

PACS: 63.20.Kr, 64.70.-p, 64.90.+b, 71.70.-d, 71.70.Ch, 71.90.+q, 75.60.-d

В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА d -ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Исследуется расщепление энергетических уровней одного d -электрона в кристаллическом поле деформированного октаэдрического комплекса, являющегося основной составной частью сложной молекулярной системы. Сложное молекулярное соединение трактуется как упругий континуум, содержащий вкрапленные в него октаэдрические комплексы. Используется метод последовательной деформации исходной пространственной конфигурации. Искажения октаэдра описываются тензорами бесконечно малых деформаций, обусловленных внутренней деформацией комплекса (эффект Яна–Теллера) и упругим воздействием на октаэдр окружающей среды. Показано, что конкурентное влияние внутренней и внешней деформаций может приводить к нетривиальному поведению расщепления уровней энергии. Экстраполяция выводов модели на большее число d -электронов координированного иона позволяет предположить возможность (при определенных условиях) повышения вероятности высокоспиновых состояний (в молекулярных системах, содержащих индуцируемые температурой высокоспиновые комплексы переходных металлов) под влиянием внешнего давления.

1. Модель

Рассмотрим один внешний d -электрон иона (атома), занимающего центральное положение в октаэдрическом комплексе. Поле окружения создает потенциал V , расщепляющий основной терм ${}^{2S+1}D = {}^2D$, пятикратно орбитально вырожденный и двукратно – по спине.

Предполагаем, что внутриатомные взаимодействия в значительной мере превышают взаимодействия искомого d -электрона с внешним полем. Поэтому для расчета влияния кристаллического поля на состояния d -электрона можно использовать теорию возмущений, которая приводит к секулярному уравнению 5-го порядка, давая поправки к энергии основного уровня:

$$\|V_{mm'} - \varepsilon\delta_{mm'}\| = 0, \quad (m, m' = 2, 1, 0, -1, -2). \quad (1)$$

Здесь матричный элемент возмущения \hat{V}

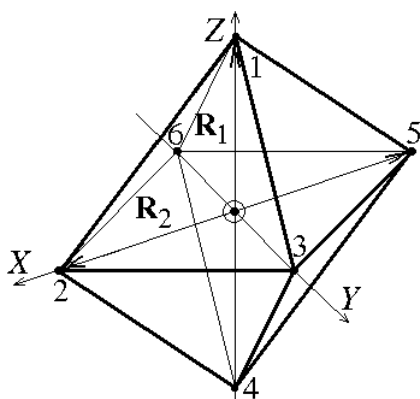


Рис. 1. Геометрическая конфигурация недеформированного октаэдрического комплекса ($R_1 = R_2$). Цифрами обозначены положения лигандов, окружающих центрированный ион

$$V_{mm'} = \sum_{i=1}^6 eq_i \int \frac{\Psi_m^* \Psi_{m'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} d\tau \quad (2)$$

вычисляем на волновых функциях d -электрона. Суммирование в (2) проводим по шести окружающим центральный ион лигандам, рассматриваемым в приближении кристаллического поля как точечные заряды q_i и расположенным на одинаковом расстоянии $|\mathbf{R}_i| = R_1 = R_2$ (рис. 1).

Искажения координат узлов октаэдра вследствие внутренних и внешних (по отношению к октаэдрическому комплексу) причин описываем заданием тензоров бесконечно малых деформаций. В результате последовательной деформации радиус-вектор \mathbf{R}_i трансформируем

вначале в $\mathbf{R}'_i = \mathbf{R}_i + \Delta\mathbf{R}'_i$, а затем – в $\mathbf{R}''_i = \mathbf{R}'_i + \Delta\mathbf{R}''_i$ ($\mathbf{R}_i = \sum_{n=1}^3 X_{(i)n} \mathbf{e}_n$, где

\mathbf{e}_n – орты ортогональной системы координат).

Предполагаем, что координаты преобразуются по закону

$$X'_\alpha = X_\alpha + \sum_{\alpha'} \varepsilon_{\alpha\alpha'} X_{\alpha'}, \quad X''_p = X'_p + \sum_q \beta_{pq} X'_q,$$

где $\varepsilon_{\alpha\alpha'}$ и β_{pq} – компоненты вышеуказанных тензоров деформации.

В результате последовательной деформации имеем

$$X''_\alpha = X_\alpha + \sum_{\alpha'} (\varepsilon_{\alpha\alpha'} + \beta_{\alpha\alpha'}) X_{\alpha'} + \sum_{\alpha''} \beta_{\alpha\alpha''} \varepsilon_{\alpha''\alpha'} X_{\alpha'}. \quad (3)$$

Разлагая потенциал $q_i/|\mathbf{r} - \mathbf{R}''_i|$ по смещениям до квадратичных членов включительно и опираясь на методологию [1], матричный элемент $V_{mm'}$ приводим к виду

$$V_{mm'} = V_{mm'}^{(0)} + V_{mm'}^{(1)} + V_{mm'}^{(2)}, \quad (4)$$

где каждое слагаемое, отмеченное цифрой сверху, отвечает соответствующему порядку разложения потенциала, а значит, и зависимости от компонент тензоров введенных бесконечно малых деформаций.

2. Предварительные результаты

Одним из результатов расчетов является аналитическая зависимость уровней энергии d -электрона от параметров кристаллического и упругого поля:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= V_{00} = E_0 + \frac{3}{5}\Delta + 2\tilde{D}_S + 3\tilde{D}_n + \frac{9}{8}\tilde{D}_\tau, \\
 \varepsilon_2 &= V_{22} + V_{2,-2} = E_0 + \frac{3}{5}\Delta - 2\tilde{D}_S + \frac{1}{2}\tilde{D}_n + \frac{19}{8}\tilde{D}_\tau, \\
 \varepsilon_3 &= V_{22} - V_{2,-2} = E_0 - \frac{2}{5}\Delta - 2\tilde{D}_S + \frac{1}{2}\tilde{D}_n - 2\tilde{D}_\tau, \\
 \varepsilon_{4,5} &= V_{11} = E_0 - \frac{2}{5}\Delta + \tilde{D}_S - 2\tilde{D}_n - \frac{3}{4}\tilde{D}_\tau.
 \end{aligned} \tag{5}$$

В выражениях (5) каждое слагаемое, будь-то энергия электрона в сферически распределенном зарядовом потенциале E_0 или основной параметр расщепления в кубическом поле $\Delta = 10Dq$, либо параметры $\tilde{D}_S, \tilde{D}_n, \tilde{D}_\tau$, по аналогии с (4) представляет собой линейную комбинацию трех компонент (см. прил. I).

Полученные значения энергетических уровней d -электрона (5) в зависимости от фактора, искажающего начальные координаты октаэдра, позволяют исследовать влияние на расщепления как локальных ($\varepsilon_{ik} \neq 0$), так и внешних ($\beta_{ik} \neq 0$) деформаций и их комбинаций.

Рассмотрены полносимметричная деформация (симметрия a_{1g}), изменяющая основной параметр расщепления Δ (в этом случае $\tilde{D}_S = \tilde{D}_n = \tilde{D}_\tau = 0$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2, \varepsilon_3 = \varepsilon_{4,5}$), и деформация, тетрагонально искажающая октаэдр (симметрия e_g), когда наблюдается последующее снятие вырождения ($\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ и $\varepsilon_3 \neq \varepsilon_{4,5}$). Причем в случае удлинения октаэдра вдоль оси Z (при этом $R_1 > R_2$), когда $\gamma_{33} > 0$ и $\gamma_{11} = \gamma_{22} = 0$ ($\gamma_{ik} = (\varepsilon_{ik} + \beta_{ik})\delta_{ik}$), параметры \tilde{D}_S и \tilde{D}_n связаны с аналогичными D_S и D_t из [1] предельными соотношениями $\lim_{R_1 \rightarrow R_2} D_S = -\tilde{D}_S^{(1)}$, $\lim_{R_1 \rightarrow R_2} D_t = -\frac{1}{2}\tilde{D}_n^{(1)}$. Отметим, что при прочих равных условиях сплющивание октаэдра вдоль оси Z (когда $\gamma_{33} < 0$ при $\gamma_{11} = \gamma_{22} = 0$) переворачивает уровни энергии ε_1 и ε_2 , аналогично ε_3 и $\varepsilon_{4,5}$. На рис. 2–4 представлены схематические интерпретации расщепления уровней вследствие воздействия кристаллического поля и деформации.

Кроме непосредственного воздействия деформации на расщепление уровней влияет и неточность кулоновского взаимодействия («расплывание заряда» или неортогональность d -состояний электрона к состояниям лигандов). Такое положение вещей можно качественно описать введением в теорию вместо целочисленных зарядов e, q_i их «средних» значений \bar{e}, \bar{q}_i , считая последние параметрами, зависящими, очевидно, от геометрии и физических характеристик структурных элементов комплекса.

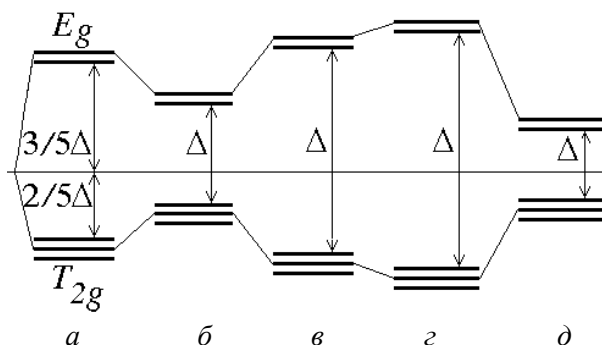


Рис. 2. Схематическое изображение расщепления d -орбиталей при полносимметричной деформации октаэдра: a – отсутствие деформации: $\varepsilon = \beta = 0 \Rightarrow \gamma = 0 \Rightarrow \Delta = \Delta^{(0)}$; b, c – отсутствие деформации при гашении: $\gamma = 0, \varepsilon \neq 0$ и $\beta \neq 0$ при $\varepsilon = -\beta$; случай $\varepsilon\beta > 0 \Rightarrow \Delta^{(1)} = 0 \Rightarrow \Delta = \Delta^{(0)} + \Delta^{(2)}$, когда $\Delta^{(2)} < 0$ (b) и $\Delta^{(2)} > 0$ (c); d – деформация типа $\gamma < 0 \Rightarrow$ сжатие ($\Delta^{(1)} > 0, \Delta^{(2)} \lesseqgtr 0$); d – деформация типа $\gamma > 0 \Rightarrow$ расширение ($\Delta^{(1)} < 0, \Delta^{(2)} \gtrless 0$)

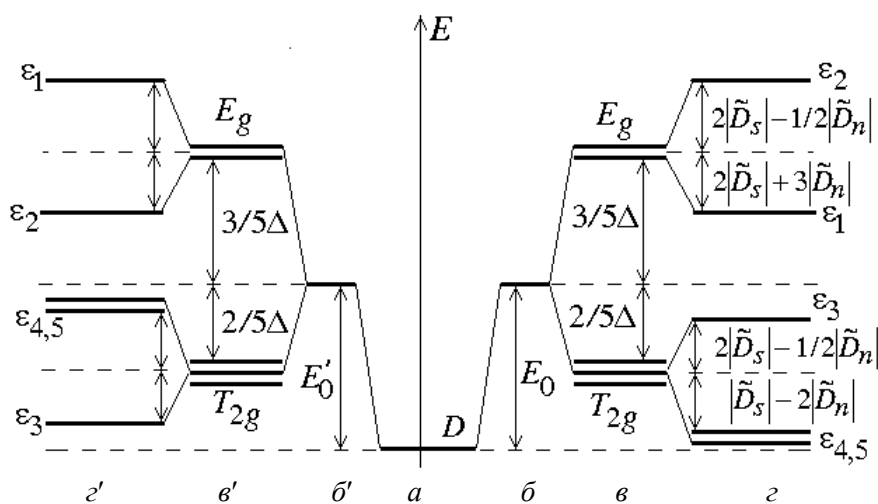


Рис. 3. Схематическое изображение расщепления и связи между параметрами расщепления d -уровней D -терма в бесконечно мало тетрагонально деформируемом октаэдре для случаев, когда ион находится: a – в свободном состоянии; b, b' – в сферическом поле; c, c' – в поле октаэдра; d, d' – в поле тетрагонально искаженного октаэдра соответственно при удлинении вдоль оси z ($\gamma_{33} > \gamma$) и при укорачивании по оси z ($\gamma_{33} < \gamma$)

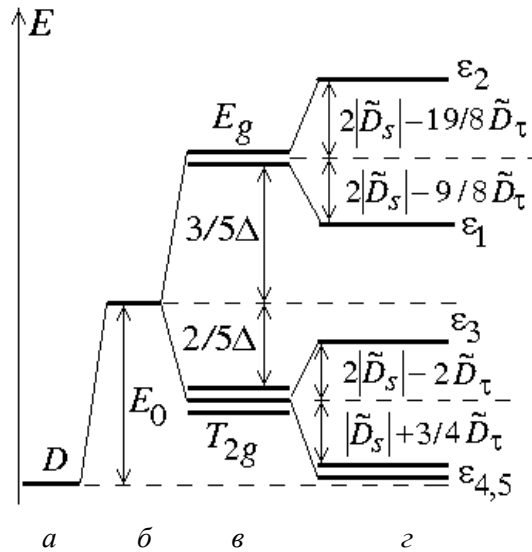


Рис. 4. Схематическое изображение расщепления уровней d -электрона и соотношения между параметрами в случае деформации типа $\gamma_{33} = \gamma$ (полносимметричная часть), $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \bar{\gamma} \neq \gamma$, когда $\bar{\gamma} < \gamma$ (экваториальное сжатие): a – свободный ион; b – сферическое поле; v – октаэдрическое поле ($\gamma \geq 0$); z – экваториально искаженный октаэдр

В заключение отметим, что переход к многоэлектронной задаче в приближении кристаллического поля требует введения такой величины, как средняя энергия спаривания [1]. В сравнении последней с основным параметром расщепления Δ и определяется в рамках данного метода преобладающее спиновое состояние (Low spin state (LS) or High spin state (HS)) в кроссоверных соединениях [1–3]. Очевидно, одноэлектронное приближение, не претендующее на безусловное обобщение, в то же время позволяет проще и нагляднее представить основные физические причины расщепления. В частности, дает возможность судить в какой-то мере о тенденции влияния внешнего давления. По крайней мере, можно сделать некоторые простые заключения, согласующиеся по идейным соображениям с положениями и выводами, развиваемыми и высказываемыми в [4–9]. Так, во-первых, на величину расщепления в определенной степени влияет конкурентный характер «внутренней» и «внешней» деформаций [4,6]; во-вторых, однородное внешнее давление в силу анизотропных свойств среды может приводить к заметному отклонению локальной геометрии комплекса от начальной, что ведет, по-видимому, к реальной возможности существования структурных фазовых превращений с достаточно «большими» временами релаксации и остаточными явлениями [5].

Вполне вероятно, что для некоторых соединений существуют определенные условия, когда HS индуцируется давлением [4,5]. Общепринято считать, что поскольку HS-фаза характеризуется большим объемом по сравнению с LS-состоянием, то, в общем-то, внешнее давление должно приводить к состояниям с низким спином, что и подтверждается экспериментально в подавляющем большинстве случаев [3–9]. Общепринятым также считается увеличение HS с изменением температуры и повышение температуры перехода LS \Rightarrow HS под давлением. В то же время в [7–9] впервые было показано уменьшение температуры перехода под давлением и сделана попытка объяснить такое явление с привлечением упругих свойств исследуемых железосодержащих металлоорганических соединений.

Если к этому добавить присутствие кооперативных эффектов в твердых соединениях данного типа, то становятся понятными и неординарность, и многоканальность явления spin crossover. Основой в объяснении этого явления должны выступать, по-видимому, низкая симметрия, кооперативность и упругий характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Приложение I

Определение параметров:

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}, \\ E_0^{(0)} &= eq6F_0, \quad E_0^{(1)} = eq2RF_0'(\gamma_{11} + \gamma_{22} + \gamma_{33}), \quad (П.1.1) \\ E_0^{(2)} &= eq\{RF_0'(\tilde{\gamma}_n^2 + \tilde{\gamma}_\tau^2) + R^2F_0''(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2 + \gamma_{33}^2)\}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta &= \Delta^{(0)} + \Delta^{(1)} + \Delta^{(2)}, \\ \Delta^{(0)} &= eq\frac{5}{3}F_4, \quad \Delta^{(1)} = eq\frac{5}{3}RF_4'\gamma, \quad \Delta^{(2)} = eq\frac{5}{3}\left[RF_4'\beta\varepsilon + \frac{R^2}{2}F_4''\gamma^2\right]; \quad (П.1.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}_S &= \tilde{D}_S^{(0)} + \tilde{D}_S^{(1)} + \tilde{D}_S^{(2)}, \\ \tilde{D}_S^{(0)} &= 0, \quad \tilde{D}_S^{(1)} = \frac{2}{7}eq\frac{1}{2}RF_2'(2\gamma_{33} - (\gamma_{11} + \gamma_{22})), \quad (П.1.3) \end{aligned}$$

$$\tilde{D}_S^{(2)} = \frac{2}{7}eq\frac{1}{2}\left\{RF_2'\left(\tilde{\gamma}_n^2 - \frac{1}{2}\tilde{\gamma}_\tau^2\right) + R^2F_2''\left(\gamma_{33}^2 - \frac{1}{2}(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2)\right)\right\};$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}_n &= \tilde{D}_n^{(0)} + \tilde{D}_n^{(1)} + \tilde{D}_n^{(2)}, \\ \tilde{D}_n^{(0)} &= 0, \quad \tilde{D}_n^{(1)} = \frac{2}{21}eqRF_4'2(\gamma_{33} - \gamma), \quad (П.1.4) \\ \tilde{D}_n^{(2)} &= \frac{2}{21}eq\{RF_4'(\tilde{\gamma}_n^2 - 2\beta\varepsilon) + R^2F_4''(\gamma_{33}^2 - \gamma^2)\}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}_\tau &= \tilde{D}_\tau^{(0)} + \tilde{D}_\tau^{(1)} + \tilde{D}_\tau^{(2)}, \\ \tilde{D}_\tau^{(0)} &= 0, \quad \tilde{D}_\tau^{(1)} = \frac{4}{21}eqRF_4'[(\gamma_{11} + \gamma_{22}) - 2\gamma], \quad (П.1.5) \end{aligned}$$

$$\tilde{D}_\tau^{(2)} = \frac{2}{21}eq\{RF_4'(\tilde{\gamma}_n^2 - 4\beta\varepsilon) + R^2F_4''[(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2) - 2\gamma^2]\}.$$

Здесь F_k – функция от R (как и ее производные F_k' , F_k'') при $k = 0, 2, 4$ связана с радиальной частью волновой функции электрона $F_{n,l}(r)$ выражением

(см. [1])
$$F_k(R) = R^{-(k+1)} \int_0^R r^k R_{n,l}^2(r) r^2 dr + R^k \int_R^\infty r^{-(k+1)} R_{n,l}^2(r) r^2 dr.$$
 Для компонент деформации введены обозначения $\gamma_{ik} = (\varepsilon_{ik} + \beta_{ik})$; $\gamma = \gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33}$; $\tilde{\gamma}_n^2 \approx 2\beta_{33}\varepsilon_{33}$; $\tilde{\gamma}_\tau^2 \approx 2(\beta_{11}\varepsilon_{11} + \beta_{22}\varepsilon_{22})$.

1. И.Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).
2. А.А. Левин, П.Н. Дьячков, Электронное строение, структура и превращение гетеролигандных молекул, Наука, Москва (1990).
3. P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, Chem. Soc. Rev. **29**, 419 (2000).
4. T.J. Kambara, J. Chem. Phys. **70**, 4199 (1979); J. Phys. Soc. Jpn **50**, 2257 (1981); J. Chem. Phys. **74**, 4557 (1981).
5. Y. Garsia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich, J. Phys. Chem. **B104**, 5045 (2000).
6. Г.Г. Левченко, В.В. Шелест, А.В. Христов, ФТВД **11**, ¹ 3, 16 (2001); ¹ 4, 145 (2001) (спецвыпуск).
7. V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kuhn, Chem. Phys. Lett. **294**, 545 (1998).
8. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
9. Г.Г. Левченко, V.G. Ksenofontov, А.А. Ступаков, А.Н. Ульянов, H. Spiering, J.-F. Létard, Y. Garcia, P. Gülich, ФТВД **10**, ¹ 4, 115 (2000).

V.V. Shelest, A.V. Khristov, G.G. Levchenko

EFFECT OF DEFORMATION ON *d*-ELECTRON STATES OF THE CENTRAL ION IN OCTAHEDRAL COMPLEXES OF MOLECULAR COMPOUNDS

Splitting of *d*-electron energy levels in the crystalline field of deformed octahedral complex, that is the basic component of a complex molecular system, is investigated. Complex molecular compound is treated as the elastic continuum with the embedded octahedral complexes. The method of consecutive deformation of the initial spatial configuration is used. Octahedron distortions are described by tensors of infinitesimal strain caused by internal deformation of the complex (the Jahn-Teller effect) and environmental elastic action on the octahedron. It is shown that the competing action of internal and external deformation may result in nontrivial behaviour of the energy-level splitting. Conclusions of the model extrapolated to a greater number of *d*-electrons of the coordinated ion allow to assume that under definite conditions the probability of high-spin states (in molecular systems containing the temperature induced high-spin complexes of transition metals) can be higher under the influence of external pressure.

Fig. 1. Geometry of undeformed octahedral complex ($R_1 = R_2$). Numerals stand for positions of ligands surrounding the centered ion

Fig. 2. Schematic showing of *d*-orbital splitting under full-symmetrical deformation of octahedron: a – no deformation: $\varepsilon = \beta = 0 \Rightarrow \gamma = 0 \Rightarrow \Delta = \Delta^{(0)}$; \acute{a} , \hat{a} – no deformation in the presence of damping: $\gamma = 0$, $\varepsilon \neq 0$ and $\beta \neq 0$ for $\varepsilon = -\beta$; the case $\varepsilon\beta > 0 \Rightarrow \Delta^{(1)} = 0 \Rightarrow \Delta =$

$\Delta^{(0)} + \Delta^{(2)}$, when $\Delta^{(2)} < 0$ (δ) and $\Delta^{(2)} > 0$ (ϵ); ϵ – deformation of the type $\gamma < 0 \Rightarrow$ compression ($\Delta^{(1)} > 0, \Delta^{(2)} > 0$); δ – deformation of the type $\gamma > 0 \Rightarrow$ expansion ($\Delta^{(1)} < 0, \Delta^{(2)} < 0$)

Fig. 3. Schematic showing of splitting and binding between parameters of the D -term d -levels in octahedron infinitesimally low-deformed in the tetragonal plane, for the cases when the ion is in: \hat{a} – the free state; $\hat{\sigma}, \hat{\sigma}'$ – spherical field; $\hat{a}, \hat{\sigma}'$ – the field of octahedron; \tilde{a}, \tilde{a}' – the field of octahedron distorted in the tetragonal plane upon elongation along axis z ($\gamma_{33} > \gamma$) and shortening along axis z ($\gamma_{33} < \gamma$), respectively

Fig. 4. Schematic showing of d -electron level splitting and of relation between parameters for the case of deformation of the $\gamma_{33} = \gamma$ type (full-symmetrical part), $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \bar{\gamma} \neq \gamma$, when $\bar{\gamma} < \gamma$ (equatorial compression): \hat{a} – free ion; \hat{a} – spherical field; \hat{a} – octahedral field ($\gamma > 0$); \tilde{a} – octahedron distorted in the equatorial plane