 = 77,67 \cdot 10^{11} \text{ эрг}$$

или ( $1 \text{ ккал} = 4,18 \cdot 10^{10} \text{ эрг}$ )  $U = \frac{77,67 \cdot 10^{11}}{4,18 \cdot 10^{10}} = 184 \text{ ккал/моль}$ .

Полезно представить порядок величины энергии взаимодействия: большая величина 184 ккал для NaCl (для других соединений еще больше) получается в расчете на моль вещества, т. е. при умножении на  $6,02 \cdot 10^{23}$ ; если же перевести 184 ккал в эв ( $1 \text{ эв} = 23 \text{ ккал}$ ), то получим для энергии связи всего 8 эв.

Математическим методом подсчета маделунговской энергии уделялось много внимания — методы Берто, Эвжена, Эвальда и др. [253, 276, 654]. Развитие вычислительной техники привело к прямым способам вычисления решеточных сумм с помощью электронно-вычислительных машин и специально составленных программ [413, 427, 433, 435, 475].

*Квантово-механические расчеты энергии решетки ионных кристаллов.* При том же допущении о полностью ионной структуре, что и в теории Борна, были проведены квантово-механические расчеты энергии решетки для некоторых простых соединений. В общую энергию решетки вносят вклад наряду с кулоновским (электростатическим) членом, определяемым здесь из взаимодействия ядер, электронов и электронов с ядрами, также обменный член и энергия, определяемая интегралом перекрывания. При расчетах не использовались эмпирические параметры.

Для NaCl [450, 451, 455] и других галогенидов [420, 421, 471] полученные данные близки к простым электростатическим расчетам. Эти более строгие вычисления оправдывают применение простой модели при расчетах таких близких к чисто ионным соединениям, с эффективными зарядами, приближающимися к формальным, с ионами с заполненными оболочками, как щелочные галогениды. Для MgO квантово-механические расчеты существенно отличаются от простых электростатических [438, 409].

*Упрощенные формулы.* Подставив в выражение энергии решетки численные значения  $N = 6,021 \cdot 10^{23}$  и  $e^2 = (4,8 \cdot 10^{-10})^2$  и переводы  $R_{AB}$  из сантиметров в  $\text{\AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ), т. е.  $6,02 \cdot 10^{23} (4,8 \cdot 10^{-10})^2 / 10^{-8} = 138 \cdot 10^{11} \text{ эрг}$  или в ккал  $138 \cdot 10^{11} : 4,8 \cdot 10^{10} = 329,7 \text{ ккал}$ , получим:

$$U = Ne^2 A \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 329,7 \cdot A \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Величина постоянной Маделунга мало меняется в пределах соединений с одинаковым типом химической формулы: NaCl (координационное число 6)  $A = 1,75$ , CsCl (к. ч. 8)  $A = 1,76$ , ZnS (к. ч. 4)  $A = 1,638$  (сфалерит) и 1,641 (вюртцит). Поэтому в соединениях одного типа (например,  $M^+ X^-$ ) энергия решетки определяется преимущественно межатомными расстояниями (возрастая с уменьшением  $R_{AB}$ ). Выбор  $n$  сравнительно мало влияет на величину энергии решетки (при конфигурациях ионов с оболочкой Ar  $n$  принимается равным 9, Ne  $n = 7$ , He  $n = 5$ , Kr  $n = 10$ , Xe  $n = 12$ ).

При переходе от  $M^+ X^-$  к  $M^{2+} X^{2-}$ ,  $M^{4+} X_2^{2-}$  и др. энергия решетки, согласно этому методу расчета, только вследствие различия в зарядах увеличивается в 4 раза, в 8 раз и т. д. Кроме того, при изменении стехиометрии, а именно при

увеличении числа атомов в формуле, скачком увеличивается постоянная Маделунга.

Поэтому для упрощенных оценок энергии решетки в ранних работах [10] считалось возможным исключить постоянную Маделунга, заменив ее суммой атомов ( $\sum m$ ) в формуле соединения и приняв за основу соединения типа  $M^+X^-$ , представителем которых была взята структура  $NaCl$  с  $A = 1,75$ . Тогда формула энергии приобретала вид

$$U = 329,7 \cdot A \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 329,7 \cdot 1,75 / 2 \frac{\sum m Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = \\ = 287,2 \frac{\sum m Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Если же принять  $n \approx 9$  и  $(1 - 1/n) \approx 0,9$  и заменить межатомное расстояние суммой радиусов катиона ( $r_k$ ) и аниона ( $r_a$ ), получим

$$U = 256,1 \frac{\sum m Z_A Z_B}{R_{AB}} = 256,1 \frac{\sum m Z_A Z_B}{r_k + r_a},$$

так называемую формулу А. Ф. Капустинского [4, 10 и др.]. Поскольку валентности  $Z_A$  и  $Z_B$  и радиусы ионов  $r_k$  и  $r_a$  принимались как характеристики ионов, то А. Е. Ферсманом были введены энергетические константы («ЭК»):  $\frac{B}{r_k} \approx \frac{C}{r_a} \approx \frac{Z^2}{2r_k}$  и  $\frac{C}{r_a} \approx \frac{Z^2}{2r_a}$ , а формула энергии записывалась как

$$U = 256,1 (B/r_k + C/r_a) = 256,1 (ЭК_k + ЭК_a).$$

Кажущимся преимуществом упрощенных формул является бесструктурность и ограничение требуемых для расчета данных всего лишь химическим составом (радиусы катиона и аниона берутся из таблиц). Но при этом одна и та же величина получается для кристалла, для породы того же состава, что кристалл, и для смеси тех же окислов (т. е. теряется величина теплоты образования кристалла из окислов — энтальпии). Они правильно передают порядок величины при переходе от одного типа соединений к другому и последовательность возрастания энергии решетки в рядах однотипных соединений. Однако эти сведения ясны уже из общего анализа полной формулы, тогда как для получения численных значений использование этих и подобных упрощенных выражений некорректно и нецелесообразно.

*О геохимических применениях энергии решетки.* Будем различать использование самого понятия «энергия решетки» и использование величин энергии решетки, получаемых в результате тех или иных способов расчета [414, 415, 416, 418, 419, 430].

В геохимических применениях можно различать два аспекта понятия энергии решетки: 1) как величины, характеризующей уменьшение энергии системы вследствие перехода в кристаллическое состояние в направлении установления термодинамического равновесия, 2) как характеристики прочности связи, т. е. энергии взаимодействия (или силы связи) иона со всеми ионами решетки.

При рассмотрении энергетических аспектов необходимо учитывать две особенности понятия энергии решетки. Во-первых, это величина в термодинамическом отношении суммарная: процесс разложения твердого кристалла

на газообразные ионы ( $\text{NaCl}_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{Na}_{\text{Газ}}^+ + \text{Cl}_{\text{Газ}}^-$ ) обычно не осуществляется; реальными являются процессы, входящие в него в виде отдельных этапов: плавление (или растворение), разложение на окислы, сублимация, диссоциация (или обратные процессы). Энергии этих отдельных процессов не обязательно должны изменяться от соединения к соединению симбатно с изменением энергии решетки. Поэтому устойчивость соединения должна определяться применительно к конкретным процессам его разложения и характеризоваться соответственно теплотой разложения, сублимации, диссоциации, реакции.

Во-вторых, понятие энергии решетки не включает параметров среды и условий образования — температуры, давления, объема, состава (массы или химические потенциалы компонентов). Поэтому энергетическими характеристиками устойчивости, последовательности кристаллизации, смены парагенетических ассоциаций не могут быть энергии решетки; ими являются термодинамические потенциалы [424, 428]: внутренняя энергия —  $f(S, V, n_1, \dots, n_i)$ , энтальпия —  $f(P, S, n_1, \dots, n_i)$ , свободная энергия Гельмгольца —  $f(T, V, n_1, \dots, n_i)$ , свободная энергия Гиббса —  $f(T, P, n_1, \dots, n_i)$ . Нагляднее всего можно представить непригодность энергии решетки для определения последовательности кристаллизации, рассмотрев, например, эвтектику диоксид — анортит: в зависимости от состава первым может кристаллизоваться либо диоксид, либо анортит [428].

Вместе с тем термохимические характеристики минералов — в особенности теплоемкость и энтропия — коррелируются с состоянием химической связи [423].

По-видимому, из этого аспекта использования понятия энергии решетки в геохимии имеют значение в основном два направления: внутри- и межкуристаллическое распределение катионов [417, 431, 437, 439, 441, 446—448, 452, 453, 467—469] и, возможно, фракционирование изотопов, т. е. обогащение более тяжелым изотопом положений с большей энергией связи [434, 454, 442, 449, 476].

Как мера прочности связи энергия решетки может рассматриваться лишь для бинарных «гомодесмических» (с одним типом связи) соединений. Для сложных «гетеродесмических» соединений — это сумма энергий связи двух или нескольких групп атомов (например,  $\text{Mg}-\text{O}_6$  и  $\text{Si}-\text{O}_4$  в  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) или сумма энергий разных типов связи (например, связей  $\text{Mo}-\text{S}_6$  и связей между слоями  $\text{Mo}-\text{S}_6$  в молибдените  $\text{MoS}_2$ ).

Энергии связей могут иметь важное значение при рассмотрении механизма процессов кристаллизации (как часть кристаллохимического анализа магматической кристаллизации), при описании механизма процессов плавления, растворения, неорганических реакций и др. Структура расплавов и растворов, формы переноса элементов в растворах так же определяются энергиями связей.

Наиболее прямые зависимости существуют между энергией связи и механическими свойствами: прочностью кристаллов, их упругими и пластическими свойствами, поверхностной энергией.

Численные значения энергий решетки только для щелочных галогенидов, по-видимому, имеют реальное значение. Ступенчатое возрастание энергий решетки при переходе к соединениям двухвалентных ионов (окислам и халькогенидам), трех- и четырехвалентных ионов не согласуется с небольшими изменениями теплот образования и других термохимических величин. Подобным же образом резкое различие получаемых из простой электростатической теории величин энергий решеток  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  не означает, что прочность связи  $\text{Mg}-\text{O}$  и  $\text{Si}-\text{O}$  в  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  сильно отличается от прочности связи  $\text{Si}-\text{O}$  в  $\text{SiO}_2$  или что температура плавления их и термохимические параметры резко раз-

личны или схемы молекулярных орбиталей  $\text{Si}-\text{O}_4$  сильно отличаются в кварце и форстерите.

Поэтому более корректными представляются в настоящее время относительные сопоставления однотипных рядов соединений, получаемые из схем МО (с учетом положений полуэмпирических методов сильной связи зонной теории), а также из усовершенствованной электростатической модели (см. 7.3).

### 7.3. РЕШЕТОЧНЫЕ СУММЫ, ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

В теории кристаллического поля используются коэффициенты, называемые решеточными суммами (частным случаем их является постоянная Маделунга), которые точно вычисляются из координат атомов и представляют те общие характеристики распределения заряда в решетке, которые составляют одно из наиболее важных преимуществ модели точечных зарядов. Они же входят во все спектроскопические параметры именно как характеристики вещества (решетки) независимо от самых различных механизмов получения электронных, ядерных, спиновых спектров. Эти же коэффициенты представляют аналитическое выражение искажения реальных координационных полиэдров в структурах. Современные прецизионные уточнения структур как будто специально предназначены именно для расчетов решеточных сумм. С ними связаны также оценки вклада энергии стабилизации кристаллическим полем в общую энергию ионов в решетке и вопросы внутрикристаллического распределения.

*Выражение потенциала кристаллического поля с помощью решеточных сумм.* Кристаллическое поле — потенциал, создаваемый в месте расположения каждого иона, описываемого валентными АО (т. е. одноэлектронными волновыми функциями), всеми остальными ионами решетки, представляемыми в виде точечных зарядов; т. е. в отличие от простой электростатической модели, принятой при расчете энергии решетки ионных кристаллов (см. 7.2), где заряды обоих ионов считались точечными, в модели кристаллического поля только лигандные ионы считаются точечными, а центральный ион (переходного металла) представлен атомными  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталями (см. рис. 29) [447, 448, 456].

Рассмотрим сначала взаимодействие между двумя точечными зарядами: лигандным ионом  $L$  с зарядом  $Ze$  (или  $q_L$ ) и электроном, находящимся в какой-то точке  $P$  (рис. 120). Потенциал, создаваемый лигандным ионом, равен  $V = \frac{Ze}{r_{ij}}$

(или  $\frac{q_L}{r_{ij}}$ ); энергия  $E = eV = \frac{Ze^2}{r_{ij}}$ . Здесь  $r_{ij}$  — расстояние между лигандным ионом и электроном центрального иона (обратите внимание: здесь участвует уже не радиус электрона  $r$  и не межатомное расстояние  $R_{ML}$ ).

Таким образом, задача сводится к определению вместо  $1/R_{AB}$  (как в 7.2) величины  $1/r_{ij}$ , которая уже не является константой кристалла (как межатомное расстояние  $R_{AB}$  или  $R_{ML}$ ) или характеристикой электрона (как его радиус  $r$ ). Поэтому прежде всего необходимо выразить  $r_{ij}$  через  $R_{ML}$  и  $r$ .

1. Из рис. 120, из прямоугольного треугольника  $P-L-(R-z)$ , получаем:

$$r_{ij}^2 = (x^2 + y^2) + (R - r)^2; \text{ но } x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \text{ и } (x^2 + y^2) = r^2 - z^2,$$

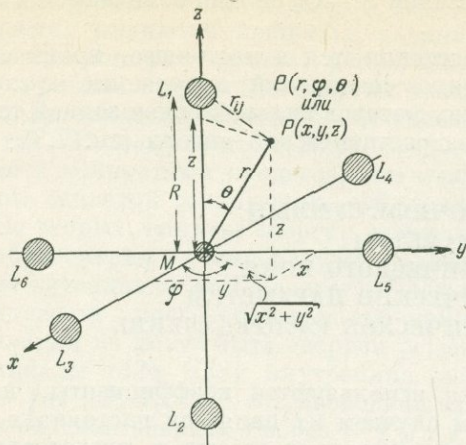


Рис. 120. Выражение расстояния  $r_{ij}$  между точкой нахождения электрона (точка  $P$  со сферическими координатами  $r, \Phi, \theta$  или прямоугольными координатами  $x, y, z$ ), иона переходного металла  $M$  и точечным зарядом лигандного иона  $L_i$  через радиус электрона  $r$  и межатомное расстояние  $R$

тогда  $r_{ij}^2 = r^2 - z^2 + R^2 - 2Rz + z^2$ ;  $r_{ij} = \sqrt{R^2 - 2Rz + r^2} = R \sqrt{1 - 2z/R + (r/R)^2}$ .

То же самое можно получить, если положение точки  $P$  выразить в сферических координатах:

$$r_{ij}^2 = [(r^2 - (r \cos \theta)^2) + (R - r \cos \theta)^2] = R^2 - 2Rr \cos \theta + r^2.$$

Тогда выражаем окончательно  $1/r_{ij}$  через  $r$  и  $R_{ML}$ .

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{R \sqrt{1 - 2 \left(\frac{r}{R}\right) \cos \theta + \left(\frac{r}{R}\right)^2}}.$$

2. Заменив  $r/R = q$  и  $\cos \theta = t$ , получим  $\frac{1}{\sqrt{1 - 2qt + q^2}}$ . Но это выражение имеет готовое решение, имеющееся во всех справочниках по математике, так как представляет полином Лежандра:

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2qt + q^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l^m(t) q^l = \sum P_l^m(\cos \theta) (r/R)^l \quad \text{и} \quad \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{R} \sum P_l^m(\cos \theta) (r/R)^l.$$

3. В отношении степеней  $q^l = (r/R)^l$  все ясно: при умножении на  $1/R$  они только приобретают вид  $r^l/R^{l+1}$ .

4.  $P_l^m(\cos \theta)$  можно разложить по степеням  $l$ :

$$P_0(\cos \theta) = 1,$$

$$P_1(\cos \theta) = \cos \theta,$$

$$P_2(\cos \theta) = 3 \cos^2 \theta - 1,$$

$$P_3(\cos \theta) = 1/2 (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta),$$

$$P_4(\cos \theta) = 1/8 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \text{ и т. д.}$$

Кроме того, перед каждым членом получается нормировочный множитель, громоздкий в общем виде  $\left[ \frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(1-m)!}{(1+m)!} \right]^{-1/2}$ , но так как  $l$  и  $m$  — малые

числа, он приобретает простые значения в конкретных случаях: например, для  $l = 1$  и  $m = 0$  получается  $1/\sqrt{3/2}$ , для  $l = 2$  и  $m = 1$  получаем  $1/\sqrt{5/2}$  (см. табл. 2).

Решение  $1/r_{ij}$  получается как:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{R\sqrt{1-2qt+q^2}} = \frac{1}{R} [P_0(t) + P_1(t)q + P_2(t)q^2 + P_3(t)q^3 + \dots]$$

5. Положение точки  $P(r, \theta, \varphi)$  определяется не только углом  $\theta$ , но и углом  $\varphi$  (зависимость от этого угла определяется функцией  $e^{im\varphi}$ ). Произведение двух угловых функций, в данном случае  $\Theta_l^m(\theta)$  и  $\Phi_m(\varphi)$ , есть сферическая функция  $Y_l^m$  (сферическая гармоника) степени  $l$  и порядка  $m$ :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = N\Theta_l^m(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi) = P_l^m(\cos\theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\pm im\varphi}$$

6. Наконец, положение электрона — не точечное; распределение его (угловая зависимость) определяется граничными поверхностями, соответствующими  $s$ -,  $p$ -,  $d_{xy}$ -,  $d_{z^2}$ - и т. д. атомным орбиталям, которые сами представляют сферические гармоники — произведения функций  $\Theta_l^m(\theta_j)$  и  $\Phi_m(\varphi_j)$  (см. табл. 1 и 2).

Таким образом, окончательно получаем:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_l \sum_m \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{r^l}{R^{l+1}}\right) \cdot Y_l^m(\theta_i, \varphi_i) \cdot Y_l^m(\theta_j, \varphi_j),$$

где первый член — нормировочный коэффициент, второй соответствует  $1/R \left(\frac{r}{R}\right)^l$  с  $r$  — средним радиусом электрона данной атомной орбитали и  $R$  — межатомным расстоянием, третий и четвертый — две одинаковые сферические гармоники, представляющие каждая произведение двух угловых функций; одно такое произведение описывает угловое положение лигандных ионов (углы  $\theta_i$  и  $\varphi_i$ ), другое — угловое распределение электрона (углы  $\theta_j$  и  $\varphi_j$ ).

Получим выражения для сферических гармоник  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  для наиболее важных для нас случаев с  $l = 0, 2, 4$  и  $m = 0$ :

$$Y_l^m = \Theta_l^m \cdot \Phi_m \longrightarrow \Phi_m = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot e^{\pm im\varphi}$$

$$\Theta_l^m = \left[ \frac{2l+1(1-|m|!)}{2(1+|m|!)} \right]^{-1/2} \cdot P_l^m(x); \quad x = \cos\theta$$

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^l}{2^l \cdot l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}(1-x^2)^l}{dx}$$

$Y_0^0$	$1/\sqrt{2}$	$1$	$1$	$1/2\sqrt{\pi} \cdot 1^*$
$Y_2^0$	$\sqrt{5/2}$	$1/8$	$4(3\cos^2\theta - 1)$	$1/2\sqrt{\pi} \cdot 1$
$Y_4^0$	$\sqrt{9/2}$	$1/16 \cdot 24$	$48(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$	$1/2\sqrt{\pi} \cdot 1$

\*  $e^{\pm im\varphi} = \cos(m\varphi) \pm i \sin(m\varphi)$ ; при  $m = 0$   $\sin(m\varphi) = 0$ ,  $\cos(m\varphi) = 1$  и  $e^{\pm im\varphi} = 1$ .

Отсюда получаем общие выражения сферических гармоник в сферических и прямоугольных координатах:

$$\begin{array}{l|l}
 Y_0^0 & 1/2 \sqrt{\pi} \\
 Y_2^0 & \sqrt{5}/4 \sqrt{\pi} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 Y_4^0 & 3/16 \sqrt{\pi} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)
 \end{array} \left| \begin{array}{l}
 1/2 \sqrt{\pi} \\
 \sqrt{5}/4 \sqrt{\pi} (3z^2 - r^2) \\
 3/16 \sqrt{\pi} (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)
 \end{array} \right.$$

Переход от выражения в сферических координатах к выражению в прямоугольных осуществляется путем простой замены  $\cos \theta = z/r$ . Выражения для других гармоник приводятся во многих работах [57 и др.].

В выражении потенциалов разделяются члены, описывающие положение лигандных ионов, и члены, описывающие распределение электронной плотности:

$$\begin{aligned}
 V &= Ze \sum \frac{1}{r_{ij}} = Ze \sum \frac{4\pi}{2l+1} \cdot Y_l^m(\theta_i, \varphi_i) \cdot \left( \frac{r^l}{R^{l+1}} \right) \cdot Y_l^m(\theta_j, \varphi_j) = \\
 &= Ze \underbrace{\sum \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{1}{R^{l+1}} \cdot Y_l^m(\theta_i, \varphi_i)}_{\text{(лиганды)}} \cdot \underbrace{r^l \cdot Y_l^m(\theta_j, \varphi_j)}_{\text{электроны}} = Ze \sum A_l^m \cdot r^l \cdot Y_l^m(\theta_j, \varphi_j).
 \end{aligned}$$

Здесь коэффициенты  $A_l^m$  объединяют характеристики положения лигандов: межатомное расстояние  $R$  и  $Y_l^m(\theta_i, \varphi_i)$  — произведение угловых функций, описывающих расположение лигандов через углы  $\theta_i$  и  $\varphi_i$ ; они называются решеточными суммами. Вторая часть выражения:  $r^l Y_l^m(\theta_j, \varphi_j)$  объединяет характеристики распределения электронной плотности: радиус электрона  $r^l$  и  $Y_l^m(\theta_j, \varphi_j)$  — выражение в виде сферической гармоники угловой части волновой функции электрона.

Поскольку в каждый член  $V_l^m$  входят  $A_l^m$  и  $r^l Y_l^m$  с одними и теми же  $l$  и  $m$ , выражения для  $Y_l^m$ , описывающих угловое расположение лигандных ионов и угловое распределение электронной плотности, совершенно одинаковы, с одним и тем же нормировочным коэффициентом, но смысл их различен — в  $A_l^m$  — углы описывают положение ионов, в  $r^l \cdot Y_l^m$  — угловое распределение электронной плотности для волновой функции  $\psi_{lm} = r^l \cdot Y_l^m$ , т. е.

$$Y_2^0 = d_0 = d_{z^2} \quad (l=d=2; m=0); \quad Y_2^{\pm 1} = d_{\pm 1}; \quad Y_2^{\pm 2} = d_{\pm 2} [d_{xy} = -1/2 (d_1 - d_{-1}),$$

$$d_{yz} = -1/i \sqrt{2} (d_1 + d_{-1}), \quad d_{xy} = 1/i \sqrt{2} (d_2 - d_{-2}), \quad d_{x^2-y^2} = 1/\sqrt{2} (d_2 + d_{-2})].$$

Значения  $A_l^m$  в конкретных случаях — просто числа. Получим, например, значение  $A_4^0$  в октаэдре (см. рис. 120):

Ионы	$\theta_i$	$\varphi_i$	$\cos \theta_i$	$(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$
$L_1$	0	—	1	$35 - 30 + 3 = 8$
$L_2$	180	—	-1	$35 - 30 + 3 = 8$
$L_3$	90	0	0	$0 - 0 + 3 = 3$
$L_4$	90	180	0	3
$L_5$	90	90	0	3
$L_6$	90	270	0	3
				28

$$A_4^0 = \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{1}{R^{l+1}} \cdot Y_l^m = \frac{4\pi}{9} \cdot \frac{1}{R^5} \cdot Y_4^0(\theta_i, \varphi_i) = \frac{4\pi}{9R^5} \cdot \frac{3}{16\sqrt{\pi}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) =$$

$$= \frac{4\pi}{9R^5} \cdot \frac{3}{16\sqrt{\pi}} \cdot 28 = \frac{7\sqrt{\pi}}{3R^5}.$$

Значение  $A_2^0 = \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{1}{R^{l+1}} \cdot \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$  в октаэдре (и в других координатах при сохранении кубической симметрии) обращается в нуль:

Ионы	$\theta$	$\cos \theta$	$3 \cos^2 \theta - 1$
$L_1$	0	1	2
$L_2$	180	-1	2
$L_3$	90	0	-1
$L_4$	90	0	-1
$L_5$	90	0	-1
$L_6$	90	0	-1
			$\sum 4 - 4 = 0$

При понижении симметрии до аксиальной (и ниже) углы  $\theta$  отклоняются от прямых или  $R_1$  и  $R_2$  отличаются от  $R_{4-6}$ , вследствие чего возникает градиент поля и появляется член  $A_2^0$ . Таким образом, в выражении потенциала  $V_l^m = Ze \sum A_l^m \cdot r^l Y_l^m$  член  $A_l^m$  представляет решеточную сумму, определяемую положением лигандных ионов, и выражается в конкретных случаях просто числом. Так, для октаэдра

$$V_4^0 = Ze \sum A_4^0 r^4 Y_4^0 = 6 \cdot Ze \frac{7\sqrt{\pi}}{3R^5} r^4 Y_4^0.$$

В бинарных соединениях  $A_l^m$  — чисто геометрическая величина, т. е. зависит только от координат атомов, однако уже для тройных соединений, когда потенциал складывается из вкладов ионов с разными зарядами, можно различать  $A_l^m$  для каждой подрешетки из одинаковых ионов, но для получения общего потенциала необходимо знать заряды ионов.

Таким образом, мы получили выражение для отдельных членов потенциала кристаллического поля, раскрыв значение  $A_l^m$ , но пока не раскрывая значения  $Y_l^m(\theta, \varphi_j)$  — для распределения электронной плотности.

Рассмотрим теперь общие потенциалы конкретных типов кристаллического поля, которые получаются как сумма отдельных членов:

$$\text{кубическое поле } V_{\text{куб}} = V_4^0 + V_4^4 + V_4^{-4};$$

$$\text{тетрагональное } - V_{\text{тетр}} = V_2^0 + V_4^0 + V_4^4 + V_4^{-4} \text{ (т. е. } V_2^0 + V_{\text{куб}});$$

$$\text{тригональное } - V_{\text{триг}} = V_2^0 + V_4^0 + V_4^3 + V_4^{-3} \text{ (т. е. } V_2^0 + V_{\text{куб}}, \text{ но с выделенной осью симметрии 3);}$$

$$\text{ромбическое } - V_{\text{ромб}} = V_2^2 + V_2^0 + V_4^0 + V_4^2 + V_4^{-2} + V_4^4 + V_4^{-4} \text{ (т. е. } V_2^2, V_4^2, V_4^{-2} + V_{\text{тетр}}).$$

$l$  и  $m$  в  $V_l^m$  (и  $A_l^m$  и  $Y_l^m$ ) принимают значение;

а) для  $d$ -электронов  $l=2, 4$ ; кубическая симметрия  $l=4$ , более низкая симметрия  $l=4, 2$ ,

для  $f$ -электронов  $l=2, 4, 6$ ; кубическая симметрия  $l=4, 6$ , более низкая симметрия  $l=2, 4, 6$ ;

б)  $m$  в  $Y_l^m$  зависит от угла  $\varphi$ , как  $e^{im\varphi}$ , поэтому для  $d$ -электронов при аксиальной симметрии  $m=0$ , ромбической  $m=\pm 2$ , тригональной  $m=\pm 3$ , тетрагональной  $m=\pm 4$ , кубической  $m=0$  и  $\pm 4$ ;

для  $f$ -электронов появляются члены с  $l=6$ .

Запишем потенциал октаэдрического поля (опуская пока Ze):

$$V_{\text{окт}} = V_4^0 + V_4^4 + V_4^{-4} = A_4^0 r^4 Y_4^0 + A_4^4 r^4 Y_4^4 + A_4^{-4} r^4 Y_4^{-4},$$

а так как  $A_4^{\pm 4} = \sqrt{\frac{5}{14}} A_4^0$  (для октаэдра), то

$$V_{\text{окт}} = A_4^0 r^4 Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} A_4^0 r^4 Y_4^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} A_4^0 r^4 Y_4^{-4} = A_4^0 r^4 \left[ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right].$$

Выразив  $Y_4^0$ ,  $Y_4^4$  и  $Y_4^{-4}$  в прямоугольных координатах, получим:

$$V_{\text{окт}} = A_4^0 r^4 \left[ \frac{15}{4\sqrt{\pi}} (x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4) \right] \text{ или, подставив } A_4^0 = \frac{7\sqrt{\pi}}{3R^5},$$

$$V_{\text{окт}} = \frac{7\sqrt{\pi}}{3R^5} \cdot r^4 \left[ \frac{15}{4\sqrt{\pi}} (x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4) \right] =$$

$$= \frac{35r^4}{4R^5} (x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4) = Dr^4 (x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4), \text{ где } D = \frac{35}{4R^5} = \frac{15}{4\sqrt{\pi}} A_4^0.$$

Теперь рассмотрим значение члена, характеризующего волновую функцию электрона:  $r^4 (x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4)$ , выражение, получающееся при сложении трех кубических гармоник  $Y_4^0$ ,  $Y_4^4$ ,  $Y_4^{-4}$  в прямоугольных координатах. Найдем его решение для среднего радиуса  $\bar{r}$  и средних координат электрона. Для этого разработан специальный метод, называемый методом эквивалентных операторов, который мы не будем рассматривать, так как готовые решения для всех необходимых состояний сведены в таблицы [241, табл. 5—9 или 235, прилож. 2], откуда и получаем:

$$\sum (x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4) = \beta \bar{r}^4 [I_x^4 + I_y^4 + I_z^4 - 1/5 I(I+1)(3I^2 + 3I - 1)] =$$

$$= \frac{\beta \bar{r}^4}{20} [35I^4 - 30I(I+1)I^2 + 25I^2 - 6I(I+1) + 3I^2(I+1)^2] + \frac{\beta \bar{r}}{8} [I_+^4 + I_-^4].$$

Для  $d$ -электронов  $I = 2$ ; в табл. 5 [241] находим коэффициент  $\beta = \frac{2}{63}$  (для  $D$ -состояний), в табл. 7а [241] для  $I = 2$  находим общий коэффициент  $F = 12$ :

$$r^4(x^4 + y^4 + z^4 - 3/5r^4) = \frac{\bar{r}^4 \beta}{20} (35I_z^4 - 30I(I+1)I_z^2 + \dots) = \frac{\bar{r}^4 \cdot 2}{20 \cdot 63} \cdot 12 = \frac{2}{105} \bar{r}^4 = q;$$

$$\text{тогда } Dr^4(x^4 + y^4 + z^4 - 3/5r^4) = Dq = \frac{35}{4R^5} \cdot \frac{2\bar{r}^4}{105} = \frac{1}{6} \frac{\bar{r}^4}{R^5}.$$

Для  $d$ -электронов, расщепляющихся в октаэдрическом поле на два состояния  $t_{2g}$  и  $e_g$ ,  $I_z$  равно для  $t_{2g}$  единице и для  $e_g$  нулю; для этих значений в той же табл. 7а [241] получаем дополнительные множители 6 для  $e_g$  и  $-4$  для  $t_{2g}$ . Отсюда для  $e_g$

$$r^4(x^4 + y^4 + z^4 - 3/5r^4) = \frac{\bar{r}^4 \beta}{20} (35I_z^4 - \dots) = \frac{2}{105} \bar{r}^4 \cdot 6 = 6q \text{ и}$$

$$V_{\text{окт}} = Dr^4(x^4 + y^4 + z^4 - 3/5r^4) = 6Dq;$$

для  $t_{2g}$ :  $V_{\text{окт}} = -4Dq$ .

Тогда сила кристаллического поля (расстояние между  $t_{2g}$  и  $e_g$ )

$$\Delta = 6Dq - (-4Dq) = 10Dq = \frac{10\bar{r}^4}{6R^5} = \frac{5}{3} \frac{\bar{r}^4}{R^5}.$$

Решеточные суммы  $A_l^m$  входят в следующем виде в энергетические и спектроскопические параметры:

- $A_0^0 \rightarrow$  энергия взаимодействия ионов с заполненными оболочками (Маделунговская энергия);
- $\Sigma A_l^m \rightarrow$  энергия стабилизации кристаллическим полем (для ионов с  $d$ - и  $f$ -электронами) ( $l \neq 0$ );
- $A_0^0 + \Sigma A_l^m \rightarrow$  полная энергия взаимодействия ионов с  $d$ - и  $f$ -электронами;
- $A_4^0, A_2^0 \rightarrow A_4^0 \rightarrow Dq$  — сила кристаллического поля кубической симметрии для  $d$ -ионов;
- $Dt, Ds, v, v'$  — аксиальное расщепление кристаллическими полями тригональной и тетрагональной симметрии в оптических спектрах;
- $\rightarrow eQq$  — градиент кристаллического поля в спектрах ЯМР, ЯКР;
- $\Delta$  — квадрупольное расщепление в мессбауэровских спектрах;
- $\rightarrow D(B_2^0)$  — «аксиальность» в спектрах ЭПР;
- $A_2^2 \rightarrow$  расщепление ромбическим и более низкими полями в оптических спектрах;
- $\rightarrow \eta$  — параметр асимметрии в ядерных спектрах (ЯМР, ЯКР, ЯГР);
- $\rightarrow E(B_2^2)$  — «ромбичность» в спектрах ЭПР;
- $\rightarrow +A_6^0, 2, 4, 6$  — для ионов с  $f$ -электронами.

Особое положение занимает коэффициент  $A_0^0$ :

$$V_0^0 = Ze \sum A_l^m r^l Y_l^m = Ze \sum \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{1}{R^{l+1}} \cdot Y_l^m \cdot [r^l \cdot Y_l^m] = \\ = Ze \frac{4\pi}{1} \sum \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot 1 \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = Ze \sum \frac{1}{R},$$

т. е.  $A_0^0$  — это маделунговская решеточная сумма. Энергия  $E = eV_0^0$  намного больше энергии стабилизации кристаллическим полем, определяемой другими решеточными суммами  $A_l^m$  с  $l \neq 0$ : коэффициент  $A_0^0$  обратно пропорционален первой степени межатомного расстояния  $R$  ( $A_0^0 \sim \frac{1}{R}$ ), тогда как другие  $A_l^m$  обратно пропорциональны более высоким степеням  $R$  ( $A_l^m \sim \frac{1}{R^{l+1}}$ ) (рис. 121).

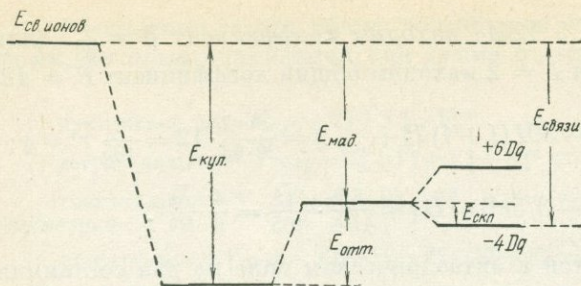


Рис. 121. Вклад маделунговской энергии ( $E_{\text{Мад}}$ ) и энергии стабилизации кристаллическим полем ( $E_{\text{СКП}}$ ) в энергию связи ( $E_{\text{св}}$ ).

$E_{\text{Кул}}$  — энергия кулоновского взаимодействия между центральным ионом и лигандами;  $E_{\text{отт}}$  — энергия отталкивания

$A_0^0$  не входит в спектроскопические параметры, так как связанный с ним потенциал вызывает только однообразное смещение всех уровней.

$A_4^0$  приобретает различные значения в зависимости от координации (октаэдрической, тетраэдрической, кубической), что и определяет различную величину силы кристаллического поля:

$$A_4^0(\text{окт.}) = \frac{35}{4R^5};$$

$$A_4^0(\text{тетр.}) = -\frac{35}{9R^5};$$

$$A_4^0(\text{куб.}) = -\frac{70}{9R^5}; \text{ т. е. } Dq_{\text{окт.}} = \frac{9}{4} Dq_{\text{тетр.}} = \frac{9}{8} Dq_{\text{куб.}}$$

$A_2^0$  отражает аксиальные отклонения от кубической симметрии, проявляющиеся особенно чувствительно в спектрах ЭПР ( $B_2^0 = A_2^0 \cdot r^2 \cdot \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}$ , т. е. включая нормировочный коэффициент от  $Y_2^0(\theta, \varphi)$ ), описывающей спиновую функцию, и  $r$  — радиус электрона), и в ядерных спектрах (ЯГР, ЯКР, ЯМР), где  $A_2^0$  входит в градиент кристаллического поля, с которым взаимодействует квадрупольный момент ядра.

Расчеты решеточных сумм производились для гранатов [436], циркона [460], андалузита, дистена, силлиманита [457], сподумена [458], гидроксидов железа [443], но особенно детально для корунда с представлением зарядов не в виде точечных, а дипольных, квадрупольных и октупольных зарядов [444, 445]. Особенно близкого совпадения с экспериментом удалось достигнуть при вычислениях градиента кристаллического поля в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др., а также в людовитах-вонсенитах с учетом различных обменных компонентов [426, 463, 464].

#### 7.4. АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ, ОРБИТАЛЬНЫЕ И СРЕДНИЕ РАДИУСЫ

Представление о размерах атомов — естественная часть физической картины мира, часть атомной модели строения вещества. В кристаллохимии с размерами атомов связаны структурные модели, теория плотнейших упаковок атомов, правила устойчивости координационных полиэдров с различными отношениями размеров катиона и аниона, пределы изоморфных замещений, оценка межатомных расстояний. В геохимии — истории атомов в земной коре — существенную и наиболее наглядную часть представлений об атомах также составляют их размеры; все связанные с этим кристаллохимические положения являются и геохимическими положениями; кроме того, они используются при оценке объемов, занимаемых элементами в земной коре, обсуждении явлений миграции, диффузии и др.]

В течение более 50 лет предпринимались многочисленные попытки составления систем радиусов атомов или ионов: начиная с 1920 г. — Брэгг [477], затем Вазашерна [511], Полинг [116], Гольдшмидт [13, 14], Захарисен [477], Аренс [490], Белов и Бокий [478], Бацанов [477], в последние годы Шэннон и Прюит [502], Уиттэйкер и Мунтус [513], Ван Вехтен и Филлипс [510] и др. [477, 488, 490, 501].

Однако, несмотря на различные подходы к составлению системы радиусов, все эти работы относятся к одной и той же концепции, решающими особенностями которой является допущение постоянства и аддитивности радиусов и приближение полностью ионной (или ковалентной) связи.

Заметим, что система орбитальных радиусов, основанная на квантово-механических расчетах волновых функций (см. ниже), введенная Дж. Слэтером [507], а также С. А. Щукаревым [489] и В. И. Лебедевым [483], относится по своему характеру к этой же кристаллохимической концепции постоянных и аддитивных радиусов, но в приближении ковалентной связи для всех типов кристаллов (даже наиболее ионных). Этот длительный этап, в основном кристаллохимический, близок к завершению.

Новые и более реальные возможности в понимании и оценке размеров атомов дает обращение к квантово-механическому анализу распределения электронной плотности непосредственно в молекулах и кристаллах.

**Ионные радиусы и молекулярные орбитали.** Чтобы понять существо зависимостей размеров атомов от различных факторов, необходимо обратиться к современной модели химической связи — методу МО (см. 3.2) и результатам расчетов волновых функций свободных атомов, имеющих для всех атомов (см. 1.5), волновых функций атомов в кристаллах, полученных пока для единичных соединений [486, 487, 493], и расчетам топографии молекул [135, 165].

В предыдущих разделах (см. 7.2 и 7.3) при составлении и анализе схем МО рассматривались угловые части АО, определяющие тип их симметрического преобразования в молекуле или комплексе, и их энергии (как ЭИВС). Рассмотрим теперь роль радиальной части волновых функций (АО) при образовании МО и их отношение к размерам атомов.

Применительно к свободным атомам радиальные части АО уже были детально рассмотрены (см. 1.5). В дополнение отметим, что во все квантово-механические расчеты (например, расчеты решеточных сумм в разделе 7.3) входят не орбитальные радиусы, а средние радиусы  $\langle r_{cp} \rangle$  (рис. 122), которые всегда больше (на 0,1—0,2 Å), чем  $r_{орб}$  для данной атомной орбитали, так как форма кривых радиального распределения асимметрична и их внешняя по отношению к максимуму часть простирается значительно дальше внутренней.

Сначала в качестве нулевого приближения наложим (рис. 123) кривые радиального распределения электронной плотности двух атомов, например Na и Cl, на расстоянии, равном межатомному расстоянию в кристалле ( $R_{Na-Cl} = 2,81 \text{ Å}$ ). Ионный радиус можно определить при этом по минимуму перекрывания или по минимуму электронной плотности. В обоих случаях размеры ионов определяются по суммарным электронным плотностям, а не по отдельным валентным АО.

Теперь обратимся к схемам МО (см. рис. 48). Из них прежде всего следует, что связь осуществляется не одной парой орбиталей, но путем образования

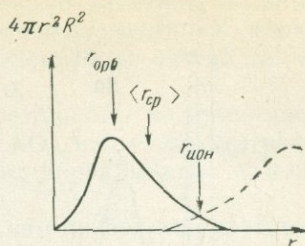


Рис. 122. Средние, орбитальные и атомные радиусы в случае свободного атома

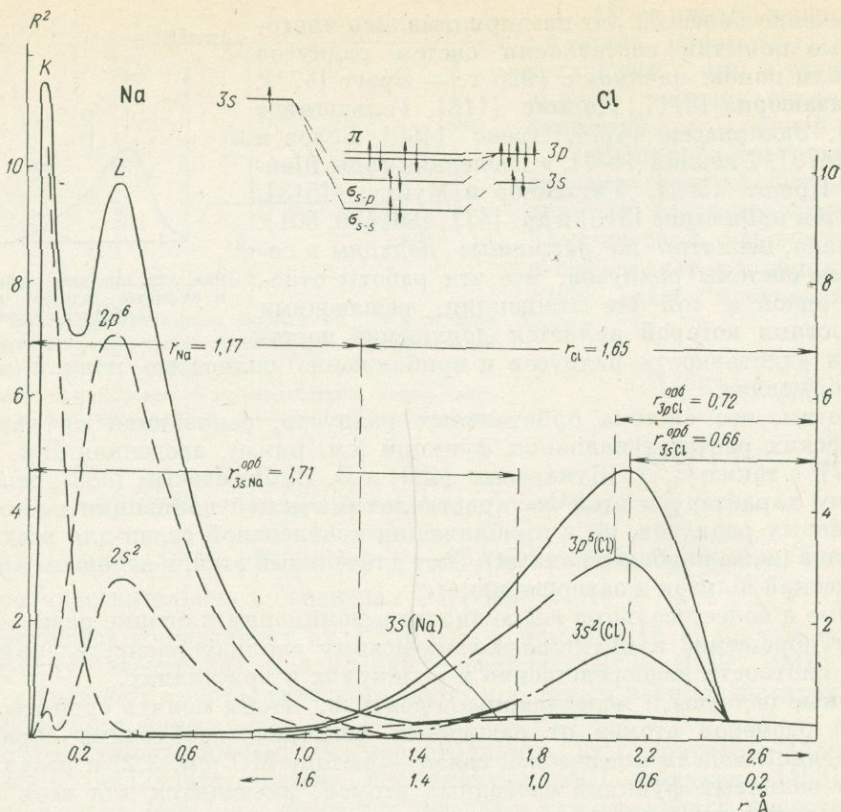


Рис. 123. Наложение атомных орбиталей и суммарных электронных плотностей ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в  $\text{NaCl}$

нескольких МО, получаемых как линейная комбинация лигандных  $s$ - и  $p$ -орбиталей и атомных  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей. При этом даже пустые (возбужденные) АО центрального атома могут участвовать в формировании МО, сообщая им соответствующий характер и форму.

Каждая МО охватывает всю молекулу или комплекс и выделение в ней пространственных границ каждой АО может быть только условным — по минимуму электронной плотности в топографии этой МО; но при существенной ковалентности этого минимума может и не наблюдаться. Все же выделение границ АО в МО возможно, как возможно выделение доли каждой АО в МО через коэффициенты  $c_A$ ,  $c_B$ .

При этом надо учитывать, что одна АО может участвовать («размещаться») в нескольких МО. Помимо  $\sigma$ -связей необходимо учитывать перекрывание с образованием  $\pi$ -молекулярных орбиталей, а также наличие несвязывающих МО. Простое наложение АО (как на рис. 123) не учитывает различия их относительных энергий (их ЭИВС =  $H_{AA}$ ), которые (вместе с  $H_{AB}$ ) отражаются на эффективном заряде и эффективной электронной конфигурации.

Это все относится к валентным электронам. Волновые функции внутренних электронов (электронов остова) характеризуются малыми значениями радиусов максимумов электронной плотности ( $r_{orb}$ ), но поскольку сами значения элек-

тронной плотности для внутренних оболочек (в особенности катионов) намного больше, чем для валентных, даже «хвосты» этих волновых функций имеют высокую плотность. Поэтому электронная плотность электронов остова также влияет на размеры атомов.

Таким образом, размеры атомов в соединениях определяются их суммарной электронной плотностью (а не отдельными валентными АО), включая электроны остова, но анализ зависимостей ее требует рассмотрения перекрывания отдельных пар АО.

Размеры свободных атомов значительно больше, чем свободных катионов (за счет отдачи валентных электронов, после чего остаются лишь внутренние электроны остова — см. 1.5), но лишь немного меньше, чем размеры анионов.

Чтобы представить соотношение размеров катионов и анионов в молекулах и кристаллах, заметим, что: 1) связывающие МО в ионно-ковалентных соединениях всегда преимущественно анионные (лигандные); коэффициенты  $c_A$  (катионов) в МО всегда меньше  $c_B$  (лигандов); 2) число валентных электронов катиона всегда меньше, чем у аниона ( $s^1, s^2, s^2p, s^2p^2$  в  $M^I, M^{II}, M^{III}, M^{IV}$  против  $s^2p^4, s^2p^5$  в  $V^{VI}, V^{VII}$ ), и координация катиона больше или равна координации аниона; 3) волновая функция валентных электронов катиона резко отличается от волновых функций электронов устойчивых внутренних оболочек; она простирается очень далеко, но имеет чрезвычайно пологий характер; наоборот, волновые функции электронов аниона — сжатые и намного большей интенсивности. По существу валентные электроны аниона — это одновременно электроны его остова.

Поэтому валентные электроны катионов в соединении непосредственно не определяют их размеров, так как эти электроны поступают на МО, имеющие всегда преимущественно лигандный характер. В наиболее ионных соединениях размеры ионов определяются в основном перекрыванием волновых функций остова катиона с валентными орбиталями аниона. С увеличением ковалентности увеличивается роль АО катиона в общих МО, входящих в суммарную электронную плотность соединения.

Поэтому размеры катиона в соединениях резко уменьшаются по сравнению с атомом (как и размеры свободных катионов), тогда как размеры аниона почти не меняются по сравнению с атомом.

Изменяется ли длина связи одних и тех же ионов, например Si—O, в разных соединениях?

Прежде всего длина связи изменяется в зависимости от координационного числа (к. ч.), причем не только катиона, но и аниона. Изменение к. ч. катиона вызывает смену типа схемы МО, другое выражение для группового интеграла перекрывания, другое число и вид отдельных МО, перекрывание АО под другими углами. Изменение к. ч. аниона изменяет его эффективный заряд и эффективную электронную конфигурацию. Повышение к. ч. катиона и аниона вызывает увеличение их размеров прежде всего за счет увеличения числа соседей, с которыми разделяется электронная плотность, но общая длина связи между ними зависит от соотношения к. ч. катиона и к. ч. аниона, определяющего соотношение числа электронов, участвующих в связи с обеих сторон.

При одной и той же координации длина одной и той же связи изменяется в зависимости от вторых соседей: расстояние Si—O в Si—O—Si и в Si—O—M (мостиковый и немостиковый кислород в силикатах) различно вследствие различия в эффективном заряде кислорода и, соответственно, в распределении его электронной плотности.

Порядок изменения средних расстояний и отдельных связей в координационном полиэдре (в Å):

Si—Ō в молекуле SiO	$R_{cp} = 1,44$
Si—O <sub>4</sub> в кварце	$R_{cp} = 1,61$
Si—O <sub>6</sub> в стипшовите	$R_{cp} = 1,77$
В 3Т-мусковите; Si <sub>1</sub> —O <sub>a</sub> = 1,622	Si <sub>2</sub> —O <sub>b</sub> = 1,619
O <sub>c</sub> = 1,690	O <sub>c</sub> = 1,545
O <sub>d</sub> = 1,675	O <sub>d</sub> = 1,563
O <sub>e</sub> = 1,698	O <sub>e</sub> = 1,686
1,671	1,603

Т. е. в 3Т-мусковите отдельные Si—O связи изменяются от 1,698 до 1,545 Å (на 0,15 Å), а средние для полиэдра Si—O<sub>4</sub> связи колеблются всего в пределах 0,05—0,07 Å [551, 552] в зависимости от среднего к. ч. кислорода (1,604 при к. ч. O<sup>2-</sup> = 2 до 1,651 Å при к. ч. O<sup>2-</sup> = 4).

Длины отдельных связей Fe<sup>2+</sup>—S в тетраэдрах колеблются в пределах 2,28—2,36 Å, в октаэдрах 2,26—2,65 Å.

Изменяются ли размеры одного и того же катиона в сочетании с разными анионами (Fe<sup>2+</sup> в Fe—O, Fe—S, Fe—Cl . . .) или одного и того же аниона в сочетании с разными катионами (O<sup>2-</sup> в Na—O, Fe—O, Si—O, As—O . . .)? Переход от связи, например, Na—O к Fe—O или Si—O и т. д. означает (при одинаковой координации) вовлечение в связь различных АО, с разным числом электронов на них, с разными интегралами перекрывания, с различными энергиями валентных состояний; это приводит не только к резкому изменению равновесных межатомных расстояний, входящих в принципе в число самосоглазуемых величин в расчете МО, но и к качественному изменению топографии молекулы или комплекса. В нулевом приближении это можно оценить из наложения суммарных электронных плотностей пар атомов, взятых на расстоянии, равном межатомному расстоянию в кристалле или молекуле.

Таким образом, размеры ионов, подобно всем свойствам атомов в соединениях, — переменная величина; это размеры для каждой конкретной пары ионов (например, размеры Si и O в SiO<sub>2</sub> отличаются от размеров Si в SiF<sub>4</sub> и от размеров O в MgO) в конкретной координации. Они изменяются от одного соединения к другому и от одной неэквивалентной связи к другой в зависимости от вторых соседей и геометрии структуры. Нет размеров ионов вообще, есть размеры их относительно того или иного иона; это понятие, которое определяется всегда для пары ионов.

**Системы аддитивных ионных и атомных радиусов.** Будем различать два этапа в построении каждой такой системы: 1) определение значений (опорных) радиусов отдельных ионов, 2) построение системы радиусов.

1. Определение значений радиусов производилось на основании следующих соображений.

а. Из рассмотрения межионных расстояний, измеренных рентгенографически, представляя ионы в виде соприкасающихся шаров.

Брэгг (1920 г.): из расстояния S—S в пирите (где атомы связаны ковалентной связью), равного 2,05 Å, определил радиус S 1,03 Å; далее  $r_{Zn} = d_{ZnS} - r_S = 2,35 - 1,03 = 1,32$  Å;  $r_O = d_{ZnO} - r_{Zn} = 1,97 - 1,32 = 0,65$  Å. Таким образом, были получены радиусы атомов, при которых катионы оказались крупными, а анионы — мелкими. Позднее Брэгг определял радиус иона кислорода из среднего расстояния O—O в кристаллах 2,7 Å и получил  $r_{O^{2-}} = 1,35$  Å [477].

Ланде (1920 г.): из равенства межатомных расстояний MgSe 2,73 Å и MnSe 2,73 Å, или MgS 2,60 Å и MnS 2,59 и т. п., предположил, что анионы касаются друг друга, тогда  $r_{\text{Se}^{2-}} = 2,73 \text{ Å} \cdot \sqrt{2}/2 = 1,93 \text{ Å}$  и  $r_{\text{S}^{2-}} = 2,60 \text{ Å} \cdot \sqrt{2}/2 = 1,83 \text{ Å}$  и  $r_{\text{Mg}^{2+}} \leq 0,76 \text{ Å}$  и т. д. (то же для LiI, Li<sub>2</sub>Te) [см. 498].

Если не считать ионы жесткими соприкасающимися шарами, то: 1) расстояния S—S, O—O и т. д. не только в этих структурах, но в любых структурах действительно дают размеры S или O в направлении S—S или O—O, как минимум перекрывания их электронных плотностей, но расстояния — только для этих структур, 2) при этом не определяются размеры катиона, так как характер перекрывания его электронной плотности с анионом совершенно отличен от перекрывания S—S или O—O и минимум перекрывания Mg—S или Mn—S и т. д. не связан с минимумом перекрывания S—S.

б. Из рефрактометрических измерений.

Вазашерна (1923 г.): молярная рефракция

$$R_{\text{мол}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha = 0,6023w [r_{\text{кат}}^3 + r_{\text{ан}}^3]^c,$$

где  $n$  — показатель преломления;

$M$  — молекулярный вес;

$d$  — плотность;

$\epsilon$  — диэлектрическая постоянная;

$\alpha$  — поляризуемость;

коэффициент 0,6023 получается из числа Лоренца  $N$  (числа молекул в 1 см<sup>3</sup>);

$w$  — валентность;

$c$  — эмпирическая константа (для  $\lambda = 589 \text{ нм}$   $c = 1,365$ ).

Межатомные расстояния делятся в отношении  $\sqrt[3]{\alpha_{\text{кат}}} : \sqrt[3]{\alpha_{\text{ан}}}$  в предположении, что  $r^3 \approx \alpha$  и что все поляризующие электроны принадлежат аниону, т. е. в предположении чисто ионной связи [511].

Кордес (1939—1961 гг.):  $\lg R_{\text{мол}}^I : \lg R_{\text{мол}}^{II} = (r_{\text{кат}}^3 + r_{\text{ан}}^3)^I : (r_{\text{кат}}^3 + r_{\text{ан}}^3)^{II}$  для соединений с одним общим ионом. Измерив молярные рефракции и межатомные расстояния, например, NaCl и KCl, можно определить все три радиуса ионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> [496], но не четыре радиуса ( $r_{\text{Cl}^-}$  в NaCl и  $r_{\text{Cl}^-}$  в KCl), т. е. приходится принимать равенство одного из радиусов в двух соединениях [496, 497].

Вазашерна определил радиусы F 1,33 Å, O<sup>2-</sup> 1,32 Å и др., Кордес: F<sup>-</sup> 1,32 Å, O<sup>2-</sup> 1,35 Å.

в. Из соотношений зарядов ядер ионов, считающихся изоэлектронными.

Полинг (1927 г.): в NaF Na<sup>+</sup> имеет электронную конфигурацию 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>, такую же как F<sup>-</sup>, с одинаковым числом электронов, но заряд ядра Na равен 9, а F 11, поэтому, учитывая экранирование ядер внутренними электронами  $r_{\text{Na}^+} : r_{\text{F}^-} = (9 - 4,52) : (11 - 4,52)$ , откуда, зная межатомное расстояние NaF (2,31 Å), получаем:  $r_{\text{Na}^+} = 0,95 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{F}^-} = 1,36 \text{ Å}$ ; т. е.  $r = c/Z^*$ , где  $c$  — константа,  $Z^* = Z - \sigma_{\text{экр}} - \text{эффективный заряд ядра}$ , т. е.  $r$  пропорционален слэйтеровскому заряду для внешних электронов (см. 1.5). Таким способом получают «одновалентные» радиусы, из которых путем умножения на поправку, учитывающую сжатие ионов в кристалле, выводятся радиусы ионов [116]; (это ионная модель, однако даже в NaF эффективный заряд ионов около 0,9 и конфигурация типа: Na<sup>+0,9</sup> 2p<sup>6</sup>3s<sup>0,1</sup>, F<sup>-0,9</sup> 2p<sup>5,9</sup>).

2. При построении всех кристаллохимических систем ионных радиусов используется метод В. М. Гольдшмидта (1929): приняв опорные значения  $r_{F^-} = 1,33 \text{ \AA}$  и  $r_{O^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$  (по измерениям Вазашерны), получают радиусы остальных ионов из межатомных расстояний по принципу аддитивности. В качестве критерия точности таблиц радиусов при этом рассматривается близость вычисленных из радиусов межатомных расстояний различных соединений к экспериментальным. В системах ионных радиусов Захарьясена (1931 и 1954), Аренса (1952), Белова и Бокия (1952), Бацанова (1962) приняты те же опорные значения радиусов  $F^- 1,33 \text{ \AA}$  и  $Cl^- 1,81 \text{ \AA}$ ; они отличаются лишь опорным значением  $O^{2-}$  (в пределах  $1,32-1,40 \text{ \AA}$ ), вследствие чего и получаются таблицы радиусов, лишь несколько, но не принципиально отличающиеся друг от друга, методически и идейно совершенно аналогичные системе Гольдшмидта. Система радиусов Полинга также численно близка к кристаллохимическим: в ней  $O^{2-} 1,40 \text{ \AA}$ ,  $F^- 1,33 \text{ \AA}$ .

Анализ кристаллохимических данных показал невозможность представить межатомные расстояния во всех типах кристаллов и молекул [508] с помощью одной системы радиусов. Поэтому отдельно обсуждались системы ионных радиусов, рассмотренные выше, ковалентных радиусов [216, 510], молекулярных радиусов [480, 481]. Для каждой системы различаются радиусы ионов или атомов в зависимости от координационного числа.

Наиболее детальной системой ионных радиусов является система Шэннона и Прюита [502], построенная специально для соединений с кислородом и фтором, учитывающая координационное число как катиона, так и аниона, высокоспиновое или низкоспиновое состояние (где необходимо), дающие очень хорошее совпадение вычисленных и измеренных межатомных расстояний для  $\approx 1000$  соединений, построенная в двух параллельных вариантах: 1) «эффективных» ионных радиусов, исходящая из радиуса  $O^{2-}$  в 6-ной координации  $1,40 \text{ \AA}$  и  $F^- 1,33 \text{ \AA}$ , 2) «кристаллических» радиусов, основывающаяся на  $O^{2-}$  в 6-ной координации  $1,26 \text{ \AA}$  и  $F^- 1,19 \text{ \AA}$ . Последний вариант этой системы представляет таблица ионных радиусов Уиттэйкера и Мунтуса [513], принявших промежуточные размеры  $O^{2-}$  и  $F^-$  (в 6-ной координации)  $1,32$  и  $1,25 \text{ \AA}$  и пересчитавших размеры остальных радиусов с учетом того, чтобы они соответствовали пределам устойчивости различных координаций в зависимости от отношения  $r_{кат}/r_{ан}$  по Магнусу—Гольдшмидту, показав тем самым, что наблюдавшиеся противоречия этому принципу связаны с принимавшимися размерами катионов и анионов, а не с самим принципом [513].

Ван Вехтен и Филлипс [510] рассчитали ковалентные радиусы (в  $\text{ \AA}$ ) для соединений с химической формулой  $A^N B^{8-N}$  (структуры сфалерита, вюрцита, алмаза):

Для тетраэдрической координации							
Be	B	C	N	O	F		
1,157	0,963	0,835	0,747	0,681	0,672		
Mg	Al	Si	P	S	Cl		
1,406	1,292	1,201	1,130	1,127			
Ca	Cu,	Zn,	Ga,	Ge,	As,	Se,	Br
1,400				1,225			
Sr	Ag,	Cd,	In,	Sn,	Sb,	Te,	I
1,859				1,405			

для октаэдрической координации ковалентные радиусы O и F равны 0,737; Si 1,239; P, S, Cl 1,236, Cu... Br 1,343, Ag... I 1,541.

**Оценка систем аддитивных радиусов.** Общую оценку физического смысла систем аддитивных радиусов можно получить на основании выводов из анализа

самого понятия размеров атома с точки зрения метода МО (см. выше). Поскольку радиусы атомов не аддитивны и от соединения к соединению меняются, не может быть и единой системы, отражающей размеры атомов. Концепция системы радиусов связана с представлениями о постоянных свойствах атомов — их электроотрицательности, энергетических констант (ЭКов и ВЭКов), атомных и ионных радиусов.

Вследствие изменения от соединения к соединению эффективных зарядов, схем МО, энергий валентных состояний, интегралов перекрывания меняются неаддитивно размеры обоих участвующих в связи атомов. Рассмотрение межатомных расстояний в кристаллах показывает ряд типов соединений, в которых эти расстояния не передаются ни ионными, ни ковалентными системами радиусов. Даже если ограничиться каким-либо одним классом соединений, например кислородными соединениями, не будет наблюдаться аддитивности, так как меняются размеры не только катионов, но и аниона (для кислорода от 1,40 Å в наиболее ионных соединениях до 0,60 Å в молекуле O<sub>2</sub>).

Таким образом, системы ионных радиусов позволяют оценивать межатомные расстояния, но не дают размеров ионов. Вместе с тем порядок величины этих размеров оценен, по-видимому, реально по крайней мере для наиболее ионных и наиболее ковалентных соединений.

Различия между отдельными рассмотренными системами не принципиальны и все они дают одинаковый порядок размеров атомов.

**Орбитальные радиусы** (см. 1.5). Дж. Слэтер [506, 507] обратил внимание, что суммы орбитальных радиусов последних АО свободных атомов позволяют примерно оценить межатомные расстояния между любой парой атомов периодической системы. Это лишь порядок величины, так как сами межатомные расстояния колеблются для данной пары атомов в зависимости от координации вторых соседей, молекулярного или кристаллического состояния.

Совпадение получается лучшим, если взять не вычисленные значения орбитальных максимумов свободных атомов, а эмпирически выведенные из межатомных расстояний в кристаллах до «соприкосновения» атомов этими максимумами электронной плотности.

Из обсуждения представления о ионных радиусах с точки зрения современной модели химической связи — модели МО ясно, что орбитальные радиусы в общем случае не определяют размеров ионов, как это предполагалось Дж. Слэтером [507] и в особенности С. А. Щукаревым [489] и В. И. Лебедевым [483]: размеры ионов определяются перекрыванием суммарных электронных плотностей, а не отдельных АО; в МО, образующихся из отдельных АО, уже нет орбитальных максимумов; в ионно-ковалентных кристаллах валентные электроны катионов поступают на МО в основном лигандного характера, а не наоборот, и т. д.

Получение из орбитальных радиусов примерных межатомных расстояний для ионно-ковалентных кристаллов — не более чем формальный прием (из различных исходных размеров одного иона можно построить систему размеров остальных ионов, дающую примерную оценку межатомных расстояний); представление о крупных катионах и мелких анионах в соединениях не соответствует ни расчетам волновых функций, ни экспериментальным наблюдениям.

**Экспериментальные рентгенографические и электронографические определения размеров атомов** [479, 484, 492, 495, 499, 500, 503, 512, 514]. Рентгенография и электронография основываются на рассеянии рентгеновских лучей или электронов электронами атомов в кристалле. Первичные результаты структурного анализа — карты электронной плотности. Распределение

Радиусы атомов по рентгенографическим и электронографическим (NaF, KF, NaBr) данным

Соединение	Атом	$r, \text{Å}$	Источник	Соединение	Атом	$r, \text{Å}$	Источник
NaCl	Na	1,17	[499]	NaBr	Na	1,31	[484]
	Cl	1,64			Br	1,69	
NaF	Na	1,09	[484]	RbCl	Rb	1,58	[495]
	F	1,22			Cl	1,71	
KF	K	1,40	[484]	AgCl	Ag	1,46	
	F	1,28			Cl	1,16	[499]

электронной плотности на них соответствует суммарным электронным плотностям, получаемым из расчета волновых функций, а минимумы плотности — радиусам атомов.

Однако атомы «видны» в рентгеноструктурном анализе и в химической связи и электронной спектроскопии по-разному. Координаты атомов определяются по максимумам электронной плотности, соответствующим внутренним электронным оболочкам, тогда как химическая связь осуществляется пологими волновыми функциями валентных электронов, в том числе всего одного-пяти электронов катиона. Поэтому прямые оценки электронной плотности между ионами дают ничтожные величины: для KF, NaF, NaBr 0,08, 0,06 и 0,1 эл/Å [484] и даже для ковалентного алмаза «мостики» связи оцениваются всего в 0,2—0,5 эл/Å [492, 512].

Поэтому в структурном анализе с достаточной точностью электронные плотности кристалла связываются с суперпозицией сферических атомов, а прослеживание отклонений от сферичности и распределение электронной плотности в пространстве между атомами находится на грани возможностей метода, требует высокой точности измерений, анализа изменений структурного фактора

Таблица 41

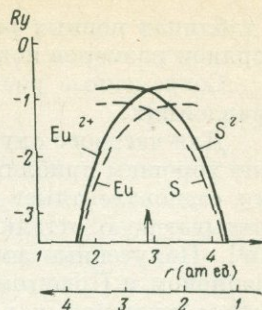
Кристаллические радиусы в щелочно-галогидных кристаллах со структурой NaCl, полученные из модели Борна [494]

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0,83 1,19	1,15 1,16	1,48 1,19	1,61 1,20	1,77 1,23
Cl	0,90 1,67	1,20 1,62	1,51 1,63	1,65 1,64	(1,80) (1,67)
Br	0,93 1,83	1,22 1,77	1,52 1,78	1,66 1,79	(1,81) (1,81)
I	0,45 2,05	1,25 1,99	1,54 1,99	1,68 2,00	(1,82) (2,01)

Таблица 42

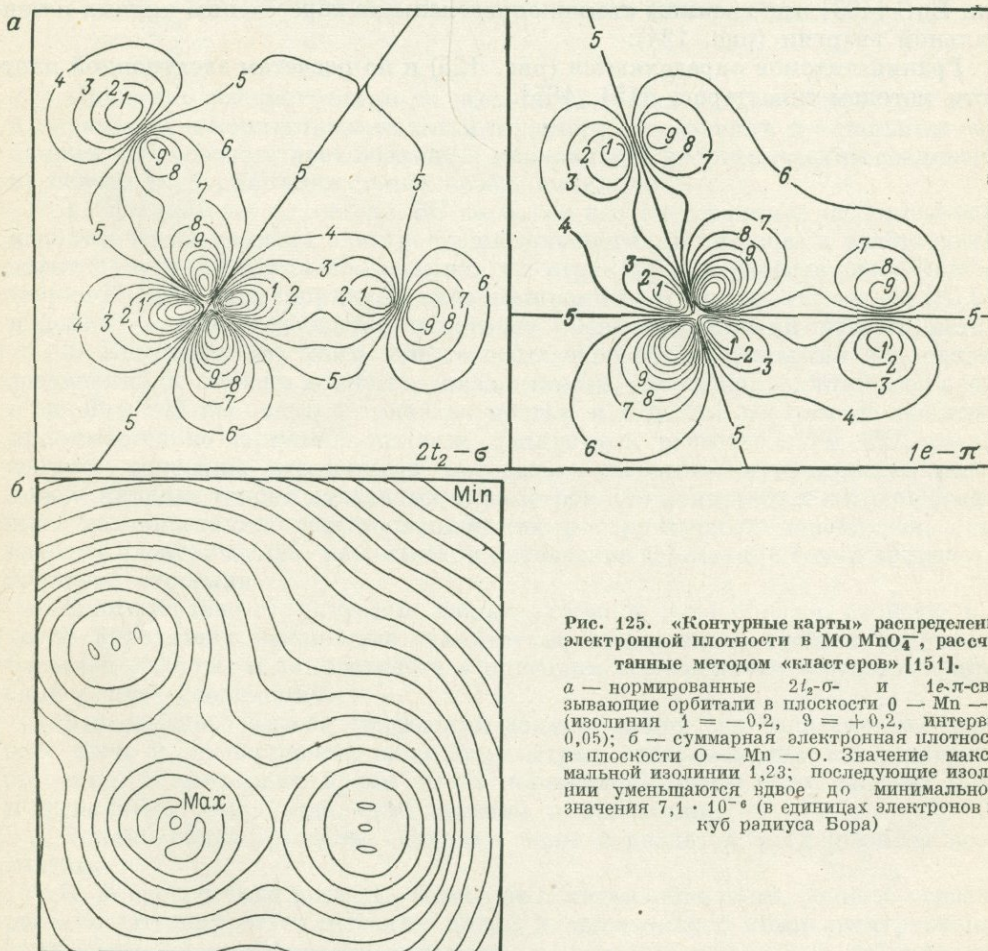
Соединение	Атом	$r, \text{Å}$
EuS	Eu	1,562
	S	1,416
Eu <sup>2+</sup> S <sup>2-</sup>	Eu	1,568
	S	1,410

Рис. 124. Расчет размеров атомов из зонной теории (методом присоединенных плоских волн) для EuS [493]



и учета температурного фактора, описывающего тепловые движения атома, которые также вызывают деформацию электронной плотности.

Немногочисленные специальные измерения (табл. 40) показывают, во-первых, значительные колебания (неаддитивность) размеров ионов (Na 1,09 до 1,31 Å; Cl от 1,16 до 1,71 Å); во-вторых, большие отклонения от значений

Рис. 125. «Контурные карты» распределения электронной плотности в MO MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, рассчитанные методом «кластеров» [151].

$a$  — нормированные  $2t_2-\sigma$  и  $1e-\pi$ -связывающие орбитали в плоскости  $0 - \text{Mn} - \text{O}$  (изолинии  $1 = -0,2$ ,  $9 = +0,2$ , интервал 0,05);  $b$  — суммарная электронная плотность в плоскости  $0 - \text{Mn} - \text{O}$ . Значение максимальной изолинии 1,23; последующие изолинии уменьшаются вдвое до минимального значения  $7,1 \cdot 10^{-6}$  (в единицах электронов на куб радиуса Бора)

в таблицах ионных радиусов. Вместе с тем они подтверждают принятый в них порядок размеров ионов.

Современные расчеты размеров атомов в кристаллах ведутся в двух направлениях.

Для частного случая щелочных галоидов (для которых ионная модель служит хорошим приближением) — в ионной модели Борна Фуми и Тоси, используя «одновалентные» или «базисные» радиусы Полинга, разработали теорию, учитывающую отталкивание ионов с ближайшими и вторыми соседями [494, 509]. Полученные ими «кристаллические» радиусы [табл. 41] использованы Шэнноном и Прюитом [505] и Уиттэйкером и Мунтусом [513] для построения систем аддитивных радиусов.

Наиболее общим и прямым методом оценки размеров атомов в кристаллах является расчет волновых функций атомов в кристаллах.

Для флюорита Петрашень и др. [487] и Маслен [486] рассчитали волновые функции  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{F}^-$ , из которых определяются размеры этих ионов.

Представляет интерес оценка размеров атомов (табл. 42) из расчетов, произведенных в рамках зонной теории методом присоединенных плоских волн  $\text{EuS}$  [493], где границы атомов определены по пересечению кривых потенциальной энергии (рис. 124):

Границы атомов определяются (рис. 125) и по расчетам электронной плотности методом «кластеров» [151, 165].

---

## 8. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ОТДЕЛЬНЫХ КЛАССАХ И ГРУППАХ МИНЕРАЛОВ

(теоретические расчеты  
и экспериментальные  
параметры)

---

### 8.1. МНОГООБРАЗИЕ АСПЕКТОВ СЛОЖНОГО ЯВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И МНОГОСТОРОННИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ, ПРЕДОСТАВЛЯЕМЫЕ ЗОННОЙ ТЕОРИЕЙ И ТЕОРИЕЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Применим рассмотренные во всех предыдущих разделах понятия, модели и параметры к конкретным классам и группам соединений и отдельным соединениям. Это соответствует подходу к минералам и неорганическим соединениям на основе двух принципиальных особенностей.

1. Исходим не из метода ВС со всеми его следствиями; отказываемся от использования понятия электроотрицательности. Понимание и интерпретацию электронного строения соединений, их структуры и свойств основываем на теории МО и зонной теории. В виде компромисса в это переходное (от ВС к МО и зонам) время допускается некоторое смещение понятий разных методов.

2. Как следствие этого, вместо достаточно общих указаний на различие соединений по степени ионности-ковалентности, вместо корреляций всех свойств с одной и той же электроотрицательностью и т. д. для всех типов соединений принимается во внимание наличие конкретных расчетов схем МО, расчетов зонного строения различными методами, расчетов внутрикристаллических полей, наличие теорий отдельных параметров для конкретных классов соединений, интерпретаций спектроскопических и структурных параметров, описывающих электрические, магнитные и оптические свойства, с точки зрения электронного строения.

Многообразие структурных типов, огромное разнообразие свойств, в том числе находящихся важнейшие технические применения, требует значительно большей полноты и конкретности в описании электронного строения (химической связи) соединений.

Для каждого класса соединений должна сложиться своя система расчетных схем и экспериментальных параметров, описывающих их электронное строение. В настоящее время лишь намечаются этапы этих частных систем и выполнены лишь отдельные расчеты и измерения.

Однако общие разделы описания ясны и сводятся к следующим компонентам.

1. Теоретические расчеты. Схемы МО, лигандного поля, зонного строения; расчеты внутрикристаллических полей и связанных с ними спектроскопических параметров; эффективные заряды; из валентных связей — гибридизация, донорно-акцепторная модель, эквивалентные орбитали.

2. Спектроскопические параметры как наиболее прямые сведения об атомах в соединениях (в рамках МО и зон). Для разных классов соединений применимы разные методы спектроскопии, а получаемые параметры имеют различное применение (см. 5).

3. Кристаллические структуры. После накопления данных о расшифрованных структурах всех важнейших минералов, после специального этапа прецизионных уточнений этих структур наступил этап осмысливания полученных данных — сначала в виде эмпирических правил, корреляционных зависимостей и представлений метода ВС, затем с точки зрения современных теорий электронного строения. Первостепенное значение имеют координационные полиэдры в структурах — как для спектроскопии, так и для теорий электронного строения: все теории в них основываются на преобразованиях волновых функций по типам симметрии. Структурные мотивы являются прямым следствием стремления к стабильным электронным конфигурациям комплексов в кристаллах и определяют распределение электрических полей в них и обменные взаимодействия.

Прецизионные уточнения координат атомов специально предназначены для расчетов внутрикристаллических полей и связанных с ними спектроскопических параметров. Вариации индивидуальных межатомных расстояний и валентных углов объясняются особенностями состояний связи отдельных атомов в структуре. Распределение атомов по неэквивалентным положениям, порядок и беспорядок определяются энергиями этих положений.

4. Электрические, магнитные, оптические свойства. Различные сочетания типов проводимости и типов магнитного упорядочения, определяемые из параметров электрических и магнитных свойств и их температурной зависимости, имеют важнейшее значение для определения обменных взаимодействий атомов и являются их следствием. В спектрах отражения и поглощения выделяются различные типы переходов, вписывающихся в схемы МО, лигандного поля, зон.

5. Термохимические данные (энергии диссоциации, энергии атомизации, энтальпии). Представляют интерес вычисления энергии связи на основе методов зонной теории (см. 4) и связь термохимических данных со спектроскопическими (см. 5).

Эти более детальные представления химической связи позволяют феноменологически объяснить фазовые взаимоотношения, ограниченную или полную растворимость в твердом состоянии, изоморфные замещения, фазовые изменения при высоких давлениях.

Каким образом систематизировать типы неорганических соединений, в особенности минералов, при рассмотрении их химической связи (имея в виду, что подразделение на ионные, ковалентные, металлические и молекулярные кристаллы является слишком общим)?

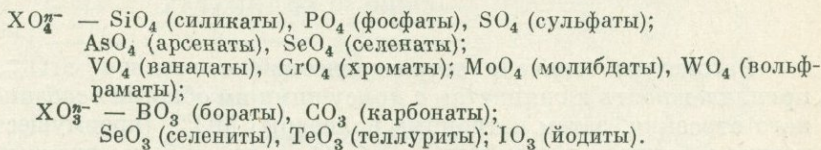
Классификации минералов в настоящее время являются кристаллохимическими классификациями. Однако во многих случаях они оказываются в большей мере кристаллоструктурными, чем кристаллохимическими, и не совпадают с естественным подразделением минералов по свойствам и генетическому положению. Например, корунд  $Al_2O_3$  и гематит  $Fe_2O_3$  при одинаковой структуре обладают совершенно различными оптическими, магнитными, электрическими, механическими свойствами.

Классификации классов минералов и неорганических соединений могут основываться на двух равнозначимых основаниях.

1. Кристаллоструктурное основание. Классификация по типам электронного строения близка к классификации по типам атомной структуры.

а. В качестве классификационной единицы удобно принять координационный полиэдр. Тогда выделяются классы соединений: с катионными полиэдрами —  $MO_m^{n+}$  окислы,  $MS_m^{n+}$  сульфиды,  $MHal_m^{n+}$  галоиды и др., с катионными и анионными полиэдрами — соли кислородных кислот и сульфокислот и без координационных полиэдров — элементы (алмаз, сера и др.), металлы и сплавы.

По типам анионных полиэдров выделяются группы соединений:



Тип координационного полиэдра определяет (при данной электронной конфигурации атомов) тип схемы молекулярных орбиталей, а в простых соединениях — и тип схемы зонного строения. Точная локальная симметрия координационного полиэдра определяет свойства симметрии, имеющие первостепенное значение в представлениях молекулярных орбиталей, зон, кристаллического поля, спектроскопических параметров.

б. Структурный мотив является следующим этапом, определяющим электронное строение соединений. Сочетание катионных полиэдров вершинами, ребрами или гранями определяет обменные взаимодействия, а с ними — магнитные, электрические и оптические свойства.

Сочетание анионных полиэдров (радикалов) приводит к полимеризации и образованию комплексных радикалов (в особенности в силикатах и сульфосолях). Выделяются по состоянию связи ионы кислорода и серы: мостиковые (принадлежащие двум радикалам) и немостиковые (принадлежащие одновременно анионному и катионному полиэдру).

в. Прецизионные значения координат атомов являются основой для расчетов внутрикристаллических полей и связанных с ними спектроскопических параметров.

2. Тип электронной конфигурации атомов и относительные энергии атомных орбиталей в данном соединении.

Окислы, сульфиды, галоиды подразделяются по типам электронной конфигурации катионов: окислы (сульфиды, галоиды) щелочных металлов с  $ns^1$ -конфигурацией, щелочноземельных металлов с  $ns^2$ -конфигурацией, непереходных элементов с  $np^n$ -конфигурацией, переходных металлов, редких земель, актинидов. Относительные энергии атомных орбиталей резко меняются при переходе от одного периода системы элементов к другому и существенно меняются при переходе от одного элемента к другому в пределах периода.

Подобным же образом систематизируются катионные полиэдры в солях кислородных кислот и сульфокислот. Но, например,  $Mg-O_6$  в периклазе  $MgO$  и в диопсиде  $CaMgSi_2O_6$  различаются по состоянию связи прежде всего состоянием кислородов, обменными взаимодействиями и взаимодействием  $Mg$  со всеми атомами решетки. Особо выделяются оксикатионы — титанил, ванадил и др., особо уранил.

Пока еще недостаточно расчетных и экспериментальных данных для систематического описания химической связи во всех этих типах соединений (но они интенсивно накапливаются). Поэтому рассмотрим некоторые важнейшие классы и группы минералов, для которых эти конкретные данные уже имеются. Важно, что уже сейчас можно наметить для этих классов предварительные схемы описания состояния химической связи в рамках изложенных выше

принципов и экспериментальных данных, тогда как до сих пор в методе ВС рассматривались лишь отдельные довольно общие аспекты химической связи в этих классах соединений.

## 8.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СИЛИКАТАХ

Рассмотрим сначала тетраэдрический оксианион  $\text{SiO}_4^{4-}$ , определяющий принадлежность к силикатам с присущими им общими особенностями электронного строения, затем катионные полиэдры  $\text{MO}_m^{n+}$  (преимущественно октаэдрические и близкие к ним  $\text{Mg-O}_6$ ,  $\text{Fe-O}_6$  и др., и более сложные семи-, восьми-, девятивершинные —  $\text{Na-O}_{7,8,9}$ ,  $\text{K-O}_{7,8,9}$  и др.), затем особенности электронного строения, связанные со структурой силикатов в целом.

**Описание химической связи в  $\text{SiO}_4^{4-}$  в рамках рассчитанной схемы молекулярных орбиталей.** Расчет  $\text{MO SiO}_4^{4-}$  [103] произведен методом Вольфсберга — Гельмгольца с самосогласованием, детально изложенным выше (см. 3.2), в приближении тетраэдрической симметрии; всегда наблюдающиеся искажения кремнекислородных тетраэдров в силикатах очень малы, поэтому расщепления состояний  $t_2$  и  $e$  при понижении симметрии достаточно малы. Возможность выделения изолированных группировкой  $\text{SiO}_4^{4-}$  в силикатах оправдывается как достаточное приближение на определенном этапе рассмотрения химической связи: это подтверждается интерпретацией рентгеновских спектров силикатов с помощью  $\text{MO}$  [113].

В результате расчета [103] получается описание связи в  $\text{SiO}_4^{4-}$  с помощью метода  $\text{MO}$ , представленные на рис. 126 (ср. с рис. 48) и в табл. 43.

По-видимому, этот расчет в основном правильно передает качественную схему  $\text{MO SiO}_4^{4-}$ , хотя более детальные вычисления несомненно могут изменить значения энергий и коэффициенты отдельных  $\text{MO}$ . Схема  $\text{MO}$  показывает, в частности, участие в связи  $3d$ -атомных орбиталей  $\text{Si}$  в  $1e_1 (d - p_\pi)$  и в  $2t_2$  и  $3t_2 (d - p_\sigma, \pi)$ . Заметим, что доля участия  $\text{AO}$  в  $\text{MO}$  определяется величиной  $c_i^2$ , а не  $c_i$ , поэтому участие  $3d$ - $\text{AO Si}$  в связи весьма невелико, хотя его нельзя и недооценивать.

**Схема  $\text{MO SiO}_4^{4-}$  по рентгеновским и рентгеноэлектронным спектрам.** Прямое экспериментальное подтверждение схемы  $\text{MO SiO}_4^{4-}$  получается с помощью данных рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии. Полосы эмиссионных спектров  $\text{SiK}_\alpha (p \rightarrow s)$ ,  $\text{SiK}_\beta (s \rightarrow p)$ ,  $\text{SiL}_{\text{II, III}} (p \rightarrow d)$ ,  $\text{OK}_\alpha (2p \rightarrow 1s)$  обязаны переходам с соответствующих  $p$ -подобных и  $d$ -подобных  $\text{MO}$  комплекса  $\text{SiO}_4^{4-}$  на уровни внутренних электронов  $1s$  и  $2p$   $\text{Si}$  и  $1s$   $\text{O}$ . Рентгеноэлектронные спектры не имеют правил отбора и фиксируют переходы со всех атомных и молекулярных орбиталей (но при этом теряется возможность различать  $s$ -,  $p$ - или  $d$ -подобный характер  $\text{MO}$ ).

Сочетание всех этих данных позволяет построить полную схему  $\text{MO SiO}_4^{4-}$  (см. рис. 126).

Возможность интерпретации этих спектров, полученных на кристаллах кварца, с помощью схемы  $\text{MO}$ , показывает, что рассмотрение  $\text{SiO}_4^{4-}$  как изолированных группировок является достаточно удовлетворительным приближением.

Распределение интенсивностей отдельных полос этих спектров отражает долю участия соответствующих  $\text{AO}$  в  $\text{MO}$  и роль данной  $\text{MO}$  в образовании связи. В особенности привлекает внимание возможность оценки вклада  $3d$ -состояний  $\text{Si}$  в  $\text{MO}$ .

AO Si

MO

 $\text{SiO}_4^{4-}$ 

AO O

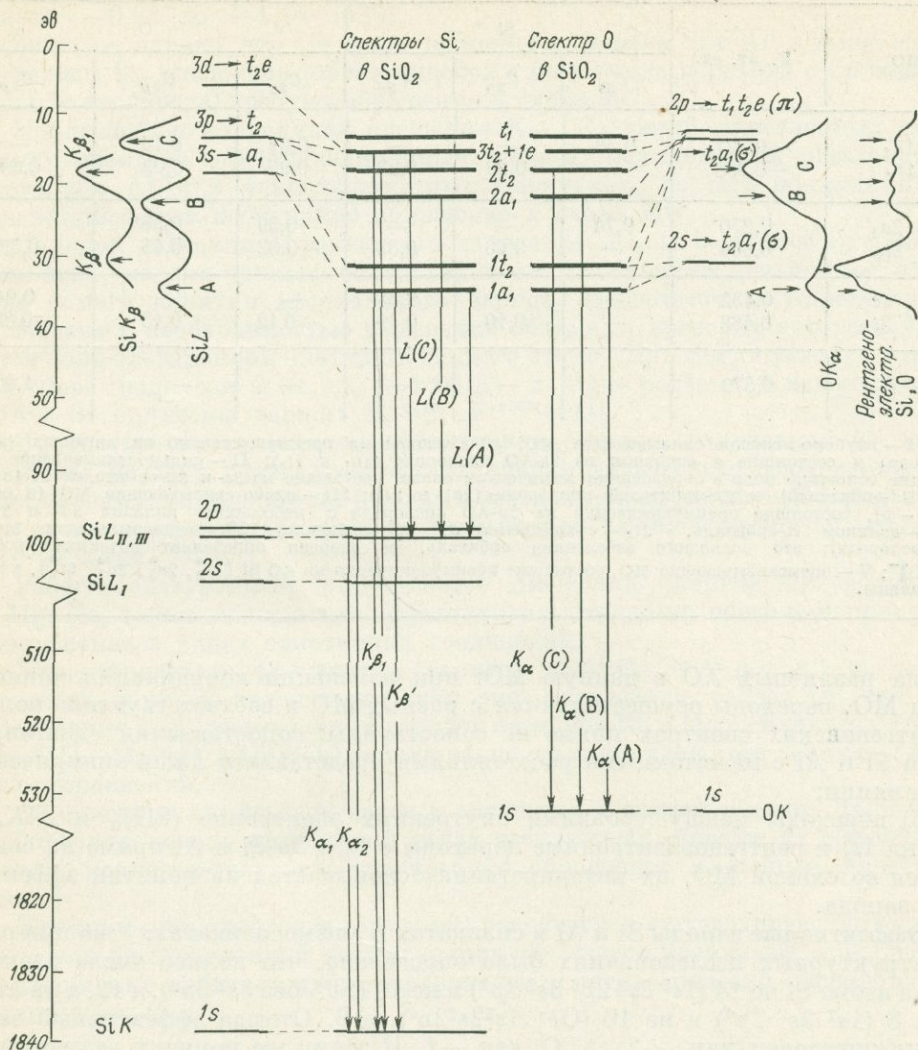


Рис. 126. Схема молекулярных орбиталей  $\text{SiO}_4^{4-}$ , рентгеновские спектры  $\text{SiK}_{\alpha}$ ,  $\text{SiK}_{\beta}$ ,  $\text{SiL}_{II, III}$ ,  $\text{SiL}_I$  и рентгеноэлектронные спектры  $\text{OK}_{\alpha}$  и рентгеноэлектронные спектры

Наряду с общей характеристикой связи в  $\text{SiO}_4^{4-}$  имеются данные по «химическим сдвигам» одной и той же полосы в различных минералах:  $\text{SiK}_{\beta}$  и  $\text{AlK}_{\beta}$ ,  $\text{SiL}_{II, III}$ ,  $\text{SiK}_{\alpha}$ , и  $\text{AlK}_{\alpha}$ ,  $\text{OK}_{\alpha}$ , а также «химический сдвиг» рентгеноэлектронных переходов с  $1s$  и  $2p$  Si в некоторых минералах [522, 527, 536, 575].

Интерпретация этих важнейших наблюдений разделяется на две группы: а) переходы с MO (т. е. спектры  $\text{SiK}_{\beta}$ ,  $\text{SiL}_{II, III}$ ,  $\text{OK}_{\alpha}$ ) рассматриваются только в рамках схемы MO: смещение соответствующих полос отвечает изменению энергий отдельных MO, а вариации интенсивности полос — изменению

Результаты расчета схемы МО  $\text{SiO}_4^{4-}$  [по 103]

МО	E, ат. ед.	Si			O		
		$C_{3s}$	$C_{3p}$	$C_{3d}$	$C_{2s}$	$C_{2p_\sigma}$	$C_{2p_\pi}$
I $1a_1$ $1t_2$	-0,327	0,38	—	—	0,92	0,13	—
	-0,308	—	0,29	0,23	0,93	0,03	0,04
II $2a_1$ $2t_2$	0,270	0,74	—	—	-0,39	0,55	—
	0,364	—	0,66	0,33	-0,32	0,45	0,39
III $1e$ $3t_2$	0,432	—	—	0,35	—	—	0,94
	0,468	—	0,10	0,49	-0,12	0,13	-0,85
IV $t_1$	0,579	—	—	—	—	—	1,00

I — глубоко лежащие связывающие МО, локализованные преимущественно на лигандах (ионах кислорода) и состоящие в основном из  $2s$ -АО кислорода ( $1a_1$  и  $1t_2$ ); II — сильносвязывающие МО, играющие основную роль в образовании химической связи, состоящие из  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей Si (с примесью  $3d$ -орбиталей) и  $2p$ -орбиталей кислорода ( $2a_1$  и  $2t_2$ ); III — слабо связывающие МО (в основном  $d-p$ ), состоящие преимущественно из  $2p$ -АО кислорода с небольшим вкладом  $3d$ - и  $3p$ -АО Si ( $1e$  — целиком  $\pi$ -орбиталь,  $3t_2$  — существенно  $\sigma$ ,  $\pi$ -орбиталь); IV — несвязывающая МО ( $t_1$ ) ( $2p$  кислорода); это последняя заселенная орбиталь, ее энергия определяет потенциал ионизации  $\text{SiO}_4^{4-}$ ; V — антисвязывающие МО, состоящие преимущественно из АО Si ( $4t_2^*$ ,  $2e_1^*$ ,  $3a_1^*$ ,  $5t_2^*$ ), в табл. не показаны.

вклада различных АО в данную МО; при изменении координации меняется схема МО, переходы осуществляются с разных МО и соответствующие полосы в рентгеновских спектрах прямо не сопоставимы: сопоставления сдвигов  $K_\beta$ -линий Si и Al с межатомными расстояниями представляет лишь эмпирические корреляции;

б) переходы между уровнями внутренних электронов ( $\text{SiK}_\alpha$  и  $\text{AlK}_\alpha$  — с  $2p$  на  $1s$ ) и рентгеноэлектронные переходы с  $1s$  и  $2p$  Si и Al прямо не связываются со схемой МО, их интерпретация основывается на понятии эффективного заряда.

**Эффективные заряды Si и Al в силикатах и алюмосиликатах.** Уже при рентгеноструктурных исследованиях было определено, что полное число электронов на атоме Si не 14 ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ) и не 10 ( $\text{Si}^{4+}$  без  $3s^2 3p^2$ ), а 12, а на атоме O не 8 ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ) и не 10 ( $\text{O}^{2-}$   $1s^2 2s^2 2p^6$ ), а 9. Отсюда эффективный заряд Si был определен как +2, а O как -1. К этому же порядку величины зарядов приводит детальный анализ распределения электронной плотности по рентгенографическим данным для кварца, рассмотрение кругового цикла образования  $\text{SiO}_2$ , расчеты электростатической энергии гранатов, оливина, циркона с подбором различных значений заряда на Si и O (см. 7.3), оценка эффективного заряда из термодимических данных [7, 128, 423].

Наиболее прямыми методами характеристики состояния атомов в кристаллах являются спектроскопические, а для характеристики эффективных зарядов — рентгеноспектроскопические.

По смещению  $K_{\alpha_1, 2}$ -линий рентгеновских эмиссионных спектров определены эффективные заряды Si в ряде минералов, равные +1,4 ( $\pm 0,1 - 0,2$ ): в форстерите +1,42; в кварце, берилле, топазе +1,40; в опале ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) +

+ 1,38; в ортоклазе, маргарите +1,37; в диопсиде +1,35; в мусковите, анортите +1,34; в цирконе +1,25 [229, 536].

Для Al эффективный заряд в алюмосиликатах около +1,20, для кислорода от -0,98 до -1,14 [536].

Заметим, однако, что смещение полосы  $K_{\beta}$  спектра Si и Al, а также смещение полосы  $K_{\alpha}$  кислорода (образующейся в результате перехода с  $2p$ -подобной МО на  $1s$  кислорода) требуют обращения к схеме МО.

Наблюдаются корреляции смещения  $K_{\alpha}$ -,  $K_{\beta}$ -линий эмиссионных рентгеновских спектров с координационным числом, межатомными расстояниями, отношением Al/Si в алюмосиликатных минералах, но для понимания этих корреляций также необходимо обращение к схеме МО.

Порядок значения эффективного заряда Si, Al, O в силикатах примерно установлен, но для точного определения его необходимо дальнейшее обоснование самого понятия эффективного заряда. Недостаточная определенность его связана с необходимостью выделения объема, в пределах которого учитывается доля электронной плотности данного атома. Для  $SiF_4$  в условно выделяемой сфере радиусом 2 ат. ед. ( $\sim 1,06 \text{ \AA}$ ) и при расчете с использованием  $spd$ -АО Si получены заряды  $Si^{+2,75}$ ,  $F^{-0,69}$  [121].

Противоречивость величин эффективного заряда, получаемая из данных различных методов, связана также с различием физического содержания механизма явлений, определяемых в разных методах как эффективный заряд. Кроме того, в случае кристаллов должны учитываться взаимодействия со всеми атомами решетки.

Рентгеноэлектронные определения смещения энергий  $2p$ -уровней Si, Al, Mg, Na, также связанного эффективными зарядами, позволяет проследить их изменение в рядах однотипных соединений.

Характеристики эффективных зарядов ( $Si^{+1,40}$ ,  $O^{-0,98}$  и т. д.) не должны исключать понятия валентности (как оно определено выше; см. стр. 148). Определения [229] эффективных зарядов катионов Na и Mg в силикатах ( $Na^{+0,75}$  в  $Na_2SiO_3$ ,  $Mg^{+1,01}$  в  $MgSiO_3$ ) единичны, но дают порядок этой величины в этом классе соединений.

**Об описании химической связи в силикатах в зонной модели.** Дальнейшие приближения модели химической связи в силикатах, оценки их эффективных зарядов, ионности-ковалентности требуют обращения к зонным представлениям.

Кремний (как углерод и германий) относится к «тетраэдрическим» атомам, в которых из электронной конфигурации  $s^2p^2$  легко возникают 4 эквивалентные гибридные орбитали  $sp^3$ , направленные к тетраэдрически расположенным соседним атомам:

$$\psi_{hy} = 1/2 (\psi_{3s} \pm \psi_{3p_x} \pm \psi_{3p_y} \pm \psi_{3p_z}).$$

Для таких кристаллов существует возможность выразить локализованные  $sp^3$ -орбитали через делокализованные блоховские функции.

Связывающие блоховские функции можно представить в виде линейной комбинации этих эквивалентных орбиталей:

$$\psi_{св}(1, 2) = 1/\sqrt{2} [\psi_{hy}(Si)_1 \cdot \psi_{2p}(O)_2 + \psi_{hy}(Si)_2 \cdot \psi_{2p}(O)_1] \cdot [\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1],$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — спиновые функции электронов.

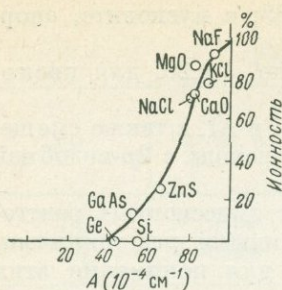


Рис. 127. Оценка ионности связи в катионных полиэдрах в силикатах по сверхтонкой структуре спектров ЭПР [516]

$O_{7,8,9}$  и близкие к ним  $Ca-O_{7,8,9}$ ; тетраэдрические катионы  $Li-O_4$ ,  $Be-O_4$ ,  $Al-O_4$  и др.

Среди октаэдрических катионов различаются катионы непереходных элементов (прежде всего Mg) и переходных металлов (прежде всего Fe). Они весьма близки в структурном отношении, но различаются типом электронной конфигурации и состоянием связи; изменение их соотношения оказывает сильное влияние на свойства минералов.

Схемы МО октаэдрических катионных полиэдров такие же, как для типовых (см. рис. 48) октаэдрических комплексов непереходных элементов (с порядком АО  $s-p-d$ , но для Mg без  $d$ -орбиталей) и переходных металлов ( $d-s-p$ ). Понижение симметрии приводит к расщеплению МО, но так как искажения октаэдров обычно невелики, то и расщепления весьма малы. Однако эти расщепления весьма четко устанавливаются по оптическим спектрам переходных металлов (см. 6), спектрам ЭПР, мессбауэровским спектрам железа.

**Степень ионности-ковалентности связи в катионных полиэдрах по данным сверхтонкой структуры спектров ЭПР.** Из всех параметров ЭПР параметры сверхтонкой структуры обнаруживают наиболее отчетливую зависимость (рис. 127) от состояния химической связи. Эта сверхтонкая структура (стс) наблюдается в спектре примесного иона, которым чаще всего в природных силикатах является наиболее удобный для ЭПР ион  $Mn^{2+}$ . Состояние связи примесного  $Mn^{2+}$  и параметр стс зависят: 1) от характера лигандных ионов (резко уменьшаясь при переходе от комплексов с F к комплексам с Cl, O, S, Se, Fe), 2) от особенностей состояния связи замещаемого катиона.

Большие значения стс соответствуют большей ионности (например, в  $NaFe : Mn^{2+}$   $91,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , в  $NaCl : Mn^{2+}$   $82,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , в  $ZnS : Mn^{2+}$   $64,0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ).

В табл. 44 приведены значения параметра стс для  $Mn^{2+}$  в  $Mg-O_6$ ;  $Ca-O_6$  и других катионных полиэдрах в силикатах и для сравнения в некоторых других минералах [516].

Непосредственные сопоставления этих данных показывают следующее:

1) в катионных Mg- и Ca-полиэдрах в большинстве силикатов связи более ионные, чем в NaCl, но менее ионные, чем в NaF; степень ионности в них порядка 80—85%;

2) состояние ионности связи в  $Ca-O_6$ ,  $Ca-O_7$ ,  $Ca-O_8$  близки друг к другу и более ионные, чем в  $Mg-O_6$ ;

3) в силикатах связи  $Mg-O_6$  и  $Ca-O_6$  более ионные, чем в MgO и CaO;

Этот метод эквивалентных орбиталей (или метод линейной комбинации связевых орбиталей) дает сравнительно наиболее простой способ представления зонного строения таких кристаллов в приближении сильной связи.

Общим введением в эти расчеты может служить работа [187]. Для  $SiO_2$  имеется предварительный расчет с дальнейшим упрощением, связанным с тем, что волновые функции в кремнеземе являются существенно локализованными [212, 222].

**Катионные полиэдры в структурах силикатов.** При рассмотрении химической связи удобно различать три типа катионных полиэдров в силикатах: октаэдрические  $Mg-O_6$ ,  $Fe-O_6$ ,  $Al-O_6$  и др. и близкие к ним  $Ca-O_6$ ,  $Ca-O_7$ ; многовершинники  $K-O_{7,8,9}$ ,  $Na-O_{7,8,9}$  и близкие к ним  $Ca-O_{7,8,9}$ ; тетраэдрические катионы  $Li-O_4$ ,  $Be-O_4$ ,

Параметры сверхтонкой структуры спектра ЭПР  $Mn^{2+}$   
в силикатах и некоторых минералах (в  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ )

Тип связи	Минерал	A	B	C
Mg—O <sub>6</sub>	Периклаз	81,4		
	Форстерит, диоксид, тремолит, тальк	78,8		
	Магнезит	86,3	87,3	
	Доломит	86,8	85,7	
Ca—O <sub>6</sub>	Астраханит	89,0	86,4	
	CaO	84,5		
Ca—O <sub>8</sub>	Диоксид	85,3	85,6	
Ca—O <sub>8</sub>	Тремолит	87,0	85,4	
Ca—O <sub>7</sub>	Сфен	89,9		
Ca—O <sub>7</sub>	Апофиллит	84,9		
Ca—O <sub>8</sub>	Датолит	88,8		
Ca—O <sub>6</sub>	Гальцит	87,8	87,7	
Ca—O <sub>6</sub>	Доломит	86,8	87,6	
Ca—O <sub>9</sub>	Арагонит	88,0		
Ca—O <sub>8</sub>	Шеелит	88,9	89,6	
Ca—O <sub>7</sub>	Апатит	82,0	81,6	80,2
Ca—O <sub>6</sub>	Апатит	91,4	89,6	84,0
Al—O <sub>6</sub>	Корунд	79,6	78,8	
	Сподумен	83,6	81,7	
Li—O <sub>4</sub>	Петалит	69,0		
Al—O <sub>4</sub>	Петалит	70,0		

4) степень ионности связи в Mg—O<sub>6</sub> и Ca—O<sub>6</sub> в силикатах очень близка к карбонатам, сульфатам, фосфатам и лишь несколько меньше; появление среди лигандных ионов вместо кислорода фтора (и в меньшей степени OH) резко увеличивает величину стс;

5) в пределах полиэдров Mg—O<sub>6</sub> и Ca—O<sub>6</sub> в различных подклассах и группах силикатов состояния связи очень близки; для выявления более тонких различий необходимы повторные измерения стс и анализ данных с учетом различных факторов, как структурных, так и с точки зрения электронного строения этих комплексов;

6) в тетраэдрических катионных полиэдрах Li—O<sub>4</sub> и Al—O<sub>4</sub> состояния связи существенно ковалентные — наиболее ковалентные среди кислородных комплексов;

7) из Na, K—O<sub>9</sub> многовершинников данные для олигоклаза показывают наибольшую среди силикатов степень ионности.

**Энергии структурных положений, энергии стабилизации и внутрикристаллические поля в силикатах.** Целый ряд факторов способствовал в последние годы развитию расчетов и измерений энергий и потенциалов в силикатных минералах.

1. Возможность экспериментального (по месбауэровским, ЭПР, оптическим и инфракрасным спектрам и по детальным рентгенографическим данным) установления распределения Mg—Fe, Mg—Mn, Ca—Fe, Mn по структурно неэквивалентным катионным положениям, что записывается в формуле минерала и отражает условия образования, упорядоченное и неупорядоченно распределение.

2. Спектроскопические параметры, позволяющие различать ионы в разных структурных положениях, несут в себе сведения о внутрикристаллических полях в этих положениях; для приписывания спектров определенным положениям необходимо знать (вычислить), как особенности искажения различных неэквивалентных полиэдров (внутрикристаллические поля в этих катионных положениях) проявляются в различных спектроскопических параметрах; различные члены  $A_l^m$  решеточных сумм — то общее, что входит от структурных характеристик положения во все спектроскопические параметры.

3. Развитие вычислительной техники и программирования сделало ненужными упрощенные уравнения и позволило для сложных структур силикатов устранить вопрос о вычислительных трудностях, тем самым стали возможны включения в расчет (в программы) дополнительные все более полные типы взаимодействий.

4. Для этих расчетов необходимы прецизионные данные о координатах атомов. Последовавшие в 60-е годы уточнения структур важнейших породообразующих силикатов как будто специально были предназначены для этого.

Расчеты велись в двух направлениях.

1. Расчеты энергий (потенциалов) структурных положений.

а. Энергии стабилизации кристаллическим полем определяются обычно из оптических спектров поглощения. Предполагается, что ионы переходных металлов входят предпочтительно в те положения, в которых больше энергия стабилизации, и что из двух ионов переходных металлов в данное структурное положение входит тот, у которого больше энергия стабилизации.

б. Маделунговские энергии ионов в определенных структурных положениях. Поскольку энергии стабилизации кристаллическим полем имеют величину в силикатах порядка 0,5—1 эв ( $\sim 4000$ — $8000$  см<sup>-1</sup>), а энергии связи иона с решеткой — величину порядка 7—9 эв, то, очевидно, при определении предпочтительного вхождения в то или иное структурное положение наибольшее значение имеет именно маделунговская энергия, а при определении вхождения в одно и то же положение ионов переходных металлов приобретает значение относительная величина энергий стабилизации этих ионов (при учете также их эффективных зарядов).

Для силикатов вычислялись электростатические (кулоновские) потенциалы взаимодействия ионов с решеткой: сначала методом прямого суммирования для амфиболов [473], а затем — наиболее точно и рационально в случае сложных структур — методом Эвальда для ряда важнейших силикатов [427, 459].

Маделунговская энергия складывается из кулоновского взаимодействия и взаимодействия сил отталкивания.

Математически эти данные вполне точны. Однако такие расчеты ведутся, во-первых, в рамках чисто ионной модели со всеми ее ограничениями (см. 7.2), во-вторых, это только член с решеточной суммой  $A_0^0$  (см. 7.3), к которому в случае ионов переходных металлов следует добавить меньшие по величине, но также существенные члены с  $A_l^m$  ( $l \neq 0$ ), представляющие энергию стабилизации кристаллическим полем.

2. Расчеты градиента кристаллического поля проводились с учетом большего числа взаимодействий, включающих как эффекты ближнего порядка (перекрывания волновых функций), так и дальнего порядка (взаимодействия с решеткой). В решеточных суммах этот градиент представлен членом  $A_2^0$ .

Чрезвычайно важно, что эти расчеты можно сопоставить с экспериментально измеряемыми параметрами: квадрупольным расщеплением в мессбауэровских спектрах Fe в силикатах и градиентом электрического (кристаллического)

поля  $eQq$  в спектрах ядерного магнитного резонанса Li, Be, B, Na, Al (а также с параметром  $B_2^0$  ЭПР).

Вычисления проводились в рамках двух моделей. В первой ковалентность учитывается с помощью поляризуемости ионов кислорода: Li, Al, . . . берутся в виде точечных зарядов, а для кислорода учитывается дипольный, квадрупольный, октупольный моменты с соответствующими поляризуемостями. Эти расчеты для сподумена, андалузита, силлиманита, кианита, цоизита, корунда и др. дают хорошее совпадение с данными ЯМР [457, 458].

В другой модели, применительной к Fe с его незаполненной электронной оболочкой, учитывается перекрывание волновых функций с близкими и удаленными соседями [463, 464 и др.], что позволило получить хорошее совпадение с данными по квадрупольному расщеплению в мессбауэровских спектрах Fe в гематите.

**Состояние связи железа в силикатах и внутрикристаллическое распределение в катионных полиэдрах по мессбауэровским спектрам.** Наряду с такими минералогическими применениями, как оценка внутрикристаллического распределения, соотношение закисного—окисного железа, диагностика фаз в тонких смесях и многие другие, параметры мессбауэровских спектров имеют смысл характеристик определенных аспектов состояния химической связи Fe в силикатах. Два важнейших мессбауэровских параметра отражают различные аспекты состояния связи: изомерный сдвиг  $\delta$  связан в основном с плотностью  $s$ -электронов на ядре Fe и увеличивается с увеличением степени ионности, тогда как квадрупольное расщепление является мерой градиента внутрикристаллического поля.

В важнейших Mg-Fe-породообразующих силикатах изомерный сдвиг  $Fe^{2+}$   $\delta \approx 1,20$  мм/сек (относительно нержавеющей стали) с колебаниями для оливинов, пироксенов, амфиболов, слюд и др. в пределах точности измерения ( $\pm 0,05$  мм/сек). Для  $Fe^{3+}$   $\delta \approx 0,50$  мм/сек. Эти величины типичны для существенно ионных соединений и близки к  $\delta Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в других кислородных соединениях.

Квадрупольное расщепление  $\Delta Fe$  в силикатах всегда имеет значительную величину: для  $Fe^{2+}$  порядка 1,50—2,50 мм/сек (поднимаясь до предельных для  $Fe^{2+}$  значений более 3,50 мм/сек в гранатах), для  $Fe^{3+}$  порядка 0,50—1,0 мм/сек (до 2,15 мм/сек в эпидоте — наибольшего для  $Fe^{3+}$  значения  $\Delta$ ). Это соответствует резкой анизотропии электрического поля в низкосимметричных силикатах.

По изомерному сдвигу трудно оценивать различия в состоянии связи Fe в различных видах силикатов или в различных неэквивалентных положениях, тогда как именно квадрупольное расщепление используется для определения структурного положения при оценке внутри- и межкристаллического распределения Fe.

**Химический смысл параметров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в силикатах.** Величина градиента электрического поля, получаемая в ЯМР, — та же самая величина, которую получают из квадрупольного расщепления в мессбауэровских спектрах, но не для Fe, а для ядер других элементов:  $Li^7$  в сподумене,  $Be^9$  в берилле,  $B^{11}$  в данбурите,  $Na^{23}$  в альбите,  $Al^{27}$  в полевых шпатах, андалузите, кианите, силлиманите, цоизите, сподумене,  $Si^{29}$  в берилле. Так же как в мессбауэровских спектрах, эти измерения дают не величину самого кристаллического поля, а лишь его градиент (связанный с решеточной суммой  $A_2^0$ ). Между градиентом поля и самим полем соотношение такого же типа, как между углом оптических осей  $2V$  и главными значениями показателей преломления  $N_g$ ,  $N_m$ ,  $N_p$ . Небольшие относительные колебания  $N_g$ ,

*Nm*, *Np* могут приводить к резким изменениям  $2V$ , тогда как кристаллы с резко различным светопреломлением могут иметь близкие значения  $2V$ . Подобным же образом градиент кристаллического поля может очень резко изменяться при сравнительно небольших относительных искажениях структуры.

Возможности интерпретации параметра градиента электрического поля, получаемого из спектров ЯМР, возрастают при сопоставлении его с вычисленными теоретическими значениями. Близость измеренных и вычисленных градиентов указывает на степень полноты учета различных взаимодействий в сложном явлении химической связи.

**Вариации расстояний Si—O и валентных углов Si—O—Si и изменения состояния связи мостиковых и немостиковых кислородов.** При качественном определении расщепления уровней  $d$ -электронов кристаллическим полем, схемы МО, типа зоны Бриллюэна, обычно в качестве исходных данных берутся структурные данные по искажению координационных полиэдров, т. е. их локальной симметрии. Эти же сведения получают из спектроскопических наблюдений (ЭПР, ЯМР, оптических и мессбауэровских спектров).

При количественных расчетах решеточных сумм, энергий структурных положений, схемы МО и зонной схемы используются определенные рентгенографически межатомные расстояния (которые, однако, могут быть в принципе получены в результате расчета с самосогласованием, см. 3.2).

Представляет интерес и обратная задача — объяснение с точки зрения химической связи вариаций индивидуальных расстояний, например Si—O в одной и той же структуре и в разных структурах и вариаций средних расстояний, например Si—O в разных структурах.

Возникновение этой задачи стало возможным после накопления прецизионных уточнений структур с измерениями межатомных расстояний со средними стандартными отклонениями до 0,004—0,002 Å.

Значительно сильнее изменяются размеры самих атомов в сочетаниях с другими атомами, например размеры Si в парах Si—F, Si—Cl, Si—O, Si—S, Si—Si и т. д. или размеры O в парах Na—O, Ca—O, Si—O, S—O, Cl—O и т. д., чем расстояния Si—O в разных структурных мотивах и в сочетании с разными нететраэдрическими катионами. Однако накопленный ценнейший материал по уточнению структур около 50 силикатов показал наличие вариаций расстояний Si—O и валентных углов Si—O—Si, значительно превышающих ошибки измерений. Эти эмпирические данные по этому (одному из наиболее изученных) разделу науки о веществе требуют, естественно, их осмысливания [545, 551, 552, 553, 587].

Индивидуальные расстояния Si—O в тетраэдрах Si—O<sub>4</sub> меняются [545] от 1,55 до 1,720 Å, т. е. в пределах 0,17 Å (но в одном и том же тетраэдре эти вариации меньше). Средние расстояния Si—O<sub>4</sub> колеблются [552] в пределах 1,608 (при координационном числе кислорода 2) — 1,622 (к. ч. 3) — 1,638 Å (к. ч. 4). Для отдельных типов сочетаний кремнекислородных тетраэдров средние расстояния Si—O равны: в силикатах с каркасной структурой 1,605 Å, в слоистых силикатах 1,62 Å, в островных силикатах 1,63 Å (то же для Al—O<sub>4</sub> 1,757; 1,77 и 1,80 Å).

Были установлены эмпирические корреляции расстояний Si—O с другими структурными особенностями, которым можно было бы найти смысл с точки зрения тех или иных моделей химической связи.

В структурах силикатов (как и в других полимерных структурах) различаются мостиковые ионы кислорода, т. е. соединяющие два кремнекислородных тетраэдра, и немостиковые, т. е. принадлежащие кремне-

кислородному тетраэдру и нететраэдрическому катионному полиэдру [521, 546].

В островных силикатах (оливинах и др.) с отдельными тетраэдрами имеются только немостиковые кислороды  $\text{Si}-\text{O}_4^{\text{HM}}$ . В пироксеновых цепочках в каждом,  $\text{Si}-\text{O}_4$ -тетраэдре имеется по два мостиковых кислорода, принадлежащих двум тетраэдрам каждый, и по два немостиковых:  $[\text{SiO}_2^{\text{M}}\text{O}_2^{\text{HM}}]$ .

В амфиболовых лентах — двойных цепочках имеется только по одному немостиковому кислороду в каждом  $\text{SiO}_4$ -тетраэдре, остальные три кислорода (принадлежащих каждый двум тетраэдрам) — мостиковые; при расчете на 6-членное (из 6 тетраэдров) звено получается:  $[\text{Si}_4\text{O}_5^{\text{M}}\text{O}_6^{\text{HM}}]$ .

В слоистых силикатах по три кислорода в каждом тетраэдре, через которые образуется кремнекислородный слой, — мостиковые и только один кислород, через который этот слой соединяется с октаэдрическими катионами, — немостиковый:  $[\text{Si}_2\text{O}_3^{\text{M}}\text{O}_2^{\text{HM}}]$ .

В каркасных силикатах и в кварце все кислороды мостиковые:  $[\text{SiO}_2^{\text{M}}]$ .

Состояние связи мостикового ( $\text{Si}-\text{O}^{\text{M}}-\text{Si}$ ) кислорода — существенно ковалентное, тогда как состояние связи немостикового кислорода ( $\text{Si}-\text{O}^{\text{HM}}-\text{M}$ ) — двойственное: его связь с октаэдрическим катионом  $\text{M}$  — существенно ионная (по ЭПР, мессбуаэровским и другим данным), тогда как связь с  $\text{Si}$  не намного отличается от связи  $\text{Si}$  с мостиковыми кислородами.

Это различие в состоянии связи проявляется в вариациях расстояний  $\text{Si}-\text{O}$ : при наличии мостиковых и немостиковых кислорода длины  $\text{Si}-\text{O}^{\text{M}}$  больше, чем  $\text{Si}-\text{O}^{\text{HM}}$  [552 и др.].

Например, в диопсиде  $\text{Si}-\text{O}^{\text{HM}}$  1,602 и 1,585 Å, среднее 1,594 Å, а  $\text{Si}-\text{O}^{\text{M}}$  1,664 и 1,687 Å, среднее 1,676 Å. Однако вариации длин связей проявляются и в структурах с одним типом кислорода, например в каркасной структуре анортита [552] длины индивидуальных связей  $\text{Si}-\text{O}^{\text{M}}$  меняются от 1,559 до 1,646 Å, а средние длины связей при числе ближайших  $\text{Ca}$ : при 2Ca — 1,632, 4Ca — 1,622, 0Ca — 1,588 Å.

Поэтому более полной структурной характеристикой кислорода является не мостиковое-немостиковое положение, а его среднее координационное число.

Более детальные сопоставления показали, что длины связей  $\text{Si}-\text{O}$  зависят помимо среднего координационного числа от валентного угла  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и от типа примыкающего нететраэдрического катиона [545, 552, 587].

Для объяснения этих вариаций длин связей  $\text{Si}-\text{O}$  привлекались различные представления химической связи.

1. Расстояние  $\text{Si}-\text{O}$  в силикатах сопоставлялось с суммой ковалентных радиусов  $\text{Si}$  и  $\text{O}$  с поправкой (по Шомейкеру—Стивенсону) [552] на степень ионности связи, определяемой из разности электроотрицательностей кислорода и кремния:

$$\text{Si}-\text{O} = r_{\text{Si}}^{\text{KOB}} + r_{\text{O}}^{\text{KOB}} - 0,09 (\text{ЭO}_0 - \text{ЭO}_{\text{Si}}).$$

Поскольку вместо наблюдаемого среднего расстояния  $\text{Si}-\text{O}$  в  $\text{SiO}_4^{4-}$  1,62 Å при этом расчете получалось 1,76 Å, то для объяснения укорачивания на 0,14 Å Крюикшенк [556] предположил необходимость дополнительной поправки на участие в связи  $3d$ -орбиталей  $\text{Si}$ , образующих  $\pi$ -связи с  $2p$ -орбиталями кислорода ( $d-p_{\pi}$ -связи). С изменением «порядка  $\pi$ -связи» связывались вариации длин связей  $\text{Si}-\text{O}$ .

Участие  $3d$ -орбиталей  $\text{Si}$  в  $\sigma$ ,  $\pi$ -МО  $1t_2$ ,  $2t_2$ ,  $3t_2$  и в  $\pi$ -МО  $1e$  естественно вытекает из качественной схемы МО  $\text{SiO}_4^{4-}$  (см. рис. 126) и подтверждается

экспериментально данными рентгеновской спектроскопии [413]. Однако вряд ли участие  $3d$  Si— $2p$  O  $\pi$ -связи может объяснить укорачивание расстояний Si—O по сравнению с предсказываемым уравнением Шомейкера—Стивенсона, так как они исходят из разных предпосылок:  $d$ — $p\pi$ -связи — из теории МО, а аддитивность радиусов и электроотрицательности — из метода ВС. Кроме того, вариации индивидуальных и средних длин Si—O должны зависеть не только от степени проявления  $d$ — $p\pi$ -связи но и от соотношения коэффициентов  $c_i$  и групповых интегралов перекрывания всех МО  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

2. Корреляция расстояния Si—O с валентными углами Si—O—Si объяснялась [587]  $s$ - $p$ -гибридизацией АО кислорода: чем больше валентный угол Si—O—Si отличается от  $180^\circ$ , тем больше доля  $s$ -орбитали в гибридном  $sp$ -состоянии кислорода; чем больше вклад  $s$ -орбитали, тем относительно короче расстояние Si—O.

3. Влияние на длину связи Si—O<sup>nm</sup> нететраэдрических катионов оценивалось с помощью электроотрицательности этих катионов [551].

4. Однако среднее координационное число, корреляция с валентными углами, влияние нететраэдрических катионов неоднозначно определяют расстояние Si—O. Наиболее полное влияние всех структурно-химических факторов на вариации индивидуальных связей Si—O учитывается с помощью валентных усилий, приходящихся на каждый такой атом кислорода [545]:

$$\text{Si—O} = (\text{Si—O})_{\text{cp}} + b\Delta p,$$

где  $b$  — эмпирическая константа:  $\Delta p$  — разность между  $p_0$  — валентными усилиями, получаемыми данным атомом кислорода согласно электростатическому правилу валентностей, и  $p_{\text{cp}}$  — средним валентным усилием, действующим на все атомы кислорода данного  $\text{SiO}_4$ -тетраэдра; примеры расчета см. [545].

В рамках метода МО вариации длин связей Si—O получают наиболее полную интерпретацию [571].

### 8.3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СУЛЬФИДАХ И БЛИЗКИХ К НИМ СОЕДИНЕНИЯХ

Понимание природы сульфидных и близких к ним минералов, фиксирующих в особенностях своего состава и структуры важнейшие черты процессов рудообразования, резко продвинулось в последние 10—20 лет благодаря в основном трем факторам.

Во-первых, многие из них привлекли усиленное внимание в результате открытия в них свойств, нашедших разнообразнейшие применения в технике и приборостроении. К ним относятся группы полупроводников со структурами пирита, марказита, арсенопирита; сегнетоэлектрики — полупроводники типа антимонита  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; сульфо- и селеношпинели, сочетающие ферромагнитные свойства с полупроводниковыми; сверхпроводники (некоторые дихалькогениды и другие нелинейные материалы), материалы для квантовой электроники (типа прустита  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ); люминофоры ( $\text{ZnS}$  и др.); детекторы инфракрасного излучения ( $\text{PbS}$  и др.) и т. д. Были синтезированы кристаллы, чрезвычайно расширившие список представителей этих классов соединений по сравнению с известными природными минералами (сульфиды переходных металлов, редких земель, сульфо- и селеношпинели, сульфосоли). Это позволило отчетливее

представить сульфидные минералы как часть обширного класса соединений с большим разнообразием свойств.

Во-вторых, развитие новых методов в особенности сказалось на сульфидных минералах, поскольку микроскопия и кристаллооптика, дающие столь детальные характеристики породообразующих минералов, представляют значительные меньшие возможности в отношении сульфидных минералов. Поэтому огромное значение для них имеют спектры отражения в широкой области от дальней ультрафиолетовой до дальней инфракрасной с интерпретацией их на основе зонной теории, рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры, мессбауэровские спектры (для сульфидов железа и олова, а затем Te, Au и др.), ядерный квадрупольный резонанс (сульфосоли и сульфиды As, Sb, Bi), отдельные данные по ЭПР и ЯМР сульфидов. Многообразие электрических (изоляторы, полупроводники, соединения с металлической проводимостью, сверхпроводники; измерения электропроводности, термоЭДС, эффекта Холла и т. д.) и магнитных свойств (диамагнитные, парамагнитные, ферромагнитные, антиферромагнитные, соединения с парамагнетизмом Паули) и их сочетаний описывается зонными схемами и служит характеристикой важных аспектов их электронного строения.

В-третьих, в число модельных систем, подвергшихся детальнейшему теоретическому обсуждению, расчетам и экспериментальным измерениям, попали такие важнейшие минеральные виды, как ZnS, CdS (сфалерит — вюрцит, гринокит), PbS—PbSe—PbTe (галенит — PbSe — алтаит), CuFeS<sub>2</sub> (халькопирит), FeAs<sub>2</sub> (леллингит), MoS<sub>2</sub> (молибденит), SnS<sub>2</sub> (станисулит), NiAs (никелин), FeS (троилит-пирротин), сульфоспинели типа FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (добреелит) и многие другие, AsS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (реальгар, аурипигмент), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (антимонит), Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (висмутин), сульфосоли As, Sb, Bi (прустит, пираргирит и многие другие).

**Многообразие аспектов химической связи в сульфидах и близких соединениях и теоретические схемы.** В эту группу объединяются сульфиды, селениды, теллуриды, арсениды, сульфосоли. Если среди ионно-ковалентных соединений галогениды и окислы более ионные, чем ковалентные, то эта группа соединений относится уже к существенно ковалентным соединениям. Другое характерное отличие этой группы — проявление во многих соединениях металлической связи (взаимодействий металл — металл) или связи S—S в дисульфидах (или As—As, As—S в сульфоарсенидах и др.).

Вместе с тем сюда попадают соединения с чрезвычайно разнообразными состояниями связи, с многообразными ее проявлениями в разных классах и видах соединений.

В больших пределах изменяется ковалентность связи, увеличиваясь в ряду соединений S—Se—Te, увеличиваясь при образовании комплексных радикалов [S<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> в дисульфидах, но уменьшаясь в катионных группах сульфосолей. Вклад металлического состояния связи имеет различный смысл в соединениях переходных металлов (делокализованные *d*-электроны, приводящие к металлической проводимости) и в соединениях непереходных металлов PbS (где это читается как доля свободных электронов в кристаллических орбиталях, составляющих зонную схему). Состояние связи в сульфосолях с комплексными радикалами [AsS<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, [SbS<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, [BiS<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> и др. отличается от состояния связи в сульфидах не меньше, чем силикаты, сульфаты и т. д. от окислов.

По ширине запрещенной зоны и соответствующему ей краю поглощения наблюдаются соединения от изоляторов до полупроводников и кристаллов

с металлической проводимостью и от прозрачных бесцветных до окрашенных и непрозрачных в видимой области.

Направленные ковалентные связи способствуют более специфическому проявлению каждого типа электронной конфигурации металлов. Обменные взаимодействия между ними зависят от относительного расположения уровней  $d$ -электронов атомов металла.

Близость  $d$ -орбиталей  $S$  обуславливает большее разнообразие ее координационных возможностей.

Только в сульфидах и близких к ним соединениях проявляются наряду с высокоспиновыми низкоспиновые состояния металлов. Во многих типах соединений характерны донорно-акцепторные состояния связи. В ряде соединений стабильными являются дефектные структуры.

Понимание этих многообразных аспектов химической связи (электронного строения), понимание причин осуществления тех или иных структурных мотивов, столь разнообразных в сульфидах и близких к ним соединениях, интерпретация и расчет спектров и свойств во всей их обширной гамме, технические применения и использование их в качестве типоморфных характеристик минералов, выводы об особенностях изоморфизма, относительной устойчивости и фазовых превращениях, — все это основывается на соответствующих аспектах непротиворечащих моделей, лежащих в основе теорий МО — лигандного поля — зонного строения.

Вследствие преобладания ковалентной компоненты в состоянии химической связи в сульфидах способы расчета энергии решетки без учета перекрывания АО, недостаточные уже в случае кислородных соединений, к ним неприменимы. Теория кристаллического поля (без учета перекрываний) дает качественное описание оптических спектров поглощения и спектров ЭПР переходных металлов в сульфидах со значительной шириной запрещенной зоны, но уже оценки силы кристаллического поля, сверхтонкой структуры и  $g$ -фактора в ЭПР требуют перехода к теории лигандного поля (или МО).

Но наиболее полное и строгое описание электронного строения сульфидов и близких соединений получается на основе зонной теории — в модели сильной связи и в более точных расчетах зонного строения.

При качественных оценках некоторых кристаллохимических особенностей сульфидов существенные выводы получаются уже из рассмотрения электронных конфигураций атомов и стремления их к образованию устойчивых (заполненных и наполовину заполненных) электронных оболочек. Полезным при этом является представление о донорно-акцепторной связи (см. ниже).

Из модели валентных связей наиболее наглядным является использование при описании структур гибридных АО. Однако при этом необходимо обращаться к резонансу валентных структур (см. ниже).

Оценки ионности связи здесь возможны в рамках метода сильной связи (см. 7.1) или с помощью интерпретации спектров отражения с помощью зонных схем (см. 4.2).

На рис. 128 сопоставлены теоретические схемы, используемые при интерпретации различных аспектов электронного строения, спектров и свойств сульфидов.

**Ширина запрещенной зоны в сульфидах, типы кристаллов и типы оптических переходов; ионность и зонная схема.** В вычисленных схемах зонного строения (рис. 128,  $z$ ), показывающих в виде кривых сложную зависимость энергий кристаллических орбиталей от положения точки в зоне Бриллюэна, важно увидеть химическое происхождение электронных состояний, обозначаемых по типам симметрии ( $\Gamma_1$ ,  $L_1$  и т. д.), т. е. из каких АО в основном они образуются

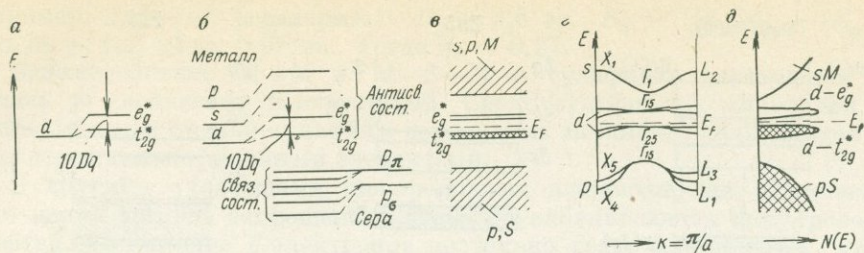


Рис. 128. Схемы уровней и зон, используемые при описании электронного строения сульфидов переходных металлов.

*a* — модель кристаллического поля (см. рис. 30); *b* — модель молекулярных орбиталей (см. рис. 48); *c*—*d* — три аспекта зонной схемы (*c* — показана только общая ширина каждой из зон, включающая состояния во всех точках зоны Бриллюэна; в запрещенной зоне — узкие полосы *d*-электронов; уровень энергии Ферми ( $E_F$ ) отделяет заполненные состояния от незаполненных; *e* — зависимость энергии уровней кристаллических орбиталей от положения точки в зоне Бриллюэна, т. е. от вектора  $\kappa$ . Линии в запрещенной зоне  $\Gamma_{25}$  ( $t_{2g}$ ) и  $\Gamma_{15}$  ( $e_g$ ) — состояния *d*-электронов; *d* — заселенность электронами  $N(E)$  состояний с различной энергией. В рис. *c* и *d* в отличие от *a*, появляется горизонтальная координата

( $3s$ ,  $3p$  и т. д.). Например, в сфалерите и вюрцитите совершенно различный набор точек в зонах Бриллюэна (вследствие различной симметрии — кубической и гексагональной) и различные зонные схемы (см. рис. 71, 72). Однако в обоих из них валентная зона состоит преимущественно из  $3p$ -орбиталей серы, а зона проводимости — из  $3s$ -орбиталей цинка (следует, однако, подчеркнуть, что это лишь указание на преимущественный характер этих зон, так как при более полном их описании выявляется смешение в обеих зонах орбиталей металла и серы, тем большее, чем более ковалентная связь, — см. ниже, описание электронного строения антимонита и галенита).

Такие упрощенные зонные схемы, показывающие лишь общую ширину отдельных зон с обозначением их генеалогии (преимущественного вклада в них тех или иных АО металла или серы), удобны для понимания общей картины зонного строения и наиболее крупных особенностей их свойств.

Типы зонных схем (рис. 129) различаются по преимущественному состоянию валентных зон и зон проводимости, наличию (в сульфиде переходных металлов) полос *d*-электронов, шириной этих зон и прежде всего шириной запрещенной зоны.

Ширина запрещенной зоны определяет принадлежность кристаллов сульфидов к полупроводникам с большой запрещенной зоной (например, сфалерит) и с малой запрещенной зоной (например, галенит). Сульфиды переходных металлов могут относиться к полупроводникам и к соединениям с металлической проводимостью, что рассматривается ниже.

Ширина запрещенной зоны определяет также край оптического поглощения, т. е. оптический переход с наименьшей энергией (с наибольшей длиной волны) между верхом валентной зоны и дном зоны проводимости. Если край поглощения попадает в инфракрасную область, кристалл непрозрачен (например, галенит), если в видимую — окрашен в зависимости от области спектра, которую обрезает край поглощения (например, киноварь), если в ультрафиолетовую — прозрачен и бесцветен (например, сфалерит без примесей, что бывает редко в природных кристаллах).

Спектры отражения сульфидов в видимой и ультрафиолетовой областях имеют весьма сложный характер вследствие сложности зонного строения. Но отдельные пики в спектрах отражения объединяются в группы, соответствующие переходам между различными кристаллическими орбиталями одних

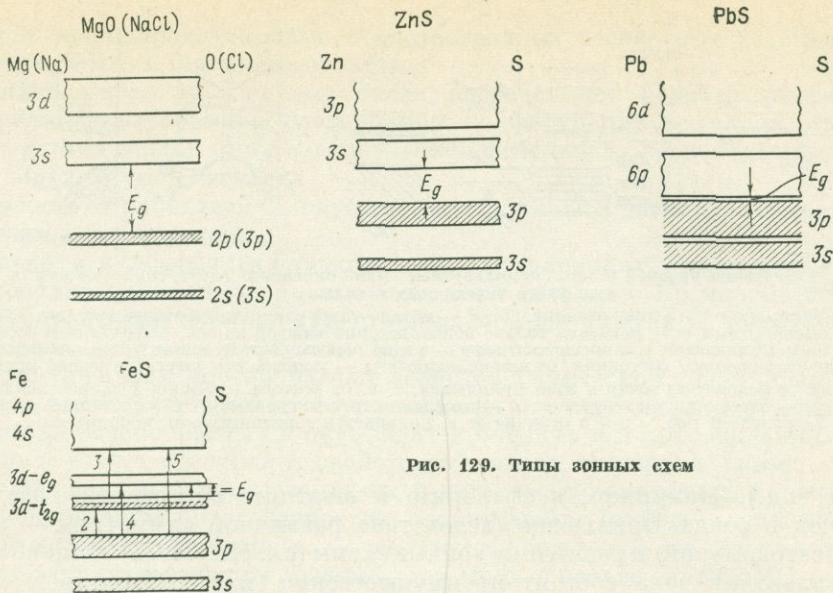


Рис. 129. Типы зонных схем

и тех же зон (например, в галените между уровнями  $3pS$  валентной зоны и  $6pPb$  зоны проводимости, см. ниже). В сульфиды переходных металлов выделяются типы оптических переходов, число которых зависит от заполнения расщепленных  $d$ -полос переходного металла.

В ширине запрещенной зоны  $E_g$  существенно ковалентных, но частично ионных кристаллов, какими являются сульфиды, можно выделить две компоненты [580, 581]: 1) ковалентную, или гомополярную  $E_h$ , и 2) дополнительную компоненту, учитывающую гетерополярность и частичную ионность  $C_{AB}$ .

Способ оценки гомополярной энергии запрещенной зоны  $E_g$  рассмотрен для кристаллов типа  $A^N B^{8-N}$ , т. е. полупроводников  $A^{IV}$ ,  $A^{IV}B^V$ ,  $A^{IV}B^{IV}$  и диэлектриков  $A^{IV}B^{VII}$ , образующих тетраэдрические алмазоподобные структуры [187, 580]. Межатомные расстояния и теплота образования для таких соединений при  $A$  и  $B$ , относящихся к одному ряду периодической системы, примерно равны. Поскольку же  $E_h$  зависит только от длины связи (межатомного расстояния), то эту гомополярную компоненту гетероатомных кристаллов определяют по величине энергии запрещенной зоны гомоатомных кристаллов того же ряда периодической системы; т. е. за  $E_h$  для  $BN$  (2-й ряд периодической системы) принимается величина  $E_g$  углерода, для  $AlP$  — величина  $E_g Si$ , для  $GaAs$  — величина  $E_g Ge$ . Для  $ZnS$ , в котором  $Zn$  относится к 4-му ряду, а  $S$  — к 3-му ряду, берется величина  $E_h$ , средняя между  $E_g Ge$  (4-й ряд) и  $E_g Si$  (3-й ряд).

Общая экспериментальная ширина запрещенной зоны  $E_g$  связана с ковалентной и ионной компонентами,  $E_h$  и  $C_{AB}$  соотношением [581]

$$E_g^2 = E_h^2 + C_{AB}^2.$$

Отсюда, измерив  $E_g$  и оценив  $E_h$ , можно определить и  $C_{AB}$ . Эти величины используются для оценки степени ионности  $f_i$  и ковалентности  $f_c$ :

$$f_i = C_{AB}^2 / E_g^2 \quad \text{и} \quad f_c = E_h^2 / E_g^2.$$

Например, для  $ZnS$  (сфалерита):  $E_g = 3,6$  эв;  $E_h = [(E_gGe) + (E_gSi)] : 2 = (0,74 + 1,2) : 2 = 0,97$  эв. Тогда  $f_c = 0,27$ .

**Взаимодействие М—М и М—S—М в сульфидах переходных металлов и связь со свойствами и структурой.** Среди сульфидных минералов наиболее распространены именно сульфиды переходных металлов, являющихся наиболее типичными халькофильными элементами.

С другими сульфидами (непереходных элементов) их сближает прежде всего малая ширина запрещенной зоны, обуславливающая полупроводниковые свойства, но наличие  $d$ -электронов настолько резко проявляется, что обуславливает общность различных классов соединений переходных металлов — сульфидов, окислов и др. Даже полупроводниковые свойства проявляются в них по иной схеме. Но, кроме того, только в них среди сульфидов и окислов могут проявляться металлические свойства, причем опять-таки по схеме, отличной от металлов.

Выделим наиболее общие особенности зонного строения сульфидов переходных металлов, подойдя к их пониманию от схем МО и кристаллического поля к зонной схеме, т. е. рассмотрим смысл типичной зонной схемы сульфидов переходных металлов, как это выше было сделано для сульфидов непереходных элементов.

Заметим, что качественные особенности различных типов схем МО для сульфидов те же, что и для кислородных соединений. Переходя от МО к зонной схеме (см. рис. 128), выделяем на ней две части: 1) широкую валентную зону, состоящую в основном из  $3p$ -орбиталей S (или гибридных  $sp^3$ -орбиталей S), и широкую зону проводимости, состоящую в основном из  $ns$ -,  $np$ -орбиталей переходного металла, и 2) узкие зоны  $d$ -электронов, попадающие в запрещенную зону, или в зону проводимости, или в валентную зону.

Состояния  $d$ -электронов в зонной схеме, как и в схеме кристаллического поля, расщепляются: в октаэдрическом поле на нижнюю зону, подобную  $t_{2g}^*$  (т. е. зону  $\Gamma_{2g}$ ,  $\sum_1$ ,  $K_1$ , . . .), и верхнюю зону, подобную  $e_g^*$  (т. е. зону  $\Gamma_{1g}$  и т. д.). Эти зоны могут быть разделены, но могут и перекрываться в зависимости от структурного типа и характера взаимодействий с лигандами и решеткой [219].

Как видно из схемы МО, состояние  $e_g^*$  —  $\sigma$  антисвязывающее, часто его обозначают просто как  $\sigma^*$ ; состояние  $t_{2g}^*$  —  $\pi$  антисвязывающее, для него перекрывание орбиталей металла с лигандными существенно меньше, и часто его считают несвязывающим  $\pi$ -состоянием. Таким образом, получается упрощенная схема: узкие расщепленные зоны  $d$ -электронов и широкие зоны связывающих (валентная) и антисвязывающих (зона проводимости) состояний.

Рассмотрение относительного их положения и уширения самих зон  $d$ -электронов позволяет описать важнейшие особенности свойств и структуры сульфидов переходных металлов (рис. 130).

*Два типа  $d$ -электронов в кристаллах: локализованные и коллективизированные; два механизма делокализации: «ковалентный» (М—S—М) и «металлический» (М—М).* Существует два предельных типа поведения внешних  $d$ -электронов в твердых телах:

1) локализованное, под которым понимается прежде всего достаточно слабое взаимодействие между соседними катионами переходных металлов; таким состояниям соответствуют дискретные уровни и они могут рассматриваться в рамках теории кристаллического поля;

2) коллективизированное, при котором  $d$ -электроны в значительной мере принадлежат всем атомам решетки, что требует введение трансляционной симметрии и обращения к зонной теории.

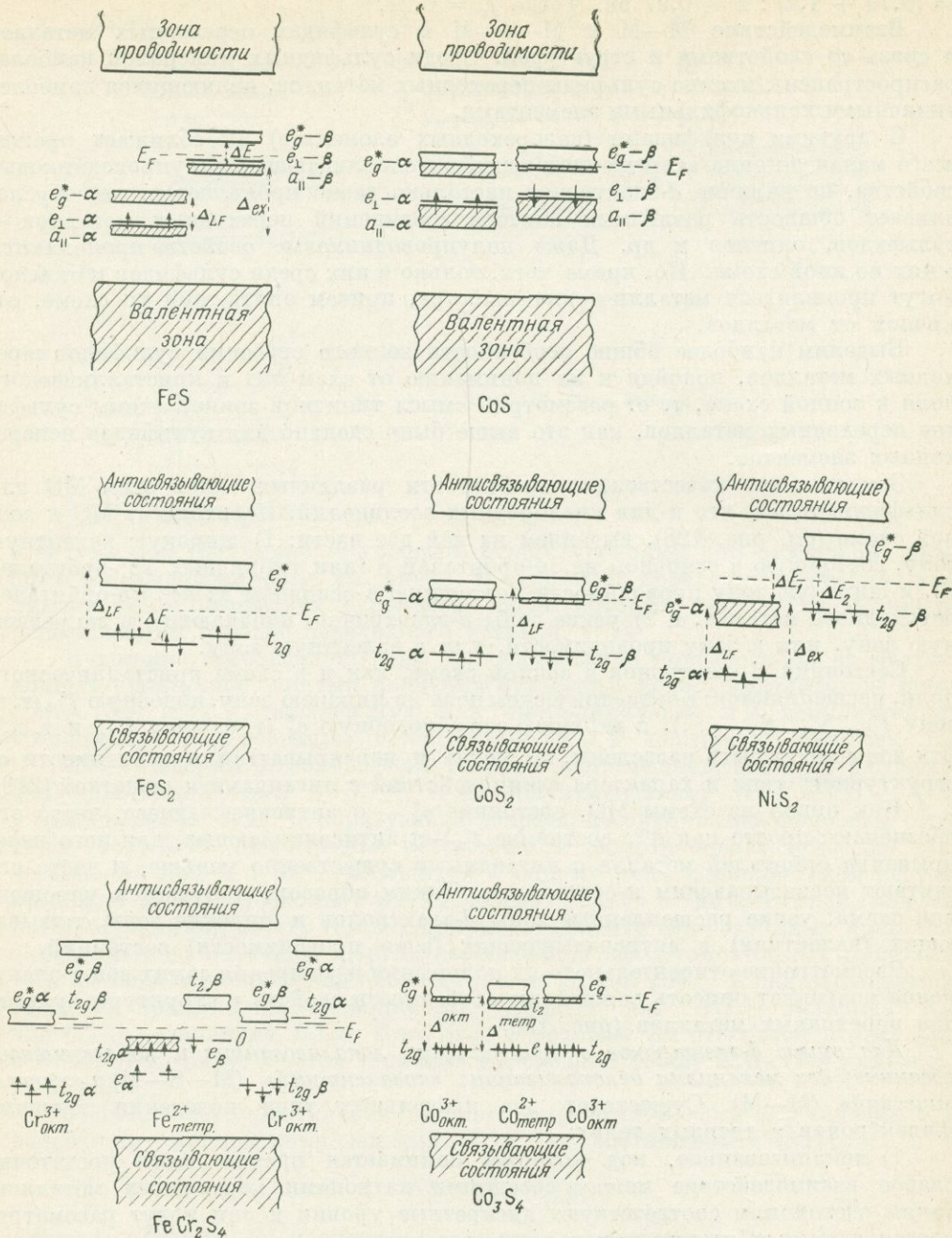


Рис. 130. Упрощенные зонные схемы моносульфидов, дисульфидов и сульфоспиinelей переходных металлов [550, 554]

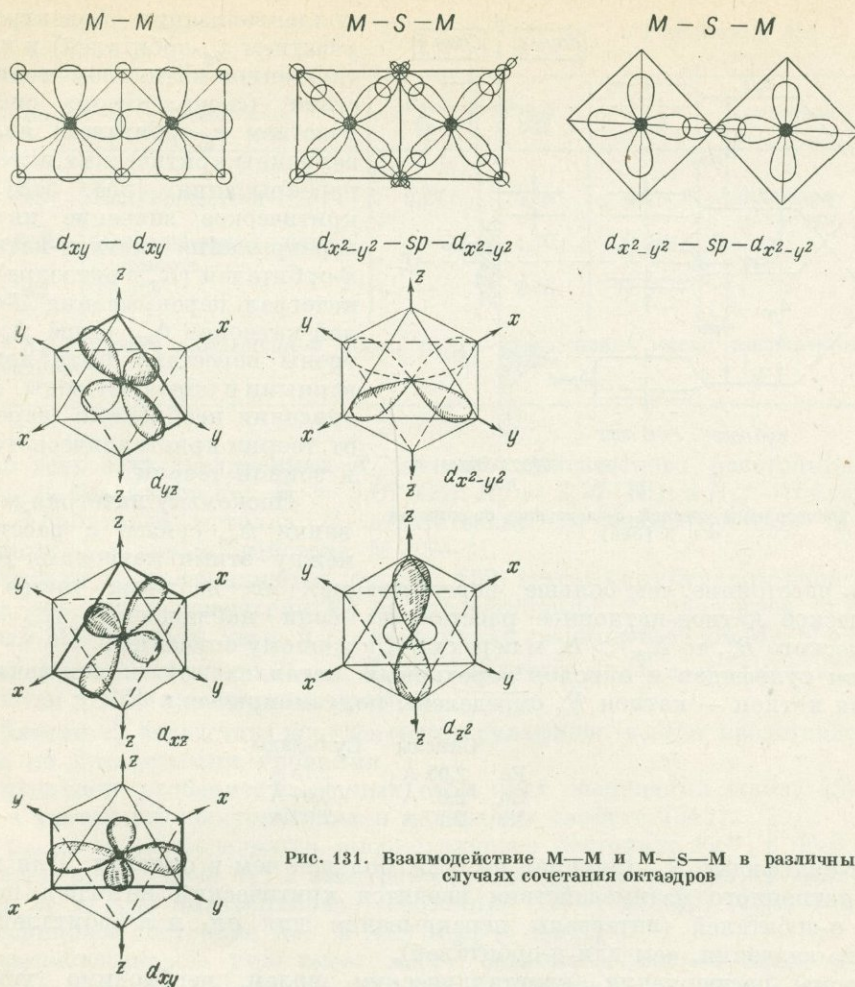


Рис. 131. Взаимодействие М—М и М—S—М в различных случаях сочетания октаэдров

В октаэдрической координации  $d$ -электроны расщепляются на  $t_{2g}$ -орбитали ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), направленные между вершинами октаэдра, и  $e_g$ -орбитали ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ), направленные к вершинам, т. е. к лигандным атомам.

Если октаэдры соединяются в структуре (рис. 131) ребрами или гранями, может осуществляться прямое взаимодействие металл — металл путем перекрывания  $t_{2g}$ -орбиталей катионов переходных металлов соседних октаэдров. Если же октаэдры соприкасаются только вершинами, то наблюдается косвенное взаимодействие катионов М—S—М через посредство перекрывания  $e_g$ -орбиталей металла с  $sp$ -орбиталями серы, перекрывающимися, в свою очередь, с  $e_g$ -орбиталями металла соседнего октаэдра.

Взаимодействие  $t_{2g}$ -орбиталей соседних катионов М—М приводит к проявлению металлической составляющей связи. Взаимодействие М—S—М через  $e_g$ -орбитали катионов осуществляется при значительной степени ковалентности связи.

Критерием локализованного или коллективизированного поведения электронов при катион-катионном взаимодействии («металлическом» способе

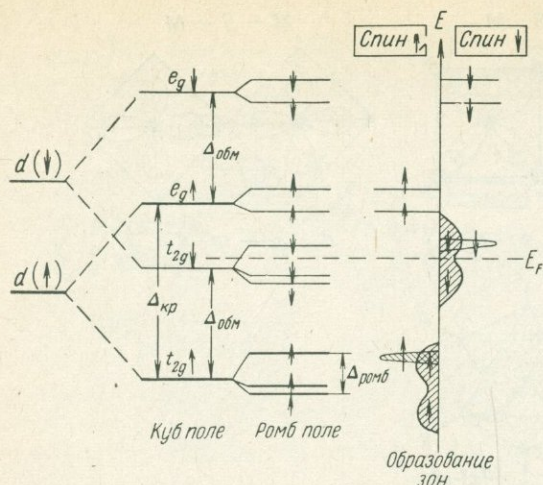


Рис. 132. Расщепление уровней  $d$ -электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  [559]

меньше расстояние, тем больше перекрытие), то вводится также  $R_k$  — критическое катион-катионное расстояние: если наблюдаемое  $R_{kk}$  меньше критического  $R_k$ , то  $\Delta_{kk} > \Delta_k$  и переходим к зонному описанию.

Для сульфидов и окислов переходных металлов эти критические расстояния катион — катион  $R_k$  определены полуэмпирически [578]:

	Окислы	Сульфиды
Fe	2,95 Å	3,15 Å
Co	2,87 Å	3,07 Å
Ni	2,77 Å	2,97 Å

Т. е. в сульфидах  $R_k$  примерно на  $0,2\text{Å}$  больше, чем в окислах. Для катион-анион-катионного взаимодействия вводится критический интеграл перекрытия  $\sigma$ -орбиталей (интегралы перекрытия для  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей имеют меньшие значения, чем для  $\sigma$ -орбиталей).

Кроме расщепления кристаллическим полем, необходимо учитывать электрон-электронное (обменное) взаимодействие в пределах  $d$ -оболочки, которое приводит к расщеплению каждого уровня  $d$ -электронов на состояния, имеющие спин  $\alpha$ , и состояния со спином  $\beta$  (рис. 132).

Примеры анализа зонных схем некоторых сульфидов переходных металлов.

1. В серии соединений  $\text{FeS—CoS—NiS}$  [558, 578], кристаллизующихся в структурном типе NiAs, отличия в электронном строении связаны с добавлением в каждом последующем соединении одного  $d$ -электрона ( $\text{Fe}^{2+} — d^6$ ,  $\text{Co}^{2+} — d^7$ ,  $\text{Ni}^{2+} — d^8$ ), но при этом свойства их могут сильно меняться.

В структурном типе NiAs октаэдрические полиэдры  $\text{M—S}_6$  (искаженные по оси  $L_3$ ) накладываются друг на друга октаэдрическими гранями вдоль оси  $c$  и соприкасаются шестью ребрами в плоскости, перпендикулярной к оси  $c$  (базальной). Расстояния между катионами вдоль оси  $c$  ( $R_{cc}$ ) и в базальной плоскости ( $R_{\theta\theta}$ ) равны (в Å):

	FeS	CoS	NiS
$R_{cc}$	2,90	2,58	2,67
$R_{\theta\theta}$	3,45	3,36	3,43

коллективизации  $d$ -электронов с участием  $t_{2g}$ -орбиталей) и при катион-анион-катионном взаимодействии («ковалентном» способе с участием  $e_g$ -орбиталей) являются величины критических интегралов перекрытия [558, 578].  $\Delta_k$  — критическое значение интеграла перекрытия катион-катионных  $d$ -орбиталей ( $t_{2g}$  в октаэдре). Если интеграл перекрытия  $d$ -орбиталей катионов  $\Delta_{kk}$  выше  $\Delta_k$ , электроны перестают быть локализованными и образуют зоны. При их описании необходимо переходить от теории кристаллического поля к зонной теории.

Поскольку интеграл перекрытия  $\Delta_{kk}$  связан с расстоянием между этими катионами  $R_{kk}$  (чем

Сульфиды	Проводимость	$E_g$ , эв	$\mu_{эфф}$ , мВ	$n_{эфф}$	Магнитность
FeS	Полупроводник	0,27	5,18	4,27	Антиферромагнетик
CoS	Металлическая проводимость	—	1,70	0,95	То же
NiS	То же	—	2,66	1,84	»

$E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $n_{эфф}$  — эффективное число неспаренных электронов.

Т. е. во всех этих соединениях  $R_{cc}$  меньше критического расстояния  $R_k = 2,15$  (для сульфидов Fe),  $R_k = 3,07$  (Co),  $R_k = 2,97$  (Ni), а  $R_{ss}$  — больше  $R_k$ .

Из  $d$ -орбиталей металла  $t_{2g}^*$  ответственны за взаимодействие M—M, а  $e_g^*$ -орбитали — за взаимодействие M—S—M.

Орбитали  $t_{2g}^*$  расщепляются (см. рис. 130) в этом структурном типе (тригональная локальная симметрия M) на два состояния:  $a_{||}$  связанное с взаимодействием M—M вдоль оси  $c$ , и  $e_{\perp}$ , связанное с взаимодействием M—M в базальной плоскости. Поскольку  $R_{cc} < R_k$   $a_{||}$  образуют зоны, а так как  $R_{ss} > R_k$   $e_{\perp}$  остаются в виде дискретных уровней.

Орбитали  $e_g^*$  вследствие ковалентности сульфидов всегда представлены зонами, а не дискретными уровнями.

Дальнейшие особенности зонных схем этих соединений (табл. 45) получаются с учетом их электрических и магнитных свойств [542].

Из  $\mu_{эфф}$  и  $n_{эфф}$  определяется высокоспиновое состояние  $Fe^{2+}$  в FeS ( $t_{2g}^4 e_g^2$ , т. е. 2 электрона в зоне  $a_{||}$ , 2 электрона в зоне  $e_g^*$ , 2 электрона на дискретных уровнях  $e_{\perp} = t_{2g}$ ), низкоспиновое состояние  $Co^{2+}$  в CoS ( $t_{2g}^6 e_g^1 \rightarrow a_{||}^4 e_{\perp}^2 e_g^{*1}$ ) и низкоспиновое состояние  $Ni^{2+}$  в NiS ( $t_{2g}^6 e_g^2 \rightarrow a_{||}^4 e_{\perp}^2 e_g^{*2}$ ).

В высокоспиновом FeS имеет место большое обменное взаимодействие электронов  $\Delta_{обм}$ , вызывающее расщепление на состояния с  $\alpha$ -спином и  $\beta$ -спином, превышающее расщепление лигандным (кристаллическим) полем  $\Delta_{LF}$ . Ширина запрещенной зоны FeS  $E_g = 0,27$  эв слишком мала для того, чтобы соответствовать переходу  $d$ -электронов непосредственно в зону проводимости. Поэтому принимается, что  $E_g$  отвечает расстоянию между потолком верхней заполненной узкой зоны  $a_{||} - \beta$  и дном пустой узкой зоны  $d$ -электронов  $e_g^* - \beta$ .

Локализованные электроны дискретных  $e_{\perp} - \alpha$ -уровней поляризуют электроны в узких зонах: параллельные в  $a_{\perp} - \alpha$  и  $e_g^* - \alpha$  и антипараллельные в  $a_{||} - \beta$ , — всего 4 неспаренных электрона. Это определяет антиферромагнитные свойства FeS (подобным же образом CoS и NiS).

В CoS и NiS металлическая проводимость отражается в зонной схеме наличием неспаренного электрона в  $e_g^* \alpha$  и  $e_g^* - \beta$ -зон.

2. В  $FeS_2 - CoS_2 - NiS_2$  (табл. 46) со структурой пирита [548, 549, 553, 578, 591] прямое M—M взаимодействие не происходит ( $R_{kk} < R_k$ ) и  $t_{2g}^*$ -состояниям отвечают дискретные уровни, тогда как  $e_g^*$ -состояния уширяются в зоны вследствие ковалентного смешения орбиталей M—S—M (с интегралами  $\Delta_{к-а-к} > \Delta_k$ ).

Сульфиды	Проводимость	$E_g$ , эв	$\mu_{эфф}$ , $\mu_B$	Магнитность	$R_{КК}$ , $\text{\AA}$	Состояние
FeS <sub>2</sub>	Полупроводник	0,37	0,0	Диамагнетик	3,83	$t_{2g}^6 e_g^0$
CoS <sub>2</sub>	Металлическая проводимость	—	1,85	Ферромагнетик	3,91	$t_{2g}^6 e_g^1$
NiS <sub>2</sub>	Полупроводник	0,12 0,32	3,19 2,48	Парамагнетик	4,06	$t_{2g}^6 e_g^2$

Все эти соединения — в низкоспиновом состоянии. Если зоны  $e_g^*$  частично заполнены, наблюдается металлическая проводимость (как в CoS<sub>2</sub>), если они пустые (как в FeS<sub>2</sub>) — полупроводниковые свойства; в NiS<sub>2</sub> полупроводниковый характер определяется запрещенными зонами между  $e_g^* - \alpha$ ,  $t_{2g}^* - \beta$  и  $e_g^* - \beta$ .

3. В сульфошпинелях AB<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (где А — тетраэдрические, В — октаэдрические катионы) расстояния между катионами  $R_{AA}$ ,  $R_{BB}$  и  $R_{AB}$  больше критического значения  $R_K$ , поэтому состояния  $t_{2g}$  (октаэдрический катион) и  $e_g$  (тетраэдрический катион) представлены дискретными уровнями, тогда как  $e_g^*$  (в октаэдре) и  $t_2^*$  (в тетраэдре) вследствие ковалентности сульфошпинелей образуют зоны.

Рассмотрим [570, 588] зонные схемы (см. рис. 130) полупроводника — ферромагнетика FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (добреелита) и металлического проводника с парамагнетизмом Паули Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (линнеита).

В добреелите заполненные уровни и зоны высокоспинового Fe<sup>2+</sup> в тетраэдрическом положении ( $e^2 t^4$ ) и Cr<sup>3+</sup> в октаэдрическом ( $t_{2g}^3$ ) отделены от незаполненных зон и уровней запрещенной зоной (с уровнем Ферми в пределах нее).

В линнеите дискретные уровни низкоспинового Co<sup>3+</sup> в октаэдрическом положении ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) и Co<sup>2+</sup> в тетраэдрическом ( $e^4 t_2^3$ ) полностью заселены, но зоны  $e_g^*(Co_{окт}^{3+})$  остаются пустыми, а  $t_2$  ( $Co_{тетр}^{2+}$ ) заселены наполовину ( $e^4 t_2^3$ ) с уровнем Ферми в пределах этих перекрывающихся  $e_g^* - t_2$  зон, что и отражает их металлическую проводимость и свойственный металлам парамагнетизм Паули.

**Состояния Fe (Sn, Au, Te) в сульфидах по данным мессбауэровских спектров.** Для тех сульфидов, в состав которых входят элементы с мессбауэровскими ядрами, получают дополнительные важнейшие характеристики состояния химической связи. В этом отношении мессбауэровская спектроскопия для сульфидов даже важнее, чем для силикатов: в них больше колебания значений химического (изомерного) сдвига и, кроме того, в ряде соединений наблюдается внутреннее магнитное поле, почти не отмечаемое в силикатах.

Получаемые параметры имеют многообразное значение при описании состояния связи в сульфидах: определяются валентность, электронная конфигурация, прослеживаются колебания степени ионности-ковалентности, высокими низкоспиновое состояние обменные взаимодействия и магнитная упорядоченность.

Сопоставим значения изомерного сдвига  $\delta$  в сульфидах, с одной стороны, и в окислах, силикатах, сульфатах и других соединениях с кислородными ли-

Изомерный сдвиг  $\delta$  относительно железа  
в нержавеющей стали, мм/сек

Минералы	Для $Fe^{2+}$	Для $Fe^{3+}$
Сульфиды	0,38—1,20	0,34—0,47
Оксиды, силикаты и др.	1,0—1,60 (обычно 1,2—1,4)	0,35—0,80

гандами, с другой (табл. 47). Изомерный сдвиг увеличивается с уменьшением плотности  $s$ -электронов на ядре и с увеличением плотности  $d$ -электронов (экранирующих  $s$ -электроны и тем самым уменьшающих их плотность на ядре). Поэтому уменьшение ионности связи в сульфидах, влекущее за собой увеличение плотности  $s$ -электронов на ядре железа, вызывает уменьшение изомерного сдвига в сульфидах [525].

Пределы колебаний  $\delta$  двухвалентного железа в сульфидах весьма велики и охватывают значения, характерные как для наиболее ковалентных соединений, так и для существенно ионных.

Наименьшие значения  $\delta$  наблюдаются для низкоспинового  $Fe^{2+}$  в дисульфидах и диарсенидах (пирит, марказит, леллингит) с комплексными радикалами  $[S_2]^{2-}$ ,  $[As_2]^{2-}$ , наибольшее в сульфосолях с комплексными радикалами  $[SbS_2]^{2-}$ ,  $[SnS_4]^{4-}$ .

Для простых сульфидов (без комплексных радикалов) изомерный сдвиг увеличивается в зависимости от валентности и координации:  $Fe_6^{3+} > Fe_4^{3+} > Fe_4^{2+}$ .

Квадрупольное расщепление (градиент внутрискристаллического поля) наблюдается во всех сульфидах  $Fe^{2+}$  (0,4—0,9 мм/сек при 300° К и до ~2,0 мм/сек при 80° К). Большой величины достигает квадратное расщепление в сульфосолях (2,67 при 300° К и 3,60 при 80° К в бертьерите).

В магнитоупорядоченных ферромагнитных (кубанит, пирротин) и антиферромагнитных (троилит, халькопирит) минералах наблюдается магнитная сверхтонкая структура, возникающая в результате обменных взаимодействий.

Величина локального магнитного поля  $H_{лок}$  на ядрах  $Fe^{57}$  равна 225 кэ (пирротин) — 332 кэ (кубанит) для  $Fe^{2+}$ , 365 кэ (халькопирит) для  $Fe^{3+}$ .

Состояния Fe в сульфидах, различаемые по мессбауэровским спектрам, показаны в табл. 48.

Значительно меньше работ получено по мессбауэровским спектрам других ядер в сульфидах, однако имеющиеся данные для Sn, Au, Te [251] дают важные характеристики химической связи в соединениях этих элементов.

Значение имеющихся мессбауэровских параметров будет возрастать по мере углубления их теоретической интерпретации и включения в рассмотрение температурной зависимости, коэффициентов Мессбауэра, сочетания этих данных с данными рентгеновской спектроскопии и др.

Полярность связи и донорно-акцепторные взаимодействия в сульфидах и сульфосолях As, Sb, Bi по данным ЯКР [245, 246, 260]. Благодаря «стечению обстоятельств» возникла специфическая возможность характеристики определенных аспектов состояния связи в этих группах минералов. Вот какие особенности должны были соединиться для постановки и исследования этого вопроса в его ЯКР-аспектах.

В методе ядерного квадратного резонанса (ЯКР) ядра  $As^{75}$ ,  $Sb^{121}$ ,  $Sb^{123}$ ,  $Bi^{209}$  относятся к числу наиболее удобных. Ядра  $As^{75}$ ,  $Bi^{209}$  имеют 100%-ное естественное содержание,  $Sb^{121}$  — 57,25%,  $Sb^{123}$  — 42,75%, и они

Состояние Fe в сульфидах и близких к ним соединениях по мессбауэровским параметрам (первая цифра — изомерный сдвиг относительно нержавеющей стали, мм/сек, вторая — квадрупольное расщепление, мм/сек)

Fe высокоспиновое ( $S = 2$ )				Fe низкоспиновое ( $S = 0$ )							
Сульфосоли				Сульфиды				Дисульфиды			
Станнин	$Fe_4^{2+}$	0,87	2,76	Сфалерит	$Fe_4^{2+}$	0,75	0,80	Пирит	$Fe_6^{2+}$	0,42	0,63
Бертьерит	$Fe_6^{2+}$	1,20	2,67	Пентландит	$Fe_4^{2+}$	0,58	0,40	Марказит	$Fe_6^{2+}$	0,38	0,52
				Троилит	$Fe_6^{2+}$	0,86	—	Леллингит	$Fe_6^{2+}$	0,39	1,68
				Пирротин	$Fe_6^{2+}$	0,76	—				
				Кубанит	$Fe_6^{2+}$	0,51	0,88				
				Арсенопирит	$Fe_6^{2+}$	0,34	1,05				
				Халькопирит	$Fe_4^{2+}$	0,36	—				
				Борнит	$Fe_4^{2+}$	0,50	—				

входят в состав важных групп рудных минералов, относящихся также к числу соединений, нашедших в последние годы применение в новой технике. В этих группах природных минералов обычно достаточно малые содержания парамагнитных примесей, не мешающие наблюдению сигналов ЯКР.

Основным параметром ЯКР является частота ЯКР, из которой определяется константа квадрупольного расщепления  $eQq$ . В ней характеристикой минерала служит величина  $q$  — градиента электрического (кристаллического) поля в месте расположения ядра с квадрупольным моментом  $eQ$  (существенные, но дополнительные сведения получаются из анализа ширины линий ЯКР и релаксационных параметров).

Это та же характеристика, которую представляет квадрупольное расщепление в мессбауэровских спектрах, или два из параметров  $B_i^n$  спин-гамильтониана в спектрах ЭПР ( $B_2^0 = D$  и  $B_2^2 = E$ ). Вспомним, насколько неоднозначны и изменчивы причины колебаний этой величины в мессбауэровских и ЭПР-спектрах, когда небольшие искажения октаэдра или тетраэдра приводят к резким и однозначно некоррелируемым изменениям градиента кристаллического поля.

Однако в отличие от элементов группы железа, для которых обычны октаэдрическая и тетраэдрическая координации, для As, Sb, Bi характерны пирамидальные (зонтичные) группы  $RX_3$  (рис. 133). Для них само строение этих групп предполагает некубическое кристаллическое поле. При этом градиент электрического поля возникает не за счет структурных искажений (углы  $X-R-X$  мало изменяются в однотипных координационных группах:  $AsS_3$  — около  $99^\circ$ ,  $SbS_3$  —  $95-96^\circ$ ,  $BiS_3$  —  $94^\circ$ ,  $AsO_3$  —  $102^\circ$ ; это указывает на то, что  $sp$ -гибридизация здесь не играет существенной роли), а за счет перераспределения электронной плотности.

Вследствие этой структурной специфики групп  $RX_3$  оказалось возможным [245, 246] выделить основной фактор, определяющий изменение константы квадрупольного расщепления в спектрах ЯКР сульфидов и сульфосолей As, Sb, Bi — изменение полярности связи  $R-X$  (т. е.  $As-S$ ,  $Sb-S$ ,  $Bi-S$ ).

Здесь под полярностью связи понимается степень ионности связи. Так, с увеличением ковалентности уменьшается величина  $eQq$  в ряду

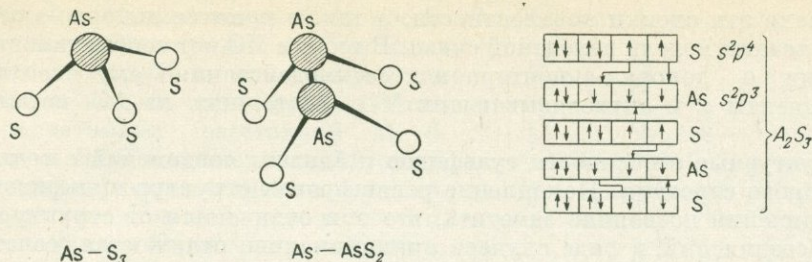


Рис. 133. Зонтичные группы  $\text{As}-\text{S}_3$  и  $\text{As}-\text{AsS}_2$  в сульфидах типа  $\text{R}_2\text{S}_3$  и  $\text{R}_2\text{As}_3$  и распределение электронов в них [245, 246]

$\text{As}_2\text{O}_3$  (220 Мгц) —  $\text{As}_2\text{S}_3$  (143 Мгц) —  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (118 Мгц) —  $\text{As}_2\text{Te}_3$  (88 Мгц) и в ряду  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (541 Мгц) —  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (318 Мгц) —  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (272 Мгц) [246].

Качественные обсуждения причин изменения  $eQq$  в различных структурных мотивах позволили учесть следующие аспекты распределения электронной плотности: 1) ионность-ковалентность связей  $\text{R}-\text{X}$  ( $\text{As}-\text{S}$ ,  $\text{Sb}-\text{S}$ ,  $\text{Bi}-\text{S}$ ), в которой проявляется и донорно-акцепторный вариант связи; 2) проявление связи  $\text{As}-\text{As}$  в ряде структур; 3) влияние связей  $\text{M}-\text{S}$  (при наличии в составе минерала металлов типа  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Te}$ ) на распределение электронной плотности в ряду  $\text{M}-\text{S}-\text{R}$ , где  $\text{R}-\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ .

Донорно-акцепторные связи могут осуществляться за счет передачи электронов атомами («донорами») с большим числом электронов на внешних  $p$ - или  $d$ -орбиталях или с  $s^2$ -электронами, не участвующими в связи («неподеленная пара  $s^2$ -электронов»), атомам («акцепторам») с меньшим числом электронов на  $p$ - и  $d$ -орбиталях.

Так, акцепторами являются атомы начальных элементов групп переходных металлов, например  $\text{Ti}(3d^24s^2)$ , имеющий всего 4 электрона на пяти  $d$ -орбиталях, одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталях, тогда как такие элементы, как  $\text{O}(2s^22p^4)$ ,  $\text{S}(3s^23p^4)$ ,  $\text{Hal}(s^2p^5)$ , могут быть «донорами» как за счет «неподеленной пары  $s^2$ -электронов», так и за счет  $p$ -электронов.

Полярность связей  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}(s^2p^3)$  проявляется с участием слабого донорно(сера)-акцепторного ( $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ) взаимодействия и дипольного момента, создаваемого неподеленной парой  $s^2$ -электронов.

Оценка степени ионности по спектрам ЯКР может производиться следующим образом [246].

Величина градиента электрического поля пропорциональна числу несбалансированных  $p$ -электронов  $N_p$ , которое определяется из отношения измеренного для данного кристалла  $eQq_{\text{эксп}}$  к  $eQq_{\text{ат}}$  свободного атома:

$$N_p = eQq_{\text{эксп}}/eQq_{\text{ат}}$$

Но  $N_p$  связано со степенью  $sp$ -гибридизации (по Полингу)  $\lambda_{sp} = \cos \theta / (1 - \cos \theta)$ , где  $\theta$  — угол  $\text{X}-\text{R}-\text{X}$ , и с искомой степенью ковалентности ( $i_{\text{ков}}$ ):  $N_p = 3\lambda_{sp}(1 + i)$ .

Например, для прустита  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\lambda_{sp}(\text{As}-\text{S}) = 0,19$ ,  $lQq_{\text{эксп}}(\text{As}^{75}) = 132,35$  Мгц,  $eQq_{\text{ат}} = 600$  Мгц. Из  $N_p = 3\lambda_{sp}(1 + i_{\text{ков}})$  определяется  $i_{\text{ков}} = 0,61$ , т. е. связь  $\text{As}-\text{S}$  в прустите на 61% ковалентная. Для пираргирита  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3\lambda_{sp} = 0,12$ ;  $eQq_{\text{эксп}}(\text{Sb}^{121}) = 324,74$  Мгц;  $eQq_{\text{ат}}(\text{Sb}^{121}) = 2000$  Мгц,  $i_{\text{ков}} = 0,55$ .

Однако эти оценки ковалентности, а также понятие донорно-акцепторной связи отвечают модели валентной связи. В теории МО нет необходимости в представлении о донорно-акцепторном взаимодействии: ему соответствуют коэффициенты  $c_i$  в антисвязывающих МО, состоящих из АО металла и лигандов.

**Структурные особенности сульфидов и близких соединений с точки зрения электронного строения.** Накопление расшифровок структур сульфидов и близких соединений позволило заметить, что они отличаются от структуры кислородных соединений, в ряде случаев принципиально отличаются (сочетание координационных полиэдров в сульфидах ребрами и гранями вместо обычных в кислородных соединениях сочетаний вершинами и ребрами) и значительно разнообразней, чем в окислах.

Естественными явились попытки понять причину этого общего различия, понять, каким образом и почему атомы с их электронными конфигурациями образуют подобные сочетания в конкретных структурах сульфидов, часто весьма своеобразных и уникальных [518, 532, 563, 573, 576]. Дополнительным стимулом явились попытки предсказать из структурно-валентных аналогий новые соединения с полупроводниковыми и более специальными свойствами [520, 526, 528, 555, 562, 579, 584].

Необходимо объяснить и причины изменения размеров решетки в сериях изоструктурных соединений, особенности изоморфизма и причины вообще более ограниченного в них изоморфизма, причины стабильной нестехиометрии во многих типах кристаллов и далее, как следствие, структурно-химическую природу особых электрических, магнитных, оптических и механических свойств сульфидов.

Заметим, что различие структурных типов сульфидов и окислов в большей мере проявляется для соединений переходных металлов, чем для непереходных.

Так, например,  $MgS$ ,  $CaS$ ,  $PbS$  имеют, как и  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $PbO$ , структуру  $NaCl$ , несмотря на резкое различие их свойств, а  $ZnS$  и  $ZnO$  — структуры сфалерита и вюрцита. Наоборот, в то время как окислы переходных металлов  $TiO$ ,  $VO$ ,  $CrO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$  имеют структуру  $NaCl$ , сульфиды этих же металлов кристаллизуются в структурах  $NiAs$  ( $TiS$ ,  $YS$ ,  $CrS$ ,  $FeS$ ,  $CoS$ ), структуре  $ZnS$  или  $NaCl$  ( $MnS$ ) и в своеобразной структуре  $NiS$ . Для всех этих металлов имеются дисульфидные соединения со структурой пирита  $FeS_2$ .

Какие особенности электронного строения серы определяют отличие сульфидов от окислов?

Это прежде всего меньшие энергии ионизации валентных состояний (ЭИВС)  $3s$ -,  $3p$  и  $3d$ -орбиталей серы (см. рис. 57), благодаря чему они сильнее смешиваются с орбиталями металлов, что и проявляется как увеличение ковалентности связи. Близость  $3d$ -орбиталей повышает координационные возможности серы по сравнению с кислородом: наряду с координационными числами 2, 3, 4 для нее возможны 5-, 6-, 7-ные и более высокие координации. Степень участия  $3d$ -орбиталей  $S$  в связи описывается в методе МО коэффициентами при  $d$ -АО  $S$ , входящих в МО.

Большая ковалентность приводит к взаимодействиям, описываемым как донорно-акцепторные, при которых сера выступает донором электронов при наличии незаполненных близко расположенных орбиталей металла.

Ковалентные связи  $S-S$  могут приводить к образованию комплексных радикалов  $[S_2]^{2-}$ , возникающих под влиянием взаимодействия с  $d$ -орбиталями металлов (см. ниже).

Как в кислородных полимерных соединениях, атомы серы могут быть мостиковыми и немостиковыми. В сложных сульфидах и особенно в сульфосолях наблюдаются весьма значительные колебания межатомных расстояний M—S. Сера (как и Se, Te) является значительно более «поляризуемым» ионом, чем кислород: вследствие большей ковалентности, связи ее являются более направленными, поэтому асимметричное расположение атомов металла приводит к большей асимметричности ионов серы.

В рамках метода ВС различаются [577] 20 типов атомов серы (рис. 134). В основе этого разделения лежат три особенности:

1) формальный заряд — число избыточных внешних электронов, входящих в электронную конфигурацию, по сравнению с атомом S с 6 внешними электронами ( $3s^2 3p^4$ ):  $S^{2+}(s^2 p^2)$ ,  $S^+(s^2 p^3)$ ,  $S^0(s^2 p^4)$ ,  $S^-(s^2 p^6)$ ;

2) типы орбиталей, на которых распределяются при гибридизации эти электроны; различается «аргонная» сера, гибридные орбитали которой образуются только из  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей (полное заполнение которых соответствует электронной конфигурации аргона) и «трансаргонная» сера, в гибридные орбитали которой входят наряду с  $3s$ ,  $3p$  также  $3d$ -орбитали;

3) типы гибридизации, соответствующие наблюдаемым координациям серы (на рис. 134 две точки соответствуют двум спаренным неподделенным  $s^2$ - или  $p^2$ -электронам, а штрихи — гибридным орбиталим, причем число штрихов определяет координационное число).

Таким образом, получаются следующие типы, приведенные в табл. 49: в квадратных скобках записаны спаренные электроны, показанные точками на рис. 134, а далее записан характер гибридной орбитали; например, в случае  $S^- [s^2 p^2] pd^2$  выделяются две пары спаренных электронов  $s^2$  и  $p^2$  и три орбитали, каждая из которых является гибридной  $pd^2$ -орбиталью.

Такая систематика позволяет определить число и направление гибридных орбиталей для всех наблюдавшихся координационных положений серы.

Однако при этом: 1) окончательная электронная конфигурация получается как набор нескольких предельных конфигураций, 2) зарядовое состояние металла и серы определяется как среднее для нескольких резонансных состояний соединения, 3) средний заряд — положительный на сере и отрицательный на металле — не имеет экспериментальных и более полных расчетных оснований. Например [577], в ZnS с тетраэдрической координацией Zn и S получается четырехвалентное аргонное состояние  $S^{2+}$  с  $s^2 p^2 \rightarrow 4(sp^3)$ , т. е.  $Zn^{2-} S^{2+}$  со средними зарядами  $Zn^{-0.67} S^{+0.67}$ .

В PbS с октаэдрической координацией Pb и S состояние серы получается как результат вклада пяти состояний:  $S^{2+}$  (12%),  $S^+$  (50%), S (32%),  $S^-$  (6%),  $S^{2-}$  (0,2%) со средними зарядами  $Pb^{-0.43} S^{+0.43}$ . В  $MoS_2$  (Mo — шестерная координация относительно S в виде тригональной пирамиды, S — тройная координация относительно Mo) —  $S^+$  (47%),  $S^0$  (44%),  $S^-$  (9%),  $S^{2-}$  (0,3%) и  $Mo^{2-}$  (18%),  $Mo^-$  — (45%),  $Mo^0$  (30%),  $Mo^+$  (7%) со средними зарядами  $Mo^{-0.74} S_2^{+0.37}$ .

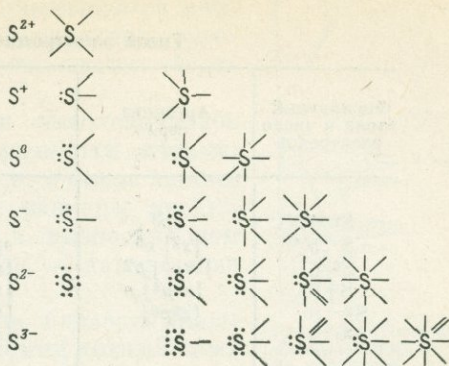


Рис. 134. Типы атомов серы [по 577]

Типы электронных состояний серы [577]

Формальный заряд и число электронов	Аргонная сера	Трансаргонная сера
S <sup>2+</sup> 4	$sp^3$	$sp^3d$
S <sup>+</sup> 5	$[s^2] p^3$	$[s^2] p^3d sp^3d^2$
S <sup>0</sup> 6	$[s^2p^2] p^2$	$[s^2p^2] pd^2 [s^2] p^3d^2sp^3d^3$
S <sup>-</sup> 7	$[s^2p^4] p$	$[s^2p^4] pd [s^2p^2] pd^3 [s^2] p^3d^3sp^3d^4$
S <sup>2-</sup> 8	$[s^2p^6]$	$[s^2p^6] d [s^2p^4] pd^2 [s^2p^2] p^2d^2 [s^2] p^3d^4sp^3d^5$
S <sup>3-</sup> 9	—	

Рассмотрим теперь, какие особенности наблюдаются в состоянии связи металлов в соединениях с серой. Это прежде всего: 1) большие перекрывания орбиталей M—S—M, соответствующие большей ковалентности, и 2) взаимодействие катионов переходных металлов M—M благодаря перекрыванию  $t_{2g}$ -орбиталей, вследствие чего реализуются структуры с соприкасающимися ребрами и гранями координационных полиэдров и проявляется металлическая компонента связи.

Таким образом, помимо связей M—S (более ковалентных и с более разнообразными координационными возможностями серы) и связей S—S (приводящих к образованию дисульфидов) факторами, влияющими на оформление структурных типов сульфидов, являются и связи M—M (а также As—As в арсенидах и сульфоарсенидах, приводящие к полимеризации). Взаимодействие M—M приводит к укорачиванию расстояний M—M и образованию (в начале серии переходных элементов) изолированных пар (например, V—V в патроните  $VS_3$ ).

Большая ковалентность связи и большая сила кристаллического поля приводят к обычным в сульфидах низкоспиновым (спин-спаренным) состояниям переходных металлов, не проявляющимся в кислородных минералах.

Поскольку более устойчивы соединения со спаренными спинами электронов, существование низкоспиновых электронных конфигураций переходных металлов и взаимодействия M—M, приводящие к спариванию неспаренных электронов двух соседних атомов, также контролируют образование структурных типов и пределы устойчивости структурных типов при образовании твердых растворов. Подобные взаимоотношения контролируют, например, фазовые взаимоотношения и структуры в дисульфидах, диселенидах, дителлуридах, диарсенидах, триарсенидах и сульфоарсенидах Fe, Co, Ni [548, 565, 591] и сульфошпинелях [588].

Проследим, что происходит в сериях сульфидов переходных металлов ( $MS$ ,  $MS_2$  и др.) при переходе от начала к концу периода (от Ti, V к Ni и далее к Cu). При этом переходе к электронной конфигурации каждого последующего металла добавляется всего лишь один  $d$ -электрон.

С возрастанием числа  $d$ -электронов энергии их уровней (или узких  $d$ -полос) понижаются: каждый дополнительный электрон испытывает — вследствие несовершенства экранирования  $d$ -электронами — больший эффективный заряд ядра, повышающий его потенциал ионизации. При этом возрастают ковалентность связи, сила кристаллического поля и уширяются зоны  $d$ -электронов. Если возрастает число электронов на антисвязывающих орбиталях, умень-

шается общая энергия связи в кристалле, уменьшается микротвердость, уменьшается устойчивость соединения, увеличиваются межатомные расстояния, уменьшается отражательная способность [554, 591].

Низкоспиновое (спин-спаренное) или высокоспиновое состояние отражается очень резко на размерах ячейки. Например, в серии  $MS_2$  в  $MnS_2$  с  $t_{2g}^3 e_g^3$ , т. е. в высокоспиновом состоянии, наибольшие в этой серии размеры ячейки (6,109 Å), тогда как в  $FeS_2$  с  $t_{2g}^6 e_g^0$ , т. е. в низкоспиновом состоянии, без антисвязывающих электронов, — наименьшие размеры ячейки (5,418 Å).

В ряде серий соединений, несмотря на близость межатомных расстояний (и близость предполагаемых ковалентных радиусов), наблюдаются ограничения в изоморфных отношениях. Это связано с более специфическими проявлениями различных электронных конфигураций (характер гибридизации, ориентировка взаимодействующих орбиталей, относительные энергии зон  $d$ -электронов и т. д.).

В частности, причиной ограничения изоморфизма может служить различие в спиновом состоянии. Например, отсутствие твердых растворов между  $Fe_3S_4$  (грейгитом) и  $FeNi_2S_4$  (виоларитом) объясняется тем, что при одинаковой сульфидной структуре  $Fe_{окт}^{2+}$  является высокоспиновым в грейгите и низкоспиновым в виоларите [588].

Помимо нестехиометрических соотношений, связанных с гетеровалентным изоморфизмом, когда компенсация заряда осуществляется путем образования вакансий, для многих типов сульфидов характерна нестехиометрия, связанная с делокализацией  $d$ -электронов.

В некоторых случаях (не связанных с изоморфизмом) это сопровождается возникновением смешанно-валентных состояний (например, в сульфидах меди), в других — образованием вакансий. В частности, в пирротинах  $Fe_{1-x}S$  с дефицитом железа, по данным мессбауэровской спектроскопии [525], нет трехвалентного железа.

В металлах второй половины переходных серий (в селенидах и теллуридах), где энергии  $d$ -орбиталей сильно понижены, ниже верха валентной зоны оказываются  $d$ -полосы не только  $M^{m+}$ , но и  $M^{(m-1)+}$  (рис. 135). Это приводит к частичному восстановлению катиона, захватывающего электрон из валентной зоны (т. е. от  $S^{2-}$ ), в которой образуются дырки ( $S^{2-} + e^+ \rightarrow S^-$ ;  $2S^- \rightarrow S_2^{2-}$ ).

При достаточно низкой энергии  $d$ -полос  $M^{(m-1)+}$  происходит полное восстановление катиона. Например,  $Cu^{2+}(d^9)$  восстанавливается в сульфидах до очень устойчивого диамагнитного  $Cu^+(d^{10})$ , захватывая электрон из валентной зоны. При этом часть  $S^{2-}$  переходит в  $S^-$ , т. е. в  $S^- + S^- \rightarrow S_2^{2-}$  с деформацией структуры и возникновением наряду с  $S^{2-}$  гантельных дисульфидных радикалов  $S_2^-$ . Если все ионы  $S^{2-}$  переходят в  $S^- \rightarrow S_2^-$ , возникают дисульфиды типа  $MS_2$ .

Захват электронов и дырок в сульфидах не приводит к образованию электронно-дырочных центров вследствие их делокализации (образования зон), но очень сильно влияет на проводимость.

**Обзор данных по химической связи изученных сульфидных систем.** Выше химическая связь в сульфидах рассматривалась в плане важнейших аспектов ее теории и экспериментальных характеристик. Теперь рассмотрим ее в плане применения этих данных к отдельным группам соединений.

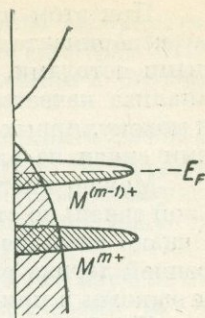


Рис. 135. Положение  $d$ -полосы относительно валентной зоны, объясняющее частичное восстановление катиона

При этом примем во внимание наличие для них современных расчетных и экспериментальных характеристик, т. е. расчетов зонного строения различными методами, расчетов в рамках полуэмпирических методов сильной связи, анализа качественных зонных схем (с обращением к теориям лигандного поля и молекулярных орбиталей), спектроскопических параметров, выводов о состоянии связи из электрических и магнитных свойств.

Можно систематизировать материал (применительно к описанию химической связи) по структурным типам, группам периодической системы, свойствам. Однако здесь целесообразно пока сгруппировать изученные системы по внутренней логике расчетов, по применимости отдельных методов, по характерным и важным в прикладном отношении свойствам.

Наиболее детально и последовательно изучены особенности электронного строения соединений, объединяемых в группу  $ANB^{8-N}$ , где N — номер группы периодической системы. Суть этого объединения в том, что каждый гетероатомный кристалл  $ANB^{8-N}$  имеет гомоатомный аналог  $A^{IV}$  (т. е. C, Si, Ge, Sn). Все гетероатомные соединения — смешанные ионно-ковалентные, тогда как гомоатомные — чисто ковалентные.

Для гетероатомных  $ANB^{8-N}$  ковалентную компоненту связи можно приравнять связи их гомоатомного аналога (см. выше).

К этой группе относятся (табл. 50) следующие типы (в скобках приведены примеры типичных соединений).

Таблица 50

Тетраэдрические	Со структурой NaCl	Со структурой халькопирита
$A^{IV}$ (C, Si, Ge, Sn)	—	—
$A^{IV}B^{IV}$ (SiC)	—	—
$A^{III}B^V$ (GaAs, ZnSb)	—	$[A^{II}B^{IV}]C_2^V$ (CuGaS <sub>2</sub> )
$A^{II}B^{VI}$ (ZnS)	(PbS)	$[A^{I}B^{III}]C_2^{VI}$ (CuFeS <sub>2</sub> )
$A^{I}B^{VII}$ (CuCl)	(NaCl)	—

Среди минералов наиболее распространены соединения  $A^{II}B^{VI}$ .

Тетраэдрические сульфиды типа ZnS (как и все тетраэдрические  $ANB^{8-N}$ ) относятся к важному классу алмазоподобных полупроводников [520, 532]. Для них развит полуэмпирический метод эквивалентных орбиталей — как для сфалерита, так и для вюрцита (184—186), с помощью которого получены зависимости энергии от волнового вектора, ширина валентной зоны, параметры и резонансные интегралы, описывающие состояние связи, эффективные заряды:

	BeO	BeS	ZnO	ZnS	CdS	CdSe
$Z_{эфф}$	1,1	1,0	1,1	0,9	0,9	0,8

Имеются рассчитанные полные схемы зонного строения [223] и приписанные на их основе спектры отражения [198, 223].

Именно для тетраэдрических  $ANB^{8-N}$  развита методика определения ионности из спектроскопических данных (по ширине запрещенной зоны), построены системы ковалентных радиусов [510].

С помощью рентгеноэлектронных спектров определены смещения уровней внутренних электронов, коррелируемые со степенью ионности [590].

В рамках теорий лигандного поля и молекулярных орбиталей интерпретированы состояния примесных ионов в  $ZnS$ , определяемые по спектрам ЭПР (в том числе по спектрам фоточувствительного ЭПР), люминесценции и оптических спектров.

*Тетраэдрические тройные сульфиды*  $A^I B^{III} C_2$  (типа халькопирита  $CuFeS_2$ ) и  $A^{II} B^{IV} C_2$ , структура которых получается при замене одного атома  $Zn$  в структуре  $ZnS$  на  $A^I$  и  $B^{III}$  или  $A^{II}$  и  $B^{IV}$ , привлекли в последние годы внимание, и для ряда соединений рассчитаны зонные схемы; для халькопирита имеются детально рассчитанные материалы для зонной схемы [252, 311].

*Сульфиды со структурой PbS* относятся, как и  $ZnS$ , к наиболее изученным в отношении электронного строения кристаллам: полуэмпирический метод сильной связи [181—183], полные расчеты зонного строения с учетом релятивистских поправок и спин-орбитального расщепления [205, 208], приписывание максимумов в спектре отражения [208], выводы из электрических и термоманнитных свойств [530, 538], сверхтонкая структура и  $g$ -фактор спектров ЭПР  $Mn^{2+}$  в галените.

*Сульфиды (и близкие соединения) со структурой NiAs*. Обширная группа [567] моносульфидов (и близких соединений) переходных металлов кристаллизуется не в структурном типе  $NaCl-PbS$ , а в гексагональной структуре никелина [см. сводку структур монокхалькогенидов, 528]. В этом структурном типе координационные полиэдры (октаэдры, искаженные по оси  $L_3$ ) соприкасаются гранями, что приводит к уменьшению маделунговской энергии (вследствие катион-катионного отталкивания через смежные грани), но это уменьшение компенсируется тем же обменным взаимодействием катион-катион, увеличивающим энергию связи.

Качественные схемы зонного строения (см. рис. 128) описывают изменение электрических и магнитных свойств в зависимости от расстояний катион-катион и величины интегралов перекрывания.

Для троилита-пирротина важные сведения получают из мессбауэровских спектров.

*Сульфошпинели*  $M^{2+}(4)M_2^{3+}(6)S_4$ , а также селено- и теллуросшпинели составляют обширный класс соединений, недавно синтезированных и привлечших внимание благодаря сочетанию полупроводниковых и ферромагнитных свойств. Альтернативными сульфошпинелям (с координационными числами катионов 4 и 6) структурами являются для соединений типа  $AB_2X_4$  структуры  $Cr_2S_4$  (типа  $NiAs$  с упорядоченными вакансиями, с координациями катионов 6 и 6) и халькопирита  $CuFeS_2$  — сульфогаллатов  $CdGa_2S_4$  (с координациями 4 и 4). Сюда относится ряд минералов: добреелит  $FeCr_2S_4$ , виоларит  $FeNi_2S_4$ , грейгит  $FeFe_2S_4$ , индит  $FeIn_2S_4$ , линнеит  $CoCo_2S_4$ , полидимит  $NiNi_2S_4$  (и их твердые растворы — зигенит), карролит  $CuCo_2S_4$  [588].

Как для сульфидов типа  $NiAs$ , для них характерны катион-катионные обменные взаимодействия, которые рассмотрены с помощью качественных зонных схем совместно с их электрическими и магнитными свойствами; в рамках этих же схем обсуждаются устойчивость, структура и отражательная способность [588]. Для железосодержащих сульфошпинелей получены мессбауэровские спектры.

*Дихалькогениды переходных металлов*  $MX_2$ , для которых известно более 60 соединений, разделяются на две подгруппы: 1) со структурами пирита и марказита и близкими к ним (сульфиды, селениды, теллуриды VIII В группы всех трех периодов — Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt) и 2) со слоистыми структурами и октаэдрической, тригонально-призматической и искаженной

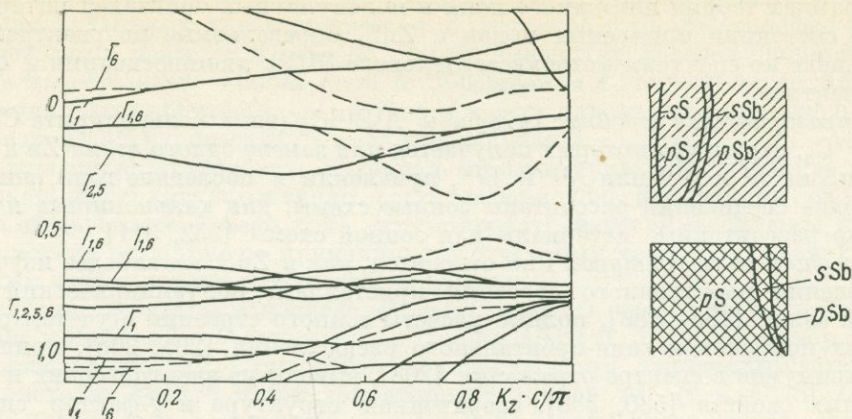


Рис. 136. Зонная схема  $Sb_2S_3$ .

координациями (типа  $CdI_2$ ,  $MoS_2$  и др.; сюда попадают халькогениды IVB, VB и VIIB групп всех трех периодов, кроме Mn). Детально обсуждаются корреляции электронного строения со структурой, электрическими, магнитными и оптическими свойствами, мессбауэровскими спектрами [548, 549, 565, 574, 591]. Для неслоистых дихалькогенидов типа пирита—марказита, привлечших внимание полупроводниковыми свойствами, обычны низкоспиновые состояния, обменные взаимодействия типа  $M-X-M$ , сильная ковалентность.

Для слоистых дихалькогенидов, обнаруживающих широкий диапазон электрических свойств — от изолятора ( $HfS_2$ ), полупроводника ( $MoS_2$ ), сверхпроводника ( $NbSe_2$ ), полуметалла ( $WTe_2$ ) до истинно металлических свойств ( $NbS_2$ ) — и магнитных свойств (парамагнитные, ферромагнитные, антиферромагнитные с парамагнетизмом Паули), выделяются катион-анионные слои с ионно-ковалентной — металлической связью в пределах слоя и ван-дер-Ваальсова связь между слоями [591].

Зонные схемы рассчитаны для немногих соединений. Для молибденита  $MoS_2$  проведены расчеты полуэмпирическим методом сильной связи и полный расчет зонного строения методом псевдопотенциала [214]. Измерения оптических, электрических, фотоэлектрических свойств, а также механических свойств молибденита (как сухой смазки) коррелируются с его электронным строением [227, 565].

*Сульфиды и сульфосоли As, Sb, Bi.* Наиболее интересные данные получены благодаря исследованию спектров ЯКР [245], в которых часто проявляется своеобразие этих соединений, связанное с обычными для многих из них радикалами  $RX_3$ , наличием этих сульфо-радикалов (и реже  $RX_2$ ), донорно-акцепторными и межслоевыми взаимодействиями в их полимерных вариантах. Рентгеновские, оптические, пьезоэлектрические спектры дают экспериментальные параметры, характеризующие состояние связи в них. Зонная схема (рис. 136) рассчитана для антимонита  $Sb_2S_3$  [199].

В последние годы синтезировано огромное число халькогенидов металлов и неметаллов всех групп периодической системы, включая халькогениды щелочных и щелочноземельных металлов, благородных металлов, редких земель и актинидов, для которых интенсивно изучаются структура и свойства, во многих случаях свойства тугоплавких соединений [526 и др.]. Данные о состоянии

химической связи в них, а также в остальных группах сульфидных минералов ограничиваются обычно рассмотрением структуры и наиболее общими соображениями, исходящими из метода ВС.

Следует ожидать в ближайшие годы интенсивное развитие дальнейших расчетов зонного строения различных типов сульфидов, интерпретаций на их основе спектров отражения, получения и интерпретаций рентгеновских, рентгеноэлектронных и мессбауэровских спектров, дальнейших обсуждений и расчетов электрических и магнитных свойств (в том числе ряда специальных свойств и их сочетаний), систематического обсуждения, с точки зрения электронного строения, структурных типов.

#### 8.4. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ДРУГИХ КЛАССАХ МИНЕРАЛОВ

Ограничимся здесь перечислением важнейших расчетных и экспериментальных возможностей характеристики химической связи в других классах минералов и обзором некоторых уже имеющихся данных. При этом удастся лишь упомянуть о целых областях исследований, относящихся к отдельным важным особенностям электронного строения некоторых групп минералов или структурных типов. Ссылки на спектроскопические работы и работы по свойствам этих соединений здесь почти не приводятся, так как они слишком многочисленны.

Остановимся на трех группах соединений — окислы, соли кислородных кислот (сульфаты, карбонаты и т. д.), галоиды — и рассмотрим также особенности водородной и молекулярной связи.

**Окислы.** Для простых (бинарных) окислов производились наиболее детальные теоретические расчеты и измерялись спектроскопические параметры; для сложных окислов (шпинели — хромиты — ферриты, перовскиты и др.), к которым относятся такие важнейшие классы работающих кристаллов, как большинство ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и т. д., интенсивно исследовались частные теории, определяющие эти свойства и специфику их электронного строения.

Для структурного типа периклаза ( $MgO-NaCl-PbS$ ) наиболее детально теоретически изучен  $MgO$  (см. 4.2): для него получена полная зонная схема и произведены расчеты электронного строения полуэмпирическими методами сильной связи.

Полуэмпирические расчеты имеются и для  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$  [182]. Для ряда  $CaO-TiO-VO-MnO-FeO-CoO-NiO$  зонная структура рассчитана методом присоединенных плоских волн [219]. Полученные зонные схемы используются для интерпретации в этом ряду большого разнообразия свойств (наблюдающегося при простой и одинаковой структуре):  $CaO$  — изолятор,  $TiO$ ,  $VO$  — металлы,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$  — изоляторы-антиферромагнетики.

Большое число окислов со структурой перовскита ( $CaTiO_3$ ) относится к сегнето- и анти-сегнетоэлектрикам, пироэлектрикам, полупроводникам — сегнетоэлектрикам, сверхпроводникам, сегнетомагнетикам и антисегнетомагнетикам. Характеристика химической связи органически входит в теории этих свойств [537, 564]. Направленность и неравноценность связей атомов в этих структурах определяет условия существования сегнетоэлектрических и других состояний [537]. Имеются и расчеты зонного строения для этого структурного типа [585 и др.].

Для описания свойств шпинелей — хромитов — ферритов как ферромагнетиков, антиферромагнетиков и др. центральными вопросами являются: локализованное или коллективизированное состояние  $d$ -электронов, обменные взаимодействия, описываемые в рамках качественных зонных схем (как для сульфидов переходных металлов, см. 8.3), распределение катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим положениям, оцениваемое обычно по относительной величине энергии стабилизации кристаллическим полем. Разнообразные магнитные свойства их описываются с точки зрения этих особенностей атомной структуры и электронного строения и используются, в свою очередь, для оценки в них состояния химической связи.

Наряду с электрическими и магнитными свойствами для описания состояния химической связи в окислах используются спектроскопические параметры. Наиболее фундаментальное значение имеют спектры отражения в ультрафиолетовой области (детально

исследованные, например, для  $MgO$ ,  $ZnO$  и др.) и примыкающие к ним ультрамягкие рентгеновские спектры (детально изученные для  $TiO$ ,  $VO$ ,  $V_2O_3$  и др. с интерпретацией в рамках схемы молекулярных орбиталей и зонной схемы). Мессбауэровские спектры окислов железа и олова, оптические спектры поглощения окислов переходных металлов, электронный парамагнитный резонанс обширных наборов примесных ионов в структурных типах периклаза, корунда, рутила, касситерита и др., ядерный квадрупольный резонанс  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  дают детальные характеристики различных аспектов состояния связи в соответствующих структурах.

**Соли кислородных кислот.** Как в силикатах (см. 8.2), в солях других кислородных кислот можно выделять катионные полиэдры ( $Mg$ ,  $Fe-O_6$ ,  $Ca$ ,  $Ba$ ,  $Sr-O_7$ , 8, 9, 12 и др.) и анионные тригональные группировки  $XO_3^{2-}$ :  $CO_3^{2-}$ ,  $BO_3^{2-}$  и др. (в карбонатах и боратах) и тетраэдрические оксианионы  $XO_4^{2-}$ :  $BO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  (в боратах, сульфатах, фосфатах),  $CrO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$  и др. (в хроматах, ванадатах),  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$  (в молибдатах, вольфраматах),  $AsO_4^{3-}$  (в арсенатах) и т. д.

Катионные полиэдры близки по состоянию связи к соответствующим полиэдрам в силикатах (см. 8.2) и для их характеристики используются те же спектроскопические методы: ЭПР примесных ионов, мессбауэровские спектры Fe и др.

Оксианионные радикалы выделяются в серии с резко различными электронными конфигурациями атомов.

Тетраэдрические оксианионы элементов 3-го периода:  $AlO_4^{5-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  имеют (при одинаковом искажении — одинаковой локальной симметрии) одну и ту же схему молекулярных орбиталей. В фосфатах и сульфатах эти оксианионы часто можно рассматривать приближенно как изолированные группировки. Для всех них имеются расчеты схем МО и интерпретации с их помощью данных рентгеновской спектроскопии. Именно для этих классов минералов наиболее характерно образование при искусственном или природном облучении свободных радикалов.

Тригональные радикалы  $BO_3^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$  (в боратах и карбонатах) и др. вследствие прежде всего иной симметрии описываются иной схемой МО.

Для этих соединений имеются расчеты схемы МО, оценки валентных состояний, разработанная методика различия  $B-O_3$  и  $B-O_4$  группировок в боратах с помощью ядерного магнитного резонанса  $V^{11}$ .

Тетраэдрические оксианионы переходных металлов характеризуются в отношении их электронного строения типичной схемой МО, рентгеновскими спектрами, оптическими спектрами поглощения (спектрами переноса заряда и  $d-d$ -переходов) и др. Для многих соединений (например, для природных ванадатов) характерны координационные полиэдры в виде тригональной пирамиды  $V-O_5$ , тетрагональной пирамиды  $V-O_5$  и др. и сложные сочетания этих и подобных полиэдров с обменными взаимодействиями между катионами.

Наиболее полным теоретическим методом рассмотрения этих соединений в настоящее время представляется метод кластеров, учитывающий как взаимодействия в пределах координационного полиэдра, так и взаимодействия со всей решеткой.

**Галоиды.** Среди всех классов соединений, в том числе и среди галоидов, особую группу представляют галоиды щелочных металлов  $M^+NaF$ . Простейшие состав и структура (типа  $NaCl$ ,  $CsCl$ ), одновалентность долгое время служили основанием для выбора их в качестве модельных соединений для различных теорий твердого тела. В частности, именно для них наиболее близки к экспериментальным оценкам расчеты энергии решетки в модели Борна — Маделунга и в квантово-механической модели Левдина (см. 7.2).

Современные расчеты позволяют получить как полные зонные схемы  $NaCl$ ,  $KCl$  и т. д. различными методами, так и описания их электронного строения полумэмпирическими методами сильной связи (см. 4.2 и 7.1).

Разрабатываемые и уточняемые частные теории и методы расчета почти всегда применяются прежде всего к щелочным галоидам. Для них же специально рассчитаны ионные радиусы (см. 7.4).

Обширные экспериментальные данные включают детальные исследования спектров отражения в ультрафиолетовой области, интерпретируемые (см. 4.2) с помощью зонных схем (характерны сильно выраженные экситонные пики), рентгеноэлектронные спектры [236], оптические спектры поглощения примесей переходных металлов [391], спектры ЭПР примесных ионов переходных металлов, в частности спектры ЭПР  $Mn^{2+}$ , показывающие, что степень ионности в  $NaF$  — наибольшая из наблюдавшихся в кристаллах, а в  $NaCl$  близка к  $MgO$  [242].

**Межмолекулярные взаимодействия.** Особый тип взаимодействий в кристаллах и жидкостях представляют межмолекулярные взаимодействия: они осуществляются не между атомами и ионами, а между молекулами, в которых атомы образуют полностью насыщенные химические связи.

Поскольку связи в таких молекулах насыщены, то взаимодействие между ними уже не может осуществляться путем обмена электронами или переноса электронов.

За счет чего же происходит взаимодействие нейтральных молекул?

Сначала была понята природа сил взаимодействия в полярных молекулах (с постоянным электрическим диполем): это диполь-дипольные ориентационные взаимодействия (потенциальная энергия  $U_{ор}$ ) и индукционные взаимодействия ( $U_{инд}$ ) — между диполем одной молекулы и наведенным (индуцированным) диполем второй.

Затем было найдено объяснение взаимодействиям между неполярными нейтральными молекулами: они происходят в основном в результате действия дисперсионных ( $U_{дисп}$ ) сил (лондоновских) между мгновенными диполями, возникающими вследствие движения электронов в каждой из молекул.

Полная энергия сил притяжения между молекулами, называемых силами Ван-дер-Ваальса, или остаточными, складывается из этих трех типов взаимодействий:  $U = U_{ор} + U_{инд} + U_{дисп}$ . Вместе с силами отталкивания они и составляют межмолекулярные силы. Это слабые взаимодействия (порядка нескольких ккал/моль, тогда как энергии химических связей имеют порядок десятков ккал/моль), но сравнительно дальнедействующие (до 100—1000 Å).

В молекулярных кристаллах (преимущественно органических соединений) и молекулярных жидкостях само их существование определяется взаимодействием между составляющими их молекулами.

Но среди минералов почти нет молекулярных кристаллов, а в водных растворах преобладают водородные (и другие) связи.

Межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия проявляются в минералах: 1) в слоистых структурах — между слоями, разделенными пустым слоем, — это как бы взаимодействие между двумя бесконечными в двух измерениях молекулами; 2) в цепочечных структурах — между цепочками, разделенными пустой цепочкой, — подобно взаимодействию между двумя бесконечными в одном измерении молекулами; 3) в редких молекулярных кристаллах — между молекулами.

Примерами могут служить слоистые силикаты (талк, пирофиллит и др.), сульфиды (молибденит, тетрадимит и др.), структуры типа  $CdCl_2-CdI_2$ ,  $La_2O_3$  и т. д.

Характерны ван-дер-ваальсовы взаимодействия для минералов As, Sb, Bi: арсенолит  $As_2O_3$  и сенармонтит  $Sb_2O_3$  могут служить примерами минералов с молекулярными структурами ( $As_4O_6$  и  $Sb_4O_6$ ); переход от цепочечных структур моноклинных  $As_2O_3$  (клаудетит),  $As_2S_3$  (аурипигмент),  $As_2Se_3$  с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями к молекулярным структурам — кубическим  $As_2O_3$  (арсенолит), AsS (реальгар), AsSe — сопровождается, в частности, изменением константы квадрупольного взаимодействия [246]. В этих случаях можно говорить о преимущественно межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействиях с участием других типов связей.

Расстояния между атомами соседних молекул определяются ван-дер-ваальсовыми радиусами [116, 161].

Межмолекулярные взаимодействия можно измерить и рассчитать в рамках различных теорий [519, 535, 572].

**Водородная связь.** В пределах молекулы  $H_2O$ , в гидроксиле  $OH^-$ , в гидроксонии  $H_3O^+$  связи  $O-H$  — обычные ионно-ковалентные (для молекулы  $H_2O$  рассчитана схема молекулярных орбиталей) [97]. Но связи водорода, входящего в эти и подобные им молекулы и группы, с атомами других молекул и групп — особые, отличающиеся как от обычных ионно-ковалентных, так и от межмолекулярных, их и называют водородными связями: в  $O-H \dots O$  обычная ионно-ковалентная связь обозначается  $O-H$ , а более слабая и более длинная водородная связь —  $H \dots O$  [529, 531, 534, 560].

В чем отличие этой связи от межмолекулярной и почему именно водород образует эту связь?

Атом водорода — единственный, не имеющий внутренних электронных оболочек, он обладает малыми размерами, а при отдаче электрона становится ( $H^+$ ) протоном. Поэтому при образовании ионно-ковалентной связи с кислородом возникающая (в  $OH$  или  $H_2O$  и др.) группа  $O-H$  может иметь особые свойства: она обладает полярностью (представляет собой диполь) с распределением положительного заряда около атома водорода, при этом отсутствие сильного обменного отталкивания и малые размеры позволяют приблизиться к нему двум атомам кислорода — помимо  $O$  в связи  $O-H$  (с расстоянием 0,9—1,0 Å) атому  $O$  в водородной связи  $H \dots O$  (с расстоянием порядка 1,5—1,7 Å). Расстояние  $O-H \dots O$  укорачивается до 2,5—2,7 Å (что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов 3,2—3,5 Å).

Таким образом, атом водорода, находящийся между двумя атомами кислорода (или другими электроотрицательными атомами  $A=O$ , F, N, реже Cl, S), может образовывать

с ними неравноценные связи: обычную  $O-H$  (или вообще  $A-H$ ) и водородную  $H...O$  (или вообще  $H...B$ ). Энергии водородной связи (порядка 2—5 ккал/моль) характеризуются величинами, промежуточными между энергиями межмолекулярной и ионно-ковалентной связей.

Теории сил взаимодействия  $H...B$  учитывают электростатические взаимодействия, перенос заряда (донорно-акцепторная связь, где протон — акцептор неподеленной пары электронов кислорода; учитывается роль возбужденных орбиталей водорода), современные расчеты электронного строения в рамках методов валентных связей и молекулярных орбиталей [529, 534, 549, 560, 569].

Значение водородных связей для минералогии и геохимии обуславливается, во-первых, тем, что они определяют структуру и особые свойства жидкой воды и льда [517], во-вторых, их ролью в структуре минералов.

В кристаллах можно различать два случая: связи молекул  $H_2O$  и связи гидроокислов  $OH^-$ . В кристаллогидратах (например, гипсе  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), в случае цеолитной воды, межслоевой (в слоистых силикатах), воды в порах (опал и др.), каналах (берилл и др.) всегда в той или иной форме проявляются водородные связи.

В случае гидроокислов степень проявления водородной связи зависит от свойств катионов. Если в  $ROH...OR^I$  катион  $R$  имеет малый заряд и большой радиус, то он оказывает слабое поляризующее действие на группу  $OH$ , и эта группа представляет единое целое. Проявляются не водородные связи, а гидроксильные, например в гидроокислах  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ , гидроксильные группы в большинстве силикатов и т. д.

Наоборот, при увеличении заряда и уменьшении размеров катиона  $R$  гидроксильные связи все более переходят в водородные, например в диаспоре  $Al(OH)_3$  и др.

Положение атома водорода не устанавливается рентгенографически (мала его рассеивающая способность). Поэтому при исследовании водородной связи используются другие методы — нейтронографический, электронографический, ядерный магнитный резонанс, инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния, неупругое рассеяние нейтронов.

Положение атомов водорода можно определить также путем расчетов энергии решетки [544, 568].

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аддитивные системы ионных и атомных радиусов 252
- Азурит, оптический спектр поглощения, уровни  $\text{Cu}^{2+}$  225, 226
- Актиниды, мультиплетные уровни и термы, слабое кристаллическое поле 75; типы оптических переходов и окраска 229
- Алмаз, зонное строение 172; расчет методом эквивалентных орбиталей 164; электронная плотность 256
- Алтаит  $\text{PbTe}$ , зонное строение 169, 170, спектры отражения 169—171
- Анализ  
 атомно-абсорбционный 55  
 рентгено-спектральный 56  
 спектральный 55
- Андалузит, расчет решеточных сумм 248; ЯМР  $\text{Al}^{27}$  269
- Анортит, эффективные заряды кремния 265
- Антимонит  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , зонное строение (расчет) 172, 292; сегнето-электрик 272; ЯКР  $\text{Sb}^{121}$ ,  $\text{Sb}^{123}$  283
- Антисвязывающие молекулярные орбитали 100, 135, 147
- Арсенолит  $\text{As}_2\text{O}_3$ , межмолекулярные взаимодействия 295; ЯКР  $\text{As}^{75}$  285
- Арсенопирит  $\text{FeAsS}$ , изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление 284
- Атом  
 векторная модель 50  
 в геохимии и неаддитивность свойств 94  
 в зонной схеме 153, 154  
 в схеме МО 137  
 квантово-механическая модель 21  
 модель Резерфорда — Бора 8, 18
- Атом водорода  
 квантово-механический расчет 109  
 расчет радиуса и энергии орбит 10  
 строение и спектры 11  
 схема энергетических уровней 14, 15
- Аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$ , край поглощения и окраска 227; ЯКР  $\text{As}^{75}$  285
- Берилл, водородные связи 296; оптические спектры поглощения  $\text{V}^{3+}$  198,  $\text{Cr}^{3+}$  203,  $\text{Mn}^{3+}$  205; эффективные заряды 265; ЯМР  $\text{Be}^9$  269
- Бертьерит  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ , изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление 283, 284
- Блоховские функции (кристаллические орбитали) 231
- Борнит  $\text{Cu}^5\text{FeS}_4$ , изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление 284
- Бриллюэна зоны 156—159
- Валентность 142, 148—149
- Валентных связей метод 129, 287
- Валентная схема  $\text{CO}_3^{2-}$  131
- Ванадий, схемы уровней, спектры поглощения 198—200
- Ван-дер-ваальсовы взаимодействия 295
- Ваэсит  $\text{NiS}_2$ , зонная схема 278; обменные взаимодействия и металлическая проводимость 281, 282
- Вековое (секулярное) уравнение 110
- Вивианит, спектры  $\text{Fe}^{2+}$  215, 216
- Виоларит  $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ , низкоспиновое состояние Fe 284; особенности химической связи и свойств 291
- Водородная связь 295
- Волновая функция 21, 27, 31, 32, 98; в методах МО и ВС 129; в кристалле 153, 155, 231, 258; представление комплексными числами 154; данные расчетов 40; радиальная часть 33; угловая часть 29, 30, 33
- Волновой вектор 153, 154
- Вырожденные состояния атомов 59
- Высокоспиновые состояния 86
- Вюртцит  $\text{ZnS}$ , зонное строение 172; ковалентные радиусы 254; особенности химической связи 290; спектр отражения 171
- Галенит  $\text{PbS}$ , зонное строение 168—169, 276; особенности химической связи, теории и расчет 291; спектр отражения 162, 169, 171; спин-орбитальное расщепление 160—162; тип  $A^N B^{8-N}$  290
- Галлит  $\text{CuGaS}_2$ , зонное строение 172
- Галоиды щелочные ( $\text{NaCl}$  и др.), зонное строение 167—168, 276; кристаллические радиусы 256; наложение атомных орбиталей и суммарных электронных плотностей 250; особенности химической связи 294, радиусы ионов экспериментальные 256; сверхтонкая структура ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  266; тип  $A^N B^{8-N}$  290; энергия решетки 236, 237
- Гамильтоnian  
 атома водорода, молекулярного иона  $\text{H}_2^+$  и молекулы водорода  $\text{H}_2$  108; в зонной теории 153; иона в кристаллическом поле 75; понятие 25; свободного атома 54
- Гематит, градиент кристаллического поля 248
- Гибридные атомные орбитали 132, 180; в схеме МО 133
- Гипс, водородные связи 296
- Гранаты, расчет решеточных сумм 248; спектр поглощения и диаграмма уровней  $\text{Fe}^{3+}$  210; концентрационная зависимость спектра (иттриевый гранат) 211; спектры  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдре, тетраэдре, додекаэдре 222, спектры  $\text{Ni}^{2+}$  224

- Грейгит  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , особенности химической связи и свойства 291, высокоспиновое состояние Fe 289
- Гринокит  $\text{CdS}$ , оптические спектры  $\text{V}^{3+}$  200;  $\text{Co}^{2+}$  224; край поглощения и окраска 227; эффективные заряды и особенности химической связи 290
- Групп теория 61—63
- Групповые орбитали, кислорода в  $\text{CO}_2$  106; в октаэдре 116, 117; в тетраэдре 129
- Группы симметрии, обозначения (таблица) 64
- Двойные группы симметрии 160
- Джайгурит  $\text{CoS}$ , зонная схема 278; обменные взаимодействия и свойства 281, 282
- Диаграмма энергетических уровней ионов в октаэдрическом поле
- $d^1$  196, 197
  - $d^2$  200
  - $d^3$  201, 203
  - $d^4$  205
  - $d^5$  207, 210, 211
  - $d^6$  213, 214, 216
  - $d^7$  219
  - $d^8$  222, 223
  - $d^9$  225
- Диаграмма энергетических уровней  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрическом поле 219
- Диаспор, гидроксильная связь 296
- Дистен (кианит), расчет решеточных сумм 248; ЯМР  $\text{Al}^{27}$  269
- Диффузного отражения спектры 190
- Дихалькогениды, особенности химической связи и свойства 289, 291—292
- Добреелит  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , зонная схема 278; антиферромагнетизм 282
- Единицы измерения энергии оптических переходов 185 интенсивности поглощения 186—189
- Железо, схемы уровней, спектры поглощения 208—217
- Золото, зонное строение 172
- Зона, двойное значение понятия 161
- Зонная теория и минераграфия 165
- Зонное строение, методы расчета 163—164, 233
- Зонное строение, схемы алтаита  $\text{PbTe}$  169, 171 галенита  $\text{PbS}$  170 периклаза  $\text{MgO}$  162 силикатов 265 сульфидов (типы) 276, 278
- сфалерита  $\text{ZnS}$  171  $\text{NaCl}$  168 других минералов 172
- Индит  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , особенности свойств 291
- Ионность — ковалентность связи в зонной схеме 276; в схеме МО 146, 149; и спектры 148, 179, 267; в силикатах по спектрам ЭПР 266; в сульфидах и сульфосолях по спектрам ЯКР 285
- Интегралы квантовой химии 110, 112
- Интервалентные переходы 208, 228—229
- Кальцит, оптические спектры  $\text{Ni}^{2+}$  224; спектры ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  267
- Катерит  $\text{CoS}_2$ , зонная схема 278; обменные взаимодействия и свойства 281—282
- Квантовые числа 13, 31, 50
- Кварц, зонное строение 172; оптический спектр  $\text{Co}^{2+}$  222; рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры 263; схема МО 262, 264, эффективные заряды 264
- Киноварь  $\text{HgS}$ , зонное строение 172; край поглощения и окраска 227
- Кобальт, схемы уровней, спектры поглощения 217—222
- Коруид, расчет градиента кристаллического поля и решеточных сумм 248; ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  267; спектры поглощения и схемы уровней  $\text{Tl}^{3+}$  198;  $\text{V}^{3+}$  200;  $\text{V}^{2+}$  201;  $\text{Cr}^{3+}$  201, 203, 204;  $\text{Mn}^{3+}$  205, 206;  $\text{Fe}^{3+}$  211;  $\text{Ni}^{2+}$  223
- Крамерса — Кронига соотношение 166
- Кристаллические орбитали 155, 231; преобразование по типу симметрии 160; с учетом спин-орбитального взаимодействия 160
- Кристаллическое поле 57; параметры 81; переход к модели кристаллического поля 62; потенциал 241—248; сила кристаллического поля  $Dq$  83, 247; сильное (группы палладия и платины) 76; слабое (редкие земли, актиниды) 75; среднее (группа железа) 76
- Кубелки — Мунка функция 191
- Кулоновский интеграл 110, 113, 135; в полуэмпирическом методе эквивалентных орбиталей 232
- Лиганды 58
- Линнеит  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , зонная схема 278; парамагнетизм Паули 282
- ЛКАО МО — линейные комбинации атомных орбиталей — молекулярные орбитали 99
- Маделунга постоянная 232
- Малахит, спектр поглощения и уровни  $\text{Cu}^{2+}$  225, 226
- Марганец, схемы уровней, спектры поглощения 204—208; сверхтонкая структура спектров ЭПР 267
- Марказит, мессбауэровские параметры 283, низкоспиновое состояние 289
- Медь, схемы уровней, спектры поглощения 224—225
- Межатомные расстояния, вариации Si — O в силикатах и алюмосиликатах 270—272; в кристаллах и молекулах (таблица) 254; в полуэмпирическом методе сильной связи 232; в схеме МО 125; в энергии решетки 235—237; в дипольных моментах 146, 147; критические в окислах и сульфидах 280; низкоспиновые состояния 289; при расчете решеточных сумм 241—242; самосогласование 136—137
- Межмолекулярные взаимодействия 294
- Мессбауэровская спектроскопия 174—176, 182—183; спектры Fe в силикатах и

- внутрикристаллическое распределение 269; спектры Fe, Sn, Au, Te в сульфидах и состоящие связи 282; параметры спектров Fe в сульфидах 284
- Миллерит NiS, обменные взаимодействия и свойства 280—281
- Молекулярные орбитали, анализ заселенности 143—145; антисвязывающие 100, 135, 147; молекул типа O<sub>2</sub> 103; молекулярного иона H<sub>2</sub><sup>+</sup> 107; несвязывающие и связывающие 101—102; обозначения 101; построение МО октаэдрического комплекса 116; радикалов типа O<sub>2</sub><sup>-</sup> 103; σ- и π-орбитали 100
- Молекулярных орбиталей схемы комплекса CrF<sub>6</sub><sup>3-</sup> 115, 127  
молекулярного иона CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 105  
молекулы CO<sub>2</sub> 104  
молекулы O<sub>2</sub> 103
- переходного металла в октаэдре и тетраэдре 119  
с гибридными атомными орбиталями 133  
элементов 3-го периода в октаэдре и тетраэдре 119  
SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> 263—264; 272
- Моменты дипольные молекул 146
- Молибденит MoS<sub>2</sub>, зонное строение 172; межмолекулярные взаимодействия 295; свойства и электронное строение 292
- Монтчеллит кобальтовый, спектр поглощения Co<sup>2+</sup> в двух положениях 218, 221
- Неопределенностей соотношение 19—20
- Неприводимые представления 63; обозначения 69; таблица для различных групп симметрии 70
- Низкоспиновые состояния 86—87; для Mn<sup>3+</sup> 205; для Fe<sup>2+</sup> и Co<sup>3+</sup> 215; в сульфидах Fe 283, 289; влияние на изоморфизм 289
- Никелин NiAs, зонное строение и свойства 280—281; особенности химической связи 291; структурный тип 286
- Никель, схемы уровней и спектры поглощения 222—224
- Нормировки постоянная 28, 99, 242—243; интеграл 110
- Обменные взаимодействия 277—281, 292, 293
- Обменный интеграл 110, 113
- Окраска минералов 227—228
- Оливин, немостиговые кислороды 271; спектр поглощения в Co-аналоге 218; эффективные заряды в форстерите 265; ЭПР Mn<sup>2+</sup> 267
- Опал, водородные связи 296; эффективные заряды 265
- ОПВ — ортогонализированных плоских волн метод 164
- Операторы 24
- Ортоклаз, эффективные заряды 265
- Паули принцип 45
- Перекрытия интегралы 110, 113; групповые 129; катионов в сульфидах и оксидах 280
- Переноса заряда спектры 181, 194, 195
- Периклаз MgO, зонное строение 161—162, 167, 270; особенности химической связи и свойств 293; спектры отражения 162; оптические спектры поглощения 201 (V<sup>2+</sup>), 202 (Cr<sup>3+</sup>), 218, 220 (Co<sup>2+</sup>), 223 (Ni<sup>2+</sup>); энергия решетки 238, ЭПР Mn<sup>2+</sup> 266
- Периодическая система элементов, принцип построения 45
- Перовскит, структурный тип, зонное строение, химическая связь, свойства 293
- ПИВС — потенциал ионизации валентных состояний, см. ЭИВС
- Пираргирит, полярность связи по ЯКР 285
- Пирит, зонная схема 278; мессбауэровские параметры 284; низкоспиновое состояние 215, и размеры ячейки 289; особенности химической связи и свойства 291—292
- Пирофиллит, межмолекулярные взаимодействия 295
- Пирротин, дефицит Fe и зонная схема 289; мессбауэровские параметры 284
- Планка постоянная 9
- Полидимит Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, особенности химической связи и свойства 291
- Потенциал ионизации, атомов 13; молекул и комплексов в схеме МО 150—151, 180; простых молекул и радикалов (таблица) 151; и энергия решетки 234—235; и ЭИВС 137
- Потенциал кристаллического поля 241, 268
- ПП — псевдопотенциала метод в зонной теории 164
- ППВ — присоединенных плоских волн метод в зонной теории 164
- Правила отбора 71; таблицы для различных групп симметрии 92, 93; и типы оптических переходов 191—193
- Прустит, полярность связи по ЯКР 285
- Радикалы N<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub><sup>-</sup>, F<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>3-</sup>, S<sub>2</sub><sup>3-</sup>, молекулярные орбитали, термы 103
- Радиусы, ионные 249; ковалентные 254, 271; кристаллические 256; орбитальные 249, 255; орбит атома водорода 10; орбитальные свободных атомов 40; средние 249
- Ракá параметры 81
- Расщепление d-орбиталей, в октаэдрическом поле 59, 78, 86; в тетраэдре 60, 86; в кубе 60
- Реальгар AsS, ван-дер-ваальсовы взаимодействия 295; ЯКР As<sup>75</sup> 285
- Редкие земли, мультиплетные уровни и термы 75; слабое кристаллическое поле 75; типы оптических переходов и окраска 229
- Рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия, 174, 175—177; схема уровней 181; схема МО SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> по рентгеновским и рентгеноэлектронным спектрам 262—263

- Рубин, оптические спектры поглощения 203—204
- Рутил, оптические спектры поглощения 195, 196; энергия решетки 234—235
- Самосогласование 7, 39—40, 135, 137
- Сенармонтит  $Sb_2O_3$ , ван-дер-ваальсовы взаимодействия 295; ЯКР  $Sb^{121}$ ,  $Sb^{123}$  285
- Сила кристаллического поля  $Dq$ , определение из оптических спектров 84—85, 212 ( $Fe^{3+}$ ), 215 ( $Fe^{2+}$ ), 222 ( $Ni^{2+}$ ); расчет с помощью решеточных сумм 247—248
- Силлиманит, расчет решеточных сумм 248; ЯМР  $Al^{27}$  269
- Системы координат, переход от декартовой к сферической 26, 242
- Спектроскопия и астрофизика 56
- Спектроскопия твердого тела 174; и параметры химической связи 183
- Спектры отражения алтаита  $PbTe$  168, 170, 171  
вюртцита  $ZnS$  171  
галенита  $PbS$  168, 170, 171
- периклаза  $MgO$  162  
сфалерита  $ZnS$  171  
сульфидов 275—276  
щелочных галогенидов 167
- Спектры поглощения см. титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь
- Спин электрона 43; в ЭПР 177
- Спин-орбитальное взаимодействие 88; параметры 89; расщепление  $T$ -термов 90; в зонной схеме (двойные группы) 160
- Сподумен, расчет решеточных сумм 248; ЯМР  $Li^7$ ,  $Al^{27}$  269
- Сродство к электрону 125
- Стансулит  $SnS_2$ , зонное строение 172
- Сульфосоли, мессбауэровские параметры 283; особенности химической связи, спектры ЯКР 292
- Сульфошпинели, особенности химической связи 291; упрощенные зонные схемы 278; ферромагнетики — полупроводники 272
- Сфалерит  $ZnS$ , зонное строение 169—170, 276; ионность — ковалентность в зонной схеме 277; ковалентные радиусы 254; мессбауэровские параметры  $Fe$  284; особенности химической связи 290; оценка гомополярной части энергии 276; расчет методом эквивалентных орбиталей 164; рентгеноэлектронные спектры и смещение внутренних уровней 290; спектры отражения 171; спектры поглощения 200 ( $V^{3+}$ ), 204 ( $Cr^{2+}$ ), 216—219 ( $Fe^{2+}$ ), 217, 221 ( $Co^{2+}$ ), 217, 224 ( $Ni^{2+}$ ); ЭПР  $Mn^{2+}$  179, 266
- Сферические гармоники 243
- Тальк, межмолекулярные взаимодействия 295
- Танабе — Сугано диаграммы 8Б
- Термы, атомов переходных металлов 54; ионов группы железа 77; конфигураций  $ns^2$  и  $np^2$  53; молекул 102; обозначения 51; определение 48; численные значения из спектров свободных атомов 55
- Титан, схемы уровней, спектры поглощения 194—198
- Турмалин, оптические спектры поглощения  $V^{3+}$  198;  $Mn^{3+}$  205,  $Fe^{2+}$  228
- Троилит  $FeS$ , высокоспиновое состояние 281; зонная схема 278; обменные взаимодействия и свойства 282; полупроводник — антиферромагнетик 281; мессбауэровские параметры 283, 284
- Флюорит, волновые функции атомов в кристалле 258; зонное строение 172
- Форма  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбиталей 30, 34
- Фракционирование изотопов и энергии решетки 240
- Функция радиального распределения 23;  $Na$ ,  $Ti$  42;  $Gd$  42
- Функция распределения вероятности 22
- Халькопирит, антиферромагнетик 283; мессбауэровские параметры 283, 284; особенности химической связи и зонное строение 290, 291
- Характеры 63, 68; группы  $C_{2h}$  65; группы  $C_{2v}$  73; группы  $C_{4v}$  66; таблицы 73
- Химическая связь, в кристалле 230; и кристаллохимия 95, 286; самосогласование свойств атомов 137; современное состояние 96; этапы развития 95
- Хромиты, обменные взаимодействия, свойства, распределение катионов 293
- Циркон, расчеты решеточных сумм 248; эффективные заряды 265
- Ширина запрещенной зоны 275, 276, 281
- Шпинели, распределение катионов, свойства 293; спектр поглощения  $Cr^{3+}$  203,  $Fe^{2+}$  217,  $Co^{2+}$  221,  $Ni^{2+}$  224
- Эквивалентных орбиталей метод 164
- ЭИВС — энергии ионизации валентных состояний 122—124, 135, 141; графики 137
- Электронные конфигурации, атомов 47; ионов группы железа 78; молекул 102
- Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) 174, 177, 181, 266
- Электроотрицательность 138—142
- Энергия атомизации 234—235
- Энергия решетки 235;  $NaCl$  236—237;  $TiO_2$  235; геохимические применения 239; упрощенные формулы 238
- Энергия стабилизации кристаллическим полем 247, 248, 267
- ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа, см. рентгеноэлектронная спектроскопия
- Эффективные заряды 142, 147, 232; и дипольные моменты 146; в силикатах и алюмосиликатах 264
- Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) 174, 175, 178, 182, 283
- Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) 174, 175, 178, 182, 269
- Яна — Теллера эффект 90

## Атом в минералогии и геохимии

1. Бетехтин А. Г. Об основном законе геохимии. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1952, № 3, с. 6—26.
2. Вернадский В. И. Очерки геохимии. М.—Л., 1927.
3. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959.
4. Гаврусевич Б. А. Основы общей геохимии. М., «Недра», 1968.
5. Григорьев Д. П. Основы конституции минералов. М., «Недра», 1967.
6. Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию изверженных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1950.
7. Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. М., изд. ЛГУ, 1957.
8. Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1966.
9. Файф У. Введение в геохимию твердого тела. М., «Мир», 1967.
10. Ферсман А. Е. Геохимия. Т. I—IV, 1933—1936. («Избр. труды». Изд. АН СССР, 1955 — т. 1 и 3, 1958 — т. 4).
11. Щербина В. В. Геохимия. М., «Недра», 1972.
12. Clark F. W. The Data of Geochemistry. 1908 — «US Geol. Surv. Bull.», 770, 1924.
13. Coldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze. Vidensk. Selskab. Skrifter Chr.-Oslo, I—VIII, 1922—1927 (II. Beziehungen zwischen den geochemischen Verteilungsgesetzen und dem Bau der Atome).
14. Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954.
15. Mason B. Principles of geochemistry. N—Y., Wiley, 1967.

## Квантовая теория, строение атома, атомная спектроскопия

16. Аллер Л. Х. Астрофизика. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
17. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М., 1963.
18. Бом Д. Квантовая теория. М., «Наука», 1965.
19. Братцев В. Ф. Таблицы атомных волновых функций. М., «Наука», 1966.
20. Веселов М. Г. Элементарная квантовая механика атомов и молекул. М., Гостехиздат, 1955.
21. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
22. Грин Х. Матричная квантовая механика. М., «Мир», 1968.
23. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Физматгиз, 1962.
24. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры. М., Гостехиздат, 1956.
25. Козман У. Введение в квантовую химию. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
26. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
27. Ландау Л. и Лифшиц Е. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
28. Левинсон И. Б., Никитин А. А. Руководство по теоретическому вычислению интенсивностей линий в атомных спектрах. М., изд. ЛГУ, 1962.

29. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. М. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. М., «Недра», 1969.
30. Манделъштам С. Л. О спектроскопии и астрофизике. «Природа», 1970, № 2, с. 8—19.
31. Мартынов Д. Я. Курс общей астрофизики. М., «Наука», 1965.
32. Мотт Н. Ф. и Снеддон И. Н. Волновая механика и ее применения. М., «Наука», 1966.
33. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., Физматгиз, 1963.
34. Теория звездных спектров. М., «Наука», 1966.
35. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М., Физматгиз, 1963.
36. Хартли Д. Расчеты атомных структур. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
37. Шифф Л. Квантовая механика. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
38. Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл Д. Квантовая химия. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
39. Ahrens L. H., Taylor S. R. Spectrochemical Analysis. N.—Y., 1964.
40. Angino E. E., Billings G. K. Atomic absorption spectrometry in geology. Amsterdam, 1967.
41. Clementi E. Analytical self-consistent field functions for positive ions. J. Chem. Phys., 1963, 38, 4, 996—1000, 1000—1008.
42. Gamow G. Thirty years that shook physics. The story of quantum theory. N. Y. 1966.
43. Grottrian W. Graphische Darstellung der Spektren von Atomen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, 1928.
44. Herman F., Skillman S. H. Atomic structure calculations. Prentice-Hall, 1963.
45. Hund F. Linienspektren und Periodisches System der Elemente, 1927.
46. Lieberman D., Waber J. T. and Cromer Don T. Self-consistent-field Dirac-Slater wave functions for atoms and ions. Phys. Rev., 1965, v. 137, № 1A, A27—34.
47. Ludwig G. Wave mechanics. Oxford, 1967.
48. Moore Ch. E. Atomic Energy Levels, vol. 1 (1H—23v), 1949; vol. 2 (24Cr — 41Nb), 1952; vol. 3 (42Mo — 57La), 72Hf — 89Ac), 1958.
49. Richardson J. N., Nieuwpoort W. C., Powell R. R., Edgell W. F. Approximate radial functions for first-row transition-metal atoms and ions. — «Journ. Chem. Phys.», 1962, 36, 4, 1057—1061.
50. Shore B. W., Menzel D. H. Principles of Atomic Spectra. J. Wiley & Sons, 1968.
51. Stater J. C. Quantum theory of atomic structure, v. 1—2, 1960.
52. Sources of Quantum Mechanics. Ed. by B. L. Van der Waerden, Amst., 1967.
53. Theissing H. H., Caplan P. J. Spectroscopic Calculations for a Multi-electron Ion. N.-Y., 1966.
54. Waber J. T., Cromer D. T. Orbital radii of atoms and ions. J. Chem. Phys., 1965, 42, v. 12, 4116—4123.
55. Walker S., Straw H. Spectroscopy. Vol. I. Atomic, Microwave and Radio-frequency Spectroscopy. Vol. II. Ultraviolet, Visible, Infra-red and Raman Spectroscopy. London, 1961.
56. Watson R. E., Freeman A. J. Analytic Hartee-Fock Wave Functions for the 3p-Shell Atoms. Phys. Rev., 1961, 123, № 2, 521—526.

#### Теория кристаллического поля

57. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М., «Мир», 1964.
58. Берсукер И. Б., Аблоу А. В. Химическая связь в комплексных соединениях. Кипшинев, изд. АН МССР, 1962.
59. Берсукер И. Б. Внутренняя асимметрия в комплексных соединениях. — «Журн. структурной химии» 1961, вып. 2, с. 350—360, 734—739; 1962, вып. 3, с. 64—69, 563—568.
60. Вагнер Е. Теория групп и ее приложения к квантово-механической теории атомных спектров. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
61. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
62. Джаффе Г., Орчин М. Симметрия в химии. М., «Мир», 1967.
63. Кристофель Н. Н. Таблицы характеров точечных групп. Тарту, 1970.

64. Леушин А. М. Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп. М., «Наука», 1968.
65. Ортел Л. Введение в химию переходных металлов. (Теория поля лигандов). М., «Мир», 1964.
66. Петрашень М. И., Трифонов Е. Д. Применение теории групп в квантовой механике. М., Физматгиз, 1967.
67. Свиридов Д. Т. Некоторые вопросы теории примесного поглощения света в ионных кристаллах. Канд. дисс. М., 1964. См. также [293].
68. Хейне В. Теория групп в квантовой механике. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
69. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. М., «Мир», 1968.
70. Хэм Н. С. Теорема Яна—Теллера. — «Успехи химии», 1963, т. 32, вып. 8, с. 1010—1023.
71. Bethe H. Term aufspaltung in Kristallen. Ann. der Phys., 1929, B. 3, № 1—2.
72. Burns R. G. Mineralogical applications of crystal field theory. London, Cambridge Univ. Press, 1970.
73. Coleman A. J. The symmetric group made easy. Adv. in Quantum Chemistry, 1968, v. 4, 83—108.
74. Cotton F. A. Chemical Application of Group Theory. N.-Y., L., 1963.
75. Cracknell A. Applied Group Theory. Oxf., 1968.
76. Curie D. Champ cristallin et luminescence. Application de la theorie des groups a la luminescence cristallin. Paris, 1968.
77. Dunn T. M., McClure D. S., Pearson R. G. Some Aspects of Crystal Field Theory. N.-Y., 1965.
78. Ferraro J. R., Ziosek J. S. Introductory group theory and its application to molecular structure. N.-Y., 1969.
79. Figgis B. N. Introduction to Ligand Fields. N.-Y., L., Sydney, 1966.
80. Griffith J. S. The Theory of Transition Metal Ions, 1961.
81. Goodenough J. B. Spin-orbit-coupling effects in transition-metal compounds. — «Phys. Rev.», 1968, 171, № 2, 466—479.
82. Herzfeld Ch. M., Meijer P. H. E. Group theory and crystal field theory. Solid State Physics, 1961, v. 12, 2—91.
83. Jongde, W. F. Elementare Gruppentheorie in der Kristallographie. — «Tscherm. Miner. Petr. Mitt.», 1965, B. 10, 140—156.
84. Lever A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Amst. — L., N.-Y., 1968.
85. McClure D. S. Electronic spectra of molecules and ions in crystals. P. 11. Spectra of ions in crystals. — «Sol. St. Phys.», 1959, v. 9, 400—525.
86. Mathiak K. Gruppentheorie (für Chemiker, Physiko-Chemiker, Mineralogen). Berlin, 1968.
87. Schläfer H. L., Gliemann G. Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Leipzig, 1967.
88. Sturge M. D. The Jahn-Teller effect in solids. — «Solid State Phys.», 1967, v. 20, 92—213.
89. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of transition-metal ions in crystals. Acad. Press, N.-Y. and L., 1970.
90. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. — «Journ. Phys. Soc. Japan», 1954, v. 9, № 5, 753—766, 766—780.
91. Trivedi P. C. On the nature of the crystal-field approximation. IV. Generalization and numerical results. — «Phys. Rev.», 1970, 53, N 2, 522—533.

#### Теория молекулярных орбиталей; теория химической связи

92. Бакулина И. Н., Ионов Н. И. Абсолютные значения энергии электронного сродства атомов галогенов и серы. — «Журн. физ. химии», 1965, 39, № 1, с. 157.
93. Бацанов С. С., Звягина Р. А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Том I. Новосибирск, «Наука», 1966.
94. Бацанов С. С., Кожевина Л. И. Определение степени ионности связи в кристаллах методом интегралов перекрывания. — «Журн. структурн. химии», 1966, 7, № 4, с. 589—593.
95. Бацанов С. С. Концепция электроотрицательности, итоги и перспективы. — «Усп. химии», 1968, т. 37, вып. 5, с. 778—815.
96. Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. — «Химия», 1971, № 6.

97. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., «Мир», 1969.
98. Голутвин Ю. М. Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. М., Изд-во АН СССР, 1962.
99. Грей Г. Электроны и химическая связь. М., «Мир», 1967.
100. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М., «Химия», 1968.
101. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., «Химия», 1969.
102. Долин С. П., Дяткина М. Е. Электронное строение оксидов и оксианионов непереходных элементов. Ч. I.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{ClO}_4$ . — «Журн. структурн. химии», 1972, 13, № 5, с. 901—907.
103. Долин С. П., Щеголев Б. Ф., Дяткина М. Е. Электронное строение оксидов и оксианионов непереходных элементов. Ч. II.  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{GeO}_4^{4-}$  и гипотетическая система  $\text{AlO}_4^{5-}$ . — «Журн. структурн. химии», 1972, 13, № 5, с. 964—965.
104. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., Физматгиз, 1961.
105. Ионова С. П., Ионова Г. В. Потенциал ионизации и распределение электронной плотности в системах  $\text{MX}_k^{q+}$ . — «Журн. неорг. химии», 1967, 12, вып. 11, с. 2994—2997.
106. Ионова Г. В., Дяткина М. Е. Молекулярные орбиты тетраэдрических оксианионов переходных элементов. I. Хромат и перманганат. — «Журн. структурн. химии», 1965, 6, № 1, с. 128—136.
107. Коулсон Ч. Валентность. М., «Мир», 1965.
108. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М., «Мир», 1971.
109. Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Проблема одноатомных многозарядных ионов и характер химической связи в неорганических кристаллах. — «Успехи химии», 1969, т. 38, вып. 2, с. 193—231.
110. Лобанева О. Н., Конова М. А. Молекулярные орбиты и спектры поглощения тетрахлоридных ионов палладия (II) и платины (II). — В кн.: Проблемы современной химии коорд. соединений. Вып. 2. М., изд. ЛГУ, 1968, с. 180—190.
111. Малликен Р. С. Спектроскопия, молекулярные орбитали и химическая связь. — «Успехи физ. наук», 1968, 94, № 4, с. 585—606.
112. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М., «Мир», 1968.
113. Нефедов В. И., Фомичев В. А. Электронное строение тетраэдрических оксианионов элементов третьего периода. — «Журн. структурн. химии», 1968, 9, № 1, с. 126—132.
114. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М., 1965.
115. Осипов О. А., Гарновский А. Д., Минкин В. И. Дипольные моменты и строение координационных соединений. — «Журн. структурн. химии», 1967, т. 8, № 5, с. 913—927.
116. Паулинг Л. Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1947.
117. Поваренных А. С. Об использовании электроотрицательности элементов в кристаллохимии и геохимии. Ч. I — «Зап. Укр. отд. Всес. минер. об-ва», 1962; Ч. II. Теор. и генет. вопросы минералогии и геохимии. Киев, 1963.
118. Порай-Кошиц М. А., Ионова С. П. Природа связи в кислородных соединениях серы. — «Журн. структурн. химии», 1964, 5, № 3, с. 474—481.
119. Орчин М., Джаффе Г. Разрыхляющие орбитали. М., «Мир», 1969.
120. Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
121. Розенберг Е. М., Дяткина М. Е. Распределение электронной плотности и заряды на атомах в молекулах. — «Журн. структурн. химии», 1971, 12, № 6, с. 1058—1061.
122. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М., «Мир», 1965.
123. Спиридонов В. П., Гатевский В. М. О концепции электроотрицательности атомов. — «Журн. физ. химии», 1963, 37, с. 994—1232—1241, 1583—1586, 1973—1979.
124. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химические связи и строение молекул. М.—Л., 1946.
125. Сыркин Я. К. Эффективные заряды и электроотрицательность. «Успехи химии», 1962, т. 31, вып. 4, с. 397—416.
126. Гатевский В. М. Квантовая механика и теория строения молекул. М., изд. МГУ, 1965.

127. Урусов В. С. Теплоты сублимации и оценка эффективных зарядов атомов в существенно ионных кристаллах. — «Журн. структурн. химии», 1966, 7, № 3, с. 439—444.
128. Урусов В. С. Разработка некоторых методов определения эффективных зарядов атомов в молекулах и кристаллах. Канд. дисс. М., 1966.
129. Чаркин О. П., Бобыкина Г. В., Дяткина М. Е. Орбитальные потенциалы ионизации атомов и ионов в валентных конфигурациях. — В кн.: Строение молекул и квантовая химия. Киев, «Наукова думка», 1970.
130. Чаркин О. П. Валентные состояния атомов. — «Журн. структурн. химии», 1973, т. 14, № 2, с. 389—415.
131. Шусторович Е. М. Природа и основные свойства химической связи. — «Журн. Всес. хим. об-ва», 1972, 17, № 3, с. 243—250.
132. Яцимирский К. Б., Волченская И. И. Эффективные заряды атомов металлов в комплексных ионах элементов первого переходного периода. — «Теор. и эксп. химия», 1967, 3, вып. 1, с. 9—16.
133. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Pt. II. Anion affinity and geochemistry. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1953, v. 3, № 1.
134. Ahrens L. H. Ionization potentials and metal-aminoacid complex formation in the sedimentary cycle. — «Geochim. et cosmochim. Acta», 1966, 30, № 11, 1111—1119.
135. Bader R. F. W., Henneker W. H., Cade P. E. Molecular charge distribution and chemical binding. — «J. Chem. Phys.», 1967, 46, № 9, 3341—3363.
136. Ballhausen C. J., Gray H. B. Molecular orbital theory. 1965.
137. Bash H., Viste A., Gray H. B. Valence orbital ionization potentials from atomic spectral data. — «Theoret. Chim. Acta», 1965, 3, 458—464.
138. Bach H., Viste A., Gray H. B. Molecular orbital theory for octahedral and tetrahedral metal complexes. — «J. Chem. Phys.», 1966, 44, № 1, 10—19.
139. Bedon H. D., Horner S. M., Tyree S. Y. A molecular orbital treatment of the spectrum of the hexafluorotitanium (III) anion. — «Inorg. Chem.», 1964, v. 3, N 5, 647—652.
140. Best P. E. Electronic structure of the  $MnO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ , and  $VO_4^{3-}$  ions from the metal K X-ray spectra. — «J. Chem. Phys.», 1966, 44, N 9, 3248—3253.
141. Bishop D. M., Randic M., Morton J. R. Electronic structure of sulfate, thiosulfate and related ions. — «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 6, 1880—1885.
142. Bramanti D., Mamini M., Ranfagni A. Molecular-orbital model for KCl: Tl. — «Phys. Rev.», 1971, B. 3, N 11, 3670—3676.
143. Cochran W. «Effective» ionic charge in crystals. — «Nature», 1961, 191, N 4783, 60—61.
144. Coulson C. A., Redei L. B., Stocker D. The electronic properties of tetrahedral intermetallic compounds. I. Charge distribution. — «Proc. Roy. Soc.», 1962, A270, 357—372.
145. Dahl J. P., Ballhausen C. J. Molecular orbital theories of inorganic complexes. Advances Quant. Chem. Vol. 4, N.-Y., L., 1968, 170—226.
146. Donnay G. Further use for the Pauling-bond concept. Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst., 1968—1969. Washington, D. C., 1970, 292—295.
147. Fenske R. F., Coulton K. G., Radtke D. D., Sweeney C. C. Energy levels, spin densities, and the nephelauxetic effect in metal hexafluorides. — «Inorg. Chem.», 1966, 5, 960.
148. Hinze J., Jaffe H. H. Electronegativity. I. Orbital electronegativity of neutral atoms. — «J. Am. Chem. Soc.», 1962, 84, N 4, 540—546. II. Bond and orbital electronegativity. — «J. Am. Chem. Soc.», 1963, 85, N 2, 148—154.
149. Hultgren R. Equivalent chemical bonds formed by *s*, *p*, and *d* eigenfunctions. — «Phys. Rev.», 1932, 40, 891—907.
150. Jezowska-Trzebiatowska B., Wojciechowski W. Problemy teoretyczne chemii koordynacyjnej. Warszawa, 1970.
151. Johnson K. H., Smith F. C. Chemical bonding of a molecular transition-metal ion in a crystalline environment. — «Phys. Rev.», 1972, 135, N 3, 831—843.
152. Jorgensen C. K. Absorption spectra and chemical bonding in crystals. N.-Y., 1962.
153. Kimball G. E. Directed valence. — «J. Chem. Phys.», 1940, 8, 188—198.
154. Liehr A. D. Interaction of electromagnetic radiation with matter. I. Theory of optical rotatory power: Topic B. Digonal dihedral compounds and compounds of lower symmetry. — «J. Phys. Chem.», 1964, v. 68, N 12, 3629—3733.
155. McDowell Ch. A. Ionization potentials and electron affinities. — «Phys. Chemistry. An Advanced Treatise», 1969, v. 111, 9, 496—537.

156. McWeeney R., Sutcliffe B. T. Methods of molecular quantum mechanics. — «Theor. Chem.» A Series of Monographs», 1969, v. 2.
157. Mensger S. Atomorbitale und chemische Bindung. Diss. 1966.
158. Morton J. R., Bishop D. M., Randic M. Electronic structure of sulfate, thiosulfate and related ions. — «J. Chem. Phys.», 1966, 45, N 6, 1885—1888.
159. Mulliken R. S. Electronic population analysis on LCAOMO molecular wave functions. I. II. — «J. Chem. Phys.», 1955, v. 23, N 10, 1833—1840, 1841—1846.
160. Offenhartz P. Atomic and molecular orbital theory. N.-Y., 1970.
161. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. N.-Y., 1960.
162. Pople J. A., Beveridge D. L. Approximate molecular orbital theory. 1970.
163. Royer D. J. Bonding Theory. 1968.
164. Schutte C. J. H. The Wave Mechanics of Atoms, Molecules and Ions. 1968.
165. Slater J. C., Johnson K. H. Selfconsistent-field X-cluster method for polyatomic molecules and solids. — «Phys. Rev.», 1972, 135, N 3, 844—853.
166. Soules Th. F., Richardson J. W., Vaught D. M. Electronic structure and spectrum of the  $\text{NiF}_4^-$  cluster: results of calculations based on self-consistent field models. — «Phys. Rev.», 1971, B 3, N 7, 2186—2204.
167. Van-Vechten J. A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. Electronic dielectric constant. — «Phys. Rev.», 1969, 182, N 3, 891—905.
168. Viste A., Cray H. B. The electronic structure of permanganate ion. — «Inorg. Chem.», 1964, v. 3, N 8, 1113—1123.
169. Wachters A. J. H. Ligand field splitting and magnetic exchange interaction in  $\text{KNiF}_3$ . An application of molecular quantum mechanics. Groningen, 1971.
170. Wolfsberg M., Helmholtz L. The spectra and electronic structure of the tetrahedral ions  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ , and  $\text{ClO}_4^-$ . — «Journ. Chem. Phys.», 1952, 20, 837—843.

#### Зонная теория и спектры отражения минералов

171. Баукарт Л. П., Смолуховский Р., Вигнер Е. Теория зон Бриллюэна и свойства симметрии волновых функций в кристалле. — В кн.: Нокс Р. Гильд А. Симметрия в твердом теле. М., «Наука», 1970.
172. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
173. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. М., Изд-во иностр. лит., 1968.
174. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. М., 1965.
175. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М., «Мир», 1966.
176. Калихман В. Л., Уманский Я. С. Халькогениды переходных металлов со сложной структурой и особенности заполнения их бриллюэновой зоны. — «Успехи физ. наук», 1972, вып. 3.
177. Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры. М., Изд-во иностр. лит., 1969.
178. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
179. Корсунский М. И., Митряева Н. М., Муратов Э. М. Спектры отражения кремния, галенита и пирита в области  $0,62 \div 5,48$  эв. — «Изв. АН КазССР, сер. геол.», 1969, № 6, с. 11—22.
180. Корсунский М. И., Муратов Э. М. Спектр отражения пирита в области 2—65 микрон. — «Изв. АН КазССР, сер. физ.-мат.», 1970.
181. Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Электронное строение соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$  со структурой  $\text{NaCl}$ . I. Локализованные трехцентровые орбиты и распределение заряда. — «Журн. структурн. химии», 1966, 7, № 5, с. 757—768.
182. Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Электронное строение соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  со структурой  $\text{NaCl}$ . II. Структура энергетических зон. — «Журн. структурн. химии», 1968, 9, № 1, с. 116—125.
183. Левин А. А., Попова И. К. Электронное строение полупроводников типа  $\text{PbS}$  в полуэмпирическом методе сильной связи. — «Журн. структурн. химии», 1969, т. 10, № 5, с. 908—915.
184. Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. и др. Распределение заряда и основные особенности структуры валентной зоны в соединениях  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  и  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}$  с решеткой вюрцита. — «Журн. структурн. химии», 1967, т. 8, № 6, с. 1064—1074.
185. Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Об учете валентного состояния атомов при полуэмпирическом описании тетраэдрических кристаллов. — «Журн. структурн. химии», 1966, 7, № 5, с. 769—773.

186. Левин А. А., Энден Н. М., Дяткина М. Е. Химическая связь и структура энергетических зон в тетраэдрических частично ковалентных кристаллах. — «Журн. структурн. химии», 1969, 10, № 6, с. 1091—1097.
187. Левин А. А. Концепции ковалентной, ионной и металлической связи в твердых телах. — «Журн. Всес. хим. об-ва», 1972, 17, № 3, с. 308—315.
188. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
189. Мотулевич Г. П. Оптические свойства непереходных металлов. — «Тр. Физ. ин-та им. П. И. Лебедева», 1971, т. 55, с. 3—150.
190. Соболев В. В., Залевский Б. К., Воробьев В. Г. и др. Спектры отражения некоторых минералов. — В кн.: Исслед. по полупроводникам. Кишинев, «Карта молдовеняскэ», 1968, с. 109—117.
191. Соболев В. В., Донецких В. И. Спектры отражения и структура зон халькогенидов свинца. — «Физ. твердого тела», 1970, 12, № 6, с. 1778—1783.
192. Соболев В. В. Спектр отражения молибденита. — «Оптика и спектроскопия», 1965, 18, № 2, с. 334—336.
193. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М., «Мир», 1969.
194. Старостин Н. В. Зонная структура кристаллов типа флюорита. — «Физ. твердого тела», 1969, 11, № 6, с. 1624—1626.
195. Тауц Я. Оптические свойства полупроводников. М., «Мир», 1967.
196. Уханов Ю. И. Оптика полупроводников. Изд. Ленингр. политехн. ин-та, ч. I, 1971; ч. II, 1974.
197. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М., «Мир», 1966.
198. Филипс Дж. Оптические спектры твердых тел. М., «Мир», 1968.
199. Хасабов А. Г., Никифоров И. Я. Зонная структура сегнетоэлектрика-полупроводника  $Sb_2S_3$ . — «Кристаллография», 1971, 16, № 1, с. 41—45.
200. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. М., «Мир», 1968.
201. Хейне В. Теория групп в квантовой механике. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
202. Штрайтвольф Г. Теория групп в физике твердого тела. М., «Мир», 1971.
203. Au-Yang M. Y., Cohen M. L. Electronic structure and optical properties of  $SnS_2$  and  $SnSe_2$ . — «Phys. Rev.», 1969, 178, N 3, 1279—1283.
204. Balkanski M., Petroff Y. Propriétés optiques de composés II—VI dans l'ultra-violet. Phys. des semicond. 1964.
205. Bass D. D., Parada N. J. Calculation of the optical constants of PbTe from an unmented-plane-wave k. p. energy bands. — «Phys. Rev.», 1970, B1, N 6, 2692—2699.
206. Cardona M. Modulation spectroscopy. — «Solid State Phys.», Suppl. 11, 1969.
207. Cohen M. L., Lin P. J., Roessler D. M., Walker W. C. Ultra-violet optical properties and electronic band structure of magnesium oxide. — «Phys. Rev.», 1967, v. 55, N 3, 992—996.
208. Conklin J. B., Johnson L. E., Pratt G. W. Energy bands in PbTe. — «Phys. Rev.», 1965, 137, 1282—1294.
209. Connell G. A. N., Wilson J. A., Yoffe A. D. Effects of pressure and temperature on exciton absorption and band structure of layer crystals: molybdenum disulphide. — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, 30, 287—296.
210. Cornwell J. F. Group theory and electronic energy bands in solids. Amsterdam, 1969.
211. Dimmock T. O. The calculation of electronic energy bands by the augmented plane wave method. — «Solid State Phys.», 1971, 26, 104—274.
212. Frei V. The symmetry properties of the energy bands of  $\alpha$ - and  $\beta$ -quartz. — «Czech. J. Phys.», 1967, B17, 147—152, 233—248.
213. Greenaway D. L., Harbecke G. Optical properties and band structure of semiconductors. Oxf., 1968.
214. Harper P. G., Edmondson D. R. Electronic band structure of the layer-type crystal  $MoS_2$  (atomic model). — «Phys. status solidi (b)», 1971, 44, N 1, 59—69.
215. Hecht H. G. The present status of diffuse reflectance theory. Modern Aspects of reflectance Spectroscopy, 1968, 1—26.
216. Heine V., Weaire D. Pseudopotential theory of cohesion and structure. — «Solid State Physics», 1970, 24, 250—463.
217. Kahn A. H., Leyendecker A. J. Electronic energy bands in strontium titanate. — «Phys. Rev.», 1964, 135A, N 5, A1321—1315.
218. Kortüm G. Reflexionspektroskopie, 1969.
219. Mattheiss L. F. Electronic structure of the 3d transition-metal monoxides. — «Phys. Rev.», 1972, 135, N 2, 290—306, 306—315.

220. Roberts G. G., Lind E. L., Davis E. A. Photoelectric properties of synthetic mercury sulphide crystals. «J. Phys. Chem. Solids.», 1969, v. 30, N 4.
221. Rowe J. E., Shay J. L. Extension of the quasicubic model to ternary chalcopyrite crystals. — «Phys. Rev.», 1971, B3, N 2, 451—453.
222. Ruffa A. R. The valence bond approximation in crystals — application to an analysis of the ultraviolet spectrum in quartz. — «Phys. status solidi», 1968, 29, N 2, 605—616.
223. Segall B. Band structure. Phys. and Chem. of II—VI compounds. 1967.
224. Slater J. C. Quantum theory of molecules and solids. V. 2. Symmetry and energy bands in crystals, 1965.
225. Walter J. P., Cohen A. L., Petroff Y., Balkanski M. Calculated and measured reflectivity of ZnTe and ZnSe. — «Phys. Rev.», 1970, B1, N 6, 2661—2667.
226. Wendlandt W. W., Hecht H. G. Reflectance spectroscopy, 1966.
227. Williams R. H., McEvoy A. J. Photoemission studies of MoS<sub>2</sub>. — Phys. status solidi (b)». 1971, 47, N 1, 217—224.

### Спектроскопия и химическая связь

228. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. М.—Л., 1961.
229. Баринский Р. Л., Нефедов В. И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. М., «Наука», 1966.
230. Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований. М., 1959.
231. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, 1962.
232. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применение. М., «Мир», 1966.
233. Винокуров В. М. Магнитные свойства минералов и методы их изучения. — В кн.: Современ. методы минер. иссл. II. М., «Недра», 1969, с. 7—43.
234. Гольданский В. И. Эффект Мессбауэра и его применения в химии. М., Изд-во АН СССР, 1963.
235. Зарипов М. М., Шекун Л. Я. Электронный парамагнитный резонанс в кристаллах. — В кн.: Парамагнитный резонанс, Казань, 1964.
236. Зигбан К. и др. Электронная спектроскопия. М., «Мир», 1971.
237. Керрингтон А., Мак-Леглан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., «Мир», 1970.
238. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М., «Мир», 1970.
239. Лёше А. Ядерная индукция. М., Из-во иностр. лит., 1963.
240. Либхафски Х. А., Пфейфер Г. Р., Уинслоу Э. Г., Земани Л. Д. Применение поглощения и испускания рентгеновских лучей. М., «Металлургия», 1964.
241. Лоу В. Парамагнитный резонанс в твердых телах. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
242. Марфуни А. С., Бершов Л. В. Применение электронного парамагнитного резонанса в минералогии. — «Итоги науки», серия «Геохимия, минералогия, петрография». ВИНТИ, 1964.
243. Марфуни А. С. Ядерный магнитный и ядерный квадрупольный резонанс в минералах. — «Итоги науки», серия «Геохимия, минералогия, петрография». ВИНТИ, 1966.
244. Нефедов В. И. Эффективные заряды атомов в соединениях по рентгеновским эмиссионным спектрам и эффекту Мессбауэра. — «Журн. структурн. химии», 1966, 7, № 4, с. 549—555.
245. Пеньков И. Н., Сафин И. А. Применение ядерного квадрупольного резонанса в исследовании минералов. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», № 12, 41—52, с. 1966.
246. Пеньков И. Н. Исследование минералов методом ядерного квадрупольного резонанса. Докт. дисс., Казань, 1970.
247. Пэйк Дж. Основы теории ядерного магнитного резонанса. — В кн.: ЯМР-и ЭПР-спектроскопия. М., «Мир», 1964.
248. Робертс Дж. Ядерный магнитный резонанс. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
249. Семин Г. К., Федин Э. И. Применения ядерного квадрупольного резонанса в кристаллохимических исследованиях. — «Журн. структурн. химии», 1960, 1, вып. № 2.

250. Федин Э. Я., Семин Г. К. Применения ядерного квадрупольного резонанса в кристаллохимических исследованиях. Ч. II — «Журн. структурн. химии», 1960, 1, № 4.

251. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Под ред. Р. Гербера и В. Гольданского. М., «Мир», 1970.

252. Шпинель В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М., «Наука», 1969.

253. Эндрю Э. Р. Ядерный магнитный резонанс. М., Изд-во иностр. лит., 1958.

254. Adler I. X-ray Emission Spectrography in Geology. Amsterdam, 1966.

255. Alger R. S. Electron paramagnetic resonance. Techniques and applications. N.-Y., 1968.

256. Ayscough P. B. Electron Spin Resonance in Chemistry. L., 1967.

257. Dapton J. Lectures on the Mössbauer Effect. N.-Y., L. P., 1968.

258. Goodman B. A., Raynor J. B. Electron spin resonance of transition metal complexes. — «Adv. Inorg. Chem. Radiochem.», 1970, v. 13, 135—362.

259. Jorgensen C. K. Absorption spectra and chemical bonding in complexes. Oxf. — L. — N.-Y. — P., Pergamon Press, 1962.

260. Jeffrey G. A., Sakurai T. Applications of nuclear quadrupole resonance. — «Progr. in Solid State Chem.», 1964, v. 1, 380—416.

261. Low W. Electron spin resonance — A tool in mineralogy and geology. — «Adv. in Electronics and Electron Physics», 1968, v. 24, 51—108.

262. Marfunin A. S. Radiospectroscopy of minerals. — «Geol. Journ.», 1965, v. 4, Pt. 2, 361—390.

263. McGarvey B. R. ESR of transition Metal Complexes. «Transition Metal Chemistry», 1966, v. 3, 89.

264. Orton J. W. Electron paramagnetic resonance. L., 1968.

265. Turner D. W., Baker C., Baker A. D., Brunde C. R. Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley—Interscience, L., 1970.

#### Оптические спектры поглощения и окраска минералов

266. Антипова-Каратаева И. И. Применение оптических электронных спектров для исследования изоморфного замещения в кристаллах. — В кн.: Проблема изом. замещ. атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971.

267. Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. Цвета минералов. — «Тр. минер. музея», 1963, вып. 4.

268. Варгин В. В. Окрашенность титановых стекол. — «Докл. АН СССР», 1955, 103, № 1, с. 105—106.

269. Вейнберг Т. И. Спектры поглощения ванадия в фосфатных стеклах. — «Оптико-мех. пром.», 1958, № 9, с. 46—51.

270. Волченкова И. И. Спектры поля лигандов и параметры химической связи акваминокомплексов Co (II), Ni (II), Cu (II). Канд. дисс., Киев, 1969.

271. Грум-Гржимайло С. В. Окраска самоцветов. «Зап. Всес. минер. об-ва» 1959, ч. 87, в. 1, с. 129—150.

272. Грум-Гржимайло С. В., Бриллиантов Н. А., Свиридов Д. Т. и др. Спектры поглощения кристаллов, окрашенных Fe<sup>3+</sup> при температурах до 1.7° К. — «Оптика и спектроскопия», 1963, 14, № 2, с. 228—233.

273. Грум-Гржимайло С. В., Римская-Корсакова О. М. О спектрах поглощения флогопитов, содержащих трехвалентное железо в четвертой координации. — «Докл. АН СССР», 1964, т. 156, № 4.

274. Грум-Гржимайло С. В., Бокша О. Н., Варина Т. М. Спектр поглощения оливина. — «Кристаллография», 1969, 14, № 2, с. 339—342.

275. Дружинин В. В. Расщепление термов конфигурации 3d<sup>5</sup> в октаэдрическом внутрискристаллическом поле. — «Оптика и спектроскопия», 1967, 22, № 5, с. 824—827.

276. Марфуни А. С., Платонов А. Н., Федоров В. Е. Оптический спектр Fe<sup>2+</sup> в сфалерите. — «Физ. тверд. тела», 1967, т. 9, в. 12, с. 3616—3618.

277. Марфуни А. С., Минеева Р. М., Мкртчян А. Р. и др. Оптическая и мессбауэровская спектроскопия железа в породообразующих силикатах. — «Изв. АН СССР, серия геол.», 1967, № 10.

278. Марфуни А. С. Электронное строение и свойства минералов. — В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов, М., «Наука», 1967.

279. Марфуни А. С., Мкртчян А. Р., Наджарян Г. Н. и др. Оптические и мессбауэровские спектры железа в турмалинах. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1970, № 2, с. 146—150.

280. Марфуни А. С., Мкртчян А. Р., Наджарян Г. Н. и др. Оптические и мессбауэровские спектры железа в некоторых слоистых силикатах. — *Изв. АН СССР, сер. геол.*, 1971, № 7, с. 87—93.
281. Нюссик Я. М. Оптические спектры поглощения никельсодержащих минералов. — *Изв. АН СССР, сер. геол.*, 1969, № 3, с. 108—112.
282. Нюссик Я. М. Исследование оптических спектров поглощения ионов группы железа в минералах. Канд. дисс., 1969.
283. Печкова Т. А. Системы классификации цвета. (Обзор). М., ВНИИТехЭст, М., 1969.
284. Писарев Р. В. Спектр поглощения ортоферрита  $UFeO_3$ . — *Физ. тверд. тела*, 1964, т. 6, вып. 8, с. 2545—2547.
285. Писарев Р. В. Оптический спектр поглощения антиферромагнетика  $NaNiF_3$ . — *Физ. тверд. тела*, 1965, 7, № 5, с. 1382—1388.
286. Платонов А. Н., Марфуни А. С. Оптические спектры поглощения сфалеритов. — *Зап. Всес. минер. об-ва*, 1968, ч. 97, вып. 3, с. 257—272.
287. Платонов А. Н., Таращан А. Н. Оптическое поглощение тетраэдрических комплексов хрома в некоторых минералах со структурой апатита. — *Докл. АН СССР*, 1972.
288. Платонов А. Н., Таращан А. Н., Поваренных А. С. и др. Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. I, II В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, «Наукова думка», 1971, вып. 5, с. 92—100.
289. Платонов А. Н., Таращан А. Н. Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. III. Спектры поглощения комплексов  $V^{4+}$  и  $V^{3+}$ . — В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, «Наукова думка», 1973, вып. 7.
290. Платонов А. Н. Экспериментальное и теоретическое исследование природы окраски минералов и ее типоморфного значения. Докт. дисс., М., 1973.
291. Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Душин-Барковский Р. Л. О природе окраски берилла с примесью железа. — *«Кристаллография»*, 1971, 16, № 1, с. 186—189.
292. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К. Расчет спектров гранатов группы ортосиликатов, содержащих ионы  $Fe^{3+}$ . — *«Кристаллография»*, 1972, 17, № 1, с. 221—223.
293. Свиридов Д. Т. Оптические спектры кристаллов, содержащих ионы с дистраивающейся электронной оболочкой. Докт. дисс., М., 1973.
294. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львов. ун-та, 1949.
295. Спектроскопия кристаллов. Материалы Симпозиума по спектроскопии кристаллов, содержащих редкоземельные элементы и элементы группы железа. 3—6 февраля 1965 г. М., «Наука», 1966.
296. Ферсман А. Е. Цвета минералов. М., Изд-во АН СССР, 1936.
297. Чесноков Б. В. Кривые спектрального поглощения некоторых минералов, окрашенных титаном. — *«Докл. АН СССР»*, 1959, 129, с. 1162—1163.
298. Чесноков Б. В. О трехвалентном титане в эклогитах Южного Урала. — *«Геохимия»*, 1960, № 1, с. 68.
299. Чесноков Б. В. Кривые спектрального поглощения глаукофана из эклогитов Южного Урала. — *Зап. Всес. минер. об-ва*, 1961, ч. 90, вып. 6, с. 700—701.
300. Agnetta G., Garofano T., Palma-Vittorelli, Palma M. U. Low-temperature optical absorption of ferrous fluosilicate crystals. — *«Phil. Mag.»*, 1962, 7, № 75, 495—498.
301. Allen G. C., Hush N. S. Intervalence transfer absorption. — *«Progr. in Inorg. Chem.»*, 1967, v. 8, 357—390.
302. Allen G. C., Warren K. D. The electronic spectra of the hexafluoro complexes of the first transition series. — *«Structure and bonding»*, 1971, 9, с. 49—137.
303. Bates C. H., White W. B., Roy R. The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  in tetrahedral fields. — *«J. Inorg. Nucl. Chem.»*, 1966, 28, 397.
304. Bevan H., Dawes S. V., Ford R. A. The Electronic Spectra of Titanium Dioxide. — *«Spectrochim. Acta»*, 1958, v. 13, 43—49.
305. Bloomfield Ph., Lawson A. W., Rey Ch. Crystal field splitting and covalent bonding in  $Fe^{2+}$  silicate garnets. — *«J. Chem. Phys.»*, 1961, 34, N 3, 749—756.
306. Bloss F. D. Relationship between light absorption and composition in a solid solution series. — *«Amer. Miner.»* 1935, v. 40, N 5—6, 371—387.
307. Bose A., Chatterjee R., Rai R. Molecular orbital theory of the ligand field in hydrated  $V^{3+}$  salts. — *«Proc. Phys. Soc.»*, 1964, 83, N 6, 959—965.

308. Horner S. M., Tyree S. J. Chloro-aquo complexes of vanadium (III). — «Inorg. Chem.», 1964, v. 3, N 8, 1173—1176.
309. Burns G., Geiss E. A., Jenkins B. A., Nathan M. I. Cr<sup>3+</sup> fluorescence in garnets and other crystals. — «Phys. Rev.», 1965, 139, N 5A, 1687—1693.
310. Carlin R. L. Electronic structure and stereochemistry of cobalt (II). *Transit. Metal Chem.* vol. I. L., Edward Arnold; N.-Y., Marcel Dekker, Inc., 1965, 1—32.
311. Clark S. P. Radiative transfer in the earth's mantle. «Trans. Am. Geophys. Union», 1957, 38, 931—938.
312. Clogston A. M. Interaction of magnetic crystals with radiation in the range 10<sup>4</sup>—10<sup>6</sup> cm<sup>-1</sup>. — «J. Appl. Phys. Suppl.», 60, 1960, v. 31, N 51, 198—205.
313. Curtis C. D. Application of the crystal-field theory to the inclusion of trace transition elements in mineral during magmatic crystallization. — «Geochim. — Cosmochim. Acta», 1964, v. 28, 389.
314. Deutschein O. Die linienhafte Emission und Absorption der Chromphosphore. — «Ann. d. Phys.», 1932, (5), 14, 712—728.
315. Dietz R. E., Kamimura H., Sturge M. D., Yarov A. Electronic structure of copper impurities in ZnO. — «Phys. Rev.», 1963, 132, N 4, 1559—1569.
316. Dionne G. F. Calculation of crystal field energy level splittings of the Ti<sup>3+</sup> ion in RbAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. — «Phys. Rev.», 1965, 137, N 3A, 743—748.
317. Dorschner J. Diffuse interstellar bands and garnet grains. — «Nature Phys. Sci.», 1971, 231, N 23, 124—125.
318. Drickamer H. G. The Effect of High Pressure on the Electronic Structure of Solids. — «Solid State Phys.», 1965, v. 17, 1—133.
319. Farrell E. F., Newnham K. E. Crystal-field spectra of chrysoberyl, alexandrite, peridot and sinhalite. — «Amer. Miner.», 1965, v. 50, N 11—12, 1972—1981.
320. Farrell E. F., Newnham R. E. Electronic and vibrational absorption spectra in cordierite. — «Amer. Miner.», 1967, 52, N 3—4, 380—388.
321. Faye G. H. The optical absorption spectra of certain transition metal ions in muscovite, lepidolite, and fuchsite. — «Canad. J. Earth Sci.», 1968, 5, N 1, 31—38.
322. Faye G. H. The optical absorption spectra of iron in six-coordinate sites in chlorite, biotite, phlogopite and vivianite. Some aspects of pleochroism in the sheet silicates. — «Canad. Miner.», 1968, 9, N 3, 403—425.
323. Faye G. H., Harris D. C. On the origin of colour and pleochroism in andalusite from Brazil. — «Canad. Miner.», 1969, 10, N 1, 47—56.
324. Faye G. H., Manning P. G., Nickel E. H. The polarized optical absorption spectra of tourmaline, cordierite, chloritoid and vivianite: ferrous-ferric electronic interaction as a source of pleochroism. — «Amer. Miner.», 1968, 53, N 7—8, 1174—1201.
325. Faye G. H., Hogarth D. D. On the origin of reverse pleochroism of a phlogopite. — «Canad. Miner.», 1969, 10, N 1, 25—34.
326. Faye G. H., Nickel E. H. The origin of pleochroism in erythrite.
327. Faye G. H., Nickel E. H. On the origin of colour and pleochroism of kyanite. — «Canad. Miner.», 1969, 10, N 1, 35—46.
328. Faye G. H. The optical absorption spectrum of tetrahedrally bonded Fe<sup>3+</sup> in orthoclase. — «Canad. Miner.», 1969, 10, N 1, 112—117.
329. Faye G. H. Relationship between crystalfield splitting parameter,  $\Delta_{VI}$  and  $M_{host}$  — O bond distance as an aid in the interpretation of absorption spectra of Fe<sup>2+</sup> — bearing materials. — «Canad. Miner.», 1972, 11, N 2, 473—487.
330. Ferguson J. Spectroscopy of 3d complexes. — «Progress in Inorg. Chem.», 1970, v. 12, 159—294.
331. Ford R. A., Kaufer E., Rabenau A., Brown D. A. The electronic states of octahedral and tetrahedral Mn<sup>2+</sup> in  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  manganous sulphide. — «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1963, 67, N 5, 460—465.
332. Gumlich H.-E., Schulz H.-J. Optical transitions in ZnS type crystals containing cobalt. — «J. Phys. Chem. Solids», 1966, v. 27, 187—195.
333. Ham F. S., Slack G. A. Infrared absorption and luminescence spectra of Fe<sup>2+</sup> in cubic ZnS: role of the Jahn—Teller coupling. — «Phys. Rev.», 1971, B4, N 3, 777—798.
334. Holmes O., McClure D. C. Optical Spectra of Hydrated Ions in the Transition Metals. — «J. Chem. Phys.», 1957, v. 26, N 6.
335. Huffman D. R., Wild R. L. Optical Properties of  $\alpha$ -MnS. — «Phys. Rev.», 1967, v 156, N 3, 989—997.

336. Hush N. S. Intervalence transfer absorption. — «*Progr. in Inorg. Chem.*», 1968, v. 8, 391—444.
337. Hush N. S., Hobbs R. J. M. Absorption spectra of crystals containing transition metal ions. — «*Progress in Inorg. Chem.*», 1968, v. 10, 259—486.
338. Iorgensen Chr. K. Electron transfer spectra. — «*Progress in Inorg. Chem.*», 1970, v. 12, 101—158.
339. Judd D. B. Measurements and Specification of Color. — *Analytical Absorption Spectroscopy*. Ed. by G. Mellon, 1960, 515—600.
340. Keester K. L., White W. B. Crystal-field spectra and chemical bonding in manganese minerals. — *Papers and Proc. of the Fifth General Meeting*, 22—35, Cambridge, England, August 30—September 3, 1966, London, 1968.
341. Kleber W., Bautsch H. J., Adam J. Absorptionsspektren natürlicher Granate im Bereich von 200 bis 1500 nm und ihre Bedeutung. — «*Kristall und Techn.*», 1969, 4, N 4, 537—550.
342. Kolbe E. Über die Färbung von Mineralien durch Mn, Cr und Fe. — «*N. Jb. Miner.*», 1935, B. 69, Abt. A, 183—254.
343. Kortüm G. Diffuse Reflectance Spectra of Mercuric Iodide on Differnet Adsorbents. — «*Trans. Faraday Soc.*», 1962, v. 58, N 476, 1624—1631.
344. Krebs J. J., Maisch W. G. Exchange effects in the optical absorption spectrum of  $Fe^{3+}$  in  $Al_2O_3$ . — «*Phys. Rev.*», 1971, B. 4, N 3, 757—764.
345. Krishnamurthy R., Schaap W. B., Perumareddi J. R. Interpretation of the spectra of cyanoaquo complexes of chromium (III) by the theory of non-cubic ligand fields. — «*Inorg. Chem.*», 1967, v. 6, N 7, 1338—1352.
346. Krishnamurthy R., Schaap W. B. A general procedure for obtaining ligand field potentials and relative — orbital energies for  $d^1$  ( $d^9$ ) ions in various ligand fields. — «*Progr. in Coord. Chem.*», 1968.
347. Kubelka P., Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. — «*Zeitsch. f. techn. Physik.*», 1931, N 11a, 593—601.
348. Kubelka P. New contributions to the physics of intensely light-scattering materials. — «*J. Opt. Soc. Am.*», 1948, v. 38, N 5, 448—457.
349. Lehmann G., Harder H. Optical spectra of di- and trivalent iron in corundum. — «*Amer. Miner.*», 1970, 55, N 1—2, 98—105.
350. Low W., Rosengarten G. The optical spectrum and groundstate splitting of  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  in the crystal field of cubic symmetry. — «*J. of Molecular Spectroscopy*», 1964, v. 12, N 4, 319—346.
351. Ludi A., Feitknecht W. Lichtabsorption und Struktur von Kristallverbindungen der Übergangsmetalle. — «*Helv. Chim. Acta*», 1963, v. 46, F. 6, 2226—2238 (Co, Ni), 2238—2248 (Cu).
352. Macfarlane R. M. Optical and magnetic properties of trivalent vanadium complexes. — «*J. Chem. Phys.*», 1964, 40, N 2, 373—377.
353. Mandarino J. A. Absorption and pleochroism: Two much neglected optical properties of crystals. — «*Amer. Miner.*», 1959, v. 44, 65—77.
354. Manning P. G. Absorption spectra of the manganese-bearing chain silicates pyroxmangite, rhodonite, bustamite and serandite. — «*Canad. Mineral.*», 1968, 9, N 3, 348—357.
355. Manning P. G., Harris D. C. Optical-absorption and electron-microprobe studies of some high-Ti andradites. — «*Canad. Miner.*», 1970, 10, N 2, 260—271.
356. Manning P. G. Optical absorption studies of grossular, andradite (var. colophonite) and uvarovite. — «*Canad. Miner.*», 1969, 9, N 5.
357. Manning P. G. The optical absorption spectra of some andradites and the identification of the  ${}^6A_1-{}^4A_1E$  (G) transition in octahedrally bonded  $Fe^{3+}$ . — «*Canad. J. Earth Sci.*», 1967, 4, N 6, 1039—1047.
358. Manning P. G. The optical absorption spectra of the garnets almandine-pyrope, pyrope and spessartine and some structural interpretations of mineralogical significance. — «*Canad. Mineral.*», 1967, 9, N 2, 237—251.
359. Manning P. G. Optical absorption spectra of octahedrally bonded  $Fe^{3+}$  in vesuvianite. — «*Canad. J. Earth Sci.*», 1968, 5, N 1, 89—92.
360. Manning P. G., Nickel E. H. A spectral study of the origin of colour and pleochroism of a titanaugite from Kaiserstuhl and of a riebeckite from St. Peter's Dome, Colorado. — «*Canad. Mineral.*», 1969, 10, N 1, 71—83.
361. Manning P. G. Optical absorption spectra of chromiumbearing tourmaline, black tourmaline and buergerite. — «*Canad. Mineral.*», 1969, 10, N 1, 57—70.

362. McClure D. S. Optical spectra of transition-metal ions in corundum. — «J. Chem. Phys.», 1962, 36, N 10, 2757—2779.
363. McClure D. S. Comparison of the crystal fields and optical spectra of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and ruby. — «J. Chem. Phys.», 1963, 38, N 9, 2284—2294.
364. McClure D. S. Optical spectra of exchange coupled  $\text{Mn}^{2+}$  ion pairs in  $\text{ZnS} : \text{MnS}$ . — «J. Chem. Phys.», 1963, v. 39, N 11, 2850.
365. Melamed N. T. Optical properties of powders. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, 560.
366. Moore R. K., White W. B. Intervalence electron transfer effects in the spectra of the melanite garnets. — «Amer. Miner.», 1971, 56, N 5—6, 826—840.
367. Nassau K., Wood D. An examination of red beryl from Utah. — «Am. Min.», 1968, 53, N 5—6, 801—806.
368. Nelson E. D., Wong J. Y., Schawlow A. L. Far infrared spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$ . Optical Properties of Ions in Crystals, 375—381, 1967. «Phys. Rev.», 1967, 156, N 2, 298—308.
369. Neuchaus A., Richartz W. Absorptionsspektrum und Koordination allochromatisch durch  $\text{Cr}^{3+}$  gefärbter natürlicher und synthetischer Einkristalle und Kristallpulver. — «Angew. Chemie.», 1958, 70, N 13, 430—434.
370. Neuhaus A. Über die Ionenfarben der Kristalle und Minerale am Beispiel der Chromfärbungen. — «Z. für Kristall.», 1960, B. 113, 195—233.
371. Newham R. E., Santoro R. P. Magnetic and optical properties of diopside. — «Phys. Stat. Sol.», 1967, 19, K87—90.
372. Pappalardo R. Ligand field theory and the absorption spectra of  $\text{MnCl}_2$  and  $\text{MnBr}_2$ . J. — «Chem. Phys.», 1959, v. 31, N 4, p. 1056; 1960, v. 33, N 2, 613.
373. Pappalardo R. Absorption spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  in different crystal coordinations. — «J. Molec. Spectrosc.», 1961, 6, 554—571.
374. Pappalardo R., Wood D. L., Linares R. C. Optical absorption spectra of Ni-doped oxide systems. — «J. Chem. Phys.», 1961, 35, N 4, 1460—1478.
375. Pappalardo R., Wood D. L., Linares R. C. Optical absorption study of Co-doped oxide systems. — «J. Chem. Phys.», 1961, 35, N 6, 2041.
376. Perumareddi J. R. Ligand field theory of  $d^3$  and  $d^7$  electronic configurations in noncubic fields. — «J. Phys. Chem.», 1967, v. 71, 3144—3154, 3155—3165.
377. Piller H. Colour measurements in ore-microscopy. — «Mineral Deposita», 1966, 1, N 3.
378. Pitt G. D., Tozer D. C. Optical absorption measurements on natural and synthetic ferromagnesian minerals subjected to high pressures. — «Phys. Earth and Planet. Inter.», 1970, 2, N 3, 179—188.
379. Poole C. P., Jr. The optical spectra and color of chromium containing solids. — «J. Phys. and Chem. Solids.», 1964, 25, N 11, 1169—1182.
380. Pryce M. H. L., Agnetta G., Garofano T., Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U. Low-temperature optical absorption of nickel fluosilicate crystals. — «Philos. Mag.», 1964, 10, N 105, 477—496.
381. Ralph J. E., Townsend M. G. Near-infrared fluorescence and absorption spectra of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{MgO}$ . — «J. Chem. Phys.», 1968, 48, N 1, 149—154.
382. Reinen D. Die Lichtabsorption des  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  in oxidischen Festkörpern mit Granatstruktur. — «Z. f. anorg. und allgem. Chem.», 1964, B. 327, 238.
383. Reinen D. Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen. II Mitt. Die Lichtabsorption des oktaedrisch koordinierten  $\text{Co}^{2+}$  — Ions in der Mischkristallreihe  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  und anderen oxidischen Wirtsgittern. — «Monatshefte für Chemie», 1965; 96, 730—739.
384. Rös ch S. Darstellung der Farbenlehre für die Zwecke des Mineralogen. — «Fortschr Mineralog.», 1929, 13, 73—230.
385. Rös ch S. Messung der Absorptionsfarben von Mineralen und ihre Auswertung. — «Optica Acta», 1964, 11, 267—279.
386. Shankland T. J. Pressure shift of infrared absorption bands in minerals and the effect on radiative heat transport. — «J. Geophys. Res.», 1970, 75, N 2, 409—413.
387. Smitz-Dumont O., Friebel G. Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen. 15. Die Lichtabsorption des zweiwertigen Kobalts in Silikaten vom Olivin-typus. — «Monatshefte für Chemie», 1967, Bd. 98/4, 1583—1602.
388. Slack G. A., Ham F. S., Chrenko R. M. Optical absorption of tetrahedral  $\text{Fe}^{2+}$  (3d<sup>6</sup>) in cubic  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdTe}$ , and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . — «Phys. Rev.», 1966, 152, N 1, 376—402.

389. Slack G. A., Roberts S., Ham F. S. Far-Infrared Optical Absorption of  $Fe^{2+}$  in ZnS. — «Phys. Rev.», 1967, 155, 2, 170—177.
390. Slack G. A., Chrenko R. M. Optical absorption of natural garnets from 1000 to 30 000 wavenumbers. — «J. Opt. Soc. Amer.», 1971, 61, N 10, 1325—1329.
391. Sootha G. D. Transition metal impurities in alkali halides. I. Optical absorption of 3d transition metal ions. — «Phys. status solidi», 1970, A1, N 3, 363—373.
392. Stevenson R. Absorption spectrum of  $MnCO_3$ . — «J. Appl. Phys.», 1968, 39, N 2, Part 2, 1143—1145.
393. Strens R. G. J. The axial-ratation-inversion effect in Jahn-Teller distorted  $ML_6$  octahedra in the epidote and perovskite structures. — «Miner. Mag.», 1966, v. 35, N 273, 777—781.
394. Sturge M. D. Jahn-Teller effect in the  $4T_{2g}$  excited state of  $V^{2+}$  in MgO. — «Phys. Rev.», 1965, 140, N 3A, 880—891.
395. Sutton D. Electronic Spectra of Transition Metal Complexes. L., 1968.
396. Syono Y., Tokonami M., Matsui Y. Crystal field effect on the olivine-spinel transformation. — «Phys. Earth and Planet. Inter.», 1971, 4, N 5, 347—352.
397. Tippins H. H. Charge-transfer spectra of transition-metal ions in corundum. — «Phys. Rev.», 1970, B, 1, N 1, 126—135.
398. Walker I. M., Carlin R. L. Electronic structure of hexaque metal ions. — «J. Chem. Phys.», 1967, v. 46, 3931—3936.
399. Weakliem H. A. Optical spectra of  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , and  $Cu^{2+}$  in tetrahedral sites in crystals. — «J. Chem. Phys.», 1962, 36, N 8, 2117—2140.
400. White W. B., Keester K. L. Optical absorption spectra of iron in the rockforming silicates. — «Amer. Miner.», 1966, 51, N 5—6, 774—791.
401. White W. B., Keester K. L. Selection rules and assignments for the spectra of ferrous iron in pyroxenes. — «Amer. Miner.», 1967, 52, N 9—10, 1508—1514.
402. White W. B., Roy R., Crighton J. McK. The «alexandrite effect», an optical study. — «Amer. Miner.», 1967, 52, 867—871.
403. White W. B., McCarthy G. J., Scheetz B. E. Optical spectra of chromium, nickel, and cobalt-containing pyroxenes. — «Amer. Miner.», 1971, 56, N 1—2, 72—89.
404. Wickersheim K. A., Lefever R. A. Absorption spectra of ferric iron-containing oxides. — «J. Chem. Phys.», 1962, 36, N 3, 844—850.
405. Wilkins R. W. T., Farrell E. F., Naiman C. S. The crystal field spectra and dichroism of tourmaline. — «J. Phys. and Chem. Solids.», 1969, 30, N 1, 43—56.
406. Wood D. J., Ferguson J., Knox K., Dillon J. F. Crystal-field spectra of  $d^3$ ,  $d^7$  ions. III. Spectrum of  $Cr^{3+}$  in various octahedral crystal fields. — «J. Chem. Phys.», 1963, 39, N 4, 890—898.
407. Wood D. L. Absorption, fluorescence, and Zeeman effect in emerald. — «J. Chem. Phys.», 1965, 42, N 10, 3404—3410.
408. Wood D. L., Remeika J. P. Optical absorption of tetrahedral  $Co^{3+}$  and  $Co^{2+}$  in garnets. — «J. Chem. Phys.», 1967, 46, 3595—3602.
409. Wood D. L., Ballman A. A. Blue synthetic quartz. — «Amer. Miner.», 1966, v. 51, 216—2.
410. Wood D. L., Imbusch G. F., Macfarlane R. M., Kisliuk P., Larkin D. M. Optical spectrum of  $Cr^{3+}$  ions in spinels. — «J. Chem. Phys.», 1968, 48, N 11, 5255—5263.
411. Wood D., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. — «Amer. Min.», 1968, v. 53, N 5—6, 777—800.
412. Wright W. D. The measurement of colour. London, Hilger, 1969.

#### Энергия решетки, кристаллические потенциалы, внутрикристаллическое распределение

413. Авилов В. В. О вычислении постоянной Маделунга кристаллов. — «Физ. тверд. тела», 1972, 14, № 9, с. 2550—2554.
414. Аппен А. А., Глушкова В. Б., Каялова С. С. Расчет энергии связи в оксидах. — «Изв. АН СССР. Неорг. материалы», 1965, 1, № 4, с. 576—582.
415. Борисов Ю. А., Булгаков Н. Н. Полуэмпирический метод расчета энергий связи. — «Журн. структурн. химии», 1972, 13, № 1, с. 103—110.
416. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., Изд-во иностр. лит., 1958.

417. Брайнина Д. З., Мень А. Н., Чудаков В. С. и др. К расчету энергии «стабилизации» ионов группы железа в окислах со структурой шпинели. — «Докл. АН СССР», 1965, 160, № 2, с. 379—382.
418. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М. Изд-во АН СССР, 1962.
419. Гребенчиков Р. Г. Энергетика кристаллической решетки силикатов и теплоты образования кремнекислородных анионных радикалов. — «Журн. неорг. химии», 1964, 9, № 5, с. 1038—1048.
420. Иваненко З. И., Малкин Б. З. Деформация решетки и локальные упругие постоянные кристаллов фторидов щелочноземельных металлов. — «Физ. тверд. тела», 1969, 11, в. 7, с. 1859—1866.
421. Малкин Б. З. Силовые постоянные кристаллов фторидов щелочноземельных металлов с примесными ионами редкоземельных элементов. — «Физ. тверд. тела», 1969, 11, № 5, с. 1208—1215.
422. Мамулов С. А. Способы вычисления энергии решетки кристаллов. — «Тр. Восточного научно-иссл. горнорудного ин-та и горного ф-та Сибирского металлург. ин-та», 1961, вып. 2.
423. Маракушев А. А. Теплоемкость, энтропия и химические связи минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Т. I. М., «Наука», 1969.
424. Маракушев А. А. Некоторые связи термодинамических свойств и кристаллохимических особенностей минералов. — В кн.: Идеи Е. С. Федорова в современ. кристаллогр. и минералогии. Л., «Наука», 1970, с. 143—178.
425. Маракушев А. А., Безмен Н. И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. Часть I. Энергия кристаллической решетки сульфидов и окислов. М., «Наука», 1972.
426. Минеева Р. М. Расчет распределения катионов в людивигит-вонсенитах с учетом перекрывания. — «Геохимия», 1973.
427. Минеева Р. М. Потенциалы структурно-неэквивалентных позиций в породообразующих силикатах. — «Докл. АН СССР», 1972.
428. Николаев В. А., Долово-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. IV. Энтальпия. Энергия кристаллической решетки. М., «Недра», 1961.
429. Ормонт Б. Ф. О зависимости между энергетическими, электрофизическими и механическими свойствами полупроводников. «Докл. АН СССР», 1959, т. 124, № 1, с. 129—132.
430. Урусов В. С. К энергетике ионных твердых растворов. «Изв. АН СССР, сер. неорг. мат.», 1969, 5, № 4.
431. Яцимирский К. Б. Энергетика комплексных соединений переходных металлов с позиций теории поля лигандов. — «Журн. неорг. хим.», 1966, XI, в. 11, с. 229—243.
432. Atmogos J. L. La energia de Madelung en los minerales. I. Los polimorfos de la silice. — «Estud. geol.», 1966 (1967), 22, N 1—2, 135—141.
433. Artman J. O., Murphy J. C. Lattice sum evaluations of ruby spectral parameters. — «Phys. Rev.», 1964, 135, 6A, 1622—1639.
434. Bachinski D. J. Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. — «Econ. Geol.», 1969, 64, N 1, 56—65.
435. Boeyens J. C., Gafner G. Direct summation of Madelung energies. — «Acta Cryst.», 1969, A25, 411—414.
436. Born J., Zemann I. Gitterenergetische Berechnungen an Tonerde-Granaten. — «Acta crystallogr.», 1963, 16, N 10, 1064—1065.
437. Burns R. G. Site preferences of transition metal ions in silicate crystal structures. — «Chem. Geol.», 1970, 5, N 4, 275—283.
438. Calais J.-L., Mansikka K., Pettersson G., Vallen J. A calculation of the cohesive energy and elastic constants of MgO. — «Arkiv för Fysik.», 1967, B 34, H. 3—4, 361—366.
439. Damon P. E. Behavior of some elements during magmatic crystallisation. — «Geochim. et cosmochim. acta», 1968, 32, N 5, 564—567.
440. Darwent B. de B. Bond Dissociation Energies in simple molecules. U. S. Departm. of Commerce, National Bureau of Standards, 31, 1970.
441. Dunitz J. D., Orgel L. E. Electronic properties of transition metal oxides. Cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites. — «J. Phys. Chem. Solids.», 1957, 3, 318—333.

442. Fyfe W. S. Lattice energies, phase transformations, and volatiles in the mantle. — «Phys. Earth Planet. Interiors», 1970, 3, 196—200.
443. Giese R. F., Jr. Weller S., Datta P. Electrostatic energy calculations of diaspore ( $\alpha$ -AlOOH), goethite ( $\alpha$ -FeOOH) and groutite ( $\alpha$ -MnOOH). — «Z. Kristallogr.», 1971, 134, N 3—4, 275—284.
444. Hafner St., Raymond M. Self-consistent ionic potentials, fields, and field gradients at the lattice sites of corundum ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). — «J. Chem. Phys.», 1968, 49, N 8, 3570—3579.
445. Hafner St., Raymond M. Effect of oxygen octupoles on the electric field gradient at the Al<sup>3+</sup> sites in corundum ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). — «J. Chem. Phys.», 1970, 52, N 1, 279—281.
446. Henderson P., Dale I. M. The partitioning of selected transition element ions between olivine and groundmass of oceanic basalts. — «Chem. Geol.», 1970, 5, N 4, 267—274.
447. Hutchings M. T. Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. — «Solid State Phys.», 1964, v. 16, 227—273.
448. Jäger E., Perthel R. About the crystal field theory of tetrahedral sites in spinel lattices. — «Phys. status solidi», 1970, 38, N 2, 735—746.
449. Keller W. D. The bonding energies of some silicate minerals. — «Amer. Miner.», 1954, v. 39, N 9—10, 783—793.
450. Löwdin P.-O. Quantum theory of cohesive properties of solids. — «Adv. in Physics», 1956, v. 5, N 17, 1—172.
451. Löwdin P.-O. A theoretical investigation into some properties of ionic crystals. A quantum mechanical treatment of the cohesive energy, the interionic distance, the elastic constants, and the compression at high pressures with numerical applications to some alkali halides. Uppsala, 1948.
452. Matsui Y., Banno Sh. Partition of divalent transition metals between coexisting ferromagnesian minerals. — «Chem. Geol.», 1970, 5, N 4, 259—265.
453. Navrotsky A. The intracrystalline cation distribution and the thermodynamics of solid solution formation in the system FeSiO<sub>3</sub>—MgSiO<sub>3</sub>. — «Amer. Miner.», 1971, 56, N 1—2, 201—211.
454. Nickel E. H. Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. — «Econ. Geol.», 1969, 64, N 8, 934—936.
455. Pettersson G., Vallen J., Calais J.-L. and Mansikka K. Experimental and theoretical determination of the elastic constants of NaCl. — «Arkiv. för Fysik.», 1967, 1334, H. 3—4, 371—376.
456. Pistor W. Optical absorption spectra of V<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in ScCl<sub>3</sub> and InCl<sub>3</sub>. — «Phys. status solidi», 1970, 40, N 1, 581—592.
457. Raymond M. Electric-field-gradient calculations in the aluminium silicates (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>). — «Phys. Rev.», 1971, B 3, N 11, 3692—3701.
458. Raymond M. Electric-field-gradient calculations in spodumene (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). — «Carnegie Inst. Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab.», 1970—1971. Washington, 1971, 227—229.
459. Raymond M. Madelung constants for several silicates. — «Carnegie Inst. Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab.», 1970—1971. Washington, 1971, 225—227.
460. Sahl K., Zemann J. Gitterenergetische Berechnungen an Zirkon. Ein Beitrag zur Ladungsverteilung in der Silikatgruppe. — «Tscherma's mineral. und petrogr. Mitt.», 1965, 10, N 1.4, 97—114.
461. Sakamoto Y. Madelung's coefficient of sulvanite, Cu<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>. — «J. Sci. Hiroshima Univ.», 1964, Ser. A, Div. 2, 27, N 2—3, 111—124.
462. Saltzman M. N., Schor R. Madelung energy of perovskite structures. — «J. Chem. Phys.», 1965, 42, N 10, 3698—3700.
463. Sengupta D., Artman J. O., Sawatzky G. A. «Overlap» contributions to the electric-field-gradient components at the Fe<sup>3+</sup> site in FeOCl. — «Phys. Rev.», 1971, B 4, N 5, 1481—1486.
464. Sharma R. R. Nuclear quadrupole moment of Al<sup>27</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — «Phys. Rev. Lett.», 1970, v. 25, 1622—1623.
465. Sherman J. Crystal energies of ionic compounds and thermochemical applications. — «Chem. Rev.», 1932, v. XI, N 1, 93—170.
466. Slaughter M. Chemical binding in silicate minerals. — «Geochim. et cosmochim. acta», 1966, 30, N 3, 299—314, 315—322, 323—339.
467. Schwartz H. P. The effect of crystal field stabilization on the distribution of transition metals between metamorphic minerals. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1967, c. 31, 503—517.

468. Smith J. V., Ribbe P. H. Atomic movements in plagioclase feldspars: kinetic interpretation. — «Contribs. Mineral. and Petrol.», 1969, 21, N 2, 157—202.

469. Smyth J. R., Smith J. V. Electrostatic energy for ion clustering in intermediate plagioclase feldspar. — «Mineral. Mag.», 1969, 37, N 286, 181—184.

470. Tosi M. P. Cohesion of ionic solids in the Born model. — «Solid State Phys.», 1964, v. 16, 1—120.

471. Vallen J., Pettersson G., Calais J. L., Mansikka K. Calculation of elastic constants of NaF. — «Arkiv för Fysik.», 1967, B 34, H. 3—4, 199—213.

472. Waddington T. C. Lattice energies and their significance in inorganic chemistry. — «Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.», 1959, v. 1, 158—218.

473. Whittaker E. J. W. Madelung energies and site preference in amphiboles. — «Amer. Miner.», 1971, 56, N 5—6, 980—996.

474. Wood R. Madelung constants for the calcium carbide and pyrite crystal structures. — «J. Chem. Phys.», 1962, 37, N 3, 598—600.

475. Zemann J. Der Verlauf der Madelung'schen Zahl für den Wurtzit-Typ bei Änderung des Achsenverhältnisses. — «Tscherma's mineral. und petrogr. Mitt.», 1968, 12, N 4, 439—442.

476. Zoltai T. and Buerger M. J. Relative Energies of Rings of Tetrahedra. — «Z. Krist.», 1960, 114, 1—8.

### Ионные и атомные, орбитальные и средние радиусы

477. Баданов С. С. Систематика атомных радиусов. — «Журн. структурн. химии», 1962, 3, № 5, с. 616—628.

478. Бокый Г. Б. Кристаллохимия. Изд. 3-е. М., «Наука», 1971.

479. Дворянкин В. Ф., Юрьев Г. С. Рентгенографическое изучение химической связи в галогенидах меди. — «Журн. структурн. химии», 1967, т. 8, № 6, с. 1058—1063.

480. Краснов К. С. Радиусы ионов в молекулах неорганических соединений. — «Журн. структурн. химии», 1963, т. 4, № 6, с. 884—891.

481. Кругляк Ю. А. О радиусах сольватированных ионов. — «Журн. физ. химии», 1967, 41, № 4, с. 867—869.

482. Кристофель Н. Н., Тюрксон Э. Э. Расчет волновых функций ионов в кристалле флюорита. — «Тр. Ин-та физ. и астрон. АН Эст. ССР». 1963, № 23, с. 216—218.

483. Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л., изд. ЛГУ, 1969.

484. Марголина А. Ф., Бунтарь А. Г. Электронографическое исследование фтористого натрия. — «Кристаллография», 1968, 13, № 5, с. 892—894.

485. Маслен В. Кристаллические ионные радиусы. — В кн.: Физ. минералов. М., «Мир», 1971, с. 20—21.

486. Маслен В. Электронная плотность во флюорите: анализ рентгеновских данных. — В кн.: Физ. минералов. М., «Мир», 1971, с. 9—19.

487. Петрашень М. И., Абаренков И. В., Кристофель Н. Н. Приближенные волновые функции свободных ионов и ионов в кристалле. — «Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим.», 1960, № 16, вып. 3.

488. Урусов В. С. О физическом смысле различных систем радиусов атомов и ионов и их роли в решении вопросов изоморфизма. — В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971.

489. Щукарев С. А. Неорганическая химия. Т. I. М., Изд-во «Высшая школа», 1970.

490. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. I. Ionic radii of the elements. — «Geochim. Cosmochim. Acta», 1952, 2, 155—169.

491. Biggar G. M. The ionic radius of nickel. — «Mineral. Mag.», 1969, 37, N 286, 299—300.

492. Brill R. Determination of electron distribution in crystals by means of X-rays. Solid State Phys. Vol. 20. N.-Y.—L., Acad. Press, 1967, 1—35.

493. Cho S. J. Spin-polarized electronic energy-band structure in EuS. — «Phys. Rev.», 1967, 157, N 3, 632—640.

494. Fumi F. G. and Tosi M. P. Ionic sizes and Born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides. — «I. Phys. Chem. Solids», 1964, 25, № 1.

495. Järvinen M., Inkinen O. An X-ray diffraction study of rubidium chloride. — «Phys. Stat. Sol.», 1967, 21, 127—135.

496. Kordes E. Berechnung der Ionenradien allein aus den Ionenabständen. — «Zeitschr. Kristall.» 1961, 115, 169—184.
497. Kordes E. Direkte Berechnung der Ionenradien in Alkalihalogeniden aus der Lichtbrechung bzw. Molrefraktion und dem Ionenabstand. — «Tschem. Miner. Petr. Mitteil.», 1962, B. 8, H. 1, 13—23.
498. Ladd M. F. C. The radii of spherical ions. — «Theoret. Chim. Acta.», 1968, 12, N 4.
499. Linkoaho M. V. The deformations of the ions in NaCl and AgCl crystals and the temperature parameters of ions in some alkali halides. — «Acta crystallogr.», 1969, A25, N 3, 450—455.
500. Meisalo V., Inkinen O. An X-ray diffraction analysis of potassium bromide. — «Acta Crystall.», 1967, 22.
501. Morris D. F. C. Ionic radii and enthalpies of hydration of ions. — «Structure and Bonding», 1968, c. 4, 63—82.
502. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. — «Acta Cryst.», 1969, B25, Pt. 5, 925—946.
503. Schoknecht G. Rontgen-Kristallstrukturanalyse mit Faltungsintegralen. Messverfahren und Bestimmung der Elektronendichte in NaCl. — «Naturforsch.», 1957, 12a.
504. Schomaker V., Stevenson D. P. Some revisions of the covalent radii and the additivity rule for the lengths of partially ionic single covalent bonds. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1944, 63, 37—40.
505. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii. — «Acta Cryst.», 1969, B25, Pt. 5, 946—960.
506. Slater J. C. Introduction to Chemical Physics, 1939.
507. Slater J. C. Atomic radii in crystals. — «J. Chem. Phys.», 1964, v. 41, N 10, 3199—3204.
508. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. Ed. by L. E. Sutton. London, The Chemical Society, 1958.
509. Tosim P. Cohesion of ionic solids in the Born model. — «Solid State Phys.», 1964, 16, 1—120.
510. Van Vechten J. A., Phillips J. C. New set of tetrahedral covalent radii. — «Phys. Rev.», 1970, B2, N 6, 2160—2167.
511. Wasastjerna J. A. On the radii of ions. — «Soc. Scient. Fennica, Comment. Phys.-Math.», 1923, t. I, N 38.
512. Weiss R. J. X-ray determination of electron distribution N.-Y., 1966.
513. Whittaker E. J. W., Muntus R. Ionic radii for use in geochemistry. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1970, 34, N 9, 945—956.
514. Witte H., Wölfel E. Electron distribution in NaCl, LiF, CaF<sub>2</sub> and Al. — «Revs Mod. Phys.», 1958, 30, N 1.

#### Химическая связь в отдельных классах минералов

515. Белов Н. В., Победимская Е. А. Характерные особенности кристаллохимии сульфидов, сульфосолей и их аналогов. — «Минер. сб. Львов ун-та», 1966, № 20, вып. 3, с. 326—340.
516. Бершов Л. В., Марфунин А. С. Об оценке химической связи по сверхтонкой структуре спектров ЭПР марганца. — «Докл. АН СССР», 1964, т. 155, № 3, с. 632—635.
517. Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. М., «Недра», 1969.
518. Бокий Г. Б. и др. Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964.
519. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
520. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М., изд-во «Советское радио», 1968.
521. Григорьев Д. П. К объяснению конституции силикатов. — «Докл. АН СССР», 1965, 161, № 6, с. 1400—1403.
522. Додд Ч., Глен Г. Оценка химической связи в силикатных минералах по рентгеновским эмиссионным спектрам. — В кн.: Физ. минералов. М., «Мир», 1971, с. 217—226.
523. Лазарев А. Н. Полиморфизм молекул и сложных ионов в кислородных соединениях кремния и фосфора. I. Природа связей Si—O—Si и величины валентных углов кислорода. — «Изв. АН СССР, сер. хим.», 1964, № 2, с. 235—241.

524. Магницкий В. А. Внутреннее строение и физика Земли. М., «Недра», 1965.
525. Марфуни А. С., Мкртчян А. Р. Мессбауэровские спектры  $Fe^{57}$  в сульфидных минералах. — «Геохимия», 1967, № 10, с. 1094—1103.
526. Медведева З. С. Халькогениды элементов IIIБ подгруппы периодической системы. М., «Наука», 1968.
527. Нефедов В. И., Урусов В. С., Кахана М. М. Рентгеноэлектронное исследование химической связи в минералах Na, Mg, Al и Si. — «Геохимия», 1972, № 1, с. 11—19.
528. Оболончик В. А., Селениды. М., «Металлургия», 1972.
529. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., «Мир», 1964.
530. Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М., «Мир», 1968.
531. Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П. Водородная связь и структура гидросиликатов. М., «Наука», 1972.
532. Самсонов Г. В. О классификации халькогенидов. — В кн.: Халькогениды. Киев, «Наукова думка», 1967.
533. Сахненко В. П., Фесенко Е. Г., Шуваев А. Т. и др. Межатомные расстояния в окислах со структурой типа перовскита. — «Кристаллография», 1972, 17, № 2, с. 316—322.
534. Соколов Н. Д. Водородная связь. — «Журн. Всес. хим. о-ва», 1972, 17, № 3, с. 299—307.
535. Уинтертон Р. Ван-дер-ваальсовы силы. — «Успехи физ. наук», 1971, 105, вып. 2, с. 307—320.
536. Урусов В. С. Химическая связь в кремнеземе и силикатах. — «Геохимия», 1967, № 4, с. 399—412.
537. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., Атомиздат, 1972.
538. Цидильковский И. М. Термомагнитные явления в полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
539. Чепелева И. В., Лазукин В. Н., Дембовский С. А. Электронный парамагнитный резонанс ионов  $Mn^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  в стеклообразном  $TlAsS_2$ . — «Неорг. матер.», 1968, т. 4, № 11, с. 1927—1933.
540. Янчук Э. А. О характере межатомной связи в окислах марганца. — «Минерал. сб. Львов. ун-та», 1970, № 24, вып. 3, с. 247—253.
541. Adler D. Insulating and metallic states in transition metal oxides. — «Solid State Physics», 1968, 21, 1—115.
542. Adler D. Mechanisms for metal-nonmetal transitions in transition-metal oxides and sulfides. — «Rev. Mod. Phys.», 1968, 40, N 4, 714—736.
543. Albers W., Haas C. Band structure and the mechanism of electrical conduction in transition metal compounds. — «Phys. Lett.», 1964, v. 8, N 5, 300—302.
544. Baur W. H. On hydrogen bonds in crystalline hydrate. — «Acta Crystall», 1965, 19, 909—916.
545. Baur W. H. The prediction of bond length variations in silicon-oxygen bonds. — «Amer. Miner.», 1971, 56, N 9—10, 1573—1599.
546. Bergerhoff G., Paeslack J. Sauerstoff als Koordinationszentrum in Kristallstrukturen. — «Z. Kristallogr.», 1968, 126, N 1—3, 112—123.
547. Biornacki S. W. Molecular orbital approximation study of the  $Co^{2+}$  impurity in ZnSe — ligand hyperfine structure. — «Phys. status solidi», 1972, 51, N 2, 829—840.
548. Bither T. A., Bouchard R. J., Cloud W. H., Donchue P. C., Siemons W. J. Transition metal pyrite dichalcogenides. — «Inorg. Chem.», 1968, 7, N 11, 2208—2220.
549. Bratož S. Electronic theories of hydrogen bonding. — «Adv. Quant. Chem.», 1967, v. 3, 209—239.
550. Brostigen G., Kjekshus A. Bonding schemes for compounds with the pyrite, marcasite, and arsenopyrite type structures. — «Acta chem. scand.», 1970, 24, N 8, 2993—3012.
551. Brown G. E., Gibbs G. V. Oxygen coordination and the Si—O bond. — «Amer. Miner.», 1969, 54, N 11—12, 1528—1539.
552. Brown G. E., Gibbs G. V., Ribbe P. H. The nature and the variation in length of the Si—O and Al—O bonds in framework silicates. — «Amer. Miner.», 1969, 54, N 7—8, 1044—1061.

553. Brown G. E., Gibbs G. V. Stereochemistry and ordering in the tetrahedral portion of silicates. — «Amer. Miner.», 1970, 55, N 9—10, 1587—1607.
554. Burns R. G., Vaughan D. J. Interpretation of the reflectivity behavior of ore minerals. — «Amer. Miner.», 1970, 55, N 9—10, 1576—1586.
555. Busch G., Hulliger F. Mineralien als Vorbilder für neue Halbleiterverbindungen. — «Helv. Phys. Acta», 1960, v. 33, N 6—7, 657.
556. Cruickshank D. W. J. The role of  $3d$ -orbitals in  $\pi$ -bonds between a) silicon, phosphorus, or chlorine and b) oxygen or nitrogen. — «J. Chem. Soc.», 1961, 5486—5504.
557. Drickamer H. G., Lewis G. K., Fung S. C. The oxidation state of iron at high pressure. — «Science», 1969, 163, N 3870, 885—890.
558. Godenough J. B. Description of transition-metal compounds: application to several sulfides. — «Colloques Intern. du CNRS», 1967, N 157, 263—292.
559. Godenough J. B. Descriptions of outer  $d$  electrons in thiospinels. — «J. Phys. and Chem. Solids.», 1969, 30, N 2, 261—280.
560. Hamilton W. C., Ibers J. A. Hydrogen bonding in solids. N-Y., 1968.
561. Harrison W. A. Metallic Bonds. Physical Chemistry: An Advanced Treatise, v. V, Valency, Ed. by H. Eyring Acad. Press, 1970.
562. Hulliger F., Mooser E. Semiconductivity in pyrite, marcasite and arsenopyrite phases. — «J. Phys. and Chem. Solids», 1965, 26, N 2, 429—433.
563. Hulliger F. Crystal chemistry of the chalcogenides and pnictides of the transition elements. — «Structure and Bonding», 1968, 4, 83—299.
564. Jaynes E. T. Ferroelectricity. Princeton, 1953.
565. Jellinek F. Sulphides. — In: Inorganic Sulphur Chemistry Ed. by G. Nickless. Elsevier Publ. Comp., 1968.
566. Kjekshus A., Nicholson D. G. The significance of back-bonding in compounds with pyrite, marcasite, and arsenopyrite type structures. — «Acta Chem. Scand», 1971, 25, N 3, 866—876.
567. Kjekshus A., Pearson W. B. Phases with the nickel arsenide and closely related structures. — «Progress in Solid State Chemistry», 1964, v. 1, 83—174.
568. Ladd M. F. C. The location of hydrogen atoms in crystalline ionic hydrates. — «Z. Kristallogr.», 1968, 126, 147—152.
569. Lin Sh. H. Hydrogen Bonding. Physical Chemistry, Advanced Treatise, v. V, Valency. Ed. by H. Eyring Acad. Press, 1970.
570. Lotgering F. K., Van Stapelle R. P., Van der Steen G. H. A. M., Van Wieringen J. S. Magnetic properties, conductivity and ionic ordering in  $R_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ . — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, 30, 799—804.
571. Louisnathan S. J., Gibbs G. V. Bond length variation in  $TO_4$  tetrahedral oxyanions of the third row elements: T-Al, Si, P, S and Cl. — «Mater. Res. Bull.», 1972, 7, N 11, 1281—1292.
572. Margenau H., Kestner N. R. Theory of intermolecular forces. Pergamon Press, L., Oxf. N—4, 1971.
573. Mooser E., Pearson W. B. The chemical bond in semiconductors. — «Progress in semicond.», 1960, v. 5, 103—139.
574. Nickel E. H. The application of ligand field concepts to an understanding of the structural stabilities and solid-solution limits of sulphides and related minerals. — «Chem Geol.», 1970, 5, N 4, 233—241.
575. O'Nions R. K., Smith D. G. W. Bonding in  $SiO_2$  and  $Fe_2O_3$  by oxygen  $K_{\alpha}$ X-ray emission spectra. — «Nature, Phys. Sci.», 1971, 231, N 23, 130—133.
576. Pauling L. The nature of the chemical bond in sulvanite,  $Cu_3VS_4$ . — «Tscherm. Miner. Petr. Mitt.», 1964, B 10, 379—384.
577. Pauling L. Crystallography and chemical bonding of sulfide minerals. — «Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.», 1970, N 3, 125—131.
578. Pauwels L. J. Energy level diagrams of the «NiAs» — «pyrite» — and «spinel»-type sulfides of Fe, Co and Ni. — «Bull. Soc. Chim. Belges.», 1970, 79, 549—566.
579. Pearson W. B. The crystal structures of semiconductors and a general valence rule. — «Acta crystallogr.», 1964, 17, N 1, 1—15.
580. Phillips J. C. Ionicity of the chemical bond in crystals. — «Rev. Mod. Phys.», 1970, 42, N 3, 317—356.
581. Phillips J. C., Van Vechten J. A. Spectroscopic analysis of cohesive energies and heats of formation of tetrahedrally coordinated semiconductors. — «Phys. Rev.», 1970, B2, 2147—2160.
582. Ramberg H. Chemical bonds and distribution of elements in silicates. — «J. Geol.», 1952, 60, N 4.

583. Scanlon W. W. The physical properties of semiconducting sulfides, selenides and tellurides. — «Internat. Mineral. Assoc. Papers and Proc. 3rd Gen. Meet.», Washington, 1962, S. 1., 1963, 135—143.
584. Smith D. G. W., O'Nions R. K. Investigations of bonding in some oxide minerals by oxygen  $K_{\alpha}$  emission spectroscopy. — «Chem. Geol.», 1972, 9, N 1, 29—43.
585. Soules Th. F., Kelly E. J., Vaught D. M., Richardson J. W. Energy-band structure of  $SrTiO_3$  from a self-consistent-field tight-binding calculation. — «Phys. Rev.», 1972, B 6, N 4, 1519—1532.
586. Suchet J. P., Bailly F. La liaison chimique dans les cristaux minéraux. — «Annales de Chimie», 1965, t. 10, N 11, 12, p. 517—532.
587. Taylor D. The relationship between SiO distances and Si—O—Si bond angles in the silica polymorphs. — «Miner. Mag.», 1972, 38, N 297, 629—631.
588. Vaughan D. J., Burns R. G., Burns V. M. Geochemistry and bonding of thiospinel minerals. — «Geochim. et cosmochim. acta», 1971, 35, N 4, 365—381.
589. Verhoogen J. Physical properties and bond type in Mg-Al oxides and silicates. — «Amer. Miner.», 1958, 43, 552—579.
590. Vesely C. J., Langer D. W. Electronic core levels of the IIB-VIA compounds. — «Phys. Rev.», 1971, B4, N 2, 451—462.
591. Wilson J. A., Yoffe A. D. The transition metal dichalcogenides. Discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. — «Adv. Phys.», 1969, 18, N 73, 193—335.

Предисловие . . . . .	3
<b>1. Квантовая теория и строение атомов . . . . .</b>	<b>6</b>
1.1. Геохимия — история самосогласующихся атомов в минералах Земли . . . . .	6
1.2. Начала квантовой теории . . . . .	8
<i>Модель атома по Резерфорду — Бору и три основные начала «старой квантовой теории» (8). Расчет радиуса и энергии орбит атома водорода (10). Строение атома (водорода) и спектры (11). Тонкая структура спектров и развитие квантовой теории; квантовые числа (13).</i>	
1.3. Основное уравнение квантовой механики — уравнение Шредингера . . . . .	18
Физические основы (18). Вывод уравнения Шредингера (23)	
1.4. Атомные орбитали (решения уравнения Шредингера) . . . . .	29
Физическое значение решений уравнения Шредингера (31). Физическое значение атомных орбиталей (31). Систематика атомных орбиталей по типу <i>s, p, d, f</i> (35).	
1.5. Орбитальные радиусы (решения уравнения Шредингера) . . . . .	38
О расчетах структур многоэлектронных атомов (38). Орбитальные радиусы и волновые функции атомов (40)	
1.6. Спин электрона . . . . .	43
1.7. Электронные конфигурации и периодическая система элементов . . . . .	45
1.8. Термы и состояния атомов . . . . .	48
Описание состояний атомов (48). Обозначение состояний атома с помощью термов (51). Вывод термов из электронных конфигураций (51). Схема энергетических уровней и гамильтониан свободного атома и иона (54). Энергии термов свободных атомов и ионов (55). Атомная спектроскопия и спектральный анализ минералов, пород, руд; спектроскопия — космохимия — астрофизика (55)	
<b>2. Теория кристаллического поля . . . . .</b>	<b>57</b>
2.1. Действие симметрии кристаллического поля на атомные орбитали и термы атомов. Симметрия атомных орбиталей в кристаллическом поле; понятие о характерах и неприводимых представлениях (= типах симметрии) (58). Таблицы корреляций типов симметрии в различных точечных группах (69). Правила отбора, связанные с типами симметрии (71)	58
2.2. Три типа поведения ионов в кристаллическом поле: слабое, среднее и сильное кристаллические поля . . . . .	75
2.3. Группа железа: расщепление термов кристаллическим полем . . . . .	77
Электронные конфигурации, термы, расщепление кубическим полем (качественные схемы) (77). Параметры кубического кристаллического поля; диаграммы Танабе — Сугано (81). Расщепления вследствие спин-орбитального взаимодействия, конфигурационной неустойчивости, понижения симметрии (83)	
<b>3. Теория молекулярных орбиталей . . . . .</b>	<b>94</b>
3.1. Введение . . . . .	94
3.2. Общая теория химической связи; метод молекулярных орбиталей (МО), метод валентных связей (ВС) . . . . .	98

Описание и классификация молекулярных орбиталей (98). Расчет энергии и коэффициентов молекулярных орбиталей (на примере молекулярного иона $H_2^+$ ) (107). Расчет молекулярных орбиталей октаэдрических и тетраэдрических комплексов переходных и непереходных ионов (115). Метод валентных связей; гибридные атомные орбитали (129).	
3.3. Анализ схемы МО: получаемых из нее информация и основные понятия теории химической связи . . . . .	134
Общая модель химической связи в методе МО (134). Кулоновские интегралы $\mathcal{H}_{AA}$ в методе МО — потенциалы ионизации — ЭИВС; глубокий смысл самосогласования; электроотрицательность (135). Коэффициенты $c_i$ и анализ заселенности; ионность-ковалентность связи и эффективные заряды; валентность и зарядность (148).	
4. Зонная теория и спектры отражения минералов . . . . .	152
4.1. Основные понятия и методы зонной теории . . . . .	153
Волновой вектор $k$ в случае свободного электрона (153). Два приближения зонной теории: слабой связи (почти свободных электронов) и сильной связи (154). Понятие о $k$ -пространстве и зонах Бриллюэна (156). Классификация орбиталей в кристаллах по типу симметрии (158). Схемы зонного (полосового) строения (161). Заполнение зон; распределение электронов по состояниям; поверхность Ферми (163). О методах расчета зонного строения (163).	
4.2. Разбор зонных схем и спектров отражения минералов . . . . .	164
Спектры собственного поглощения и отражения; измеряемые и вычисляемые параметры (165). Структурный тип $NaCl-MgO-PbS$ (167). Структурный тип сфалерита (169). Структурный тип вюрцита (172).	
5. Спектроскопия и химическая связь . . . . .	173
5.1. Общий обзор и параметры спектроскопии твердого тела: мессбауэровской, рентгеновской, оптической, радиоспектроскопии (ЭПР, ЯМР, ЯКР) . . . . .	173
5.2. Основные понятия и параметры химической связи с точки зрения спектроскопии . . . . .	178
6. Оптические спектры поглощения и природа окраски минералов . . . . .	184
6.1. Параметры спектров поглощения . . . . .	184
Единицы измерения энергии оптических переходов (184). Интенсивность поглощения (186). Зависимость от концентрации (188). Спектры диффузного отражения (190).	
6.2. Типы оптических спектров поглощения и правила отбора . . . . .	191
6.3. Описание спектров поглощения ионов группы железа . . . . .	194
Титан (194). Ванадий (198). Хром (201). Марганец (204). Железо (208). Кобальт (217). Никель (222). Медь (224).	
6.4. Природа окраски минералов . . . . .	226
Типы окраски минералов (227).	
7. Структура и химическая связь . . . . .	230
7.1. Современные методы описания и расчета химической связи в твердом теле . . . . .	230
7.2. Энергия решетки ионных кристаллов . . . . .	233
7.3. Решеточные суммы, параметры кристаллического поля, спектроскопические параметры и внутрикристаллическое распределение . . . . .	241
7.4. Атомные и ионные, орбитальные и средние радиусы . . . . .	248
Ионные радиусы и молекулярные орбитали (249). Системы аддитивных ионных и атомных радиусов (252). Оценка систем аддитивных радиусов (254). Орбитальные радиусы (255). Экспериментальные рентгенографические и электронографические определения размеров атомов (255).	
8. Химическая связь в отдельных классах и группах минералов (теоретические расчеты и экспериментальные параметры) . . . . .	259
8.1. Многообразие аспектов сложного явления химической связи и многосторонние экспериментальные и расчетные возможности, предоставляемые зонной теорией и теорией молекулярных орбиталей . . . . .	259
8.2. Химическая связь в силикатах . . . . .	262
Описание химической связи в $SiO_4^{4-}$ в рамках рассчитанной схемы молекулярных орбиталей (262). Схема $MO\ SiO_4^{4-}$ по рентгеновским и рентгеноэлектронным спектрам (262). Эффективные заряды Si и Al в силикатах и алюмосиликатах (264). Об описании химической связи в силикатах в зонной модели (265). Степень ионности-ковалентности связи в катионных полиэдрах по данным сверхтонкой структуры спектров ЭПР (266). Энергии структурных положений, энергии стабилизации и внутрикристаллические поля в силикатах (267). Состояние связи железа в силикатах и внутрикристаллическое распределение в катионных-полиэдрах по	

мессбауэровским спектром (269). Химический смысл параметров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в силикатах (269). Вариации расстояний Si—O и валентных углов Si—O—Si и изменения состояния связи мостиковых и немостиковых кислородов (270).	
8.3. Химическая связь в сульфидах и близких к ним соединениях . . . . .	272
Многообразие аспектов химической связи в сульфидах и близких соединениях и теоретические схемы (273). Ширина запрещенной зоны в сульфидах, типы кристаллов и типы оптических переходов; ионность и зонная схема (274). Взаимодействие M—M и M—S—M в сульфидах переходных металлов и связь со свойствами и структурой (277). Состояние Fe (Sn, Au, Te) в сульфидах по данным мессбауэровских спектров (282). Полярность связи и донорно-акцепторные взаимодействия в сульфидах и сульфосолях As, Sb, Bi по данным ЯКР (283). Структурные особенности сульфидов и близких соединений с точки зрения электронного строения (286). Обзор данных по химической связи изученных сульфидных систем (289).	
8.4. Особенности химической связи в других классах минералов . . . . .	293
Окислы (293). Соли кислородных кислот (294). Галоиды (294). Межмолекулярные взаимодействия (294). Водородная связь (295).	
Предметный указатель . . . . .	297
Список литературы . . . . .	301

**Арнольд Сергеевич Марфунин**  
**ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ МИНЕРАЛОВ**

Редактор издательства *В. И. Максеев*. Технический редактор *Т. Г. Сивова*. Корректор *Н. А. Громова*.  
Художественный редактор *В. В. Евдокимов*. Художник *А. Д. Смеляков*.  
График-иллюстратор *А. К. Гришина*.

Сдано в набор 25/X 1973 г. Подписано в печать 19/II 1974 г. Т-01399. Формат 70 × 100<sup>1/16</sup>. Бумага № 1. Печ. л. 20,5. Усл. п. л. 26,65. Уч.-изд. л. 27,91. Тираж 3500 экз. Заказ № 626/4297—1. Цена 3 р. 14 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Ленинградская типография № 6 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
196006, г. Ленинград, Московский пр., 91.

1039