

ATH. TRUȚIA
F. IOVA
I. IONIȚĂ

SPECTROSCOPIA STĂRILOR
CONDENSATE
CAIET DE APLICAȚII

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI



BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA
Bucuresti

Cota IV 515845
Inventar C 199803230

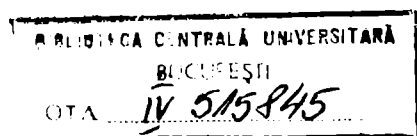
ATH. TRUȚIA • F. IOVA • I. IONIȚĂ

bd 166710.

CAIET DE APLICAȚII
LA
SPECTROSCOPIA STĂRILOR
CONDENSATE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

Referenți științifici: Prof. dr. I. IOVA
Conf. dr. L. NASTA



Textul a fost elaborat de următorul colectiv:
Prof. dr. Ath. Truția, lucrările: I, III, VI, XII, XIII, XVIII, XX.
Lect. dr. F. Iova, lucrările: V, VII, VIII, IX, X, XIV, XV, XXI, XXII.
Asist. drd. I. Ioniță, lucrările: II, IV, XI, XVI, XVII, XIX.

B.C.U. București



C199803230

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN - 973 - 575 - 186 - 0

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://uniuc.ro>

Prefață

Spectroscopia stărilor condensate, constituentă majoră, modernă, de nivel superior, a spectroscopiei aplicate, este un instrument de mare fecunditate, deopotrivă pentru fizician, chimist, biolog, etc. Această disciplină s-a răspândit în lume, în ultimele trei decenii, cu o deosebită vigoare, datorită eficienței ei în ordonarea și interpretarea materialului experimental și a capacității de a prevedea rezultatele unor experimente nefăcute încă. Ea a introdus, totodată, un limbaj nou.

Prezentul caiet de aplicații trebuie să fie socotit ca o parte complementară Cursului de "Spectroscopie a stărilor condensate" pe care îl predau studenților din anul V, al secției de Optică-Spectroscopie-Plasmă-Laseri de la Facultatea de Fizică a Universității din București, în ultimii 25 de ani, curs care a apărut în Ed. Univ. Buc. în anul 1978.

Materialul caietului este astfel conceput încât să dea cititorului cursului teme cu caracter aplicativ, fie că este vorba de exerciții de calcul, fie că se descriu experiențe concrete, care trebuie să se execute în laborator, cu aparatură adecvată.

În prima parte a caietului sunt prezentate, în amănunt, exerciții legate de aprofundarea și fixarea formalismului grupurilor aplicat la cazuri concrete, întâlnite în practica spectroscopistului. Se discută simetria moleculelor și complexilor precum și traducerea proprietăților lor spectrale în limbajul grupurilor.

Urmează, apoi, legătura dintre stările permise ale entităților cuantice libere studiate, descrise de funcțiile de undă corespunzătoare și reprezentările generate de ele, ca și implicațiile acestei legături în ordonarea, înțelegerea și prezicerea spectrelor posibile în diverse cazuri date.

Creșterea cristalelor ionice este descrisă în amănunt cu scopul de a pune studentul în situația de a-și realiza singur obiectele de studiu. Se prezintă și se discută apoi toate formele uzuale de spectre optice, proprii rețelelor cristaline:

pure și perfecte (banda fundamentală, excitoni) sau pure dar cu defecte topografice (centri de culoare). După aceea sunt prezentate, pe larg, spectrele ionilor elementelor de tranziție în câmp cristalin (ioni plonjați în rețea), în diversele lor variante, după ce, în prealabil, a fost discutată comportarea ionilor liberi.

În formalismul “câmpului cristalin” sunt prezentate diversele categorii de spectre ale complexilor cu elemente de tranziție: de “câmp cristalin”, cu “violarea regulei spinului” și cele de “transfer de sarcină”.

Luminescența complexilor, atât de utilă în investigarea unor eșantioane neabordabile prin absorbție, ca și polarizarea spectrelor, strâns legate de simetria locului sunt de asemenea prezentate.

Caietul conține, de asemenea, câteva aplicații ale teoriei “orbitalilor moleculari” în interacție cu polarizația vibronică. Astfel sunt prezentate cazurile moleculelor de amoniac, benzen și ferocen, ale căror spectre (în domeniile vizibil, ultraviolet, infraroșu și Raman) sunt interpretate și justificate până în cele mai mici amănunte, în baza limbajelor amintite. Aceste exemple sunt ușor generalizabile la alte molecule sau complecși.

Tehnici noi, cum este spectroscopia prin “transformată Fourier”, sunt prezentate în ultima parte.

Intenția noastră este de a da, prin materialele cuprinse în curs și în acest caiet, studenților, precum și specialiștilor care se interesează de acest domeniu, un instrument puternic, eficace, în înțelegerea, ordonarea, prezentarea și utilizarea materialului experimental al spectroscopiei optice. O încercare de acest tip la a doua ei ediție, care este prima la noi în țară, se străduiește să umple, cel puțin parțial, un gol care este tot mai mult simțit de numărul mare, în continuă creștere, al specialiștilor din acest domeniu și să aducă o contribuție la creșterea calității spectroscopiei optice în România, ca un prim pas spre modificarea radicală a modului de abordare a unor astfel de probleme, în primul rând prin înlăturarea empirismului care dăinuie, încă, cu atâta stăruință.

Prof. Dr. Ath. Truția

I. Grupuri, subgrupuri, clase

1) Se dă tabela de multiplicare a elementelor, abstracte, ale unui grup de ordinul 10.

st dr	E	A	B	F	G	J	K	L	M	N
E	E	A	B	F	G	J	K	L	M	N
A	A	F	E	G	B	L	M	N	J	K
B	B	E	G	A	F	M	N	J	K	L
F	F	G	A	B	E	N	J	K	L	M
G	G	B	F	E	A	K	L	M	N	J
J	J	M	L	K	N	E	F	B	A	G
K	K	N	M	L	J	G	E	F	B	A
L	L	J	N	M	K	A	G	E	F	B
M	M	K	J	N	L	B	A	G	E	F
N	N	L	K	J	M	F	B	A	G	E

Utilizând informațiile conținute în această tabelă să se stabilească :

a) numărul, componența și ordinul subgrupurilor ce se pot forma din cele zece elemente,

b) numărul, componența și ordinul claselor care se pot constitui cu aceleași zece elemente.

Ținând seama de faptul că fiecare subgrup trebuie să satisfacă definiția grupurilor [1], vom descoperi întâi că elementul unitate satisface, singur, aceste condiții, deci el constituie un subgrup de ordinul 1. Această concluzie este valabilă pentru

orice grup. Apoi, pe aceeași cale vom găsi că elementul E trebuie să intre în componența fiecăruia dintre celelalte subgrupuri. Rezultă că un element al grupului, aici E, poate face parte din mai multe subgrupuri.

Se vede ușor că următoarele colecții de elemente formează subgrupuri ale grupului dat: E; E,A,B,F,G; E,J; E,K; E,M; E,N.

În ce privește clasele remarcăm că elementul unitate, E, formează singur o clasă de ordinul 1, pentru că el, comutând cu toate elementele și lăsându-le neschimbate, face ca toate produsele sale de similaritate să ducă la termeni de tipul $X^{-1}X$, care este totdeauna egal cu E, conform definiției elementelor reciproce.

Ne folosim în continuare, pentru celelalte elemente, de tabela de multiplicare dată ca să scriem transformările de similaritate care definesc clasele.

De acolo rezultă pentru elementul A, de exemplu

$$E^{-1} A E = A$$

$$A^{-1} A A = A$$

$$B^{-1} A B = A$$

$$F^{-1} A F = A$$

$$G^{-1} A G = A$$

$$J^{-1} A J = B$$

$$K^{-1} A K = B$$

$$L^{-1} A L = B$$

$$M^{-1} A M = B$$

$$N^{-1} A N = B$$

Prin urmare elementul A este conjugat cu elementul B și elementul B este conjugat cu A, sau A și B nu sunt conjugate decât între ele, nu și cu alte elemente ale grupului.

Deci nu ne mai ocupăm de transformările de similaritate ale elementului B, pentru că vom obține același rezultat: B este conjugat cu A. Cu alte cuvinte (1) ne spune că elementele A și B, formează o clasă de ordinul 2.

Să luăm acum următorul element, F, și să calculăm tabela sa de transformări de similaritate. Rezultatul fiecărui produs îl aflăm, ca înainte, utilizând tabela de multiplicare a grupului. Vom avea de efectuat produsele:

$$\begin{array}{l}
 E^{-1} \quad F \quad E \\
 A^{-1} \quad F \quad A \\
 B^{-1} \quad F \quad B \\
 F^{-1} \quad F \quad F \\
 G^{-1} \quad F \quad G \\
 J^{-1} \quad F \quad J \\
 K^{-1} \quad F \quad K \\
 L^{-1} \quad F \quad L \\
 M^{-1} \quad F \quad M \\
 N^{-1} \quad F \quad N
 \end{array}$$

Pentru a opera mai rapid este convenabil să scriem în locul elementului din stânga al produselor, echivalentul lor, adică reciprocele elementelor, X^{-1} , după care efectuăm întâi produsul elementelor din dreapta apoi acela al ultimelor două conform tablei de multiplicare. (Știm că produsul a două elemente reciproce unul altuia este egal cu E.) Astfel putem scrie, în loc de (2) relațiile:

$$\begin{array}{l}
 E \quad F \quad E = E \quad F = F \\
 B \quad F \quad A = B \quad G = F \\
 A \quad F \quad B = A \quad A = F \\
 G \quad F \quad F = G \quad B = F \\
 F \quad F \quad G = F \quad E = F \\
 J \quad F \quad J = J \quad K = G \\
 K \quad F \quad K = K \quad L = G \\
 L \quad F \quad L = L \quad M = G \\
 M \quad F \quad M = M \quad N = G \\
 N \quad F \quad N = N \quad J = G
 \end{array}$$

De notat că în efectuarea produselor trebuie respectată ordinea. De exemplu pentru $A \times F$, $A(\text{coloană}) \times F(\text{linie})$, găsim G . În continuare pentru produsul $B \times G$, adică $G(\text{coloană}) \times B(\text{linie})$, căpătăm F , etc.

Așadar din (2¹) reiese că F și G sunt conjugate între ele și numai între ele, nelegându-se prin transformări de similaritate de alte elemente ale grupului. Prin urmare F și G formează o clasă de ordinul 2 a grupului, asemănătoare celei formate din elementele A și B , dar distinctă.

Știm acum că nu trebuie să ne mai preocupăm de elementul G , pentru că obținem același rezultat, și trecem la următorul element din grup, care nu a apărut în transformările de similaritate făcute până acum. Acesta este elementul J cu care alcătuim setul de produse:

$$\begin{array}{l}
 E^{-1} \quad J \quad E = E(J E) = E J = J \\
 A^{-1} \quad J \quad A = B(J A) = B L = N \\
 B^{-1} \quad J \quad B = A(J B) = A M = K \\
 F^{-1} \quad J \quad F = G(J F) = G N = M \\
 G^{-1} \quad J \quad G = F(J G) = F K = L \\
 J^{-1} \quad J \quad J = J(J J) = J E = J \\
 K^{-1} \quad J \quad K = K(J K) = K G = L \\
 L^{-1} \quad J \quad L = L(J L) = L A = N \\
 M^{-1} \quad J \quad M = M(J M) = M B = K \\
 N^{-1} \quad J \quad N = N(J N) = N F = M
 \end{array}$$

De aici rezultă clar conjugarea celor cinci elemente: J, K, L, M, N , ele formând o clasă aparte, de ordinul 5.

Rezumând, cele zece elemente ale grupului dat se împart în patru clase de ordinul 1, două de 2 și una de 5, constând din $E; A, B; F, G$; și J, K, L, M, N .

3) Să se dea alte exemple de colecții care formează grupuri.

4) Să se verifice dacă următoarele colecții formează grupuri și să se motiveze rezultatul găsit:

a) șirul numerelor întregi pozitive și negative, inclusiv zero, față de operația de înmulțire.

b) același șir, față de operația de scădere.

c) rotații într-un cerc, cu unghiuri date: 90° , 180° , 270° , 360° ; 60° , 120° , 180° , 240° , 300° și 360° și alte exemple asemănătoare.

II. Simetria moleculară

Se dă "molecula" AB_5 din fig.1. Diferențierile în natura atomilor sunt indicate prin forma reprezentării lor în desen.

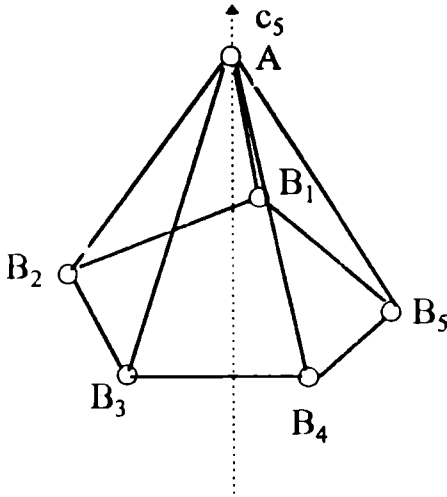


Fig.1.

1) Să se determine elementele de simetrie ale moleculei date și operațiile de simetrie ce se pot face asupra ei.

2) Să se arate că operațiile de simetrie ale moleculei formează un grup și să se împartă aceste operații în clasele corespunzătoare.

3) Să se demonstreze că aceste operații sunt tocmai elementele grupului utilizat în lucrarea precedentă.

1) Mai întâi observăm că molecula are o axă de simetrie de ordinul 5, c_5 , orientată vertical. Apoi, ea are cinci plane verticale de simetrie, care trec, fiecare, prin axa c_5 și prin câte un vârf al pentagonului definit de cei cinci atomi ecuatoriali identici.

Alegându-se sensul trigonometric de rotație, le vom numi: $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$, $\sigma_v^{(3)}$, $\sigma_v^{(4)}$ și $\sigma_v^{(5)}$. Aceste cinci plane împreună cu axa c_5 sunt toate elementele de simetrie ale moleculei; altele nu există. Față de aceste elemente de simetrie se pot face următoarele operații de simetrie:

$$c_5 \rightarrow C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4 \text{ și } C_5^5 = E$$

$$\sigma_v^{(1)} \rightarrow \Sigma_v^{(1)} \text{ și } \Sigma_v^{(1)2} = \Sigma_v^{(1)} \times \Sigma_v^{(1)} = E$$

$$\sigma_v^{(2)} \rightarrow \Sigma_v^{(2)} \text{ și } \Sigma_v^{(2)2} = \Sigma_v^{(2)} \times \Sigma_v^{(2)} = E$$

$$\sigma_v^{(3)} \rightarrow \Sigma_v^{(3)} \text{ și } \Sigma_v^{(3)2} = \Sigma_v^{(3)} \times \Sigma_v^{(3)} = E \quad (1)$$

$$\sigma_v^{(4)} \rightarrow \Sigma_v^{(4)} \text{ și } \Sigma_v^{(4)2} = \Sigma_v^{(4)} \times \Sigma_v^{(4)} = E$$

$$\sigma_v^{(5)} \rightarrow \Sigma_v^{(5)} \text{ și } \Sigma_v^{(5)2} = \Sigma_v^{(5)} \times \Sigma_v^{(5)} = E$$

Prin urmare asupra moleculei date se pot efectua următoarele 10 operații de simetrie distincte:

$$E, C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, \Sigma_v^{(1)}, \Sigma_v^{(2)}, \Sigma_v^{(3)}, \Sigma_v^{(4)}, \Sigma_v^{(5)} \quad (2)$$

2) Să arătăm acum că aceste zece operații de simetrie (2), proprii moleculei date formează un grup. Pentru aceasta trebuie să luăm în considerare pe rând frazele de definire a grupurilor.

Produsul a două elemente ale grupului este tot un element al grupului.

$$\begin{aligned} C_5 \times C_5 &= C_5^2 & C_5^2 \times C_5^2 &= C_5^4 \\ C_5 \times C_5^2 &= C_5^3 & C_5^2 \times C_5^3 &= C_5^5 = E \\ C_5 \times C_5^3 &= C_5^4 & C_5^2 \times C_5^4 &= C_5^6 = C_5^5 C_5 = EC_5 = C_5 \\ C_5 \times C_5^4 &= C_5^5 = E & & \dots \end{aligned} \quad (3)$$

În cazul planelor verticale se pot scrie asemănător relațiile:

$$\begin{aligned} \Sigma_v^{(1)} \times \Sigma_v^{(1)} &= \Sigma_v^{(1)2} = E \\ \Sigma_v^{(1)} \times \Sigma_v^{(3)} &= C_5 \\ \Sigma_v^{(2)} \times \Sigma_v^{(4)} &= C_5^4 \dots \end{aligned} \quad (4)$$

și între operațiile amestecate:

$$\begin{aligned} C_5^3 \times \Sigma_v^{(1)} &= \Sigma_v^{(5)} \\ C_5 \times \Sigma_v^{(4)} &= \Sigma_v^{(2)} \\ \Sigma_v^{(3)} \times C_5^2 &= \Sigma_v^{(2)} \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Din relațiile (3), (4) și (5) rezultă că cele zece operații se reproduc între ele, prin operația produs, totdeauna.

A doua frază de definire cere ca printre elementele colecției să existe unul care nu schimbă nimic când este aplicat și care comută cu toate celelate. Ea este

satisfăcută deoarece avem elementul $E (=C_5^5 = \Sigma_v^{(i)2})$.

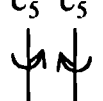
Asociativitatea este aici evidentă.

Ultima cerință, ca fiecare element să aibă un element reciproc, deasemenea făcând parte din grup, este și ea satisfăcută. Într-adevăr operația C_5 are ca reciprocă pe C_5^4 deoarece $C_5 \times C_5^4 = E$.

Reciproca lui C_5^2 este C_5^3 . Reciproca lui E este chiar E . Fiecare reflexie în plan este propria-i reciprocă, deoarece repetând operația ajungem la starea inițială: $\Sigma_v^{(i)} \times \Sigma_v^{(i)} = E$.

Prin urmare elementele $E, C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, \Sigma_v^{(1)}, \Sigma_v^{(2)}, \Sigma_v^{(3)}, \Sigma_v^{(4)}$ și $\Sigma_v^{(5)}$, reprezentând operațiile de simetrie, ce se pot face asupra moleculei din fig.1. constituie un grup.

Revenind la șirul de operații (2) se vede ușor că operațiile C_5 și C_5^4 au același efect, ca mărime (ele reprezintă rotații cu 72°), dar în sensuri opuse. Am putea schimba atunci semnificația operației C_5^4 în aceea de o singură treaptă de rotație, cu 72° , dar în sens invers față de cel normal în raport cu C_5 , care se produce în sens trigonometric și vom scrie aceste operații sub forma: $\overset{\curvearrowright}{C}_5 (=C_5)$ și $\overset{\curvearrowleft}{C}_5 (=C_5^4)$. La fel se pune problema și în cazul operațiilor C_5^2 și C_5^3 , în sensul că transformarea $\overset{\curvearrowright}{C}_5^3$ este echivalentă cu $\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$. Observăm că operația $\overset{\curvearrowright}{C}_5$ poate fi preschimbată în operația $\overset{\curvearrowleft}{C}_5$ printr-o transformare de coordonate, utilizând o

c_5, c_5'

 Fig.2. altă operație de simetrie proprie moleculei studiate, în raport cu alt element de simetrie și anume $\Sigma_v^{(1)}$. Spunem în astfel de cazuri că elementele de simetrie, aici c_5 și c_5' , fig.2, sunt echivalente. Este

evident, din aceleași motive, că și operațiile $\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$ și $\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$ sunt legate printr-o relație asemănătoare, axele c_5 putând fi transformate una în alta prin aceeași operație de simetrie a moleculei, $\Sigma_v^{(1)}$, sau oricare altă operație de

reflexie într-unul din planele $\sigma_v^{(i)}$, pentru că oricare dintre ele schimbă doar semnul lor.

La rândul lor, planele $\sigma_v^{(i)}$ sunt toate echivalente între ele pentru că pot fi transformate, unul în altul, cu ajutorul operațiilor $C_5^{(i)}$. Operațiile egale ca efect, ce se pot face față de elementele de simetrie echivalente, fac parte din aceeași clasă. Astfel, cele zece operații distincte de simetrie ale moleculei din fig.1 se împart în patru clase:

$$E; \quad \overset{\curvearrowright}{C}_5, \overset{\curvearrowleft}{C}_5; \quad \overset{\curvearrowright}{C}_5^2, \overset{\curvearrowleft}{C}_5^2; \quad \Sigma_v^{(1)}, \Sigma_v^{(2)}, \Sigma_v^{(3)}, \Sigma_v^{(4)}, \Sigma_v^{(5)}. \quad (6)$$

Aceasta se scrie de obicei sub forma:

$$E; \quad 2C_5; \quad 2C_5^2; \quad 5\Sigma_v. \quad (6')$$

Acesta este modul cel mai simplu și mai direct de a grupa operațiile de simetrie în clase.

Să facem acum același lucru (gruparea în clase) a operațiilor de simetrie ale moleculei studiate, utilizând metoda analitică, a transformărilor de similaritate.

Vom folosi pentru asta notațiile din șirul (6). Vom începe cu $\overset{\curvearrowright}{C}_5$ scriind:

$$\begin{aligned} E^{-1} \overset{\curvearrowright}{C}_5 E &= E \overset{\curvearrowright}{C}_5 E & (\Sigma_v^{(1)})^{-1} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \Sigma_v^{(1)} &= \Sigma_v^{(1)} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \Sigma_v^{(1)} \\ \overset{\curvearrowright}{C}_5^{-1} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \overset{\curvearrowright}{C}_5 &= \overset{\curvearrowleft}{C}_5 \overset{\curvearrowright}{C}_5 \overset{\curvearrowright}{C}_5 & (\Sigma_v^{(2)})^{-1} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \Sigma_v^{(2)} &= \Sigma_v^{(2)} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \Sigma_v^{(2)} \\ \overset{\curvearrowleft}{C}_5^{-1} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \overset{\curvearrowleft}{C}_5 &= \overset{\curvearrowright}{C}_5 \overset{\curvearrowleft}{C}_5 \overset{\curvearrowleft}{C}_5 & (\Sigma_v^{(3)})^{-1} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \Sigma_v^{(3)} &= \Sigma_v^{(3)} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \Sigma_v^{(3)} \\ (\overset{\curvearrowright}{C}_5^2)^{-1} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \overset{\curvearrowright}{C}_5^2 &= \overset{\curvearrowleft}{C}_5^2 \overset{\curvearrowright}{C}_5 \overset{\curvearrowright}{C}_5^2 & (\Sigma_v^{(4)})^{-1} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \Sigma_v^{(4)} &= \Sigma_v^{(4)} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \Sigma_v^{(4)} \\ (\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2)^{-1} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \overset{\curvearrowleft}{C}_5^2 &= \overset{\curvearrowright}{C}_5^2 \overset{\curvearrowleft}{C}_5 \overset{\curvearrowleft}{C}_5^2 & (\Sigma_v^{(5)})^{-1} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \Sigma_v^{(5)} &= \Sigma_v^{(5)} \overset{\curvearrowright}{C}_5 \Sigma_v^{(5)} \end{aligned} \quad (7)$$

Când molecula se rotește, elementele de simetrie rămân pe loc, așa încât planul $\sigma_v^{(1)}$, de exemplu, rămâne pe loc tot timpul orientat vertical în fig.1, dacă așa l-am ales la început. Numerele, reprezentând diverșii atomi, se vor schimba însă la fiecare operație.

Să trecem la efectuarea operațiilor (7).

$$\text{Prima, } E \times \overset{\curvearrowright}{C}_5 \times E \quad (8)$$

este banală pentru că E comută cu toate elementele și deci putem scrie:

$$E \times \overset{\curvearrowright}{C}_5 \times E = E \times E \times \overset{\curvearrowright}{C}_5 = \overset{\curvearrowright}{C}_5 \quad (8')$$

A doua relație de multiplicare, în care folosim asociativitatea,

$$\overset{\curvearrowright}{C}_5 \times \overset{\curvearrowright}{C}_5 \times \overset{\curvearrowright}{C}_5 = (\overset{\curvearrowright}{C}_5 \times \overset{\curvearrowright}{C}_5) \times \overset{\curvearrowright}{C}_5 = E \times \overset{\curvearrowright}{C}_5 = \overset{\curvearrowright}{C}_5 \quad (9)$$

duce direct la operația $\overset{\curvearrowright}{C}_5$, având în vedere că $\overset{\curvearrowright}{C}_5$ și $\overset{\curvearrowleft}{C}_5$ sunt reciproce una alteia și deci produsul lor este chiar E .

În acest caz ne putem folosi și de faptul că elementele produsului fac parte dintr-un grup abelian, deci că nu are importanță ordinea în care le efectuăm.

Să luăm acum operația a treia:

$$\overset{\curvearrowleft}{C}_5 \times \overset{\curvearrowleft}{C}_5 \times \overset{\curvearrowleft}{C}_5 = \overset{\curvearrowleft}{C}_5 \times E = \overset{\curvearrowleft}{C}_5 \quad (10)$$

Pentru produsul $\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2 \times \overset{\curvearrowleft}{C}_5 \times \overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$ trebuie urmărită figura 3.

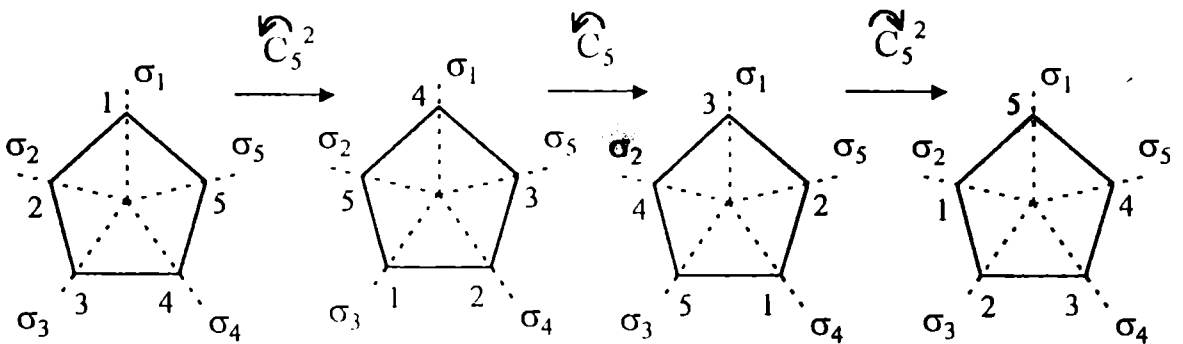


Fig.3.

De aici se vede că am fi putut trece de la starea inițială la cea finală operând doar cu $\overset{\curvearrowleft}{C}_5$ și deci

$$\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2 \times \overset{\curvearrowleft}{C}_5 \times \overset{\curvearrowleft}{C}_5^2 = \overset{\curvearrowleft}{C}_5. \quad (11)$$

În mod cu totul asemănător vom găsi că:

$$\widetilde{C}_5^2 \times \widetilde{C}_5 \times \widetilde{C}_5^2 = \widetilde{C}_5. \quad (12)$$

Produsul $\Sigma_v^{(1)} \times \widetilde{C}_5 \times \Sigma_v^{(1)}$ se va face succesiv ca în fig.4.

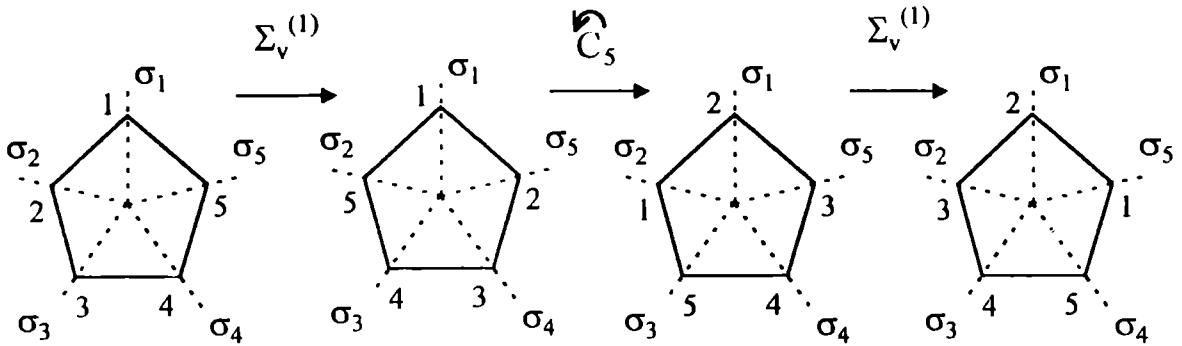


Fig.4.

Se vede că ultima figură s-ar fi putut obține din prima dacă îi aplicăm acesteia operația \widetilde{C}_5 . Deci putem scrie:

$$\Sigma_v^{(1)} \times \widetilde{C}_5 \times \Sigma_v^{(1)} = \widetilde{C}_5 \quad (13')$$

Procedând la fel cu celelalte produse de similaritate aplicate lui \widetilde{C}_5 , găsim:

$$\begin{aligned} \Sigma_v^{(2)} \widetilde{C}_5 \Sigma_v^{(2)} &= \widetilde{C}_5 \\ \Sigma_v^{(3)} \widetilde{C}_5 \Sigma_v^{(3)} &= \widetilde{C}_5 \\ \Sigma_v^{(4)} \widetilde{C}_5 \Sigma_v^{(4)} &= \widetilde{C}_5 \\ \Sigma_v^{(5)} \widetilde{C}_5 \Sigma_v^{(5)} &= \widetilde{C}_5 \end{aligned} \quad (13'')$$

Prin urmare transformările similare asupra lui \widetilde{C}_5 generează pe \widetilde{C}_5 și pe \widetilde{C}_5 , ceea ce înseamnă că aceste două elemente ale grupului sunt conjugate și deci formează o clasă distinctă, de ordinul II. Ele nu se amestecă, din acest punct

de vedere, cu alte elemente din grup.

La fel vom rezolva setul de produse privind conjugarea operației \hat{C}_5^2 :

$$\begin{aligned}
 E^{-1} \hat{C}_5^2 E &= E \hat{C}_5^2 E = \hat{C}_5^2 & (\Sigma_v^{(1)})^{-1} \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(1)} &= \Sigma_v^{(1)} \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(1)} = \hat{C}_5^2 \\
 \hat{C}_5^{-1} \hat{C}_5^2 \hat{C}_5 &= \hat{C}_5 \hat{C}_5^2 \hat{C}_5 = \hat{C}_5^2 & (\Sigma_v^{(2)})^{-1} \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(2)} &= \Sigma_v^{(2)} \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(2)} = \hat{C}_5^2 \\
 \hat{C}_5^{-1} \hat{C}_5^2 \hat{C}_5 &= \hat{C}_5 \hat{C}_5^2 \hat{C}_5 = \hat{C}_5^2 & (\Sigma_v^{(3)})^{-1} \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(3)} &= \Sigma_v^{(3)} \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(3)} = \hat{C}_5^2 \\
 (\hat{C}_5^2)^{-1} \hat{C}_5^2 \hat{C}_5^2 &= \hat{C}_5^2 \hat{C}_5^2 \hat{C}_5^2 = \hat{C}_5^2 & (\Sigma_v^{(4)})^{-1} \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(4)} &= \Sigma_v^{(4)} \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(4)} = \hat{C}_5^2 \\
 (\hat{C}_5^2)^{-1} \hat{C}_5^2 \hat{C}_5^2 &= \hat{C}_5^2 \hat{C}_5^2 \hat{C}_5^2 = \hat{C}_5^2 & (\Sigma_v^{(5)})^{-1} \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(5)} &= \Sigma_v^{(5)} \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(5)} = \hat{C}_5^2
 \end{aligned}$$

Prin urmare și operațiile \hat{C}_5^2 și \hat{C}_5^2 sunt legate prin transformări de similaritate, deasemenea exclusiv între ele și deci formează o altă clasă de ordinul II a grupului moleculei studiate.

Nu ne mai ocupăm separat de \hat{C}_5^2 și trecem la elementul următor al grupului: operația $\Sigma_v^{(1)}$. Este evident că ceea ce vom obține pentru acest element va fi valabil pentru toate celelalte (reflexii în planele $\sigma_v^{(i)}$) cu schimbarea corespunzătoare a indicilor superiori.

$$\begin{aligned}
 E^{-1} \Sigma_v^{(1)} E &= E \Sigma_v^{(1)} E = \Sigma_v^{(1)} & (\Sigma_v^{(1)})^{-1} \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(1)} &= \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(1)} = \Sigma_v^{(1)} \\
 \hat{C}_5^{-1} \Sigma_v^{(1)} \hat{C}_5 &= \hat{C}_5 \Sigma_v^{(1)} \hat{C}_5 = \Sigma_v^{(1)} & (\Sigma_v^{(2)})^{-1} \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(2)} &= \Sigma_v^{(2)} \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(2)} = \Sigma_v^{(1)} \\
 \hat{C}_5^{-1} \Sigma_v^{(1)} \hat{C}_5 &= \hat{C}_5 \Sigma_v^{(1)} \hat{C}_5 = \Sigma_v^{(1)} & (\Sigma_v^{(3)})^{-1} \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(3)} &= \Sigma_v^{(3)} \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(3)} = \Sigma_v^{(1)} \\
 (\hat{C}_5^2)^{-1} \Sigma_v^{(1)} \hat{C}_5^2 &= \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(1)} \hat{C}_5^2 = \Sigma_v^{(1)} & (\Sigma_v^{(4)})^{-1} \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(4)} &= \Sigma_v^{(4)} \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(4)} = \Sigma_v^{(1)} \\
 (\hat{C}_5^2)^{-1} \Sigma_v^{(1)} \hat{C}_5^2 &= \hat{C}_5^2 \Sigma_v^{(1)} \hat{C}_5^2 = \Sigma_v^{(1)} & (\Sigma_v^{(5)})^{-1} \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(5)} &= \Sigma_v^{(5)} \Sigma_v^{(1)} \Sigma_v^{(5)} = \Sigma_v^{(1)}
 \end{aligned}$$

Așadar, cele cinci reflexii sunt conjugate toate între ele, formând o clasă de ordinul V.

Cu aceasta am demonstrat că gruparea celor 10 elemente ale grupului în clase este chiar cea găsită anterior (6), pe altă cale.

3) Să arătăm acum că elementele acestui grup sunt tocmai cele întâlnite în lucrarea precedentă (I).

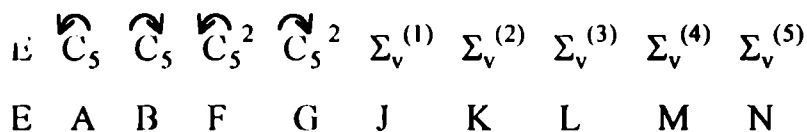
Pentru aceasta este suficient să arătăm că cele 10 operații de simetrie ale moleculei date au același tabel de multiplicare, după care nu ne va mai rămâne decât să identificăm elementele unui grup cu ale celuilalt, adică să traducem denumirile lor dintr-un sistem în altul.

Să constituim deci tabelul de multiplicare al elementelor grupului (Tabelul I), adică al operațiilor de simetrie ale moleculei din fig. 1.

Tabelul I.

II st I dr	E	$\overset{\curvearrowright}{C}_5$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5$	$\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$	$\Sigma_v^{(1)}$ $\Sigma_v^{(1)}$ $\Sigma_v^{(3)}$ $\Sigma_v^{(4)}$ $\Sigma_v^{(5)}$
E	E	$\overset{\curvearrowright}{C}_5$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5$	$\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$	$\Sigma_v^{(1)}$ $\Sigma_v^{(2)}$ $\Sigma_v^{(3)}$ $\Sigma_v^{(4)}$ $\Sigma_v^{(5)}$
$\overset{\curvearrowright}{C}_5$	$\overset{\curvearrowright}{C}_5$	$\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$ E	$\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5$	$\Sigma_v^{(3)}$ $\Sigma_v^{(4)}$ $\Sigma_v^{(5)}$ $\Sigma_v^{(1)}$ $\Sigma_v^{(2)}$
$\overset{\curvearrowleft}{C}_5$	$\overset{\curvearrowleft}{C}_5$	E $\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$	$\overset{\curvearrowright}{C}_5$ $\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$	$\Sigma_v^{(4)}$ $\Sigma_v^{(5)}$ $\Sigma_v^{(1)}$ $\Sigma_v^{(2)}$ $\Sigma_v^{(3)}$
$\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$	$\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$	$\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$ $\overset{\curvearrowright}{C}_5$	$\overset{\curvearrowleft}{C}_5$ E	$\Sigma_v^{(5)}$ $\Sigma_v^{(1)}$ $\Sigma_v^{(2)}$ $\Sigma_v^{(3)}$ $\Sigma_v^{(4)}$
$\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$	$\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$	$\overset{\curvearrowright}{C}_5$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$	E $\overset{\curvearrowright}{C}_5$	$\Sigma_v^{(2)}$ $\Sigma_v^{(3)}$ $\Sigma_v^{(4)}$ $\Sigma_v^{(5)}$ $\Sigma_v^{(1)}$
$\Sigma_v^{(1)}$	$\Sigma_v^{(1)}$	$\Sigma_v^{(4)}$ $\Sigma_v^{(3)}$	$\Sigma_v^{(2)}$ $\Sigma_v^{(5)}$	E $\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5$ $\overset{\curvearrowright}{C}_5$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$
$\Sigma_v^{(2)}$	$\Sigma_v^{(2)}$	$\Sigma_v^{(5)}$ $\Sigma_v^{(4)}$	$\Sigma_v^{(3)}$ $\Sigma_v^{(1)}$	$\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$ E $\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5$ $\overset{\curvearrowright}{C}_5$
$\Sigma_v^{(3)}$	$\Sigma_v^{(3)}$	$\Sigma_v^{(1)}$ $\Sigma_v^{(5)}$	$\Sigma_v^{(4)}$ $\Sigma_v^{(2)}$	$\overset{\curvearrowright}{C}_5$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$ E $\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5$
$\Sigma_v^{(4)}$	$\Sigma_v^{(4)}$	$\Sigma_v^{(2)}$ $\Sigma_v^{(1)}$	$\Sigma_v^{(5)}$ $\Sigma_v^{(3)}$	$\overset{\curvearrowleft}{C}_5$ $\overset{\curvearrowright}{C}_5$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$ E $\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$
$\Sigma_v^{(5)}$	$\Sigma_v^{(5)}$	$\Sigma_v^{(3)}$ $\Sigma_v^{(2)}$	$\Sigma_v^{(1)}$ $\Sigma_v^{(4)}$	$\overset{\curvearrowright}{C}_5^2$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5$ $\overset{\curvearrowright}{C}_5$ $\overset{\curvearrowleft}{C}_5^2$ E

Se vede ușor, comparând acest tabel cu cel dat în lucrarea (I), că există următoarea corespondență între elementele celor două grupuri:



Rezultă deci că operațiile de simetrie ce se pot face asupra moleculei date formează o bază pentru grupul dat în lucrarea anterioară.

Să se ia diverse alte exemple de molecule și să se determine seturile corespunzătoare ale operațiilor de simetrie precum și împărțirea lor în clase.

III. Clasificarea moleculelor

Se dau modelele moleculare spațiale din fig.1.

1) Să se găsească elementele de simetrie și să se alcătuiască lista completă a operațiilor de simetrie independente, semnificative, pentru fiecare moleculă și să se arate că elementele din listă formează un grup în fiecare caz (moleculă).

2) Să se constituie clase din aceste operații, în toate cazurile date.

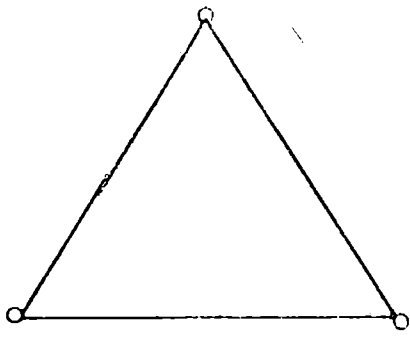
3) Să se determine denumirea grupului căruia îi aparține fiecare din moleculele din fig.1.

4) Ce atomi pot fi adăugați (sau scoși) acestor modele (natura și poziția lor în comparație cu cei deja existenți, sau rămași) fără să se schimbe apartenența lor la grupul deja stabilit.

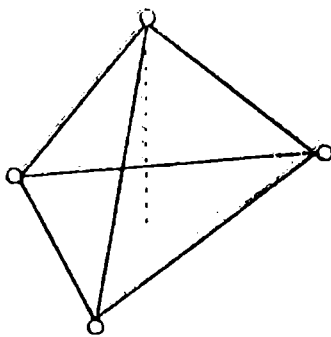
1) Se caută întâi axa de simetrie, de cel mai mare ordin, în fiecare model și se orientează vertical, în lungul axei Oz. Aceasta este o cerință convențională care afectează denumirile celorlalte elemente de simetrie, cum sunt planele de reflexie care pot fi orizontale, σ_h , verticale σ_v , sau diedre, σ_d .

Se vede imediat că în primele șase modele planul hașurat al fiecăruia trebuie să fie în poziție orizontală, pentru că în acest mod axele corespunzătoare, de cel mai mare ordin (și anume 3, 3, 3, 4, 5, 6 respectiv) adică c_3 , c_3 , c_3 , c_4 , c_5 și c_6 vor fi orientate vertical.

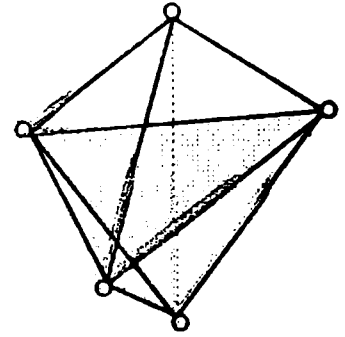
În cazul paralelipipedului g , nu avem axe de ordin mai mare de 2 și există trei asemenea axe, de valență egală. Luăm una din ele, de obicei cea mai lungă și orientăm molecula astfel încât această axă să stea vertical. Modelul h are o axă de ordinul 4, care trebuie orientată vertical.



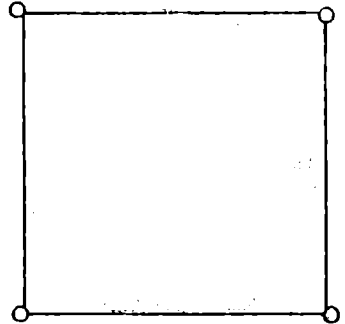
a



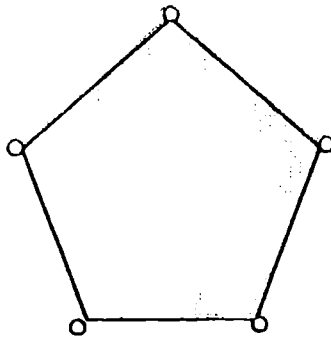
b



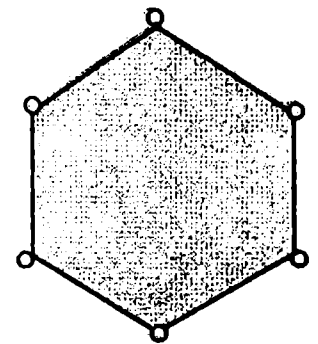
c



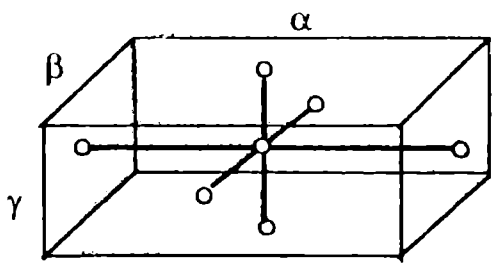
d



e

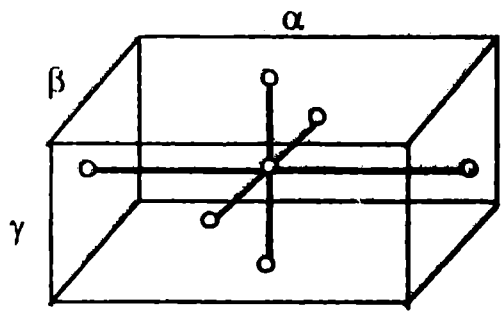


f



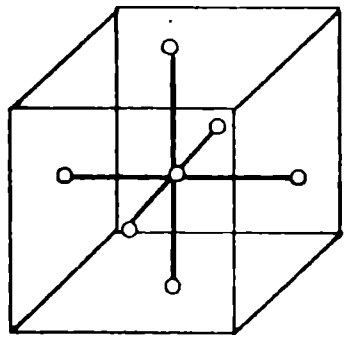
$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

g

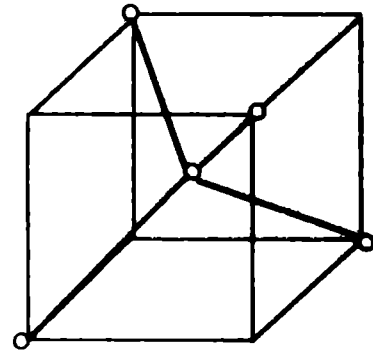


$\alpha \neq \beta = \gamma$

h



i



j

Fig. 1.

Modelul *i* are trei axe echivalente de ordinul 4; oricare poate fi așezată vertical, fără deosebire. Ultimul model *j* are patru axe de ordinul 3. Oricare poate fi orientată vertical. De fapt aici orientarea verticală a unei axe majore nu este esențială, alte orientări fiind acceptabile.

Modelul *a* posedă următoarele elemente de simetrie (fig.2.):

- o axă c_3 ,
- trei axe c_2 ,
- un plan orizontal σ_h ,
- o axă improprie s_3 ,
- trei plane verticale σ_v .

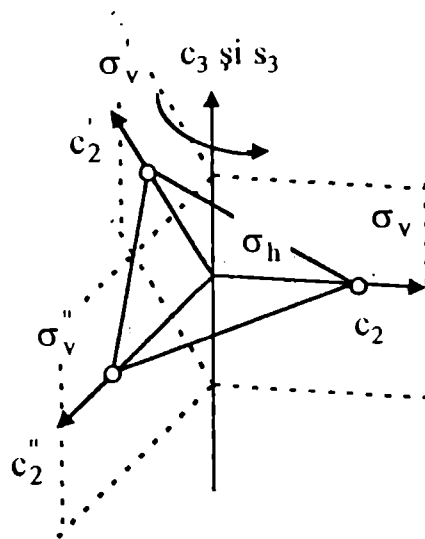


Fig.2.

Față de aceste elemente de simetrie se pot face următoarele operații de simetrie:

$$C_3, C_3^2, C_3^3 = E$$

$$C_2, C_2^2 = E; C_2', C_2'^2 = E; C_2'', C_2''^2 = E$$

$$\Sigma_h, \Sigma_h^2 = E$$

$$S_3, S_3^2, S_3^3 = E$$

$$\Sigma_v, \Sigma_v^2 = E; \Sigma_v', \Sigma_v'^2 = E; \Sigma_v'', \Sigma_v''^2 = E$$

Cum se vede, dintre acestea, unele se repetă sau sunt echivalente cu altele. De aceea este nevoie să alcătuim o listă a operațiilor independente, distincte, care să conțină toate informațiile despre modelul studiat și să nu aibă nimic în plus.

Accastă listă, conținând 12 operații independente, desemnează un grup de ordinul 12:

$$E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \Sigma_h, S_3, S_3^2, \Sigma_v, \Sigma_v', \Sigma_v'' \quad (1)$$

O examinare chiar și sumară a modelului al treilea, *c*, dezvăluie că acesta are aceeași listă (1) de operații.

Cel de-al doilea model , b, diferă de primul și al treilea prin aceea că nu se pot face operațiile C_2 , Σ_h și nici S_3 .

Aici remarcăm existența doar a următoarelor elemente de simetrie:

- o axă c_3
- trei plane σ_v .

Acestea generează operațiile:

$$C_3, C_3^2, C_3^3 = E$$

$$\Sigma_v, \Sigma_v^2 = E, \Sigma_v', \Sigma_v'^2 = E, \Sigma_v'', \Sigma_v''^2 = E.$$

Lista elementelor semnificative, independente, ale grupului căruia îi aparține molecula rezultă imediat:

$$E, C_3, C_3^2, \Sigma_v, \Sigma_v', \Sigma_v''$$

(2)

indicând un grup de ordinul 6.

Modelele *d*, *e*, *f* nu prezintă dificultăți în plus față de primele trei în ce privește stabilirea elementelor și operațiilor de simetrie, așa încât le vom da direct, întâi pentru pătratul, *d*, fig.3:

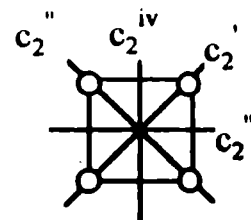


Fig.3.

$$c_4, c_2', c_2'', c_2''', c_2^{iv}, i, s_4, \sigma_h, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_d, \sigma_d'$$

$$C_4, C_4^2 = C_2, C_4^3, C_4^4 = E; \quad C_2', C_2'^2 = E; \quad C_2'', C_2''^2 = E;$$

$$C_2''', C_2'''^2 = E; \quad C_2^{iv}, C_2^{iv^2} = E;$$

$$I, I^2 = E; \quad S_4, S_4^2 = S_2 = I, \quad S_4^3, S_4^4 = E;$$

$$\Sigma_h, \Sigma_h^2 = E; \quad \Sigma_v, \Sigma_v^2 = E; \quad \Sigma_v', \Sigma_v'^2 = E;$$

$$\Sigma_d, \Sigma_d^2 = E; \quad \Sigma_d', \Sigma_d'^2 = E.$$

de unde rezultă lista operațiilor distincte indicând un grup de ordinul 16:

$$E, C_4, C_4^3, C_2, C_2', C_2'', C_2''', C_2^{iv}, I, S_4, S_4^3, \Sigma_h, \Sigma_v, \Sigma_v', \Sigma_d, \Sigma_d'. \quad (3)$$

Pentagonul , *e*:

$$\begin{aligned}
& c_5, c_2, c_2', c_2'', c_2''', c_2^{iv}, \sigma_h, S_5, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_v''', \sigma_v^{iv} \\
& C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, C_5^5 = E; \quad C_2, C_2^2 = E; \quad C_2', C_2'^2 = E; \quad C_2'', C_2''^2 = E; \\
& C_2''', C_2'''^2 = E; \quad C_2^{iv}, C_2^{iv^2} = E; \quad \Sigma_h, \Sigma_h^2 = E; \quad S_5, S_5^2, S_5^3, S_5^4, S_5^5 = E; \\
& \Sigma_v, \Sigma_v^2 = E; \quad \Sigma_v', \Sigma_v'^2 = E; \quad \Sigma_v'', \Sigma_v''^2 = E; \quad \Sigma_v''', \Sigma_v'''^2 = E; \quad \Sigma_v^{iv}, \Sigma_v^{iv^2} = E.
\end{aligned}$$

Din aceste operații se scot elementele grupului care se dovedește a fi de ordinul 20:

$$E; C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4; C_2, C_2', C_2'', C_2''', C_2^{iv}; \Sigma_h; S_5, S_5^2, S_5^3, S_5^4; \Sigma_v, \Sigma_v', \Sigma_v'', \Sigma_v''', \Sigma_v^{iv}. \quad (4)$$

Trecând la hexagon vom da doar rezultatul (grupul este de ordinul 24):

$$\begin{aligned}
& E; C_6, C_6^2 = C_3, C_6^3 = C_2, C_6^4 = C_3^2, C_6^5; C_2', C_2'', C_2''', C_2^{iv}, C_2^v, C_2^{vi}; \\
& I; S_6, S_6^2 = S_3, S_6^4 = S_3^2, S_6^5; \Sigma_h; \Sigma_d, \Sigma_d', \Sigma_d''; \Sigma_v, \Sigma_v', \Sigma_v''.
\end{aligned} \quad (5)$$

Notăția axelor de rotație de ordinul doi și a planelor de reflexie este arătată în fig.4 (a se remarca schimbarea denumirii unor operații când se trece de la lista generală a operațiilor la cea finală).

Paralelipipedul descris de molecula următoare, g, cu toate cele trei laturi rectangulare diferite ca lungime, posedă următoarele elemente de simetrie față de care se pot efectua operațiile de simetrie:

$$\begin{aligned}
& c_2^{(z)}, c_2^{(y)}, c_2^{(x)}, i, \sigma_{(xy)}, \sigma_{(xz)}, \sigma_{(yz)} \\
& C_{2(z)}, C_{2(z)}^2 = E; \quad C_{2(y)}, C_{2(y)}^2 = E; \quad C_{2(x)}, C_{2(x)}^2 = E; \quad I, I^2 = E; \\
& \Sigma_{xy}, \Sigma_{xy}^2 = E; \quad \Sigma_{xz}, \Sigma_{xz}^2 = E; \quad \Sigma_{yz}, \Sigma_{yz}^2 = E.
\end{aligned}$$

Dintre acestea cele independente sunt:

$$E, C_{2(x)}, C_{2(y)}, C_{2(z)}, I, \Sigma_{xy}, \Sigma_{xz}, \Sigma_{yz}. \quad (6)$$

ceea ce arată că este vorba de un grup de ordinul 8.

Cazul următor, h, se aseamănă cu cel al paralelipipedului, g, singura deosebire

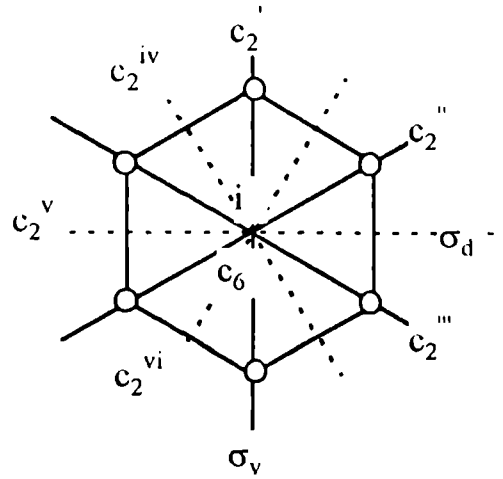


Fig.4.

esențială fiind aceea că la prisma pătrată două laturi sunt egale, generându-se o axă de ordinul 4.

Elementele de simetrie și operațiile de simetrie vor fi:

$$C_4, C_2', C_2'', C_2''', C_2^{iv}, i, S_4, \sigma_h, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_d', \sigma_d'' \quad (7)$$

$$E; C_4, C_2, C_4^3; C_2', C_2'', C_2''', C_2^{iv}; I; S_4, S_4^3; \Sigma_h; \Sigma_v', \Sigma_v'', \Sigma_d', \Sigma_d''$$

un total de 16 elemente, număr care dă ordinul grupului.

În cazul cubului, *i*, cu atomii moleculei situați în centrul său și în centrele fezelor lui, simetria crește și mai mult și vom avea următoarele elemente de simetrie:

- 3 axe de ordinul 4, C_4 , echivalente între ele;
- 4 axe de ordinul 3, C_3 , echivalente între ele;
- un centru de inversie, *i*;
- 3 axe, S_4 , echivalente între ele;
- 4 axe, S_3 , echivalente între ele;
- 3 plane, σ_h , echivalente între ele;
- 6 plane, σ_d , echivalente între ele.

Aceste elemente generează operațiile :

$$E; 6C_4; 8C_3; 6C_2; 3C_2 (=C_4^2); I; 6S_4; 8S_6; 3\Sigma_h; 6\Sigma_d. \quad (8)$$

În total 48 de elemente formând un grup de ordinul 48.

Ultimul exemplu, *j*, moleculă înscrisă deasemenia într-un cub, dar cu atomii în fiecare al doilea vârf al său (grupurile generate de molecule care se pot înscrie într-un cub se numesc grupuri cubice) ne va duce la următorul rezultat final:

$$E; 8C_3; 3C_2; 6S_4; 6\Sigma_d. \quad (9)$$

Setul grupurilor cubice mai are trei reprezentanți, mai puțin importanți. Între elementele lor există anumite asemănări (vezi Tabelul 16 din curs). Că seturile (1)-(9) formează grupuri se verifică aplicându-le cele 4 fraze: produs, reciprocă, element unitate, asociativitate.

2) Gruparea în clase de elemente a operațiilor de simetrie se face prin

transformări de similaritate între elementele grupurilor. Această metodă este riguroasă dar laborioasă. La același rezultat putem ajunge și prin inspectarea figurilor moleculelor în căutarea elementelor de simetrie care pot fi transformate unul în altul printr-o operație de simetrie din acel grup. Cel mai frecvent caz este acela al axelor proprii de rotație. De exemplu, în cazul a , axa c_3 poate fi transformată în inversul ei printr-o reflexie într-un plan σ_v , operație care face parte din același grup. Astfel operațiile C_3 și C_3^2 pot fi transformate una în alta. Asta înseamnă că ele fac parte din aceeași clasă. S_3 și S_3^2 formează împreună altă clasă. Axele c_2 și c_2' și c_2'' pot fi transformate una în alta prin operația C_3 , deci C_2 , C_2' și C_2'' aparțin aceleiași clase. Planele σ_v , σ_v' și σ_v'' pot fi înlocuite unul cu altul prin aceeași operație C_3 , deci Σ_v , Σ_v' și Σ_v'' formează o altă clasă a grupului.

Rezumând, în cazul moleculei triunghiulare simple ca și în cazul bipiramidei triunghiulare, c , operațiile grupului se împart în șase clase distincte:

$$E, 2C_3, 3C_2, \Sigma_h, 2S_3, 3\Sigma_v. \quad (1')$$

Clasele piramidei triunghiulare, b , se stabilesc acum foarte ușor:

$$E, 2C_3, 3\Sigma_v. \quad (2')$$

Operațiile C_3 sunt aduse împreună de o operație Σ_v , iar operațiile Σ_v sunt unificate de o operație C_3 .

Moleculele pătrat, pentagon și hexagon vor avea clasele:

$$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', I, 2S_4, \Sigma_h, 2\Sigma_v, 2\Sigma_d \quad (3')$$

$$E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, \Sigma_h, 2S_5, 2S_5^3, 5\Sigma_v \quad (4')$$

$$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2'', I, 2S_3, 2S_6, \Sigma_h, 3\Sigma_v, 3\Sigma_d \quad (5')$$

Trecând mai departe găsim, pentru molecula înscrisă în paralelipiped, că nu există nici o posibilitate de transformare reciprocă a elementelor de simetrie și prin urmare fiecare operație aparține unei clase distincte:

$$E, C_{2(z)}, C_{2(y)}, C_{2(x)}, I, \Sigma_{xy}, \Sigma_{xz}, \Sigma_{yz} \quad (6')$$

Prisma pătrată, h generează următoarele clase:

$$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', I, 2S_4, \Sigma_h, 2\Sigma_v, 2\Sigma_d \quad (7)$$

În sfârșit, pentru moleculele înscrise în cub găsim:

$$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2(=C_4^2), I, 6S_4, 8S_6, 3\Sigma_h, 6\Sigma_d \quad (8)$$

$$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\Sigma_d \quad (9)$$

3) Pentru a stabili grupurile cărora aparțin moleculele date, să ne amintim acum prescripțiile convenționale.

Cu această schemă analizăm fiecare din modelele moleculare date. De remarcat că în această convenție ordinea de importanță a planelor este cea dată în tabel: întâi se caută planul h și apoi v sau d , după caz. Trebuie menționat că dacă nu se ține seama de ordinea dată, se ajunge la ambiguități și că nu considerăm plane diedre, σ_d , în cazul IV al grupurilor \underline{C}_n și nici plane verticale, σ_v , în cazul V, al grupurilor de tip \underline{D}_n .

Molecula din exemplul a , triunghiul echilateral,

I Nu este de tip special,

II Are axe proprii și improprii de rotație,

III Există și axe proprii

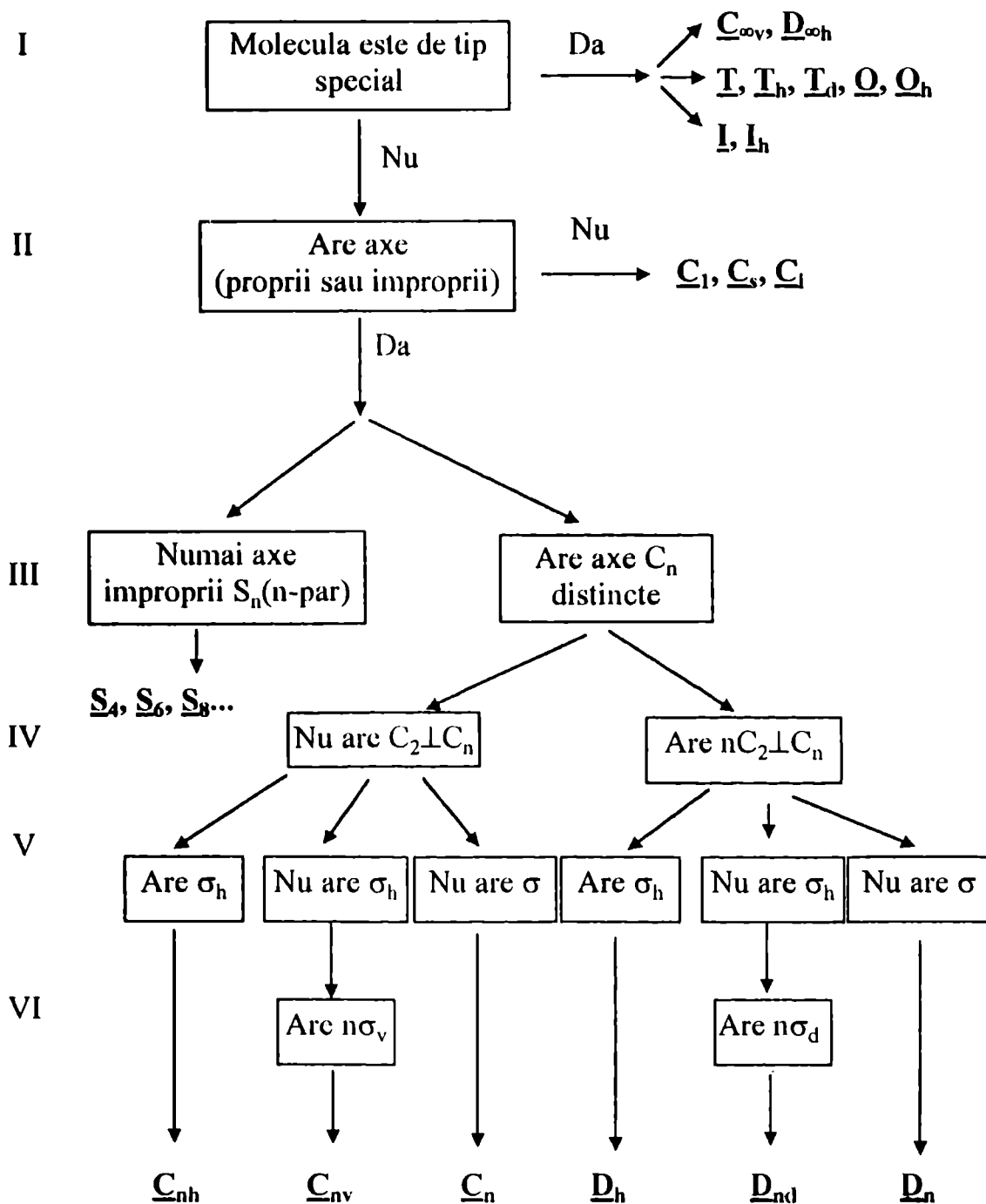
IV Molecula are axe $C_2 \perp C_3$. Molecula aparține grupului \underline{D}_n .

V Ea are un plan σ_h deci aparține grupului \underline{D}_{3h} .

Modelul molecular b , piramida triunghiulară, nu are axe improprii, dar are axe proprii de rotație. Apoi ea nu are axe de ordinul doi perpendiculare pe axa c_3 , deci aparține cazului IV al grupurilor \underline{C}_n . Neavând plan orizontal σ_h dar posedând trei plane σ_v , molecula va aparține grupului \underline{C}_{nv} (aici \underline{C}_{3v}).

Molecula dată în exemplul c , bipiramida triunghiulară, aparține aceluiași grup \underline{D}_{3h} .

Clasificarea moleculelor



Modelul d , molecula planară pătrată:

I Nu este de tip special,

II Are axe proprii și improprii,

III ----

IV Molecula are axe c_2 independente, deci aparține grupurilor D_n ,

V Are plan σ_h . Deci grupul căutat este D_{4h} .

Moleculele planare e și f , pentagonul, respectiv hexagonul, se analizează asemănător cu cazul precedent ducând la concluzia că prima dintre ele aparține grupului D_{5h} iar cea de-a doua grupului D_{6h} .

Cu toate că următorul model, paralelipipedul, g , pare mai complicat, el nu e în realitate și se poate găsi grupul căruia îi aparține. Observăm că el nu-i de tip special, are axe proprii de rotație, independente, și axe duble perpendiculare pe axa principală, aici de același ordin:2. Există planul orizontal așa că molecula aparține grupului D_{2h} .

Prisma pătrată, h , diferă de paralelipiped doar prin aceea că are o axă de ordinul patru, celelalte elemente esențiale rămânând aceleași. Putem trage imediat concluzia: molecula înscrisă într-o piramidă pătrată aparține grupului D_{4h} . A se remarca apartenența acestei molecule la același grup cu molecula plan pătrată.

Egalizarea distanței între ionul central și liganzi și pe cea de a treia axă de coordonate, în trecerea de la paralelipiped la cub, aduce schimbări mai importante în numărul și felul operațiilor de simetrie. Aceasta este o moleculă de tip special a cărei formă aparține, tot prin convenție așa numitul grup octaedric, O_h , din setul celor cubice.

Ultima moleculă, deasemenca de tip special, aparține grupului numit tetraedric T_d .

4) Regula după care trebuie să ne ghidăm când adăugăm sau scoatem atomi dintr-o moleculă dată, fără să-i schimbăm apartenența la un anumit grup, este aceea de a nu adăuga sau scoate odată cu atomii și elementele de simetrie, sau de a nu

adăuga sau scoate operații, care se pot face față de astfel de elemente.

La molecula *a* se pot adăuga doi atomi identici, câte unul de-o parte și de alta a planului σ_h , la distanțe egale pe c_3 , ceea ce duce la molecula *c* fără modificarea grupului.

Evident că se poate adăuga și un atom în centrul triunghiului, cu același rezultat. Mai mult, putem pune câte unul, doi, sau mai mulți atomi pe înălțimile triunghiului înăuntrul sau în afara acestuia, cu condiția ca ei să fie de aceeași natură, la fel de depărtați de centru și în număr egal pe cele trei axe c_2 .

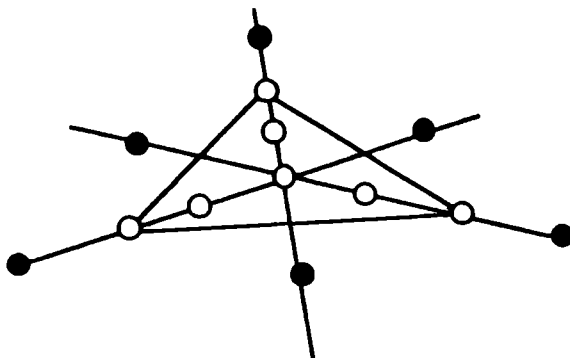


Fig.5.

Există încă multe posibilități, toate în același grup, fig.5. Modelul *b* poate primi oricâți atomi pe axa c_3 în orice loc, cu condiția ca toți atomii luați împreună de pe această axă să nu fie simetric repartizați față de planul σ_h . La aceasta se adaugă toate posibilitățile întâlnite la triunghiul simplu sau bipiramida triunghiulară.

Molecula planar pătrată *d* poate primi un atom în centrul pătratului. Mai poate accepta perechi de atomi identici, împărțiți câte unul de-o parte și de alta a planului molecular, la distanțe egale, pe axa c_4 . Apoi se mai pot pune câte 4 (sau multiplii de 4) pe cele două perechi de axe c_2 , adică cele duse prin vârfurile opuse ale pătratului și cele două trecând prin mijloacele a câte două laturi opuse ale pătratului. Și aici mai există multe alte posibilități, care se pot depista ușor examinând figura inițială a moleculei.

Toate cele spuse mai sus, în legătură cu axa principală, rămân valabile pentru modelele *e* și *f* (pentagon și hexagon). Ceea ce trebuie adăugat, față de cazul precedent, este aproape evident: numărul atomilor adăugați pe axele c_2 trebuie să fie multiplu de 5 respectiv 6. Aici se pot pune atomii în alte plane decât cel al moleculei inițiale. De exemplu două pentagoane paralele, suprapuse, la oarecare distanță unul de altul, pe axa c_5 au tot simetria grupului D_{5h} ca și pentagonul simplu, etc.

Din modelele reprezentate în paralelipiped și în prisma pătrată putem scoate doi atomi opuși. Grupul va rămâne același la paralelipiped, oricare ar fi cei doi atomi înlăturați, cu condiția ca ei să fie pe aceeași axă. La prisma pătrată ei trebuie să fie după axa γ , pentru ca grupul să fie păstrat, pe câtă vreme dacă înlăturăm doi, opuși, de pe oricare din celelalte două axe, molecula trece de la grupul D_{4h} la D_{2h} .

Din exemplele date (nu este nevoie să apelăm și la ultimele modele) rezultă că, pentru a păstra apartenența la un anumit grup, molecula poate găzdui atomi suplimentari în număr indefinit, condiția cea mai simplă fiind ca ei să fie situați pe elementele de simetrie și în poziții similare.

Atomii noi aduși pot fi situați în afara acestor elemente, cu condiția ca pozițiile lor să nu introducă elemente noi. De exemplu într-un pătrat putem pune atomii reprezentați prin cercuri în figura 6. Din cele spuse rezultă că există un mare număr de figuri geometrice spațiale care aparțin aceluiași grup de simetrie sau că fiecărui grup îi pot aparține multe molecule. Stările și spectrele moleculare se vor comporta foarte asemănător. În asta constă eficacitatea teoriei grupurilor aplicată în spectroscopie.

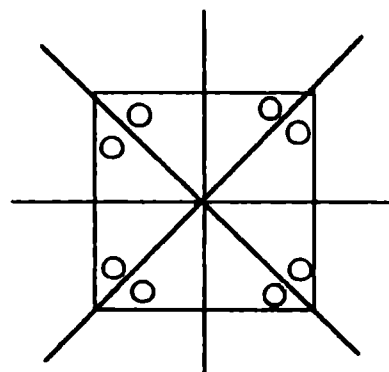


Fig.6.

IV. Baze și reprezentări

1. Să se caute baze simple pentru generarea reprezentărilor ireductibile înscrise în tabelele de caractere ale grupurilor \underline{C}_{4v} și \underline{T}_d .

\underline{C}_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\Sigma_v$	$2\Sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

\underline{T}_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\Sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

Fiecare dintre cele 10 reprezentări ireductibile înscrise în tabelele de mai sus pot fi generate în moduri multiple, în sensul că ele pot avea baze variate. Ne vom restrânge la acele baze care sunt utile în problemele noastre, de spectroscopie, și anume, funcțiile de undă ale atomilor liberi și axe de rotație. Deoarece este vorba doar de părțile unghiulare ale f.d.u. (părțile radiale nu sunt sensibile la transformările noastre de simetrie) și fiindcă părțile unghiulare sunt aceleași la toți atomii, vom lua în considerare părțile unghiulare ale orbitalilor hidrogenoizi s , p și d , pe care îi vom reprezenta sub forma unor vectori cu orientările și mărimile relative corespunzătoare. Vom mai utiliza ca baze axele simple de rotație, mărimea a cărei schimbare o urmărim aici fiind sensul de rotație în jurul acelei axe.

Nu este ușor să vedem direct bazele care generează reprezentarea considerată, de aceea vom utiliza două căi pentru căutarea lor. Prima va fi cea directă de "ghicire" și apoi de verificare a bazei, iar a doua, indirectă, constând din alegerea mai mult sau mai puțin la întâmplare a unei baze mari, cuprinzătoare, care va genera o reprezentare reductibilă din care prin transformări de similaritate vom obține baza simplă a reprezentării ireductibile căutate.

Dacă între reprezentările ireductibile obținute nu există cea căutată, vom imagina o altă bază, luând totul de la început până când găsim o bază simplă care să genereze reprezentarea ireductibilă respectivă. S-ar putea însă să nu găsim o astfel de bază între mărimile pe care le-am ales: f.d.u. s , p , d și axe de rotație.

Datorită orientării în spațiu a orbitalilor unghiulari hidrogenoizi, ei se comportă ca niște coordonate sau combinații de coordonate. De exemplu orbitalul p_x se comportă precum coordonata x , p_y ca y , p_z ca z . Asemănător d_{xy} ca produsul xy , d_{xz} ca xz , d_{yz} ca yz , d_{z^2} ca z^2 , $d_{x^2-y^2}$ ca diferența x^2-y^2 . Vom mai căuta ca baze și x^2 , y^2 , x^2+y^2 , $x^2+y^2+z^2$, deși lor nu le corespund f.d.u. Orbitalul s nu este orientat, astfel încât el este echivalent cu o constantă care poate fi exprimată și prin sume ca x^2+y^2 sau $x^2+y^2+z^2$.

Să abordăm primul caz al reprezentărilor grupului \underline{C}_{4v} . Remarcăm că toate caracterele reprezentării ireductibile A_1 sunt egale cu $+1$, adică nici una dintre operațiile de simetrie ale grupului nu schimbă baza.

Prin urmare trebuie să alegem ca bază o astfel de mărime încât transformările impuse de operații (de fapt clasele de operații, pentru că toate operațiile dintr-o clasă au același efect asupra bazei) să o lase total neschimbată. Este evident că o sferă, cum este un orbital s , răspunde acestei cerințe.

Important este faptul că în toate grupurile reprezentarea total simetrică are drept bază orbitalul s . Acest lucru fiind evident el nici nu mai este menționat în tabelele de caractere. Legate direct de orbitalul s sunt pătratele razelor lui, care pot fi baze, dar dacă vom lua raza în spațiu, $x^2+y^2+z^2$, sau în plan, de exemplu x^2+y^2 , ori chiar pe o anumită direcție cum este z^2 , asta depinde de tipul operațiilor grupului considerat. Pentru grupul \underline{C}_{4v} se poate vedea relativ ușor că A_1 are drept bază pe x^2+y^2 și pe z^2 . În afară de aceste baze, reprezentarea total simetrică A_1 o mai are pe z , coordonata simplă. Se vede că o reprezentare poate fi generată de mai multe baze; o bază nu poate genera însă mai multe reprezentări. Prin urmare o bază dată nu apare decât într-un singur loc în tabelul de caractere al unui grup.

Dacă într-o anumită încercare nu am ales bine baza, acest lucru poate să iasă singur în evidență. De exemplu am fi putut lua drept bază suma $x^2+y^2+z^2$. Făcând transformările de simetrie cerute de clasele grupului am fi găsit matrici ale coeficienților transformării ale căror elemente nu se încrucișau, adică obținem matrici blocate, una pentru xy și alta pentru z , care nu se amestecă cu x și y .

Dacă baza aleasă ar fi fost prea mică, am fi observat în timpul transformărilor de simetrie că în aceste transformări x iese de pe axa lui și avem nevoie și de y pentru a exprima corect transformările, în timp ce în cazul lui z nu avem acest efect, z rămânând el însuși în toate transformările grupului.

Deci reprezentarea A_1 a grupului \underline{C}_{4v} are drept bază unidimensională coordonata z (sau orbitalul p_z), iar bidimensionale pe x^2+y^2 sau pe z^2 , la care se adaugă evident orbitalul s , nemenționat în tabel.

Să trecem la reprezentarea A_2 a aceluiași grup, \underline{C}_{4v} . Aceasta este tot o reprezentare unidimensională ca și precedenta, adică necesită pentru generare o singură bază de fiecare dată. Începând cu bazele unidimensionale vedem că nici una dintre coordonatele simple nu poate satisface semnele caracterelor reprezentării.

Putem găsi însă o axă unidimensională care le satisface: R_z . Nici între coordonatele pătratice nu găsim o bază așa încât reprezentarea A_2 va fi generată doar de R_z , din setul bazelor pe care ni l-am propus.

Reprezentarea B_1 nu are nici o mărime unidimensională dintre cele convenite care să o genereze. În rândul celor bidimensionale găsim că diferența x^2-y^2 satisface toate semnele. Scrisă sub forma orbitalului $d_{x^2-y^2}$, fig.1, vedem că la o rotație de 90° , operația C_4 , lobii pozitivi își schimbă locul cu cei negativi, prin urmare avem același lucru cu semn schimbat, caracter -1 . Nici operația C_2 , nici reflexia Σ_v nu schimbă semnele lobilor, deși îi schimbă între ei (pe cei opuși de același semn însă), dar operația Σ_d schimbă lobii de semn opus, în diagonală, deci schimbă semnul caracterului corespunzător.

În ce privește reprezentarea B_2 , după încercări, vom găsi că ea nu poate fi generată de nici o bază unidimensională, din cele alese, dar există una bidimensională care face acest lucru: produsul xy , sau orbitalul d_{xy} . Deci fie că desenăm orbitalul d_{xy} și urmărim ce se întâmplă cu semnele lobilor în timpul operațiilor grupului C_{4v} , fie urmărim ce se întâmplă cu coordonatele separate, x și y , luând în seamă totdeauna, la fiecare operație a grupului, semnul produsului lor.

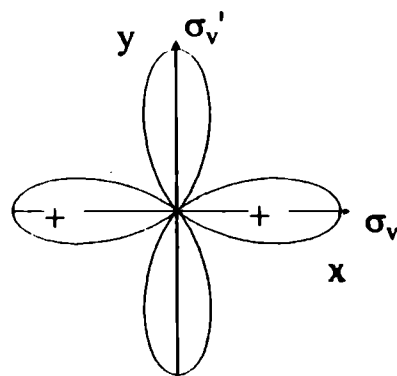


Fig.1.

Ambele căi vor duce la șirul caracterelor lui B_2 în C_{4v} așa cum sunt ele înscrise în tabelul din enunț.

Ultima reprezentare a grupului C_{4v} , E , este bidimensională. Vom avea deci două baze simple distincte, care numai împreună vor forma o bază pentru reprezentarea E , deoarece operațiile grupului le transformă pe una în alta, lăsându-le amestecate. Dintre coordonate x și y formează o bază.

Să presupunem că în momentul inițial vectorii \bar{x} și \bar{y} erau îndreptați ca în fig.2. Operația C_4 produce următoarea transformare:

$$C_4 \times \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y \\ x \end{bmatrix}$$

prin urmare caracterul corespunzător, egal cu urma matricii transformării, este egal cu zero. Când efectuăm operația C_2 este clar că fiecare coordonată se transformă în negativul ei producând matricea:

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

care are caracterul egal cu -2. Reflexia Σ_v într-un plan vertical, care trece prin doi atomi opuși ai pătratului bazei moleculei, dacă alegem o moleculă înscrisă într-o

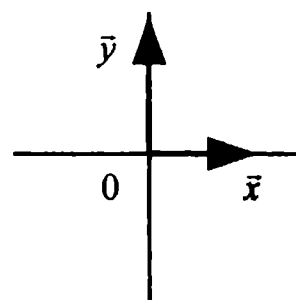


Fig.2.

piramidă pătrată ca exemplu pentru grupul \underline{C}_{4v} , va produce o schimbare asemănătoare în ce privește rezultatul final cu cea impusă de operația C_4 , dar aici se va schimba semnul unui vector, cel perpendicular pe planul σ_v , celălalt rămânând cu semnul neschimbat. Vom avea, în cele două cazuri posibile, matricile:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ și } \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

ambele cu caracterul nul.

Operația Σ_d , făcându-se față de un plan care taie în diagonală baza piramidei pătrate, schimbă pe x cu y dând matricile:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \text{ și } \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

ambele având caracterul nul.

Tot la capitolul bazelor unidimensionale găsim că satisfac cerințele, împreună, axele R_x și R_y . Verificarea acestui lucru este simplă.

Trecând la bazele bidimensionale, prin încercări vom găsi un singur set care satisface condițiile cerute pentru a genera reprezentarea E în grupul \underline{C}_{4v} . Este vorba de perechea de produse (xy, yz) ale coordonatelor.

Transformările de simetrie trebuie urmărite pe fig.3. Operația C_4 aplicată perechii (d_{xz}, d_{yz}) face ca cele două funcții să se schimbe una cu alta cu semn invers (lobii pozitivi iau locul celor negativi) ceea ce produce matricea:

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

al cărei caracter este zero.

Să trecem acum la grupul \underline{T}_d . Mai întâi remarcăm că în acest grup baza reprezentării A_1 este, în afară de orbitalul s, și cantitatea $x^2+y^2+z^2$, în timp ce la grupul \underline{C}_{4v} aveam drept baze orbitalul s și cantitățile x^2+y^2 și z^2 , adică o separare în

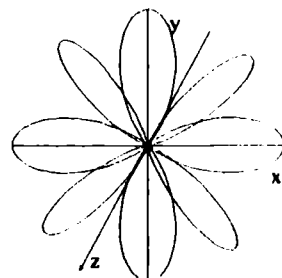


Fig. 3.

două grupe a pătratelor coordonatelor. Operațiile grupului \underline{T}_d produc schimbări în trei dimensiuni, amestecând toate coordonatele între ele.

Nu vom găsi nici-o bază pentru reprezentarea A_2 .

Reprezentarea E, care cere o bază dublă, este generată de funcțiile $d_{2z^2-x^2-y^2}$ și $d_{x^2-y^2}$. Ele sunt reprezentate în fig.4.

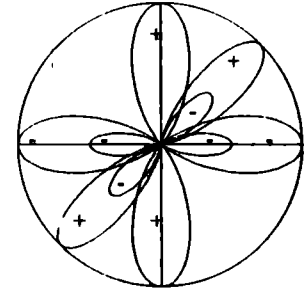


Fig. 4.

Se vede că pentru operațiile de simetrie lobii x^2 și $-x^2$ din cele două funcții se anulează, iar $-y^2$ devine dublu așa încât în total avem $2z^2$ și $-2y^2$ reciproc perpendiculare.

Operația C_3 a grupului \underline{T}_d , considerată în lungul axei $(1,1,1)$ va duce la

matricea:

$$\begin{bmatrix} 1 & 3 \\ -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

care nu poate fi dedusă prin simpla examinare a figurii.

Ca să ajungem la ea trebuie să considerăm f.d.u. desfășurat, după cele trei axe rectangulare de coordonate. Pentru asta trebuie să vedem ce rezultat are aplicarea operației C_3 asupra unui astfel de sistem, Oxyz, fig.5. Este clar că $x \rightarrow y$, $y \rightarrow z$ și $z \rightarrow x$.

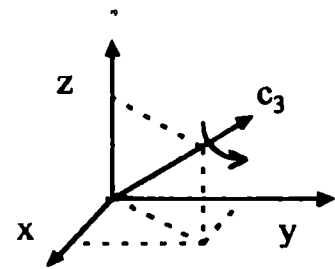


Fig.5.

Atunci, notând cele două funcții cu f_1 și f_2 , adică,

$$f_1 = 2z^2 - x^2 - y^2 \quad \text{și} \quad f_2 = x^2 - y^2$$

se vede că după transformarea cu C_3 vom avea :

$$f_1' = 2x^2 - y^2 - z^2 \quad \text{și} \quad f_2' = y^2 - z^2.$$

Aceste funcții noi pot fi scrise ca o combinație a celor vechi

$$f_1' = \frac{1}{2}f_1 + \frac{3}{2}f_2 \quad \text{și} \quad f_2' = \frac{1}{2}f_1 - \frac{1}{2}f_2$$

care duc tocmai la matricea coeficienților pe care am scris-o mai sus. Caracterul ei

este -1, așa cum arată tabelul de caractere.

Operația C_2 are un efect mai ușor de înțeles pe figura geometrică. Axa c_2 este îndreptată după axa Oz și este clar că transformă ambii orbitali în ei înșiși, de unde o matrice cu caracterul 2.

Operația S_4 transformă coordonatele după cum urmează:

$$C_4 \times x \rightarrow y \quad \text{după care} \quad \Sigma_h \times x \rightarrow x$$

$$y \rightarrow -x \quad y \rightarrow y$$

$$z \rightarrow z \quad z \rightarrow -z.$$

Acțiunea lui C_4 asupra funcțiilor f_1 și f_2 conduce la:

$$f_1' = 2z^2 - y^2 - x^2 \quad \text{și} \quad f_2' = y^2 - x^2$$

iar după Σ_h obținem în final, pentru S_4 ,

$$f_1'' = 2z^2 - y^2 - x^2 \quad \text{și} \quad f_2'' = y^2 - x^2.$$

Se vede ușor că :

$$f_1'' = f_1 \quad \text{și} \quad f_2'' = -f_2.$$

Asta înseamnă că matricea transformării, $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$, are caracterul zero,

cum se vede în tabelul de caractere.

În sfârșit operația Σ_d face (fig.6.) următoarele modificări de coordonate:

$$x \rightarrow y$$

$$y \rightarrow x$$

$$z \rightarrow z.$$

În afară de semn transformările sunt aceleași ca la S_4 .

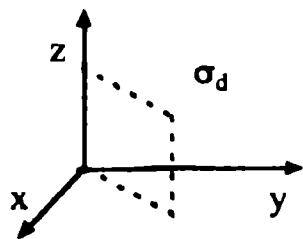


Fig.6.

Deci $\chi(\Sigma_d) = 0$.

Un alt mod de abordare a corespondenței dintre reprezentări și baze este acela al aplicării transformărilor din fiecare grup tuturor bazelor date și combinațiile lor, așa cum se vede în tabelul 1 pentru grupul C_{4v} , pe care o stabilim utilizând figurile 7.

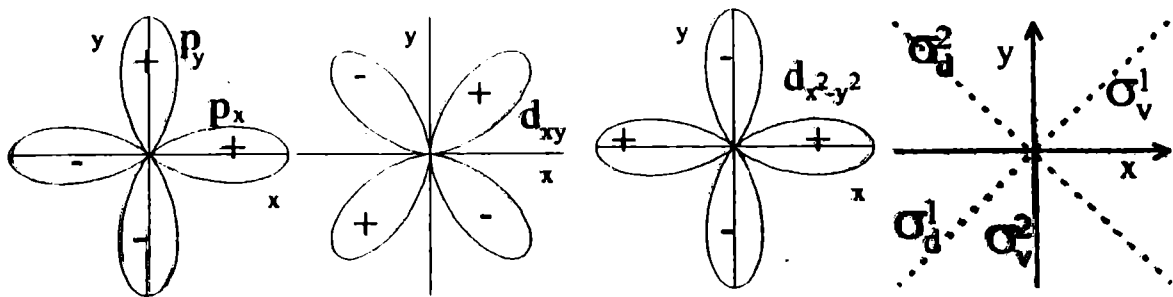


Fig.7.

Tabelul 1.

bază	E	C_4	C_2	$\Sigma_v^{(1)}$	$\Sigma_v^{(2)}$	$\Sigma_d^{(1)}$	$\Sigma_d^{(2)}$
p_x	p_x	p_y	$-p_x$	$(p_x$	$-p_x)$	$(p_y$	$-p_y)$
p_y	p_y	$-p_x$	$-p_y$	$(-p_y$	$p_y)$	$(p_x$	$-p_x)$
p_z	p_z	p_z	p_z	p_z	p_z	p_z	p_z
d_{xy}	d_{xy}	$-d_{xy}$	d_{xy}	$-d_{xy}$	$-d_{xy}$	d_{xy}	d_{xy}
d_{xz}	d_{xz}	d_{yz}	$-d_{xz}$	$(d_{xz}$	$-d_{xz})$	$(d_{yz}$	$-d_{yz})$
d_{yz}	d_{yz}	$-d_{xz}$	$-d_{yz}$	$(-d_{yz}$	$d_{yz})$	$(d_{xz}$	$-d_{xz})$
d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}
$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$-d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$-d_{x^2-y^2}$	$-d_{x^2-y^2}$
x^2+y^2	x^2+y^2	x^2+y^2	x^2+y^2	x^2+y^2	x^2+y^2	x^2+y^2	x^2+y^2
R_x	R_x	R_y	$-R_x$	$(-R_x$	$R_x)$	$(-R_y$	$-R_y)$
R_y	R_y	$-R_x$	$-R_y$	$(R_y$	$-R_y)$	$(-R_x$	$-R_x)$
R_z	R_z	R_z	R_z	$-R_z$	$-R_z$	$-R_z$	$-R_z$
p_x, p_y	$\begin{bmatrix} p_x & 0 \\ 0 & p_y \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & p_y \\ -p_x & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -p_x & 0 \\ 0 & -p_y \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} p_x & 0 \\ 0 & -p_y \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -p_x & 0 \\ 0 & p_y \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & p_y \\ p_x & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -p_y \\ -p_x & 0 \end{bmatrix}$
d_{xz}, d_{yz}	$\begin{bmatrix} d_{xz} & 0 \\ 0 & d_{yz} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & d_{yz} \\ -d_{xz} & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -d_{xz} & 0 \\ 0 & -d_{yz} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d_{xz} & 0 \\ 0 & -d_{yz} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -d_{xz} & 0 \\ 0 & d_{yz} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & d_{xz} \\ d_{yz} & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -d_{xz} \\ d_{yz} & 0 \end{bmatrix}$
R_x, R_y	$\begin{bmatrix} R_x & 0 \\ 0 & R_y \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & R_y \\ -R_x & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -R_x & 0 \\ 0 & -R_y \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -R_x & 0 \\ 0 & R_y \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} R_x & 0 \\ 0 & -R_y \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -R_y \\ -R_x & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -R_y \\ -R_x & 0 \end{bmatrix}$

Remarcăm că bazele $p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}, R_x$ și R_y nu pot fi baze ale unei reprezentări unidimensionale a grupului \underline{C}_{4v} din cauză că ele se comportă diferit la operațiile $\Sigma_v^{(1)}$ și $\Sigma_v^{(2)}$ pe de o parte și parțial față de $\Sigma_d^{(1)}$ și $\Sigma_d^{(2)}$ pe de altă parte, ceea ce nu-i posibil deoarece aceste elemente fac parte, câte două, din aceeași clasă. În cazul bazelor duble $(p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz})$ și (R_x, R_y) se vede că valoarea caracterelor este aceeași pentru fiecare din cele două operații ale perechilor menționate așa încât aceste baze sunt valabile.

Din tabelul 1 rezultă imediat că reprezentările grupului \underline{C}_{4v} au bazele arătate în tabelul 2 (bazele care dau rezultate diferite la operații din aceeași clasă, cum sunt $\Sigma_v^{(1)}$ și $\Sigma_v^{(2)}$, nu sunt baze bune pentru grupul considerat).

În sfârșit, atribuirea bazelor se poate face și printr-o "ghicire educată". Aceasta constă în încercarea mai întâi a acelor baze pe care cercetătorul cultivat le "simte" a corespunde cerințelor impuse de caracterele de sub fiecare operație.

Tabelul 2

\underline{C}_{4v}	E	C_4	C_2	$2\Sigma_v$	$2\Sigma_d$	I	II
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	-
B_1	1	-1	1	1	-1	-	x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1	-	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz,yz)

După dobândirea unei anumite experiențe atribuirile devin aproape evidente, ceea ce scurtează apreciabil timpul necesar unor astfel de operații.

În mod asemănător se vor căuta bazele pentru grupul \underline{T}_d . Vom găsi rezultatele din tabelul 3.

Tabelul 3

T_1	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	I	II
A_1	1	1	1	1	1	-	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	-	-
E	2	-1	2	0	0	-	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	-
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

2.

a) Să se deseneze câte o moleculă pentru fiecare din grupurile D_{3h} și D_{3d} și să se stabilească direct, examinând figurile, clasele operațiilor de simetrie și coeficienții lor. Să se găsească bazele reprezentărilor și caracterele corespunzătoare ca și denumirea reprezentărilor.

b) Ce justificări formale se pot aduce faptului că cifrele desemnând caracterele sunt identice în cele două tabele?

c) Ce semnificație fizică are identitatea caracterelor la cele două grupuri?

Moleculele aparținând grupurilor D_{3h} și D_{3d} pot fi, între altele, cele arătate în

fig.8.

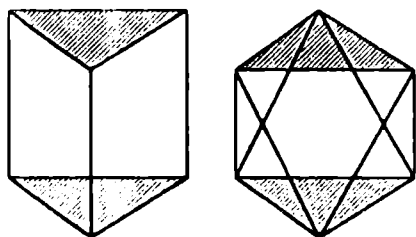


Fig. 8

Să remarcăm aici că diferența între cele două aranjamente spațiale ale atomilor nu pare importantă. Aceste aranjamente se numesc în ordine "eclipsată" și "compactă". Comportarea lor în ce privește proprietățile spectrale este foarte diferită. Trebuie menționate mai

ales implicațiile aranjamentelor atomilor în manifestarea "modurilor normale" de vibrație ale complexilor, de care vor depinde relaxările spațiale ale regulilor de

selecție și "polarizarea vibronică" a spectrelor corespunzătoare.

Folosind experiența câștigată în lucrările anterioare și o anumită doză de intuiție se vede relativ ușor că grupul D_{3h} are două operații de simetrie distincte în clasa C_3 , trei în clasa C_2 , una datorată planului orizontal σ_h adică operația Σ_h , două în clasa rotațiilor improprii S_3 și trei raportate la cele trei plane σ_v , adică operații Σ_v . Putem verifica ușor că lista este completă și că aceste elemente, împreună cu E, formează un grup de ordinul 12. Rezumând, grupul D_{3h} are următoarele șase clase:

$$E \quad 2C_3 \quad 3C_2 \quad \Sigma_h \quad 2S_3 \quad 3\Sigma_v.$$

De aici rezultă că vor exista șase reprezentări ireductibile, distincte, ale grupului.

Deocamdată nu cunoaștem nici caracterele, nici denumirile lor, fiindcă asta depinde de modul cum se comportă bazele corespunzătoare la acțiunea operațiilor din clase. Ceea ce știm însă este faptul că vom avea în mod sigur o reprezentare total simetrică, cu denumirea curentă de A_1 , existentă în orice grup, care are toate caracterele egale cu +1.

Baza unei astfel de reprezentări, aleasă din seturile pe care ni le-am propus - coordonatele x, y, z, produsele de coordonate $x^2, y^2, z^2, x^2+y^2, 2z^2-x^2-z^2, x^2-y^2, xy, xz, yz, R_x, R_y, R_z$ - rezultă a fi suma pătratelor x^2+y^2 și, separat, z^2 .

Conform rețelei date, privitor la tabelul de caractere 4, reprezentarea se va numi aici A'_1 , din cauza simetriei bazelor față de Σ_h .

Tabelul 4

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	Σ_h	$2S_3$	$3\Sigma_v$	I	II
A'_1	1	1	1	1	1	1	-	x^2+y^2, z^2

Este evident, ținând seama de definițiile date, că o bază poate servi doar într-o singură reprezentare ireductibilă, într-un grup dat, în timp ce o reprezentare ireductibilă poate avea mai multe baze. Încercând bazele rămase nu vom găsi

reprezentările în ordinea lor din tabelele existente în literatură, dar le vom rearanja după ce le-am găsit pe toate.

Continuând deci cu căutarea reprezentărilor ar fi bine să știm care sunt dimensiunile lor. Pentru asta ne amintim de regula conform căreia suma pătratelor dimensiunilor l ale reprezentărilor într-un grup dat este egală cu ordinul h al grupului.

Prin urmare vom găsi că trebuie să avem:

$$\sum l_i^2 = h = 12$$

care poate avea o singură soluție:

$$1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 + 2^2 = 12$$

ceea ce înseamnă că avem patru reprezentări unidimensionale și două bidimensionale.

Să mai căutăm deci încă trei reprezentări unidimensionale. Vom obține rezultatele arătate în tabelul 5. (Locurile notate cu steluțe sunt cele în care baza nu se reproduce pe ea, cu semnul + sau -, deci când ele nu sunt baze adevărate.)

Tabelul 5

\underline{D}_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	Σ_h	$2S_3$	$3\Sigma_v$	unidim	bidim	Denumire
	1	*	*	*	*	*	x		
	1	*	*	*	*	*	y		
Γ_z	1	1	-1	-1	-1	1	z		A''_2
	1	*	*	*	*	*		xy	
	1	*	*	*	*	*		xz	
	1	*	*	*	*	*		yz	
	1	*	*	*	*	*		x^2-y^2	
	1	*	*	*	*	*	R_x		
	1	*	*	*	*	*	R_y		
Γ_{Rz}	1	1	-1	1	1	-1	R_z		A'_2

De aici se vede că dintre bazele reprezentărilor unidimensionale numai coordonata z și axa R_z sunt reproduse de operațiile grupului D_{3h} , cu semnul lor sau cu semn schimbat, adică numai ele generează reprezentări unidimensionale, care au caracterele egale exclusiv cu $+1$ sau -1 . Celelalte elemente ale listei generează și caractere diferite de unitate și deci nu pot fi baze pentru reprezentările unidimensionale.

Rezultă că una dintre reprezentările unidimensionale ale grupului D_{3h} nu are o bază printre cele din lista noastră (noi am găsit numai două baze pentru cele trei reprezentări rămase). Pentru șirurile de caractere găsite, ale celor două reprezentări, putem stabili acum denumirile acestora (vezi regulile 1-6 de la pagina 50 din curs [1]): cea care are baza z se va numi $A''_2 : A$, pentru că este unidimensională, simetrică față de axa c_3 , 2, pentru că c antisimetrică față de axa c_2 și " deoarece este antisimetrică față de planul σ_H . Aceste denumiri au fost înscrise în dreapta în tabelul 5. Prin simetria denumirilor putem deduce că reprezentarea unidimensională, care nu are bază în lista noastră, se va nota cu A''_1 . (Caracterele acestei ultime reprezentări puteau fi deduse și din relațiile de ortogonalitate a reprezentărilor. Aici am fi găsit în acest mod caracterele $1 \ 1 \ 1 \ -1 \ -1 \ -1$, deci A''_1 .)

Să trecem acum la reprezentările bidimensionale. Făcând asta va trebui să luăm în considerație toate combinațiile posibile ale bazelor rămase neutilizate din listă, treabă care nu va lua mult timp. Putem simplifica lucrurile "intuind" care sunt perechile posibile ale elementelor listei uitându-ne la operațiile de simetrie. Ele ne vor spune care operații pot fi cuplate împreună, în modul următor: luăm pe una dintre ele, din cele care nu sunt baze pentru reprezentările deja găsite, și o supunem operațiilor grupului, notând pe care dintre celelalte se proiectează ea (ne folosim de fig.9) și alcătuim tabelul 6.

Tabelul 6

\underline{D}_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	Σ_h	$2S_3$	$3\Sigma_v$	Perechi de baze simple
x	x	x,y	x	x	x,y	x,y	(x,y)
y	y	x,y	y	y	x,y	x,y	
xy	xy	xy,x ² -y ²	xy	xy	xy,x ² -y ²	xy,x ² -y ²	(xy,x ² -y ²)
x ² -y ²	x ² -y ²	xy,x ² -y ²	x ² -y ²	x ² -y ²	xy,x ² -y ²	xy,x ² -y ²	
xz	xz	xz,yz	xz	xz	xz,yz	xz,yz	(xz,yz)
yz	yz	xz,yz	yz	yz	xz,yz	xz,yz	
R _x	R _x	R _x ,R _y	R _x	R _x	R _x ,R _y	R _x ,R _y	(R _x ,R _y)
R _y	R _y	R _x ,R _y	R _y	R _y	R _x ,R _y	R _x ,R _y	

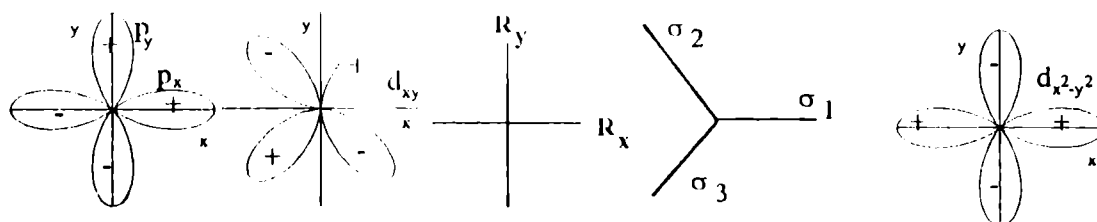


Fig.9.

Prin urmare am găsit că singurele perechi posibile (baze pentru reprezentări duble în grupul \underline{D}_{3h}) sunt (x,y), (xy,x²-y²), (xz,yz) și (R_x,R_y).

De fapt nu trebuie să căutăm efectele tuturor claselor asupra bazelor simple, ci numai a acelor care produc amestecarea lor. Aici de exemplu acțiunea amestecătoare o au operațiile C_3 , S_3 și Σ_v , deoarece primele două introduc un unghi de 120°, care diferă de 90° sau 180°, cerute de funcțiile de undă din listă, iar a treia le amestecă prin reflexiile în planele σ_2 și σ_3 . Bineînțeles că E nu ne arată perechile și nici C_2 sau Σ_h . Nu trebuie să luăm în considerare nici măcar acțiunea fiecăreia din operațiile active (în sensul amestecării bazelor) deoarece odată descoperită perechea

de baze, ea va fi aceeași și în cazul celorlalte operații, în cadrul unei reprezentări oarecare.

Să vedem acum care sunt caracterele generate de aceste baze duble (le luăm pe cele mai simple) pe care le înscrinem de la început în coloanele 3 și 4 ale tabelului 7, iar pe urmă venim în coloana 2 și calculăm caracterele corespunzătoare.

Cu asta, cele două reprezentări bidimensionale au fost găsite. Ele se vor numi E' (Γ_{xy}), respectiv, E'' ($\Gamma_{R_x R_y}$). Ceea ce mai rămâne de rezolvat este apartenența bazelor rămase, (x^2-y^2, xy) și (xz, yz) , la reprezentările grupului. Aceste reprezentări trebuie să fie neapărat reprezentări bidimensionale deoarece am văzut că ele nu pot fi baze ale reprezentărilor unidimensionale, adică acestea trebuie să genereze reprezentările E' și E'' .

Tabelul 7

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	Σ_h	$2S_3$	$3\Sigma_v$	Baze	Denumirea reprez.
xy	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	x,y	E'
sau	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$		
caracterele	2	-1	0	2	-1	0		
$R_x R_y$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\cos 120^\circ & \sin 120^\circ \\ -\sin 120^\circ & -\cos 120^\circ \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$R_x R_y$	E''
sau	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$		
caracterele	2	-1	0	-2	1	0		

Astfel, ceea ce avem de făcut în continuare este să alcătuim un tabel asemănător lui 7 cu aceste ultime baze. Dacă vom face acest lucru vom găsi că setul (x^2-y^2,xy) este bază pentru E' , iar (xz,yz) pentru E'' . Cu alte cuvinte, reprezentările E' și E'' au câte două baze duble, distincte. Dar chiar fără a alcătui tabelul caracterelor pentru bazele (x^2-y^2,xy) și (xz,yz) am fi putut și rezultatul obținut pe această cale amplă, utilizată deja, dacă am fi analizat formele acestor orbitali. De exemplu atât x^2-y^2 cât și xy sunt văzuți în întregime în planul xy , în timp ce xz și yz au un element în afara acestui plan, ca de altfel și R_xR_y (sensul lor de rotație este echivalent aici cu coordonata z).

Prin urmare tabelul de caractere pentru grupul \underline{D}_{3h} are următoarea formă:

Tabelul 8

\underline{D}_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	Σ_h	$2S_3$	$3\Sigma_v$	unidim.	bidim.
A'_1	1	1	1	1	1	1	-	x^2+y^2,z^2
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	-
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x,y)	(x^2-y^2,xy)
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	-	-
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	-
E''	2	-1	0	-2	1	0	R_x,R_y	(xz,yz)

Procedeu pentru alcătuirea tabelului de caractere al grupului \underline{D}_{3d} este asemănător și se obține rezultatul arătat în tabelul 9.

Cum se vede valorile caracterelor sunt aceleași peste tot în aceste două tabele, 8 și 9. Mai întâi se observă că unele dintre operațiile de simetrie sunt aceleași, altele nu, în cele două grupuri ceea ce este normal, ținând seama de forma moleculelor implicate. Apoi denumirile reprezentărilor sunt ușor modificate datorită faptului că în cazul al doilea există un centru de inversie și lipsește planul σ_h , apărând u și g în loc de semnele prim și secund.

Tabelul 9

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2S_6$	$3\Sigma_d$	unidim.	bidim.
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	-	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	-
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	-	-
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	-
E_u	2	-1	0	-2	1	0	xy	-

În sfârșit, distribuția bazelor a suferit și ea o anumită modificare în cazul D_{3d} față de D_{3h} .

Din cele spuse până aici rezultă că asemănarea conținutului celor două tabele este justificată de existența acclorași operații și baze. Cealaltă parte însă nu poate avea o motivare formală și de aceea trebuie să fie considerată întâmplătoare: este o întâmplare că alte baze și alte operații duc la aceleași cifre (caractere).

Totuși, dincolo de acest aspect formal, există o asemănare fizică strânsă între cele două grupuri . Moleculele aparținând lor vor avea aceleași stări, cu aceleași proprietăți în ce privește multiplicitatea lor, tranzițiile spectrale dintre ele fiind guvernate de aceleași reguli de selecție. Distribuțiile stărilor vor fi însă diferite ca ordine și ca poziție, în scara energiilor celor două molecule, conform cu interacția particolelor componente. Prin urmare, cele două molecule vor avea spectre diferite, atât ca poziție a benzilor, cât și ca distribuție a acestora în scara numerelor de undă.

O aplicație privitoare la acest aspect al problemei se va face într-o altă lucrare.

V. FUNCTIILE DE UNDA ALE ENTITATILOR CUANTICE - BAZE PENTRU REPREZENTARILE IREDUCTIBILE ALE GRUPURILOR LOR DE SIMETRIE

Ioni liberi. Grupul sferic si multiplacitatea starilor

Din punctul de vedere al simetriei, pentru un sistem (atom, ion) liber (pentru care numai campurile proprii conteaza), toate directiile din spatiu sunt echivalente, simetria lui fiind sferica; potentialul care actioneaza asupra electronului dintr-un atom (ion) liber, in aproximatia campului central, depinde doar de distanta r dintre electron si nucleu si e aceeaasi pe o sfera de raza r .

De proprietatile de simetrie ale sistemelor atomice sunt legate degenerarile nivelelor lor. Datorita existentei simetriei sferice, cele $2J+1$ stari ale unui multiplac (J fiind numarul cuantic al momentului total al cantitatiide miscare, $J = L+S$) cu diverse valori ale numarului cuantic magnetic M_L , care determina marimea proiectiei impulsului pe o directie preferential aleasa, se constata a fi reciproc legate. Ele constituie o baza generand o reprezentare a carei dimensiune (grad de degenerare) este chiar $2J+1$.

In general, proprietatile de simetrie ale unui sistem atomic sau molecular sunt determinate in primul rand de forma spatiala pe care o prezinta sistemul considerat (la atomii si ionii liberi, simetria sferica) si, in al doilea rand, de reprezentarile generate de functii de unda ale starilor aceluiasi sistem, care sunt posibile pentru structura interna si forma spatiala considerate. Aceste stari se deosebesc prin comportarea functiilor de unda ce le descriu, fata de operatiile de simetrie ale grupului la care apartine sistemul.

Precizam ca atunci cand se vorbeste despre transformarea de simetrie a unui sistem, transformare care il duce in el insusi, marimea esentiala, care nu se schimba, este energia sistemului. Invarianta formei operatorului energiei fata de transformarile de coordonate corespunzatoare operatiilor de simetrie, determina atat simetria sistemului insusi, ca un tot, cat si tipurile posibile de simetrie ale starilor, adica reprezentarile corespunzatoare.

In general, hamiltonianul unui sistem (atom, ion) liber, fara luarea in considerare a spinului, poate fi scris sub forma :

$$H = -\hbar^2/2m \left(\sum_i \Delta_i + Ze^2/r_i + \sum_{i>j} e^2/r_{ij} \right) \quad (1)$$

Transformarile de simetrie ale acestui hamiltonian formeaza un grup : grupul sferic, K_h , constand din rotatii cu un unghi oarecare in jurul unei axe arbitrare ce trece prin origine, adica prin nucleu, ceea ce constituie, in sine, grupul rotatiilor K , oglindiri in raport cu orice plan ce trece prin origine si oglindiri in raport cu originea, adica inversii, corespunzand grupului C_i , astfel ca putem scrie : $K_h = K C_i$ (reflexiile in plane sunt continute in acest produs).

In teoria grupurilor [2] exista o teorema importanta si anume : daca hamiltonianul unui sistem e invariant sub grupul G al unor transformari de simetrie, atunci functiile de unda, care apartin aceleiasi nivel energetic, formeaza o baza pentru o reprezentare a grupului G . Dimensiunea bazei este totdeauna egala cu gradul de degenerare a starii respective a sistemului.

Fiecare sistem atomic sau molecular, luat ca un tot, poate fi raportat la un grup spatial, iar fiecare nivel de energie al acestui sistem apartine la unul din tipurile posibile de simetrie pentru grupul dat. Din punctul de vedere matematic, raportarea unui nivel de energie la un anumit tip de simetrie consta in apartenenta lui la o anumita reprezentare ireductibila din grupul respectiv.

Existenta tipurilor de simetrie (reprezentarilor) degenerate, pentru cazul grupurilor neabeliene, e conditionata de faptul ca, printre operatiile de simetrie care constituie grupul, exista totdeauna operatii care nu transforma identic functiile de unda (pana la un factor), ci una in alta sau mai complicat, una intr-o combinatie lineara a altora. Datorita acestui fapt, functiile de unda, a doua sau mai multe stari, se constata a fi indisolubil legate intre ele si unor asemenea stari le corespunde in mod obligatoriu o aceeaasi energie (ele sunt degenerate).

Pentru grupul tridimensional de rotatii se obtin reprezentarile ireductibile Γ_J avand dimensiunea $g = 2J+1$, conform carora se transforma cele $2J+1$ functii proprii ψ_{JM} ale operatorilor J^2 si J_z . Aceste functii se transforma identic (pana la

1) Ca rezultat al unei transformari lineare potrivite, functiile de baza sa se imparta in seturi de functii $f_1, f_2 \dots f_n$ intr-un asemenea mod incat atunci cand oricare element al grupului (operatie de simetrie) actioneaza asupra lor, functiile din fiecare set se transforma numai in combinatii de ele insele (reprezentare reductibila).

2) Daca numarul functiilor de baza care se transforma numai in combinatii de ele insele nu poate fi redus prin nici o transformare din grup, reprezentarea e numita ireductibila.

Folosind armonicele sferice ca baza pentru rotatiile R, putem scrie :

$$RY_1^m(\theta, \varphi) = \sum_{m'=-l}^l \Gamma_{mm'}(R) Y_1^{m'}(\theta, \varphi) \quad (4)$$

Matricea $\Gamma_{mm'}$, este $2l+1$ dimensionala. Pentru a obtine caracterele acestei reprezentari, consideram o rotatie $R(\alpha)$, cu un unghi α , in jurul axei Oz. Intrucat $Y_1^m = P_1^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$ vom avea :

$$R(\alpha) Y_1^{m'}(\theta, \varphi) = Y_1^{m'}(\theta, \varphi + \alpha) = P_1^{m'}(\cos \theta) e^{im'(\varphi + \alpha)} = e^{im'\alpha} Y_1^{m'}(\theta, \varphi) \quad (5)$$

Folosind aceasta relatie pentru toate componentele, in care $m = -1 \dots +1$ si tinand seama de (4), obtinem :

$$DR(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i(1-1)\alpha} & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & e^{i\alpha} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Caracterul reprezentarii $2l+1$ - dimensionale pentru rotatia cu unghiul α in jurul axei Oz este :

$$\chi^l(\alpha) = \sum_{m'=-l}^l e^{im'\alpha} = \frac{\sin(l+1/2)\alpha}{\sin(1/2)\alpha}, \text{ pentru } \alpha \neq 0 \quad (7)$$

si $l = 2l+1$ pentru $\alpha=0$.

Daca introducem inversia :

$$I Y_1^m(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_1^m(\theta, \varphi) ,$$

iar in cazul reflexiei intr-un plan :

$$\chi^l(\sigma_v) = (-1)^l \chi^l, \quad (\alpha=\pi) .$$

Sa aratam acum ca setul de functii de unda ale unui atom (ion) liber ce descriu o stare degenerata constituie o baza pentru o reprezentare ireductibila.

Pentru o stare degenerata a unui atom liber, aplicand operatiile de transformare ale grupului sferic (rotatii), obtinem

noi functii de unda, care nu fac ca matricile transformarilor sa se blocheze in acelasi mod [1].

Spre exemplu, daca avem o stare F (L=3) cu degenerare orbitala 7 (ca in cazul starii fundamentale a Co^{++} sau Ni^{++}), matricile transformarii vor arata ca in tabela 1.

Tabela 1

$R\psi$	ψ	(3 3)	(3 2)	(3 1)	(3 0)	(3 -1)	(3 -2)	(3 -3)
(3 3)		x	x	0	0	0	0	0
(3 2)		x	x	x	0	0	0	0
(3 1)		0	x	x	x	0	0	0
(3 0)		0	0	x	x	x	0	0
(3-1)		0	0	0	x	x	x	0
(3-2)		0	0	0	0	x	x	x
(3-3)		0	0	0	0	0	x	x

Nota : Prin x au fost insemnate elementele nenule.

Prin urmare, reprezentarea 7 - dimensionala este ireductibila.

2. Ioni in camp cristalin

Daca introducem un ion intr-o retea cristalina, simetria inconjurarii nu va mai fi sferica, ci o simetrie mai joasa : octaedrica, tetraedrica, tetragonala etc. Hamiltonianul complexului care se formeaza va contine un termen suplimentar fata de hamiltonianul (1) al ionului liber. Vom nota cu $V(r)$ potentialul de camp cristalin avand simetria inconjurarii ionului respectiv. In acest caz, matricile transformarilor sub actiunea operatiilor de simetrie, ale grupului respectiv, G , se vor bloca in acelasi mod, iar functiile de unda folosite ca baza pentru reprezentarea $2L+1$ dimensionala, ce corespunde unui multiplet oarecare al ionului liber se vor grupa astfel incat reprezentarea va deveni reductibila la o suma de reprezentari ireductibile ale grupului G . In acest fel, campul cristalin va ridica partial sau total degenerarea. Functiile care constituie baze pentru reprezentarile ireductibile ale grupului G se alcatuiesc sub forma de seturi de combinatii lineare formate din cele $2L+1$ functii initiale.

Daca ionul e introdus de pilda intr-un camp cristalin ale carui elemente de simetrie sunt cele ale grupului punctual O sau tetraedric T_d , vom obtine, in ambele cazuri, 5 reprezentari ireductibile : doua unidimensionale, una bidimensionala si doua tridimensionale, ca in tabela 2 (aceeasi despicare se obtine pentru grupul octaedrului, O_h).

Fiecare termen al atomului (ionului) care are degenerare mai mare decat 3, in stare libera, va trebui sa se despicce, intr-un cristal de simetrie tetraedrica sau octaedrica, in doua sau mai multe componente.

Reprezentarea $2L+1$ dimensionala generata de armonicile sferice se va descompune in reprezentarile ireductibile ale grupului O , O_h sau T_d , [4] si se vor obtine rezultatele din tabela 3 (pentru O).

Tabela 2

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	Notatia alternativa
O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	
Γ_1	1	1	1	1	1	A_1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	A_2
Γ_3	2	-1	2	0	0	E
Γ_4	3	0	-1	1	-1	T_1
Γ_5	3	0	-1	-1	0	T_2

Tabela 3

Caracterele reprezentarii $2L+1$ dimensionale ale grupului O						Descompunerea reprezentarii in componente ireductibile	Numarul termenilor
L	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$		
0	1	1	1	1	1	Γ_1	1
1	3	1	-1	0	-1	Γ_4	1
2	5	-1	1	-1	1	$\Gamma_3 + \Gamma_5$	2
3	7	-1	-1	1	1	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	3
4	9	1	1	0	1	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	4
5	11	1	-1	-1	-1	$\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$	4
.....							

Prin urmare, o stare F (L=3), a unui ion liber, se va despicca in trei nivele (doua triplu degenerate si unul nedegenerat), daca

ionul respectiv este supus unui camp cristalin de simetrie O_h .

Cele 7 functii de unda : $|3,3\rangle, |3,2\rangle, |3,1\rangle, |3,0\rangle, |3,-1\rangle, |3,-2\rangle, |3,-3\rangle$ se vor grupa astfel $[3], [4]$:

$$\begin{array}{l}
 \psi_1 = 1/\sqrt{2} (|3,2\rangle - |3,-2\rangle) \\
 \psi_2 = 1/2\sqrt{2} (\sqrt{5} |3,-3\rangle + \sqrt{3} |3,1\rangle) \\
 \psi_3 = |3,0\rangle \\
 \psi_4 = -1/2\sqrt{2} (\sqrt{5} |3,3\rangle + \sqrt{3} |3,-1\rangle) \\
 \psi_5 = -\sqrt{3}/2\sqrt{2} (\sqrt{5} |3,3\rangle + \sqrt{3} |3,-1\rangle) \\
 \psi_6 = 1/\sqrt{2} (|3,2\rangle + |3,-2\rangle) \\
 \psi_7 = -\sqrt{3}/2\sqrt{2} (|3,-3\rangle + \sqrt{5}/\sqrt{3} |3,1\rangle)
 \end{array}
 \left.
 \begin{array}{l}
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \end{array}
 \right\}
 \begin{array}{l}
 \text{baza pentru } \Gamma_2 \\
 \\
 \text{baza pentru } \Gamma_4 \\
 \\
 \text{baza pentru } \Gamma_5
 \end{array}
 \quad (8)$$

In cazul in care avem un singur electron d in campul cubic O_h , starea 2D se va despică in doua. Reprezentarea reductibila descrisa de functiile $Y_{22}(d_2), Y_{21}(d_1), Y_{20}(d_0), Y_{2,-1}(d_{-1}), Y_{2,-2}(d_{-2})$ contine reprezentarile ireductibile e si t_2 . Starea e este dublu degenerata, iar starea t_2 este triplu degenerata (degenerare orbitala).

Ne propunem sa gasim cinci combinatii lineare de orbitali d care se transforma ca e si t_2 in O_h .

Vom gasi :

$$\begin{array}{l}
 d_{x^2-y^2} = 1/\sqrt{2} (d_2 + d_{-2}) \\
 d_{z^2} = d_0 \\
 d_{xy} = 1/i\sqrt{2} (d_2 - d_{-2}) \\
 d_{xz} = -1/\sqrt{2} (d_1 - d_{-1}) \\
 d_{yz} = -1/i\sqrt{2} (d_1 + d_{-1})
 \end{array}
 \left.
 \begin{array}{l}
 \\
 \\
 \\
 \\
 \end{array}
 \right\}
 \begin{array}{l}
 \text{baza pentru } e \\
 \\
 \text{baza pentru } t_2
 \end{array}
 \quad (9)$$

VI. LEGATURA INTRE PRODUSUL REPREZENTARILOR SI CEL AL BAZELOR LOR

In problemele specifice spectroscopiei optice a atomilor, ionilor, complexilor, moleculelor etc , ne intalnim cu produse de f.d.u. , ψ_i , (care descriu starile corespunzatoare), numai intre ele, sau impreuna cu diversi operatori, cum ar fi momentul dipolar electric, \hat{P} , sau magnetic, \hat{M} , momentul de cuadрупol electric, \hat{Q} , polarizabilitatea unei molecule, $\hat{\alpha}$ etc. Produsele simple de f.d.u. apar in calculul integralelor de acoperire a orbitalilor, iar impreuna cu diversi operatori, mai ales in determinarea valorilor momentelor de tranzitie si a energiei starilor. Astfel, vom avea de calculat integrale de forma :

$$\int \psi_A \psi_B d\tau \quad \text{sau} \quad \int \psi_A \psi_B \psi_C d\tau \quad \text{etc} \quad (1)$$

ori de tipul

$$\int \psi_A \hat{P} \psi_B d\tau \quad \text{sau} \quad \int \psi_A \psi_A \hat{M} \psi_B d\tau \quad \text{etc} \quad (1')$$

in care ψ_A, ψ_A', ψ_B si ψ_C sunt f.d.u. ale starilor considerate ale sistemului, iar \hat{P} si \hat{M} operatorii mentionati.

Deseori calculul acestor integrale este foarte laborios si nu rareori rezultatul este relativ sarac in informatii (integrale nule).

Formalismul grupurilor usureaza mult operatiile de tipul (1) si (1') selectionandu-le pe cele interesante, in sensul ca ne poate spune care dintre integrale sunt nule si care sunt diferite de zero, inainte de a efectua calculele cerute. Uneori nici nu avem nevoie de mai mult : acest rezultat va arata ce f.d.u. se acopera intre ele, cu care dintre ele putem realiza combinatii liniare sau, in cazul momentelor de tranzitie, vom obtine direct regulile de selectie, deci spectrul posibil al entitatii cuantice descrise de functiile ψ_i si operatorul \hat{P} , respectiv \hat{M} . Cum se realizeaza acest lucru ?

a. Mai intai ne aducem aminte ca f.d.u. ale unui sistem sunt baze ale reprezentarilor ireductibile ale grupului caruia ii apartine sistemul (complexul molecular) si apoi ca si operatorii sunt, de asemenea, baze ale unora dintre aceste reprezentari.

De exemplu, momentul dipolar electric fiind proportional cu coordonatele x, y si z , va genera aceleasi reprezentari

ireductibile ca aceste marimi, in fiecare grup, iar polarizabilitatea este proportionala cu patratele sau produsele binare de coordonate, generand reprezentarile corespunzatoare.

b. Pe de alta parte, stim ca o integrala de tipul (1), efectuata pe tot spatiul de existenta al f.d.u. implicate, nu poate depinde de alegerea (orientarea) sistemului de coordonate in care acestea sunt descrise. Cu alte cuvinte, nici o operatie, din grupul caruia ii apartine sistemul, nu trebuie sa schimbe valoarea (ori semnul) integralelor (1).

Altfel spus, integranzii (produsul f.d.u. numai intre ele sau si cu operatorii) trebuie sa fie baza a reprezentarii total asimetrice din acel grup ori, daca reprezentarea generata de integrand este una reductibila, atunci trebuie ca cel putin una dintre reprezentarile ireductibile, in care ea se descompune, sa fie reprezentarea total simetrica a grupului. Daca aceasta conditie nu este indeplinita intr-un anume caz, integrala respectiva va fi nula (acoperire nula intre f.d.u., moment de tranzitie egal cu zero, adica tranzitie interzisa etc). De aici rezulta ca nici macar nu este nevoie sa cunoastem expresiile analitice ale f.d.u. si ale operatorilor, adica a componentelor integrandului, pentru a sti daca o integrala de tipul amintit este nula sau diferita de zero. Aceste informatii le obtinem rapid daca cunoastem reprezentarile pe care le genereaza factorii integrandului, lucru care este de multe ori mai usor, mult mai usor, decat cunoasterea expresiilor analitice ale integrandului pe de o parte, iar pe de alta parte, operatia necesara gasirii regulei de selectie este deosebit de simpla : stim ca produsul bazelor (f.d.u., operatori) merge paralel cu cel al produsului reprezentarilor corespunzatoare.

Asta inseamna ca daca luam in considerare produsul a n baze, atunci reprezentarea generata de acest produs va fi identica cu reprezentarea rezultata din inmultirea celor n reprezentari, la randul lor generate de cele n baze considerate la inceput.

Prin urmare, pentru a gasi daca o integrala oarecare (de acoperire, moment de tranzitie etc) este nula sau diferita de zero, este suficient sa facem produsul reprezentarilor pe care le genereaza acele baze si sa vedem daca reprezentarea rezultanta este , sau contine, reprezentarea total simetrica. Daca da,

integrala este diferita de zero, daca nu, ea este nula.

Ca ilustrare la ce s-a spus pana aici, sa cautam regula de selectie intre starile permise ale ionului de Co^{++} (vezi lucrarile ... si ...) intr-o inconjurare octaedrica, grup O_h , si una tetraedrica, grup T_d (ne vom limita la starile permise de regula spinului).

In simetria O_h cobaltul bivalent are urmatoarele stari de cuartet :

$${}^4T_{1g}(F), {}^4T_{2g}(F), {}^4A_{2g}(F) \text{ si } {}^4T_1(P).$$

Aici starea descrisa de ${}^4T_{1g}(F)$ este fundamentala (ca starea de ion liber, F, este fundamentala ne-o spune regula Hund, iar ca ${}^4T_{1g}$, dintre cele in care se despică F in simetria O_h , este fundamentala pentru complex, o stim din aprecierea marimii si semnului interactiei dintre ionul central si liganzi (vezi cursul). Astfel, avem de apreciat integrale reprezentand momentul tranzitiei, pentru dipolul electric, intre starea fundamentala a complexului si celelalte trei stari, care sunt situate la cote superioare in scara energiilor.

In grupul O_h , momentul de dipol electric este baza pentru reprezentarea T_{1u} , astfel ca momentele de tranzitie corespunzatoare vor avea forma :

$$\int \psi_{T_{2g}} \hat{P}_{T_{1u}} \psi_{T_{1g}} d\tau$$

$$\int \psi_{A_{2g}} \hat{P}_{T_{1u}} \psi_{T_{1g}} d\tau$$

$$\int \psi_{T_{1g}} \hat{P}_{T_{1u}} \psi_{T_{2g}} d\tau$$

Se vede, dintr-o data, ca toate aceste tranzitii sunt nule, deoarece avem peste tot cate o singura baza "ungerade", ceea ce face ca produsul sa fie baza pentru o reprezentare reductibila "ungerade", din care nu poate rezulta niciodata reprezentarea total simetrica a grupului O_h , adica A_{1g} . Deci spatial (dupa f.d.u. spatiale fara luarea in considerare a celor de spin) toate aceste tranzitii sunt interzise. Regula dupa care tranzitiile de dipol electric ("ungerade") sunt interzise intre stari descrise (ambele) de f.d.u. "gerade" se numeste regula lui Laporte (rezultatul este acelasi in cazul unui operator "gerade" si doua stari "ungerade").

Sa trecem la cazul simetriei tetraedrice, T_d . Mai intai, aici, acelasi rationament asupra marimii si semnului interactiei ion central - ligand, duce direct la concluzia ca dintre cele 3 stari (aceleasi cu cele de la complexul O_h , doar semnul g lipseste pentru ca complexul nu are centru de inversie) rezultate din starea fundamentala de ion liber, F , adica starea A_2 , va fi starea de baza a complexului. Se vede usor ca acum vom avea de evaluat integrale de forma :

$$\int \psi_{T_2} \hat{P}_{T_2} \psi_{A_2} d\tau$$

$$\int \psi_{T_1} \hat{P}_{T_2} \psi_{A_2} d\tau$$

$$\int \psi_{T_1} \hat{P}_{T_2} \psi_{A_2} d\tau$$

Am pus, peste tot, reprezentarea T_2 pentru operatorul de dipol electric, \hat{P} , asa cum indica tabela de caractere a grupului T_d pentru coordonatele x , y si z . Aici nu mai este evident rezultatul in ce priveste comportarea integranzilor si va trebui sa efectuam produsele reprezentarilor corespunzatoare (tranzitiile $A_2(F) \rightarrow T_1(F)$ si $A_2(F) \rightarrow T_1(P)$ se comporta la fel, asa ca o luam o singura data). Utilizand tabela de caractere, [1], a grupului T_d gasim caracterele $\chi(R)$ ale reprezentarilor produs, reductibile, asa cum se vede in tabela 1.

Tabela 1

clase produse					
	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\Sigma_d$
$T_2 T_2 A_2$	9	0	1	-1	-1
$T_1 T_2 A_2$	9	0	1	1	1

Evident ca reprezentarile gasite, reductibile, pot fi reduce la cele simple, ireductibile, avand caracterele $\chi_i(R)$, utilizand relatia cunoscuta [1] :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) g(R) \chi_i(R)$$

Pentru asta alcatuim tabela 2 in cazul integrandului $T_2 T_2 A_2$:

Tabela 2

R		Produs	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\Sigma_h$	a_i
$\chi(R)$	$g(R)$	A_1	9	0	3	-6	-6	0
-"	-"	A_2	9	0	3	6	6	1
-"	-"	E	18	0	6	0	0	1
-"	-"	T_1	27	0	-3	-6	6	1
-"	-"	T_2	27	0	-3	6	-6	1

si tabela 3 in cazul produsului $T_1 T_2 A_2$:

Tabela 3

R		Produs	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\Sigma_h$	a_i
$\chi(R)$	$g(R)$	A_1	9	0	3	6	6	1
-"	-"	A_2	9	0	3	-6	-6	0
-"	-"	E	18	0	6	0	0	1
-"	-"	T_1	27	0	-3	6	-6	1
-"	-"	T_2	27	0	-3	-6	6	1

Din cele doua tabele (2 si 3) rezulta, direct, ca tranzitia $\psi_{A_2} \rightarrow \psi_{T_2}$ este interzisa, deoarece nu avem pe A_1 printre reprezentarile ireductibile gasite prin reducerea celei mari, iar tranzitiile $\psi_{A_2} \rightarrow \psi_{T_1}$ sunt ambele permise. Bineinteles ca pentru a obtine aceste rezultate era suficient sa cautam numai pe A_1 (prima linie in tabelele 2 si 3).

Se observa aici ca complexii cu configuratie geometrica centrosimetrica, cum este O_h , pastreaza interdictiile de tranzitie spectrala ale ionului liber, in complex. Intr-adevar, la ionul liber tranzitia de dipol electric, intre stari de aceeasi paritate, era interzisa din acelasi motiv : momentul dipol electric se comporta antisimetric la inversie, spre deosebire de f.d.u. de tip d, care se comporta simetric la aceeasi operatie. Intre altele, acesta este motivul pentru care in diagramele de nivele si tranzitii (diagrame Grotrian [5]) tranzitiile se fac

numai oblic : de la stari s la stari p, de la p la s sau d, de la d la p sau f etc , niciodata pe verticala. Altfel spus, complexii cu centru de inversie nu amesteca starile ionului liber din centrul complexului (x,y,z, de exemplu, adica functiile p, genereaza o baza diferita de cele propuse de s sau de d). Acesta este motivul pentru care interdictiile intalnite la ionul liber se regasesc in complexii centrosimetrice intocmai (nu numai la simetria O_h , ci la toate simetriile posedand centru de inversie).

In cazul complexilor necentrosimetrice se produce o amestecare a bazelor. De exemplu, in complexul avand simetria T_d , orbitalii p_x , p_y si p_z , pe de o parte si d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} pe de alta parte, sunt baze, separate, ale aceleiasi reprezentari : T_2 . Aceasta inseamna ca f.d.u. a complexului, care are simetria T_2 , nu se mai poate reprezenta ca o combinatie pura de f.d.u. de tip d, ci trebuie sa constea dintr-un amestec de functii elementare de tip p si d, intr-o proportie oarecare.

Tranzitia catre o astfel de stare este in acelasi timp o tranzitie catre o stare d, simetrica si una p, antisimetrica. O integrala reprezentand momentul tranzitiei de dipol electric (antisimetric), catre o astfel de stare, este totdeauna permisa fie ca se efectueaza de pe o stare simetrica, fie de pe una antisimetrica : intr-un caz va actiona componenta antisimetrica, in celalalt, respectiv, cea simetrica. Mai mult, intr-un astfel de caz (amestecarea a doua f.d.u. de simetrii contrare in descrierea unei stari) face posibila tranzitia si pentru operatorii care se comporta simetric la inversie, cum ar fi polarizabilitatea (implicata in efectul Raman), rolurile componentelor simetrica si antisimetrica a starii combinate schimbandu-se pentru a explica tranzitia.

In realitate, interdictiile amintite ale tranzitiilor (toate la complexii centrosimetrice O_h , pentru tranzitii de dipol electric intre stari de aceeasi paritate si tranzitia $A_2 \rightarrow T_2$ in cazul simetriei necentrosimetrice, T_d) nu se realizeaza ferm in practica. Se observa benzi de absorbtie ale complexilor amintiti, in toate cazurile gasite a fi interzise, dar aceste benzi sunt foarte slabe. Spre exemplu, sa masuram spectrele de absorbtie ale celor doi complexi avand drept liganzi Cl^- , deci sa masuram spectrele de absorbtie ale complexilor $[CoCl_6]^{4-}$ avand simetria O_h

(care se formeaza in cristalele de CoCl_2) si ale $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ de simetrie T_d (proprii mostrelor care contin formatii cum sunt K_2CoCl_4 sau K_3CoCl_5 in cristale de $\text{KCl}:\text{Co}$). Vom utiliza pentru asta spectrofotometrul "Cary 118c", pe domeniul 4000 - 8000 Å, iar mostrele vor fi straturi policristaline avand grosimile de - 0,03 cm pentru Q_h , respectiv - 0,002 cm pentru T_d . Concentratiile in complexii de cobalt fiind de 10 - 25 % , respectiv 2 - 3 % , in cele doua cazuri. Se calculeaza, cu aceste date, coeficientii corespunzatori de extinctie zecimala la toate benzile permise de regula spinului. De aici se vede ca intensitatea benzilor interzise de regula lui Laporte este intr-adevar foarte slaba : de cca. 100 de ori mai slaba decat a celor permise de aceeasi regula.

Prin urmare, regula lui Laporte este valabila in proportie de cca. 99 % . Numai un efect de aproximativ 1 % (in aceste cazuri) a fost neglijat. Cine produce acest efect ? Cuplajul vibrionic. Asa cum complexii necentrosimetrice amesteca starile electronice de paritati diferite, facand posibile unele tranzitii, cuplajul vibrionic amesteca starile electronice cu stari de vibratie ale complexilor, avand paritati care fac posibile anumite tranzitii. Mecanismul cuplajului vibrionic va fi tratat intr-o alta lucrare.

Am vazut care este rolul produselor de reprezentari si cum se aplica el in problemele de spectroscopie. Importanta operativitatii, in gasirea produselor si a descompunerii lor in reprezentari ireductibile, este clara.

Ne propunem in continuare, sa stabilim tabele de produse de reprezentari, cu indicarea produselor sub forma componentelor lor ireductibile. Aceste tabele vor scurta si mai mult procedura de gasire a regulilor de selectie. Avand in vedere ca avem deja o cale analitica de a efectua astfel de operatii, pe care o cunoastem, sa incercam, pentru largirea orizontului nostru, sa stabilim tabelele de multiplicare ale reprezentarilor grupurilor D_6 (C_{6v}) si T_d (Q). Pe de alta parte, sa aratam cum se deduce caracterul unui grup cu centru de inversie din cele ale unui corespunzator fara astfel de centru, luand cazurile $D_{3d} = D_3 \times C_i$ si $Q_h = Q \times C_i$.

Sa deducem, deci, tabela de multiplicare a reprezentarilor grupului D_6 (care este aceeasi cu a grupului C_{6v}).

Cu reprezentarile grupului D_6 care sunt A_1, A_2, B_1, B_2, E_1 si E_2 , alcatuim scheletul corespunzator tabelului de produse (prima linie si prima coloana), Tabela 4. Aici, la intersectia factorilor, vom pune rezultatul sub forma reprezentarilor ireductibile care rezulta din acel produs.

Tabela 4

D_6	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_2		A_1	B_2	B_1	E_1	E_2
B_1			A_1	A_2	E_1	E_2
B_2				A_1	E_2	E_1
E_1					$A_1+A_2+E_2$	$B_1+B_2+E_1$
E_2						$A_1+A_2+E_2$

Rezultatul catorva produse se poate gasi fara a efectua inmultirea caracterelor reprezentarilor. De pilda, produsul $A_1 A_1$ are un rezultat evident : A_1 . Il trecem in tabela si continuam sa completam linia inceputa a tabelului. Astfel, produsul $A_1 A_2$ este iarasi simplu de gasit : el este A_2 , deoarece A_1 are peste tot caractere unitare si pozitive. Se vede usor ca prima linie de produse va repeta prima linie a tabelului din acelasi motiv ; le inscriem si pe acestea la locul cuvenit. Trecem la a linia a doua. $A_2 A_2$ fiind un patrat al unei reprezentari unidimensionale, nu poate da decat A_1 deoarece semnele dispar. $A_2 B_1$ va da pentru clasele grupului,

$$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2''$$

respectiv $1 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad -1$

care, cum se vede in tabela de caractere, sunt toamai caracterele reprezentarii B_2 , pe care o trecem in tabel. In continuare $A_2 B_2 = B_1$, ceea ce se deduce ca in cazul precedent. $A_2 E_1 = E_1$, deoarece singurele clase in care A_2 are caracterul -1 sunt $3C_2'$ si $3C_2''$, in timp ca are caractere nule si deci produsele nu conteaza. Apoi, $A_2 E_2 = E_2$ din aceleasi motive.

Este momentul sa observam ca produsele de reprezentari sunt comutative si ca nu trebuie sa calculam decat elementele de

produse situate intr-un triunghi, din patratul reprezentat de tabela. Vom calcula, deci, numai elementele produs, din triunghiul superior diagonalei tabelului.

Astfel, urmeaza produsul $B_1 B_1$ si acum stim ca rezultatul este A_1 si este clar ca toate elementele diagonale trebuie sa fie sau sa contina pe A_1 . (la produsele de reprezentari unidimensionale rezultatul "este" A_1 , iar la cele in care sunt implicate reprezentari bidimensionale produsul il "contine" pe A_1). Deci putem sa trecem peste tot, pe diagonala, pe A_1 retinand ca la reprezentari de ordine superioare lui unu putem avea si alte reprezentari, adaugate lui A_1 .

Produsul $B_1 B_2 = A_2$, cum se vede usor din tabela de caractere a grupului D_6 , $B_1 E_1 = E_2$, iar $B_1 E_2 = E_1$.

Din linia urmatoare mai avem de calculat doar doua produse :

$$B_2 E_1 = E_2 \quad \text{si}$$

$$B_2 E_2 = E_1 .$$

Ne-a ramas sa calculam produsele intre reprezentarile bidimensionale E_1 si E_2 si anume E_1^2 , E_2^2 si $E_1 E_2$. Aici situatia fiind mai complexa nu vom avea dintrodada rezultatul si de aceea va trebui sa uzam de reteta laborioasa, cunoscuta, pentru care vom alcatui tabela 5 :

Tabela 5

clase Produs	clase					
	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$
$E_1 E_1$	4	1	1	4	0	0
$E_1 E_2$	4	-1	1	-4	0	0
$E_2 E_2$	4	1	1	4	0	0

Se vede imediat ca produsele E_1^2 si E_2^2 sunt egale si deci se vor descompune la fel. Prin urmare, numai doua produse trebuie sa fie descompuse in reprezentarile ireductibile corespunzatoare : $E_1 E_1$ si $E_1 E_2$.

Luam primul caz si alcatuim pentru el tabela 6 :

Tabela 6

clase			Produse					a_i	
E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$				
$g(R)$	$\chi(R)$	$\chi(A_1)$	4	2	2	4	0	0	$\frac{1}{12} [12]=1$
----	----	$\chi(A_2)$	4	2	2	4	0	0	1
----	----	$\chi(B_1)$	4	-2	2	-4	0	0	0
----	----	$\chi(B_2)$	4	-2	2	-4	0	0	0
----	----	$\chi(E_1)$	8	2	-2	-8	0	0	0
----	----	$\chi(E_2)$	8	-2	-2	8	0	0	1

Primul rezultat, din tabela 6, il stim deja. Sa trecem mai departe. Vom obtine rezultatele inscrise, in continuare, in tabela 6, care spun ca produsul $E_1 E_1$ da o reprezentare reductibila, care se descompune in reprezentarile ireductibile $A_1+A_2+E_2$ si stim ca la fel se va intampla si cu produsul $E_2 E_2$. Le trecem in tabela 4. Sa calculam acum ultimul produs : $E_1 E_2$ pentru care alcatuim tabela 7.

Tabela 7

clase			Produse					a_i	
E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$				
$g(R)$	$\chi(R)$	$\chi(A_1)$	4	-2	2	-4	0	0	0
----	----	$\chi(A_2)$	4	-2	2	-4	0	0	0
----	----	$\chi(B_1)$	4	2	2	4	0	0	1
----	----	$\chi(B_2)$	4	2	2	4	0	0	1
----	----	$\chi(E_1)$	8	-2	-2	8	0	0	1
----	----	$\chi(E_2)$	8	2	-2	-8	0	0	0

Prin urmare $E_1 E_2 = B_1+B_2+E_1$, rezultat pe care il trecem in tabela 4 si cu asta am terminat toate corespondentele pentru grupul D_6 (rezultat valabil si pentru grupul C_{6v} si chiar pentru D_{6h} , daca se completeaza indicii cu g si u , avand in vedere ca aici exista centru de inversie).

Trecand la grupul T_d vom gasi, pe aceeasi cale, urmatoarea tabela 8, de produse ale reprezentarilor [7] (valabila, de asemenea, pentru grupul Q) :

Tabela 8

T_d	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_2		A_1	E	T_2	T_1
E			A_1+A_2+E	T_1+T_2	T_1+T_2
T_1				$A_1+E+T_1+T_2$	$A_2+E+T_1+T_2$
T_2					$A_1+E+T_1+T_2$

Se vede si aici, ca in toate tabelele de acest fel, existenta lui A_1 pe diagonala. Aceasta este consecinta teoremei care spune ca patrutul unei reprezentari este, sau contine, reprezentarea total simetrica.

Sa abordam acum ultima problema pe care ne-am propus-o in aceasta lucrare : deducerea tabelii de caractere a unui grup cu centru de inversie, din corespondentul sau inferior, fara centru de inversie. Ca prim exemplu sa luam cazul grupurilor D_{3d} si D_3 stiind ceea ce trebuie sa demonstram si anume ca $D_{3d} = D_3 \times C_2$. Pentru a arata asta si pentru a ne familiariza cu modalitatea de a deduce tabelele grupurilor superioare din cele inferioare (uneori se dau numai acestea) utilizam cunostintele, deja capatate, asupra

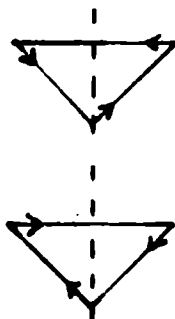


Fig. 1

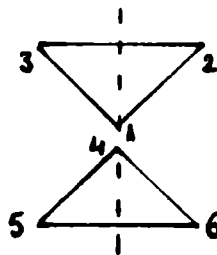
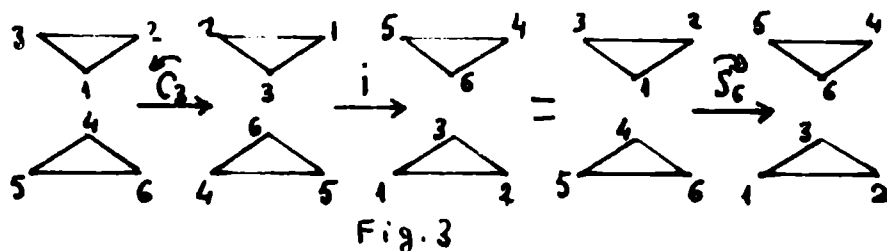


Fig. 2

simetriei moleculelor. Prin urmare, sa vedem mai intai cum arata moleculele celor doua grupuri. Prima, fig.1, are simetria D_3 , iar a doua, fig.2, apartine grupului D_{3d} . Se vede usor ca trecerea de la prima la a doua implica pierderea sensurilor in triunghiuri (sensuri care elimina planul h, ca si planele verticale) si rotirea unui triunghi, in raport cu celalalt, in jurul axei C_3 , cu 60° .

In acest caz apare un element nou de simetrie, i , si o operatie noua de simetrie, I .

Acum sa facem produsele de operatii : luam operatiile lui D_3 si le inmultim, pe rand, cu operatia I , care se poate face fata de noul element de simetrie i (se vede ca operatiile vechiului grup se pastreaza intocmai in noua molecula, adica vom avea si aici E_1 , $2C_3$ si $3C_2$). Produsul $E I$ ne da direct, fara complicatii, I . Urmatorul, $C_3 I$ se poate ilustra prin figura 3 :



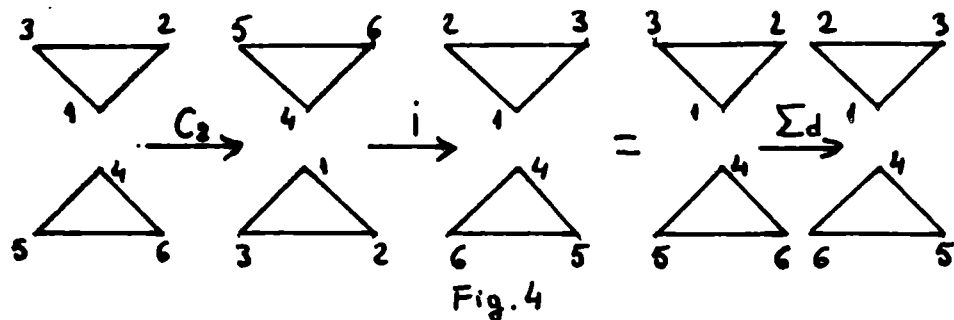
Prin urmare, $C_3 I = S_6$. Se poate vedea usor ca exista doua asemenea operatii, in cele doua sensuri de rotatie.

Alte elemente de simetrie, provenite din S_6 , sunt de fapt echivalente cu operatii cunoscute in grup. Asa de pilda avem : S_6 , $S_6^2 = C_3$, $S_6^3 = S_2 = I$, $S_6^4 = C_3^2$ si S_6^5 , astfel ca numai S_6 si S_6^5 sunt distincte de celelalte, formand o clasa cu doua elemente. In figura 3 am folosit operatia S_6^5 . Ultimul produs, $C_2 I$, se poate reprezenta ca si $C_3 I$, printr-o succesiune de figuri, corespunzand pozitiiilor in spatiu ale moleculei, fig.4 (sa ne inchipuim ca C_2 este orizontala si in planul hartiei, iar σ_d este vertical si trece prin atomii 1 si 4).

Rezumand, in noul grup avem 6 clase, fata de 3 in cel vechi.

Conform teoremei privitoare la legatura dintre numarul claselor si al reprezentarilor in orice grup (vezi cursul) rezulta

ca trebuie sa avem si sase reprezentari in noul grup, in loc de trei in cel vechi. Deoarece toate grupurile care au centru de in-



versie au reprezentari dedublate in "gerade" si "ungerade", rezulta ca vom avea pentru grupul D_{3d} reprezentarile A_{1g} , A_{2g} , E_g , A_{1u} , A_{2u} si E_u . Este cat se poate de clar ca reprezentarile "ungerade" trebuie sa aiba toate semnele caracterelor schimbate fata de cele ale reprezentarilor "gerade", dar asta se va intampla numai pentru noile clase, pentru ca cele vechi au sub ele caracterele vechiului grup, ramase neschimbate. Atunci noua tabela de caractere se va scrie sub forma :

Tabela 9

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2S_6$	$3\Sigma_v$
A_{1g}	1	1	1			
A_{2g}	1	1	-1			
E_g	2	-1	0			
A_{1u}				-1	-1	-1
A_{2u}				-1	-1	1
E_u				-2	1	0

Acum observam ca reprezentarile pentru primele 3 clase nu pot diferi pentru ca ele nu sesizeaza existenta centrului de inversie, ceea ce inseamna ca se repeta intocmai. Pe de alta parte, caracterele claselor care-l contin pe I nu se schimba fata de vechiul caz, pentru reprezentarile "gerade", ceea ce inseamna ca primul patrat din tabela de caractere se repeta si aici. Astfel,

noul tabel, complet, al grupului D_{3d} este urmatorul :

Tabela 10

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2S_6$	$3\Sigma_V$	unidimens.	bidimens.
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	-	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	(x^2-y^2, xy)
E_g	2	-1	0	2	-1	0	R_x, R_y	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	-	-
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	-
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x,y)	-

Daca verificam acum bazele reprezentarilor, ele sunt aceleasi cu cele ale grupului D_3 , dar se repartizeaza pe cele doua tipuri de reprezentari in raport cu comportarea lor fata de centrul de inversie, asa cum se vede in aceeaasi tabela 10.

Cazul grupului O_h care se obtine din produsul $O \times C_i$ este absolut asemanator si se poate deduce usor [7]. Produsele dau : $E \rightarrow I$, $C_3 \rightarrow S_6$, $C_2 \rightarrow \Sigma_d$, $C_4 \rightarrow S_4$ si $C_2' \rightarrow \Sigma_h$. Acest rezultat este aratat in tabela 11. Tehnica de obtinere a acestuia fiind de asemenea aceeasi.

Tabela 11

O	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$					
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2' (=C_4^2)$	I	$8S_6$	$6\Sigma_d$	$6S_4$	$3\Sigma_h$
A_1	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
E	E_g	2	-1	0	0	2	2	-1	0	0
T_1	T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1
T_2	T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1
	A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
	A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
	E_u	2	-1	0	0	2	-2	1	0	0
	T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1
	T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1

Nota. Cand se trece de la \underline{O} la \underline{O}_h sau cand se face compararea tabelelor de caractere corespunzatoare, trebuie sa stim exact in ce se transforma fiecare operatie din subgrup pentru a alcatui grupul complex, deoarece, in general, clasele nu sunt date in cele doua parti in aceeasi ordine si asta face ca tabelele sa para nesuperpozabile.

Pentru incheiere mentionam ca asemenea situatii, cu si fara centru de inversie, se pot intalni la urmatoarele grupuri :

$$\begin{array}{lll} \underline{C}_{2h} = \underline{C}_2 \underline{C}_i & \underline{D}_{2h} = \underline{D}_2 \underline{C}_i & \underline{D}_{3d} = \underline{D}_3 \underline{C}_i \\ \underline{C}_{4h} = \underline{C}_4 \underline{C}_i & \underline{D}_{4h} = \underline{D}_4 \underline{C}_i & \underline{D}_{5d} = \underline{D}_5 \underline{C}_i \\ \underline{C}_{6h} = \underline{C}_6 \underline{C}_i & \underline{D}_{6h} = \underline{D}_6 \underline{C}_i & \underline{D}_{7d} = \underline{D}_7 \underline{C}_i \end{array}$$

$$\underline{S}_6 = \underline{C}_3 \underline{C}_i \quad \underline{D}_{\alpha h} = \underline{C}_{\alpha v} \underline{C}_i \quad \underline{T}_h = \underline{T} \underline{C}_i \quad \underline{O}_h = \underline{O} \underline{C}_i \quad \underline{K}_h = \underline{K} \underline{C}_i$$

Celelalte grupuri nu au centru de inversie, asa incat nu prezinta asemenea dedublare, cu exceptia grupului icosaedrului, \underline{I}_h , de care nu ne-am ocupat in mod special, ca neimplicat in moleculele pe care le studiem.

VII. NIVELELE ENERGETICE ALE ATOMILOR (IONILOR) LIBERI

1. Cazul ionului cu doi electroni periferici (config. d^2).

Gradul de degenerare al configurației d^2 este $g = 45$. [8]

Interacția reciprocă dintre electroni (repulsia mutuală) ridică parțial această degenerare. Neglijând interacția spin-orbită (cazul Russel-Saunders) nivelul energetic al configurației se va desplăca în 5 subnivele. Acestea vor corespunde termenilor spectrali compatibili cu configurația dată: ${}^3F, {}^3P, {}^1S, {}^1D, {}^1G$ [9].

Pentru a calcula energiile acestor nivele este suficient să considerăm stările cu $M_L \geq 0$ prezentate schematic în tabela 1.

În aproximația câmpului central, vom dezvolta un calcul de perturbatie, în care, în aproximația de ordinul întâi, energiile se vor calcula cu ajutorul elementelor de matrice ale potențialului electrostatic:

$$Q = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_{i>j=1}^N q(i, j)$$

Expresia generală a unui element de matrice este:

$$\langle ab | q | cd \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l^a m_1^a; l^c m_1^c) c^k(l^d m_1^d; l^b m_1^b) R^k(n^a l^a n^b l^b; n^c l^c n^d l^d) * \\ * \delta(m_s^a, m_s^c) \delta(m_s^b, m_s^d) \delta(m_1^a + m_1^b, m_1^c + m_1^d), \quad (1)$$

$$\text{unde } R^k(n^a l^a n^b l^b n^c l^c n^d l^d) = e^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_1(n^a l^a) R_1(n^c l^c) * \\ * R_2(n^b l^b) R_2(n^d l^d) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2,$$

$$c^k(l m_1, l' m_1') = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \int_0^{\pi} \Theta(1, m_1 - m_1') \Theta(1, m_1) \Theta'(1, m_1') * \\ * \sin \theta d\theta \quad \text{cu } c^k(l m_1, l' m_1') = (-1)^{m_1' - m_1} c^k(l' m_1', l m_1) \quad (2)$$

Rezolvarea integralelor după funcțiile Legendre arată că $c^{k=0}$ afara de cazul în care se îndeplinesc următoarele condiții:

$$\left. \begin{aligned} 1+l+k=2s, \quad s \text{ intreg} \\ |l-l'| \leq k \leq l+l' \end{aligned} \right\} (3)$$

Elementele de matrice diagonale ale lui Q au expresia [10]:

$$\langle A|Q|A\rangle = \sum_{i>j=1}^N \left[J(a^i a^j) - K(a^i a^j) \right] \quad (4)$$

unde J este integrala Coulomb :

$$J(a^i a^j) = \sum_k a^k(l^i m_l^i; l^j m_l^j) F^k(n^i l^i, n^j l^j) \quad (5)$$

iar K este integrala de schimb:

$$K(a^i a^j) = \sum_k b^k(l^i m_l^i, l^j m_l^j) G^k(n^i l^i, n^j l^j) \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \quad (6)$$

Tabela 1

Nr.	$m_l=2$	$m_l=1$	$m_l=0$	$m_l=-1$	$m_l=-2$	M_L	M_S	Termen
1	↑↓					4	0	1G
2	↑	↑				3	1	3F
3	↑	↓				3	0) $^1G, ^3F$
4	↓	↑				3	0	
5	↓	↓				3	-1	3F
6	↑		↑			2	1	3F
7	↑		↓			2	0) $^1G, ^3F, ^1D$
8	↓		↑			2	0	
9		↑↓				2	0	
10	↓		↓			2	-1	3F
11	↑			↑		1	1) $^3F, ^3P$
12		↑	↑			1	1	
13	↑			↓		1	0) $^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
14	↓			↑		1	0	
15		↑	↓			1	0	
16		↓	↑			1	0	
17	↓			↓		1	-1) $^3F, ^3P$
18		↓	↓			1	-1	
19	↑				↑	0	1) $^3F, ^3P$
20		↑		↑		0	1	
21	↓				↑	0	0) $^3F, ^3P, ^1S, ^1D, ^1G$
22	↑				↓	0	0	
23		↑		↓		0	0	
24		↓		↑		0	0	
25			↑↓			0	0	

In relatiile (5) si (6) expresiile coeficientilor a^k si b^k ca si ale functiilor F^k si G^k rezulta prin inlocuirile corespunzatoare in relatia generala (1).

Pentru electroni echivalenti $F^k=G^k$.

Valorile numerice ale coeficientilor c^k si a^k sunt tabelate.

[bibl] Avem relatiile: $b^k=[c^k]^2$, $b^k(1^j_{m_1^j}, 1^i_{m_1^i})=b^k(1^i_{m_1^i}, 1^j_{m_1^j})$.

Pentru configuratia $3d^2$ putem scrie:

$$\left. \begin{aligned} J &= \sum_{k=0}^4 a^k(2, m_1^a; 2, m_1^b) F^k(3, 2; 3, 2) \\ K &= \sum_{k=0}^4 b^k(2, m_1^a; 2, m_1^b) F^k(3, 2; 3, 2) \end{aligned} \right\} (7)$$

Valorile coeficientilor c^k si a^k sunt date in Tabela 2:

$$c^k(2, m_1; 2, m_1') [c^k = \pm \sqrt{x/D^k}]^* a^k(1, m_1; 1', m_1') = a^k(1', m_1'; 1, m_1)$$

m_1	m_1'	$k=0$	$k=2$	$k=4$	$ m_1 $	$ m_1' $	$k=0$	$k=2$	$k=4$
± 2	± 2	+1	$-\sqrt{4/49}$	$+\sqrt{1/441}$	2	2	1	4/49	1/441
± 2	± 1	0	+6	-5	2	1	1	-2	-4
± 2	0	0	-4	+15	2	0	1	-4	6
± 1	± 1	+1	+1	-16	1	1	1	1	16
± 1	0	0	+1	+30	1	0	1	2	-24
0	0	+1	+4	+36	0	0	1	4	36
± 2	∓ 2	0	0	+70					
± 2	∓ 1	0	0	-35					
± 1	∓ 1	0	-6	-40					

Se pot scrie astfel elementele de matrice ale determinantului ecuatiei seculare. Acestea sunt nenule numai daca $M_{ij} = M_{ji}$ si $M_{S_i} = M_{S_j}$ simultan [11].

Vom rezolva acum ecuatia $|Q_{ij} - E\delta_{ij}| = 0$.

In cazul functiilor singulare (tabela 1), energia termenului spectral va fi data de elementul de matrice corespunzator.

* In tabela sunt scrise valorile lui x si semnul radicalului. D^k e dat numai la inceputul fiecarei coloane.

Astfel, pentru termenul 1G in scris pe prima linie a tabelii 1 vom avea:

$$^1G^* = \langle \varphi_1 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_2 \rangle = \langle 2^+ 2^- | \frac{e^2}{r_{12}} | 2^+ 2^- \rangle = J(2,2) =$$

$$= a_0 F_0(2,2) + a_2 F_2(2,2) + a_4 F_4(2,2) = F_0 + 4F_2 + F_4 \quad (8)$$

Pentru termenul 3F in scris pe linia a doua a tabelii 1 vom avea:

$$^3F = \langle \varphi_2 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_2 \rangle = \langle 2^+ 1^+ | \frac{e^2}{r_{12}} | 2^+ 1^+ \rangle = J(2,1) - K(2,1) =$$

$$= F_0 - 8F_2 - 9F_4 \quad (9)$$

Pentru termenul 3P vom scrie o matrice de ordinul doi pentru $M_L=1, M_S=1$ (liniile 11 si 12 din tabela 1).

Folosind pentru determinarea energiilor regula sumei diagonale, vom avea:

$$^3P + ^3F = \langle 2^+ -1^+ | \frac{e^2}{r_{12}} | 2^+ -1^+ \rangle + \langle 1^+ 0^+ | \frac{e^2}{r_{12}} | 1^+ 0^+ \rangle \quad (10)$$

Introducand expresiile corespunzatoare ale elementului de matrice si energia termenului 3F din (9), obtinem, din (10):

$$^3P = F_0 + 7F_2 - 84F_4 \quad (11)$$

Pentru 1D vom folosi matricea de ordinul trei scrisa pentru $M_L=2, M_S=0$. Aplicand acelasi procedeu ca mai sus, obtinem:

$$^1D = F_0 - 3F_2 + 36F_4 \quad (12)$$

Pentru 1S vom scrie matricea de ordin patru pentru $M_L=0, M_S=0$. Obtinem, analog:

$$^1S = F_0 + 14F_2 + 126F_4 \quad (13)$$

Valorile numerice ale integralelor Slater (F_k) fiind pozitive si descrescatoare cu cresterea indicelui: $F_0 > F_2 > F_4$, vom scrie nivelele de energie in ordinea cresterii energiei:

$$\left. \begin{aligned} ^3F &= F_0 - 8F_2 - 9F_4 \\ ^1D &= F_0 - 3F_2 + 36F_4 \\ ^3P &= F_0 + 7F_2 - 84F_4 \\ ^1G &= F_0 + 4F_2 + F_4 \\ ^1S &= F_0 + 14F_2 + 126F_4 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Nivelul fundamental al configuratiei d^2 este 3F (regula lui Hund se confirma).

Considerand parametrii A, B, C (Racah) definiti de combinatiile lineare urmatoare (notam energia unui termen cu simbolul lui) [12]:

$$\begin{aligned} A &= F_0 - 49F_4 \\ B &= F_0 - 5F_4 \\ C &= 35F_4 \end{aligned}$$

Rescriem relatiile (14) astfel:

$$\begin{aligned} {}^3F &= A - 8B \\ {}^1D &= A - 3B + 2C \\ {}^3P &= A + 7B \\ {}^1G &= A + 4B + 2C \\ {}^1S &= A + 14B + 7C \end{aligned} \quad (15)$$

Folosind expresiile (15) se observa ca diferenta energiilor nivelelor de triplet 3F si 3P este $15B$, o valoare simpla ce se poate usor compara cu cea experimentală.

Considerand interactia spin-orbita: $H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i s_i$ (16)

energiile nivelelor de structura fina, pentru un termen spectral vor fi date de expresia [bibl]

$$E_J = \xi(\gamma LS) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \quad (17)$$

unde γ defineste setul de observabile ale configuratiei (nl) si $|L-S| \leq J \leq L+S$. Constanta $\xi(\gamma LS)$ este factorul despiciarii de multi-plet.

Numarul nivelelor de structura fina va fi $2S+1$ daca $L \geq S$ si $2L+1$ daca $S > L$.

In termenii parametrilor unielectronici $\xi_{nl} = \hbar^2 \langle nl | \xi(r) | nl \rangle$ elementele diagonale ale matricei interactiei spin-orbita (16) sunt:

$$\langle A | \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i s_i | A \rangle = \sum_{i=1}^N \xi_{n_i l_i} m_{l_i} m_{s_i} \quad (18)$$

Exprimand termenul de interactie spin-orbita pentru un termen spectral sub forma sugerata de (17):

$$H_{SO} = \xi(\gamma LS) L S \quad (19)$$

obtinem pentru elementele de matrice diagonale:

$$\langle \gamma LSM_L M_S | H_{SO} | \gamma LSM_L M_S \rangle = \xi(\gamma LS) M_L M_S \quad (20)$$

Relatiile intre $\xi(\gamma LS)$ si $l_{n_i} l_i$ se pot gasi relativ simplu [9]. Pentru termenii descrisi de functii singulare ca 3F se calculeaza direct energiile de interactie spin-orbita conform relatiilor (18) si respectiv (20) si se egaleaza. Astfel:

$$\xi_{3d} 2 (1/2) + \xi_{3d} 1 (1/2) = 3 1 \xi(3d^2 {}^3F) \quad (21)$$

Din relatia (21) obtinem :

$$\xi(3d^2 \ ^3F) = (1/2) \xi_{3d} \quad (22)$$

Prin urmare structura fina a nivelului 3F va consta din 3 nivele. Daca notam cu $J_{\max} = L+S$ si $J_{\min} = |L-S|$, cunoscand ca distanta dintre componentele multipletului este

$$\Delta E(J, J-1) = \xi J \quad (\text{Landé})$$

obtinem pentru distanta dintre componentele cu J_{\max} si J_{\min} (largimea multipletului) expresiile:

$$\Delta = \begin{cases} \xi S (2L+1) & \text{daca } L \geq S \\ \xi L (2S+1) & \text{daca } S > L \end{cases} \quad (23)$$

In cazul nostru largimea multipletului 3F va fi:

$$\Delta = 7 \xi(^3F)$$

Energiile nivelelor, calculate dupa relatia (17) vor fi:

$$\left. \begin{aligned} E_{J=4} &= 3\xi \\ E_{J=3} &= -\xi \\ E_{J=2} &= -4\xi \end{aligned} \right\} \text{ cu } \xi = (1/2) \xi_{3d} \quad (24)$$

Pentru termenul 3P scriem, pentru $M_L=1$, $M_S=1$ matrici tridimensionale folosind expresia (20) si aplicam regula sumei diagonale. Notam prin S suma energiilor nivelelor.

$$S = 1*1 \xi(^3P) + 1*1 \xi(^3F) \quad (25)$$

In termeni unielectronici obtinem o matrice de ordin 4. Procedand analog, obtinem :

$$S = 2*(1/2) \xi_{3d} - 1*(1/2) \xi_{3d} + 1*(1/2) \xi_{3d} + 0*(1/2) \xi_{3d} \quad (26)$$

Egaland expresiile (25) si (26) (deoarece suma elementelor diagonale nu depinde de reprezentare) si tinand seama de (22), obtinem:

$$\xi(^3P) = (1/2) \xi_{3d} \quad (27)$$

Nivelul 3P va prezenta o structura fina alcatuita din 3 componente cu energiile:

$$\left. \begin{aligned} E_{J=2} &= \xi \\ E_{J=1} &= -\xi \\ E_{J=0} &= -2\xi \end{aligned} \right\} \text{ cu } \xi = (1/2) \xi_{3d} \quad (28)$$

$$\Delta' = 3\xi(^3P) .$$

Marimile $\xi(^3P)$ si $\xi(^3F)$ fiind egale se pot compara direct Δ si Δ' . Ele stau in raportul $(\Delta/\Delta') = (7/3)$.

2. Cazul ionului cu trei electroni periferici (config.d³)

Gradul de degenerare al configuratiei d³ este 120.

Vom realiza ca si in cazul configuratiei d² tabela starilor cu M_L ≥ 0 (60 de stari) si vom determina urmatoorii termeni spectrali*: ⁴F, ⁴P, ²H, ²G, ²F, ²D (de doua ori), ²P.

Vom determina energiile corespunzatoare acestor termeni ca si in cazul configuratiei d². Aplicarea regulii sumei diagonale aici insa este destul de dificila. In acest caz putem aplica o formula generala a energiei termenilor care au spin S=(1/2)n si n ≤ 5 [12].

$$\langle n+1L|W|n+1L \rangle = (1/2)n(n-1)(A-8B) + (3/2)[6n-L(L+1)]B \quad (29)$$

In cazul nostru n=3 si 1. Gasim astfel pentru termenii spectrali ai configuratiei d³ urmatoarele energii:

$${}^4P = (1/2) \cdot 3 \cdot 2 (A-8B) + (3/2) (6 \cdot 3 - 2) B = 3A \quad)$$

$${}^4F = (1/2) \cdot 3 \cdot 2 (A-8B) + (3/2) (6 \cdot 3 - 4 \cdot 3) B = 3A - 15B$$

si asemanator pentru celelalte:

$${}^2H = {}^2P = 3A - 6B + 3C$$

$${}^2G = 3A - 11B + 3C$$

$${}^2F = 3A + 9B + 3C$$

$${}^2D_m = 3A + 5B + 5C$$

(30)

Relatiile (30) scrise cu parametrii Slater vor fi:

$${}^4P = 3F_0 - 15F_2 - 72F_4$$

$${}^4F = 3F_0 - 147F_4$$

$${}^2H = {}^2P = 3F_0 - 6F_2 - 12F_4$$

$${}^2G = 3F_0 - 11F_2 + 13F_4$$

$${}^2F = 3F_0 + 9F_2 - 87F_4$$

$${}^2D_m = 3F_0 + 5F_2 + 3F_4$$

In relatiile (30) ²D_m este energia medie a celor doua nivele ²D care apar in configuratia d³.

Pentru a separa energiile celor doi termeni ²D, vom scrie o matrice de ordinul doi a potentialului cu f.d.u. a doua stari ce apartin la cei doi termeni ²D diferiti: a²D_{1/2,2} si b²D_{1/2,2}.

Obtinem:

$$\begin{pmatrix} 3F_0 + 7F_2 + 63F_4 & 3\sqrt{21}(F_2 - 5F_4) \\ 3\sqrt{21}(F_2 - 5F_4) & 3F_0 + 3F_2 - 57F_4 \end{pmatrix} \quad (31)$$

* Propunem ca ex. realizarea tabelii si gasirea term.spectrali.

Scazand E pe diagonala si egaland determinantul de mai sus cu zero, obtinem cele doua valori ale energiei:

$$a, b^2 D_{1/2, 2} = 3F_0 + 5F_2 + 3F_4 \pm \sqrt{113F_2^2 - 1650F_2F_4 + 8325F_4^2} \quad (32)$$

In ceea ce priveste structura fina a nivelelor, procedand ca si in cazul configuratiei d^2 vom obtine urmatoarele relatii intre factorul despicarii de multiplet $\xi(\gamma LS)$ si marimile unielelectronice

$$\begin{aligned} \xi(nd): \quad \xi(^2P) &= (2/3) \xi_{nd} & \xi(^2F) &= (-1/6) \xi_{nd} \\ \xi(^4P) &= (1/3) \xi_{nd} & \xi(^4F) &= (1/3) \xi_{nd} \\ \xi(^2D_m) &= (1/6) \xi_{nd} & \xi(^2G) &= (3/10) \xi_{nd} \\ & & \xi(^2H) &= (1/6) \xi_{nd} \end{aligned}$$

In cazul nivelelor de cuartet 4F si 4P vom gasi patru si respectiv trei componente de structura fina : $^4F_{9/2, 7/2, 5/2, 3/2}$ si respectiv $^4P_{5/2, 3/2, 1/2}$.

In cazul nivelelor de dublet vom gasi cate doua nivele de structura fina: $^2D_{5/2, 3/2}$, $^2F_{7/2, 5/2}$, $^2G_{9/2, 7/2}$, $^2H_{11/2, 9/2}$.

Energiile acestor nivele vor fi date de relatia (17).

*

* *

Potrivirea parametrilor Slater-Condon la spectrele observate

Sa testam acum potrivirea formulelor teoretice la spectrele observate in scopul de a vedea cat de bine este teoria in acord cu experienta si, de asemenea, de a obtine valorile parametrilor care apar in aceste formule. Vom discuta numai parametrii B si C corespunzatori configuratiei d^n [13, 14].

Pentru configuratia d^2 energiile nivelelor sunt date de relatiile:

$$\begin{aligned} E(^3F) &= A - 8B \\ E(^3P) &= A + 7B \\ E(^1G) &= A - 3B + 2C \\ E(^1D) &= A + 4B + 2C \\ E(^1S) &= A + 4B + 2C \end{aligned} \quad (33)$$

Notam energia termenului fundamental:

$$a = A - 8B .$$

Atunci vom avea:

$$\begin{aligned}
E(^3F) &= a \\
E(^3P) &= a + 15B \\
E(^1G) &= a + 12B + 2C \\
E(^1D) &= a + 5B + 2C \\
E(^1S) &= a + 22B + 7C
\end{aligned}
\tag{34}$$

Asa cum am vazut, centrul de greutate al unui termen spectral este neafectat de cuplajul spin-orbita in primul ordin al teoriei perturbatiilor. Aceasta inseamna ca daca luam media aritmetica a energiilor diferitelor nivele ale unui termen, ponderand fiecare nivel conform cu multiplicitatea lui, obtinem o buna estimare a energiei electrostatice a termenului.

$$\overline{E_{SLJ}} = \frac{\sum_J (2J+1) E_{SLJ}}{\sum_J (2J+1)}
\tag{35}$$

Conform cu (35) avem:

$$\begin{aligned}
E(^3F) &= (5/21) E(^3F_2) + (-1/3) E(^3F_3) + (-3/7) E(^3F_4) \\
E(^3P) &= (1/9) E(^3P_0) + (1/3) E(^3P_1) + (5/9) E(^3P_2)
\end{aligned}
\tag{36}$$

Este convenabil ca energiile experimentale ale termenilor sa se potriveasca cu (34) prin metoda celor mai mici patrate. Formulele (34) au forma generala,

$$z_i = a + x_i B + y_i C \tag{37}$$

unde z_i sunt energiile experimentale ale termenilor, iar i un numar curent care merge de la 1 la 5. Daca dam fiecarui nivel o pondere f_i , avem de facut minimul expresiei in raport cu a , B si C :

$$g = f_i (z_i - a - x_i B - y_i C)^2 \tag{38}$$

Daca g este un minim atunci:

$$\frac{\partial g}{\partial a} = \frac{\partial g}{\partial B} = \frac{\partial g}{\partial C} = 0 \tag{39}$$

care conduce la ecuatiile:

$$\begin{aligned}
\sum_i f_i (a + x_i B + y_i C) &= \sum_i f_i z_i \\
\sum_i f_i x_i (a + x_i B + y_i C) &= \sum_i f_i x_i z_i \\
\sum_i f_i y_i (a + x_i B + y_i C) &= \sum_i f_i y_i z_i
\end{aligned}
\tag{40}$$

Efectuand sumele obtinem :

$$a + \bar{x} B + \bar{y} C = \bar{z}$$

$$a + \bar{x}^2 B + \bar{xy} C = \bar{xz} \quad (41)$$

$$a + \bar{y} + \bar{xy} B + \bar{y}^2 C = \bar{yz}$$

Luam $f_i = (2L+1) (2S+1)$ pentru termenul $2^{S+1}L$. Avand ponderile f_i alese este usor sa se rezolve (41) in termenii lui z_i :

$$f_1 = 7 \cdot 3 = 21, \quad f_2 = 3 \cdot 3 = 9, \quad f_3 = 9 \cdot 1 = 9, \quad f_4 = 5 \cdot 1 = 5, \quad f_5 = 1 \cdot 1 = 1$$

Normate, valorile lui f sunt atunci :

$$f_1 = 21/45 = 7/15, \quad f_2 = 9/45 = 1/5, \quad f_3 = 9/45 = 1/5, \quad f_4 = 5/45 = 1/9, \quad f_5 = 1/45$$

cu care putem scrie :

$$\bar{x} = 0 (7/15) + 15 (1/5) + 12 (1/5) + 5 (1/9) + 22 (1/45) = 290/45 = 58/9$$

$$\bar{y} = 2 (9/45) + 2 (5/45) + (7/45) = 35/45 = 7/9$$

$$\bar{x} \bar{x} = 225 (9/45) + 144 (9/45) + 25 (5/45) + 484 (1/45) = 3930/45 = 262/3$$

$$\bar{y} \bar{y} = 4 (9/45) + 4 (5/45) + (49/45) = 105/45 = 7/3$$

$$\bar{xy} = 12 \cdot 2 (9/45) + 5 \cdot 2 (5/45) + 22 \cdot 7 (1/45) = 420/45 = 28/3$$

Cu acestea, ecuatiile (41) devin :

$$\begin{aligned} a + (58/9) B + (7/9) C &= \bar{z} \\ (58/9) a + (262/3) B + (28/3) C &= \bar{xz} \\ (7/9) a + (28/3) B + (7/3) C &= \bar{yz} \end{aligned} \quad (42)$$

sau

$$\begin{aligned} 9 a + 58 B + 7 C &= 9 \bar{z} \\ 58 a + 786 B + 84 C &= 9 \bar{xz} \\ 7 a + 84 B + 21 C &= 9 \bar{yz} \end{aligned} \quad (43)$$

cu

$$\begin{aligned} \bar{z} &= (7/15) z_1 + (1/5) z_2 + (1/5) z_3 + (1/9) z_4 + (1/45) z_5 \\ \bar{xz} &= (15/5) z_2 + (12/5) z_3 + (5/9) z_4 + (22/45) z_5 \\ \bar{yz} &= (2/5) z_3 + (2/9) z_4 + (7/45) z_5 \end{aligned} \quad (44)$$

Rezolvand sistemul (43) prin substitutie gasim pentru prima ecuatie:

$$a = \frac{9\bar{z} - 58B - 7C}{9} = \bar{z} - \frac{58}{9} B - \frac{7}{9} C$$

si pentru a doua:

$$58 \bar{z} - (58^2/9) B - (58 \cdot 7/9) C + 786 B + 84 C = 9 \bar{xz}$$

sau, grupand termenii,

$$[786 - (58^2/9)] B + [84 - (58 \cdot 7/9)] C = 9 \bar{xz} - 58 \bar{z}$$

adica

$$3710 B+350 C=81 \bar{xz} - 522 \bar{z} \quad | \quad 2 \quad (45)$$

Din a treia ecuatie (43),

$$7 \bar{z}-[(58 \ 7)/9] B-(49/9) C+84 B+21 C=9 \bar{yz}$$

grupand

$$[84-(406/9)] B+[21-(49/9)] C=9 \bar{yz}-7 \bar{z}$$

rezulta

$$350 B+140 C=81 \bar{yz}-63 \bar{z} \quad | \quad -5 \quad (46)$$

multiplicam (45) cu 2 si (46) cu -5 si adunam:

$$\begin{array}{r} 7420 B+700 C=162 \bar{xz}-1044 \bar{z} \\ -1750 B-700 C=-405 \bar{yz}+315 \bar{z} \\ \hline \end{array}$$

$$5670 B=162 \bar{xz}-405 \bar{yz}-729 \bar{z}$$

sau, impartind peste tot cu 81, avem:

$$70 B=2 \bar{xz}-5 \bar{yz}-9 \bar{z}$$

si acum inlocuim:

$$\begin{aligned} 70 B=6 z_2+(24/5) z_3+(10/9) z_4+(44/45) z_5-2 z_3-(10/9) z_4-(35/45) \\ z_5-9 (7/15) z_1-(9/5) z_2-(9/5) z_3-z_4-(1/5) z_5=[6-(9/5)] z_2-(21/5) \\ z_1+[(24/5)-2-(9/5)] z_3-z_4 \\ 70 B=(21/5) (z_2-z_1)+(z_3-z_4) \end{aligned}$$

sau

$$B=(3/50) (z_2-z_1)+(1/70) (z_3-z_4) \quad (47)$$

Acesta introdus in (46) da:

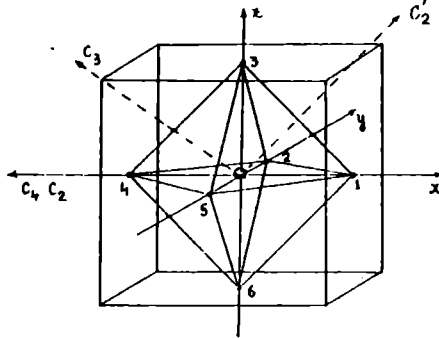
$$\begin{aligned} 81 [(2/5) z_3+(2/9) z_4+(7/45) z_5]-63 [(7/15) z_1+(1/5) z_2+(1/5) z_3+ \\ +(1/9) z_4+(1/45) z_5]=350 B+140 C \\ (162/5) z_3+18 z_4+(63/5) z_5-(147/5) z_1-(63/5) z_2-(63/5) z_3-7 z_4- \\ -(7/5) z_5-21 z_2+21 z_1-5 z_3+5 z_4=140 C \\ [(-147/5)+21] z_1-[(63/5)+21] z_2+[(162/5)-(63/5)-5] z_3+(18-7+5) z_4+ \\ +[(63/5)-(7/5)] z_5=140 C \\ -(21/5) z_1-(84/5) z_2+(37/5) z_3+(40/5) z_4+(28/5) z_5=70 C \\ C=(1/350) (-21 z_1-84 z_2+37 z_3+40 z_4+28 z_5) \quad (48) \end{aligned}$$

Putem da desigur o formula si pentru a, dar B si C sunt parametrii care determina separarile intre termeni, a dand numai pozitia relativa a configuratiilor, una fata de alta. Cel mai interesant lucru despre (47) si (48) este acela ca B poate fi estimat luand numai 4 termeni ${}^3F, {}^3P, {}^1D, {}^1G$, omitandu-l pe 1S , dar ca sa-l obtinem pe C trebuie sa-l includem si pe 1S .

VIII. NIVELELE ENERGETICE ALE ATOMILOR (IONILOR) LIBERI INTR-UN
CAMP CRISTALIN DE SIMETRIE CUBICA

1. Sa se stabileasca expresia potentialului de camp cristalin
cubic.

Consideram 6 sarcini electrice e localizate in cele 6 colturi ale unui octaedru regulat, la distanta r_0 de origine (fig.1).



- fig. 1 -

In unele cazuri, campul se poate datora dipolilor (la H_2O ca ligand, de exemplu), momentul dipolar al acestora fiind indus chiar de catre sarcina ionului central.

Potentialul intr-un punct de coordonate r, θ, φ al campului produs de o sarcina punctiforma localizata in pozitia centrala, de coordonate r_0, θ_0, φ_0 este exprimata astfel [15] :

$$V(r, \theta, \varphi) = \frac{e}{r_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{r_0} \right)^n \left[P_n(\cos \theta_k) P_n(\cos \theta) + \right. \\ \left. + 2 \sum_{m=1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos \theta_0) P_n^m(\cos \theta) \cos m(\varphi - \varphi_0) \right] \quad (1)$$

Sa cautam mai intai potentialul $V(+x)$ unde $\theta = \frac{\pi}{2}$, $\varphi_0 = 0$.

Multi termeni din (1) vor fi nuli ; de exemplu, $P_1(0)$, $P_3(0)$, $P_2^1(0)$, $P_4^1(0)$ sunt nule.

Notam $\frac{(n-m)!}{(n+m)!} = \beta_{nm}^2$. Atunci:

$$V(+x) = \frac{e}{r_0} \left\{ 1 + \frac{r}{r_0} 2 \beta_{11}^2 P_1^1(\cos \theta) \cos \theta + \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \left[\frac{-1}{2} P_2(\cos \theta) + \right. \right. \\ \left. + 6 \beta_{22}^2 P_2^2(\cos \theta) \cos \varphi \right] + \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 2 \left[\frac{-3}{2} \beta_{31}^2 P_3^1(\cos \theta) \cos \varphi + \right. \\ \left. + 15 \beta_{33}^2 2 P_3^3(\cos \theta) \cos 3\varphi \right] + \left(\frac{r}{r_0} \right)^4 \left[\frac{3}{8} P_4(\cos \theta) - 15 \beta_{42}^2 P_4^2(\cos \theta) \right. \\ \left. \cos 2\varphi + 210 \beta_{44}^2 P_4^4(\cos \theta) \cos 4\varphi \right] + \dots \left. \right\} \quad (2)$$

Sa luam acum cele 4 sarcini din planul xy, impreuna. In ceea ce priveste unghiurile θ si θ_0 nu se schimba nimic. Dar in loc de $\cos \varphi$, pentru sarcina $-x$ avem $\cos(\varphi') = \cos(\varphi - \pi) = -\cos \varphi$, asa incat termenii corespunzatori se anuleaza cand consideram si sarcina $+x$ simetrica. Acelasi lucru se va intampla si pentru sarcina de la $+y$ La $+y$, $\cos(\varphi') = \cos[\varphi - (\pi/2)] = \sin \varphi$, iar pentru $-y$, $\cos(\varphi') = \cos[\varphi - 3\pi/2] = -\sin \varphi$.

In concluzie, toti termenii in $\cos^2 \varphi$ se anuleaza daca toate cele patru sarcini din planul xy sunt simultan prezente. Aceasta se realizeaza si pentru 3φ . Pentru termenii in 4φ avem:

$$\begin{aligned} \cos 4\varphi &= \cos 4[\varphi - (\pi/2)] + \cos 4(\varphi - \pi) + \cos 4[\varphi - (3\pi/2)] = \\ &= \cos 4\varphi + \cos 4\varphi + \cos 4\varphi + \cos 4\varphi = 4 \cos 4\varphi \end{aligned} \quad (3)$$

Introducand (3) in (2) si tinand seama de anularea termenilor in $\cos 2\varphi$ si $\cos 3\varphi$ obtinem:

$$\begin{aligned} V(\pm x, \pm y) &= \frac{e}{r_0} \left\{ 4 - 2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 P_2(\cos \theta) + \frac{3}{2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^4 P_4(\cos \theta) + \right. \\ &\quad \left. + 840 \beta_{44}^2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^4 P_4^4(\cos \theta) \cos 4\varphi + \dots \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

unde $\beta_{44}^2 = \frac{1}{8!}$.

Pentru cele doua sarcini ramase pe axele $\pm z$ se poate arata similar:

$$V(\pm z) = \frac{e}{r_0} \left\{ 2 + 2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 P_2(\cos \theta) + 2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^4 P_4(\cos \theta) + \dots \right\} \quad (5)$$

Potentialul total produs de cele 6 sarcini va fi:

$$\begin{aligned} v &= \frac{e}{r_0} \left\{ 6 + \left(\frac{r}{r_0} \right)^4 \left[\frac{7}{2} P_4(\cos \theta) + \frac{1}{48} P_4^4(\cos \theta) + \dots \right] \right\} = \frac{6e}{r_0} + \\ &+ (35e/4r_0^5) \left\{ \frac{2}{5} r^4 P_4(\cos \theta) + \frac{1}{420} r^4 P_4^4(\cos \theta) \cos 4\varphi + \dots \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

Primul termen din (6), $\frac{6e}{r_0}$ este constanta care este potentialul in centrul octaedrului, la $r=0$.

Termenul $(35e/4r_0^5)$ se noteaza cu D si este constanta potentialului.

In cazul dipolilor, sarcina electrica e este inlocuita prin $\frac{n+1}{r_0} p$, unde p este momentul dipolului, iar n este indicele polinomial Legendre.

In cazul unui ion central d^n potentialul se obtine ca suma peste cei n electroni:

$$V=D \sum_{i=1}^n \left[\frac{2}{5} r_i^4 P_4(\cos \theta_i) + \frac{1}{420} r_i^4 P_4^4(\cos \theta_i) \cos 4\varphi_i + \dots \right] \quad (7)$$

Expresia (7) se poate exprima si in functie de coordonatele carteziene ca:

$$V=D \sum_i (x_i^4 + y_i^4 + z_i^4 - \frac{3}{5} r_i^4) + \dots \quad (8)$$

Capatam o idee despre marimea potentialului V intr-un punct situat la jumatatea distantei intre o sarcina din coltul octaedrului si centrul lui folosind expresia (8):

$$V_{x=(r_0/2)} = (35e/4r_0^5) \left[(r_0/2)^4 - \frac{3}{5} (r_0/2)^4 \right] = (D r_0^4/40) = \frac{7e}{32r_0} \quad (9)$$

Introducand in (9) $e=1,6 \cdot 10^{-19}C$ si $r_0=10^{-10}m$, obtinem:

$$V_{x=(r_0/2)} \approx 3V_0$$

Intensitatea campului corespunzator este:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = D \left(\frac{d}{dx} x^4 - \frac{3}{5} \frac{\partial}{\partial x} r^4 \right) = D(4x^3 - \frac{3}{5} 4x^3) = \frac{8}{5} D x^3,$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x=(r_0/2)} = D(r_0^3/5) = \frac{8}{r_0} V \Big|_{x=(r_0/2)}$$

La $r_0=10^{-8}cm$ avem:

$$\frac{\partial V}{\partial x} \Big|_{x=(r_0/2)} = 2,4 \cdot 10^9 \text{ V/cm}$$

2. Sa se determine energiile nivelelor de camp cristalin cubic ce provin din despicarea nivelului fundamental 3F al configuratiilor (d^2)

Starile Russel-Saunders ale ionilor liberi de configuratie d^n sunt perturbate de campul cristalin, considerat slab in comparatie cu repulsia electrostatica dintre electroni. Energia de interactie spin-orbita este neglijabila fata de interactia cu campul cristalin.

Nivelul fundamental al ionului liber 3F , cu degenerarea orbitala 7, se va despică in camp cristalin cubic in trei subnivele si anume: $^3A_2(^3\Gamma_2)$, $^3T_2(^3\Gamma_5)$ si $^3T_1(^3\Gamma_4)$. (vezi [1])

Pentru determinarea energiilor acestor nivele vom efectua un

calcul de perturbatie in care functiile de unda ce caracterizeaza nivelul 3F vor fi functii de unda de ordin zero cu care vom calcula elementele de matrice ale determinantului ecuatiei seculare.

Intrucat campul electric cristalin nu afecteaza spinul electronului, vom obtine aceleasi rezultate lucrând cu oricare set de functii orbitale din cele trei corespunzatoare degenerarii de spin ($M_S=1, 0, -1$).

In cele ce urmeaza vom efectua calculul pentru $M_S=1$.

Cele 7 functii de unda $\psi_{M_L M_S}$ au expresiile [4]:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{3,1} &= \langle 2^+, 1^+ \rangle \\ \psi_{2,1} &= \sqrt{3/5} \langle 2^+, -1^+ \rangle + \sqrt{2/5} \langle 1^+, 0^+ \rangle \\ \psi_{0,1} &= \sqrt{1/5} \langle 2^+, -2^+ \rangle + \sqrt{2/5} \langle 1^+, -1^+ \rangle \\ \psi_{-1,1} &= \sqrt{3/5} \langle 1^+, -2^+ \rangle + \sqrt{2/5} \langle 0^+, -1^+ \rangle \\ \psi_{-2,1} &= \langle 0^+, -2^+ \rangle \\ \psi_{-3,1} &= \langle -1^+, -2^+ \rangle \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

In relatiile (9), valorile lui m_s sunt scrise ca \pm , unde notam $\langle 2^+, 1^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_1(2, \frac{1}{2}) u_2(1, \frac{1}{2}) - u_1(1, \frac{1}{2}) u_2(2, \frac{1}{2})]$

Cu functiile (9) calculam elementele de matrice de forma:

$$\int \psi_{M_L M_S}^* V \psi_{M_L' M_S'} d\tau_1 d\tau_2 \quad (10)$$

unde $V=V_1+V_2$.

Integrala (10) poate fi redusa la integrale unielectronice folosind relatiile urmatoare*:

$$\left. \begin{aligned} \int \psi_{M_L M_S}^* (V_1+V_2) \psi_{M_L M_S} d\tau_1 d\tau_2 &= \int u_1^* V_1 u_1 d\tau_1 + \int u_2^* V_2 u_2 d\tau_2 \\ \int \psi_{M_L M_S}^* (V_1+V_2) \psi_{M_L' M_S'} d\tau_1 d\tau_2 &= \int u^\lambda V u^{\lambda'} d\tau_1 (-1)^\tau \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

daca functiile ψ si ψ' difera printr-o singura functie unielectronica (u^λ si $u^{\lambda'}$), τ fiind paritatea permutarii ce aduce pe una in locul

*Propunem ca exercitiu demonstrarea (simpla) a acestor relatii.

Daca functiile de unda $\psi_{M_L M_S}$ si $\psi_{M_L M_S'}$ difera prin mai mult decat o singura functie unielectronica, elementele de matrice vor fi nule.

Intrucat integralele multielectronice se reduc la integrale unielectronice, vom rezolva aceste integrale pentru functiile de unda ale electronilor d intr-un potential cubic:

$$I = e \int \psi^* V \psi d\tau \quad (12)$$

Consideram cazul $m_l = 1$ ($l = 2$). Functia de unda $\langle 1 \rangle$ este [bibl]:

$$\langle 1 \rangle = - \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} R_{3d}(r) P_2^1(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \quad (13)$$

Pentru potential folosim forma data de (7). Atunci:

$$\begin{aligned} I = & \frac{5}{12} e \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{3d}^2(r) P_2^1(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi} D \left[\frac{1}{420} r^4 P_4^4(\cos \theta) \cos 4\varphi + \right. \\ & + \frac{2}{5} r^4 P_4(\cos \theta) P_2^1(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{5e}{12} \int_0^\infty R_{3d}^2 \\ & r^6 dr D \left\{ \frac{1}{420} \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [P_2^1(\cos \theta)]^2 P_4^4(\cos \theta) \cos 4\varphi \sin \theta d\theta d\varphi + \right. \\ & \left. + \frac{2}{10} \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [P_2^1(\cos \theta)]^2 P_4(\cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi \right\} \quad (14) \end{aligned}$$

Prima integrala din acolada este zero deoarece:

$$\int_0^{2\pi} \cos 4\varphi d\varphi = 0$$

A doua integrala este:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi [P_2^1(\cos \theta)]^2 P_4(\cos \theta) \sin \theta d\theta &= \int_0^\pi (3 \sin \theta \cos \theta)^2 \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - \\ &- 30 \cos^2 \theta + 3) \sin \theta d\theta = - \frac{9}{8} \frac{128}{9 \cdot 7 \cdot 5} = - \frac{16}{35} . \end{aligned}$$

Integrala care contine R_{3d} pe R_{3d} este r^4 . Atunci:

$$I = - \frac{3}{12} e D r_{3d} = \frac{16}{35} 2\pi = - \frac{8}{105} r_{3d}^4 e D \quad (15)$$

In relatia (15) se noteaza $\frac{2}{105} r_{3d}^4 = q$. Integrala I este deci:

$$I = \int 1^* V 1 d\tau = -4 D q \quad (16)$$

In (16) Dq este o unitate de energie ce caracterizeaza taria (intensitatea) campului cristalin.

Similar se obtin, prin integrare directa , si integralele co-
 respunzatoare si celorlalte functii de unda ale electronului 3d.
 Obtinem:

$$\left. \begin{aligned}
 e \int 2^* V_2 d\tau &= e \int -2^* V_{-2} d\tau = D q \\
 e \int 1^* V_1 d\tau &= e \int -1^* V_{-1} d\tau = -4D q \\
 e \int 0^* V_0 d\tau &= 6D q \\
 e \int -2^* V_2 d\tau &= e \int 2^* V_2 d\tau = 5D q
 \end{aligned} \right\} (17)$$

Celelalte integrale sunt toate nule.

Cu aceste informatii putem calcula foarte usor elementele de
 matrice si putem scrie determinantul ecuatiei seculare ca:

M_L	3	2	1	0	-1	-2	-3
3	$-3Dq-E$	0	0	0	$-\sqrt{15} Dq$	0	0
2	0	$7Dq-E$	0	0	0	$-5Dq$	0
1	0	0	$-Dq-E$	0	0	0	$-\sqrt{15} Dq$
0	0	0	0	$-6Dq-E$	0	0	0
-1	$-\sqrt{15} Dq$	0	0	0	$-Dq-E$	0	0
-2	0	$-5Dq$	0	0	0	$7Dq-E$	0
-3	0	0	$-\sqrt{15} Dq$	0	0	0	$-3Dq-E$

Uzand de proprietatile determinantilor cu privire la schimba-
 rea liniilor si coloanelor intre ele, determinantul poate fi scris
 sub forma (19).

Egaland determinantul (19) cu zero, obtinem urmatoarele solu-
 tii ale ecuatiei : $E_1=12 Dq$ (o data), $E_2=2 Dq$ (de 3 ori), $E_3=-6 Dq$
 (de 3 ori).

Pentru simetria octaedrica ($D>0$) nivelul cel mai de jos este
 cel cu energia $-6Dq$ (${}^3A_{2g}$), nedegenerat orbital. Urmeaza nivelul
 cu energia $2Dq$ (${}^3T_{2g}$), triplu degenerat orbital, si apoi cel cu e-
 nergia $12Dq$ (${}^3T_{1g}$), triplu degenerat (vezi fig.1).

M_L	2	-2	1	-3	3	-1	0	
2	$7Dq-E$	$-5Dq$	0	0	0	0	0	
-2	$-5Dq$	$7Dq-E$	0	0	0	0	0	
1	0	0	$-Dq-E$	$-\sqrt{15} Dq$	0	0	0	
-3	0	0	$-\sqrt{15} Dq$	$-3Dq-E$	0	0	0	(19)
3	0	0	0	0	$-3Dq-E$	$-\sqrt{15} Dq$	0	
-1	0	0	0	0	$-\sqrt{15} Dq$	$-Dq-E$	0	
0	0	0	0	0	0	0	$-Dq-E$	

Centrul de greutate al nivelelor despicate este nivelul initial 3F . ($12 Dq+6 Dq-18 Dq=0$).

In calcule am neglijat primul termen al potentialului (6) care produce o deplasare a nivelelor in ansamblu (nu despicare) datorita faptului ca pe noi ne intereseaza diferentele energiilor nivelelor, energiile relative, si nu valori absolute ale acestora.

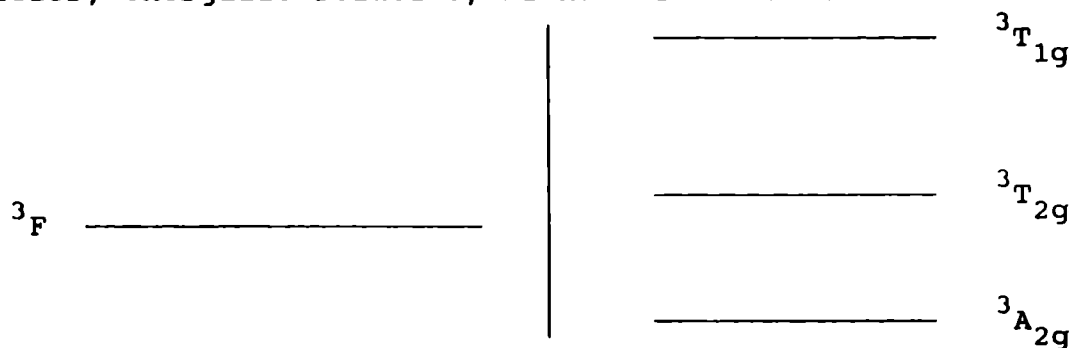


Fig.2

Intrucat nivelul 3P al configuratiei d^2 va produce in camp cristalin un nivel energetic 3T_1 , de aceeaasi simetrie cu nivelul ${}^3T_1(F)$ va exista o degenerare de ordin doi care va putea fi ridicata de interactia de configuratie care ne conduce la deplasari ale celor doua nivele si astfel la doua valori distincte ale energiilor $E({}^3T_1^a)$ si $E({}^3T_1^b)$.

Aceasta se calculeaza scriind un determinant de ordinul doi care are ca elemente de matrice expresii de tip:

$$M = \int \langle 10 | V_{30} \rangle d\tau_1 d\tau_2$$

unde V este $\frac{e}{r_{12}} + V$, iar $\langle 1 0 \rangle$ este functia de unda $\psi_{M_L M_S}$ pentru

3P ($L=1, M_L=0$), din setul celor 3 functii cu $M_S=1$ (analog lui (9)):

$$\left. \begin{aligned} \langle 1 1 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{5}} \langle 2^+, -1^+ \rangle - \sqrt{\frac{3}{5}} \langle 1^+, 0^+ \rangle \\ \langle 1 0 \rangle &= \frac{2}{\sqrt{5}} \langle 2^+, -2^+ \rangle - \frac{1}{\sqrt{5}} \langle 1^+, -1^+ \rangle \\ \langle 1 -1 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{5}} \langle 1^+, -2^+ \rangle - \sqrt{\frac{3}{5}} \langle 0^+, -1^+ \rangle \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Determinantul va fi:

$$\begin{array}{cc|cc} L, M_L & & | 3 0 \rangle & | 1 0 \rangle \\ \hline \langle 3 0 | & & 0-6Dq & \frac{20}{5} Dq \\ \langle 1 0 | & & \frac{20}{5} Dq & 15B-E \end{array} \quad = 0 \quad (21)$$

Egaland determinantul (21) cu zero si rezolvand ecuatia se obtin cele doua valori ale energiilor cautate :

$$E[{}^3T_{1g}(P), {}^3T_{1g}(F)] = -3Dq + 7,5B \pm \sqrt{225 B^2 + 180 BDq + 100 Dq^2} \quad (22)$$

Pentru configuratia d^8 (in formalismul gaurii d^2) relatiile (17) raman valabile, dar cu schimbarea semnului din fata unitatii Dq .

Astfel, energiile pentru nivelele de camp cristalin vor fi:

$$E({}^3T_{1g}) = -12Dq \quad ; \quad E({}^3T_{2g}) = -2Dq \quad ; \quad E({}^3A_{2g}) = 6Dq .$$

Urmeaza ca nivelul fundamental 3F va fi despicat conf. fig.2.

Pentru interactia de configuratie vom obtine valorile:

$$E[{}^3T_{1g}(P), {}^3T_{1g}(F)] = +3Dq + 7,5B \pm \sqrt{225B^2 - 180 BDq + 100Dq^2} .$$

In cazul campului de simetrie T_d , dat de 4 sarcini dispuse in punctele de coordonate (r_0, r_0, r_0) , $(r_0, r_0, -r_0)$, $(-r_0, r_0, r_0)$ si $(r_0, -r_0, r_0)$, expresia potentialului este :

$$v = \frac{4e}{r_0} - (35e/9r_0^5) \left\{ \frac{2}{5} r^4 P_4(\cos \theta) + \frac{1}{420} r^4 P_4^4(\cos \theta) \cos 4\varphi + \dots \right\} \quad (6)$$

Se observa ca se obtine pentru termenii care dau elemente de matrice nenule (termeni pari) o expresie identica cu (6), dar constanta potentialului $D_T = -\frac{4}{9} D$, $D_T = -(35e/9r_0^5)$.

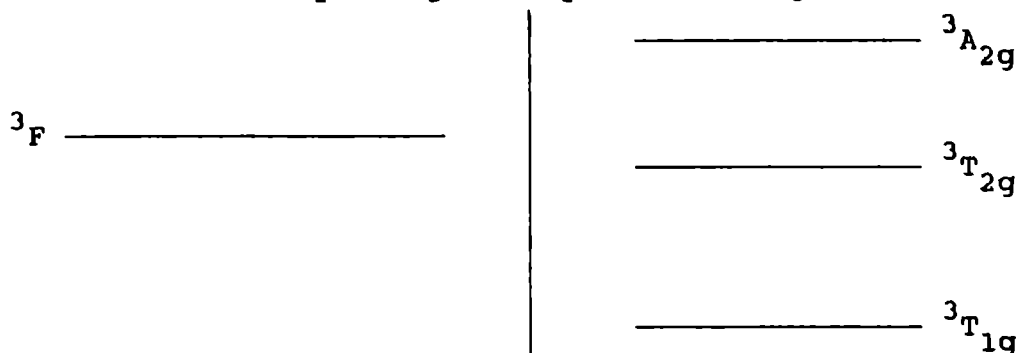


Fig.3

Din acest motiv, marimea despicarii va fi mai mica in cazul campului tetraedric.

Pentru configuratia d^2 relatiile (9) vor ramane valabile, cu schimbarea lui D cu D_T .

Astfel, nivelul 3F se va despicca conform fig.2, cu diminuarea corespunzatoare a despicarilor (in raportul $\frac{4}{9}$).

Pentru configuratia d^8 va fi valabila despicarea prezentata in fig.3, cu diminuarea mentionata a despicarilor.

3. Sa se determine energiile nivelelor de camp cristalin cubic pentru nivelul fundamental 4F al configuratiei d^3 .

Funcțiile de unda care descriu starea fundamentala 4F pentru $M_S=3/2$ sunt:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{3,3/2} &= |2^+ 1^+ 0^+ \rangle \\ \psi_{2,3/2} &= |2^+ 1^+ 1^+ \rangle \\ \psi_{-2,3/2} &= |1^+ -1^+ -2^+ \rangle \\ \psi_{-3,3/2} &= |0^+ -1^+ -2^+ \rangle \\ \psi_{1,3/2} &= \sqrt{2/5} |2^+ 1^+ -2^+ \rangle + \sqrt{3/5} |2^+ 0^+ -1^+ \rangle \\ \psi_{0,3/2} &= \sqrt{1/5} |1^+ 0^+ -1^+ \rangle + (2/\sqrt{5}) |2^+ 0^+ -2^+ \rangle \\ \psi_{-1,3/2} &= \sqrt{3/5} |1^+ 0^+ -2^+ \rangle + \sqrt{2/5} |2^+ -1^+ -2^+ \rangle \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Vom calcula elementele de matrice ale potentialului de camp cristalin tinand seama de relatiile (11) si (17), paragraful 2, folosind functiile de unda trielectronice (1).

M_L	3	2	1	0	-1	-2	-3
3	$3Dq-E$	0	0	0	$15Dq$	0	0
2	0	$-7Dq-E$	0	0	0	$5Dq$	0
1	0	0	$Dq-E$	0	0	0	$15Dq$
0	0	0	0	$6Dq-E$	0	0	0
-1	$15Dq$	0	0	0	$Dq-E$	0	0
-2	0	$5Dq$	0	0	0	$-7Dq-E$	0
-3	0	0	$15Dq$	0	0	0	$3Dq-E$

Rearanjand liniile si coloanele:

M_L	3	-1	-3	1	2	-2	0
3	$3Dq-E$	$15Dq$	0	0	0	0	0
-1	$15Dq$	$Dq-E$	0	0	0	0	0
-3	0	0	$3Dq-E$	$15Dq$	0	0	0
1	0	0	$15Dq$	$Dq-E$	0	0	0
2	0	0	0	0	$-7Dq-E$	$5Dq$	0
-2	0	0	0	0	$5Dq$	$-7Dq-E$	0
0	0	0	0	0	0	0	$6Dq-E$

Egaland determinantul cu 0 si rezolvand ecuatia $f(E, Dq) = 0$,
obtinem:

$$E_1 = 6Dq \text{ (de trei ori)} ; E_2 = -2Dq \text{ (de trei ori)} ; E_3 = -12Dq \text{ (o data)}$$

Urmeaza despicarea prezentata in fig. 4.

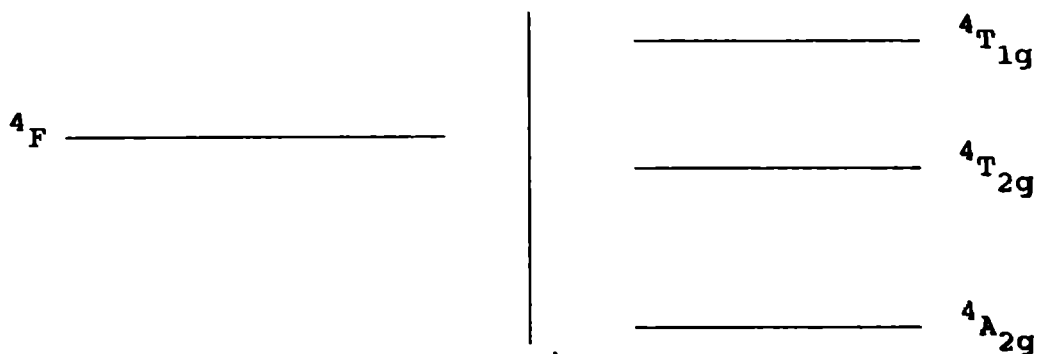


Fig. 4

Pentru d^7 , ecuatia de rezolvat va fi $f(E, -Dq) = 0$, ceea ce va
conduce la : $E_1 = -6Dq$; $E_2 = +2Dq$; $E_3 = +12Dq$.

Despicarea nivelului $4F$ va fi cea din figura 5.

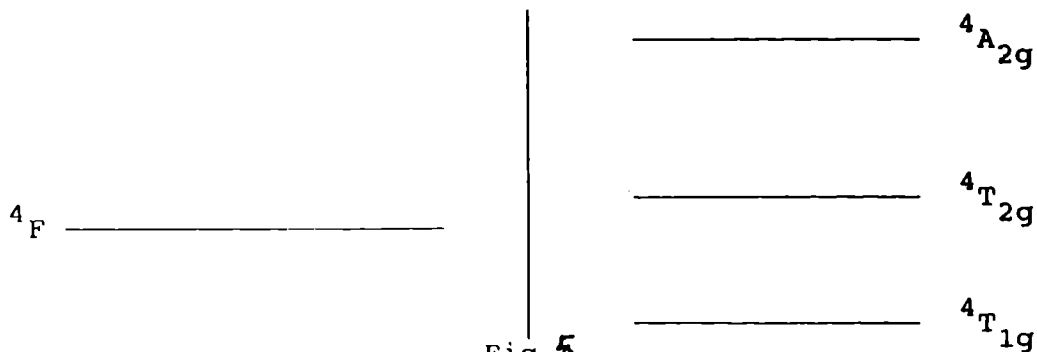


Fig. 5

Pentru cazul campului de simetrie T_d vom urma rationamentele
prezentate in paragraful 2.

Pentru ridicarea degenerarii ${}^3T_{1g}(P)$ si ${}^3T_{1g}(F)$, vom avea de
rezolvat ecuatia seculara (21) $f(E, Dq) = 0$ pentru d^7 , iar pentru d^3
vom avea $f(E, -Dq) = 0$ [4].

Ca urmare, la d^7 vom obtine valorile (22) din paragraful 2,
iar la d^3 vom obtine

$$E[{}^3T_{1g}(P), {}^3T_{1g}(F)] = +3Dq + 7,5B \pm \sqrt{225B^2 - 180BDq + 100Dq^2}.$$

IX. PROPRIETATILE GENERALE ALE RETELELOR CRISTALINE STRUCTURI DE VOLUM SI DE SUPRAFATA

Structura cristalina

Un cristal ideal este construit prin repetarea regulata, infinita, in spatiul tridimensional, a unor unitati structurale identice de atomi.

Structura tuturor cristalelor se poate descrie in termenii unei singure retele periodice, dar cu un grup de atomi atasat la fiecare nod cristalin sau situat in fiecare paralelipiped elementar. Acest grup de atomi poarta numele de baza si se defineste celula elementara ca acea regiune din retea cu ajutorul careia putem construi, prin translatie, intregul cristal.

Cristalele in care periodicitatea retelei este perfecta (abstractie facand de vibratiile atomilor datorita temperaturii) se numesc cristale ideale, perfecte.

In cristalele reale pot exista abateri de la periodicitatea retelei reprezentata prin defecte structurale ce vor fi discutate la locul potrivit, in alte lucrari.

O notiune importanta in studiul structurilor cristaline este aceea de simetrie punctuala: totalitatea transformarilor de coordonate spatiale care, pastrand un punct fix din retea, fac ca aceasta sa coincida cu ea insasi. Pentru o retea Bravais (cu noduri echidistante in care plasam o baza) simetria punctuala contine operatiile de rotatie C_n (cu $n = 1, 2, 3, 4, 6$ impuse de simetria de translatie), inversia, reflexiile in planele de simetrie si combinatii ale acestora.

Exista 7 sisteme de cristalizare care indeplinesc conditiile precedente de simetrie: triclinic, monoclinic, ortorombic, hexagonal, romboedric sau trigonal, tetragonal sau patratic si sistemul cubic, [16], [17].

In cele ce vor urma, ne va interesa insa nu atat simetria celulei elementare, cat simetria inconjurarii ionului (modul cum sunt dispusi liganzii in jurul ionului respectiv) pentru ca aceasta influenteaza spectrul optic de camp cristalin al acestuia, simetria celulei elementare neavand o influenta sesizabila asupra spectrului amintit.

Caracterizarea completa a suprafetei unui solid presupune cunoasterea tuturor tipurilor de atomi de pe suprafata cat si amplasarea acestora.

Aranjamentul geometric al atomilor pe suprafata e cel ce determina, in mare masura, densitatea de sarcina si de spin in apropierea suprafetei, deci proprietatile electrice si magnetice.

In principiu, un solid adopta acea structura cristalina care minimizeaza energia sa. Expresia exacta a acestei energii este functie parametrica de pozitiile exacte ale tuturor ionilor din material.

Primul lucru observabil este ca clivarea unui cristal nu perturba restul materialului, o astfel de suprafata numindu-se ideala.

In general, ruperea legaturilor prin clivaj duce la aparitia unei stari metastabile sau puternic instabile. Atomii suprafetei consuma o energie elastica de deformare considerabila pentru formarea unei noi structuri care sa faciliteze formarea de noi legaturi. Reconstructia suprafetei conduce la structuri geometrice mult mai complexe decat suprafata "ideala".

Suprafata, ca plan desprins de volum, e periodica in doua dimensiuni si aperiodica pe directia perpendiculara pe suprafata, simetria translationala pierzandu-se in a treia dimensiune.

Pentru o structura planara, fiecare punct al retelei poate fi obtinut de la origine cu ajutorul vectorilor de translatie $T = ma_s + nb_s$, m si n fiind numere intregi, iar vectorii a_s si b_s definesc o unitate bidimensionala. Exista 5 tipuri de astfel de unitati:

- patratica $a_s = b_s$, $\alpha_{1,2} = \pi/2$
- rectangulara (simpla sau centrata) $a_s \neq b_s$, $\alpha_{1,2} = \pi/2$
- hexagonala $a_s = b_s$, $\alpha_{1,2} = 2\pi/3$
- oblica $a_s \neq b_s$, $\alpha_{1,2} \neq \pi/2$

Specificarea unei structuri ordonate pe suprafata necesita localizarea atomului de baza si precizarea celulei elementare. Suprafetele ideale sau simplu relaxate sunt identificate prin referire la planul de terminatie al volumului, de exemplu :Ni(110), Mg(100).

Daca periodicitatea si orientarea retelei suprafetei e aceeaasi cu aceea a retelei volumului, structurile sunt numite 1x1.

Cand vectorii de translatie primitivi ai suprafetei difera de aceia ai suprafetei ideale, cum ar fi $a_s = Na_s$, $b_s = Mb_s$ pentru o suprafata reconstruita, atunci notatia obisnuita este $R(hkl) N \times M$, ca de exemplu :Au(110) 2×1 , Si(111) 7×7 .

Daca suprafata e rotita cu unghiul ϕ fata de retea volumului notatia este $R(hkl) N \times M - \phi$.

Cristalele in care predomina legatura prin forte coulombiene se numesc ionice sau polare; ele sunt formate din ioni pozitivi si negativi, nu contin electroni colectivizati care sa poata circula prin retea, mai mult sau mai putin liber, au o conductibilitate electrica slaba, datorata, in conditii obisnuite de temperatura, mai ales deplasarii lente a ionilor.

Vibratiile retelei

Atomii (ionii) situati in nodurile retelei cristaline executa vibratii in jurul pozitiiilor de echilibru. Amplitudinea acestor vibratii e cu atat mai mare cu cat temperatura sistemului este mai ridicata (miscare termica). Vibratiile retelei se propaga prin cristal ca niste unde, carora li se poate asocia o particula numita fonon :cuanta campului de vibratie a retelei cristaline. Energia si impulsul fononului sunt legate printr-o relatie numita lege de dispersie. In cazul retelei unidimensionale, cu 2 atomi pe celula elementara, considerand atomii drept oscilatori armonici, se obtin urmatoarele relatii de dispersie (pentru $\lambda \gg a$, a fiind constanta retelei):

$$\omega_1 = (1/4)\omega_0 \gamma q a = v_s \vec{q} : \text{frecventa ramurii acustice}$$

$$\omega_2 = \omega_0 (1 - \gamma^2 a^2 q^2 / 32) : \text{frecventa ramurii optice}$$

unde $q = 2\pi/\lambda$ este modulul vectorului de propagare, v_s viteza sunetului in retea complexa, iar ω_0 si γ sunt niste constante pentru un sistem de atomi dat.

Se poate arata ca pe ramura acustica cei doi atomi vibreaza in faza, iar in cazul ramurii optice aceeasi doi atomi vibreaza in opozitie de faza, centrul lor de masa ramanand in repaus. Daca retea e formata din ioni de sarcini opuse, acest tip de oscilatie da nastere unor dipoli electrici, care pot interactiona cu radiatia electromagnetica (de aici si denumirea de ramura

optica de vibratie). Cele doua ramuri de vibratie sunt reprezentate in fig.1 (curba 0 este ramura optica, iar cea notata cu A este ramura acustica).

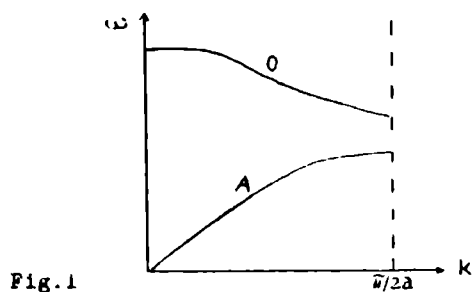


Fig.1

Daca retea lineara, unidimensională, contine n atomi pe celula elementara, atunci numarul ramurilor de vibratie este egal cu n , dintre care una este de tip acustic ($\omega_{q \rightarrow 0} = 0$), iar $(n-1)$ sunt de tip optic ($\omega_{q \rightarrow 0} \neq 0$).

In cazul rețelei tridimensionale, oscilatiile se pot efectua in directia vectorului de propagare \vec{q} (longitudinale, L) sau perpendicular pe \vec{q} (transversale, T).

Daca cristalul tridimensional contine n atomi pe celula elementara, vor exista $3n$ ramuri de vibratie: 3 acustice si $3n-3$ optice. Daca este posibila clasificarea in oscilatii transversale si longitudinale (dupa anumite directii de simetrie in cristal), cele 3 ramuri acustice sunt una longitudinala (LA) si doua transversale (TA) si la fel pentru ramurile optice, cate una (LO) si doua (TO) in fiecare caz.

Conductibilitatea ionica in cristalele ionice; defecte punctiforme in cristale

La cristalele ionice tipice, componenta electronica a conductibilitatii electrice e neglijabila fata de componenta ionica, determinata de deplasarea ionilor in camp electric extern. Intr-un cristal ideal, conductibilitatea ionica nu este posibila, deoarece ar insemna deplasarea unor siruri intregi de ioni pe distante macroscopice. Experimental inasa, se constata o conductibilitate ionica apreciabila, la campuri relativ mici

(1 - 10 V/cm).

Aparitia conductibilitatii ionice la campuri mici se bazeaza pe existenta unor defecte in cristale, cum sunt vacantele de retea (lipsa unor ioni pozitivi sau negativi din nodurile retelei) sau defecte Schottky si ioni interstitiali care impreuna cu vacantele corespunzatoare (nodurile retelei in care ar trebui, in mod normal, sa se gaseasca ionii respectivi) formeaza defecte de tip Frenkel. In fig.2 sunt prezentate cele doua tipuri de defecte : (a) - defect Schottky , (b) - defect Frenkel.

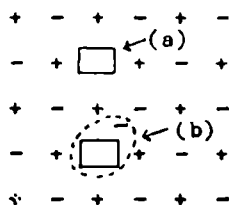


Fig.2

Acestea sunt defecte intrinseci ale cristalelor reale, formate la echilibru termic, in timpul cresterii cristalelor, numarul lor crescand cu cresterea temperaturii.

In cristalele reale exista si alte defecte, cum sunt ionii de impuritate, care au o contributie insemnata la conductibilitatea ionica mai ales la temperaturi scazute [18]. De pilda, ionii pozitivi bivalenti, prezenti accidental in retea, sunt insotiti de vacante de ioni pozitivi $|\overline{+}|$ care intensifica transportul si conductivitatea ionica.

Defectele de tip Schottky si Frenkel pot exista fara a modifica, in cristal, raportul numarului total de ioni pozitivi si negativi (cristale stoechiometrice) sau se pot forma prin introducerea suplimentara de ioni pozitivi sau negativi, in retea, obtinandu-se cristale cu exces de cationi ori cu exces de anioni.

Proprietatile magnetice ale cristalelor

Se stie ca, in unele substante, interactia momentelor magnetice ale particulelor este slaba, momentele fiind orientate la intamplare, astfel incat corpul in ansamblu are, in absenta campului magnetic extern, un moment magnetic rezultat nul, la

orice temperatura. Din aceasta categorie fac parte corpurile diamagnetice si paramagnetice.

In cazul corpurilor diamagnetice, susceptibilitatea magnetica $\chi < 0$. Ea nu depinde de temperatura in cazul diamagnetismului orbital (determinat de modificarea miscarii orbitale a electronilor legati, in prezenta unui camp magnetic extern), in timp ce la diamagnetismul Landau (determinat de modificarea miscarii electronilor liberi) χ este o functie de temperatura.

Diamagnetismul orbital se observa la atomii gazelor nobile, la ioni cu orbite complete, ocupate, la cristale dielectrice etc, in timp ce diamagnetismul Landau se observa la unele metale neferomagnetice (Cu, Ag, Au, Be, Zn, Pb etc) , unii semiconductori (Ge, α -Sn etc).

In cazul substantelor paramagnetice, susceptibilitatea e pozitiva si poate depinde de temperatura. Paramagnetismul este determinat de miscarea orbitala si de spin a electronilor legati (Langevin), de spinul electronilor liberi (Pauli) sau de un mecanism mai complicat (Van Vleck, independent de temperatura).

Exemple de substante paramagnetice sunt :atomii si moleculele cu un numar impar de electroni, oxizii, atomii si ionii liberi cu o patura interioara incompleta, atomii si cristalele cu elemente de tranzitie neferomagnetice ca Li, Na, Mg, Be, Al etc.

Unele substante prezinta, sub o anumita temperatura, o ordonare magnetica in lipsa campului magnetic extern, astfel ca momentul magnetic rezultat este diferit de zero. Din aceasta categorie fac parte substantele feromagnetice, antiferomagnetice si ferimagnetice.

Substantele feromagnetice (Fe, Ni, Co, oxizii si aliajele lor) prezinta o magnetizare spontana, $M^>0$, momentele lor magnetice elementare, atomice, fiind orientate paralele intre ele, pe regiuni macroscopice ale cristalelor (domenii magnetice). Substantele antiferomagnetice ca MnO, FeO, CoCl₂ etc si compusii lor pot fi concepute ca formate din doua subretele cu ordonare magnetica fiecare, avand rezultante egale si de sens contrar, momentul magnetic total fiind nul. Experimental se constata ca peste o anumita temperatura, numita temperatura de tranzitie sau temperatura critica, substanta feromagnetica devine paramagnetica, susceptibilitatea ei fiind $\chi = C/(T-T_c)$. Tot pe cale experimentală

a fost pus în evidență faptul că, la aceste substanțe, feromagnetismul se datorează numai spinului atomilor (ionilor), momentul cinetic corespunzător fiind "înghețat".

Existența magnetizării spontane la unii atomi indică prezența unui anumit tip de interacție a momentelor magnetice care produce orientarea lor la temperaturi situate sub temperatura de tranziție. Această interacție a fost explicată prin existența unui câmp intern, numit "câmp molecular", care acționează asupra momentelor magnetice orientându-le, câmp care poate fi interpretat ca efect al acțiunii mediate a tuturor momentelor magnetice asupra unui moment magnetic dat.

Dacă ionii magnetici, din diferite subrețele magnetice, sunt identici, compensarea spinilor poate fi totală. În acest caz, ordonarea pe fiecare subrețea e feromagnetică, iar magnetizarea totală e nulă, substanțele respective fiind antiferomagnetice (de exemplu, cristalele de CoCl_2). Spre deosebire de cazul feromagnetismului, unde sub temperatura de tranziție susceptibilitatea tinde către infinit ($M = M_{\text{spont}} \neq 0$ la $H_{\text{ext}} = 0$), la substanțele antiferomagnetice e bine definită și sub temperatura de tranziție (numită temperatura Néel), deoarece în acest domeniu $M = 0$.

Interacția de schimb

Când doi ioni magnetici, cu spinii rezultanți \vec{S}_i și \vec{S}_j se găsesc la o distanță rezonabilă unul de altul, are loc o interacție magnetică dipolară. Interacția dipolilor magnetici e caracteristică distanțelor mari și e anizotropă, dar e o interacție slabă.

Dacă funcțiile de undă electronice ale ionilor paramagnetici, situați ca vecini apropiați în cristal, se acoperă, va exista o interacție de schimb între ei. Problema implică rezolvarea ecuației seculare pentru hamiltonianul de spin : $H = -2J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ unde J e partea spațială a integralei de schimb și se numește integrală sau constantă de schimb [19].

Presupunerea că o astfel de interacție ar putea avea loc între spinii a doi ioni, când ei sunt foarte aproape unul de celălalt a dus la explicarea comportării unor bande de câmp

cristalin ale acestor ioni rezultate din tranzitii interzise de regula spinului [20], [21].

Aceasta problema va fi abordata amanuntit in lucrarea XIV.

X. STRUCTURA ENERGETICA SI SPECTRELE OPTICE ALE CRISTALELOR IONICE

Nivelele energiei de retea

Sa consideram o retea periodica continand doua tipuri de ioni, de exemplu retea cristalină a halogenurilor alcaline de tip NaCl. Exista trei tipuri de nivele energetice pentru miscarea unui electron in campul unui asemenea sistem : la energii joase, un tip de functii de unda e concentrat in jurul ionilor uneia din specii si are nivelele de energie aproximativ la fel ca nivelele de energie ale acelui ion liber; un al doilea tip de functii de unda e concentrat, asemanator, in jurul ionilor de a doua specie; in sfarsit, al treilea tip de energii (inalte), corespunde la functii de unda repartizate intre ionii ambelor specii.

In general, electronii reprezentati in starea normala (fundamentala) a cristalelor, sunt de primele doua tipuri, in timp ce al treilea tip e intalnit in cazul starilor excitate ale retelei.

Consideram mai intai starea fundamentala si nivelele de energie ocupate. De exemplu, in cristalul de NaCl, care e constituit numai din Na^+ si Cl^- , fiecare ion de Na are configuratia $1s^2 2s^2 2p^6$, in timp ce ionul Cl^- contine electronii $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Corespunzator fiecarui nivel al ionului izolat de Na va exista o banda de nivele in cristal, continand atatea nivele discrete cati ioni de Na sunt in acel cristal. Aceasta banda va fi de largime zero (in energie) atunci cand ionii sunt indepartati, liberi (cristalul nu e format), dar cand ei vor fi stransi impreuna, in retea, banda se va largi. Putem exprima atunci nivelele de energie intr-o asemenea retea ca o functie de distanta dintre ionii retelei [16].

In cazul cristalelor ionice exista o diferenta de potential intre ionii pozitivi si negativi, care e functie de distanta, astfel incat daca potentialul unui tip de ioni e mentinut constant, cel al celuilalt tip de ioni variaza cu distanta in retea. Cea mai simpla presupunere care poate fi facuta in acest caz este ca potentialul in vecinatatea unui ion pozitiv (potential care va fi negativ, luand in considerare sarcina predominant

negativa a vecinilor lui) descreste cu descresterea distantei in retea, iar potentialul (pozitiv) in vecinatatea unui ion negativ, creste. Potrivit legii Coulomb, ambele variatii vor fi invers proportionale cu distanta in retea si putem obtine usor constanta de proportionalitate corespunzatoare, din constanta Madelung pentru cristal. Astfel nivelele de energie ale unui electron in acest potential vor creste (tinand seama de sarcina negativa a electronului) invers proportional cu distanta in retea pentru acele nivele, legate de ionii pozitivi si vor descreste, in aceeasi masura, pentru ionii negativi, largindu-se cand ionii se apropie.

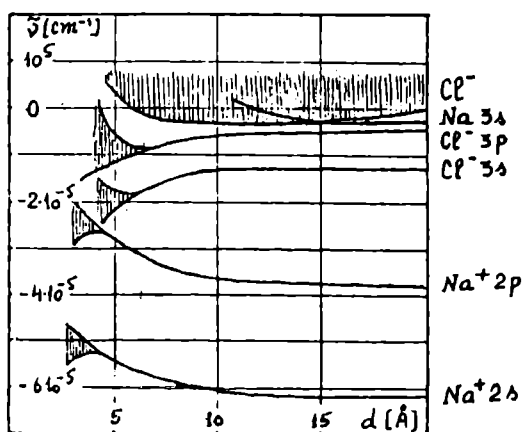


Fig.1

In fig. 1, pozitiile unora dintre aceste nivele, de exemplu 2s si 2p ale ionului Na^+ sunt trasate in functie de distanta. Aceasta s-a facut in felul urmatoare: in primul rand, energiile asimptotice au fost gasite la separare infinita a ionilor, din termenii spectrali empirici. Astfel, valoarea asimptotica a nivelului 2s (similar 2p) este egala cu negativul energiei necesare pentru a inlatura un electron 2s (sau 2p) din ionul de Na^+ (644.000 cm^{-1} si respectiv 381.000 cm^{-1}). In mod similar sunt gasite valorile asimptotice ale energiilor pentru nivelele ionului Cl^- . Cunoscand aceste energii, se poate atuncia adauga sau scadea (dupa caz) energia $3,495 e^2/d$ ($405000 \text{ cm}^{-1}/d$), unde 3,495 e constanta Madelung pentru energie electrostatica in NaCl , iar d este

distanța între ionii de aceeași specie. Linii rezultate reprezintă benzile de largime zero în rețea. La distanțe mici între ioni admitem ca aceste benzi să se lărgesc într-un mod corespunzător. Pentru banda 3p a ionului Cl^- a fost găsită lărgimea de 35.000cm^{-1} la distanța de $d_e = 5,63 \text{ \AA}$ (corespunzătoare rețelei de NaCl formate, ionii fiind situați în nodurile rețelei cristaline cubice). Pentru nivelul 3s (Cl^-) suprapunerea orbitalilor este mai mică, astfel ca lărgirea nivelelor va începe abia la distanțe mai mici.

Să considerăm acum nivelele excitate. Trebuie să notăm că deși aceste nivele (neocupate) pot fi indicate pe aceeași diagramă cu cele ocupate, trebuie utilizat un câmp potențial diferit ca să le determinăm. Dacă luăm punctul de vedere atomic al excitației, un electron se deplasează la alt ion în procesul excitației, eventual mergând în altă parte a cristalului, pe ionii care au sarcinile lor normale. La distanțe mari atunci, nivelele excitate care provin din ionul de Na vor fi approximate de acelea ale unui electron în câmpul unui singur ion Na^+ , adică vor fi nivelele atomului neutru de Na. Prima stare excitată va fi 3s a atomului Na, a cărei energie este dată de negativul energiei de ionizare: 44.400 cm^{-1} . Când distanța scade, acest nivel va crește în energie, lărgindu-se pe măsură ce atomii se suprapun, astfel că la distanța normală de separare, d_e , banda va fi foarte largă, mai largă decât cele ocupate.

Am considerat doar stările excitate ale ionilor de Na, nu și ale ionilor de Cl. Acest mod de abordare este corect la distanțe mari între ioni, pentru că problema clorului este aceea a unui electron în câmpul unui ion de Cl^- care nu are stări discrete, staționare. Desigur are nivele de energie în continuu, de la zero la separare infinită. Ne-am putea gândi că marginea acestui continuu descrește cu termenul Madelung, dar nu este așa fiindcă funcția de undă este distribuită în tot spațiul (continuu), o parte de sarcină este distribuită lângă clor, altă parte lângă sodiu. În prima aproximație, nu va exista nici o modificare a marginii continuumului cu distanța. Într-o aproximație mai înaltă, descreșterea energiei potențiale lângă clor va tinde să concentreze aici sarcina, făcând funcția de undă să seamene cu o funcție discretă a clorului mai mult decât la separare infinită,

astfel ca va exista o oarecare descreștere a energiei cu scăderea distanței, deși nu așa de mare ca pentru nivelele ocupate ale ionului de Cl^- . Nivelul rezultat va intersecta prima stare excitată a sodiului la $d = 15 \text{ \AA}$. Se va produce o interacție între cele două feluri de nivele, nivelul rezultat va fi larg, o formă ipotetică fiind schițată în fig.1.

Am urmărit până acum modul cum se formează benzile de energie în rețea, pornind de la nivelele discrete ale atomilor izolați, printr-un mod foarte intuitiv de a privi lucrurile.

Dacă ne gândim la funcțiile de rețea (Bloch) ale electronilor din benzile sodiului, acestea au o amplitudine maximă în dreptul ionilor de Na^+ , cele ale electronilor din benzile Cl sunt maxime în dreptul ionilor de clor (potentialul selfconsistent admite două periodicități, câte una pentru fiecare tip de atom). Electronii dintr-o bandă a sodiului sunt deci localizați în jurul ionilor Na^+ , cu toate că în teoria zonelor nu se precizează în jurul cărui ion anume se produce localizarea. La fel stau lucrurile și pentru benzile clorului. Cu alte cuvinte, chiar în teoria zonelor, colectivizarea electronilor într-un cristal polar este mai pronunțată decât într-un cristal monoatomic, întrucât electronul nu "apartine" în aceeași măsură tuturor ionilor.

Din cele arătate până acum, rezultă că banda 3p (Cl^-), ultima bandă energetică ocupată, este complet ocupată de către cei 5N electroni de valență ai atomilor de Cl sau Na din cristal) și cei N electroni de valență ai atomilor de sodiu. Aceasta este banda de energie normală (fundamentală, de valență) în rețea. Totodată rezultă că banda 3s (Na) rămâne neocupată și constituie banda de conducție a rețelei cristaline.

Stări de energie în benzile interzise ale cristalelor

În afara de benzile permise, spectrul energetic al electronului în cristal mai conține și alte tipuri de nivele, situate fie în benzile interzise, fie suprapuse peste benzile permise.

Un tip de stări care se situează energetic în banda interzisă, foarte aproape de banda de conducție (fig.2), îl constituie stările excitonice, provenind din interacția electron -

gaura care, in anumite conditii, poate forma un sistem legat de tip hidrogenoid, numit exciton. Ele intervin la dielectrici si semiconductori in special in fenomenele optice.

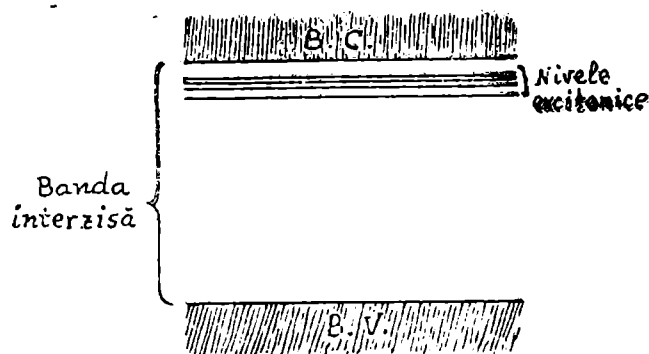


Fig.2

Tot in cristalele pure si perfecte se intalnesc stările polaronice, situate de asemenea sub banda de conductie a cristalului [16], importante in dielectricii polari, pentru electronii de energii mici, care produc o polarizare a mediului din jur. Vom mai mentiona starile de suprafata, importante in problemele de contact.

O alta categorie de nivele energetice, localizate in banda interzisă a unui cristal, se datoresc imperfectionilor rețelei. Centrii de culoare sunt defecte de rețea, care absorb radiatiile optice din regiunea vizibila sau ultravioleta a spectrului. Centrii care absorb in vizibil fac cristalul colorat corespunzator, de unde si denumirea lor [1].

Sarcina efectiva a vacanțelor are proprietatea de a atrage si lega electronii (gaurile) care devin liberi in cristal la un moment dat, printr-un mijloc oarecare. In figura 3 sunt prezentate entitatile care au benzi de absorbtie proeminente, in halogenurile alcaline pure :vacante de ioni negativi (care produc banda de absorbtie optica α), centrul F, constand dintr-o vacanta de ion negativ si un electron asociat (care produce banda F), centrul F', obtinut prin aditia unui al doilea electron la centrul F, centri R_1 si R_2 si centrul M. Acestia sunt asa-numitii centri de tip F (cu electroni captati de sarcinile locale pozitive) [18], fig.3(a). Din aceeasi categorie fac parte centrii F_A , N, L etc.

Un tip asemanator de centri de culoare sunt cei produsi prin

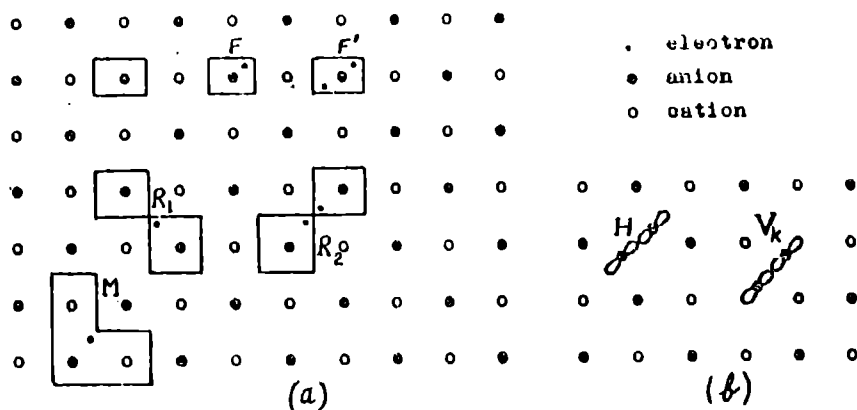


Fig.3

captarea gaurilor in campul negativ al vacantelor de ioni pozitivi ale rețelei :acestia sunt centri de tip V [22]. In figura 3(b) sunt prezentati 2 din acesti centri, mai mult studiatii : V_k si H. Centrul V_k implica o gaura selfcaptata si care e impartita de doi ioni adiacenti de halogen. El e in esenta o molecula de Cl_2^- orientata in cristal in directia (110). Centrul H e o molecula Cl_2 care ocupa un singur loc de halogen in retea. In afara de acestia, alti centri de tip V mai sunt : V_1 (gaura captata de o vacanta de ion pozitiv), antimorfii centrului F ; V_2 , V_3 antimorfii centrurilor R ; V_4 ,antimorf centrului M (modele presupuse).

O alta categorie importanta de nivele energetice, situate in benzile interzise ale cristalelor, sunt cele datorate impuritatilor introduse in rețeaua gazda, accidental sau controlat. Spectrele optice de absorbtie si luminescenta ale ionilor pozitivi ca Tl^+ , Co^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} etc. introdusi substitutional, in mod controlat, in rețele gazda potrivite, constituie un subiect mult studiat datorita aplicatiilor deosebit de importante ale acestor complecsi in efecte laser, in probleme de cataliza si de luminescenta.

Studiul spectrelor excitonice in cristale

Spectrul de absorbtie al unui cristal tipic pentru halogenurile alcaline, pe un domeniu larg de energie, este aratat in figura 4.

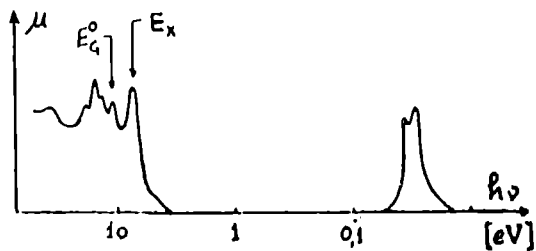


Fig.4

In partea din dreapta a spectrului (0,03 eV) absorbția este asociată cu fononii optici, în timp ce în stanga, maximele de absorbție sunt asociate cu excitațiile electronice. În regiunea de transparență, între aceste extreme, pot apărea benzile de absorbție ale defectelor rețelei cristaline sau, în cazul în care cristalul este impurificat, spectrul impurității.

O excitație electronică în domeniul 5-20 eV e privită ca deplasarea unui electron p al ionului de halogen, [22]. La o energie suficientă, electronul poate trece din banda de valență în banda de conducție, dar maximele din vecinătatea lui E_X (fig.4) provin dintr-o excitație ceva mai slabă: electronul e ridicat într-un orbital ce reprezintă o stare excitată a cristalului. Acest orbital are o simetrie Γ_1 (total simetric) în jurul ionului halogen și e strans legat de stările mai joase ale benzii de conducție. Într-adevăr, la o energie puțin mai mare (E_G^0) apare fotoconducția. Între E_X și E_G^0 , fotonii creează perechi legate electron - gaură (lipsa unui electron), adică excitoni, de rază crescătoare, până la limita seriei, când ei se disociază. Aceasta descriere e susținută de observarea unor maxime slabe corespunzând perechilor electron - gaură de rază mare (excitoni Mott-Wanier). Deoarece în vecinătatea benzii de absorbție fundamentală, unde se pun în evidență maximele excitonice, coeficientul de absorbție are valori foarte mari (de ordinul 10^6), în măsurători directe de absorbție se folosesc probe sub forma peliculelor subțiri. În figura 5 este prezentat spectrul de absorbție la 10 K pentru RbI.

Sunt indicate tranzițiile de la starea de bază $5p^6$ la stările $5p^66s$ și $5p^55d$, dubletii provenind din despărțirile spin - orbitale ale stării de bază (dubletul halogenului). La 6,12 eV se remarcă existența unui umăr. În fig.6, spectrul e obținut pe o peliculă de grosime mult mai mare decât cea corespunzătoare probei utilizate

in figura 5, umarul de la 6,12 eV aparand mai pronuntat. El a fost legat de tranzitiile interbande [23].

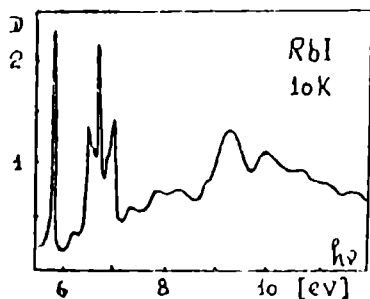


Fig.5

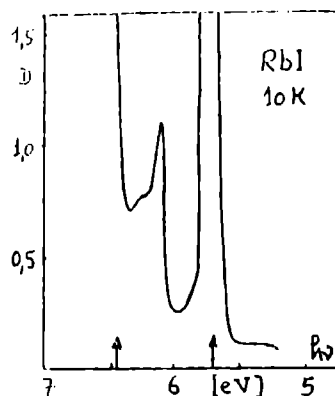


Fig.6

Pe baza modelului Wannier-Mott, electronul excitat se deplaseaza intr-un camp coulombian generat de gaura, astfel ca seriile de linii pot fi reprezentate prin serii Rydberg modificate:

$$h\nu_n = E_G - Gn^{-2} \quad , n = (1), 2, 3, \dots \quad (1)$$

unde E_G e energia - largime a benzii interzise, iar G e energia de legatura a excitonului, legata de masa redusa μ si constanta dielectrica a mediului k , prin relatia : $G = 13,6 \mu k^{-2}$ eV.

Relatia e valabila doar pentru termenii seriilor corespunzatori orbitelor a caror raza e considerabil mai mare decat constanta retelei, astfel ca nu se asteapta o verificare buna pentru linia $n = 1$. Pentru RbI se obtine, folosind aceasta relatie, daca se ia linia $n = 2$, la 6,12 eV (vezi fig.6), valoarea $E_G = 6,26$ eV, in buna concordanta cu valoarea scoasa din masuratori de fotoconductie (6,37 eV).

In cazul cristalelor de oxid cupros (Cu_2O), observatiile facute in spectrul de absorbtie la marginea benzii de absorbtie fundamentala, la temperaturi joase (4K - 77K), pe probe avand intre 10-50 μm grosime, au evidentiat o coincidenta aproape perfecta intre lungimile de unda calculate din relatia (1) si cele obtinute experimental, pentru liniile cu $n = 3, 4, 5, 6, 7$ [24].

Pentru linia $n = 2$ se observa o nepotrivire, iar pentru

$n = 1$ care e ceva mai slaba decat alte linii, exista o discrepanta totala intre pozitia ei observata si cea calculata din formula seriei.

Daca se calculeaza marimea orbitelor Bohr pentru exciton ($a = n^2 kh/\mu e^2$) prima orbita are o raza de 10 \AA , in timp ce cea asociata lui $n = 7$ are o raza de 500 \AA . Este de crezut ca nepotrivrile pentru liniile 1 si 2 pot sa se datoreze inabilitatii excitonului de a "simti" valoarea medie a constantei dielectrice cand abia cativa atomi ai rețelei sunt continuti in interiorul orbitei.

Lucrarea de laborator privind absorbtia luminii in cristalul de oxid cupros (Cu_2O) in regiunea vizibila a spectrului are ca scop punerea in evidenta a structurii discrete a marginii benzii fundamentale de absorbtie a cristalului. Oxidul cupros este preparat prin oxidare indelungata (de exemplu, 24 ore la 1050°C) a cuprului electrolitic de mare puritate (99,99 %).

Se va folosi urmatorul montaj experimental (fig.7) :1-lampa cu filament de wolfram, 2-dispozitiv pentru mentinerea probei la temperatura azotului lichid (dewar de sticla), 3-lentila de proiectie, 4-aparat spectral cu dispersie liniara mare (spectrograf cu trei prisme, cu o dispersie reciproca de $25 \text{ \AA}/\text{mm}$).

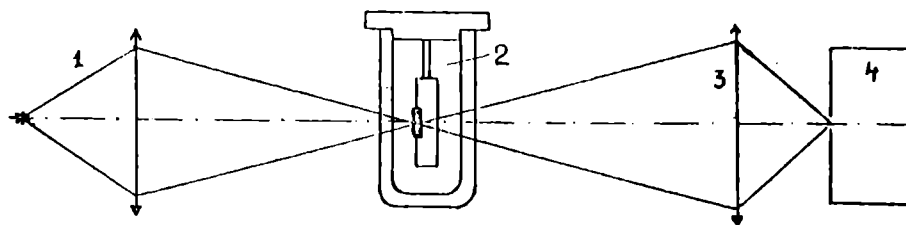


Fig.7

Se proiecteaza filamentul lampii pe suprafata cristalului de masurat, apoi suprafata iluminata a acestuia se va proiecta, cu ajutorul lentilei 3, pe fanta spectrografului.

Daca punerea la punct a spectrografului, pentru domeniul galben - rosu al spectrului, a fost facuta si iluminarea acestuia e corecta, cu ajutorul unei lupe se va putea vedea in planul

placii fotografice, cu ochiul, o parte din structura marginii benzii fundamentale (sub forma unor linii discrete, la temperatura azotului lichid). Folosind placi fotografice sensibile in domeniul galben - rosu si alegand un timp potrivit de expunere, se va obtine spectrograma corespunzatoare. Pentru punerea in evidenta a structurii excitonice a spectrului se folosesc doua tipuri de probe (din cauza marimilor diferite ale coeficientilor de extinctie, pentru diferite linii de absorbtie). Un tip de probe este alcatuit din placute de Cu_2O de grosime in jur de 1 mm, pentru observarea liniei din rosu, iar altul din placute foarte subtiri, de ordinul zecimilor de microni, pentru observarea liniilor din partea galbena a spectrului.

Interpretarea spectrogramelor

Pentru cele doua tipuri de probe se vor obtine doua spectrograme, continand alaturi de spectrul de referinta (Fe, Hg), spectrul de absorbtie al cristalului de grosime mai mare si spectrul de absorbtie al peliculei subtiri de Cu_2O , la temperatura azotului lichid (77 K).

a) Punerea in evidenta a liniei excitonice $n = 1$ (pentru proba de grosime mare)

Se observa, pe placa, absorbtia puternica a cristalului in regiunea lungimilor de unda mici. Absorbtia luminii in apropierea marginii benzii fundamentale de absorbtie nu creste continuu, ci ea variaza in salturi (in trepte). Se observa doua granite clare : la 6164 Å si 6092 Å, delimitand o prima treapta de absorbtie ; pe fondul continuu al acestei trepte se obtine o linie deosebit de fina (vizibila pe placa, cu lupa), la 6125,3 Å.

Se va microfotometra spectrul si se va obtine microfotograma primei trepte a marginii spectrului de absorbtie.

b) Punerea in evidenta a liniilor excitonice $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ (pentru proba foarte subtire)

In domeniul lungimilor de unda mici al spectrului de absorbtie, pe placa, acolo unde cristalul gros era aproape opac, se descopera o serie de linii discrete de absorbtie (vizibile cu lupa), numarul si largimea lor depinzand de temperatura probei si dispersia liniara a aparatului spectral (in sensul ca, largindu-se cu temperatura si dispersia liniara a aparatului spectral nefiind

suficient de buna, ele nu se pot distinge separat). In conditiile unei bune inregistrari, cu spectrograful cu dispersia liniara reciproca de 25 Å/mm, in regiunea 6300 Å, se pot distinge 6 linii: 5792,7 Å, 5756,6 Å, 5743,8 Å, 5738,1 Å, 5734,1 Å, 5731,7 Å. Intreaga serie de linii converge spre marginea spectrului continuu (limita seriei) la $\lambda = 5727,4 \text{ \AA}$.

Se va microfotometra spectrul si se va reprezenta microfotograma. Cunoscand diferentele masurate dintre frecventele liniilor ν_n si frecventa limitei seriei ν_∞ , folosind relatia :

$$h(\nu_\infty - \nu_n) = G/n^2, \text{ unde } n = 2, 3, 4, \dots$$

se va calcula G, energia de legatura a excitonului.

Studiul centrului F in cristale de halogenuri alcaline

Centrul F consta dintr-o vacanta anionica si un electron asociat (fig.8).

Modurile obisnuite de producere a centrilor (F sau V), adica de colorare a cristalelor sunt :

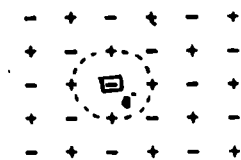


Fig.8

a) colorare prin radiatii ionizante (UV, X)

b) colorare aditiva, cu exces de metal (propriu retelei) pentru centri de tip F sau cu exces de halogen (specific cristallului) pentru producerea centrilor de tip V.

c) colorare electrolitica, constand din trecerea unui curent electric slab prin cristalul incalzit la 400 - 500°C si supus unei tensiuni continue la 400 - 500 V.

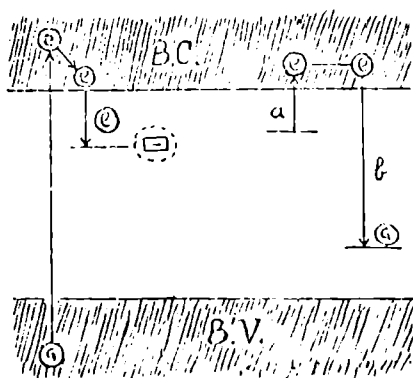
Colorarea cu radiatii ionizante

Radiatiile ionizante includ radiatiile capabile sa genereze electroni liberi si gauri intr-un cristal. Energia acestora variaza de la 6-10 eV pentru fotonii din UV, 10-60 keV pentru radiatiile X si 1,25-100 MeV in cazul radiatiilor ^{60}Co .

In cazul nostru, colorarea probelor se va face cu raze X la o tensiune de 45 kV aplicata pe tubul Röntgen cu anticatoda de

cupru si prin care trece un curent de cca 20 mA. Timpul de colorare in aceste conditii este de cca 30 min. Nici unul din acesti parametri nu este critic, ei putand varia in limite largi. Evident, in functie de valorile lor timpul de colorare va fi altul in fiecare caz in parte.

In contrast cu colorarea aditiva sau electrolitica, iradierea nu schimba perceptibil, din punct de vedere stoechiometric, cristalul, iar prin expunere la o radiatie din banda de absorbtie a centrului de culoare, cristalul se decoloreaza intr-un timp relativ scurt (fig.9).

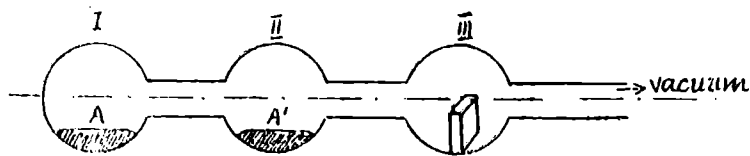


.. -fig.9 -

La temperatura camerei, starile excitate ale centrului F, stand foarte aproape de banda de conductie, electronul excitat prin absorbtia radiatiei in banda de absorbtie a centrului poate trece in banda de conductie (a in figura 9) de unde poate fi captat de un centru care contine gauri (b pe figura 9). In partea din dreapta a figurii 9 este figurat procesul de distrugere in acest mod a centrilor F (decolorare), in stanga fiind indicat modul de producere al acestor centri prin radiatii ionizante (UV).

Colorarea aditiva, cu exces de metal

Un exces de metal alcalin poate fi introdus intr-un cristal de halogenura alcalina, prin incalzirea acestuia la o temperatura mare, in vaporii constituentului respectiv. Pentru aceasta, se utilizeaza un tub de sticla pyrex sau quart, cu trei sectiuni, atasat la o instalatie de vid (fig.10).



- Fig.10 -

Metalul alcalin, A, e distilat sub vid in portiunea din mijloc, A', a tubului, dupa care sectiunea I se separa de celelalte doua. Procesul se repeta. Ultima portiune, III, continand cristalul si metalul dublu distilat, raspandit peste tot, e vidata, inchisa si incalzita la o temperatura mare (30-50°C sub temperatura de topire a cristalului) mentinandu-se aceasta temperatura cateva ore. Pentru a nu se produce spargerea tubului de sticla (cuart), acesta se introduce, in prealabil, intr-o bomba metalica in care se pun cateva picaturi de apa si apoi se inchide ermetic. Presiunea vaporilor de apa compenseaza presiunea vaporilor metalici din tub.

Mecanismul colorarii aditive este urmatorul :atomii metalului (vapori) se depun pe fetele exterioare ale cristalului, cedand electronul de valenta retelei ; cum toate nivelele din banda de valenta sunt ocupate, electronul nu poate merge decat in banda de conductie. Datorita temperaturii ridicate, mobilitatea ionilor e mare si agitatie termica aduce un ion negativ din retea langa ionul pozitiv "condensat" pe suprafata cristalului, lasand vacanta anionica, care poate capta electronul din banda de conductie, formand astfel un centru F (fig.11).



Fig.11

Prin acest procedeu, cristalul creste in volum si isi micsoreaza densitatea, ceea ce se poate observa experimental. Cristalele colorate aditiv nu se decoloreaza prin iradiere in banda de absorbtie a centrului F, deoarece electronii trec in banda de conductie si inapoi. Ei nu pot merge in banda de valenta ,deoarece aceasta e, cum am spus, complet ocupata. Deci o

caracteristica a centrilor F, obtinuti prin colorare aditiva, este aceea ca ei nu dispar la iradiere in banda lor de absorbtie optica, cum fac cei obtinuti prin radiatii ionizante. Totusi, dupa

cativa ani acesti centri se transforma in centri coloidali :se refac atomii alcalini neutri care au tendinta de coagulare. Acest proces este vizibil prin schimbarea culorii cristalului (centrii coloidali dau cristalului o alta nuanta sau chiar alta culoare).

Colorarea electrolitica

Aceasta este metoda prin care se pot colora cateva cristale de halogenuri alcaline (NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI etc) si consta in introducerea unui exces stoechiometric de metal (sau halogen) pe cale electrolitica, la temperaturi ridicate, in prezenta unui camp electric de cca 200 V/cm. Montajul experimental utilizat in laborator este cel indicat in figura 12.

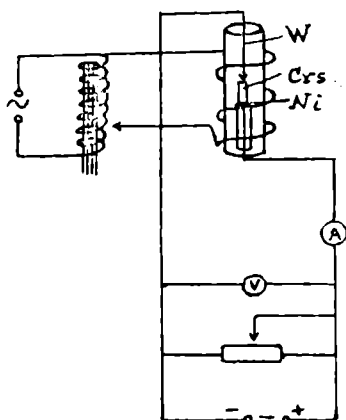


Fig.12 -

In cuptorul in care se face colorarea se introduc doi electrozi metalici, unul cu varf ascutit, de obicei din wolfram, W, care este catodul si unul plat, de nichel, Ni, sau platina. Se aseaza cristalul, Crs care urmeaza sa fie colorat pe anod si se fixeaza catodul astfel incat sa atinga cu varful cristalul. Se incalzeste cristalul la o temperatura suficient de mare (sub temperatura de topire, ca in cazul colorarii aditive) astfel ca agitatie termica (mobilitatea ionilor) sa fie mare si se aplica o tensiune in circuitul de colorare de cca 400-500 V (de la un redresor). In vreme ce ampermetrul va indica un curent foarte slab (de ordinul catorva

microamperi), un nor colorat intra in cristal, de la varful ascutit si migreaza in jos. Daca electrodul ascutit este catodul, culoarea se datoreste benzii F.

La temperatura ridicata, campul electric aplicat e suficient de mare pentru ca ionii halogenului, atrasi de anod, sa poata parasi cristalul. Stiind ca in procesul colorarii cristalul trebuie sa ramana electric neutru, inseamna ca din catod patrund

in cristal electroni. Metalul alcalin neutralizat la catod difuzeaza in cristal, in regiunea apropiata de varf si electronul atomului e captat de o vacanta negativa. Primii centri F care se formeaza in imediata apropiere a catodului se ionizeaza termic. Electronul, mai mobil, e atras de anod, si intalnind o vacanta de ion negativ, care avanseaza spre catod, da nastere unui alt centru F. Procesul continua, colorand, in timp, tot cristalul.

Masuratori optice. Banda de absorbtie a centrului F in diverse halogenuri alcaline

Banda de absorbtie F, asociata cu centri F, e o banda simpla (in prima aproximatie), sub forma de clopot, a carei pozitie spectrala si largime depinde de natura halogenurii alcaline si temperatura la care se masoara.

S-au facut mai multe ipoteze teoretice privind modelul centrului F. Aprcape toate acestea au o trasatura comuna : in regiunea vacantei, energia potentiala este de forma unei gropi patraticice tridimensionale.

Pe baza acestui model a putut fi data o explicatie relatiei experimentale $E_F = 17,7 a^{-1,84}$ (Molwo-Ivey) in care : E_F este energia maximului de absorbtie al bandei F, a este constanta retelei. Relatia de mai sus este verificata de majoritatea cristalelor de halogenuri alcaline, cu exceptia celor de halogenura de cesiu.

Un alt model simplu imaginat pentru centrul F (dar care nu explica prea bine banda de absorbtie) este acela al unui atom hidrogenoid.

In aceasta lucrare, cristalele colorate in laborator vor fi masurate cu un spectrofotometru Specord UV-VIS "Zeiss", obtinandu-se spectrele de absorbtie respective. Din aceste masuratori se vor scoate energiile E_F corespunzatoare, iar din relatia Molwo-Yvey se vor calcula constantele de retea, a, pentru fiecare cristal de halogenura alcalina masurat. Se va explica

n

deplasarea maximului de absorbtie in halogenuri alcaline alcatuite din acelasi metal alcalin si halogeni diferiti.

XI. Creșterea cristalelor ionice

Multe tipuri de cristale ionice au fost cunoscute la început sub forma lor naturală. De exemplu, dintre cristalele de halogenuri alcaline, NaCl se găsește în Polonia lângă Cracovia. Volumul lor poate atinge 1 m^3 , sunt clare și aparent perfecte. Cristale mari de cuarț se găsesc mai ales în Brazilia. Industria optică s-a bazat multă vreme pe astfel de surse folosind numai cristale naturale.

Curând s-a observat însă că cristalele naturale, pe lângă faptul că provin din surse epuizabile, au o serie de proprietăți care nu țin de rețeaua proprie. De exemplu cristalele naturale de NaCl, KBr, etc., foarte bune ca materiale optice în infraroșu, s-au dovedit impure și cu multe defecte pentru cercetări de fizica solidului.

Mai ales calciul, sub forma ionului Ca^{2+} , impurifică aceste cristale, ceea ce are un rol binefăcător și unul nedorit. Rolul binefăcător constă în aceea că el se asociază cu radicalul $(\text{OH})^-$ dând $(\text{CaOH})^-$. Acest fapt "șterge" banda de absorbție, foarte intensă, a $(\text{OH})^-$ liber din cristale, prelungind transparența lor la extremitatea ultravioletă a spectrului și asigurând o mai mare robustețe mecanică a cristalelor.

Inconveniențele cristalelor ionice naturale, amintite mai sus, se observă în procesul de cercetare a proprietăților lor optice, electrice, etc. Aceste cristale conțin numeroase și diverse impurități, care perturbă rețeaua gazdă și manifestările ei în mod necontrolat. Apoi, aceste impurități, care pot fi de altă valență decât constituenții de bază, introduc vacanțe în rețea. În același sens, al favorizării unei concentrații mari a defectelor, lucrează și condițiile naturale de creștere a cristalelor care, schimbându-se de multe ori în procesul de creștere, le fac pe acestea neomogene.

În cazul cuarțului și al altor cristale natura nu mai poate furniza necesarul pentru cercetare și industrie.

Așa a apărut ideea de a crește cristale artificiale. Uneori tehnicile de creștere imită natura în condiții mai bine definite și mai rapid, în altele s-au imaginat metode noi. Există o mare varietate de metode de creștere a cristalelor, după felul și destinația lor, mergând de la evaporarea unei soluții apoase dintr-un pahar, lăsat câteva zile în aer liber, până la folosirea exploziilor termonucleare subterane. Astfel, există metode de creștere a cristalelor din soluție, din topitură, în plasmă fierbinți, din fază gazoasă, prin transport chimic, sub presiuni și temperaturi înalte (hidrotermale), etc. Ne vom ocupa doar de acelea accesibile și utile nouă.

Defectele și impuritățile cristalelor au un mare rol în studiul comportării stării solide, care se face prin spectroscopie optică de absorbție, luminescență, împrăștiere Raman, etc. Astfel de studii nu se pot face decât dacă cunoaștem foarte bine natura și concentrațiile abaterilor de la perfecțiune a rețelelor cristaline. Apoi, cristalele chimic pure și perfecte topografic (fără defecte, fără lipsuri în rețea) au spectrele lor proprii, care trebuie să fie bine cunoscute, pentru a le deosebi de spectrele defectelor și impurităților.

Înainte de a trece la creșterea cristalelor, trebuie să ne asigurăm de materii prime de înaltă puritate. Purificarea substanțelor inițiale, comerciale, de grad P.A. (Pro Analisi), C.P. (Chimic Pur) sau S.P. (Spectroscopic Pur) se face prin mai multe metode și în trepte distincte, după natura impurităților ce trebuie să fie eliminate și după gradul de purificare la care dorim să ajungem.

Prima operație care se face pentru purificarea materialului este legată de eliminarea ionilor grei de impuritate. Ea constă în dizolvarea substanței inițiale (NaCl , CdCl_2 , CrCl_3 , etc.) în apă bidistilată, eventual încălzită la $90-95^\circ\text{C}$, până la soluție saturată, urmată de cristalizare parțială. Ionii de impuritate, ionii grei, rămân în faza lichidă astfel încât recristalizarea substanței va duce la o materie primă mai pură decât cea de la care s-a plecat. Microcristalele astfel obținute se spală ușor și se dizolvă din nou în apă bidistilată, repetând operația de câteva ori.

Evident că vom pierde multă substanță în acest proces, cam 9/10 din cea inițială, dar puritatea ei va fi cu unu-două ordine de mărime mai înaltă.

Acest proces de purificare, specific eliminării ionilor grei (de ex.: Mn, Fe, Pb, etc. din CdCl_2), nu elimină și elementele ușoare, volatile. Substanța va conține în continuare molecule sau radicali cu oxigen ca oxizi ai diverselor metale, O_2^- , O_2^{2-} , OH , OH^- , azotați și alte combinații ale elementelor proprii atmosferei. Astfel,

prima operație de purificare trebuie să fie urmată de o a doua, menită să elimine "volatilele". Această operație se face în substanța topită, care se "spală" cu un acid gazos conținând halogenul propriu substanței de purificare (de exemplu HCl în cazul clorurilor de Na, Rb, Co, etc.) într-un curent de gaz inert (argon) bine uscat, substanța fiind topită chiar în fiola în care urmează să fie crescut cristalul. Instalația corespunzătoare este arătată în figura 1 [20]. Argonul și vaporii de HCl (sau CCl_4) bine uscate, barbotează topitura de purificat timp de câteva ore, după ce, în prealabil, gazul a trecut prin substanța netopită menținută la cca. 150°C timp de 1-2 ore, pentru a elimina toată apa. Terminarea procesului de purificare este ușor observabilă, datorită faptului că o topitură care conține radicali volatili, în special OH^- , "udă" pereții cuvei, formând un menisc concav. Din același motiv stropii de topitură formați de spargerea bulelor de gaz, care sar continuu pe pereții cuvei, se lipesc, împrăștiindu-se pe ei. Când eliminarea volatilelor s-a terminat topitura nu mai udă pereții și trece, relativ brusc, la un menisc convex. Dacă agentul de purificare este HCl (el se disociază, după care clorul înlocuiește oxigenul din combinațiile corespunzătoare) barbotarea poate

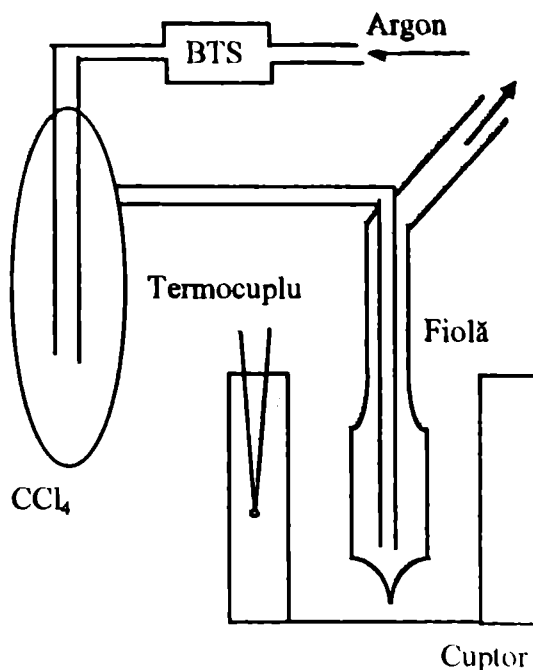


Fig. 1.

continua și după acest moment. Dacă însă agentul este CCl_4 (aici C se combină cu O sau H formând CO, CH sau CO_2 care se evaporă) barbotarea trebuie imediat întreruptă la schimbarea meniscului topiturii, pentru că carbonul, ne mai având oxigen, coagulează ca atare și înnegrește topitura.

Odată terminată această operație, tubul de barbotare se scoate până la 1-2 cm (în interior) la gura fiolei și se închide fiola cu o flacăără, la gătitura făcută dinainte cu acest scop. Ca o variantă, se poate lăsa topitura să se solidifice în cuptor, la o temperatură cu $20\text{-}50^\circ$ sub cea de topire a substanței purificate, după care se face vid în fiolă cu o pompă de vid preliminar și se închide fiola ca mai sus. Este mai convenabil să nu se revină la temperatura camerei, ci să se treacă direct la creșterea cristalului. Fiola din figura 1 este potrivită pentru creșterea prin metoda Bridgman [20], [25].

Aceasta constă în a lăsa fiola să străbată încet ($2\text{-}8\text{ mm/h}$), de sus în jos, un gradient de temperatură de $20\text{-}30^\circ/\text{cm}$ centrat pe temperatura de solidificare, T_s , a substanței din cuvă, gradient care se obține cu un cuptor cu două sectoare, figura 2. Rolul inelului de ceramică, dintre cele două secțiuni ale cuptorului, este acela de a accentua gradientul de temperatură.

În acest dispozitiv, când partea de jos, ascuțită, a fiolei ajunge în regiunea inelului de ceramică, se produce solidificarea topiturii (în partea de sus a cuptorului temperatura este mai mare decât temperatura de solidificare a substanței din fiolă, în timp ce în cea de jos ea este mai mică).

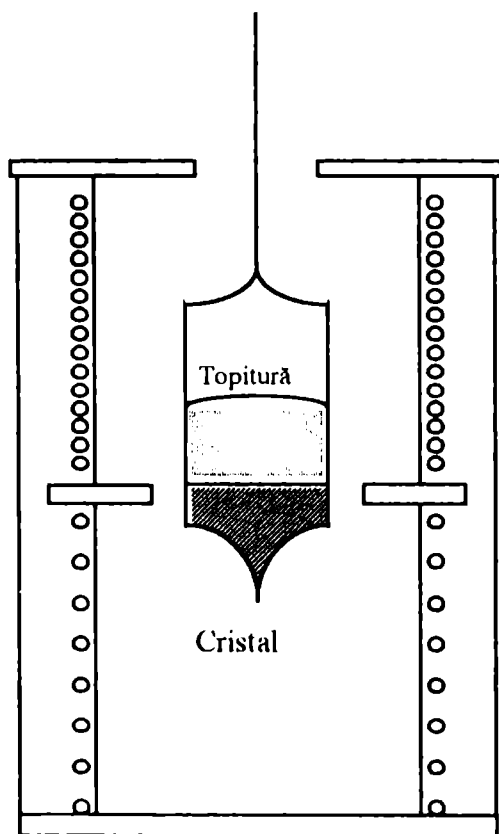


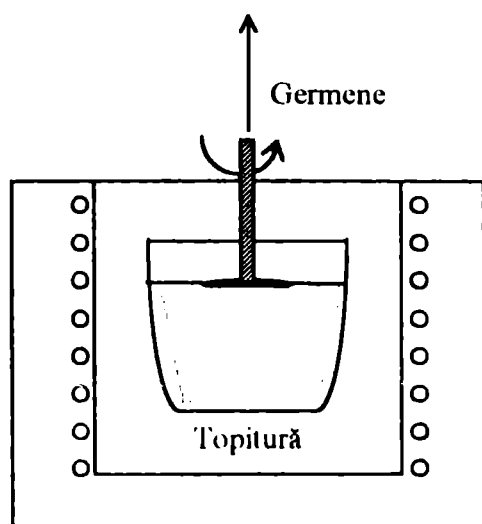
Fig.2.

Locul unde se produce prima solidificare este mai mult sau mai puțin întâmplător, dar având în vedere mica secțiune a fiolei în vârf, șansele ca să existe un singur centru de solidificare (care joacă rolul de "germene" pentru restul cristalului, impunându-i o orientare unică a rețelei, realizând un monocristal) este mare. Dacă se produc simultan două sau mai multe microcristale inițiale, există șansa să obținem un policristal. Odată realizat primul cristal totul decurge simplu: trecerea fiolei prin regiunea cu gradient de temperatură cristalizează restul topiturii pe cristalul deja format. Când toată fiola a trecut prin inel se oprește sistemul de orologerie, care coboară fiola cu o viteză constantă în timpul creșterii cristalului și lăsând totul, mecanic, neschimbat, se reduce temperatura cuptorului treptat și uniform, astfel încât în 8-24 ore el ajunge la temperatura camerei.

Un avantaj suplimentar al utilizării substanțelor purificate de elementele volatile este acela că în aceste condiții cristalul este mai mic decât fiola (el nu e lipit de pereții fiolei ceea ce ușurează scoaterea lui din fiolă). Altfel, cristalul este lipit de pereții fiolei și scoaterea îl sparge și pe el, de cele mai multe ori.

Prin metoda descrisă (Bridgman) se poate crește o mare varietate de cristale ionice și chiar de altă natură, cum sunt cele de metale pure.

O altă metodă de creștere a cristalelor din topitură, foarte mult utilizată, este metoda Czochralski-Kiropoulos [26].



Schema corespunzătoare a montajului este arătată în figura 3, în forma sa cea mai simplă. Substanța din care urmează să fie crescut cristalul este pusă în creuzetul (de obicei din Al_2O_3 sinterizat) din cuptorul C, a cărui temperatură se ridică atât cât să mențină substanța din ea la o temperatură constantă și cu cca. 20°C deasupra temperaturii de

Fig.3.

solidificare a acesteia. Un suport, S, răcit cu apă, are fixată la partea sa inferioară un "germene" dintr-un cristal de aceeași natură cu cel ce urmează să fie crescut (NaCl dacă în creuzet avem topitură de NaCl). Suportul poate fi mișcat în sus și în jos și se poate roti în jurul propriei axe. Se coboară suportul atât cât partea sa inferioară să atingă suprafața topiturii. Cristalul (germene) fiind mai rece, se produce o depunere pe el, din topitură, sub forma unui cap de nit, constând dintr-o rețea cristalină orientată așa cum impune germenele. Este foarte important ca germenele să nu fie mult mai rece decât topitura, pentru că atunci se produc depuneri rapide, întâmplătoare, policristaline. Pentru asta germenele se apropie încet de suprafața topiturii și se lasă să ajungă la echilibru înainte de a face contact. După ce ne-am convins că cristalizarea inițială este corectă, se pune suportul în mișcare de rotație (1-5 rot/min, pentru a contracara neuniformitățile termice ale cuptorului) și una ascendentă, de tragere a cristalului.

Această ultimă mișcare începe când "capul de nit" are diametrul de cca. 4/5 din cel al topiturii și trebuie să fie bine sincronizată cu temperatura cuptorului, adică cu rata de creștere a cristalului, pentru că altfel obținem un cristal conic (cu vârful în sus sau în jos) sau chiar solidificarea întregii topituri (creștere prea rapidă), ceea ce dă un cristal de calitate inferioară, un policristal, ori dezlipirea cristalului de topitură, dacă temperatura e prea mare sau tragerea prea rapidă. Sincronizarea aceasta se face numai prin încercări repetate.

Un cristal bun este cilindric și are, în cazul halogenurilor alcaline de tipul NaCl, patru urme verticale pe fața cilindrică, care reprezintă urmele celulelor elementare ale cristalului. Un cristal de calitate excelentă din aceeași categorie are o secțiune pătrată, cu colțurile ușor rotunjite, adică apare aproape ca o prismă pătrată.

Metoda Czochralski-Kiropoulos este folosită mai ales la creșterea cristalelor în atmosferă deschisă, de aceea acestea nu pot fi de înaltă puritate mai ales în ce privește radicalul OH⁻. Această metodă poate fi utilizată și în

atmosferă inertă, care trebuie să fie uscată și manipulată ca în cazul metodei Bridgman. Cuptorul cu creuzetul și partea inferioară a suportului germenului se închid într-o incintă ermetică. Deasemenia , se pot crește cristale în vid într-o astfel de instalație închisă, dar cristalele sunt mai greu de crescut, din cauza creșterii unor cristale parazite, din fază de vapori, pe buza creuzetului, ceea ce împiedică creșterea normală a cristalului.

**XII. SPECTRELE OPTICE ALE IONILOR ELEMENTELOR
DE TRANZITIE IN CAMP CRISTALIN**

Ne vom ocupa de spectrele ionilor elementelor de tranzitie din grupa fierului, plasati in campuri cristaline de diverse simetrii, mai ales octaedrica si tetraedrica [3,27]. Configurațiile electronice (pentru patura optica) ale unora dintre acesti ioni sunt date in tabela urmatoare:

Ion	Ioni din grupa fierului								
	Sc ⁺⁺	Ti ⁺⁺	V ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Cu ⁺⁺	
Config. electronica	d ¹	d ²	d ³	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	

Cum stim, din teoria campului cristalin, cazurile d¹, d², d³, d⁴ sunt echivalente respectiv cu d⁹, d⁸, d⁷, d⁶, asa ca nu trebuie sa ne ocupam decat de primul grup si de d⁵.

Vom discuta deci mai ales complecsi cu ioni avand configurațiile d¹, d², d³, d⁴ si d⁵, urmand ca rezultatele obtinute sa fie adaptate corespunzator cazurilor d⁶, d⁷, d⁸ si d⁹.

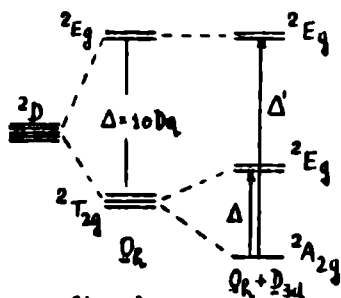
Scandiu, Sc, are configuratia electronica (Ar)3d¹4s², in stare neutra. Ca ion bivalent, comportarea lui optica este data de singurul electron d. Nu se cunosc insa asemenea combinatii chimice care sa fie si stabile, asa ca nu ne vom ocupa de acest caz in mod special. Este de ajuns sa spunem ca ionul liber are drept nivel fundamental starea ²D care se despică in camp cubic in substarile E si T₂ [1].

Titanul, Ti, cu config. (Ar)3d²4s², poate forma complecsi in care el este bivalent sau trivalent. Combinatiile cu ion bivalent sunt foarte instabile, asa ca vom lua cel de-al doilea caz. Astfel Ti³⁺, configuratie d¹ (ca si Sc²⁺), formeaza complecsi octaedrici, care pot fi distorsionati trigonal, cu diferiti liganzi (tabela 1 si figura 1).

Tabela 1

Complex	Sim	Tranzitie	ν (cm ⁻¹)	Dq (cm ⁻¹)
[Ti(x ₂ O) ₆] ³⁺	O _h	² T _{2g} → ² E _g	20.300	2030
CsTi(SO) ₄ · 12H ₂ O	D _{3h}	² T _{2g} → ² E _g	20.300	2030

In figura 1 este reprezentata configuratia nivelelor titanului bivalent in simetrie octaedrica, O_h, una octaedrica deformata



- fig. 1 -

de o actiune trigonala D_{3d} . Cu ajutorul acestei figuri se poate face atribuirea benzilor de absorbtie observate ale complexilor studiati. Aici lucrurile sunt simple, deoarece ionul central, de tranzitie, al complexului, are un singur electron optic, starea 2D a ionului liber despicandu-se in 2E_g si $^2T_{2g}$.

Tabela de corelare (27, din [1],

pag.113) indica despicarea nivelului $^2T_{2g}$ cand scade simetria de la O_h la D_{3d} .

Banda de la 20.300 cm^{-1} observata in ambii complexi isi justifica pozitia comuna prin aceea ca in prima sfera de coordinatie a ionului de tranzitie sunt molecule de apa in amandoua cazurile.

O analiza mai atenta a spectrului arata existenta unei benzi nerezolvate la cca 17.400 cm^{-1} care nu se poate explica pe schema din fig.1. Acest asa-numit "umar" al benzii de la 20.300 cm^{-1} este interpretat ca un efect Jahn-Teller [27] exercitat asupra starii superioare 2E_g . Cum se vede, acest efect de despicare (care tine de interactia starilor) este important, adica mare in timp ce nivelul fundamental nu este decat foarte putin despicat (aproape neobservabil pe cale optica) de catre efectul Jahn-Teller.

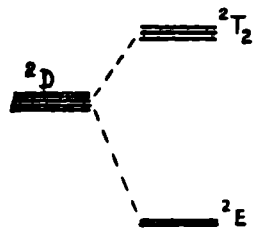
Evident, originea benzii de la 20.300 cm^{-1} este vibrationala, ceea ce-i face intensitatea dependenta de temperatura. Taria corespunzatoare a oscilatorului va fi aici de ordinul 10^{-4} .

Despicarea trigonala a nivelului inferior, indicata in fig.1, este de ordinul zecilor de cm^{-1} , deci relativ greu de masurat daca tinem seama ca semilargimea benzii principale este de ordinul sutelor sau chiar miilor de cm^{-1} .

Vanadiul, V, are config. $(Ar)3d^24s^2$. Vor exista complexi cu trei stari distincte de valenta bi, tri si tetra. Luata iarasi in ordine inversa, vom avea configuratiile d^1 , d^2 si d^3 .

Sa abordam mai intai cazul ionului tetravalent V^{4+} , care este isoelectronic cu Ti^{3+} . Unul din complexii cei mai cunoscuti este VCl_4 , avand simetria T_d si nu O_h cum se intampla cu complexul lui Ti^{3+} . Acest lucru implica rasturnarea nivelelor $^2T_{2g}$ si 2E_g rezultate din despicarea starii unice 2D , a config. d^1 de ion liber

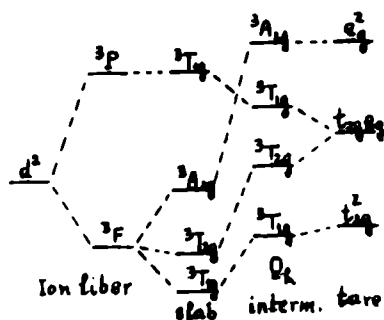
(aici pierzandu-si caracterul g). Presupunand ca avem de-a face exclusiv cu legatura σ (vezi cursul [bi]) starea fundamentala a complexului va fi 2E , fig.2. Efectul Jahn-Teller distorsioneaza complexul, asa ca el nu va avea simetria T_d perfecta si se va produce o alungire, configuratiile geometrice ale complexului modificandu-se usor cu temperatura. Nu se observa insa despicari notabile. Banda de absorbtie a complexului, corespunzand tranzitiei ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ este situata la aproximativ 9000 cm^{-1} , ceea ce da $Dq \approx 900\text{ cm}^{-1}$. Avand in vedere ca $Dq(T_d) = \frac{4}{9} Dq(O_h)$, putem aprecia ca un complex octaedric cu V^{4+} , avand drept liganzi ionii de clor, ar avea $Dq \approx 2000\text{ cm}^{-1}$. Nu se cunosc complecsi octaedrici de V^{4+} cu clor, dar se cunosc o serie intreaga in care liganzii sunt ioni de oxigen, uneori si ei legati de alti atomi, cum ar fi cu hidrogenul in molec. de apa. Unul dintre acesti complecsi este Rutilul (TiO_2).



- fig. 2 -

Solutiile de $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ sunt albastre si au un maxim de absorbtie la 13000 cm^{-1} (cu un umar la 16.000 cm^{-1}). Se mai poate vedea inca o banda la 41.700 cm^{-1} , care se atribuie transferului de sarcina (justificarea detaliata a tranzitiilor din domeniul vizibil al spectrului este data in C.J.Ballhausen [3]).

Vanadiul trivalent, V^{3+} , are configuratia d^2 . Termenii spectrali cei mai importanti, de triplet, vor fi aici, pentru ionul liber, 3F si 3P . In corund, Al_2O_3 , se formeaza complecsi de vanadiu cu simetrie octaedrica, avand drept liganzi ioni de oxigen. Se observa aici 3 benzi : la 17.400 cm^{-1} , 25.200 cm^{-1} si 34.500 cm^{-1} , care reprezinta tranzitiile ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$, permise de regula spinului. In afara de acestea se mai observa



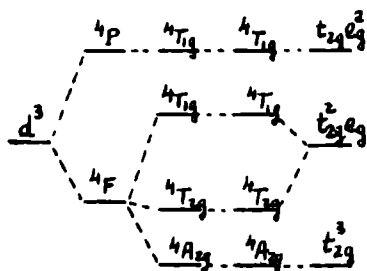
- fig. 3 -

benzi slabe la 21.000 cm^{-1} , 25.400 cm^{-1} , 30.150 cm^{-1} , corespunzand tranzitiilor interzise de regula spinului, pe starile de singleti, rezultate din nivelele 1S , 1D si 1G ale ionului liber (despicate si deplasate in camp cristalin). In fig.3 se da schema nivelelor V^{3+} in camp octaedric slab, intermediar si tare, cu configuratiile ionului liber si a campului cristalin de intensitate infinita, in stanga, respectiv dreapta.

Cum se vede, tranzitia ${}^3T_{1g} \longrightarrow {}^3A_{2g}$ este o tranzitie implicand doi electroni (schimbarea de doua ori a configuratiei electronice), ceea ce o face mai putin posibila (banda slaba) decat celelalte, permise de regula spinului.

Un alt complex octaedric cu V^{3+} , apropiat de cel ce se formeaza in corund, este cel in apa $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Benzile de absorbtie corespunzatoare tranzitiilor ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ si ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ sunt situate la 12.400 cm^{-1} , respectiv 26.200 cm^{-1} . Daca luam in considerare separarea termenilor ionului liber, ${}^3F \rightarrow {}^3P$, ca fiind de 13.200 cm^{-1} (vezi Moore [28]) putem calcula valoarea lui Dq care este egala cu 1785 cm^{-1} . Cea de a treia banda permisa de regula spinului ar trebui sa fie observata la 34.100 cm^{-1} , asa cum rezulta din ecuatiile de camp cristalin, tabela 30 (curs [1]), dar nu se vede din cauza, pe de o parte, ca ea implica tranzitia simultana a doi electroni (vezi fig.3), iar pe de alta parte pentru ca regiunea spectrala respectiva este acoperita cu banda de transfer de sarcina a complexului.

Vanadiul bivalent, V^{2+} , are configuratia electronica $(Ar)3d^3$. Starile corespunzatoare, de quartet, ale ionului liber sunt 4F si 4P . In camp cubic, octaedric, aceste stari se despic si se deplaseaza asa cum se arata schematic (distante proportionale cu energia reala



- fig. 4 -

intre stari) in fig.4. Bineinteles ca in afara de aceste stari mai exista cele de dublet care vor produce insa benzi de absorbtie mult mai slabe din cauza ca tranzitiile la acestea, de pe starea fundamentala sunt interzise si de regula spinului. Doar doua benzi slabe, de absorbtie optica, se vor observa pentru complexii cu apa, situate la 11.800 cm^{-1} si respectiv 17.500 cm^{-1} . Energiile starilor se vor calcula si aici cu ecuatiile cunoscute. Mai intai starile necuplate,

$$E({}^4A_{2g}) = 3(-4Dq) = -12Dq$$

$$E({}^4T_{2g}) = 2(-4Dq) + 6Dq = -2Dq$$

iar in cazul celor doua stari ${}^4T_{1g}$, provenind din starile 4F si 4P ale ionului liber, care se influenteaza reciproc, va trebui sa

scriem un determinant secular pentru a gasi energiile:

$$\begin{vmatrix} {}^4T_{1g}(F) & 6Dq-E & 4Dq \\ {}^4T_{1g}(P) & 4Dq & x-E \end{vmatrix} = 0$$

unde x este separarea starilor 4F si 4P in ionul liber. Daca luam banda observata la 11.800 cm^{-1} ca reprezentand tranz. ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ capatam $Dq=11.800 \text{ cm}^{-1}$. Cu asta se poate calcula pozitia benzii datorate tranzitiei ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$, care se va gasi a fi situata la 18.100 cm^{-1} daca se ia $x=11.300 \text{ cm}^{-1}$ (vezi Moore [28]).

Tranzitia ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ este de asteptat sa apara la 28.500 cm^{-1} , care nu se observa insa fiind acoperita de banda de transfer de sarcina.

Cromul, Cr, are configuratia electronica $(Ar)3d^54s$. Cazul cel mai important aici este acela al complexelor cu crom trivalent Cr^{3+} (cu diversi liganzi). Configuratia electronica a ionului trivalent este $(Ar)3d^3$. Intr-un camp octaedric starile corespunzatoare ale complexului sunt date de ecuatiile aratate in tabela 2:

Tabela 2

Config.de camp tare	Denumirea starii	Ec.pentru energia starii
t^3_{2g}	${}^4A_{2g}$	$3F_0 - 15F_2 - 72F_4 - 12Dq$
t^3_{2g}	${}^2E_g, {}^2T_{1g}$	$3F_0 - 6F_2 - 12F_4 - 12Dq$
t^3_{2g}	${}^2T_{2g}$	$3F_0 + 28F_4 - 12Dq$
$t^2_{2g} e_g$	${}^4T_{2g}$	$3F_0 - 15F_2 - 72F_4 - 2Dq$
$t^2_{2g} e_g$	${}^4T_{1g}$	$3F_0 - 3F_2 - 132F_4 - 2Dq$

Schema nivelelor de energie pentru quarteti (fara a pastra proportionalitatea intervalelor) este aceeaasi cu a V^{2+} , iar stariile de dubleti au pozitii ce se pot determina printr-o justa atribuire a benzilor observate, tranzitiilor corespunzatoare, prin ecuatiile din tabela 2.

Daca luam ca exemplu complexul $[Cr^{3+}(H_2O)_6]$ vom observa doua benzi intense, situate la 17400 cm^{-1} si 24500 cm^{-1} . Daca le atri-

bui pe acestea tranzitiilor ${}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$ si respectiv ${}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$ gasim:

$$\Delta E({}^4T_{2g} - {}^4A_{2g}) = 10Dq = 17.400 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E({}^4T_{1g} - {}^4A_{2g}) = 10Dq + 12(F_2 - 5F_4) = 24.500 \text{ cm}^{-1}$$

De aici rezulta ca $Dq = 1740 \text{ cm}^{-1}$, iar $F_2 - 5F_4 = 590 \text{ cm}^{-1}$.

La temperaturi joase, cum este aceea a azotului lichid, sau mai bine aceea a hidrogenului sau a heliului lichid, se pot observa si tranzitiile de intercombinatie sugerate de tabela 2. Astfel de spectre se observa mai usor la complexul $[KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ in care prima sfera de coordinatie a ionului de crom este constituita tot din sase molecule de apa, aranjate octaedric. Aceste benzi datorate tranzitiilor interzise de regula spinului si anume ${}^4A_{2g} \longrightarrow {}^2E_g$, ${}^2T_{1g}$ si ${}^4A_{2g} \longrightarrow {}^2T_{2g}$ au fost observate la 15.000 cm^{-1} , respectiv la 22.000 cm^{-1} . Utilizand ecuatiile corespunzatoare din tabela 2, avem:

$$\Delta E({}^2E_g, {}^2T_{1g} - {}^4A_{2g}) = 3(3F_2 + 20F_4) = 15.000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E({}^2T_{2g} - {}^4A_{2g}) = 5(3F_2 + 20F_4) = 22.000 \text{ cm}^{-1}$$

care dau:

$$3F_2 + 20F_4 = 5000 \text{ cm}^{-1} \text{ si}$$

$$3F_2 + 20F_4 = 4400 \text{ cm}^{-1},$$

ceea ce este relativ satisfacator. Luand val. medie de 4700 cm^{-1} pentru suma $3F_2 + 20F_4$ si reamintindu-ne ca $F_2 - 5F_4 = 590 \text{ cm}^{-1}$ gasim:

$$F_2 = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

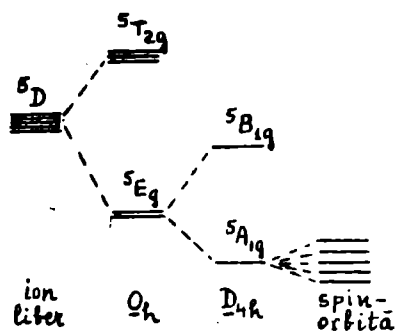
$$F_4 = 80 \text{ cm}^{-1}.$$

In aceste calcule au fost considerate doar elementele diagonale in matricea perturbatiei tari a configuratiei $3d^3$.

Introducerea elementelor extradiagonale nu va putea modifica mult aceste rezultate si prin urmare aproximatia utilizata este buna cu exceptia unor mici detalii, de multe ori neimportante.

Compusii cu ioni de crom bivalenti, Cr^{2+} , avand configuratia $3d^4$, sunt relativ mai putin importanti decat cei cu crom trivalent, dar ne vor servi ca exemplu pentru d^4 . Starea fundamentala a ionului liber Cr^{2+} este 5D , care este singura stare de quintet. In camp cristalin de simetrie octaedrica, acest nivel se despică in doua nivele: ${}^5T_{2g}$ (sus) si 5E_g (jos, fundamental). La campuri

cristaline de intensitate mare rolul de nivel fundamental va fi cedat starii $^3T_{1g}$. Aceasta schimbare este marcata in diagrame prin schimbarea pantelor tuturor curbelor $E=f(Dq)$. Ea indica totodata trecerea complexului de la "spin inalt" la "spin jos" (high spin-low spin). Referindu-ne la nivelul fundamental al ionului liber si complexului, constatam o ridicare treptata a degenerarii, pe masura descresterii simetriei spatiale sau aparitiei interactiilor relativiste, asa cum se vede in fig.5.



- fig. 5 -

In camp octaedric slab, este de asteptat o singura banda mai intensa, permisa de regula spinului, situata in domeniul infrarosu al spectrului. Pozitia ei exacta va depinde de natura liganzilor, adica de intensitatea campului cristalin ce se exercita asupra ionului de crom. Aceasta, impreuna cu cateva benzi interzise de regula spinului, sunt date in ta-

bela 3 pentru cativa complecsi.

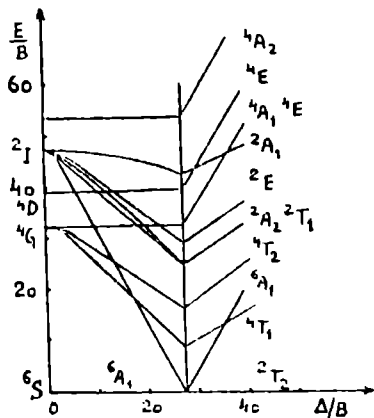
Tabela 3

Complex	Tranzitia	Pozitia (cm^{-1})	Intensitatea
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	$^5E_g \longrightarrow ^5T_{2g}$	14.100	4.7
	$^5E_g \longrightarrow ^3T_{1g}$	~ 40.000	~ 40
$[Cr.en_2]^{2+}$ *)	$^5E_g \longrightarrow ^5T_{2g}$	18.300	25

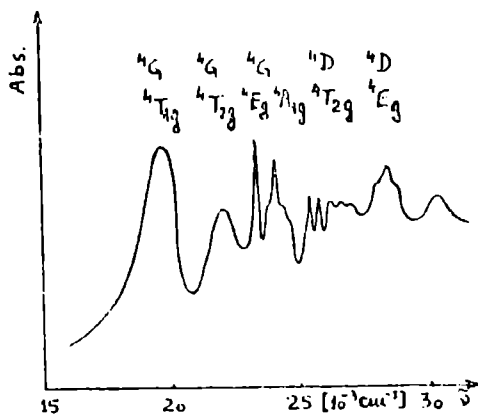
Manganul, Mn, urmatorul element de tranzitie, are configuratia electronica $(Ar)3d^54s^2$. Se cunosc o serie de complecsi in care Mn poate avea valentele +2, +3, +4, +5, +6 si +7. Noi ne vom ocupa mai ales de Mn^{2+} care are config. $3d^5$. Daca ne referim din nou la campul cristalin octaedric, atunci starile proprii ionului liber, si anume 6S , 4F , 4P , 4D , 4G etc, se vor despică in $^6A_{1g}$ (fundamental), $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$, $^4A_{1g}$, 4E_g , $^4T_{2g}$, 4E_g etc. Diagrama lor este data in fig.6, iar spectrul corespunzator pentru complexul cu liganzi de Cl^- , in fig.7.

Ceea ce se observa in primul rand, este faptul ca toate

*) $en = H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$



- fig. 6 -



- fig. 7 -

tranzitiile sunt interzise si de regula spinului (peste cea de paritate). Cuplajele vibrionice, spin-orbita si spin-spin relaxeaza insa intrucatva regulile de selectie, ceea ce face posibila aparitia spectrului. Cuplajul vibrionic are un anumit rol in toate cazurile, in timp ce cuplajele spin-orbita si spin-spin sunt implicate mai ales in tranzitiile (interzise de regula spinului) catre stari de spin mai mic. Aceasta imprejurare prilejuieste aparitia luminescentei la astfel de complexi. Totodata este de observat aici existenta in spectrul de absorbtie a unor benzi foarte fine cum este cea de la 23.900 cm^{-1} (fig.7), datorita tranzitiei ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$. Aceasta finete se datoreste mersului paralel cu axa absciselor a curbei $E/B = f(\Delta/B)$ in diagrama 6.

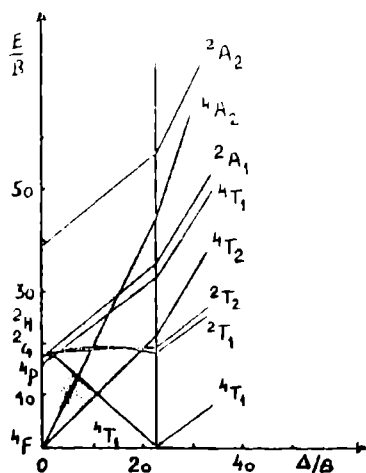
Complecsii care se formeaza cu ionii urmatiori, cu configuratiile d^6, d^7, d^8 si d^9 au diagrame asemanatoare cu acelea ale cazurilor d^4, d^3, d^2 si d^1 respectiv, cum am mai spus, cu deosebirea ca semnul lui Dq este schimbat, avand in vedere ca aici avem de-a face cu un numar de gauri (sarcini pozitive) egal cu al electronilor din primele cazuri. Diagramele 8, 9, 10 si 11 reprezinta schematic comportarea optica a acestor complexi.

Vom da un singur exemplu din categoria celor amintite mai sus, spre a ilustra modificarea impusa de schimbarea electron-gaura. Astfel, fata de Cr^{3+} , configuratie electronica d^3 , luam Co^{2+} avand configuratia d^7 . Diagrama corespunzatoare, fig.8, trebuie comparata cu aceea a cromului, fig.4.

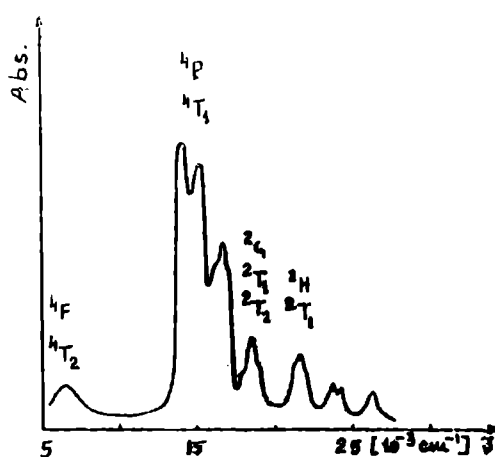
In figura 9 este dat spectrul complexului $[\text{CoCl}]^{4-}$ si in el apar si alte tranzitii decat cele permise de regula spinului. In legatura cu aceste benzi, a se vedea lucrarea XIV si privind relaxarea regulii de selectie a spinului prin interactia de schimb.

De remarcat ca in toate cazurile vom avea trei categorii de benzi: a) de camp cristalin permise de regula spinului; b) de camp cristalin interzise de regula spinului si c) de transfer de sarcina (vezi lucrarea XV).

Benzile de transfer de sarcina, nereprezentate in figuri, sunt apreciabil mai intense ca celelalte.



- fig. 8 -



- fig. 9 -

Experimental, se vor obtine spectre (prin metodele prezentate in caietul de lucrari "Spectroscopia optica-Aparate si metode" [29], pag.65) pentru ionii metalelor din grupa fierului in diverse inconjurari. Se vor determina din relatiile de camp cristalin valorile parametrului B (experimental) pentru fiecare caz in parte. Valorile parametrilor Dq (cm^{-1} se vor lua din tabela 1 [31]. Cunosand valorile parametrilor B pentru ionii liberi [32] (Tabela 2) vom determina in fiecare caz valoarea raportului $\beta=(B_{\text{exp}}/B)$ care este o masura a gradului de covalenta a legaturii metal-ligand [32].

Tabela 1

Ion	$B(\text{cm}^{-1})$	$C(\text{cm}^{-1})$
Ti	694	2910
V	755	3257
Cr	810	3565
Mn	800	3850
Fe	917	4040
Co	971	4497
Ni	1080	4850

Tabela 2

Ion	Liganzi			
	6Br^-	6Cl^-	$6\text{H}_2\text{O}$	6NH_3
Ti ³⁺			2030	
V ³⁺			1800	
V ²⁺			1180	
Cr ³⁺		1330	1700	
Cr ²⁺			1400	
Mn ³⁺			2100	
Mn ²⁺			750	
Fe ³⁺			1400	
Fe ²⁺			1000	
Co ³⁺			1910	
Co ²⁺	580	700	1000	
Ni ²⁺	600		800	1080
Cu ²⁺		650	1260	1510

Se va verifica astfel seria electronegativitatii liganzilor cu descresterea lui β :

$$F^- > H_2O > Cl^- > Br^- ; M^{2+} > M^{3+} \quad [32]$$

Dependenta de temperatura a benzilor de camp cristalin se va studia utilizand un criostat montat in compartimentul probelor spectrofotometrului utilizat (vezi [29] pag.80).

In cazul complexilor centrosimetrice pentru care intensitatile benzilor de absorbtie corespunzatoare tranzitiilor permise de

regula spinului variaza proportional cu $\coth[h\nu/2kT]$, unde $h\nu$ este energia cuantei vibrationale perturbatoare (vibratie impara), se vor face urmatoarele observatii:

1. Cresterea remarcabila a intensitatii si largimii benzilor cu cresterea temperaturii.
2. Intensificarea majora in regiunea de energii joase a benzii, efect al excitarii asa-numitelor benzi "calde" (hot bands) duce la o asimetrie din ce in ce mai pronuntata in profilul benzii cu cresterea temperaturii.

In cazul benzilor atribuite tranzitiilor de interactie de spin (vezi lucrarea XIV), dependenta de temperatura este total diferita.

Nu se inregistreaza schimbare de profil cu cresterea temperaturii (in domeniul de temperaturi joase in care cuplajul este posibil), nu apar "benzi calde".

Intensitatile benzilor scad cu cresterea temperaturii in acelasi mod in care scad cu scaderea concentratiei ionului activ (metalic), agitatie termica distrugand treptat cuplajele.

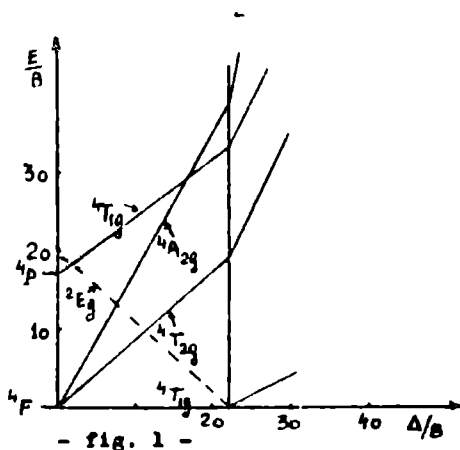
XIII. ORDONAREA SEMI-EMPIRICA A SPECTRELOR IN CAMP CRISTALIN

Spectrele optice ale complexilor cu ioni ai metalelor de tranzitie, avand configuratii d^n , sunt interpretate mai ales in cadrul teoriei celor patru parametri (ai repulsiei interelectronice, campului cristalin si interactiei spin-orbita) B, C, Dq si ξ (vezi cursul [1]). Ecuatiile, care stabilesc pozitiile starilor energetice ale complexilor, au fost date de Tanabe si Sugano [30]. Reprerentariile grafice ale acestor ecuatii, cunoscute mai ales sub forma legaturii $E/B=f(Dq/B)$, se gasesc de asemenea in literatura [1,33,34]. Asa cum se stie, aceste diagrame presupun alegerea unei anumite valori, a parametrului B si a unui raport intre C si B, pentru fiecare ion in parte: astfel dependenta energiei stariilor de parametrul de camp apare mai mult ca o legatura conventionala.

O prima observatie in acest sens este aceea ca o diagrama de energie pentru un anumit complex, cu un ion central si liganzi dati, nu poate cuprinde corect dependenta energiei stariilor acestuia de campul cristalin, pentru motivul ca diversele stari provin din configuratii electronice diferite si deci ele nu pot corespunde acelorasi valori ale parametrilor de repulsie interelectronici (caracteristice ionului central liber, reduse, in camp, la 75-80%). Prin urmare, construind si uzand de astfel de diagrame, ne facem ca nu stim ca B (si C) depinde de configuratia electronica (de camp tare, dar activa la campuri intermediare) a complexului. Acest lucru se vede foarte usor daca aplicam teoria campului cristalin in doua moduri diferite, compatibile (prin alegerea unor seturi diferite de benzi cu care fixam parametrii), aceluasi complex. Bineinteles ca o teorie este buna daca poate prevedea, cu o precizie acceptabila, cel putin o parte a rezultatelor experimentale. Sa luam, pentru a ilustra cele spuse, numai tranzitiile de quartet ale unui complex de cobalt bivalent cu clor, $[Co_6Cl]^{4-}$ cu simetria O_h de exemplu, care se formeaza in cristalele de $CoCl_2$ si a carui diagrama este reprezentata in fig.1 .

Evident ca o astfel de diagrama, cum am spus, este valabila

pentru o valoare B fixata, dar acest lucru mai inseamna ca numai una dintre toate valorile posibile ale abscisei, Dq , poate fi buna.



Se vede, din asta, ca o diagrama ca cea din fig.1 este construita doar pentru "fitarea" teorie-experienta, adica pentru gasirea celor mai bune valori calculate ale energiilor starilor complexului in vederea potrivirii cu cele masurate, experimental, in cazuri concrete. De indata ce valoarea lui B se schimba, intreaga diagrama (calculata) trebuie sa se schimbe. Inca altfel spus, cu toate ca in diagrame se da variatia lui E cu Dq , numai o pereche de valori poate fi scoasa de aici. Numai daca construim multe asemenea diagrame, pentru diverse valori ale lui B, vom putea gasi cea mai buna potrivire.

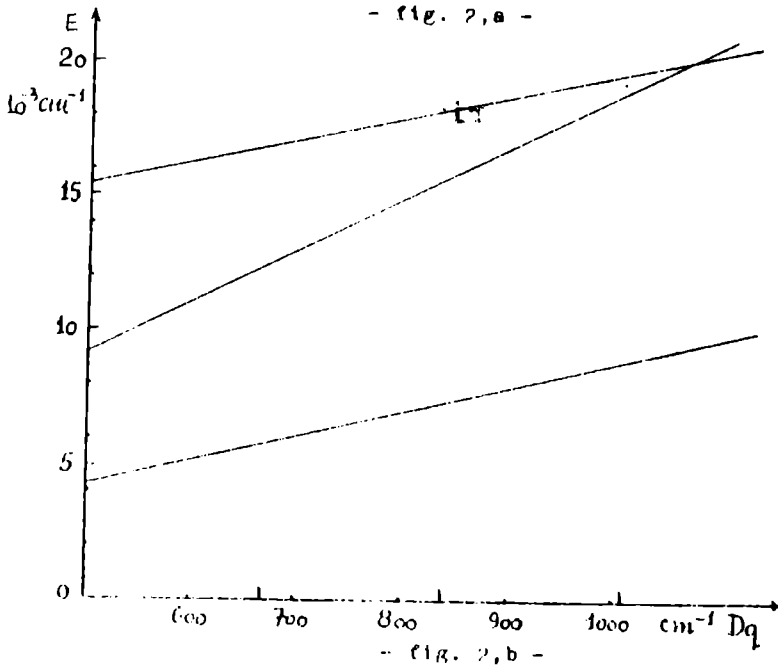
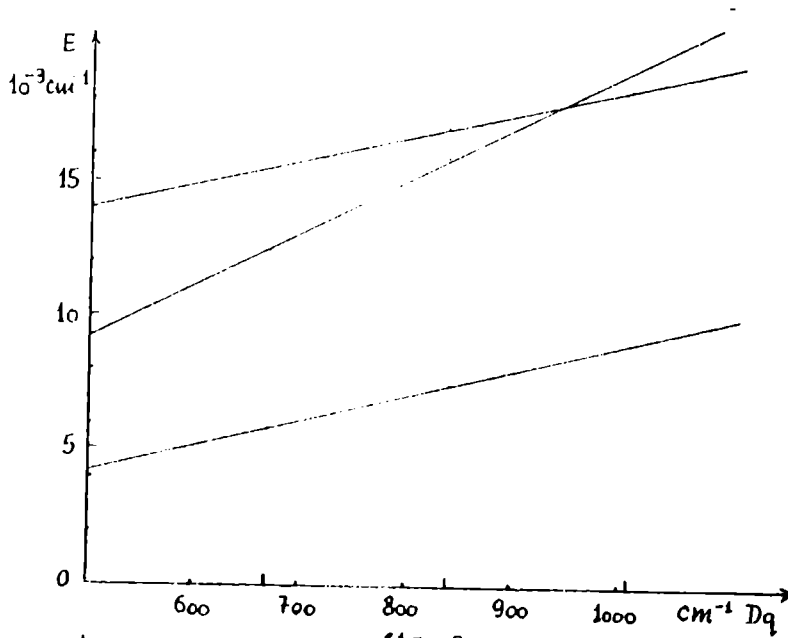
Sa facem acest lucru pentru complexul ales, ale carui benzi de absorbtie, masurate la temperatura azotului lichid, sunt situate la 6.600 cm^{-1} , 13.300 cm^{-1} si 17.300 cm^{-1} , dintre care cea mijlocie este cea mai slaba. Vom calcula si construi trei diagrame corespunzand valorilor $B=700\text{ cm}^{-1}$, 800 cm^{-1} si 900 cm^{-1} , luand cate patru valori ale campului cristalin : $Dq = 500\text{ cm}^{-1}$, 670 cm^{-1} , 840 cm^{-1} si 1010 cm^{-1} . Toate aceste valori sunt arbitrare, singura grija fiind aceea de a acoperi domeniul interesant, de potrivire experienta-teorie.

Obtinem astfel rezultatele, cuprinse in tabela 1, pentru pozitia starilor complexului provenite din cele ale ionului liber, 4F si 4P (ne-am limitat la cele de quartet).

Relatiile folosite la calcularea datelor cuprinse in tab.1 sunt cele cunoscute pentru d^7 in camp O_h :

Tabela 1

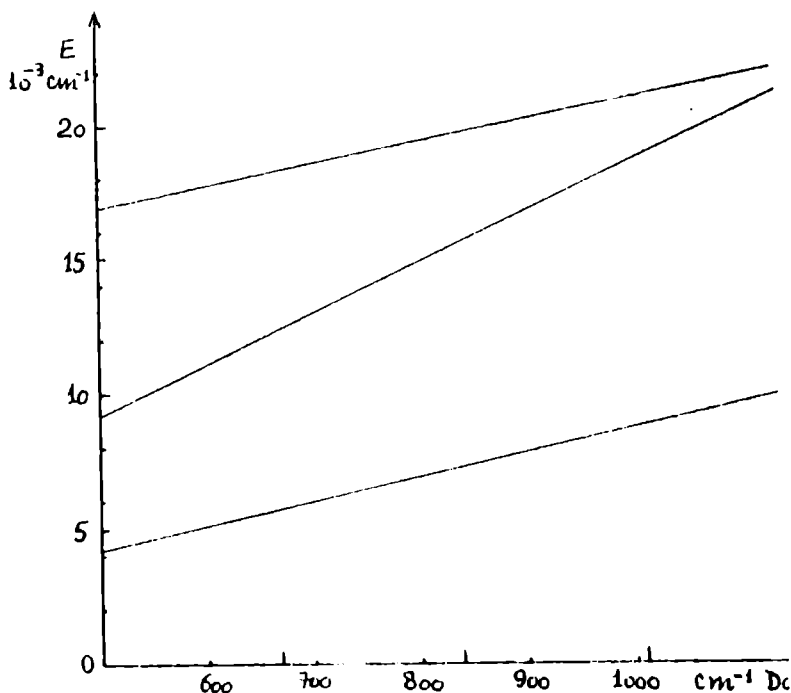
B	700				800				900		
Dq	500	670	840	1010	500	670	840	1010	500	670	840
T _{1g}	14080	15478	17030	18426	15524	16892	18318	19786	16978	18320	19720
A _{2g}	9290	12539	15915	19113	9262	12496	15759	19043	9239	12460	15710
T _{2g}	4290	5839	7515	9013	4262	5796	7359	8943	4239	5760	7310
T _{1g}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



$$\begin{aligned}
 {}^4A_{2g} &= 12Dq \\
 {}^4T_{2g} &= 2Dq \\
 {}^4T_{1g} &= 7,5B - 3Dq \pm 0,5(225B^2 + 100Dq^2 + 180BDq)^{1/2}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

De notat ca una dintre starile ${}^4T_{1g}$, cea fundamentala, va avea energie negativa, fiind masurata fata de starea fundamentala a ionului liber 4F . In tabela 1, aceasta este adusa la orizontala si o luam ca origine a energiilor pentru complex, asa ca pentru a pastra distantele intre stari, toate nivelele calculate au fost mutate in sus cu valoarea nivelului inferior, adica tuturor stari-
lor li s-a adaugat valoarea celei de jos, luata cu semnul plus.

Rezultatele continute in tabela 1 sunt reprezentate in fig.2 a, b, c. Ce se remarca aici? Primele doua stari excitate, provenite din starea 4F a ionului liber se modifica foarte putin de la o diagrama la alta, adica cu variatia parametrului B. Concret, cu cresterea apreciabila a lui B ele isi scad foarte putin panta si se deplaseaza, de asemenea, foarte putin in jos. A treia stare, provenita din nivelul 4P , isi modifica panta, in acelasi sens si cam in acelasi raport cu primele doua, deci putin, dar se deplaseaza apreciabil in sus. Rezulta dintr-odata ca parametrul de camp



- fig. 2, a -

crystalin. Dq trebuie sa fie determinat din starile ${}^4T_{2g}$ si ${}^4A_{2g}$ aproape insensibile la B, iar parametrul B din pozitia starii excitate ${}^4T_{1g}$. Exista acum doua cai principale (fiecare cu variantele ei): cu si fara utilizarea mai departe a diagramelor.

Sa incercam intai fara ele. Relatiile (1) arata ca diferenta intre starile ${}^4A_{2g}$ si ${}^4T_{2g}$ este egala cu $10Dq$. Aceasta diferenta rezulta experimental, direct din spectrul masurat, asa cum se vede din fig.3.

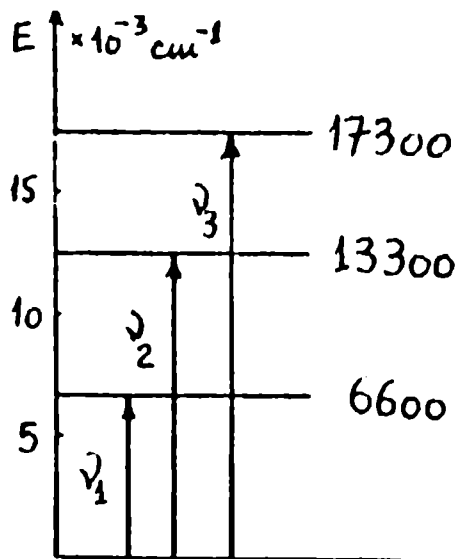


Fig. 3

Am spus deja ca benzile \tilde{n}_1 si \tilde{n}_2 sunt situate la 6600 cm^{-1} si 13.300 cm^{-1} respectiv, asa ca $\tilde{n}_2 - \tilde{n}_1 = 6700 \text{ cm}^{-1} = 10Dq$, deci $Dq = 670 \text{ cm}^{-1}$. Valoarea parametrului B va rezulta din diferenta intre cele doua stari ${}^4T_{1g}$. Din ec (1) gasim imediat :

$$\tilde{n}_3 = 17300 \text{ cm}^{-1} = \sqrt{225B^2 + 100Dq^2 + 180BDq} ,$$

in care $Dq = 670 \text{ cm}^{-1}$ si de aici doua valori pentru B :

$$B_1 = 829 \text{ cm}^{-1} \text{ si } B_2 = -1365 \text{ cm}^{-1}$$

din care numai prima este acceptabila (B nu poate fi negativ, din motive fizice).

Cu aceste valori ale parametrilor, putem calcula pozitia starii si rezulta :

$$\begin{aligned} {}^4T_{2g} &= 5876 \text{ cm}^{-1} \\ {}^4A_{2g} &= 12486 \text{ cm}^{-1} \\ {}^4T_{1g} &= 17314 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Faptul ca ultima nu are exact valoarea 17.300, se datoreste rotunjirii valorii lui B (829 cm^{-1} in loc de 828,58), iar nepotrivirea celorlalte contine limitele teoriei. Se vede deci ca rezultatele obtinute depind de modul cum ne-am ales starile cu care determinam pe B si Dq si care a ramas sa fie prezisa de calcule. In cazul ales avem deci: $Dq = 670 \text{ cm}^{-1}$ si $B = 829 \text{ cm}^{-1}$.

Sa luam acum cea de a doua cale: utilizarea diagramelor calculate si sa trasam pe fiecare din ele pozitia starilor asa cum rezulta din experienta. Ideal ar fi ca aceste drepte sa se intersecteze cu cele calculate la aceeasi valoare a parametrului de camp Dq. Vedem imediat ca asta nu se intampla in nici una din diagrame, dar, pe de alta parte, observam ca cea din mijloc, b, pentru $B = 800 \text{ cm}^{-1}$, este mai satisfacatoare din acest punct de vedere. Mai mult, daca urmarim tendinta de modificare a starilor cu variatia lui B, vedem ca extremele, a si c, se abat in sensuri diferite de la situatia dorita. Deci, ne fixam asupra diagramei b. Amintindu-ne ca primele doua stari se modifica prea putin cu variatia lui B si ca numai nivelul superior ${}^4T_{1g}$ se deplaseaza semnificativ cu acest parametru, sa cautam o valoare acceptabila a lui B pentru o intersectare potrivita la nivelul superior, lasand celelalte nivele calculate neschimbate. Se vede usor ca alegand $B = 780 \text{ cm}^{-1}$ intersectiile pot fi socotite cele mai bune in conditiile alese. Rezulta $Dq = 735 \text{ cm}^{-1}$ si $B = 780 \text{ cm}^{-1}$.

Bineinteles ca se pot face si alte incercari. Comparand rezultatele, vedem care este gradul de precizie la care ne putem astepta cand utilizam teoria campului cristalin in explicarea spectrelor complexilor cu ioni ai metalelor de tranzitie.

Daca luam in considerare si tranzitiile interzise de regula spinului, adica cele catre stari de dublet, va interveni si parametrul de repulsie C, iar potrivirea dintre datele masurate si cele calculate va fi inca mai slaba. Totusi, in multe scopuri, cum ar fi acela de atribuire a spectrelor, de verificare a regulilor de selectie si prin asta a naturii unor interactii in complex, de gasire a simetriei generale a complexului si a abaterilor de la aceasta, astfel de abordari sunt perfect justificate si foarte utile.

Pe de alta parte, noi stim ca pastrand ionul central si simetria inconjurarii, dar schimband liganzii, cu unii avand aceeasi

natura si sarcina, diferind doar prin marime, trebuie sa produca o variatie a lui Dq , adica trebuie sa obtinem diverse valori ale abscisei in diagrama 1. Conform celor spuse mai sus, noi nu putem folosi o diagrama unica, care sa cuprinda toate aceste cazuri, din cauza ca valorile parametrilor de repulsie interelectronica vor diferi si mai mult decat in cadrul aceluiasi complex (gradul de reducere a valorilor in camp cristalin depinde si de liganzi). Sa trecem peste asta si sa incercam totusi, ca o varianta la modurile de reprezentare a rezultatelor experimentale, o reprezentare generala. Luam datele experimentale cunoscute, privitoare la pozitia benzilor de absorbtie ale complexilor cu Co^{2+} , [35], tabela 2.

Tabela 2

Tranzitie	Liganzi		
	F^-	Cl^-	Br^-
$4T_{1g} \longrightarrow 4T_{2g}$	7150	6600	6200
	15200	13300	12000
	19200	17300	16400
$4T_{1g} \longrightarrow$ Dubleti	21700	19000	17800
	-	19800	18700
	-	22000	20800
	-	-	-

Reprezentarea grafica a acestor valori ale energiilor stariilor, in functie de parametrul de camp Dq , se poate face direct intr-o diagrama $E=f(Dq)$, valorile Dq luandu-se, in fiecare caz, din diferenta intre primele doua benzi de absorbtie. Astfel avem $Dq = 580,670 \text{ cm}^{-1}$ si 805 cm^{-1} , pentru complexii cu Br^- si Cl^- si respectiv F^- . Diagrama corespunzatoare este data in fig.4.

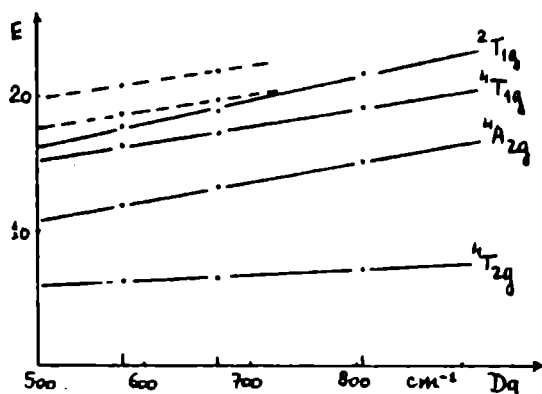


Fig. 4

Se vede imediat ca reprezentarea nu este mai rea decat in cazurile studiate anterior, prin alte mijloace.

Rezulta ca trebuie sa existe o legatura directa, mai simpla, intre energia stariilor

si parametrul de camp cristalin Dq si ca importanta parametrilor B si C este relativ redusa. Aceasta relatie, reprezentata clar in fig.4, nu este insa usor de justificat din punctul de vedere fizic, ceea ce ridica problema gradului in care o astfel de dependenta este reala sau fictiva, intamplatoare.

Heisenberg a aratat ca interactiile ordinare, coulombiene dintré electroni, impreuna cu principiul Pauli, pot conduce la un efect de schimb care cupleaza puternic spinii electronilor, efect ce da nastere feromagnetismului.

Dirac a exprimat aceasta interactie pentru cazul electronilor localizati intr-un ansamblu de orbitali ortogonali dintre care o pereche tipica este descrisa de $\psi_i(r)$ si $\psi_j(r)$ sub forma :

$$V_{\text{schimb}} = - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1)$$

unde J_{ij} este "integrala de schimb":

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(r_2) \psi_j(r_1) dr_1 dr_2 > 0 \quad (2)$$

Daca cei doi electroni sunt intr-un potential atractiv $-U(r)$, o a doua forma de expresie pentru J_{ij} poate conduce la valori negative ale integralei de schimb :

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(r_2) \psi_j(r_1) dr_1 dr_2 - 2 \int \psi_i^*(r_1) \psi_j(r_1) dr_1 \cdot \int \psi_j^*(r_2) U \psi_i(r_2) dr_2 = J_{ij}^0 - 2S_{ij}U_{ij} \quad (3)$$

In expresia (3), J_{ij} este integrala de schimb propriu-zisa, S_{ij} este integrala de acoperire a orbitalilor, U_{ij} elementul de matrice al potentialului atractiv [19].

Aceasta este interactia intre doi electroni cu spinii antiparaleli cu functiile de unda orbitale neortogonale care sta la baza schemei Heitler-London a legaturii chimice.

Imaginand cel mai simplu cuplaj, acela de pereche a doi ioni paramagnetici a si b, interactia de schimb este (neglijand interactia spin-orbita — schimb izotropic):

$$H_{\text{schimb}} = - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i^a \hat{S}_j^b \quad (4)$$

unde \hat{S}_i^a (\hat{S}_j^b) este operatorul de spin al electronului de pe orbitalul i (j) pe atomul a (b), iar J_{ij} este integrala de schimb.

Pentru ionii aflati in starea fundamentala, expresia (4) se poate scrie ca :

$$H_{\text{schimb}} = J_{ab} \hat{S}_a \hat{S}_b \quad (5)$$

unde
$$J_{ab} = \frac{1}{4S_a S_b} \sum_{i>j} J_{ij}$$

Energiile nivelelor sistemului "pereche" sunt :

$$E = -\frac{J}{2} [S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)] \quad (6)$$

Daca cuplajul este antiferomagnetic, starea cu $S=0$ este cea cu energia cea mai mica, celelalte stari fiind situate in scara energiilor conform regulii intervalului (Landé). [bi]

In cazul unui cuplaj feromagnetic, starea cu multiplicitatea de spin maxima este starea cu energia cea mai joasa, regula intervalului fiind de asemenea respectata.

Cele doua tipuri diferite de cuplaj conduc la comportari diferite cu temperatura in domeniul 4-100 K ale profilelor benzilor de absorbtie [21].

Deoarece in dielectrici interactia magnetica este aproape universal antiferomagnetica, Néel a exprimat posibilitatea ca semnul negativ al interactiei (2) sa conduca la o stare in care diferitele subretele ale spinilor intr-un cristal sa fie aliniate antiparalel, conducand la antiferomagnetism.

Landau a sugerat existenta unui punct al tranzitiei termice analog punctului Curie-punct Néel.

Ideea superschimbului este dezvoltata de Kramers care observa ca exista cuplaje de schimb slabe chiar intre ioni paramagnetici separati de unul sau mai multe grupuri diamagnetice. In multe cazuri, acestia sunt separati prin mai mult de 4Å astfel incat suprapunerea functiilor de unda ale electronilor este neglijabila. Este clar ca in acest caz se formeaza amestecuri partial covalente (de antilegatura) ale functiilor de unda ale liganzilor cu functiile de unda ale ionilor paramagnetici care stau la baza mecanismului de "superschimb" in sensul schimbului prin ioni nominal nemagnetici.

Pentru cristalele cu ioni din grupa fierului MX_2 , in cazul general simetria este D_{3d} , cristalul prezentand straturi de ioni metalici separate prin cate 2 straturi de anioni (fig.1).

Sub temperatura Néel, spinii dintr-un strat cationic se aseaza paralel. In stratul urmator cationic, spinii se vor aseza tot paralel, dar in sens opus, in acord cu datele furnizate de difractia de neutroni.

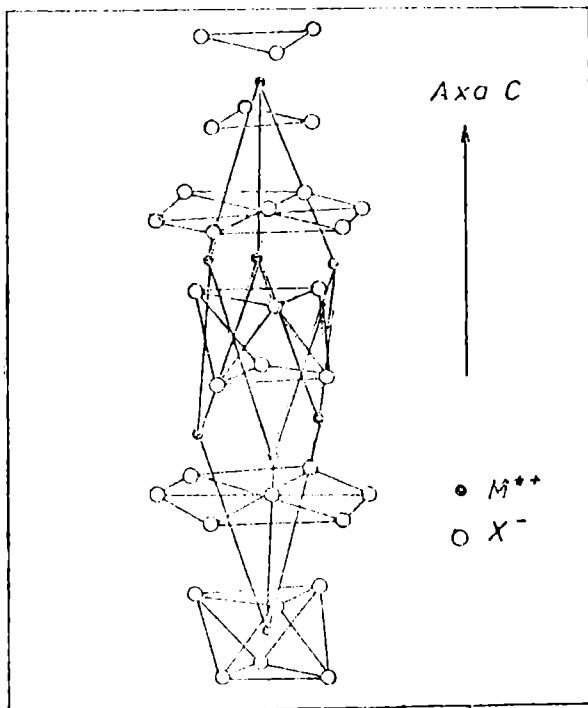


fig. 1-

In interiorul acestui tip de retea, un cuplaj puternic feromagnetic opereaza in interiorul unui strat cationic si un slab cuplaj antiferomagnetic opereaza intre straturile cationice vecine.

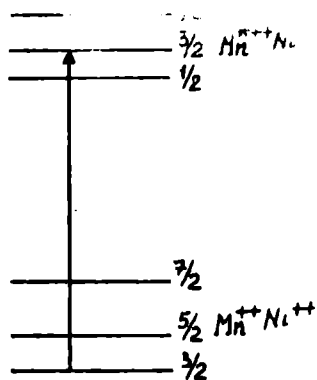
In tabela 1 sunt date temperaturile Néel pentru clorurile catorva ioni din grupa fierului.

Complex	NiCl ₂	CoCl ₂	FeCl ₂	MnCl ₂
T _N (K)	50	25	~ 23,5	~ 2

In cazul tranzitiilor interzise de regula spinului relaxarea interdictiei specifice spatiului spinului poate fi interactia spin-orbita sau cea de schimb dintre spinii ionilor vecini, suficient de apropiati pentru a se cupla intre ei.

Se poate stabili relativ usor ca in cazul unui ion paramagnetic, Co²⁺ de exemplu, este vorba de interactia de schimb spin-spin si nu de interactia spin-orbita masurand spectrele catorva probe de Co²⁺ in concentratii diverse in reseaua diamagnetica CdCl₂. Se constata o modificare (aparenta) a coeficientului de extinctie, modificare ce nu caracterizeaza benzile de absorbtie de interactie spin-orbita.

De asemenea, comportarea cu temperatura in domeniul de temperaturi scazute arata un efect de scadere a intensitatii benzilor



- fig. 3 -

cu temperaturii joase a benzilor. Distanța între nivelul fundamental și primul nivel excitat fiind mică (conform regulii Landé) există șanse ca a doua stare să fie termic parțial ocupată, ceea ce duce la apariția unei noi benzi de absorbție care crește cu temperatura. La o creștere suplimentară a temperaturii, peste o anumită valoare, intensitățile benzilor vor scădea ca urmare a

decuplării termice a ionilor din pereche [36].

Punerea in evidenta experimental a interactiei de schimb in cazul ionului Co^{2+} in reseaua CdCl_2

Se vor realiza mai intai cateva monocristale (v. lucrarea XI) cu diverse concentratii de Co^{2+} : 5%, 8%, 12%, 18%, 25% (molar) sau orice alt set de 4-8 probe avand concentratii molare aproximativ egal raspandite in intervalul 5%—30% in care se manifesta interactia.

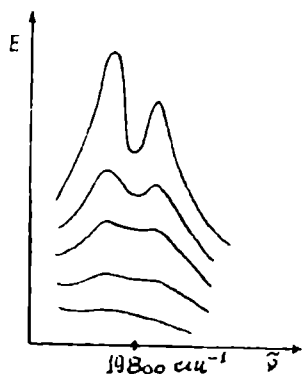
Probele astfel obtinute se scot din fiolele de quart prin spargere si se cliveaza (pe o plita calda, la cca 120°C) la grosimi de 1-5 mm, cautand suprafete optice clare (ele se obtin direct din clivare daca lucram cu atentie). Probele clivate se introduc in cuve de quart pentru masuratori de absorbtie optica si se etanseizeaza cu unsoare de vid. Acestea se introduc intr-un dewar cu azot lichid care se monteaza in compartimentul probelor unui spectrofotometru (Carry 118C) [29].

Se masoara spectrul de absorbtie al fiecarei probe in domeniul $15.000 - 25.000 \text{ cm}^{-1}$, de preferinta in monofascicul (single beam) datorita sensibilitatii mai bune a acestui mod de lucru.

Spectrele obtinute pentru diferitele concentratii arata ca in fig.4, in care este reprezentata banda cea mai intensa dintre

cele sensibile la concentratie,

anume cea corespunzatoare tranzitiei ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^2T_{1g}(H)$ situate la circa 19.800 cm^{-1} .



- fig. 4 -

In afara de aceasta banda se mai observa si altele, de aceeasi natura, la 16.000 cm^{-1} si 22.000 cm^{-1} . Toate acestea apartin aceleiasi configuratii electronice a complexului, e^2t , din care face parte si nivelul fundamental (vezi lucrarea XII).

Pentru a se vedea ca intr-adevar este vorba de o interactie de spin, sensibila la concentratie, se va calcula in fiecare caz in parte valoarea coeficientului de extinctie, utilizand valorile concentratiilor de

cobalt ale probelor determinate separat prin dizolvarea cristalelor in apa si masurarea spectrului complexului $[\text{CoH}_2\text{O}]^{2+}$ cunoscand valoarea coeficientului de extinctie $\epsilon_0 = 4,95 \text{ l/mol cm}$ la cca 5.100 \AA (maximul benzii de absorbtie).

Pentru aceste masuratori, dupa masurarea spectrului fiecarei probe la temperatura azotului lichid, se scoate cuva din dewar si se aseaza pe o plita calda ($60-70^\circ\text{C}$) asteptand revenirea ei la temperatura camerei. Se scoate cristalul, se cantareste si apoi se dizolva intr-un volum cunoscut de apa distilata.

Cunoscand concentratia cobaltului in solutie, putem determina concentratia totala de cobalt in cristal cu o precizie mare.

Cautam acum sa determinam concentratia de cobalt in cristal. Aceasta o putem face cunoscand volumul lui. Problema densitatii o rezolvam presupunand o medie a densitatilor celor doua componente CdCl_2 si CoCl_2 in proportiile in care se afla in proba.

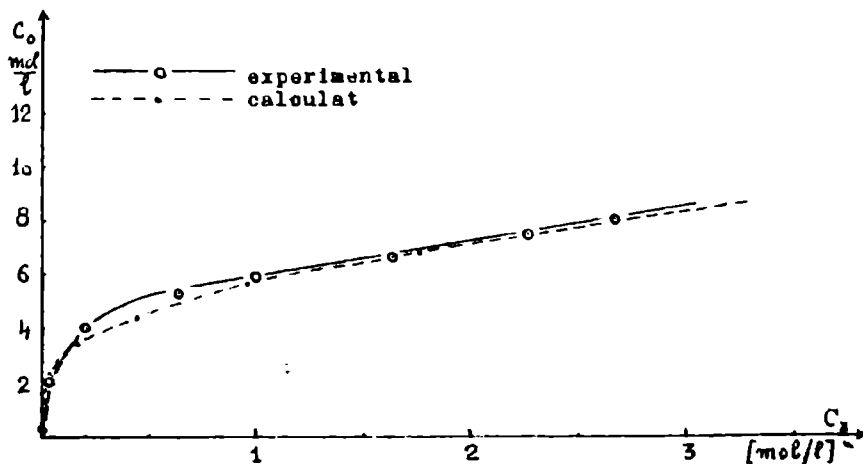
Prin urmare, din masuratorile in solutie cunoastem cantitatea de CoCl_2 (x' moli). Cunoscand masa intregului cristal vom afla cantitatea de CdCl_2 (y' moli). Concentratia molară, in procente, a cobaltului in cristal va fi :

$$C_0 = \frac{x'}{z'} \cdot 100 \quad (7)$$

unde $z' = x' + y'$.

Pentru masurarea concentratiei c_x a perechilor sau altor grupuri de ioni (clusteri) care produc absorbtie in banda sensibila la concentratie de la 19.800 cm^{-1} vom considera ca valoarea coeficientului de extinctie in probele de $\text{CdCl}_2:\text{Co}^{2+}$ este aceeași cu cea din CoCl_2 pur ($\epsilon = 0,3 \text{ l/mol cm}$), o presupunere rezonabila daca vom neglija usoarele deformari ale complexilor si deci mici modificari ale gradului de relaxare Laporte a tranzitiilor ceea ce ar duce la o crestere a lui ϵ de cel mult 10% .

In modul descris mai sus obtinem datele din Tabela 2 si graficul din figura 5.



- fig. 5 -

Tabela 2

Proba	C_0	C_x	Proba	C_0	C_x
1	0,20	0,00	5	5,92	1,02
2	2,03	0,03	6	6,70	1,63
3	4,02	0,22	7	7,52	2,26
4	5,37	0,65	8	8,05	2,67

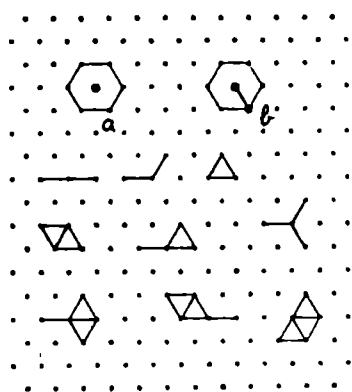
Pentru a stabili numarul de ioni care se cupleaza pentru a forma grupul (cluster) responsabil de producerea benzilor sensibile la concentratie, facem unele presupuneri simplificatoare.

Examinand structura cristalului (fig.1) observam ca ea este de straturi: un strat de ioni metalici Co^{2+} (Cd^{2+}), urmat de doua straturi de Cl^- . Rezulta de aici ca schimbul ar putea fi de doua feluri: direct intre ionii de Co^{2+} din acelasi strat metalic si de superschimb prin intermediul ionilor de clor.

Noi vom studia numai schimbul direct pe motivul ca acesta este mai puternic decat superschimbul in care distantele dintre ionii paramagnetici sunt foarte mari.

Vom presupune ca intre ionii care se cupleaza nu exista nici o forta care sa-i lege intre ei, adica raspandirea ionilor de Co^{2+} intr-un strat de Cd^{2+} in proba de $CdCl_2:Co^{2+}$ este statistica, intamplatoare si nu depinde decat de structura cristalului si de concentratia cobaltului.

In aceste conditii, proportiile diferitilor clusteri: perechi, tripleti, cuadrupleti intr-un cristal de concentratie data pot fi determinate statistic.



- fig. 6 -

Presupunem intr-un strat metalic hexagoane separate (fig.6) in care se formeaza toti clusterii, fara vreo legatura cu ionii din afara lor.

In acest caz, concentratia relativa a singletilor, adica a ionilor de cobalt inconjurati de 6 ioni de cadmiu (fig.6a) intr-o proba avand o concentratie molara procentuala de cobalt C va fi :

$$C_s = C(1-C)^6 \quad (8)$$

Aceasta reprezinta probabilitatea ca intr-un anumit punct al retelei sa se gaseasca un ion de cobalt, care este proportionala cu concentratia de cobalt in cristal si probabilitatea ca in fiecare din cele sase noduri ale retelei din prima "sfera" de coordonatie a cobaltului sa se gaseasca cate un ion de cadmiu, probabilitate proportionala cu $(1-C)^6$.

Dubletii vor avea concentratia relativa :

$$C_d = 6C^2(1-C)^5 \quad (9)$$

corespunzand la doi ioni vecini de cobalt, in hexagon, si cinci ioni de cadmiu (fig.6b). Coeficientul 6 reprezinta cele 6 posibilitati de realizare a dubletului in hexagon.

Asemnator se vor calcula concentratiile celorlalti clusteri: triplet C_t , cuarteti C_{qa} , cvinteti C_{qi} , sexteti C_{sex} , septeti C_{sep} ca fiind:

$$\left. \begin{aligned} C_t &= 15C^3(1-C)^4 \\ C_{qa} &= 20C^4(1-C)^3 \\ C_{qi} &= 15C^5(1-C)^2 \\ C_{sex} &= 6C^6(1-C) \\ C_{sep} &= C^7 \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Se calculeaza valorile exacte ale acestor concentratii pentru un set de concentratii ale probelor si se alcatuieste Tabela 3.

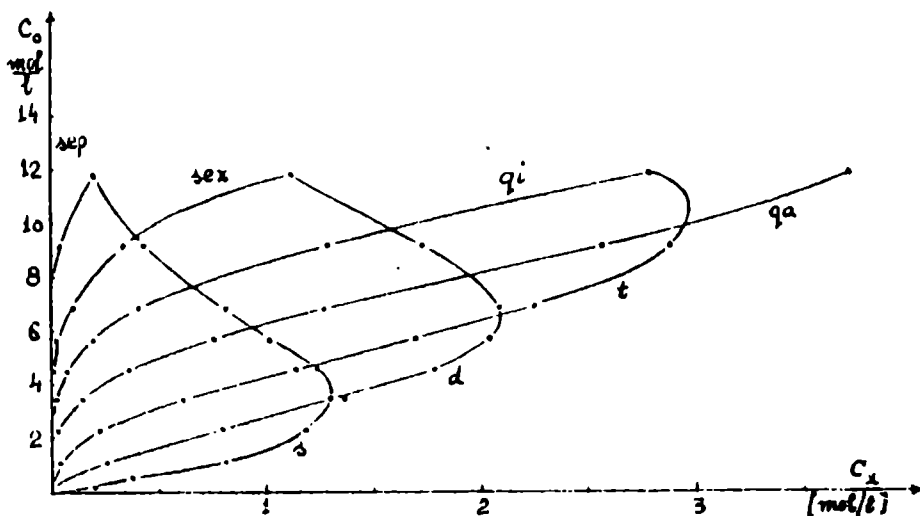
Tabela 3

C_0	1%	2%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	40%
Cluster									
C_s	0,942	1,772	3,675	5,314	5,657	5,243	4,449	3,529	1,866
C_d	0,057	0,217	1,161	3,543	5,990	7,865	8,899	9,076	7,465
C_t	0,001	0,011	0,153	0,984	2,643	4,915	7,416	9,724	12,442
C_{qa}	0,000	0,000	0,011	0,146	0,622	1,639	3,296	5,557	11,059
C_{qi}	-	0,000	0,000	0,012	0,082	0,307	0,824	1,786	5,530
C_{sex}	-	-	-	0,001	0,006	0,030	0,110	0,306	1,474
C_{sep}	-	-	-	-	0,000	0,001	0,006	0,022	0,164
Total C_0	1,000	2,000	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00	40,00

Aceste calcule sunt normate, adica suma concentratiilor calculate ale tuturor clusterilor va fi egala cu concentratia totala de cobalt din proba, lucru care se verifica usor :

$$c \left[\sum_{i=0}^6 c^i (1-c)^{6-i} \frac{6!}{(6-i)!i!} \right] = c \quad (11)$$

Cu datele din Tabela 3 se alcatuieste un grafic (fig.7) in care pe ordonata se iau concentratiile totale ale cobaltului in proba, iar in abscisa concentratiile calculate ale clusterilor.



- fig. 7 -

(in grafic concentratiile totale sunt exprimate in mol/l pentru a putea fi comparate direct cu datele experimentale. Treccerea la concentratiile procentuale din Tabela 3 la cele exprimate in mol/l se face usor).

Se obtine variatia concentratiei fiecarui cluster cu concentratia totala. Pentru a decide ce tip de cluster este responsabil de benzile sensibile la concentratie, comparam dependenta de concentratie experimentală (fig.5) cu dependentele teoretice (fig.7).

Constatam ca curba experimentală trece printre curbele tripletilor si quartetilor, adica obtinem un rezultat ambiguu la prima vedere.

Facem inasa ipoteza ca ionii din cluster nu se cupleaza magnetic totdeauna in aceeasi formatie in care ii gasim geometric, adica de exemplu pot exista cuplaje de "cuartet" si in clusteri superiori din punct de vedere geometric (cuarteti, sexteti, septeti).

In acest caz, la valorile concentratiilor quartetilor calculate trebuie adaugate valorile calculate ale clusterilor superiori [21].

Reprezentand aceste valori pe grafic vedem ca potrivirea cu experienta este foarte buna (fig.5)

Prin aceasta am stabilit ca clusterii care produc relaxarea de spin, si astfel benzile sensibile la concentratie, constau din patru ioni vecini de cobalt.

Daca privim problema in mod riguros trebuie inasa sa remarcam doua lucruri:

1. Cuartetii pot fi de mai multe feluri (fig.8) si este clar ca acestea nu se vor comporta la fel.
2. Limitandu-ne la hexagoane separate am ignorat anumiti clusteri care se produc in realitate.

Tinand seama de acestea, s-au realizat statistici corespunzatoare, mai reale, mai aproape de ceea ce se intampla in cristal (a se vedea lucrarea [37]).

In incheiere trebuie sa retinem faptul, deosebit de important, ca potrivirea foarte buna dintre modelul teoretic si rezultatele experimentale, intr-un caz dat, nu inseamna absolut nimic daca modelul nu este ales cu grija. Dimpotriva, o potrivire mai slaba poate fi mai valoroasa, daca modelul rezista unor experiente

de natura diferita - ca, de exemplu, in cazul nostru, masuratorilor de susceptibilitate magnetica a probelor. Rezulta de aici ca nu trebuie sa ne entuziasmam prea mult la o potrivire ademenitoare si ca trebuie sa facem toate verificarile care ne sunt practic accesibile prin masuratori de naturi cat mai diferite: optice, electrice, magnetice, mecanice etc. inainte de a trage concluziile definitive asupra unui model teoretic menit sa explice anumite rezultate experimentale de o natura data.

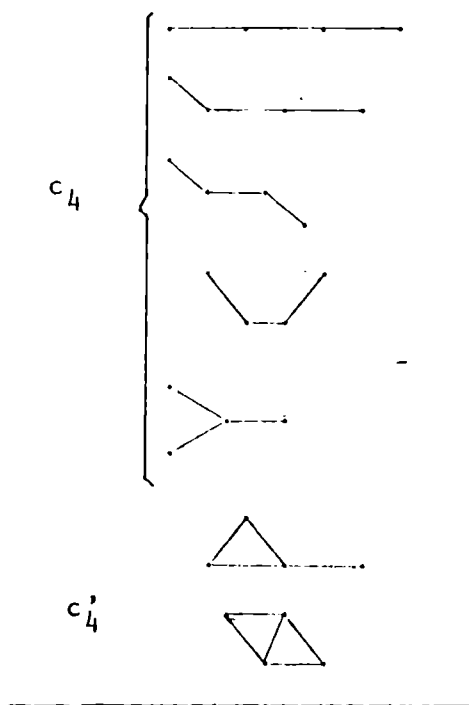


fig. 8-

Tranzitiile nelocalizate, din afara paturii d , in care electronul este localizat in starea initiala si finala pe atomi diferiti - ligand si respectiv metal - in complexii cu ioni ai metalelor de tranzitie sunt observate la energii inalte (domeniul UV). Aceste tranzitii nu pot fi explicate in cadrul modelului campului cristalin.

In cadrul teoriei orbitalilor moleculari care tine seama de suprapunerea orbitalilor centrati pe atomi vecini (metal - ligand) aceste tranzitii se produc intre orbitalii complexului $[MX_6]^{4-}$ in simetrie octaedrica, $[MX_4]^{2-}$ in simetrie tetraedrica etc, formati prin suprapunerea orbitalilor p ai halogenului ($X = Cl, Br, F, I$) si ai orbitalilor d ai ionului metalic.

In fig.1 este prezentata schema orbitalilor moleculari pentru un complex $[MX_6]^{4-}$. In partea stanga sunt reprezentati orbitalii ionului metalic M^{2+} , iar in dreapta orbitalii ligandului X (ionul halogen, de exemplu). In mijloc sunt reprezentati orbitalii complexului $[MX_6]^{4-}$.

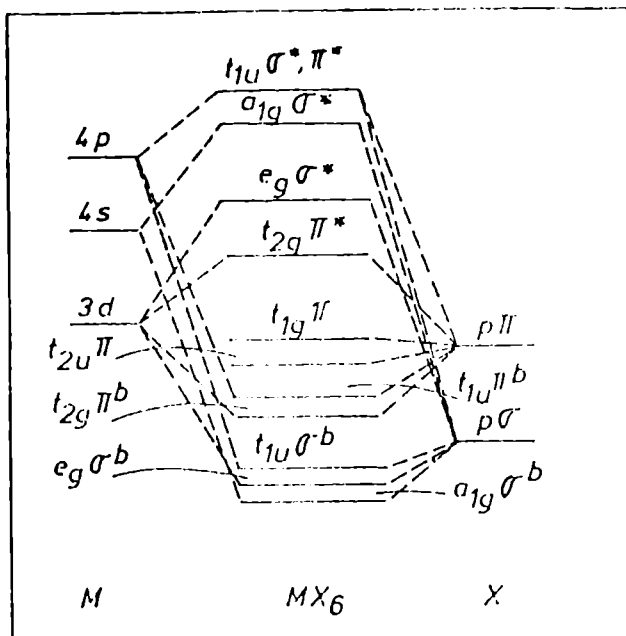


fig.1.

Se observa ca in orbitalii moleculari formati, cei mai de jos „ scara energiilor $a_{1g}\sigma^b$, $e_g\sigma^b$ si $t_{1u}\sigma^b$ sunt constituiti preponderent din orbitalii p ai ionului halogen, in timp ce $t_{2g}\pi^b$, $t_{2u}\pi^b$ si orbitalii de nelegatura $t_{2u}\pi$ si $t_{1g}\pi$ constau in principal din orbitali d [38].

Separarea între orbitalii $t_{2g}\pi^*$ și $e_g\sigma^b$ este egală cu $\Delta=10Dq$ [38].

În acord cu această schemă, configurația electronică a stării fundamentale a complexului va fi :

$$(a_{1g}\sigma^b)^2 (e_g\sigma^b)^4 (t_{1u}\sigma^b)^6 (t_{2g}\pi^b)^6 (t_{1u}\pi^b)^6 (t_{2u}\pi)^6 \\ (t_{1g}\pi)^6 (t_{2g}\pi^*)^n (e_g\pi^*)^{N-n}$$

Indicii superiori la paranteze indică numărul electronilor care ocupă orbitalul respectiv, N este numărul de electroni d ai ionului metalic.

Observăm că orbitalii moleculari alcătuiți preponderent din orbitalii liganzilor (ioni halogen) sunt complet ocupați de cei 36 electroni p ai celor 6 liganzi în timp ce orbitalii cu grad mare de localizare pe ionul metalic $t_{2g}\pi^*$ și $e_g\sigma^*$ vor fi ocupați de electroni d ai ionului metalic.

Tranzițiile electronice dipolare permise vor fi :

$$t_{1u}\sigma^b \longrightarrow e_g\sigma^* , t_{1u}\pi^b \longrightarrow e_g\sigma^* \quad \text{și} \quad t_{2u}\pi \longrightarrow e_g\sigma^*$$

Orbitalii π sunt mai puțin stabilizați decât orbitalul σ , astfel încât diferența de energie dintre aceste două tipuri de orbitali este de $\sim 10-15$ kK ($1kK = 10^3 \text{cm}^{-1}$) [38].

Largimea benzilor de absorbție este mare, $\sim 3 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ din cauza relaxării rețelei de la geometria ionului metalic divalent la geometria ionului monovalent.

Din acest motiv, în general tranzițiile de la cei doi orbitali π nu se vor vedea separat.

În acord cu cele de mai sus putem spune că: într-o tranziție de transfer electronic orbitalii stării inițiale sunt aceia ai ionului halogen perturbati de prezența ionului divalent, în timp ce orbitalii stării finale pot fi descriși aproximativ ca orbitali d ai ionului monovalent în aceeași geometrie a rețelei ca ionul divalent.

Starea energetică inițială este situată în banda de valență a rețelei gazda, iar cea finală în banda interzisă (fig.2).

Cu datele din fig.2 se poate stabili relația bilanțului energetic :

$$E_{TE} + E_{FI} = \frac{1}{2} E_{BV} + E_C + E_G . \quad (1)$$

În relația (1) : E_{TE} - energia măsurată a transferului electronic marime determinată experimental din spectrul de absorbție

E_{BV} - largimea benzii de valenta
 E_G - largimea benzii interzise
 E_C - o marime cu valoare negativa ce nu poate fi cunoscuta decat in limitele a 1eV [21].

E_{FI} - energia de fotoionizare a ionului monovalent corespunzator introdus in retea, valoare determinata din masuratori de fotoconducție (pragul de fotoconducție).

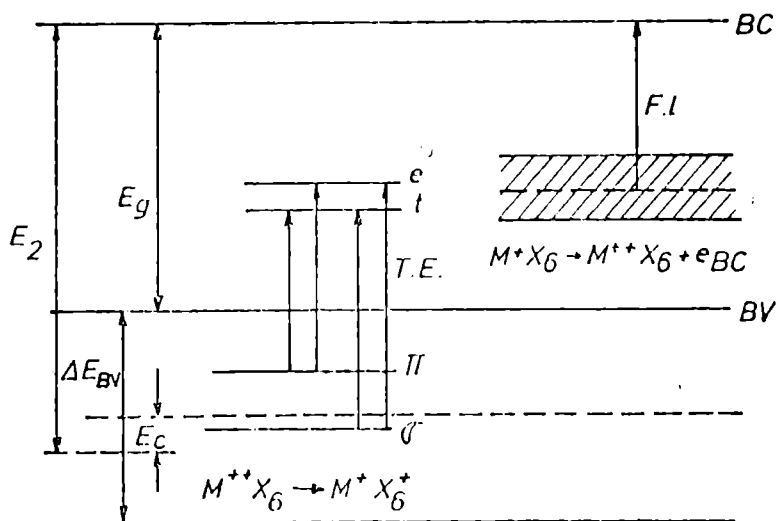


fig. 2 -

In cazul complexilor centrosimetrice benzile de transfer electronic sunt mult mai intense decat cele de camp cristalin, in cazul acestor tranzitii nemaioperand regula Laporte.

Intensitatile lor in acest caz sunt apropiate de cele intalnite la electronul liber, taria corespunzatoare a oscilatorului fiind aproape de unitate sau scade cel mult pana la 0,1 in timp ce taria oscilatorului la benzile de camp cristalin nu trece de 10^{-5} la tranzitiile permise de regula spinului si 10^{-7} pentru cele interzise.

In cazul complexilor necentrosimetrice, benzile pot avea intensitati comparabile si desi cele de transfer electronic se gasesc la energii mari (UV) totusi in regiunea UV-apropiat pot apare si benzi de camp cristalin. Pentru a atribui corect banda de transfer electronic de la energii mici- numita chiar prima banda - Pauling a stabilit o relatie care leaga energia acestei benzi (numarul de unda $\tilde{\nu}_{TE}$) de "electronegativitatile optice" ale ionilor parteneri in transfer $\chi_{opt}(X)$ si $\chi_{opt}(M)$: [38]

pentru configuratiile 1^{q+1} si respectiv 1^q presupunand D acelasi in ambele configuratii.

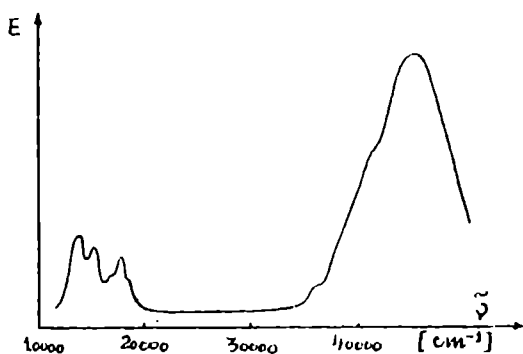
Experimental vor fi studiate benzile de transfer in complecsi cu ioni ai metalelor de tranzitie. Se vor atribui benzile de transfer observate confore schemei tranzitiilor din fig.1 si se vor compara energiile primelor benzi de transfer cu energiile calculate. Se va alcatui tabela urmatoare :

Ion metalic	Ligand	$\chi_{opt}(M)$	$\chi_{opt}(X)$	D	$\tilde{\nu}_{sp}$	$\tilde{\nu}_{tr}(calc)$	$\tilde{\nu}_{tr}(exp)$
M^{2+}	X_1^-						
	X_2^-						

In cazul complexilor tetraedrici $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ care se formeaza in probe de KCl:Co apar spectre de transfer de sarcina mai complexe, evolutia atribuirii lor fiind foarte instructiva.

Acest spectru a fost observat de catre Mehra [40], care masoara spectrele de camp cristalin, permise de regula spinului, pe probe tulburi de KCl:Co (unde tranzitiile nu sunt interzise de regula paritatii), ale caror intensitati ating valori de 10^{-3} pentru taria oscilatorului si spectrul corespunzator de transfer de sarcina. Spectrul studiat de Mehra este aratat in fig.3.

Partea de camp cristalin a spectrului a fost studiata experimental de catre Nasu si Kuwabara si teoretic de catre Washimiya [41].



- fig. 3 -

Nasu si Kuwabara, care comunica lucrarea, dar nu o publica (ea este mentionata in lucrarea lui Washimiya) sustin ca in probele lor cobaltul, cu care este dopat cristalul de KCl, intra interstitial in retea acestuia. Cu alte cuvinte ei nu mentioneaza modelul sarurilor duble, de tipul K_2CoCl_4 sau K_3CoCl_5 , care

se pot forma in asemenea cazuri si care au exact spectrul de camp cristalin din fig.3 [42] si creeaza un model nou numit "interstitial". Washimiya sustine teoretic acest model, in lucrarea amintita mai sus. Noul model nu este insa valabil din mai multe motive [43], cel putin in ce priveste partea de camp cristalin a spectrelor.

Mehra vrea sa sustina modelul Nasu - Kuwabara - Washimiya, adica modelul interstitial, invocand comportarea spectrului de transfer de sarcina a acestor probe: KCl:Co. Argumentele lui sunt urmatoarele:

1) Nimeni n-a vazut un spectru de transfer de sarcina la complexi normali ($\text{K}_2\text{CoCl}_4 \dots$) din cauza ca benzile corespunzatoare ar fi situate in domeniul spectral al ultravioletului de vid si deci el ar fi acoperit de banda fundamentala de absorbtie a

cristalului gazda, KCl.

2) In probele de KCl:Co, inasa, spectrul de transfer de sarcina se vede, deoarece in acest caz distanta $\text{Co}^{++}-\text{Cl}^-$ este mult mai mare decat la sarurile duble (2,72 Å fata de 2,34 Å) si in plus exista si patru ioni de K^+ in prima sfera de coordinatie a ionului de cobalt.

3) Intr-un astfel de caz, conform teoriei lui Craig si Magnusson [44], starile de energie ale complexului trebuie sa se deplaseze spre energii mici si prin urmare asta explica de ce, in acest caz, spectrul de transfer de sarcina se poate observa :banda se muta spre rosu.

Aceste argumente nu rezista unei analize mai atente, chiar fara alte date decat cele furnizate de Mehra :

1) Distanța $\text{Co}^{++} - \text{Cl}^-$, de 2,72 Å, corespunde rețelei "inghetate" a KCl, fara ionul de Co^{++} , ori este clar ca intrarea acestuia in interstitiu va produce apropierea ionilor de Cl^- si departarea celor de K^+ .

2) Daca modelul ar fi bun si distantele adevarate, chiar numai calitativ (mai mari decat la complexii normali), atunci si banda de camp cristalin, de la 14.500 cm^{-1} , ar trebui sa fi deplasata spre rosu fata de pozitia ei in cazul complexilor normali. Asta nu se observa inasa absolut deloc. Dimpotriva, ele au aceeași pozitie.

3) De fapt nu-i adevarat ca spectrele de transfer de sarcina n-ar fi fost observate la complexii tetraedrici normali de cobalt. Asa cum arata Jorgensen, banda lor este chiar acolo unde o vede Mehra.

In fine, Mehra atribuie gresit banda de la 36.900 cm^{-1} , care apartine de fapt ionului de Pb^{++} , prezent in probele sale ca o impuritate accidentala si semnaleaza un numar la 41.000 cm^{-1} care la masuratori ingrijite nu se vede.

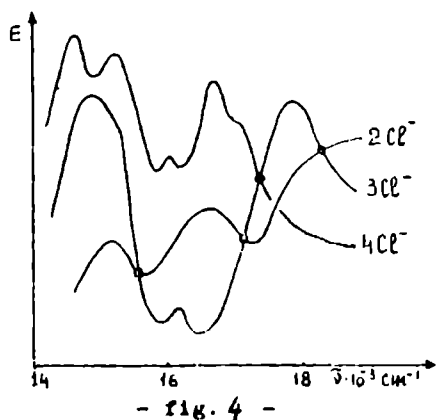
Noi vom demonstra in lucrare de fata ca banda de la 36.900 cm^{-1} apartine plumbului, masurand probe de KCl:Co la care s-a adaugat si Pb in mod voit : banda corespunzatoare va creste apreciabil in intensitate.

A doua problema pe care ne-o punem este aceea de a vedea in ce masura spectrul de transfer de sarcina este afectat de prima sfera de coordinatie a complexului si cat de mult intervine cea

de-a doua sfera.

Pentru a vedea cum depinde spectrul de particulele din prima sfera de coordinație a ionului central, vom utiliza soluții de CoCl_2 , uscată timp de 2-3 ore, la cca 150°C și sub vid, în acetona, de asemenea bine uscată prin amestec cu CaCl_2 și distilare.

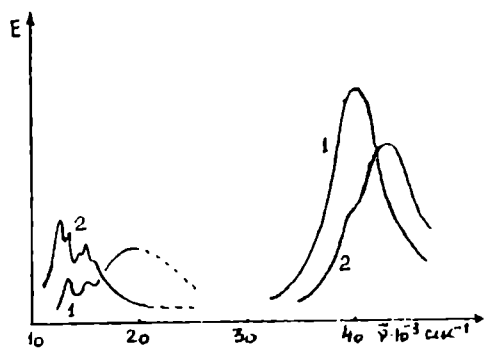
Când se dizolvă CoCl_2 uscată în acetona distilată se obțin complecși de cobalt care în prima sferă de coordinație conțin doi ioni de clor și două molecule de acetona. Deci complexul este tetraedric distorsionat. Dacă se adaugă acestei soluții, treptat, LiCl , de asemenea bine uscată, ionii de clor, rezultați din disocierea moleculei de LiCl în acetona, vor înlocui treptat câte o moleculă de acetona în complecșii cu cobalt, transformându-i în complecși cu trei ioni de clor și o singură moleculă de acetona în prima sferă de coordinație. Deosebit de interesant este faptul că nu se vor forma complecși cu patru ioni de clor, până când nu se completează toți complecșii cu câte trei ioni de clor. Asta se poate vedea ușor din spectrul de câmp cristalin corespunzător [45]. Figura 4 arată clar existența unor "puncte isosbestice" în trecerea de la complecșii $[\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{Ac}]$ la $[\text{Co}_3\text{ClAc}]^-$ și apoi la $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Astfel de puncte atestă, cu certitudine, existența



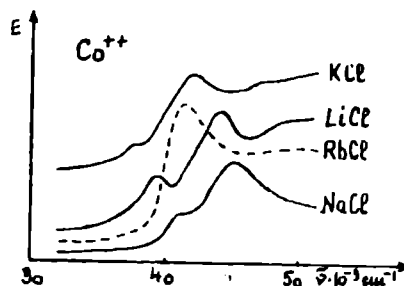
numai două tipuri de centre absorbante în soluție. Măsurând spectrele acestor soluții, în strat subțire (cca $50 \mu\text{m}$, din cauza că acetona este absorbantă în acest domeniu) se vor observa modificările celor două tipuri de spectre: de câmp cristalin și de transfer de sarcină, fig. 5, și se vor stabili modificările energetice (în schema nivelelor permise ale complexului) datorate schimbărilor în prima sferă a complexului.

În ce privește sfera a doua, vom măsura spectrele unor cristale de $\text{LiCl}:\text{Co}$, $\text{NaCl}:\text{Co}$, $\text{KCl}:\text{Co}$, $\text{RbCl}:\text{Co}$, în ce privește transferul de sarcină, fig. 5, și se va stabili mărimea interacției

in acest caz. Data fiind diferenta apreciabila a influentelor datorate celor doua sfere (mai mare in sfera a doua) asupra marimilor si sensului deplasarilor observate, se va trage



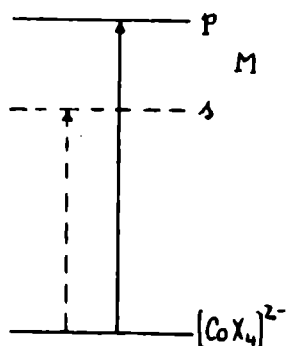
- fig. 5 -



- fig. 6 -

concluzia ca deosebirea intre cele doua cazuri implica mai strans ionii vecini in cazul al doilea fata de primul. Cu alte cuvinte, pe cand in primul caz este vorba de un transfer de sarcina in interiorul complexului de $Co_nCl_{4-n}Ac$ ($n = 2, 3, 4$), in cel de al doilea avem de-a face cu un transfer de la complexul $CoCl_4$ spre unul din ionii pozitivi din sfera a II-a (Li^+, Na^+, K^+ sau Rb^+), fig.7.

Acest mecanism este sugerat de pozitia benzilor de transfer



- fig. 7 -

de sarcina si inversia Li-Na observata, care este identica cu aceea a primei stari excitate, la atomii alcalini neutri corespunzatori. Intr-adevar, primele stari excitate ale acestor atomi si diferentele lor, tabela 1, sunt proportionale cu cele ale benzilor.

Exista un punct slab al interpretarii spectrelor de transfer de sarcina in cristalele studiate, in sensul ca tranzitiile nu se fac pe starea fundamentala a atomului alcalin, s, ci pe prima stare excitata, p. Acest lucru se datoreaza

probabil unei reguli de selectie, care interzice trecere de la complex la starea s, dar o permite la starea p, ceea ce-i plauzibil deoarece cele doua stari au paritati opuse.

Tabela 1

E(eV) element	E_{ex}	ΔE_{ex}	E_B	ΔE_B
Li	1,84	-0,27	5,47	-0,26
Na	2,11	+0,49	5,73	+0,49
K	1,62	+0,04	5,24	+0,04
Rb	1,58		5,20	

Evident, cele de mai sus nu reprezinta singura varianta buna.

XVI. Luminescența cristalelor dopate

(Spectre de excitare)

Absorbția unei radiații optice de către un cristal produce excitarea acestuia pe una sau mai multe dintre stările sale permise de energie, fie că este vorba de nivelele colectivizate ale rețelei cristalului pur sau a celor localizate, datorate defectelor acestei rețele ori impurităților pe care le conține proba iradiată.

Nivelele electronice sunt puternic afectate de vibrațiile rețelei (fononi), care modifică distanța dintre nucleele ionilor. Dacă privim ionul impuritate și vecinii săi ca pe o moleculă putem obține o schemă de nivele ca în figura 1 [46], unde s-a reprezentat energia în funcție de o singură coordonată configurațională în aproximația adiabatică. Electronul se află inițial în starea vibrațională cea mai joasă (1) a nivelului fundamental (F). Tranziția (prin absorbție) pe nivelul electronic excitat (E) se produce fără variația coordonatei configuraționale (principiul Franck-Condon), atingându-se un nivel vibrațional excitat (2). De aici, cade pe nivelul fundamental de vibrație (3) simultan cu relaxarea rețelei. Tranziția (emisie) pe nivelul electronic

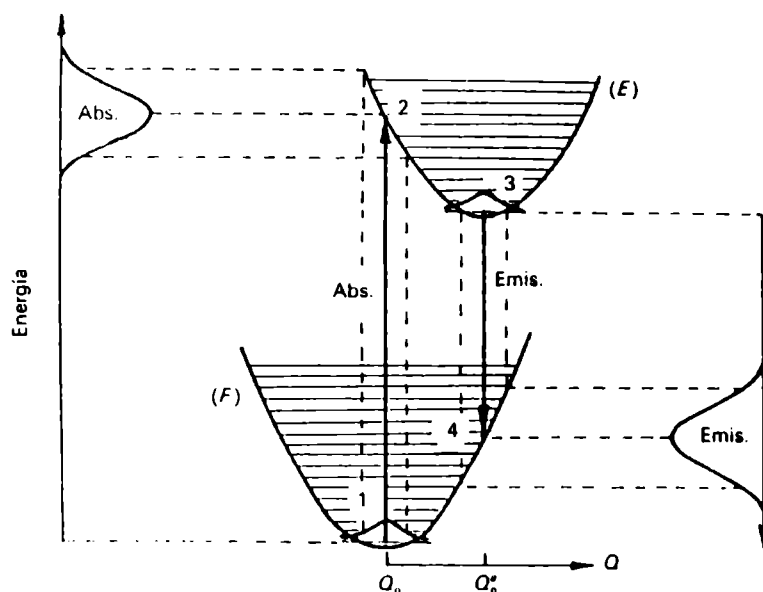


Fig. 1.

fundamental (4) este urmată de o nouă relaxare, ajungându-se în starea inițială. Procesele de relaxare neradiativă (2→3 și 4→1) se produc în timpi de ordinul 10^{-12} s, mult mai mici decât timpul mediu radiativ. Din această schemă se observă că emisia se

produce la energii mai mici decât absorbția (deplasare Stokes) datorită proceselor de relaxare a rețelei. Deasemenea lărgimea benzilor de absorbție și emisie este dată de numărul de nivele vibraționale implicate.

Figura 2 prezintă un montaj tipic pentru obținerea de spectre de excitație și de emisie luminescentă. Acesta constă dintr-o lampă de excitație, o cameră a probei și două monocromatoare, unul pentru a putea excita la diferite lungimi de undă și altul pentru a obține spectrul de emisie. La acesta din urmă se cuplează detectorul corespunzător. Comercial aceste echipamente există numai pentru domeniul 200-850 nm. În aceste cazuri sursa luminoasă este de Xenon sau Mercur. Prima este preferată pentru că are mai puține picuri, ceea ce facilitează corectarea benzilor de excitație din cauza variațiilor spectrului lămpii și eficienței monocromatorului de excitație. Detectorul pentru acest domeniu este un fotomultiplicator cu răspunsul S-20 extins, care este sensibil până la 1 μm .

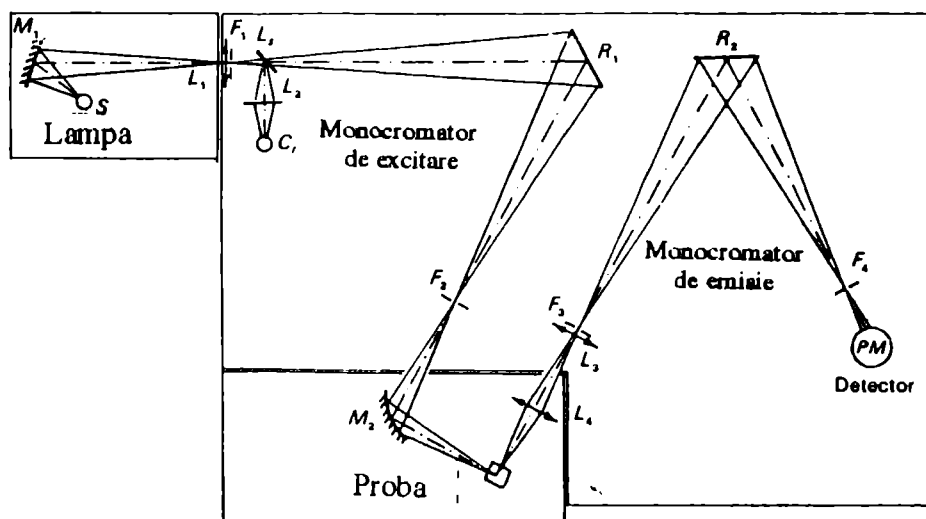


Fig.2.

Corecția pentru dependența de λ a sistemului lampă+monocromator de excitație se realizează utilizând un material a cărui intensitate de luminescență este independentă de lungimea de undă de excitație. Astfel, semnalul de ieșire corespunde variației intensității datorate probei. În general în acest scop se utilizează soluții

apoase concentrate de coloranți organici, fluorescente, rodamine, etc.

Corecția spectrelor de emisie se face înlocuind proba cu un element difuzor cu răspuns neutru la λ (sulfat de bariu). Variația care se obține în semnalul detectorului este datorată dependenței de λ a ansamblului monocromator de emisie+detector.

Spectrul de excitare trebuie să coincidă în general cu cel de absorbție, dar pentru aceasta proba trebuie să prezinte o densitate optică foarte scăzută, pentru ca astfel emisia de lumină să nu prezinte fenomenul de saturație. Aceasta apare când densitatea optică este mai mare decât 0,2. Inconvenientul de a lucra cu probe cu valori mici ale densității optice este compensat de sensibilitatea mare a metodei, care permite detecția la nivelul 10^{-3} ppm (părți per milion), pentru impurități cu tăria oscilatorului aproximativ egală cu unitatea. În cazul centrilor absorbanți cu tăria oscilatorului de 10^{-8} , pentru care tehnica de absorbție optică este insuficientă, luminescența fotostimulată poate obține spectrul de absorbție (excitare). Acesta este cazul ionului Mn^{2+} ($f \sim 10^{-8}$) încorporat în NaCl în concentrație de ordinul 100 ppm (figura 3).

Folosirea unei prelucrări digitale a semnalului permite o elaborare mai sofisticată a spectrelor și obținerea derivatelor sale ca și acumularea de spectre cu

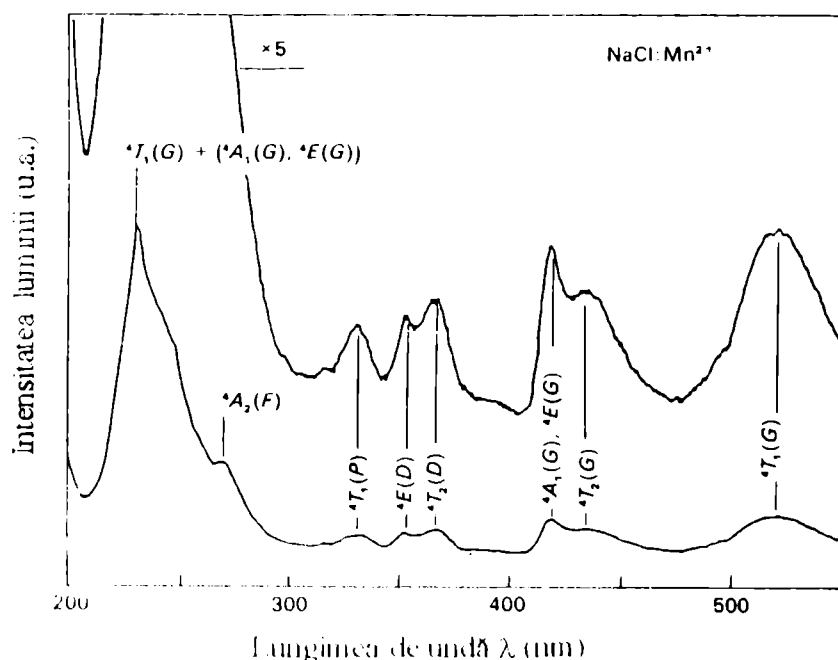


Fig.3.

scopul majorării raportului semnal-zgomot.

Trebuie să menționăm că măsurătorile de luminescență în domeniul spectral 1-4 μm , de mare interes în studiul materialelor laser cu corp solid, utilizează un dispozitiv experimental cu aceeași schemă cu cel din figura 2. În acest caz este evident că detectorii trebuie aleși pentru acest domeniu.

În această lucrare vom studia spectrul de luminescență al ionului Mn^{2+} dizolvat într-o rețea diamagnetică, optic transparentă, de CdCl_2 , sau altele asemănătoare ca ZnCl_2 , CdBr_2 [47]. Realizăm un set de probe constând din soluții solide de $\text{CdCl}_2:\text{Mn}$, în care concentrația ionului de impuritate Mn^{2+} variază între limitele 0,1 și 5% (molar) cum ar fi: 0,1; 0,4; 1,5 și 5%.

Pregătim acum, prin clivare, probe cu grosimea de cca. 1mm și măsurăm spectrele de absorbție, începând cu cea de concentrația cea mai mare. Se obține, folosind spectrofotometrul "Cary 118" sau "Specord UV-VIS", curba a) din figura 4. Proba următoare va da un spectru mult mai slab (vizibil uneori numai la grosimi apreciabil mai mari ale probei), curba b). Celelalte două probe nu vor arăta deloc

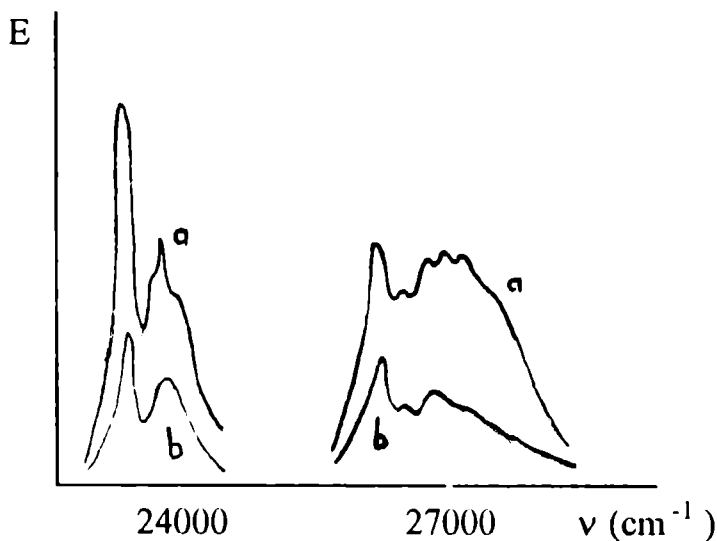


Fig.4.

prezența ionului de Mn^{2+} în măsurători obișnuite de absorbție optică. Problema este de a ști cum să punem în evidență ionul de Mn^{2+} în probele mai puțin concentrate. Trebuie să căutăm cauza care limitează sensibilitatea de detecție a ionului de mangan în probele slab concentrate.

În măsurătorile de absorbție se compară două radiații având intensitățile I_0 , incidentă, și I , transmisă. Eroarea care se face în măsurătorile spectrofotometrice atinge cam 1%. Această limitare este legată de fluctuațiile

radiației incidente "de comparație" care sunt de acest ordin de mărime: 1% din I_0 . Când semnalul de măsurat, I , nu diferă de semnalul incident, I_0 , cu mai mult de 1%, atunci această diferență între cele două semnale este "înghițită" de fluctuații și nu mai poate fi pusă în evidență în mod cert. Ionii de mangan absorb și în probele slab concentrate, dar nu suficient pentru a departaja semnificativ cele două fascicule ce se compară.

Calea de mărire a sensibilității de detecție constă în eliminarea procesului de comparare a celor două fascicule.

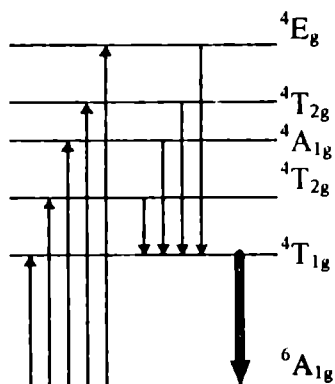


Figura 5.

Ionul de mangan este luminescent în cristale de tipul amintit. Radiația de reemisie corespunde tranziției ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$, care este interzisă în primă aproximație de regula spinului (în plus față de interdicția Laporte care se referă la absolut toate tranzițiile sistemului $Mn^{2+}-6Cl$). Examinând schema de nivele din figura 5, observăm că orice excitare s-ar produce (de exemplu prin absorbție optică, ajutată de procesele vibronice, care relaxează parțial regula lui Laporte) pe oricare din stările excitate,

toate vor duce la acumularea excitării pe nivelul ${}^4T_{1g}$, deoarece aici tranziția de pe nivelele superioare este permisă de regula spinului, deci este mai probabilă. Creșterea populației pe nivelul ${}^4T_{1g}$ face ca numărul tranzițiilor pe secundă, de sus în jos, între stările ${}^4T_{1g}$ și ${}^6A_{1g}$ să fie destul de mare pentru a fi detectabil. Cum în măsurarea acestei radiații de luminescență nu mai avem un fascicol de comparație, el poate fi măsurat până la limita zgomotului de fond al sistemului de detecție, care depinde de calitatea acestuia și este cu câteva ordine de mărime mai mic decât fluctuațiile lui I_0 .

Montajul este arătat în figura 6. O sursă cu spectrul continuu (S) (o lampă cu filament de wolfram sau vapori de H_2 după caz) alimentată de un generator stabilizat (G_1), iluminează fanta de intrare (F_1) a unui monocromator (M) cu prismă (P).

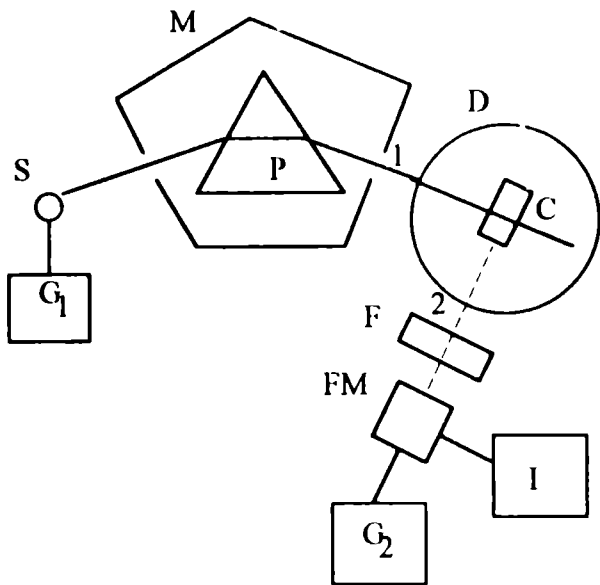


Fig. 6.

Fascicolul relativ monocromatic, care iese prin fanta de ieșire (F_2), cade pe probă (C), situată într-un dewar (D), pentru răcire cu azot lichid, prevăzut cu două ferestre de cuarț pentru iradiere (1) și observare (2). Raza incidentă este mai mult sau mai puțin absorbită de cristal iar fascicolul transmis sau reflectat de cristal suferă reflexii multiple în dewar, astfel încât o parte a lui iese și pe fereastra 2. Pentru a împiedica trecerea acestei radiații spre

fotomultiplicatorul (FM), care măsoară radiația de luminescență a probei, se pune în calea ei un filtru potrivit (F). Radiația de luminescență a cristalului cade toată nedescompusă spectral, pe fotomultiplicator, alimentat de sursa G_2 și conectat la instrumentul I, care înregistrează intensitatea semnalului fotomultiplicatorului, proporțională cu intensitatea globală a radiației de luminescență. Luminescența cristalului se produce numai când cristalul absoarbe o radiație incidentă, care să producă excitările corespunzătoare. Presupunând că pierderile de energie în procesul de absorbție-luminescență provin doar din relaxări fononice și deci că numărul de procese se conservă rezultă o proporționalitate între intensitatea radiației incidente și cea de luminescență.

Astfel se poate determina spectrul de absorbție al unei probe măsurând spectrul corespunzător de luminescență, deoarece semnalul de luminescență va crește când cristalul absoarbe și va scădea când absorbția scade, indiferent de banda de absorbție, pentru că toate duc la activarea aceleiași radiații de luminescență. Spre deosebire de măsurătorile de absorbție aici semnalul de măsurat nu este comparat cu altul. Asta înseamnă două lucruri: unul bun, creșterea apreciabilă a sensibilității de detecție a absorbției ionului Mn^{2+} , și altul rău, nu obținem valori absolute ale

absorbției respective. În multe cazuri nu avem nevoie de așa ceva, încât reținem avantajul detecției.

Pentru a scoate în evidență toate aceste lucruri, vom face următoarele măsurători:

a) Spectrele de absorbție ale probelor de concentrații mari, 5% și 1,5% pe domeniul spectral cuprins între 12000 și 30000 cm^{-1} , utilizând spectrofotometrul Cary 118, cu adaptor pentru măsurători la temperatura azotului lichid. Nu vom măsura probele de concentrații mai mici: din cele două spectre înregistrate va rezulta clar că absorbția în probele mici este nedectabilă (eventual se poate încerca proba de 0,4%).

b) Se vor măsura spectrele de excitare ale celor patru probe, în montajul din figura 4, pe același domeniu spectral ca cele de absorbție. Spectrul de excitare este ceea ce se obține pe înregistrator, deoarece orice semnal este produs exclusiv prin excitarea stărilor superioare ale ionului Mn^{2+} , excitare produsă prin absorbție din fascicolul din fascicolul incident. Prin urmare, spectrul de luminescență trebuie să urmeze, în anumite limite, pe cel de absorbție. Două fenomene mai importante, duc la stricarea acestui paralelism: dependența slabă, de obicei neimportantă, de lungimea de undă a randamentului cuantic în procesul de absorbție-emisie, și interacția de schimb între ionii de Mn^{2+} . Acest din urmă fenomen depinde de concentrația probelor (apare numai la valori superioare ale acesteia), pe când primul este independent de ea.

Comparând curbele de absorbție și luminescență ale probei de 5% (și eventual cele ale probei de 1,5%) se va determina gradul de credibilitate al curbelor de luminescență, ca înlocuitoare ale celor de absorbție. Aceste rezultate vor fi utilizate la interpretarea spectrelor (exclusiv la luminescență) ale probelor slab concentrate în Mn^{2+} , luându-le, cu corecțiile necesare, ca spectre de absorbție (imposibil de măsurat direct). Spectrele de "absorbție" astfel măsurate servesc la determinarea valorii concentrației ionului de Mn^{2+} în probe la care se produce decuplarea spinilor lor, adică la care încetează schimbul (vezi d).

c) Se vor face rapoarte de intensități (în unități arbitrare), folosind înălțimile picurilor

benzilor, în vederea stabilirii aproximative a raportului luminescență/absorbție, variației randamentului cuantic în funcție de lungimea de undă, la câteva benzi care nu prezintă efecte de schimb, departajarea benzilor făcându-se după comportarea lor la variația concentrației ionului de Mn^{2+} în probe.

d) Se va stabili limita de concentrație până la care nu se observă un cuplaj între spinii ionilor vecini. Acest lucru este ilustrat de schimbarea (scăderea) randamentului cuantic la unele benzi dintre care cea mai importantă este situată la 23700 cm^{-1} (a se vedea și lucrarea XVII).

XVII. Polarizația vibronică

Ne vom limita la tranziții de dipol electric.

Luăm un cristal uniax adică unul în care o direcție, de exemplu z, formează o bază pentru o reprezentare ireductibilă a grupului, iar celelalte două, x și y, împreună, formează o altă reprezentare ireductibilă. Cu un astfel de exemplu ne întâlnim la benzen în spectrele electronice, dar având în vedere că în faza lichidă moleculele pot avea orice orientare în spațiu, caracterul de polarizare al spectrului nu poate fi detectat experimental.

Intr-un monocristal toate moleculele vor avea aceeași orientare în spațiu și situația de mai sus poate fi detectată prin măsurarea spectrelor în lumină polarizată.

Cristalul pe care-l vom măsura trans-[Co(en)₂Cl₂], are complecși elementari orientați, de tipul arătat în figura 1. Montajul pentru înregistrarea spectrelor va fi cel arătat în figura 2, în care S este sursa spectrală cu spectru continuu, L₁ și L₂ două lentile, P un polarizor, C cristalul, iar Sp aparatul spectral, un spectrofotometru pentru vizibil și ultraviolet.

La început vom proceda la orientarea cristalului. Dacă rotind cristalul în planul lui, în jurul axei optice a sistemului (linia punctată), spectrul nu se schimbă, vom ști că axa optică a sistemului coincide cu axa optică a sistemului de iluminare. În acest caz orientarea axei polarizorului, în planul lui, este indiferentă. (Dacă la prima încercare se obține alt rezultat orientăm cristalul până când se realizează situația descrisă mai sus.) Rotind

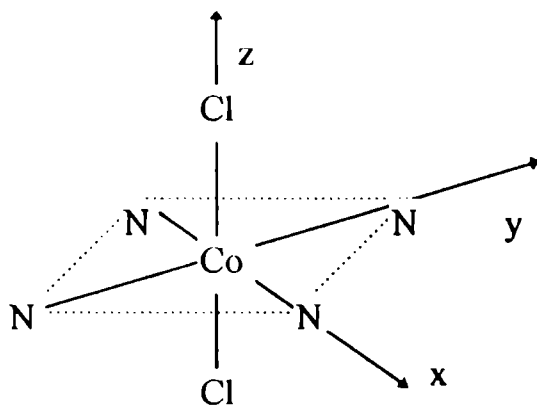


Fig. 1.

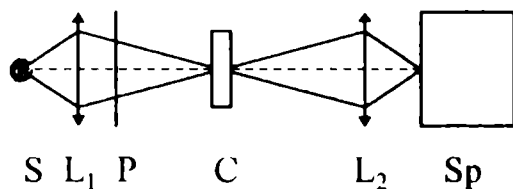


Fig. 2.

cristalul cu 90° în jurul unei axe orizontale, perpendiculară pe axa sistemului, și așezând polarizorul astfel încât vectorul electric al radiației optice a sursei (sau planul de vibrație al polarizorului) să fie vertical, înregistrăm spectrul cristalului. Apoi, rotim cristalul cu 90° față de axa de simetrie a sistemului optic și mai înregistrăm odată spectrul de absorbție al aceluiași cristal. Cele două spectre măsurate vor diferi așa cum se arată în figura 3 [33]

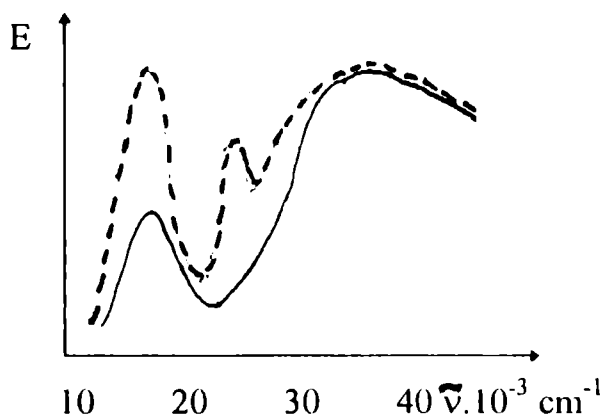


Fig. 3.

Analiza rezultatelor este relativ simplă. Pentru asta avem nevoie de câteva date:

- a) simetria moleculei (complexului),
- b) stările ionului de cobalt,
- c) modurile normale de vibrație ale complexului,
- d) comportarea coordonatelor (adică a

componetelor dipolului electric).

Simetria moleculei (complexului) este D_{4h} .

Stările ionului liber de cobalt se vor despică în câmpul ionilor de clor și azot, din prima sferă de coordinație a cobaltului și dacă ne limităm la stările de singlet vom avea situația reprezentată în figura 4, așa cum rezultă din diagrama 55 din curs

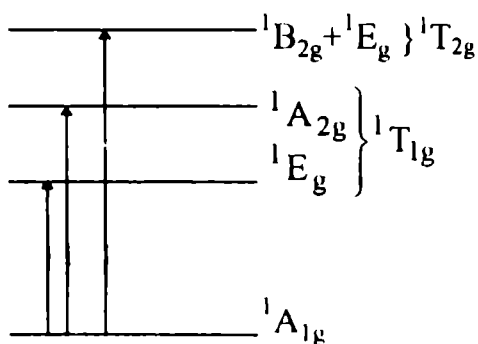


Fig. 4.

(a se ține seama că avem de-a face cu un "low-spin"-complex, că ionul de cobalt este trivalent în acest caz și că numai tranzițiile către stări cu același spin cu al stării fundamentale sunt luate în considerație). Stările moleculare înscrise în diagramă provin din despicarea stărilor de simetrie O_h , când aceasta trece în D_{4h} , și anume

${}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g} + {}^1E_g$, iar ${}^1T_{2g} \rightarrow {}^1B_{2g} + {}^1E_g$. Primul caz apare despicat, adică produce două benzi separate, 16000 cm^{-1} și respectiv 22000 cm^{-1} în timp ce starea ${}^1T_{2g}$, deși despicată de câmpul cristalin de simetrie mai joasă, ceea ce se observă prin lărgirea mare a benzii de la 30000 cm^{-1} , cele două componente sunt largi și deci nerezolvate.

Să vedem acum care sunt regulile de selecție pentru tranzițiile de dipol electric între stările menționate în figura 4. Trei cazuri distincte există aici (de fapt există patru dar două sunt aceleași din punctul de vedere al simetriei). Având în vedere că coordonatele spațiale formează baze pentru două reprezentări, $A_{2u}(z)$ și $E_u(x,y)$, avem următoarele cazuri, după simetriile integranților momentelor de tranziție corespunzătoare:

$$\begin{array}{ll} A_{1g} A_{2u} A_{2g} = A_{1u} & A_{1g} E_u A_{2g} = E_u \\ A_{1g} A_{2u} B_{2g} = B_{1u} & A_{1g} E_u B_{2g} = E_u \\ A_{2g} A_{2u} E_g = E_u & A_{1g} E_u E_g = A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} \end{array}$$

Din punctul de vedere electronic nici o tranziție nu este permisă (pentru că nici un produs nu-l conține pe A_{1g}). Prima este cea mai eficientă cale de relaxare a regulei de selecție spațiale prin interacția cu vibrația moleculară, care scoate temporar ionul de cobalt din centrul de simetrie, producând un complex necentrosimetric. Complecșii necentrosimetrici amestecă stările pare cu cele impare și prin aceasta face ca tranzițiile interzise, să fie permise când apare o deformare. Simetriile modurilor normale de vibrație ale moleculei noastre $[\text{CoCl}_2\text{N}_4]$ având simetria D_{4h} sunt [1]:

$$\Gamma_{mn} = 2A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{1u} + 3E_u$$

Dintre reprezentările produs numai reprezentarea A_{1u} lipsește în tabela reprezentărilor generate de modurile normale de vibrație și este singura căre lasă o tranziție interzisă, chiar când intervin vibrațiile și anume tranziția $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$, după direcția z , adică după direcția axei optice a cristalului. Acest fenomen de interzicere a

unei tranziții după o direcție și după alta nu, adică de modificare a absorbției cu direcția în probă, se numește dicroism.

Spectrul măsurat arată că nu există aproape nici un fel de polarizare la 30000 cm^{-1} , unde intervin tranzițiile datorate stărilor B_{2g} și E_g provenite din T_{2g} . Apoi, se observă o polarizare completă a spectrului la 22000 cm^{-1} , tranziția la starea $A_{2g}(T_{1g})$, din cauză că după z aici avem o interdicție completă. În fine, se vede o polarizare parțială a spectrului la 16000 cm^{-1} , tranziția la $E_g(T_{2g})$, dar nu se vede așa ceva la 30000 cm^{-1} , unde deasemenea avem tranziție către $E_g(T_{2g})$. Din punctul de vedere al simetriei nu există nici o diferență între cele două stări E_g , dar se vede că modul cum sunt relaxate tranzițiile după direcția z și după direcțiile x,y diferă. Această diferență se produce printr-o variație de intensitate de absorbție, după direcțiile amintite. Variația de intensitate ar trebui să se observe în ambele cazuri (16000 și 30000 cm^{-1}) dar , având în vedere că banda de la 30000 cm^{-1} este produsă și de tranziția către starea B_{2g} și că componentele sunt lărgite, efectul nu se vede decât în foarte mică măsură.

XVIII. Molecula de amoniac

Amoniacul, NH_3 , se pretează bine la studiul formei moleculare prin intermediul teoriei grupurilor și prin spectrele sale optice măsurate.

Să vedem mai întâi cum sunt așezați atomii în molecula NH_3 , ce forme moleculare pot fi imaginate cu cei patru atomi care o constituie. Se vede ușor că două forme sunt cele mai probabile : forma planară, având simetria \underline{D}_{3h} , fig.1.a, și forma piramidală, având simetria \underline{C}_{3v} , fig.1.b, ambele fiind deci figuri geometrice regulate, fapt impus de către existența a trei atomi de un fel, H, și unul singur de altă natură, N. Nu pot fi însă excluse încă alte trei forme de simetrie mai joasă, care nu pot apare decât în condiții speciale, cum ar fi cazul în care molecula de amoniac este plonjată într-o rețea cristalină. În starea gazoasă însă, se poate presupune că nu sunt posibile decât primele două forme. Să luăm acest caz, al stării gazoase, și să vedem ce fel de

spectre trebuie să aibă molecula pentru cele două forme geometrice posibile, având simetriile \underline{D}_{3h} și \underline{C}_{3v} . Intrucât spectrul electronic al unei astfel de molecule este situat departe în domeniul ultraviolet nu vom aborda problema noastră pe această cale, cu atât mai mult cu cât spectrele de vibrație din domeniile I.R. și Raman sunt suficiente pentru a depista forma reală a moleculei.

Să vedem mai întâi care sunt simetriile stărilor posibile și apoi ce tranziții pot avea loc între ele. Vom lua în considerare numai starea electronică fundamentală (singura implicată) și modurile normale de vibrație, în cele două cazuri. Pentru aflarea simetriei stării electronice fundamentale utilizăm modelul atomului unificat. Configurația electronică a azotului

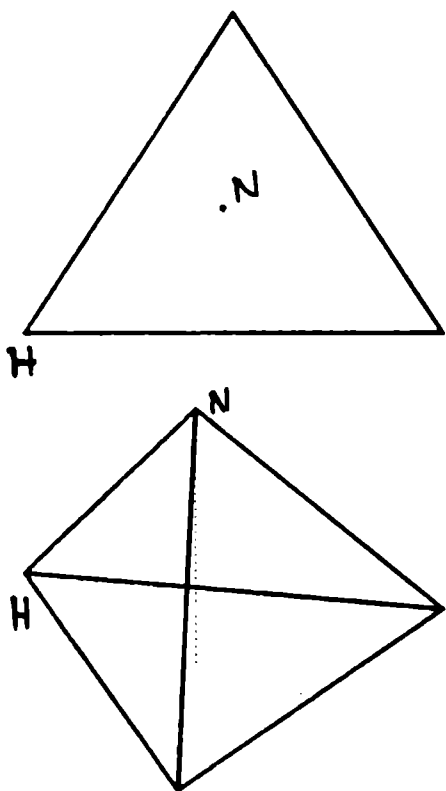


Fig.1.

este: $1s^2 2s^2 2p^3$. Cu cei trei electroni ai atomilor de hidrogen, care trec pe azot, acesta va avea următoarea configurație de atom unificat: $1s^2 2s^2 2p^6$. Momentele fiind aici compensate, termenul spectral corespunzător nu poate fi decât 1S_g . Utilizând tabela de corelare (vezi cursul) găsim că acest termen se transformă pentru simetriile \underline{D}_{3h} și \underline{C}_{3v} în $^1A_1'$ și respectiv 1A_1 . Cu alte cuvinte, în ambele cazuri starea electronică fundamentală are simetrie totală. Neoperând cu tranziții electronice, spinul stărilor nu interesează, deci avem A_1' respectiv A_1 .

Trecând la modurile normale de vibrație, prin comparație cu ionul CO_3^{2-} (vezi cursul) găsim că în simetria \underline{D}_{3h} molecula posedă șase moduri normale (din care două dublu degenerate), desemnate prin reprezentările: A_1' , A_2'' și $2E'$. În simetria \underline{C}_{3v} vom avea două vibrații fundamentale cu simetria A_1 și două dublu degenerate cu simetria E .

Pentru a putea stabili regulile de selecție mai trebuie să determinăm comportarea dipolului electric (prin tranzițiile în I.R.) și ale polarizabilității (legate de spectrul Raman), adică comportarea coordonatelor spațiale simple și ale produselor lor binare (inclusiv pătratele). În simetria \underline{D}_{3h} coordonatele x și y , împreună, generează reprezentarea E' , iar z pe A_2'' , în timp ce produsele xy și yz împreună dau pe E'' , x^2-y^2 și xy pe E' , iar z^2 este bază pentru reprezentarea total simetrică A_1' .

Molecula cu simetria \underline{C}_{3v} are reprezentările E și A_1 generate de x și y respectiv z , pe de o parte, E (de două ori) de către xz și yz , ori x^2-y^2 și xy și A_1 de către z^2 , pe de alta. În ambele cazuri avem deci câte patru fundamentale.

Asemănător se poate vedea că pentru simetriile \underline{C}_1 , \underline{C}_s și \underline{C}_{2v} există câte șase fundamentale.

Reprezentând ceea ce am obținut până acum, obținem tabela 1.

Tabela 1.

Simetria	\underline{D}_{3h}	\underline{C}_{3v}	\underline{C}_{2v}	\underline{C}_s	\underline{C}_1
Stare fundamentală 1S_g	A_1'	A_1	A_1	A'	A
Moduri normale	$A_1'+A_2''+2E'$	$2A_1+2E$	$3A_1+2B_1+B_2$	$4A'+2A''$	$6A$
Coordonate simple	$A_2''+E'$	A_1+E	$A_1+B_1+B_2$	$2A'+A''$	$3A$
Produse binare	$A_1'+E'+E''$	A_1+2E	$2A_1+A_2+B_1+B_2$	$3A'+2A''$	$5A$

Rezultă de aici că ultimele trei grupuri trebuie să prezinte spectre diferite de primele două, prin aceea că au câte șase fundamentale, în timp ce primele au numai câte patru.

Să înregistrăm acum spectrele I.R. și Raman ale moleculei de NH_3 în stare gazoasă. Ne folosim pentru aceasta de mijloacele și metodele cunoscute. Constatăm că molecula de amoniac are numai patru fundamentale situate la numerele de undă date în tabela 2. Asta elimină în primul rând cele trei forme de simetrie joasă ale moleculei (ultimele trei din tabela 1).

Tabela 2

m.n.	I.R.	Raman
	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$
$\tilde{\nu}_1(A_1)$	3337	3334
$\tilde{\nu}_2(A_1)$	932	934
	968	964
$\tilde{\nu}_3(E)$	3414	-
$\tilde{\nu}_4(E)$	1627	-

Notă: Componenta $\tilde{\nu}_1(3337 \text{ cm}^{-1})$ a spectrului I.R. poate apare deasemenea dedublată. Ca și la $\tilde{\nu}_2$ explicarea dedublării cere

luarea în considerare a pozițiilor pe care le poate avea în moleculă atomul de azot.

Spectrele Raman nu prezintă componentele $\tilde{\nu}_3$ și $\tilde{\nu}_4$, dar asta numai datorită faptului că tranzițiile corespunzătoare sunt foarte slabe. Ele sunt însă total interzise.

Pentru a tranșa și dilema \underline{D}_{3h} - \underline{C}_{3v} să vedem ce tranziții sunt posibile în aceste două simetrii în spectrele I.R.. Ele sunt ilustrate în figura 2. De aici se vede imediat că simetria \underline{C}_{3v} este cea corectă deoarece, dacă ea ar fi \underline{D}_{3h} n-ar trebui să observăm

decât trei benzi de absorbție. Numai una din cele două tranziții punctate poate avea loc, deoarece A_1' nu se găsește printre reprezentările generate de coordonatele spațiale (cele două reprezentări A_1 în \underline{C}_{3v} devin A_1' și A_2'' în \underline{D}_{3h} , iar coordonatele dau A_2'' și E'). Rezultă clar că forma moleculei este piramidală regulată și arată ca în figura 1.b.

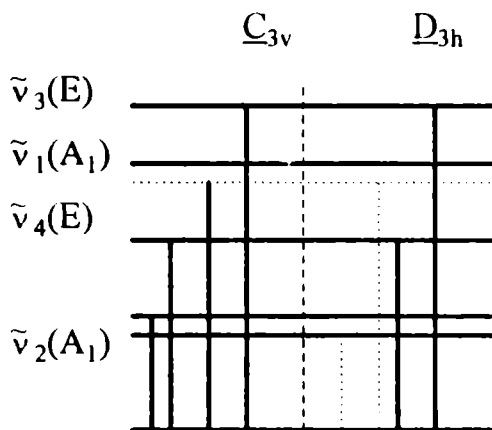


Fig. 2.

XIX. Spectrele moleculei de Benzen

Ne propunem să analizăm comportarea spectrală a moleculei de benzen așa cum apare ea din măsurătorile corespunzătoare extinse la tot domeniul optic: U.V., vizibil, I.R. și Raman bazându-ne pe rezultatele teoriei grupurilor.

Mai întâi vom măsura deci aceste spectre.

Domeniul U.V. Literatura menționează patru benzi spectrale distincte observate în acest domeniu, centrate la 3390 Å, 2580 Å, 2020 Å și 1780 Å (vezi Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", vol. III, pag. 350, [7]). Se afirmă că prima dintre aceste benzi este slabă și că două alte benzi (deci în total șase) sunt prezise, dar acestea din urmă nu se văd experimental.

Dintre benzile măsurabile, cea mai intensă este cea de la 1780 Å, celelalte, spre lungimi de undă mari, fiind tot mai slabe, așa încât ultima, cea de la 3390 Å, nu apare experimental. Acest ultim fapt este în contradicție cu afirmația lui Herzberg (cum că banda se vede) și vom arăta că tranziția corespunzătoare nu poate avea loc.

Măsurătorile din U.V. vor fi făcute cu spectrofotometrul "Cary" 118C, produs de firma "Varian". Vom utiliza cuve din cuarț, de 1 cm grosime și soluții de benzen în alcool etilic (distilat lent pe o coloană de sticlă de 1-1,5 m, umplută cu filamente de wolfram, dintr-un vas de fierbere în care s-a pus CaCl_2 uscat). Deoarece ne interesează mai ales pozițiile acestor benzi și numai orientativ intensitățile lor, nu este nevoie să cunoaștem exact concentrațiile benzenului în alcool. Valorile coeficienților de extincție corespunzători pot fi luate din [7].

Măsurătorile vor începe cu banda de la 2580 Å, care este bine structurată și ușor observabilă. Este suficient să introducem în cuva de măsură, plină cu alcool etilic, vârful unei baghete de sticlă care a fost imersată în prealabil în benzen curat. Eventualele corecturi de concentrație, pentru a obține un spectru în limitele $E = 0-2$, le vom face printr-o a doua imersare a baghetei sau golirea parțială a cuvei și adăugarea de alcool distilat.

Pentru măsurarea benzii următoare, situată la 2020 Å, vom dilua , cam de 30 ori, soluția precedentă: golim aproape complet cuva de măsură și adăugăm alcool. Corecțiile, eventual necesare, se fac ca mai sus.

Cea de a treia bandă, cea de la 1780 Å, fiind mai intensă, cere o diluție de cca. 10 ori a soluției precedente (eventual se va lucra cu cuve subțiri, submilimetrice, pentru a contracara efectul solventului, care aici absoarbe foarte mult). Înregistrarea ei se va putea face numai după "spălarea" spectrofotometrului cu azot gazos, lipsit de oxigen și vapori de apă. Aparatul spectral are orificii speciale pentru intrarea și ieșirea azotului (vezi instrucțiunile spectrofotometrului). Operația de "spălare" , la un debit corespunzător va dura două-trei ore, înaintea înregistrării spectrului și în timpul acestei operații. Azotul va fi luat dintr-un dewar cu azot lichid în care introducem un cuptor electric (o spirală de nichelină montată într-un tub de cuarț).

Odată efectuată și această măsurătoare , ne întoarcem la domeniul U.V. uzual, umplem cuva cu benzen curat și încercăm să punem în evidență banda care ar trebui să apară la 3390 Å. Căutăm și pe cele prezise, dar neobservate, ce ar trebui să se producă la 2600 Å și 2190 Å [7]. Vom vedea că ele nu apar, deși concentrația mostrei este de zeci , sau chiar sute, de mii de ori mai mare decât în cazurile în care primele trei benzi au fost observate (vom încerca să depistăm benzile de la 2600 Å și 2190 Å și cu soluțiile cu care am pus în evidență benzile vecine lor: 2580 Å respectiv 2020 Å - deoarece s-ar putea ca la concentrația enormă a substanței pure, acestea să fie acoperite de benzile deja observate). Astfel vom găsi că nici una din benzile: 3390 Å, 2600 Å și 2190 Å, nu apare.

Benzenul este transparent în întregul domeniu vizibil așa încât nu ne vom ocupa de această parte a spectrului.

Spectrul în infraroșu al benzenului va fi înregistrat cu orice aparat uzual pe domeniul 2 μm -25 μm utilizând o cuvă de KBr, având o distanță de 0,5 mm între plăci. Se va folosi benzen pur (distilat), manipularea cuvelor se va face cu mănuși de cauciuc și nu se va respira spre cuvă în timpul operațiilor de umplere, montare pe

aparat și golire acestora.

Se vor face și măsurători în stare de vapori a benzenului, utilizând o cuvă pentru gaze și vapori, de 10 cm grosime (Zeiss), cu geamuri de NaCl sau KBr. Pentru aceasta este suficient să introducem în cuvă o picătură de benzen și să aspirăm de câteva ori pentru a mai dilua mostra (vapori de benzen). Se închid robinetele cuvei și se fac măsurătorile. Când vom interpreta rezultatele, ne vom baza mai ales pe acestea din urmă.

Aceste măsurători vor evidenția o serie de intensități diferite. Ne vom ocupa mai ales de cele mai intense, situate la 671 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 3045 cm^{-1} și 3099 cm^{-1} (ultimele incomplet rezolvate), sau mai simplu, din ultimele două o luăm doar pe cea de la 3099 cm^{-1} . În afară de acestea, apar și alte benzi, de intensități mai mici, mai ales în proba lichidă.

Spectrul Raman al benzenului, numai în fază lichidă, va fi măsurat cu un monocromator dublu, cu rețea plană, de tip GDM-1000, produs de firma "Zeiss". Probele vor fi iradiate cu o sursă laser He-Ne (S), de 40 mW, la $632,8\text{ nm}$ (15803 cm^{-1}), figura 1. Proba este pusă într-o cuvă obișnuită pentru măsurători de absorbție (C), dar cu baza și capacul transparente. Ea se montează într-un sistem optic OO' de pendulare a razei și de proiecție (L) pe fanta de intrare (F) a monocromatorului. Raza laser este îndreptată în sus, pe verticală, cu ajutorul unei prisme cu reflexie totală (P) și pendulează de câteva ori în cuvă pentru a obține un efect mai mare. Razele

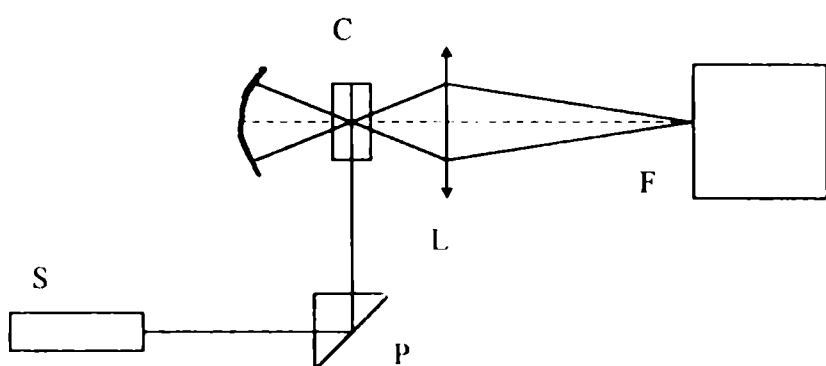


Fig. 1

împrăștiate de către moleculele de benzen sunt prinse parțial de către lentilă, care formează imaginea cuvei, mărită de patru ori, pe fantă. Acest aranjament asigură iluminarea corectă a monocromatorului.

Spectrul Raman al benzenului se înregistrează acum direct, la inductorul compensatorului monocromatorului, în domeniul 12500-19000 cm^{-1} . Măsurarea poziției componentelor nu se face față de excitatoare, deoarece această linie apare mult lărgită, datorită raportului enorm al intensităților excitatoare/împrăștiată care poate fi de 10^5 - 10^6 . Mult mai exact se pot determina pozițiile liniilor Raman, când se pot detecta atât componentele Stokes cât și cele anti-Stokes. Distanța în spectru, între componentele perechilor se va împărți la doi și astfel se găsește distanța excitatoare-împrăștiată [38].

Spectrele I.R. și Raman măsurate se vor compara cu cele din Herzberg [38]. Vom utiliza din aceeași lucrare spectrele I.R. și Raman ale moleculei C_6D_6 , Tabelele 122 și 123. Ne vom servi în efectuarea analizei spectrelor și de intensitățile relative ale componentelor, înscrise în tabelele 122 și 123. Acesta este întregul material experimental și bibliografic de care avem nevoie.

Trecând acum la modelul moleculei de benzen ne amintim că simetria ei este D_{6h} . Stările electronice provin din cele ale atomilor de carbon și anume din stările p_z ale acestora (vezi cursul). Rezultă că nici o tranziție de acest tip nu este permisă când este vorba de momentul de dipol electric P (care produce, în toate cazurile, benzile de absorbție cele mai intense). Într-adevăr, funcțiile de undă ale stărilor electronice moleculare vor fi toate antisimetrice, deoarece p_z -urile inițiale sunt antisimetrice iar molecula de benzen, având centru de inversie, nu amestecă stările de parități diferite. Momentul de dipol electric este tot antisimetric, așa încât orice integrală de tranziție de tipul:

$$\Pi = \int \Psi_f \hat{P} \Psi_i d\tau$$

va fi nulă, integrandul comportându-se antisimetric. (Ψ_f și Ψ_i fiind f.d.u. ale stărilor finală și inițială.)

Noi am observat însă, pe cale experimentală, că benzenul are benzi de absorbție și deci regula de selecție amintită nu este riguros valabilă.

Asemenea relaxări se produc din cauza cuplajului vibronic. Prin urmare, pentru a explica spectrul electronic al moleculei de benzen, este nevoie să cunoaștem modurile normale de vibrație ale moleculei de benzen și simetriile stărilor electronice. Spectrul I.R. și Raman vor fi explicate tot prin intermediul vibrațiilor moleculare.

Să începem cu stările electronice. Când am calculat stările unielectronice ale moleculei de benzen am văzut că cei șase orbitali atomici p_z , produc patru stări moleculare având simetriile: a_{2u} , b_{2g} , e_{1g} și e_{2u} (curs pag.185, fig.100). Două dintre aceste stări sunt de legătură, a_{2u} și e_{1g} și ocupate cu 2 respectiv 4 electroni. Celelalte două stări, de antilegătură, sunt neocupate. Din cele două ocupate trebuie să construim stările multielectronice moleculare. Acest lucru se poate face pe două căi: luând produsul $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$ pentru starea fundamentală și $(a_{2u})^2(e_{1g})^3e_{2u}$ la stările excitate ale moleculei, sau considerând formalismul atomului unificat, care e mai simplu, dar se aplică numai stării fundamentale. În acest din urmă caz considerăm că cei șase orbitali p_z , ocupați fiecare cu câte un electron, sunt de fapt cei șase orbitali p ai unui atom (inclusiv spinul). Astfel, molecula de benzen este echivalentă, în starea ei fundamentală, cu un atom liber având ultima pătură, de tip p , complet ocupată cu electroni, cum este atomul de neon, adică un atom cu configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^6$. Evident că starea fundamentală a acestui atom trebuie să fie 1S_g deoarece toate momentele (orbitale și de spin) sunt compensate ($L=0$, $S=0$). Tabela de corelare (vezi cursul) ne spune că în simetria D_{6h} , căreia îi aparține molecula de benzen, o stare 1S_g se transformă în $^1A_{1g}$, adică ea este o bază pentru reprezentarea total simetrică a grupului. Deci, starea electronică fundamentală, multielectronică, a moleculei de benzen are simetria $^1A_{1g}$. Pentru ca (1) să poată avea loc, trebuie să ne convingem că tranziția $e_{1g} \rightarrow e_{2u}$, în schema unielectronică, este posibilă prin mecanismul schimbării dipolului electric molecular, care este cel mai eficient. Astfel, trebuie să luăm în considerare produsele:

$$e_{1g} a_{2u} e_{2u} = e_{1g} e_{2u} = b_{1u} + b_{2u} + e_{1u} \quad (1)$$

$$e_{1g} e_{1u} e_{2u} = e_{1g}(b_{1g} + b_{2g} + e_{1g}) = e_{2g} \dots a_{1g}$$

în care termenii mijlocii sunt reprezentările generate de componentele dipolului electric, a_{2u} pentru z și e_{1u} pentru x, y . Se vede imediat că a doua relație asigură tranziția, deoarece produsul conține reprezentarea total simetrică a_{1g} .

Există și alte scheme de excitare în diagrame unielelectronice, ca de pildă tranziția $e_{1g} \rightarrow b_{2g}$. Dacă facem produsele corespunzătoare pentru a găsi momentul tranziției vedem că aceasta nu poate avea loc. Alte combinații, cum sunt $a_{2u} \rightarrow e_{2u}$ sau $a_{2u} \rightarrow b_{2g}$ sunt de asemenea nerealizabile, prima din cauza parității, a doua din cauza energiei implicate, care este foarte mare și iese din domeniul optic.

Prin urmare vom considera numai tranziția $e_{1g} \rightarrow e_{2u}$ (1) și vom construi schema multielectronică din această configurație, exclusiv. Pentru a afla acum simetriile stărilor multielelectronice excitate, va trebui să efectuăm produsul reprezentărilor unielelectronice, scris mai înainte și vom găsi:

$$(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 e_{2u} = e_{1g}^3 e_{2u} = 3B_{1u} + 3B_{2u} + 5E_{1u} \quad (2)$$

Vom avea deci trei stări multielelectronice, cu simetriile găsite mai sus. Dacă luăm însă în considerare și spinul, atunci, fiecare dintre termenii spectrali (2) vor putea fi atât singleți cât și tripleți:

$${}^1B_{1u}, {}^3B_{1u}, {}^1B_{2u}, {}^3B_{2u}, {}^1E_{1u}, {}^3E_{1u}$$

Amintindu-ne că starea fundamentală are simetria ${}^1A_{1g}$, să vedem dacă pot exista tranziții electronice de dipol electric (prin absorbție optică), într-o astfel de moleculă. În simetria \underline{D}_{6h} , coordonatele spațiale, proporționale cu dipolul electric, sunt baze ale reprezentărilor: A_{2u} , coordonatele z și E_{1u} , coordonatele x și y , ca înainte. Astfel vom avea de calculat reprezentările integranților momentelor de tranziție scrise cu părțile spațiale ale f.d.u. pentru cele două cazuri (direcția z și planul xy):

z	\rightarrow	$A_{1g}A_{2u}B_{1u}$	$=$	B_{2g}
x,y	\rightarrow	$A_{1g}E_{1u}B_{1u}$	$=$	E_{2g}
z	\rightarrow	$A_{1g}A_{2u}E_{1u}$	$=$	E_{1g}
x,y	\rightarrow	$A_{1g}E_{1u}E_{1u}$	$=$	$A_{1g}+A_{2g}+E_{2g}$
z	\rightarrow	$A_{1g}A_{2u}B_{2u}$	$=$	B_{1g}
x,y	\rightarrow	$A_{1g}E_{1u}B_{2u}$	$=$	E_{2g}

Prima observație este aceea că rezultatele tuturor produselor sunt pare ("gerade"), ceea ce înseamnă că numai moduri normale "gerade" pot relaxa regula spațială de selecție. A doua, că o singură tranziție este parțial permisă din punctul de vedere al simetriei spațiale a stărilor electronice: $A_{1g}E_{1u}E_{1u}$, în care este cuprinsă reprezentarea total simetrică. Calculând energia acestor stări cu spin constatăm că ordinea este cea dată în figura 2 [7], în care au fost trecute și componentele dipolului electric. Deci există o singură tranziție (1780 Å) permisă spațial și de spin. Totuși noi observăm și alte două benzi la 2020 Å și 2580 Å. Mecanismul relaxării spațiale constă în vibrațiile moleculare. Acestea reprezentate prin modurile normale de vibrație, figura 3, vor interfera cu produsele (3) și vor induce relaxări.

Modurile normale ale grupului D_{6h} sunt :

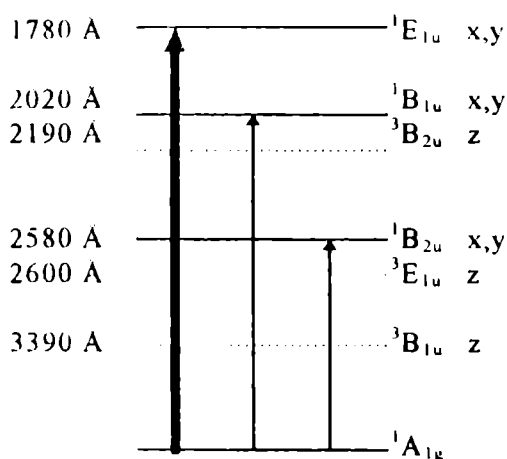
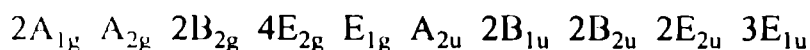


Fig. 2.

Examinând modurile normale de vibrație vedem că relaxarea se produce de către modurile B_{2g} și E_{2g} (atât după z cât și după x,y), producându-se banda de la 2020 Å, și numai E_{2g} (după x,y) pentru 2580 Å.

Benzile de la 3390 Å, 2600 Å și 2190 Å sunt interzise spațial și de spin și nu există nici un mecanism care să înlăture această interdicție.

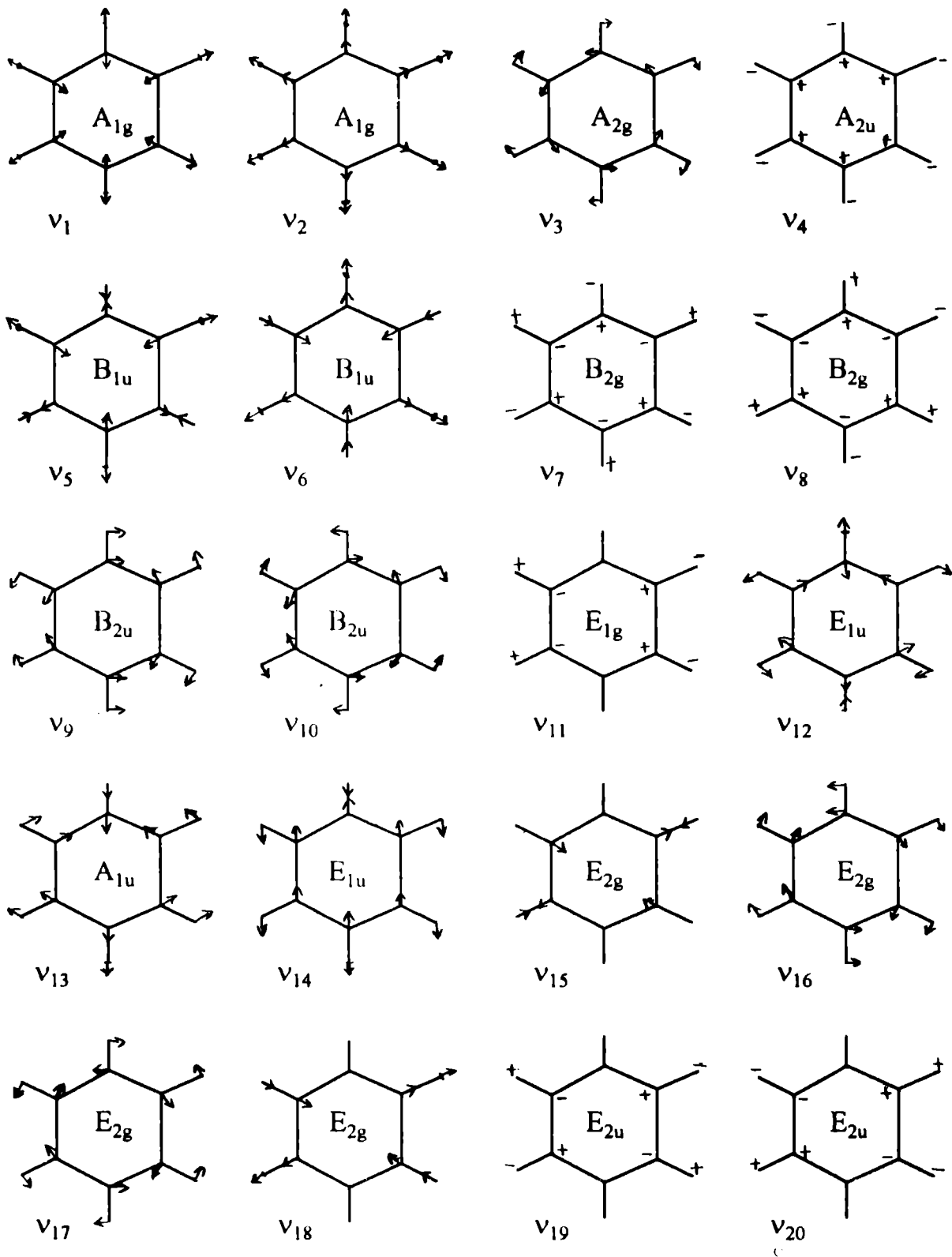


Fig. 3.

Să trecem acum la spectrul I.R. al moleculei de benzen. Pentru a corela benzile observate cu tranziții de dipol electric, trebuie să vedem care tranziții sunt imaginabile în general. Dacă toate m.n.v. sunt în starea fundamentală atunci simetria va fi A_{1g} . De aici pot avea loc tranziții către oricare dintre stările excitate ale m.n.v.. Pentru aceasta integrării trebuie să fie baze pentru reprezentarea total simetrică. Deoarece fundamentala generează pe A_{1g} , totul depinde de ceilalți doi factori: momentul de dipol electric și starea finală. Rezultă că pentru a avea benzi în I.R. este necesar ca reprezentările m.n.v. să fie identice cu cele ale momentului de dipol electric. Dipolul electric generează reprezentările A_{2u} și E_{1u} . Din lista reprezentărilor m.n.v. se vede că avem un singur mod din prima categorie și trei din a doua. Rezultă că pot exista cel mult patru benzi. Noi am observat cinci. Deci, trebuie să existe și altă explicație. Cea mai plauzibilă este rezonanța, fenomen prin care energia de excitare a unui mod coincide (este aproape egală) cu aceea a altui mod. Din tabela 123 din [38] se vede că e vorba de ν_{12} pe de o parte și $\nu_{13} + \nu_{14}$ pe de alta. Ele au aceeași simetrie, E_{1u} . Dintre benzile măsurate, numai dubletul $3045\text{-}3099\text{ cm}^{-1}$ poate fi interpretat ca implicând o rezonanță, din cauză că componentele respective sunt mai apropiate și mai slabe (probabilitatea de tranziție simultană este mai mică decât aceea a unei tranziții independente). Ne-au rămas tranzițiile către A_{2u} și $2E_{1u}$. Din tabela lui Herzberg pentru C_6H_6 și C_6D_6 , rezultă că banda cea mai puțin sensibilă la schimbarea lui H cu D este cea situată la 1485 cm^{-1} (1333 cm^{-1}). Din figura conținând m.n.v. rezultă că această bandă trebuie să fie datorată lui ν_{13} , care are simetria E_{1u} , aceasta neimplicând mișcări ale atomilor de H respectiv D. Ne-au rămas două benzi și două moduri: 671 cm^{-1} și 1037 cm^{-1} respectiv ν_4 și ν_{14} , cu simetriile A_{2u} și E_{1u} . Nici una dintre ele nu cuprinde variații C-C, ci numai C-H (C-D) așa încât nu se poate spune care-i care. Totuși examinând tabela 123 [38] vedem, din combinațiile în care intră ν_4 și ν_{14} , că ν_4 are frecvența mai mică. Se mai pot face rapoarte de intensitate între componente, care le pot departaja.

In cazul măsurării spectrului de difuzie combinată (Raman) vom găsi 8 benzi mai intense, situate la 606 cm^{-1} , 849 cm^{-1} , 992 cm^{-1} , 1178 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 3047 cm^{-1} și 3062 cm^{-1} . In condiții favorabile se pot vedea și alte benzi mai slabe. Ne vom ocupa numai de cele enumerate mai sus.

Ca la tranzițiile în I.R., nivelul fundamental are simetria A_{1g} , așa încât problema tranzițiilor este determinată de simetriile m.n.v. și de acelea ale polarizabilității moleculei. Polarizabilitățile sunt proporționale cu produsele binare de coordonate (inclusiv pătratele lor) care generează reprezentările: A_{1g} , E_{1g} și E_{2g} . In lista m.n.v. găsim două din prima categorie, una din a doua și patru din a treia. Prin urmare vom putea atribui direct șapte din cele opt benzi măsurate. Cele mai active sunt tranzițiile dictate de factorii care au simetriile A_{1g} , deoarece aici întregul produs are simetria A_{1g} , pe când în cazul celorlalte A_{1g} este doar o componentă, producând relaxări de mai mică anvergură. Modurile care au simetria A_{1g} sunt ν_1 și ν_2 , care după intensitățile benzilor măsurate, trebuie să corespundă frecvențelor 992 cm^{-1} și 3062 cm^{-1} , fără a ști care e una și care e alta. In spectrul Raman al moleculei C_6D_6 , acestor două frecvențe le corespund 945 cm^{-1} respectiv 2292 cm^{-1} , ceea ce înseamnă că ultima este mult mai tare afectată de schimbarea lui H cu D, în timp ce prima este modificată puțin. Rezultă imediat că:

$$\nu_1(\text{C-H}) = 3062\text{ cm}^{-1} \quad (2292\text{ cm}^{-1} \text{ pt C-D})$$

$$\nu_2(\text{C-C}) = 992\text{ cm}^{-1} \quad (945\text{ cm}^{-1} \text{ pt C-D})$$

și cu asta am terminat cu modurile având simetria A_{1g} . Ne-au rămas E_{1g} și $4E_{2g}$, ce vor trebui corelate cu benzile care au rămas.

Căutăm întâi acea frecvență (bandă) care e cel mai puțin sensibilă la înlocuirea lui H cu D în moleculă. Este ușor de văzut că este vorba de banda de la 1585 cm^{-1} (1559 în C_6D_6). Dintre modurile rămase, ν_{16} , de simetrie E_{2g} , nu conține întinderi C-H (C-D) și deci banda de la 1585 cm^{-1} corespunde modului ν_{16} . Ne-au rămas un mod E_{1g} și $3E_{2g}$. Următoarea, în ordine, care e mai puțin influențată de schimbarea H-D,

este banda de la 606 cm^{-1} (respectiv 577 cm^{-1}), care corespunde modului ν_{18} , având simetria E_{2g} .

Mai avem la îndemână rapoarte de intensități între benzile observate, cu care se poate stabili că banda de la 849 cm^{-1} aparține unei simetri diferite de acelea ale benzilor situate la 1178 cm^{-1} și 3047 cm^{-1} , ultimele două fiind asemănătoare din acest punct de vedere. Rezultă că 849 cm^{-1} are simetria E_{1g} a modului ν_{11} , în timp ce benzile de la 1178 cm^{-1} și 3047 cm^{-1} aparțin modurilor rămase, ν_{15} și ν_{17} , ambele având simetria E_{2g} , fără a putea spune mai mult. Aceste ultime considerații nu sunt suficient de concludente câtă vreme nu cunoaștem mărimile deplasărilor atomilor în timpul vibrației lor. Și aici combinațiile în care intră cele două frecvențe rămase, arată că ν_{15} este situată la 3047 cm^{-1} iar ν_{17} la 1178 cm^{-1} .

Informații suplimentare se pot obține dacă se captează benzenul într-o rețea cristalină în care toate moleculele sunt la fel orientate. În acest caz se pot face măsurători de spectre în condiții de polarizare a razei incidente, ceea ce separă mișcările în planul moleculei de cele perpendiculare pe el.

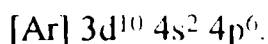
XX. Ferocenu

Considerații teoretice

Dintre moleculele organo-metalice, ferocenu este poate cea mai bine studiată, datorită pe de o parte unei anumite ușurințe în abordare, iar pe de alta faptului că ea prezintă un interes practic deosebit.

Pentru a construi nivelele multielectronice trebuie să cunoaștem distribuția stărilor unielectronice. În curs este indicată o schemă posibilă (fig.1). Să vedem care trebuie să fie simetriile stărilor în schema multielectronică.

Mai întâi ne ocupăm de starea fundamentală. Vom utiliza metoda atomului unificat. Punem toți electronii disponibili în complex, adică electronii $3d^6$ și $4s^2$ din atomul de fier și cei 10 electroni p_z din inelele de ciclopentadienil, pe atomul de fier, ocupând în ordine orbitalele acestuia. Obținem astfel configurația electronică globală:



Starea fundamentală multielectronică corespunzătoare este 1S_0 . Deoarece simetria moleculei este D_{5d} rezultă că stării 1S_0 îi corespunde starea $^1A_{1g}$ (tabelul 58 din [7]).

În general, când ultima stare este complet ocupată, toate momentele orbitale și de spin sunt compensate, așa cum cere principiul lui Pauli, adică obținem o stare total simetrică.

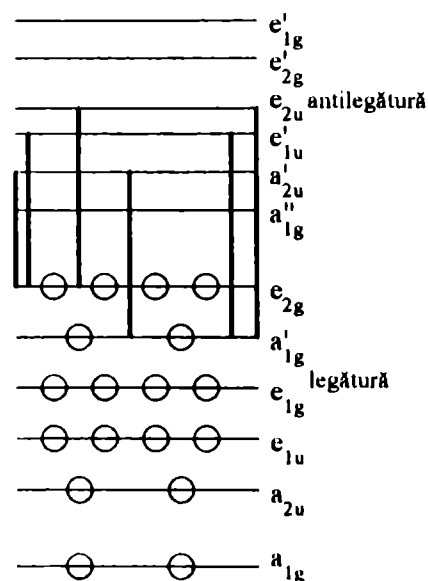


Fig.1.

Să trecem acum la determinarea simetriilor stărilor excitate ale moleculei de ferocen. Pentru asta trebuie să "excităm" un electron în schema unielectronică, fig.1. Electronul nu poate fi dus oriunde. Starea de pe care pleacă cu starea pe care trece trebuie să fie corelate printr-o regulă de selecție. Vom lua în considerare doar tranzițiile de dipol electric, care este proporțional cu coordonatele spațiale. Stările de pe care se pot produce tranzițiile cu

probabilitate mare sunt a'_{1g} și e_{2g} , care sunt cele mai înalte și relativ apropiate între ele. Deoarece dipolul electric este antisimetric la inversie iar stările amintite sunt simetrice rezultă că electronul nu poate trece decât pe stări cu simetrie impară. Deci, tranzițiile în cele două cazuri de la bază, a'_{1g} și e_{2g} , către singurele stări superioare posibile, a_{2u} și e_{1u} , sunt cele cuprinse în tabelul 1 (dipolul electric are simetriile a_{2u} pentru z și e_{1u} pentru x și y).

Tabelul 1.

bază a'_{1g}	bază e_{2g}
$a_{1g}a_{2u}a_{2u}=a_{1g}$ $a_{1g}e_{1u}a_{2u}=e_{1g}$	$e_{2g}a_{2u}a_{2u}=e_{2g}$ $e_{2g}e_{1u}a_{2u}=e_{1g}+e_{2g}$
$a_{1g}a_{2u}e_{1u}=e_{1g}$ $a_{1g}e_{1u}e_{1u}=a_{1g}+a_{2g}+e_{2g}$	$e_{2g}a_{2u}e_{1u}=e_{1g}+e_{2g}$ $e_{2g}e_{1u}e_{1u}=a_{1g}+a_{2g}+e_{1g}+2e_{2g}$
$a_{1g}a_{2u}e_{2u}=e_{2g}$ $a_{1g}e_{1u}e_{2u}=e_{1g}+e_{2g}$	$e_{2g}a_{2u}e_{2u}=a_{1g}+a_{2g}+e_{1g}$ $e_{2g}e_{1u}e_{2u}=a_{1g}+a_{2g}+2e_{1g}+e_{2g}$

Produsele implicate în tabelul 1 sunt date în tabelul 2.

Tabelul 2.

D_{5d}	a_1	a_2	e_1	e_2
a_1	a_1	a_2	e_1	e_2
a_2		a_1	e_1	e_2
e_1			(a_1, a_2, e_2)	(e_1, e_2)
e_2				(a_1, a_2, e_1)

Comportarea la inversie se pune în funcție de paritatea factorilor după regula:
 $u*u=g$, $g*g=g$, $u*g=g*u=u$.

Știind că numai tranzițiile ale căror produse conțin pe a_{1g} , în tabelul 1, se realizează, rezultă că trebuie să luăm în considerare următoarele configurații

electronice ca baze pentru construirea stărilor excitate, multielectronice,:

(a'_{1g}, a_{2u}) și (a'_{1g}, e_{1u}) pentru primul caz, sau

(e^3_{2g}, e_{1u}) și (e^3_{2g}, e_{2u}) pentru al doilea.

Acest al doilea caz se poate scrie și sub forma:

(e_{2g}, e_{1u}) respectiv (e_{2g}, e_{2u})

având în vedere că o gaură și un electron sunt echivalente.

Luând în considerație pe rând configurațiile posibile pentru deducerea simetriilor stărilor excitate, găsim rezultatele din tabelul 3.

Tabelul 3.

I	$a_{1g} \times a_{2u} = {}^1A_{2u} + {}^3A_{2u}$	III	$e_{2g} \times e_{1u} = {}^1E_{1u} + {}^1E_{2u} + {}^3E_{1u} + {}^3E_{2u}$
II	$a_{1g} \times e_{1u} = {}^1E_{1u} + {}^3E_{1u}$	IV	$e_{2g} \times e_{2u} =$ ${}^1A_{1u} + {}^1A_{2u} + {}^1E_{1u} + {}^3A_{1u} + {}^3A_{2u} + {}^3E_{1u}$

Dublarea stărilor provine din neechivalența electronilor și deci vom avea atât stări de singlet cât și de triplet.

Rezultatele la care am ajuns privitor la schema completă a nivelelor de energie sunt reprezentate în fig.2.

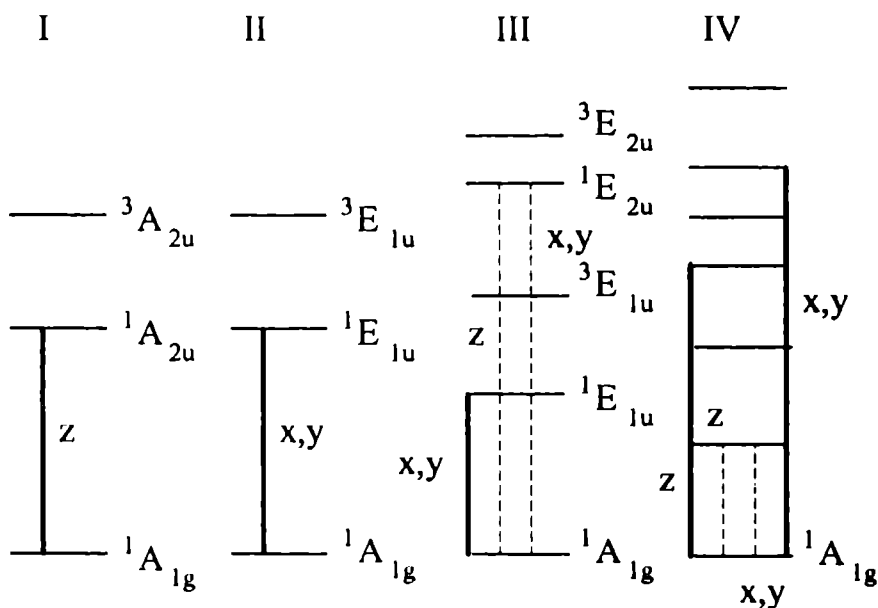


Fig.2.

Fig. 2 nu trebuie luată decât ca o inventariere a stărilor. Vom încerca ocolirea calculelor privind ordinea și poziția stărilor, prin măsurători experimentale, cu atât mai mult cu cât parametrii ce intervin trebuie să fie găsiți tot experimental.

Să vedem ce tranziții de dipol electric sunt permise între aceste stări. Remarcăm că tranzițiile de intercombinație sunt interzise de regula spinului, așa că încercăm numai tranzițiile între singleți. Cu aceleași metode (tabelul 1) vom găsi că, în cele patru cazuri, vom avea tranzițiile arătate cu săgeți pline, în fig.2, în care sunt trecute și componentele active ale dipolului electric.

Spectrele electronice, de dipol electric, la care trebuie să ne așteptăm, sunt următoarele:

- I o singură bandă foarte intensă
- II o singură bandă foarte intensă
- III o singură bandă foarte intensă
- IV două benzi foarte intense.

Evident că vor putea fi observate și benzi mai slabe, datorită violării regulilor de selecție. În plus spectrele moleculei sunt polarizate după direcțiile z (axa C_5 a complexului) sau x,y (perpedicular pe această axă). Aceasta s-ar putea vedea doar dacă s-ar putea fixa ferocenu într-o rețea cristalină.

Modurile normale de vibrație ale ferocenuului

Putem cunoaște simetria m.n. fără a ști cum arată ele, deoarece orice mod normal poate fi exprimat în funcție de coordonatele carteziene. Atașăm celor 11 atomi ai moleculei câte un sistem de coordonate, ca în fig.3.

Reprezentarea Γ_{qt} generată de această bază în D_{5d} este dată în tabelul 4.

Descompunerea lui Γ_{qt} în reprezentările

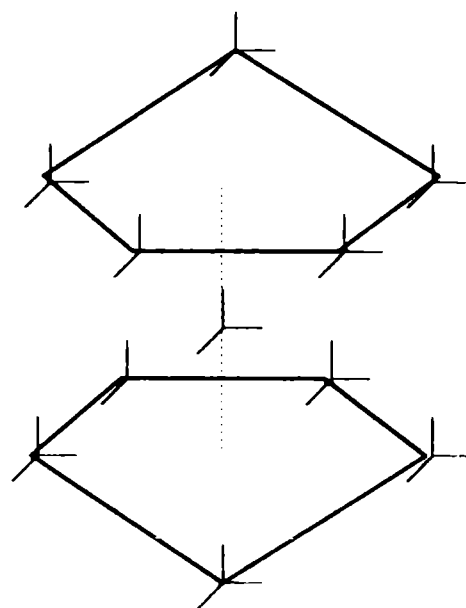


Fig 3

ireductibile ale grupului este laborioasă din cauza prezenței în acestea a valorilor $\cos 72^\circ$ și $\cos 144^\circ$, dar nu prezintă dificultăți.

Procedând ca de obicei găsim:

$$\Gamma_{qi} = 2A_{1g} + A_{2g} + 3E_{1g} + 3E_{2g} + A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_{1u} + 3E_{2u}$$

Tabelul de caractere al grupului D_{5d} arată că, dintre acestea, un A_{2g} și un E_{1g} reprezintă rotații, iar un A_{2u} și un E_{1u} translații ale întregii molecule. Prin urmare modurile normale ale moleculei de ferocen au următoarele simetrii:

$$\Gamma_{mn} = 2A_{1g} + 2E_{1g} + 3E_{2g} + A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_{1u} + 3E_{2u}$$

Tabelul 4.

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	I	$2S^3_{10}$	$2S_{10}$	$5\Sigma_d$
Γ_{qi}	33	1,618	-0,618	-1	-3	-1,618	0,618	3

În cazurile I și II nu se pune problema relaxării interdicției vreunei tranziții, pentru că avem câte o singură stare de singlet excitată, către care tranziția este electronic permisă. Aici trebuie să observăm câte o bandă foarte intensă, independentă de temperatură. În cazul III avem o bandă electronică permisă către ${}^1E_{1u}$, urmează să vedem dacă cealaltă tranziție, spre starea ${}^1E_{2u}$, se relaxează prin vibrații. Produsele integranzilor electronici dau:

$$A_{1g} * A_{2u} * E_u = E_{2g}, \text{ după } z \text{ și}$$

$$A_{1g} * E_{1u} * E_{2u} = E_{1g} + E_{2g}, \text{ după } x, y.$$

Ambele se găsesc între reprezentările Γ_{mn} , așa că vom avea în plus o bandă mai slabă, tranziție punctată, sensibilă la temperatură, în afară de cea pur electronică, care trebuie să fie foarte intensă.

În cazul IV, se vede imediat că prima tranziție care va fi relaxată prin cuplaj vibronic este ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{1u}$, care este interzisă ca tranziție electronică directă. Această tranziție este relaxată vibronic (ca la III) atât după z cât și după x, y , deoarece produsele integranzilor pur electronici se găsesc printre reprezentările Γ_{mn} în ambele cazuri.

Rezultă că în afară de cele două benzi electronice intense vom avea și o bandă mai slabă, nepolarizată, la energii mai mici, probabil și sensibilă la temperatură, tranziție notată cu linie punctată în fig.2.

Spectrul ferocenului

Se va înregistra spectrul ferocenului, în domeniul vizibil și ultraviolet, între 170 nm și 800 nm, cu ajutorul spectrofotometrului Cary 118. Drept solvenți se vor utiliza ciclohexanul, clorura, bromura și iodura de propil. Concentrațiile ferocenului trebuie să fie variate în limite largi, având în vedere variația mare a coeficienților de extincție corespunzători, de la o bandă la alta: câteva zecimi de unități până la zeci de mii.

Spectrul observat la ferocen este rezumat în tabelul 5 (sunt date numai benzile mai intense).

De aici rezultă clar că modelul IV trebuie reținut ca valabil, deoarece există două benzi foarte intense în spectru (4 și 5) și că există și o a treia (3), care are o intensitate cam de 10 ori mai slabă, ceea ce corespunde unei benzi relaxate vibrațional.

În cazul în care se obțin probe cristaline măsurabile, se poate verifica starea de polarizare a celor două componente foarte intense (4 și 5) și stabili astfel ordinea celor două stări excitate, $^1A_{2u}$ și $^1E_{1u}$. Altfel, aceste stări nu pot fi deosebite una de alta, adică nu putem ști care bandă corespunde cărei tranziții.

Determinările spectrului în funcție de temperatură vor verifica atribuirea tranziției care produce banda (3).

Celelalte tranziții (1 și 2) sunt probabil tranziții implicând un transfer de sarcină între ionul de fier și liganzii de carbon ai inelelor.

În afară de aceste benzi, pot apare și altele, corespunzând tranzițiilor interzise de regula spinului sau relaxării vibraționale ale celor deja discutate, dar asta se observă relativ greu și nu le luăm în considerare.

Tabelul 5.

Nr.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon(\text{l}\cdot\text{cm}/\text{mol})$	Observații
1	23000	102	probabil transfer de sarcină
2	31000	58	probabil transfer de sarcină
3	42000	3500	relaxată vibrațional
4	50500	51400	electronic permisă
5	54500	42000	electronic permisă

1. Probleme generale

Dintre ramurile spectroscopiei optice, spectroscopia în infrarosu este, ca răspândire, cea mai importantă. Răspândirea acestei metode de cercetare structurală și analitică se datorește și faptului că îmbunătățiri tehnice specifice domeniului infrarosu al spectrului au facilitat construirea unor instrumente foarte eficiente și cu un înalt grad de automatizare.

Cu toate acestea, unele probleme întâmpinate în spectroscopia în infrarosu nu au putut fi rezolvate prin metode tradiționale, nici chiar cu aparatele cele mai moderne, cum ar fi: durata obținerii unui spectru complet pentru un domeniu spectral larg și cu o rezoluție bună nu a putut fi coborâtă sub o anumită limită; spectroscopia în infrarosu tradițională nu a putut niciodată coborî domeniul spectral măsurabil sub o anumită valoare de ordinul a 400 cm^{-1} - 500 cm^{-1} , ceea ce a împiedicat utilizarea avantajelor oferite de analiza vibrațională a unui compus în domeniul energiilor joase.

Dificultăți de felul celor arătate au putut fi înlăturate printr-o inovație importantă, aplicarea transformării Fourier asupra unei interferograme. Utilizarea concomitentă a spectroscopiei în infrarosu tradițională, dispersivă, cât și a spectroscopiei interferențiale, nedispersivă, a dat spectroscopiei vibraționale un suflu nou ca metodă de cercetare structurală și analitică. În paralel, folosirea spectroscopiei Raman, tot ramura a spectroscopiei vibraționale prin folosirea laserului ca sursă de excitație a determinat aplicarea cu mare eficiență a spectroscopiei vibraționale în cercetarea structurii moleculare.

În prezent, spectroscopia cu transformată Fourier ocupă un loc important în domeniul infrarosu îndepărtat, dar și în infrarosu mijlociu și apropiat [48-50]. Cu timpul, utilizarea instrumentelor dispersive va fi restrânsă la scopuri de rutină, locul lor fiind luat de metodele nedispersive.

Interferometrul cu transformata Fourier

Orice radiatie electromagnetica monocromatica, indiferent de lungimea ei de unda, se caracterizeaza nu numai prin frecventa (sau energie) ci si printr-o evolutie caracteristica in timp, mai exact printr-o anumita variatie a vectorului sau electric sau magnetic.

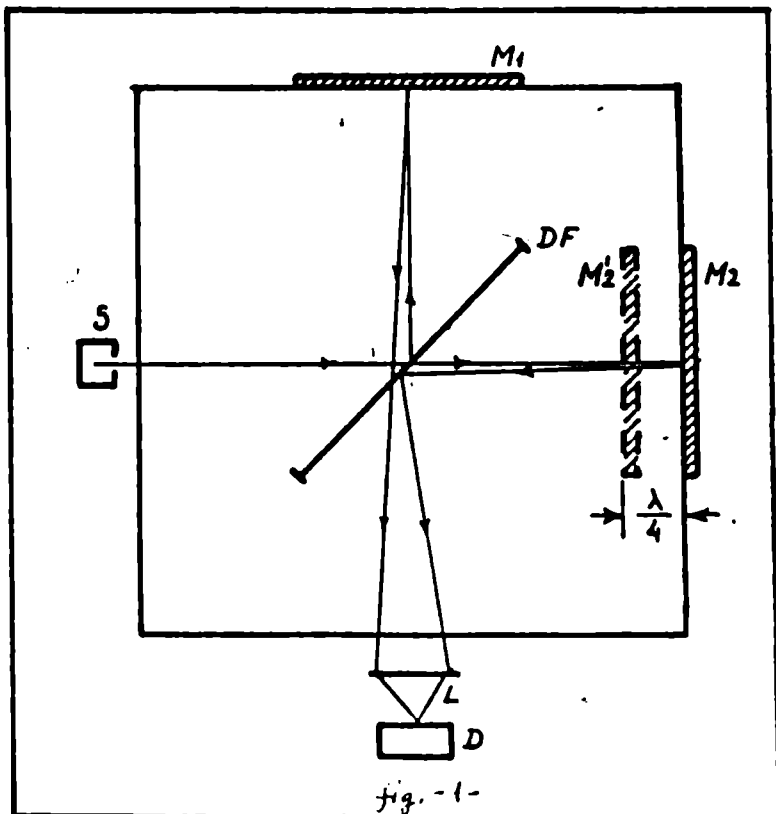
Transformarea Fourier este un procedeu matematic care permite conversia informatiei obtinuta (printr-o metoda experimentală) asupra variatiei in timp a puterii radiante in informatie asupra dependentei acesteia de frecventa, adica intr-un spectru propriu-zis.

Spectroscopia cu transformata Fourier se bazeaza pe interferenta, adica pe divizarea radiatiei in doua fascicule coerente, pe supunerea unuia din fascicule unei anumite retardari in timp, adica pe crearea unei diferente de faza, pe recombinarea celor doua fascicule pentru a produce un sistem de franje de interferenta si apoi pe aplicarea transformarii Fourier asupra informatiei astfel obtinuta, pentru a obtine un spectru in acceptia obisnuita a cuvântului.

Deoarece interferenta a doua fascicule monocromatice de radiatie nu este posibila decat daca fasciculele sunt coerente, cel mai simplu mod de a obtine un spectru pe aceasta cale este oferit de folosirea unui interferometru Michelson, bazat pe divizarea amplitudinii fasciculului provenit de la aceeași sursa.

Fasciculul incident este divizat in doua parti care urmeaza un drum optic diferit si se recombina inainte de a ajunge la detector; efectul interferentei lor este observat ca o functie de diferenta de drum optic sau de faza (retardarea) dintre cele doua fascicule. In schema interferometrului Michelson (fig.1), fasciculul de radiatii provenit de la sursa S este divizat in doua de catre divizorul de fascicule DF : unul prin reflexie si celalalt prin transmisie, care sunt la randul lor reflectate de cele doua oglinzi M_1 si M_2 si reunite printr-o lentila L asupra detectorului D. Daca distantele dintre divizorul de fascicule si cele doua oglinzi sunt egale, drumurile optice ale celor doua fascicule sunt egale si la detector apare interferenta constructiva. Pozitia oglinzii M_2 se poate schimba si daca ea se va afla, de exemplu, in pozitia M_2' mai apropiata cu distanta

$d = \lambda/4$ de DF, atunci diferenta de drum optic dintre fascicule este $\delta = 2d = \lambda/2$ si interferenta este distructiva.



In general, conditia pentru interferenta constructiva este ca:

$$\delta = n\lambda = \frac{n}{\sigma} \quad (1)$$

iar pentru interferenta distructiva

$$\delta = (n + \frac{1}{2})\lambda = (n + \frac{1}{2}) \frac{1}{\sigma} \quad (2)$$

Deplasand oglinda M_2 pe o distanta oarecare d in jurul pozitiei sale initiale cu viteza v , la detector va fi masurat un semnal cosinusoidal (fig.2) a carui frecventa va fi:

$$f = \frac{v}{d} = \frac{2v}{\delta} \sim 2v\sigma$$

Asadar, intre frecventa semnalului dat de detector (frecventa de modulare) f si numarul de unda σ al radiatiei exista o relatie liniara. Amplitudinea acestui semnal de joasa frecventa este proportionala cu puterea radiatiei monocromatice incidente. Valoarea lui f se situeaza de regula in domeniul frecventelor audio, indiferent de viteza de deplasare a oglinzii.

Daca admitem ca materialul din care este confectionat divizorul DF nu absoarbe radiatia monocromatica incidenta ($\alpha_\sigma = 0$)

si ca reflectanta si transmitanta sa sunt ρ_σ si respectiv τ_σ , puterea radiatiei care ajunge la detector este data de relatia:

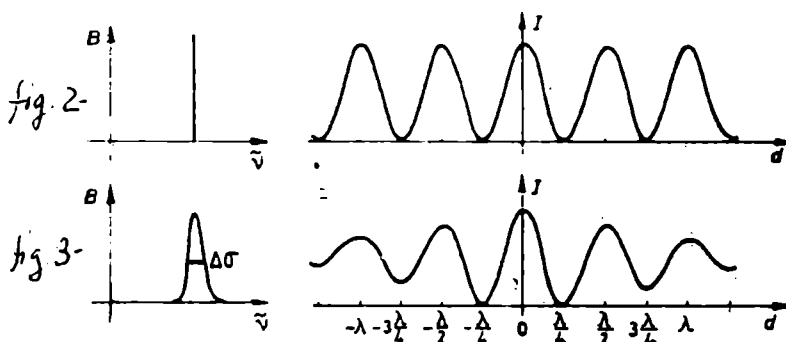
$$I_\sigma(\delta) = 2\rho_\sigma\tau_\sigma R_\sigma I(\sigma) (1 + \cos 2\pi\sigma\delta) \quad (3)$$

in care R_σ este raspunsul detectorului. Conform acestei relatii, radiatia primita de detector consta din doua componente, una constanta si alta modulata, care depinde de diferenta de drum optic δ . Aceasta din urma, pe care o vom nota cu I_σ este egala cu:

$$I_\sigma(\delta) = 2\rho_\sigma\tau_\sigma R_\sigma I(\sigma) \cos 2\pi\sigma\delta \quad (4)$$

si se numeste interferograma (fig.2 si fig.3). Daca radiatia nu este perfect monocromatica, ci are o anumita largime finita a liniei, interferograma pastreaza aceeaasi forma cosinusoidala, cu aceeaasi frecventa de modulare, dar amplitudinea semnalului scade pe masura ce deplasarea oglinzii devine mai mare (fig.3).

Daca notam cu $B(\sigma)$ coeficientul care exprima dependenta complexa a caracteristicilor radiatiei si ale diferitelor componente ale interferometrului precum si detectorului in functie de numarul de unda al radiatiei, adica $B(\sigma) = \rho_\sigma\tau_\sigma R_\sigma I(\sigma)$,



relatia (4) devine:

$$I(\delta) = 2B(\sigma) \cos 2\pi\sigma\delta \quad (5)$$

unde s-a omis, pentru simplitate, indicele σ al radiatiei monocromatice.

Daca spectrul contine mai multe linii monocromatice, conform principiului superpozitiei, interferograma va avea forma:

$$I(\delta) = 2 \sum_i B(\sigma_i) \cos 2\pi\sigma_i\delta \quad (6)$$

Pentru un spectru de banda, interferograma va fi:

$$I(\delta) = 2 \int_0^{\infty} B(\sigma) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\sigma \quad (7)$$

integrala care se poate extinde pe intreg intervalul de frecventa tinand seama ca ambele functii, adica $B(\sigma)$ si $\cos 2\pi\sigma\delta$ sunt pare:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\sigma \quad (8)$$

sau, tinand seama de relatia $\cos x = (e^{+ix} + e^{-ix})/2$ si de faptul ca $B(-\sigma) = B(\sigma)$,

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) e^{2\pi i\sigma\delta} \, d\sigma \quad (9)$$

ceea ce arata ca, odata ce functia $I(\delta)$ este determinata experimental, functia care reda dependenta de frecventa a puterii receptata - adica spectrul - poate fi obtinuta printr-o simpla transformare Fourier:

$$B(\sigma) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) e^{-2\pi i\sigma\delta} \, d\delta \quad (10)$$

In acest fel, spectrul poate fi "reconstituit" dintr-o interferograma oricat de complicata, cu conditia ca functia $I(\delta)$ sa fie cat mai precis definita numeric si ca transformarea Fourier sa poata fi efectuata suficient de repede.

Daca in drumul unuia din cele doua fascicule coerente se interpune o substanta care absoarbe anumite componente ale radiatiei policromatice provenita de la sursa, aspectul interferogramei va fi diferit de acela initial (fara absorbant). Transformata Fourier a acestei noi interferograme $I_{\rho}(\delta)$ va reflecta proprietatile absorbante ale substantei. De fapt, interferograma contine toate informatiile posibile cu privire la aceste proprietati, insa cea mai uzuala este reprezentarea lor sub forma de spectru, astfel ca este necesara transformarea Fourier

$I(\delta) \rightarrow B(\sigma)$.

Dificultatile legate de aceasta transformare, adica de rezolvarea integralei (10) au intarziat multa vreme dezvoltarea spectroscopiei cu transformata Fourier, ale carei principii au fost stabilite inca de la sfarsitul secolului trecut. Aplicarea practica a acelor principii a devenit posibila odata cu aparitia calculatoarelor electronice.

2. Spectrometrul DIGILAB Model FTS-15/80 *

Spectrometrele Digilab functioneaza in domeniul 10 cm^{-1} - 10000 cm^{-1} . Ele contin surse optice: sursa de infrarosu, interferometrul Michelson si un sistem optic care colimeaza fascicolul provenit de la sursa si focalizeaza fascicolul modulat pe proba si apoi il refocalizeaza pe detector, sistemul electronic care controleaza interferometrul si accesoriile optice.

Exista doua tipuri de sisteme Digilab: purjate si vidate.

Sistemele purjate sunt inchise intr-o incinta metalica etansa, purjarea facandu-se cu aer uscat sau azot la o presiune mai mare decat presiunea atmosferica.

Sistemele vidate sunt inchise intr-o incinta de aluminiu cu aer la presiune scazuta, in genere 100 Pa , dar care poate atinge 10 Pa .

FTS - 15/80 este un spectrofotometru cu o rezolutie de $0,25 \text{ cm}^{-1}$ in domeniul spectral $4400 - 450 \text{ cm}^{-1}$ (domeniu extins la $15000 - 10 \text{ cm}^{-1}$ cu accesorii).

Sursele standard folosite sunt: lampa Tungsten- Halogen pentru IR apropiat (NIR), sursa Hi-Temp (bobina ceramica incalzita rezistiv la cca 1250°C) pentru IR mediu (MIR), iar pentru IR indepartat (FIR) o lampa cu vapori de mercur HPK (arc de mercur la inalta presiune).

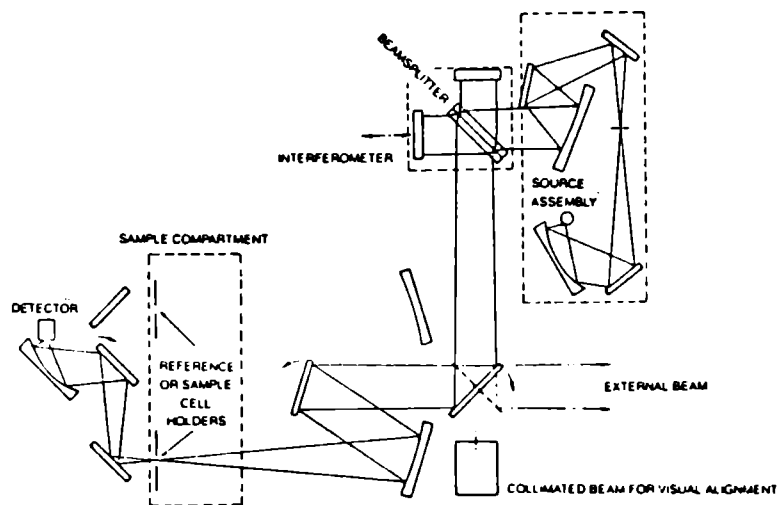
Montajul optic "triple beam" (cu triplu fascicol) - Fig.4 foloseste 3 oglinzi mobile, unul din fascicole putand fi directionat catre dreapta instrumentului pentru accesorii externe.

Detectorul este piroelectric triglycin sulfat (TGS).

Aparatul mai contine un convertor analog digital de 16 biti, un sistem de date cu memorie Mos 1 Mb (expandabil la 7 Mb), un

* Hardware Technical Manual FTS Series 80 System (laborator)

Winchester de 40 Mb, o discheta de 1 Mb, un inregistrator digital cu 4 culori, un terminal alfanumeric, tastatura detasabila, software si hardware aferente.



Aparatul optic contine un interferometru Michelson cu viteza mare de scanare. O oglinda a interferometrului este montata pe un suport in aer si este miscata de un convertor electromecanic similar cu cel de la un difuzor.

Un interferometru de referinta este montat in spatele oglinzii plane detasabile a interferometrului principal (fig.5).

Acesta utilizeaza lumina fie de la un laser He-Ne, fie de la o sursa de lumina alba (bec cu incandescenta).

Interferogramele obtinute servesc la probarea interferometrului principal.

Diagrama optica a interferometrului este prezentata in fig.5.

Sunt doua oglinzi plane M_1 si M_2 , M_1 fiind cea care se poate deplasa si un divizor de fasciculi B care divide fasciculul incident a_0 in a_1 si a_2 . Fiecare se reflecta pe o oglinda si se intoarce catre divizor. Daca fasciculele a_1 si a_2 ajung la divizor in faza, amplitudinile lor se aduna si toata energia incidenta (cu exceptia pierderilor prin absorbtie) va aparea in b_1 .

Daca a_1 si a_2 nu ajung in faza la divizor, o fractiune de energie va fi returnata catre apertura de intrare (b_2), astfel ca

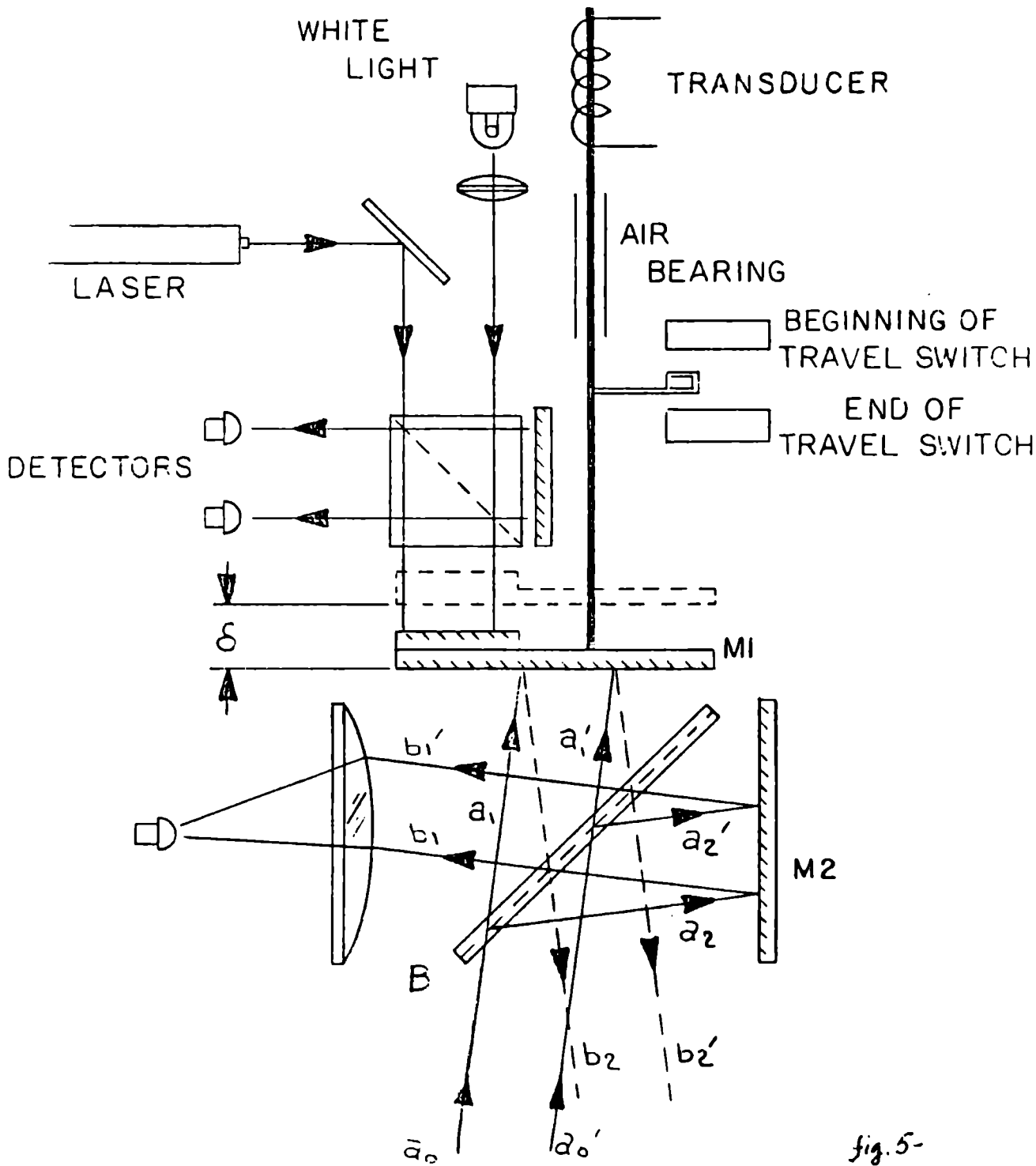


fig. 5-

$$a_0 = b_1 + b_2 .$$

Daca M_1 si M_2 sunt la distante egale de divizor, a_1 si a_2 vor fi in faza; aceasta pozitie a lui M_1 este numita la "retardare zero" si este folosita ca origine pentru a masura deplasarea lui M_1 .

Pentru o deplasare d a lui M_1 , a_1 este retardat cu $\delta = 2d$ fata de a_2 . Daca δ este un multiplu impar de $\lambda/4$, cele doua fascicule de egala amplitudine (pentru un divizor ideal) vor ajunge la detector cu o defazare de 180° si semnalul sosit va fi zero.

Daca oglinda M_1 este miscata incet, cu o viteza constanta, B/T , semnalul pe detector va fi expresia intensitatii I transmise de interferometru:

$$I = 0,5 H I_0 (1 + \cos 4\pi Bt/\lambda T + \theta_\lambda) \quad (1)$$

I_0 este intensitatea fascicolului incident pe interferometru.

H este subunitar si introduce abaterea de la cazul ideal datorita elementelor optice ale interferometrului.

$B t/T$ este deplasarea instantanee d a oglinzii care se misca pe distanta B in timpul T .

θ_λ este o diferenta de faza introdusa de divizorul de fascicol.

Semnalul sinusoidal ajuns la detector cu frecventa f_λ

$$f_\lambda = \frac{2B}{T\lambda} \quad (2) \quad , \quad \text{unde } 2B \text{ este retardarea optica.}$$

sau

$$f_\sigma = \frac{2B}{T} \quad (3) \quad , \quad \text{unde } \sigma = \frac{1}{\lambda} .$$

Din relatia (2) se poate vedea ca pentru o retardare de 500μ si o perioada de $1s$, fascicolul de la o sursa monocromatica de 5μ va genera un semnal sinusoidal cu o frecventa de 100 Hz , iar pentru o sursa de 10μ se va produce un semnal de 50 Hz .

In cazul radiatiei corpului negru care contine toate lungimile de unda intr-o larga regiune a spectrului, semnalul va fi o suma de sinusoidale.

Acest semnal - interferograma - usor de recunoscut este aratat in fig.6 (c) alaturi de cele de referinta provenind de la radiatia monocromatica a laserului (a) si cea provenind de la sursa de lumina alba (b).

In cazul radiatiei corpului negru, maximul central se va produce in apropierea punctului de retardare zero intrucat aici toate componentele sunt in faza. Amplitudinea acestui maxim e proportionala cu energia totala a radiatiei incidente modulata de

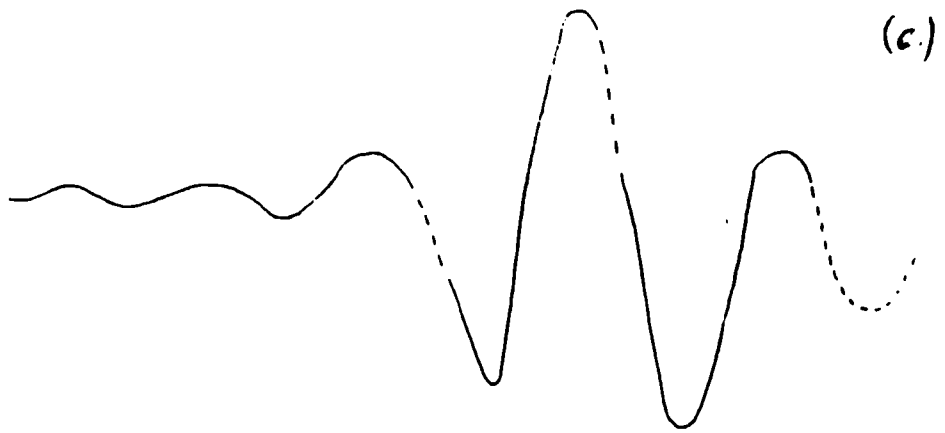


fig. 6-

interferometru, in timp ce maximele de amplitudini mai mici urmaresc distributia spectrala a radiatiei corpului negru.

Rezolutia spectrala a interferometrului pentru o raza axiala este:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{B} \quad (4)$$

In general divizorul de fascicol al unui interferometru in domeniul 2,8 - 20 μ este constituit dintr-un strat de Ge depus pe un suport de KBr. O lama de grosime egala de KBr este montata pe celalalt brat al interferometrului pentru a egala lungimile drumurilor optice.

Interferometrul produce o retardare dependenta de inclinarea γ a fascicolului incident:

$$B(\gamma) = B_0(1 - \gamma^2/2) \quad (5)$$

Campul de observare este restrans la valoarea $\gamma_{\max}/2$ unde

$$\gamma_{\max} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{\max}} = \frac{\gamma_{\min}}{B} \quad (6)$$

3. Aplicatii ale spectroscopiei in IR cu transformata Fourier

Aplicatiile spectroscopiei Fourier pot fi impartite in doua categorii:

- I - cele in care avantajele oferite sunt unice si
- II - cele in care ele sunt doar o imbunatatire, uneori considerabila, a spectroscopiei dispersive in infrarosu.

Cateva din domeniile in care spectroscopia Fourier ofera avantaje esentiale, posibilitati de investigare inaccesibile prin mijloace traditionale, sunt:

a) obtinerea spectrelor unor probe sau surse tranziente (cum sunt intermediarii din diferite reactii chimice, mai mult sau mai putin rapide, sau componentii luati in timp real din coloana unui cromatograf) in care timpul disponibil pentru masurare este scurt.

b) masuratori in care energia disponibila este foarte scazuta, fie datorita naturii sursei (infrarosu indepartat, astrospectroscopia), fie absorbtiei puternice sau imprastierii de catre proba (probe "opace").

c) obtinerea spectrelor de rotatie sau roto-vibrationale cu

rezolutie inalta sau foarte inalta.

d) masuratori in care este necesara o foarte buna reproductibilitate a frecventelor (ca in cazul medierii unor semnale slabe prin parcurgerea repetata a spectrului). In acest caz, folosirea unui laser este esentiala.

e) masuratori bazate pe avantaje decurgand din folosirea calculatorului.

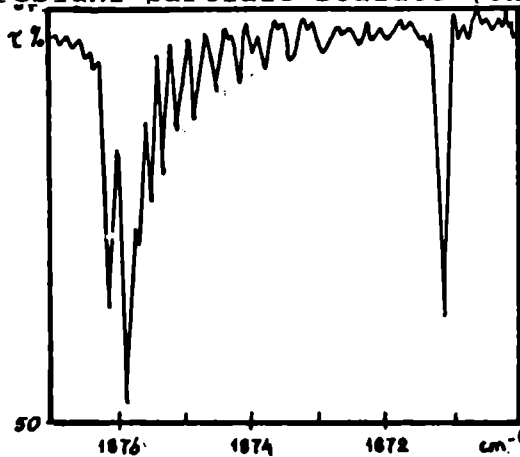
Din multitudinea de aplicatii ale spectroscopiei Fourier, ne vom opri la una si anume:

Obtinerea unor spectre cu rezolutie inalta si foarte inalta

Rezolutia unui spectrometru Fourier este legata de diferenta de drum optic maxima χ_{\max} prin relatia $\Delta\tilde{\nu}=1/\chi_{\max}$ (cm^{-1}). Chiar daca nu se pot atinge limitele teoretice, aceste spectre permit obtinerea unor spectre cu rezolutie foarte inalta, de ordinul $0,1 \text{ cm}^{-1}$ - $0,05 \text{ cm}^{-1}$ pentru oglinzi mobile ce deplaseaza pe distante de pana la 2 m. Mai mult, rezolutia poate fi ajustata de la caz la caz si continuu intre limite destul de largi si se pastreaza constanta pe intreg domeniul spectral. In comparatie cu sistemele dispersive, raportul S/N semnal-zgomot este mult imbunatatit. Acest raport este proportional cu \sqrt{n} , unde n este numarul de masuratori facute. Repetarea posibila de 100 de ori intr-un timp de masura rezonabil pentru marirea raportului de 10 ori este o realizare remarcabila.

Studiile spectroscopice cu rezolutie inalta in infrarosul mijlociu sunt utile pentru evidentierea structurii rotationale a benzilor, deci implicit pentru determinarea parametrilor geometrici ai moleculelor, pentru separarea unor benzi suprapuse, deci pentru masurarea intensitatii unor componente in scopuri analitice etc. Ca exemplu, am ales ramura Q a spectrului de inalta rezolutie ($\Delta\sigma = 0,1 \text{ cm}^{-1}$) in infrarosul mijlociu a monoxidului de azot NO (fig.7). Se constata separarea excelenta, pe un interval spectral mic (7 cm^{-1}) a tuturor componentelor acestei ramuri rotovibrational. Trebuie mentionat faptul ca, la spectrele gazelor, desi coeficientul de absorbtie depinde intr-un mod complicat de presiune, largimea benzilor scade odata cu presiunea gazului. Aceasta face ca, pentru studiile de poluare a atmosferei,

in care se urmareste determinarea concentratiei unor gaze aflate de obicei la presiuni partiale scazute (oxizi de azot, de sulf, de



carbon, hidrocarburi, ozon, azotati, amoniac, acizi etc), sa nu fie neaparat necesara folosirea unor spectrometre cu rezolutie foarte inalta.

Cu toate acestea, spectrele inregistrate in diferite momente ale zilei sunt diferite in ceea ce priveste intensitatea unor benzi, ceea ce necesita un spectrometru Fourier de inalta sensibilitate [49].

Un domeniu de cercetare in care este foarte importanta inalta rezolutie studiul cristalelor, in care simetria pozitionala a moleculelor este mai scazuta decat in stare libera, precum si in diversele interactiuni moleculare care produc o despicare a benzilor (vide supra). Rezolutia inalta este necesara mai ales in cazul in care largimea benzilor scade si multe benzi vibrationale, care in conditii obisnuite sunt suprapuse, se separa; determinarea exacta a frecventei lor este importanta pentru clarificarea unor aspecte legate de fortele intra si intermoleculare si de structura cristalului.

Rezolutia inalta este deosebit de utila pentru a pune in evidenta despicarea benzilor unor compusi in care unul sau mai multi atomi apar ca un amestec de izotopi (de exemplu ^{16}O si ^{18}O , ^{34}Cl si ^{35}Cl , ^{116}Sn si ^{124}Sn) sau pentru a masura exact deplasarea benzilor atunci cand un izotop este substituit cu altul. In cazul unor atomi grei, astfel de deplasari sunt mici, de ordinul a $0,05 \text{ cm}^{-1} - 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

O suprafata - fie ea metalica, solid ionic sau covalent ori semiconductor - este o forma de materie cu proprietati chimice specifice. In structura si reactivitatea sa apar inasa asemanari si cu alte forme ale materiei : de volum, molecule in stare gazoasa sau in solutie etc.

In ceea ce priveste contributiile teoretice la stiinta suprafetei, acestea au rezultat din calcule cu orbitali moleculari semiempirici pana la metoda Hartree-Fock a campului self-consistent si a interactiei de configuratie.

Importanta, in studiul suprafetei, este comportarea acesteia in prezenta unor specii adsorbite.

Distributia spatiala, taria si reactivitatea legaturilor electronice intr-un complex de chemisorbtie depind sensibil de pozitia relativa a entitatii adsorbite (adsorbat) si a nucleelor substratului.

Chimia suprafetei introduce doua chestiuni de baza : acoperirea si locurile preferentiale de adsorbctie.

Multe reactii de suprafata sunt dependente de acoperire. Cand adsorbatul ocupa toate locurile de adsorbctie echivalente, acoperirea este unitara ($\theta = 1$).

Se spune ca structura unui suprastrat e comensurabila cu substratul atunci cand θ e un numar rational. Mai exact, o retea adsorbita comensurabila e caracterizata de un grup spatial bidimensional care difera de grupul spatial al substratului numai prin adaugarea sau extragerea unor elemente specifice. Structurile adsorbite a caror simetrie nu este, sau este doar accidental, legata de aceea a substratului sunt numite incomensurabile.

In privinta locurilor specifice de adsorbctie, trei geometrii obisnuite sunt :

- bridge (sugerand legarea simultana la doi atomi ai substratului)
- on-top (sugereaza legarea deasupra unui singur atom al suprafetei)
- hollow (sugereaza legarea la mai multi atomi ai suprafetei, pentru chemisorbtie) [51]

"Locurile specifice de adsorbctie" sunt dependente atat de

conditiile externe si de natura gazului adsorbit, cat si de tipul suprafetei. Din pacate, pentru studiul proprietatilor si a posibilelor aplicatii (catalitice, de exemplu) ale suprafetei, nu exista o spectroscopie ideala care ar furniza informatii pentru identificarea speciilor adsorbite, informatii privind legaturile intramoleculare si intermoleculare in moleculele adsorbite si atomii suprafetei, miscarea moleculelor adsorbite, simetria si starea de oxidare a atomilor suprafetei.

Analize detaliate ale simetriei locului de adsorbție cer o proba capabila sa identifice specificitatea chimica, spectroscopia vibrationala fiind, din acest punct de vedere, aproape fara egal . Pentru identificarea chimica, frecventele modurilor de vibratie interne caracteristice moleculelor in faza gazoasa servesc ca excelente repere [52].

Din schimbari ale structurii si legaturilor observate in timpul adsorbției se pot obtine date despre locul adsorbției din spectrul IR.

Pentru interpretarea spectrului IR al moleculelor adsorbite e necesara recunoasterea frecventelor de grup. Identificarea acestora poate fi suficienta pentru stabilirea caracteristicilor unor specii adsorbite, iar deplasările acestora de la cele corespunzatoare entitatilor libere (atomi, molecule, radicali) vor indica natura legaturilor de suprafata si/sau schimbul in legatura intramoleculara relativ la cea din faza gazoasa (libera). Astfel, informatia structurala poate fi obtinuta datorita proprietatilor de simetrie specifica ale excitatiilor vibrationale.

Pe de alta parte, masurarea intensitatii unei benzi in IR permite determinarea cantitativa a acoperirii suprafetei sau o masurare calitativa a interactiei cu suprafata sau alte molecule adsorbite (a fost stabilita o relatie aproape liniara intre adsorbție si acoperire).

Figura 1 ilustreaza degenerarea modurilor de vibratie pentru adsorbati in doua configuratii obisnuite ale legaturilor. In primul caz, fig. 1(a), un atom adsorbit izolat (H) ocupa o pozitie "three-fold hollow site", simetria complexului fiind una C_{3v} . Un mod e asociat cu miscarea de translatie frustrata normala la suprafata si formeaza o baza pentru reprezentarea ireductibila unidimensionala a_1 . Raman doua moduri, dar simetria triumphiului

cere ca aceste moduri de rasucire (translatie frustrata in plan)

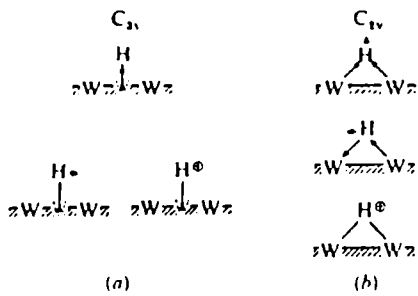


fig. 1-

moduri de vibratie sunt a_1 , b_1 si b_2 . In principiu, in spectroscopia experimentală pot apărea trei frecvente distincte.

sa aiba aceeasi frecventa. Aceste doua moduri degenerate corespund reprezentarii ireductibile bidimensionale e. Degenerarea este inlaturata daca atomul adsorbit ocupa pozitia "bridge" (simetrie C_{2v}). In acest caz, atomii ce intervin in acest tip de legatura definesc o directie preferentiala in plan (fig.1(b)). Simetriile celor trei

Figurile 2 (a) si (b) prezinta cazul adsorbției unei molecule biatomice (CO) avand 6 moduri normale de vibratie.

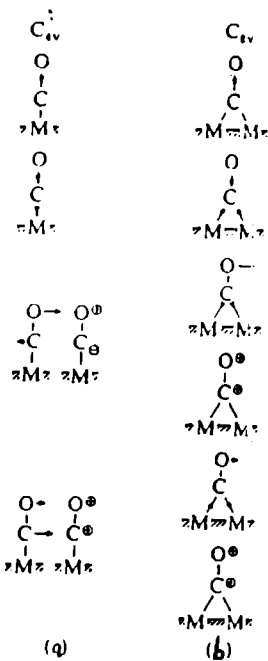


fig. 2-

In cazul adsorbției "on-top" intr-o simetrie inalta (C_{4v}), fig. 2(a), din reprezentările ireductibile in care se descompune reprezentarea reductibila corespunzatoare moleculei, prin eliminarea acelor reprezentari corespunzand rotatiilor si translatiilor, se obtin 6 moduri normale de vibratie, doua de simetrie a_1 si doua de simetrie e. Ambele reprezentari a_1 si e au ca baze coordonatele carteziene, deci sunt active IR.

Atunci, adsorbția in aceasta simetrie conduce la degenerari ale modurilor de rasucire (bending) - baze pentru reprezentările e - astfel incat apar doua frecvente distincte. In

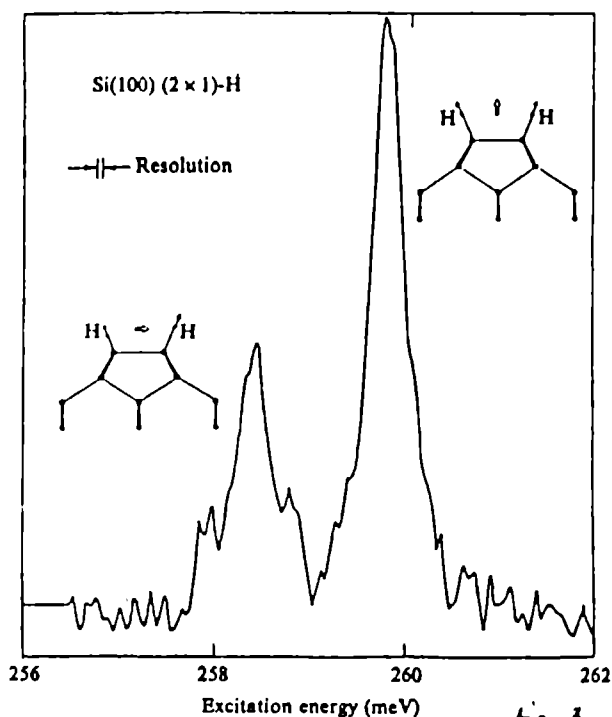
plus, exista doua moduri "beating" verticale neechivalente - baze pentru reprezentarea a_1 - ceea ce conduce la un total de patru frecvente diferite.

Ca si in exemplul anterior, structura completa de moduri a adsorbatului poate sa apara numai daca adsorbția se face intr-o pozitie de simetrie suficient de joasa, de exemplu o pozitie "bridge" C_{2v} (fig.2(b)). Atunci, trei din modurile normale de vibratie sunt baze pentru reprezentarea a_1 , doua pentru reprezentarea b_2 si unul pentru reprezentarea b_1 , toate aceste

moduri fiind active IR.

Se poate sugera, in continuare, ca simpla "numarare a modurilor de vibratie" e suficienta pentru a identifica simetria pozitiei de adsorbție. O atribuire incorecta poate aparea daca, de exemplu, doua moduri ar fi degenerata accidental (rezolutie insuficienta).

In plus, absorbtia IR nu excita, in mod necesar, toate modurile de intindere distincte permise de simetrie. Tranzitiile intre stari vibrationale pot fi induse in IR numai daca vibratia induce modificarea momentului de dipol electric al moleculei, iar intensitatea tranzitiei e data de patrutul derivatei momentului de dipol fata de distanta de-a lungul unei coordonate normale asociata unui mod de vibratie. Astfel, spectroscopia de absorbtie in IR excita numai acele vibratii pentru care elementul de matrice corespunzator acestui tip de tranzitie este nenul.



- fig. 3 -

Figura 3 prezinta spectrul de absorbtie IR al hidrogenului adsorbit pe suprafata unui semiconductor, Si (100). Spectrul asa-numitei faze monohidride a Si (100)(2x1)-H evidentiaza clar doua moduri de vibratie locale. Se poate observa o frecventa inalta corespunzand unui mod de vibratie simetric care produce un moment de dipol normal la suprafata si o frecventa corespunzatoare unui mod antisimetric (datorat tendintei atomilor adiacenti de H

de a parasi faza) care produce un moment de dipol paralel cu suprafata.

Spectrele de absorbtie in IR au atat atuuri, cat si lipsuri. Ca in orice tehnica optica, rezolutie energetica a spectrului e excelenta - in general, 0,05 meV. Din nefericire, sursele si detectorii acopera un domeniu spectral limitat. Unele probleme intampinate in spectroscopia in IR nu au putut fi rezolvate prin metode traditionale, nici chiar cu cele mai moderne aparate. Durata obtinerii unui spectru complet pentru un domeniu spectral larg nu a putut fi coborata sub o anumita limita ; spectroscopia IR traditionala nu a putut cobori niciodata limita domeniului spectral masurabil sub o valoare de ordinul a 400 cm^{-1} - 500 cm^{-1} , impiedicand utilizarea avantajelor oferite de analiza vibrationala a unui complex in domeniul energiilor joase.

O parte din aceste dificultati au putut fi inlaturate prin folosirea spectrofotometrelor cu transformata Fourier.

Bibliografie

1. Ath. Truția, Spectroscopia Optică a Stărilor Condensate, Ed. Univ. Buc (1978)
2. W. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Ed. Pergamon Press, London (1960)
3. J.C. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, New York (1962)
4. J.S. Griffith, The Theory of Transition - Metal Ions, Ed. Univ. Press, Cambridge (1961)
5. W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spectren von Atomen, Ed. Springer, Berlin (1928)
6. Ath. Truția, Spectroscopie Atomică și Moleculară, Ed. Univ. Buc. (1975)
7. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, III, Ed. Van Nostrand, Princeton (1966)
8. M.Giurgea, Spectroscopie Atomică și Moleculară, Note de curs (1968)
9. Floriana Iova, Spectroscopie Atomică, Ed. Univ. Buc. (1996)
10. E.U. Condon, G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge (1964)
11. Viorica Florescu, Mecanica Cuantică, Ed. Univ. București (1981)
12. G. Racah, Phys. Rev. **62**, 438 (1942) și **63**, 367 (1943)
13. T.M. Dunn, Modern Coordination Chemistry, Ed. Interscience, New York (1966)
14. J. Slater, Quantum Theory and Atomic Structures, Ed. Mc Graw-Hill, New York (1960)
15. D. Curie, Champ Cristallin et Luminescence, Paris (1968)
16. Ch. Kittel, Introducere în Fizica Corpului Solid, Ed. Tehnică, Buc. (1971)
17. C.Constantinescu, Gh. Ciobanu, Bazele Fizicii Solidului și Aplicații, Ed. Univ. Buc. (1974)
18. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **26**, 53 (1954)

19. Ph.W. Anderson, *Solid State Phys.* **14**, 147 (1963)
20. M. Vodă, *Ath. Truția, Rev. Roum. Phys.* **14**, 551 (1969)
21. Floriana Iova, *Teza de Doctorat, Studii și Cercetări de Fizică*, **7**, 607 (1984)
22. W.B. Fowler, *Physics of Color Centers*, Acad. Press, New York (1968)
23. S. Nikitine, *Progr. Semicond.*, **6**, 233 (1962)
24. E.F. Gross, L.N. Kariiev, *Probleme de Spectroscopia Cristalelor la Temperaturi Joase*, Ed. Acad. Buc. (1961)
25. P.W. Bridgeman, *Proc. Amer. Acad. Sci.* **60**, 305 (1925)
26. J. Czöchralski, *Z. Physik. Chem.* **92**, 219 (1918)
27. C.K. Jorgensen, *Adv. Chem. Phys.* **5**, 33 (1963)
28. C.E. Moore, *Atomic Energy Levels NBS*, 467, Washington (1949-58)
29. Ath. Truția, L. Nasta, F. Iova, I. Ioniță, D. Bejan, *Spectroscopie Optică Aplicată - Aparat și Metode*, Ed. Univ. Buc. (1995)
30. Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jap.* **9**, 753 (1954)
31. D.S. McClure, *J. Chem. Phys.* **26**, 1686 (1957)
32. C.K. Jorgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, Amsterdam (1971)
33. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Ed. Wiley-Interscience, N.Y. (1971)
34. Ath. Truția, M. Vodă, *Rev. Fiz. Chim. A*, **7**, 301 (1970)
35. J. Ferguson, D.L. Wood, K. Knox, *J. Chem. Phys.* **39**, 881 (1963)
36. D.S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2850 (1963)
37. Ath. Truția, F. Iova, M. Vodă, *Phys. Stat. Solidi* **84**, 817 (1977)
38. C.K. Jorgensen, *Progress in Inorganic Chemistry* **12**, 101 (1970)
39. C.K. Jorgensen, *Mol. Phys.* **2**, 309 (1959)
40. A. Mehra, *Jap. J. Appl. Phys.* **6**, 1030 (1967)
41. S. Washimiya, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 1719 (1963)
42. H.I. Seifert, *Zr. Anorg. All. Chem.* **307**, 137 (1961)
43. Ath. Truția, M. Vodă, *Comunicare internă* (1968)

44. D.P. Craig, E.A. Magnusson, *Disc. Faraday Soc.* **26**, 116 (1958)
45. Ath. Truția, M. Musa, *Rev. Roum. Chim.* **11**, 927 (1966)
46. B. DiBartolo, *Optical Interactions in Solids*, J. Wiley, N.Y., 1968.
47. Ath. Truția, V. Ghiordănescu, M. Vodă, *Phys.Stat.Sol.(b)* **70** K 19 (1975)
48. R.J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Acad. Press, New York (1972)
49. A. Butucelea, *Tehnici noi în Spectroscopie*, Ed. Șt. și Enciclopedică, Buc. (1984)
50. P.R. Griffith, J.A. Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometrie* (1986)
51. A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge (1988)
52. M.McGonigel, V.M. Bermudy, *Surf. Sci.* **241**, 357 (1991)

Prefata	3
I. Grupuri, subgrupuri, clase	5
II. Simetria moleculara	9
III. Clasificarea moleculelor	18
IV. Baze si reprezentari	30
V. Functiile de unda ale entitatilor cuantice - baze pentru reprezentarile ireductibile ale grupurilor de simetrie	47
VI. Legatura intre produsul reprezentarilor si cel al bazelor lor	54
VII. Nivelele energetice ale atomilor(ionilor) liberi	69
1.Aplicatie pentru un ion cu doi electroni d periferici (configuratia d^2)	
2.Aplicatie pentru un ion cu trei electroni d periferici (configuratia d^3)	
VIII. Nivelele energetice ale ionilor in camp cristalin de simetrie cubica	80
1.Aplicatie pentru un ion cu configuratia d^2	
2.Aplicatie pentru un ion cu configuratia d^3	
IX. Proprietatile generale ale retelelor cristaline Structuri de volum si de suprafata	91
X. Structura energetica si spectrele optice ale cristalelor ionice	99
XI. Cresterea cristalelor ionice	114
XII. Spectrele optice ale ionilor elementelor de tranzitie in camp cristalin	121
XIII. Ordonarea semiempirica a spectrelor de camp cristalin	132
XIV. Interactia de schimb	140
XV. Transferul de sarcina (electronic)	151
XVI. Luminescenta cristalelor dopate	160
XVII. Polarizatia vibrionica	168
XVIII. Molecula de amoniac	172
XIX. Spectrele moleculei de benzen	176
XX. Ferocenul	187
XXI. Spectrofotometrie in IR cu transformata Fourier	194
XXII. Spectroscopia IR a structurilor de suprafata	206
Bibliografie	211

VERIFICAT
2017



**Tiparul s-a executat sub c-da nr. 388/1997 ✓
la Tipografia Editurii Universității din București**

ISBN - 973 - 575 - 186 - 0

Lei 14800