

Teorie krystalového pole (ligandového)

Literatura

- Svatopluk Krupička: Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků
- Antonín A. Vlček: Struktura vlastnosti koordinačních sloučenin
- C.E. Housecroft, A.G. Sharpe: Inorganic chemistry

Teorie krystalového pole (ligandového)

- Kulová symetrie
- jj-vazba, LS-vazba

Klasická mechanika: poloha \vec{x} , hybnost $\vec{p} = m\vec{v}$,

Kinetická energie: $E = \frac{p^2}{2m}$

Kvantová mechanika:

- vlnová funkce Ψ , pravděpodobnost výskytu $|\Psi^2| = \Psi^*\Psi$

- De Broglieho vlna - hybnost: $\vec{p} = \hbar\vec{k} = \frac{h}{\lambda}$

- energie: $E = \hbar\omega$

Vlnová rovnice: $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2}$

Řešení vlnové rovnice: $f = Ae^{-i\omega(t-\vec{r}/\vec{v})}$

Dosazením vztahů pro De Broglieho vlnu

$$\Psi = Ae^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} = Ae^{-i/\hbar(Et - \vec{p}\vec{r})}$$

Ψ : vlastní funkce

h : Planckova konstanta, $h=2\pi\hbar$ [Js]

ν : frekvence

$\omega = 2\pi\nu$: úhlová frekvence

λ : vlnová délka

\vec{k} : vlnový vektor

Klasická mechanika: poloha \vec{x} , hybnost $\vec{p} = m\vec{v}$,

Kinetická energie: $E = \frac{p^2}{2m}$

Kvantová mechanika:

- vlnová funkce Ψ , pravděpodobnost výskytu $|\Psi^2| = \Psi^*\Psi$

- De Broglieho vlna - hybnost: $\vec{p} = \hbar\vec{k} = \frac{h}{\lambda}$

- energie: $E = \hbar\omega$

Vlnová rovnice: $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2}$

Řešení vlnové rovnice: $f = Ae^{-i\omega(t-\vec{r}/v)}$

Dosazením vztahů pro De Broglieho vlnu

$$\Psi = Ae^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} = Ae^{-i/\hbar(Et - \vec{p}\vec{r})}$$

Ψ : vlastní funkce

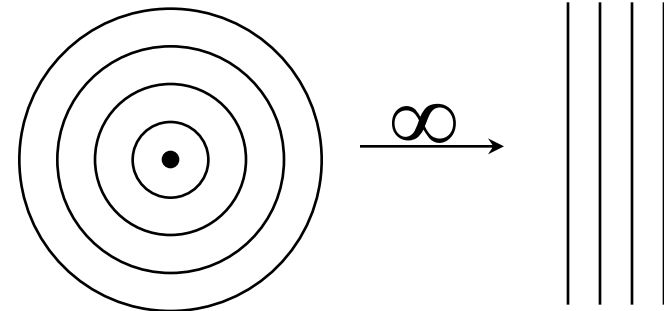
h : Planckova konstanta, $h=2\pi\hbar$ [Js]

ν : frekvence

$\omega = 2\pi\nu$: úhlová frekvence

λ : vlnová délka

\vec{k} : vlnový vektor



Schrödingerova rovnice:
(stacionární)

$$-\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \Delta}_{\text{kinetická E}} \Psi(r) + \underbrace{\hat{V}(r)}_{\text{potenciální E}} = E\Psi(r)$$

Vodíkový atom: $\hat{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

m: hmotnost elektronu

ϵ_0 : permitivita vakua

Ψ : vlastní funkce

e: náboj elektronu

E: energie

\hbar : Planckova konstanta

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \hat{T} : \text{kinetická energie} \quad \hat{V} : \text{potenciální energie}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_Z + \hat{T}_e + \hat{V}_{ZZ} + \hat{V}_{Ze} + \hat{V}_{ee} \quad Z : \text{jádro, } e : \text{elektron}$$

Bornova-Oppenheimerova aproximace:

$m_Z \gg m_e \rightarrow$ nehybná jádra atomů, pouze elektrony se pohybují.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ze} + \hat{V}_{ee} \quad \left(+ \hat{T}_Z = 0; \quad + \hat{V}_{ZZ} = \text{const} \right)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \hat{g}(i, j)$$

Součet příspěvků:

- jednoelektronových (kinetická energie elektronu + interakce elektronu s jádrem)
- dvouelektronových (vzájemná interakce elektronů).

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{I=1}^{N_Z} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|}$$

$$\hat{h}(i) = \hat{T}(i) + \hat{V}_{Ze}(i)$$

$$\hat{g}(i, j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

Schrödingerova rovnice

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta}_{\text{kinetická E.}} \Psi(\mathbf{r}) + \underbrace{\hat{V}(\mathbf{r})}_{\text{potenciální E.}} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Δ ve sférických souřadnicích: $\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

$$\Delta \approx \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

m: hmotnost elektronu
 ϵ_0 : permitivita vakua
 Ψ : vlastní funkce
e: náboj elektronu
E: energie
 \hbar : Planckova konstanta
R: radiální funkce
Y: angulární funkce

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m} = E_n \Psi_{n,l,m} \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m} = m_l \hbar Y_{l,m}$$

n : hlavní kvantové číslo

l : vedlejší kvantové číslo

určuje orbitální moment hybnosti

$$l = 0 \dots n-1$$

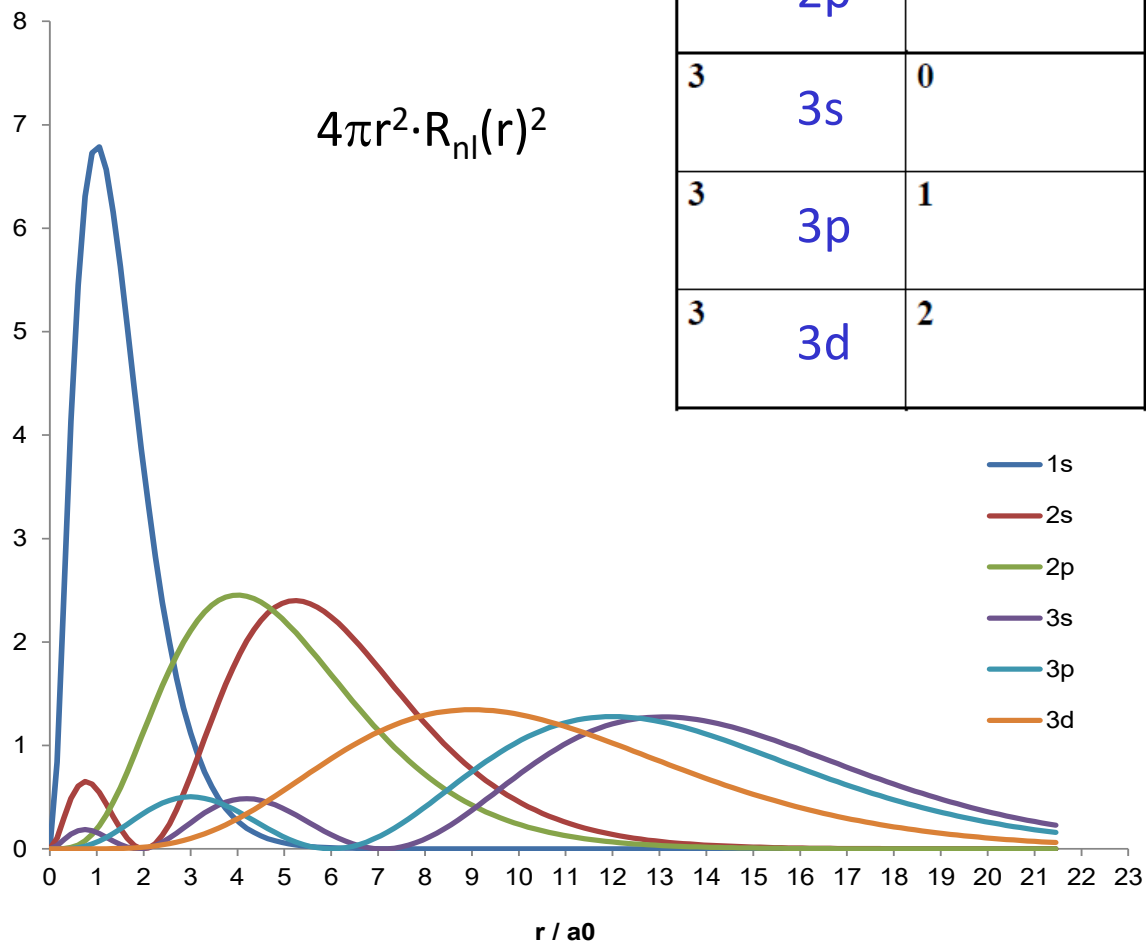
m_l : magnetické kvantové číslo

určuje průmět orbitálního momentu do osy z

$$m_l = -l \dots l$$

$R_{nl}(r)$ – radiální funkce

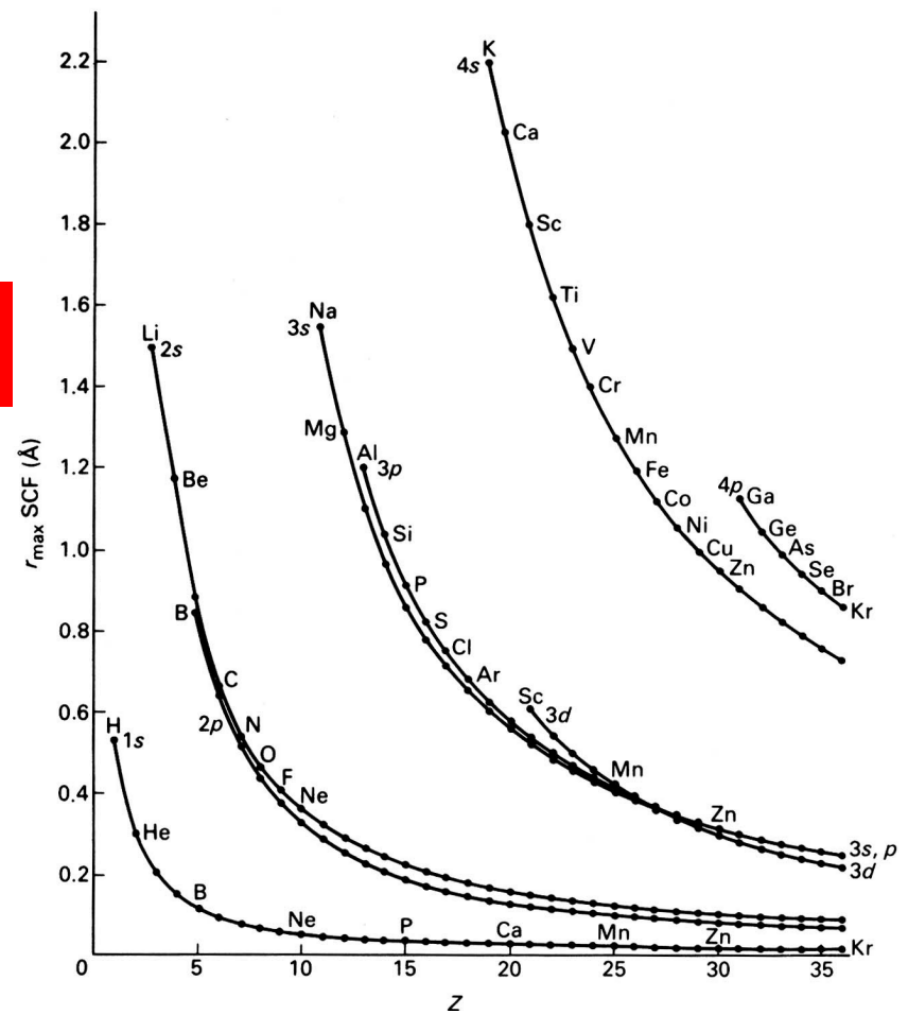
$4\pi r^2 \cdot R_{nl}(r)^2$ – elektronová hustota
váhovaná povrchem koule.



n		l	$R_{nl}(r)$
1	1s	0	$2a_0^{-3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$
2	2s	0	$2^{-1/2} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$
2	2p	1	$(24)^{-1/2} a_0^{-5/2} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$
3	3s	0	$2 \cdot 3^{-5/2} a_0^{-3/2} \left(3 - \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{9a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$
3	3p	1	$2^{3/2} 3^{-7/2} a_0^{-5/2} r \left(2 - \frac{r}{3a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$
3	3d	2	$2^{3/2} 3^{-9/2} 5^{-1/2} a_0^{-7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$

Bohrův poloměr $a_0 = 0.52918 \text{ \AA}$
vzdálenost elektronu (maxima hustoty
orbitalu 1s) od jádra v atomu vodíku.

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$$



Poloměr maximální elektronové hustoty

Efektivní náboj jádra

$$a_0^* = a_0 / Z^*$$

$$Z^* = Z - \sigma$$

σ = stínící konstanta, součet pro všechny elektrony.

Elektrony jsou rozděleny do skupin ()

(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)(5d)(5f)...

Slaterova pravidla:

elektron napravo nestíní, nepřispívá k σ

Uvnitř skupiny stíní 0.35 (1s jen 0.30)

$n-1$ (s,p) stíní 0.85

$n-2$ a nižší stíní 1.00

Pokud je elektron v d nebo f, všechny elektrony nalevo stíní 1.0

Příklad pro Fe ($Z=26$):

$$\begin{array}{rcll}
 4s & : & 0.35 \times 1 & + & 0.85 \times 14 & + & 1.00 \times 10 & = & 22.25 & \Rightarrow & Z_{\text{eff}}(4s) = 3.75 \\
 3d & : & 0.35 \times 5 & & & + & 1.00 \times 18 & = & 19.75 & \Rightarrow & Z_{\text{eff}}(3d) = 6.25 \\
 3s, 3p & : & 0.35 \times 7 & + & 0.85 \times 8 & + & 1.00 \times 2 & = & 11.25 & \Rightarrow & Z_{\text{eff}}(3s, 3p) = 14.75 \\
 2s, 2p & : & 0.35 \times 7 & + & 0.85 \times 2 & & & = & 4.15 & \Rightarrow & Z_{\text{eff}}(2s, 2p) = 21.85 \\
 1s & : & 0.30 \times 1 & & & & & = & 0.30 & \Rightarrow & Z_{\text{eff}}(1s) = 25.7
 \end{array}$$

Řešení Schrödingerovy rovnice
(komplexní funkce):

$$Y_l^{m_l}$$

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos \theta$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta$$

$$Y_2^{-2}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta$$

$$Y_2^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^1(\theta, \varphi) = \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta$$

$$Y_2^2(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta$$

$$Y_3^{-3 \dots 3}$$

Lineární kombinace:
(reálné funkce):

$$s = Y_0^0$$

$$p_z = Y_1^0$$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^1 + Y_1^{-1})$$

$$p_y = \frac{-i}{\sqrt{2}} (Y_1^1 - Y_1^{-1})$$

$$d_{z^2} = Y_2^0$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2})$$

$$d_{xy} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2})$$

$$d_{xz} = \frac{-1}{\sqrt{2}} (Y_2^1 - Y_2^{-1})$$

$$d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^1 + Y_2^{-1})$$

$$f = \dots$$

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m} = E_n \Psi_{n,l,m}$$

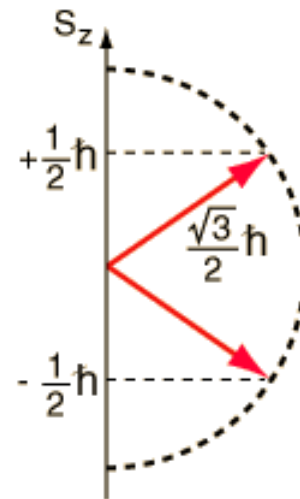
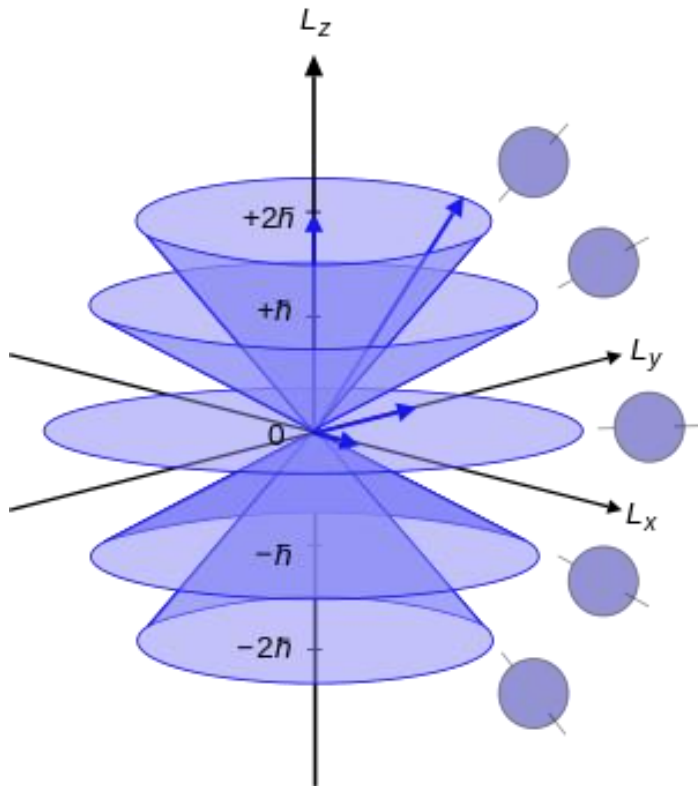
$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}$$

$$\hat{S}^2 = \hbar^2 s(s+1) \quad s = \frac{1}{2}$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m} = m_l \hbar Y_{l,m}$$

$$\hat{S}_z = \hbar m_s = \pm \frac{\hbar}{2}$$



m : hmotnost elektronu

ϵ_0 : permitivita vakua

Ψ : vlastní funkce

e : náboj elektronu

E : energie

\hbar : Planckova konstanta

R : radiální funkce

Y : angulární funkce

n : hlavní kvantové číslo

l : vedlejší kvantové číslo

určuje orbitální moment hybnosti

$l = 0 \dots n-1$

m_l : magnetické kvantové číslo

určuje průmět orbitálního

momentu do osy z

$m_l = -l \dots l$

s : spinový moment hybnosti

m_s : průmět do osy z

$m_s = -1/2 \dots 1/2$

$$E^2 = (pc)^2 + (m_0c^2)^2$$

Relativistický vzorec pro celkovou energii volné částice

$$E = c\alpha\vec{p} + m_0c^2\beta$$

where $\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$ $\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}$ Pauliho matice σ_i :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{H}_D\Psi = E\Psi, \quad \hat{H}_D = c\alpha\vec{p} + m_0c^2\beta$$

Pro Diracovu rovnici už není L vlastním kvantovým číslem.

Vlastním kvantovým číslem je $J = L + s$

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

s : spinové kvantové číslo,

$$\vec{p} = m\vec{v} = -i\hbar\nabla$$

$$s = \frac{1}{2}$$

určuje moment hybnosti elektronu

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{nerelativistická energie}$$

$$s_z = m_s\hbar$$

m_s : průmět do osy z

$$m_s = -s \dots s$$

$$m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$\hat{H}_{so} = \lambda \vec{S} \vec{L}$$

$\lambda > 0$: méně než z ½ zaplněný orbital,

$J = |L - S|$, směr L a S opačný

$\lambda < 0$: více než z ½ zaplněný orbital,

$J = L + S$, směr L a S souhlasný

$3d < 4d < 5d$

$M^{2+} < M^{3+} < \dots$

Přibližné řešení Diracovy rovnice:

$$\hat{H}_D = \hat{H}_{Schr} + \hat{V}_m + \hat{V}_D + \hat{V}_{so}$$

V_m : Relativistická hmotnostní korekce

V_D : Kontaktní interakce (Darwinův člen),
významný pouze pro s orbitály.

V_{so} : Spin-orbitální vazba

Spin-orbitální interakce je známá v atomové fyzice jako relativistická oprava energií elektronových hladin, které jsou zodpovědné za jemnou strukturu atomových spekter (\vec{s} , \vec{p} , a \vec{L} značí vektorové operátory spinu, hybnosti a momentu hybnosti)

$$V_{SL} = \frac{\hbar}{4m_0c^2} \vec{s} \cdot \nabla V \times (\vec{p}/m_0)$$

$$V_{SL, sph} = \frac{\hbar}{4m_0c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{s}$$

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} + eV}_{\text{non-relativistic}} + \underbrace{\frac{\hat{p}^4}{8m^2c^2}}_{\text{K.E. correction}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V}_{\text{Darwin term}} + \underbrace{\frac{\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \times \hat{\mathbf{p}})}_{\text{SOI}}$$

Gyromagnetický poměr γ je poměr magnetického momentu $\vec{\mu}$ a momentu hybnosti \vec{l}

$$\gamma = \frac{\vec{\mu}}{\vec{l}}$$

m : hmotnost elektronu
 e : náboj elektronu
 \hbar : Planckova konstanta
 l : orbitální moment hybnosti
 s : spinový moment hybnosti
 μ_B : Bohrov magneton
 r : poloměr dráhy elektronu
 v : rychlost elektronu
 τ : čas oběhu elektronu
 I : proud
 μ : magnetický moment

$$\gamma_l = -1 \frac{\mu_B}{\hbar} = -\frac{e}{2m}$$

Gyromagnetický poměr pro orbitální moment

$$\gamma_s = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} = -\frac{e}{m}$$

Gyromagnetický poměr pro spinový moment

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

Odvození pro orbitální moment:

$$\tau = 2\pi r / v$$

$$\vec{l} = m \vec{r} \times \vec{v}$$

$$I = -e / \tau = -ev / 2\pi r$$

$$\vec{\mu} = \vec{I} S = (-e\vec{v} / 2\pi\vec{r})(\pi r^2)$$

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{l}$$

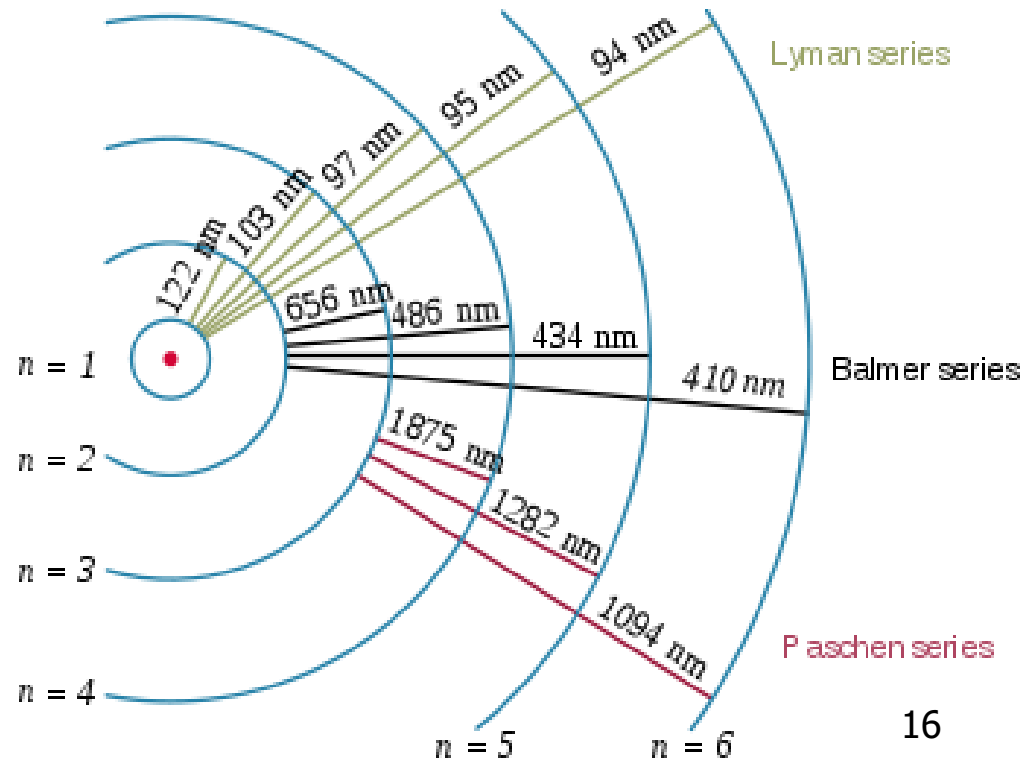
$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2} \vec{v} \times \vec{r}$$

Jedno-elektronové schéma
(energie závisí jen na hlavním
kvantovém čísle n)

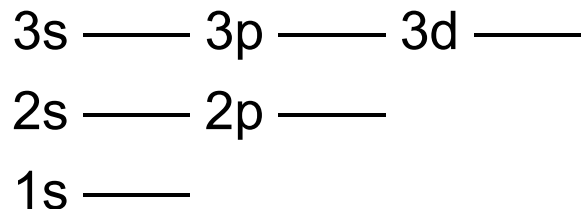
3s — 3p — 3d —
2s — 2p —
1s —

Vodíkový atom – 1 elektron:
Vlnová délka přechodů mezi hladinami
je dána Rydbergovou formulí:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{vac}}} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



Jedno-elektronové schéma (energie závisí jen na hlavním kvantovém čísle n)



J : celkový moment hybnosti

$$J = |L+S| \dots |L-S|$$

$$M_J: -J, \dots, J$$

$$j = |l+s| \dots |l-s|$$

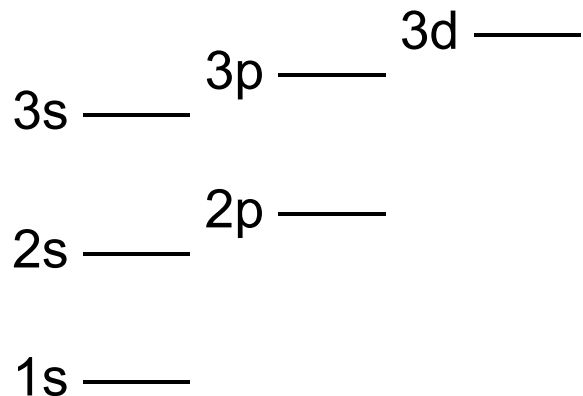
$$m_j = -j, \dots, j$$

Více-elektronové schéma

$$J=|L+S| \dots |L-S|$$

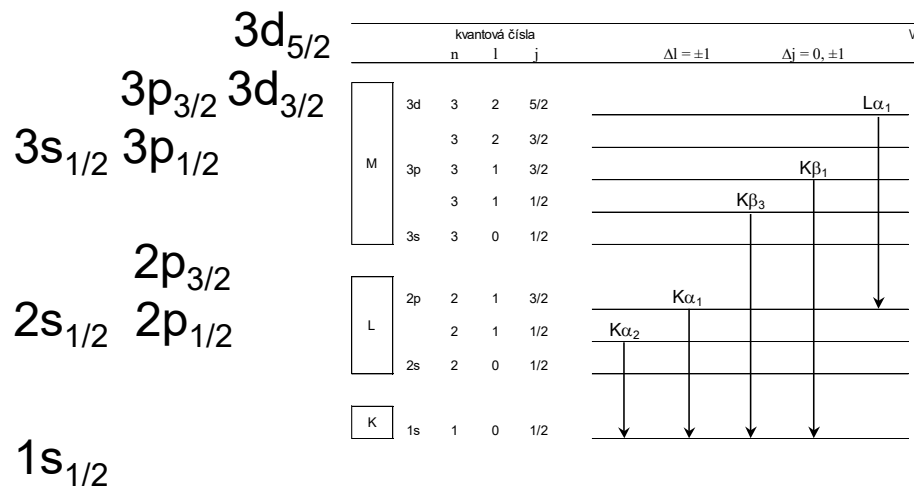
$$j=|l+s| \dots |l-s|$$

Převažuje Coulombická interakce



LS vazba $\mathbf{J} \sim \mathbf{L} + \mathbf{S} = \Sigma \mathbf{l} + \Sigma \mathbf{s}$
Spektroskopická symbolika

Převažuje spin-orbitální interakce



j - j vazba $\mathbf{J} \sim \Sigma \mathbf{j} = \Sigma (\mathbf{s} + \mathbf{l})$

Vnitřní elektrony, těžké atomy

jeden elektron

LS vazba
so < Coulomb

orbitální moment

$$L = \sum_{\text{obsazené orb.}} m_l$$

$$M_L = -L, \dots, L$$

spinový moment

$$S = \sum_{\text{obsazené orb.}} m_s$$

$$M_S = -S, \dots, S$$

elektronový stav atomucelkový moment

$$J = |L - S|, \dots, L + S$$

$$M_J = -J, \dots, J$$

$$2S+1 L_J$$

orbitální moment

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

$$m_l = -l, \dots, l$$

spinový moment

$$s = \frac{1}{2}$$

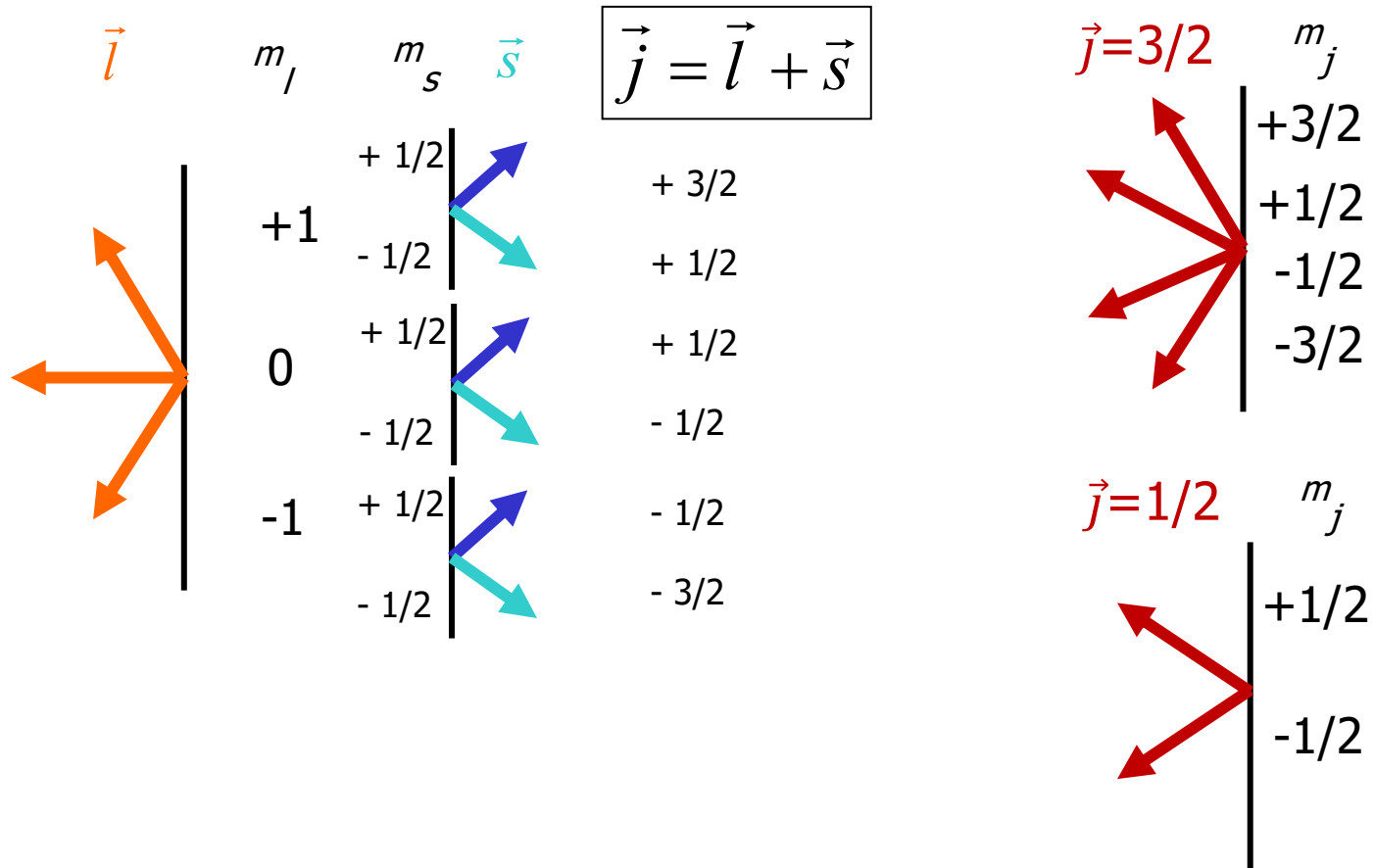
$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

celkový moment

$$j = |l - s|, \dots, l + s$$

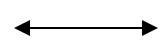
$$m_j = -j, \dots, j$$

jj vazba
so > Coulomb



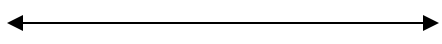
$$m_j = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$$

$$j = 3/2 \quad p_{3/2}$$



$$m_j = -1/2, +1/2$$

$$j = 1/2 \quad p_{1/2}$$

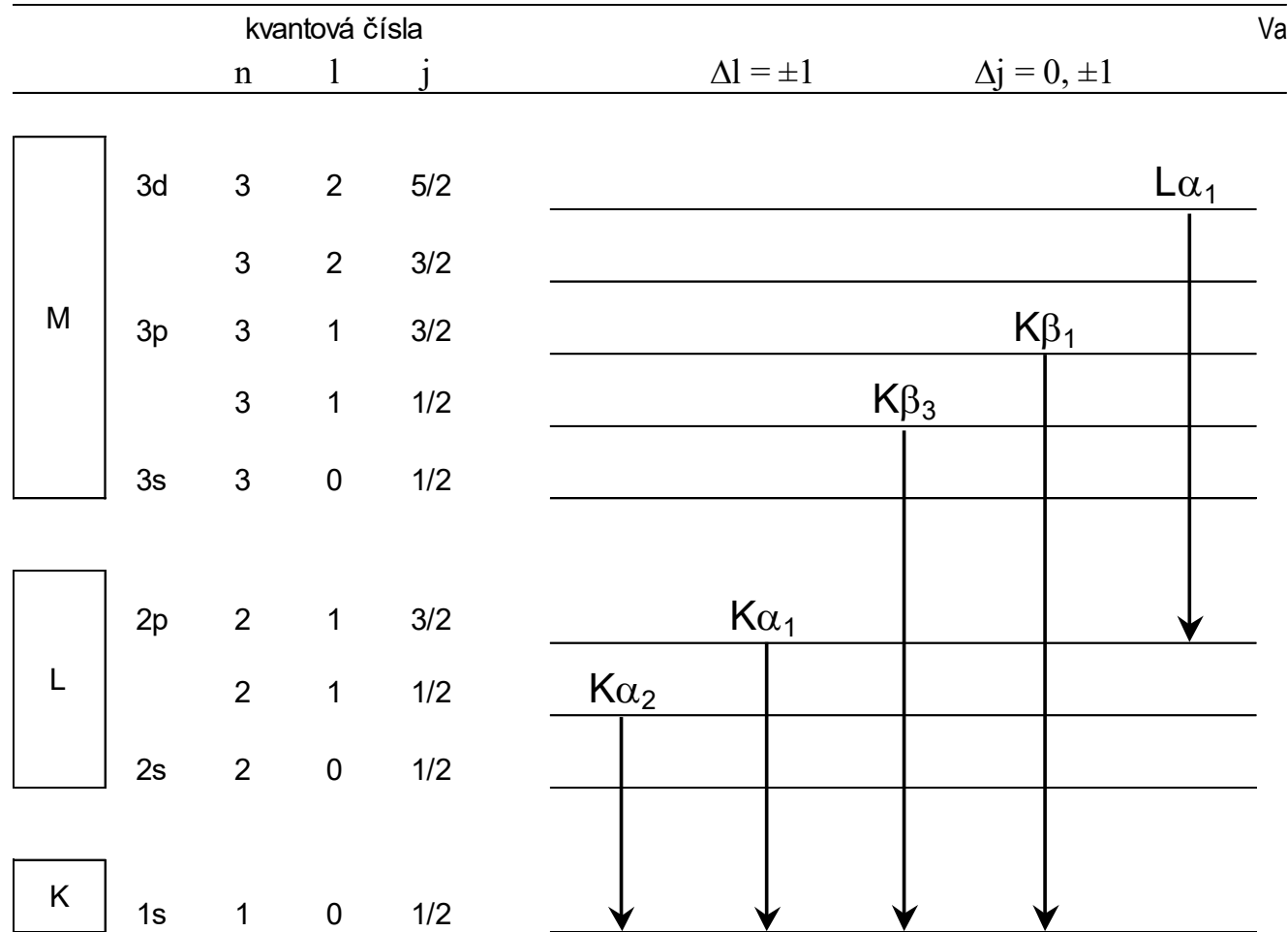


Převažuje spin-orbitální interakce

$3d_{5/2}$
 $3p_{3/2}$ $3d_{3/2}$
 $3s_{1/2}$ $3p_{1/2}$

 $2p_{3/2}$
 $2s_{1/2}$ $2p_{1/2}$

$1s_{1/2}$
 j-j vazba $\mathbf{J} \sim \Sigma \mathbf{j} = \Sigma(\mathbf{s} + \mathbf{l})$
 Vnitřní elektrony, těžké atomy



jeden elektron

orbitální moment

spinový moment

$$|\vec{\mathbf{I}}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l_z = m_l \hbar$$

$$|\vec{\mathbf{S}}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad s_z = m_s \hbar$$

celý atom

orbitální moment

spinový moment

$$|\vec{\mathbf{L}}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad L_z = M_L \hbar$$

$$|\vec{\mathbf{S}}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad S_z = M_S \hbar$$

$$M_L = \sum m_l$$

$$M_S = \sum m_s$$

elektronový stav atomu

$$2S+1 L$$

$$\text{multiplicita} = (2S+1)(2L+1)$$

$$L: S, P, D, F, G, H, I, \dots$$

Rusellovo-Saundersovo schema: $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$
 (LS-vazba)
 spin-orbitální vazba:

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

$$J_z = M_J \hbar$$

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

$$J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

$$M_J = -J, \dots, 0, \dots, J$$

$x > y$

$x < y$

$2J+1$ hodnot

základní stav

x – počet elektronů

y – počet orbitalů

$2S+1$ hodnot pro $S < L$

$2L+1$ hodnot pro $S > L$

stav atomu:

$$2S+1 L_J$$

multiplicita = $(2J+1)$

p^1

$m_j: -1 \quad 0 \quad 1$

		↑
--	--	---

$$l = 1 \quad L = 1 \quad P$$

$$s = \frac{1}{2} \quad S = \frac{1}{2} \quad 2S+1=2$$

$$J = 1+\frac{1}{2}, 1+\frac{1}{2}-1 (= |1-\frac{1}{2}|)$$

$${}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$$

multiplicita stavu 2P :

$$(2L+1) \times (2S+1) = 3 \times 2 = 6$$

$$\sum (2J+1) = (2 \times 3/2 + 1) + (2 \times 1/2 + 1) = 4 + 2 = 6$$

Obsazování orbitalů od největšího m_l .

n : počet elektronů

n_m : počet elektronů ve stavu m (m_l, m_s).

$$L = \sum_{m_l}^{-L...L} m_l \times n_{m_l}$$

$$S = \sum_{m_s}^{-1/2, 1/2} m_s \times n_{m_s}$$

$2S+1 L_J$

m_l :	-2	-1	0	1	2	n	L	L	S	$2S+1$	J	J
						0	L=0	S	S=0	1	L-S	J=0
					↑	1	L=2	D	S=1/2	2	L-S	J=3/2
				↑	↑	2	L=3	F	S=1	3	L-S	J=2
			↑	↑	↑	3	L=3	F	S=3/2	4	L-S	J=3/2
		↑	↑	↑	↑	4	L=2	D	S=2	5	L-S	J=0
	↑	↑	↑	↑	↑	5	L=0	S	S=5/2	6	L+S	J=5/2
	↑	↑	↑	↑	↑↓	6	L=2	D	S=2	5	L+S	J=4
	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	7	L=3	F	S=3/2	4	L+S	J=9/2
	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	8	L=3	F	S=1	3	L+S	J=4
	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	9	L=2	D	S=1/2	2	L+S	J=5/2
	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	10	L=0	S	S=0	1	L+S	J=0

d^n	GS
d^1	$2D_{3/2}$
d^2	$3F_2$
d^3	$4F_{3/2}$
d^4	$5D_0$
d^5	$6S_{5/2}$
d^6	$5D_4$
d^7	$4F_{9/2}$
d^8	$3F_4$
d^9	$2D_{5/2}$
d^0, d^{10}	$1S_0$

d^n	GS
d^1	$2D_{3/2}$
d^2	$3F_2$
d^3	$4F_{3/2}$
d^4	$5D_0$
d^5	$6S_{5/2}$
d^6	$5D_4$
d^7	$4F_{9/2}$
d^8	$3F_4$
d^9	$2D_{5/2}$
d^{10}	$1S_0$

f^n	GS
f^1	$2F_{5/2}$
f^2	$3H_4$
f^3	$4I_{9/2}$
f^4	$5I_4$
f^5	$6H_{5/2}$
f^6	$7F_0$
f^7	$8S_{7/2}$

f^n	GS
f^8	$7F_6$
f^9	$6H_{15/2}$
f^{10}	$5I_8$
f^{11}	$4I_{15/2}$
f^{12}	$3H_6$
f^{13}	$2F_{7/2}$
f^{14}	$1S_0$

mikrostav: – specifické uspořádání elektronů v část. zaplněné slupce (podslupce)
 – obsazení jednotlivých orbitalů elektrony se spinem \downarrow nebo \uparrow

počet mikrostavů:

$$N = \frac{(2o)!}{e!(2o - e)!}$$

o – počet orbitalů
 e – počet elektronů

označení orbitalů: m_l označení elektronů: $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ (\uparrow, \downarrow)

Př: atom C $2p^2$ $N = 6!/(2!)(4!) = 15$

-1	0	1
	\uparrow	\uparrow

-1	0	1	M _L	M _S
	↑	↑	1	1
↑		↑	0	1
↑	↑		-1	1
	↓	↓	1	-1
↓		↓	0	-1
↓	↓		-1	-1
	↑	↓	1	0
↑		↓	0	0
↑	↓		-1	0
	↓	↑	1	0
↓		↑	0	0
↓	↑		-1	0
		↑↓	2	0
	↑↓		0	0
↑↓			-2	0

Max. M_L, pak max. M_S pro toto M_L.
 Z tabulky odečíst stavy (-M_L až M_L) x (-M_S až M_S).
 Opakovat dokud se tabulka nevynuluje.

M _L \ M _S	-1	0	1
-2	0	1	0
-1	1	2	1
0	1	3	1
1	1	2	1
2	0	1	0

M_S = 0
 M_L = 0

S = 0 L = 0

1S₀

M_S = -1, 0, 1
 M_L = -1, 0, 1

S = 1 L = 1

základní stav

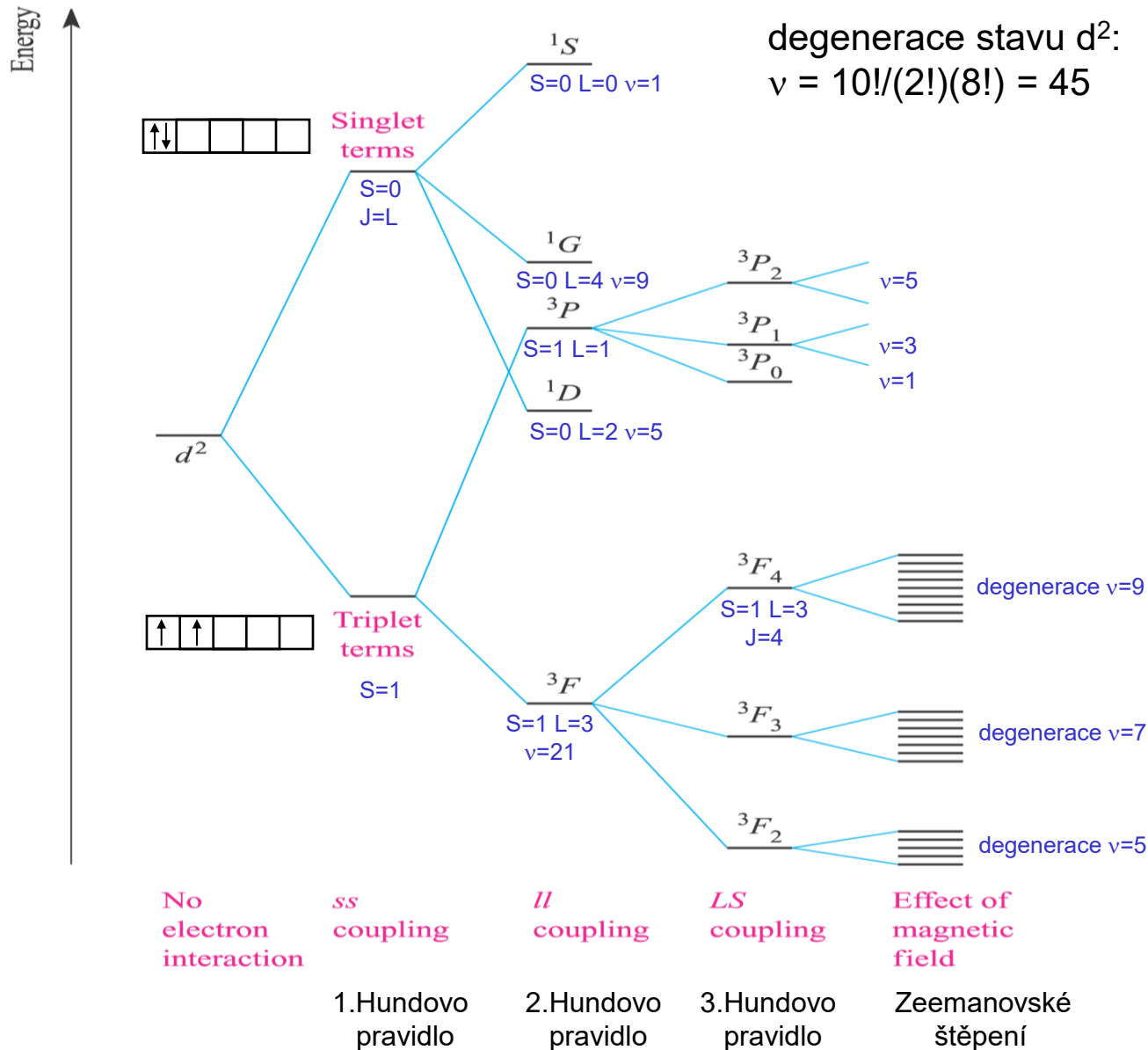
3P_{2,1,0}

1. max. 2S+1
2. max. L
3. min./max. J

M_S = 0
 M_L = -2, -1, 0, 1, 2

S = 0 L = 2

1D₂ 27



Teorie krystalového pole (ligandového)

- ligandy - iontové (bodové) náboje
- elektrostatické odpuzování s valenčními elektrony centrálního atomu
- snížení symetrie Hamiltoniánu – nové vlastní hodnoty energie a vlastní vlnové funkce
- štěpení energetických hladin atomových orbitalů na středovém atomu

Schoenfliesova symbolika:

C_n	grupa obsahující pouze vertikální polární n-četnou osu,
C_{nv}	grupa obsahující vertikální polární n-četnou osu a n rovin zrcadlení procházející podél ní (vertikální roviny),
C_{nh}	grupa obsahující kromě vertikální n-četné osy ještě kolmou rovinu zrcadlení (horizontální rovina),
C_{ni}	grupa obsahující kromě vertikální n-četné osy ještě inverzi,
S_n	grupa obsahující jen inverzní n-četnou osu,
D_n	grupa obsahující kromě vertikální n-četné osy ještě n dvojčetných os, které jsou k ní kolmé,
D_{nh}	grupa obsahující všechny prvky grupy D_n a navíc zrcadlovou rovinu kolmou k n-četné ose,
D_{nd}	grupa obsahující všechny prvky grupy D_n a navíc roviny zrcadlení protínající se podél n-četné osy půlící úhly mezi dvojčetnými osami,
T	grupa obsahující 4 trojčetné a 3 dvojčetné osy orientované navzájem jako osy symetrie tetraedru,
T_h	grupa obsahující všechny prvky grupy T a navíc inverzi,
T_d	grupa obsahující všechny prvky grupy T a navíc diagonální roviny zrcadlení,
O	grupa obsahující 3 čtyřčetné, 4 trojčetné a 6 dvojčetných os, uspořádaných jako osy symetrie oktaedru nebo krychle,
O_h	grupa obsahující všechny prvky grupy O a navíc inverzi.

Schoenfliesovy a mezinárodní symboly bodových grup

Soustava	Schoenfliesův symbol	Mezinárodní symbol	p	
triklinická	C_1	1	1	
	C_i	-1	2	
monoklinická	C_2	2	2	
	C_{1h}	m	2	
	C_{2h}	2/m	4	
ortorombická	D_2	222	4	
	C_{2v}	mm2	4	
	D_{2h}	2/m 2/m 2/m = mmm	8	
tetragonální	C_4	4	4	
	S_4	-4	4	
	C_{4h}	4/m	8	
	D_4	422	8	
	C_{4v}	4mm	8	
	D_{2d}	-42m	8	
	D_{4h}	4/m 2/m 2/m = 4/mmm	16	
	C_3	3	3	
trigonální	C_{3i}	-3	6	
	D_3	32	6	
	C_{3v}	3m	6	
	D_{3d}	-3 2/m = -3m	12	
	hexagonální	C_6	6	6
		C_{3h}	-6	6
C_{6h}		6/m	12	
D_6		622	12	
C_{6v}		6mm	12	
D_{3h}		-62m	12	
D_{6h}		6/m 2/m 2/m = 6/mmm	24	
kubická	T	23	12	
	T_h	2/m -3 = m-3	24	
	O	432	24	
	T_d	-43m	24	
	O_h	4/m -3 2/m = m-3m	48	

Závisí na konkrétní grupě

<u>Podle symetrie:</u>	hlavní osa rotace (C_n)	střed symetrie (i)	rovina s hl.osou (σ_v)	rovina \perp k hl.ose (σ_h)
symetrická	A	g	1	'
antisymetrická	B	u	2	"

C_2 :

$$p_x \rightarrow -p_x$$

$$p_y \rightarrow -p_y$$

$\Rightarrow B$

i:

$$d_{xy} \rightarrow d_{xy}$$

(obd. všechny d)

$\Rightarrow g$

C_4 :

$$p_x \rightarrow p_y$$

$$p_y \rightarrow -p_x$$

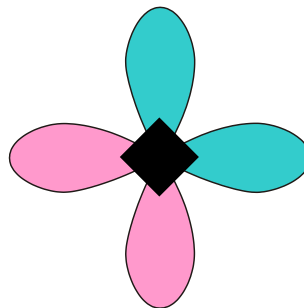
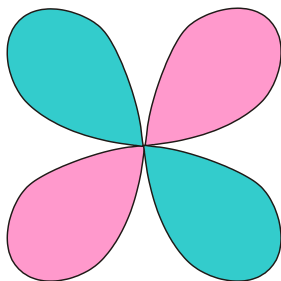
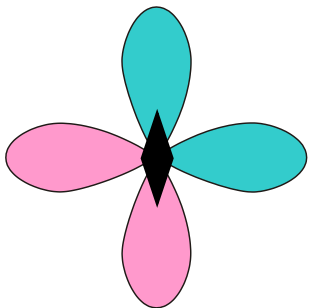
$\Rightarrow E$

Podle degenerace:

1: A,B

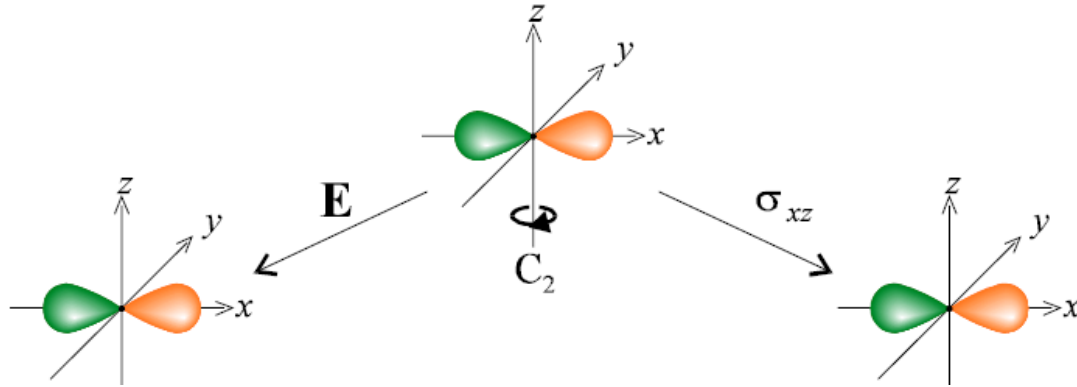
2: E

3: T

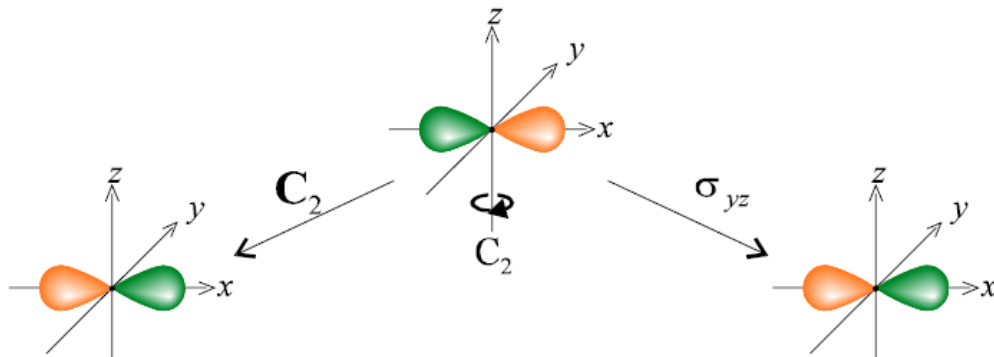


grupa C_{2v}

$E p_x = 1 \times p_x$ a $\sigma_{xz} p_x = 1 \times p_x$, tj. $\chi(E) = 1$ a $\chi(\sigma_{xz}) = 1$.



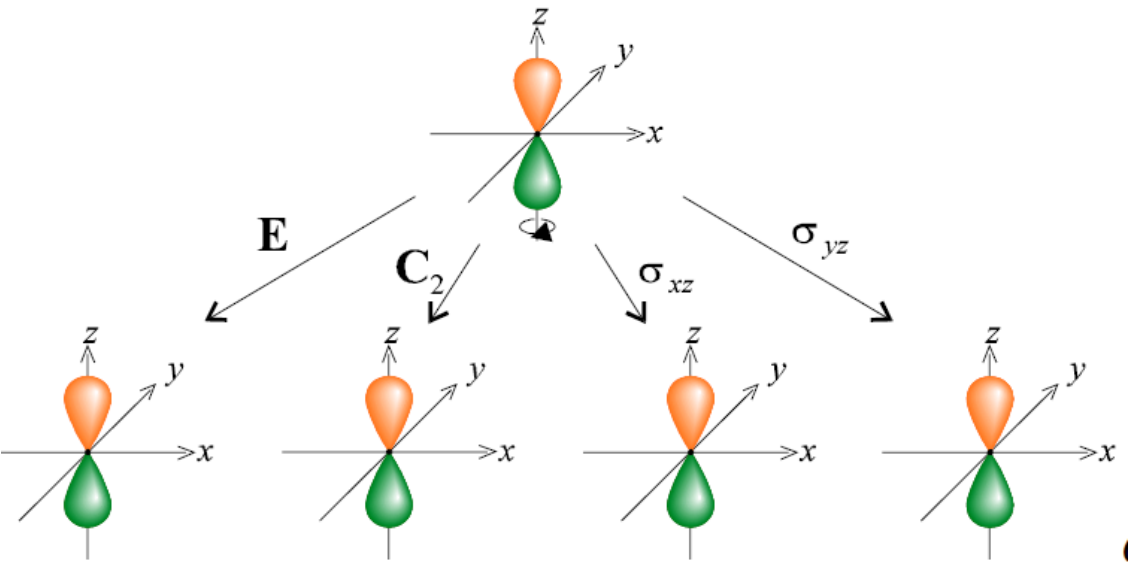
$C_2 p_x = -1 \times p_x$ a $\sigma_{yz} p_x = -1 \times p_x$, tj. $\chi(C_2) = -1$ a $\chi(\sigma_{yz}) = -1$.



Charaktery operací symetrie grupy C_{2v} v bázi p_x

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
B_1	1	-1	1	-1

grupa C_{2v}

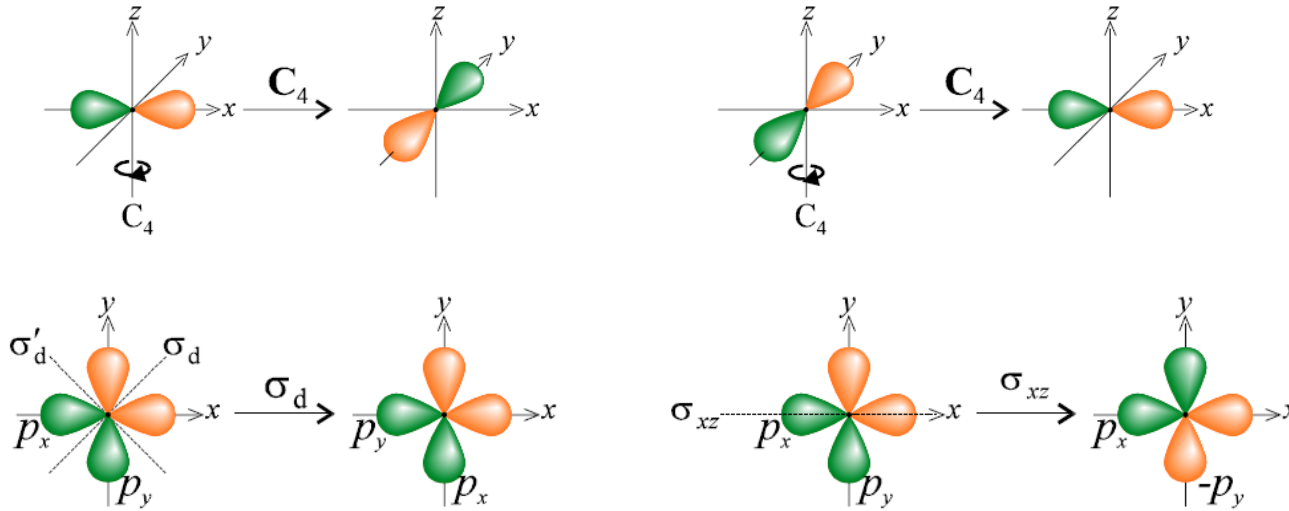


Ireducibilní reprezentace grupy C_{2v} v bázi p_z

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
A_1	1	1	1	1

grupa C_{4v}

Při operaci C_4 (tj. rotaci o 90° kolem osy z) se orbital p_x transformuje na orbital $-p_y$ a orbital p_y na p_x – viz obr. 5.6:



Pro degenerované orbitaly je charakter reprezentace roven součtu charakterů odpovídajících jednotlivým orbitalům, které po transformaci zůstávají na původním místě, nebo mění jen své znaménko.

Degenerovaná ireducibilní reprezentace grupy C_{4v} v bázi (p_x, p_y)

C_{4v}	E	C_4	C_4^3	$C_4^2 = C_2$	σ_{xz}	σ_{yz}	σ_{yz}	σ'_d
E	2	0	0	-2	0	0	0	0
	K_1	K_2		K_3	K_4		K_5	

C_{2v} ($2mm$)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Pro degenerované orbitály je charakter reprezentace roven součtu charakterů odpovídajících jednotlivým orbitalům, které po transformaci zůstávají na původním místě, nebo mění jen své znaménko.

C_{2h}	E	C_2	σ_h	i	$h=4$	
A_g	1	1	1	1	R_z	xy, x^2, y^2, z^2
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_g	1	-1	-1	1	R_x, R_y	xz, yz
B_u	1	-1	1	-1	x, y	

Suma druhých mocnin degenerací jednotlivých reprezentací je rovna řádu grupy ($h = \sum \nu^2$ tj. $4 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2$)
 Počet reprezentací je roven počtu tříd grupy.

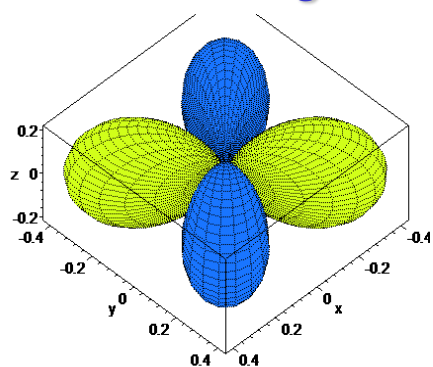
	C_n	i	σ_v	σ_h
symetrická	A	g	1	'
antisymetrická	B	u	2	"

T_d ($\bar{4}3m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24$	
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)

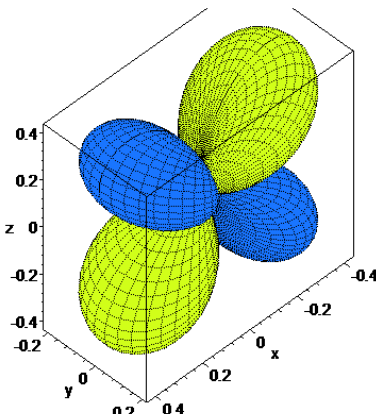
Suma druhých mocnin degenerací jednotlivých reprezentací je rovna řádu grupy ($h = \sum \nu^2$ tj. $24 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2$)
 Počet reprezentací je roven počtu tříd grupy.

O_h ($m\bar{3}m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

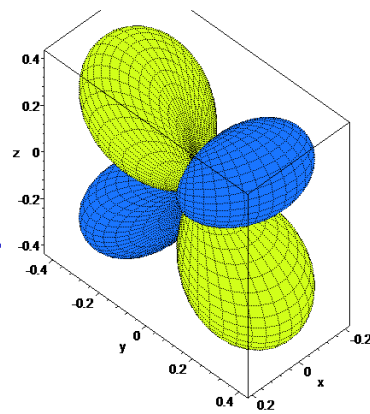
	C_n	i		σ_h
symetrická	A	g	1	'
antisymetrická	B	u	2	"

orbitaly t_{2g}  d_{xy}

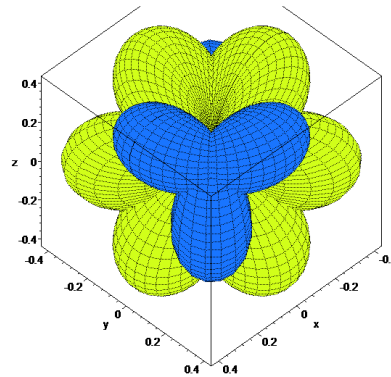
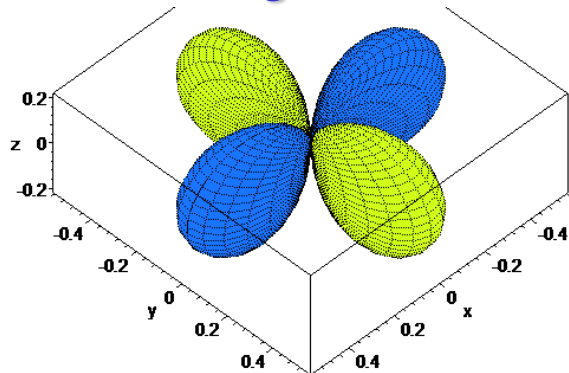
+

 d_{yz}

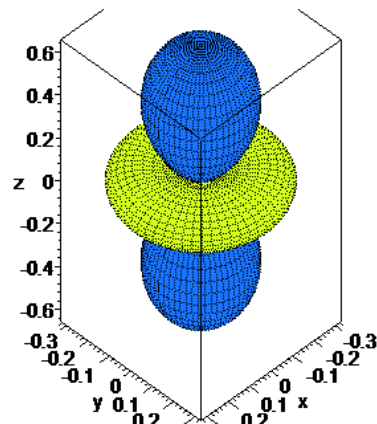
+

 d_{xz}

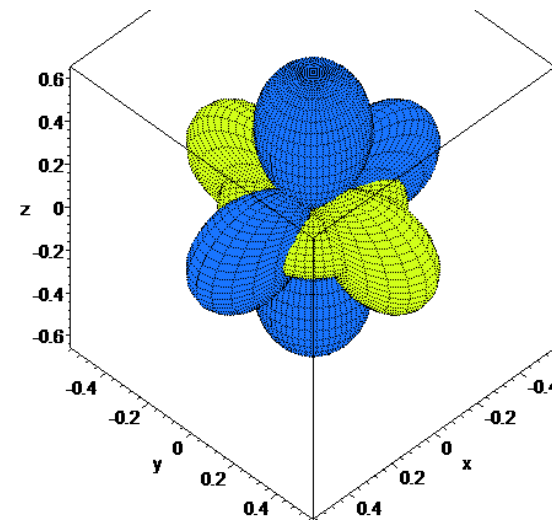
=

orbitaly e_g  $d_{x^2-y^2}$

+

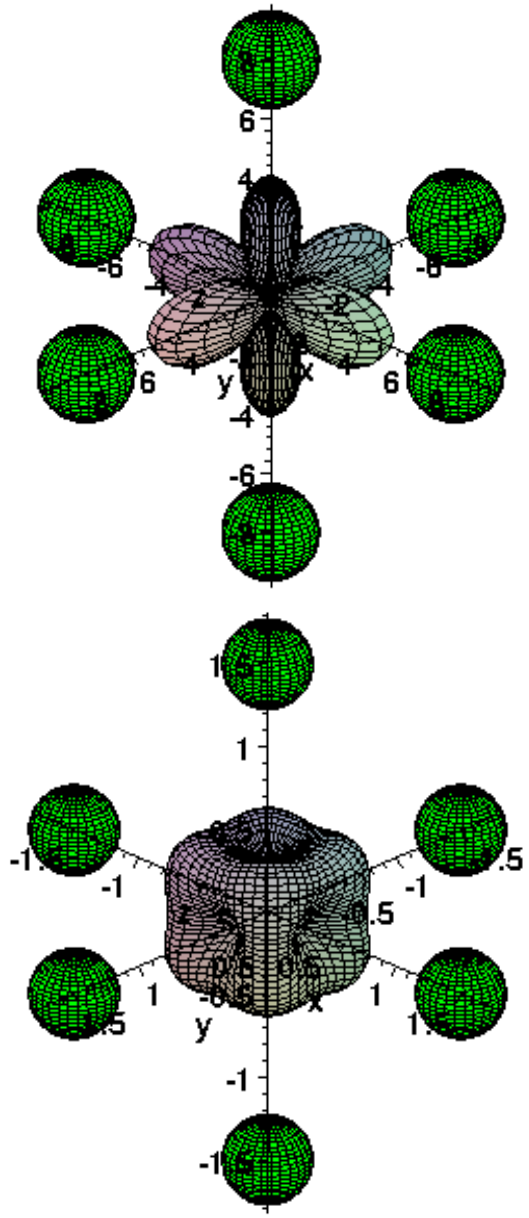
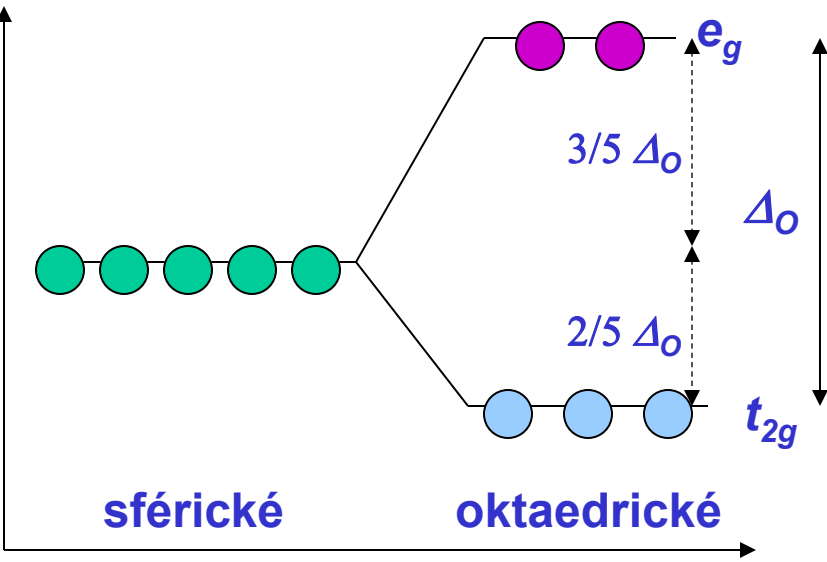
 d_{z^2}

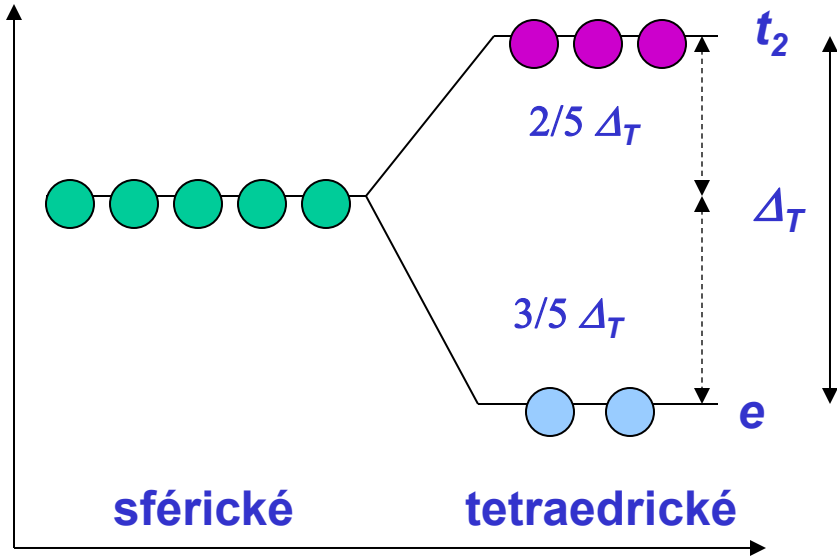
=



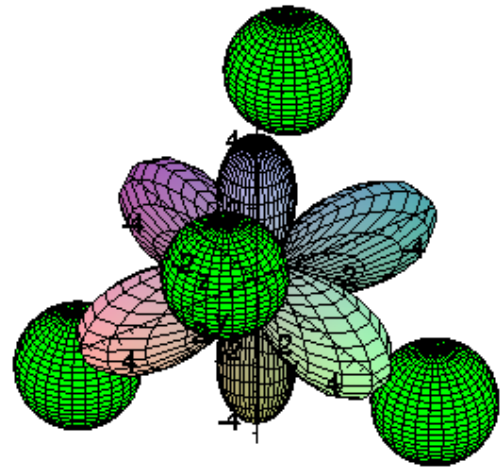
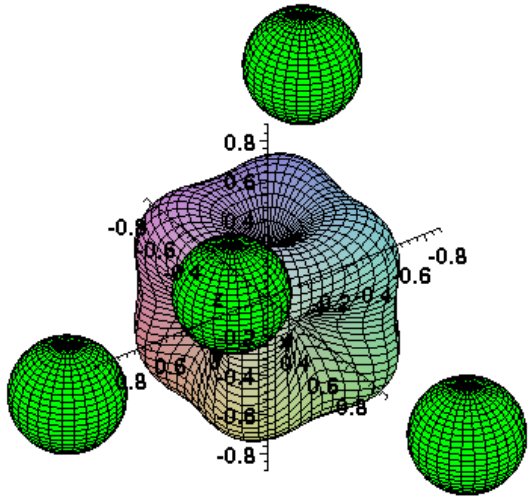
$$(x^2 - y^2)/r^2$$

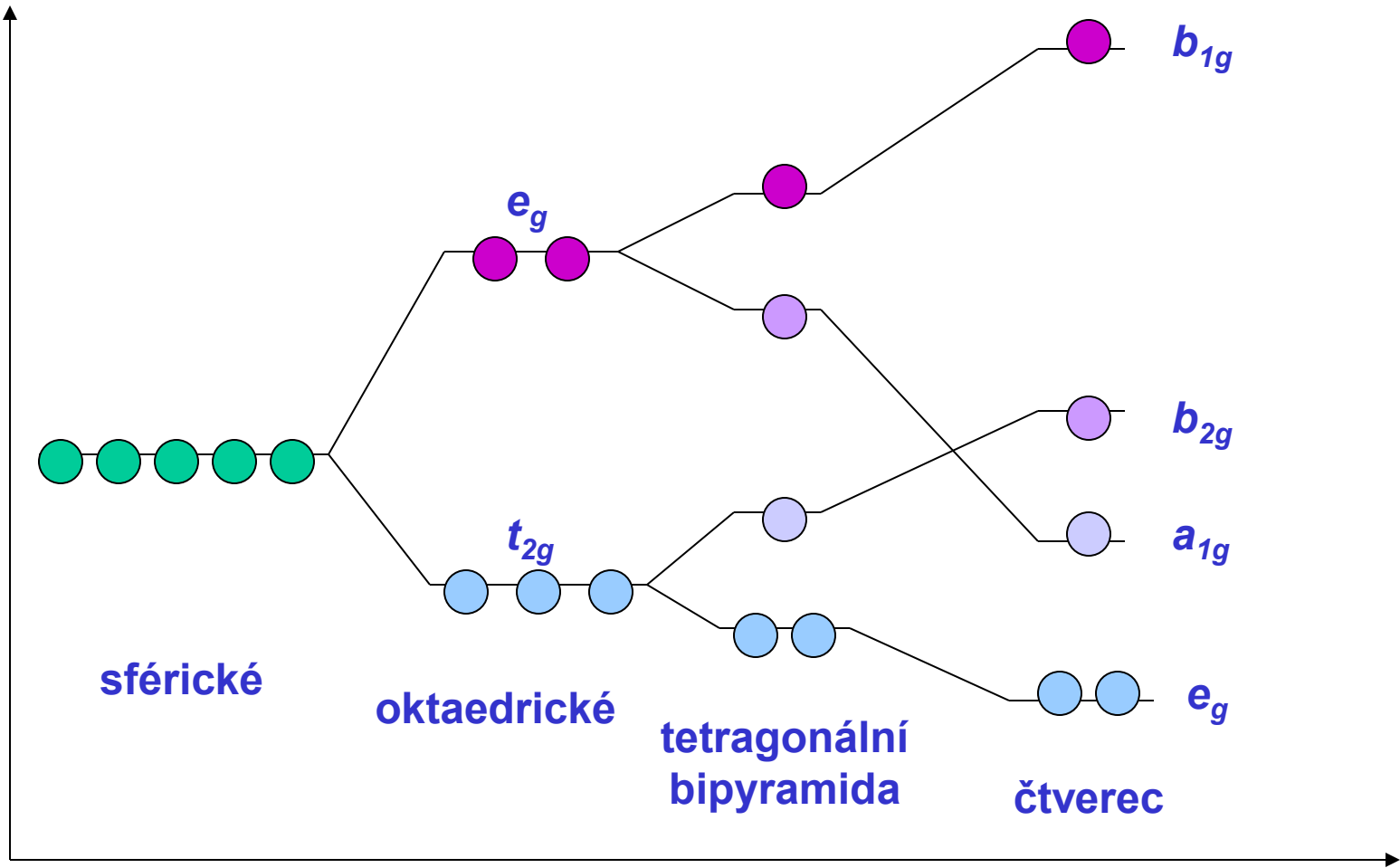
$$[(z^2 - x^2) + (z^2 - y^2)]/r^2$$

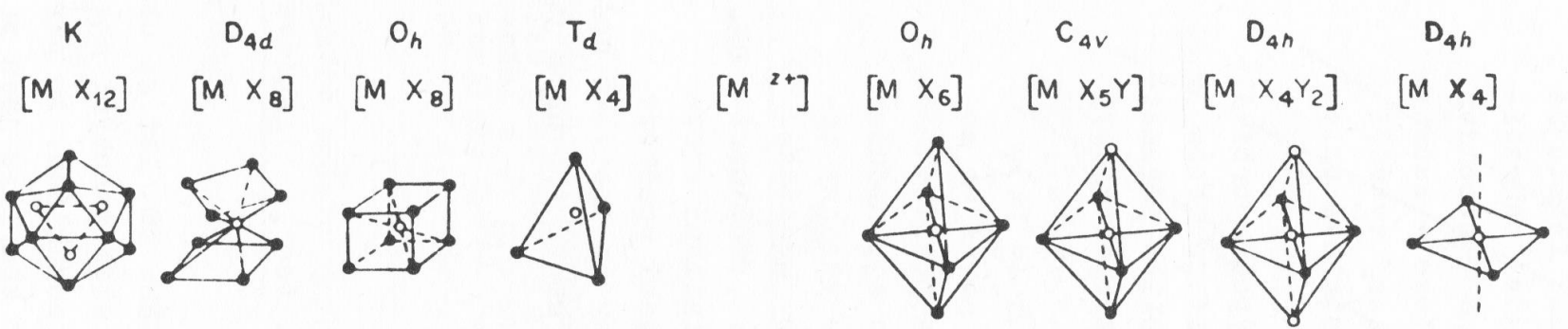
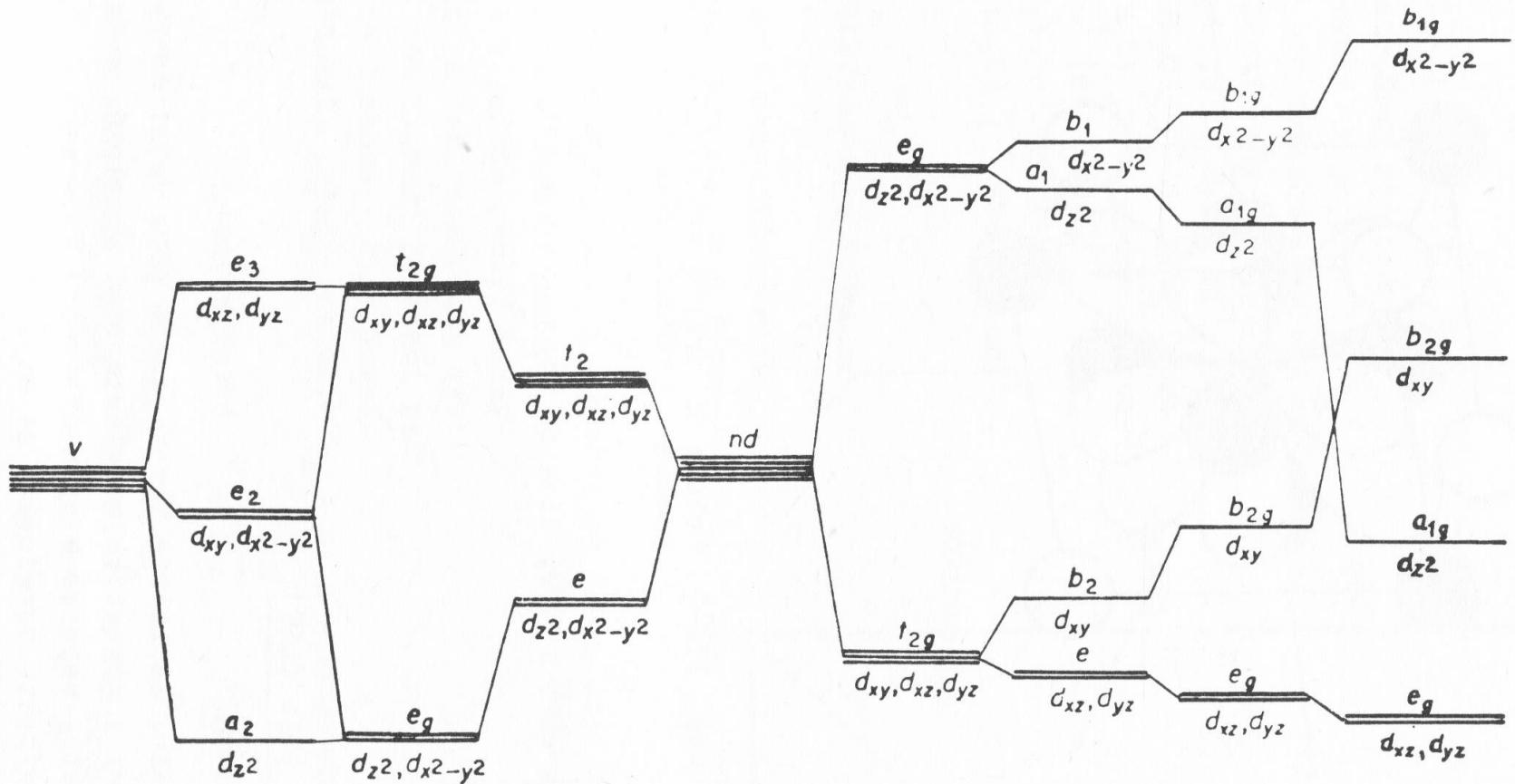




$\Delta_T = 4/9 \Delta_O$
 $\Delta_C = 8/9 \Delta_O$







ψ_i	G	R_3	O_h	T_d	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3v}
s		s_g	A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x		p_u	T_{1u}	T_1	E_u	E	B_1	E_u
p_y	B_2							
p_z	A_{2u}				A_1	A_1	A_{2u}	
d_{z^2}		d_g	E_g	E	A_{1g}	A_1	A_1	E_g
$d_{x^2-y^2}$	B_{1g}				B_1	A_1		
d_{xy}		T_{2g}	T_2	T_2	B_{2g}	B_2	A_2	A_{1g}
d_{xz}	E_g				E	B_1	E_g	
d_{yz}					B_2			


```

# ===== definice orbitalů d =====
adz :=sqrt( 5)/(4*sqrt(Pi)):
adxy:=sqrt(15)/(4*sqrt(Pi)):

dxy  :=adxy*sin(theta)^2*sin(2*phi);
dxz  :=adxy*sin(2*theta)*cos(phi);
dyz  :=adxy*sin(2*theta)*sin(phi);
dz2  :=adz *(3*cos(theta)^2-1);
dx2y2:=adxy*sin(theta)^2*cos(2*phi);

# ===== trigonální orbitaly d =====
d1:=(+1*dxy+ 1*dxz+ 1*dyz)/sqrt(3):
trigonal_z:=d1^2:                                # a1g

d2:=(+1*dxy-0.5*dxz-0.5*dyz)/sqrt(1.5):
d3:=(-0*dxy+0.5*dxz-0.5*dyz)/sqrt(0.5):
trigonal_xy:=d2^2+d3^2:                          # e'g

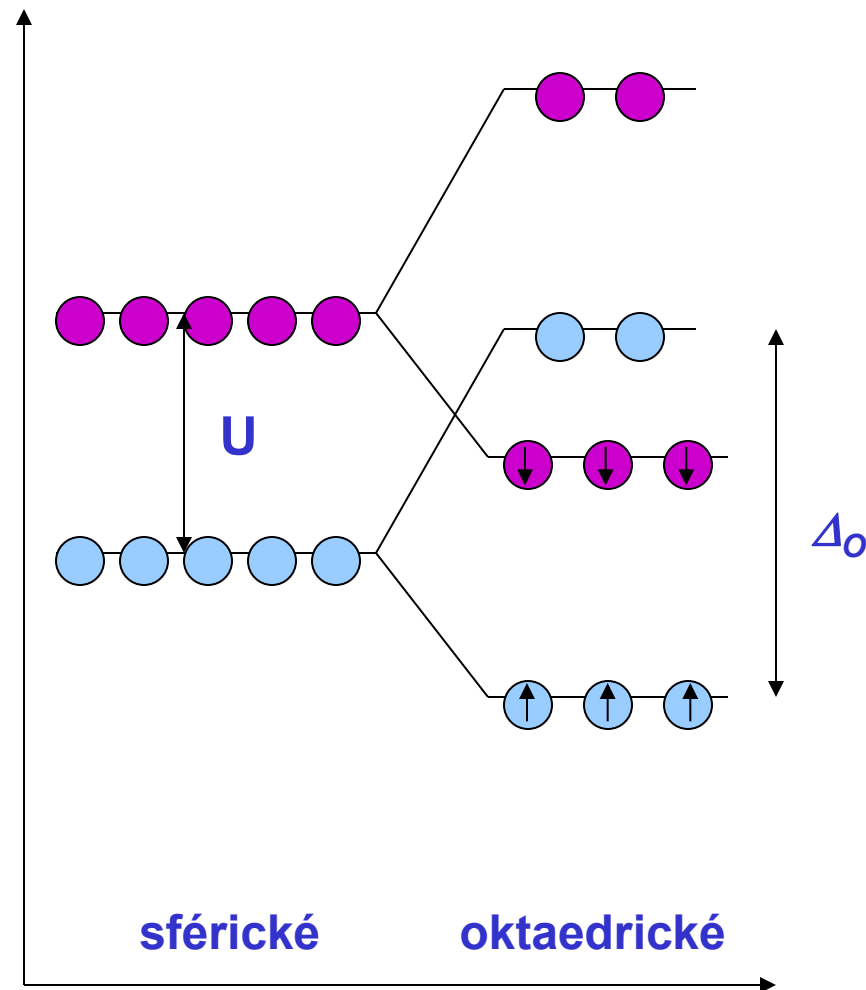
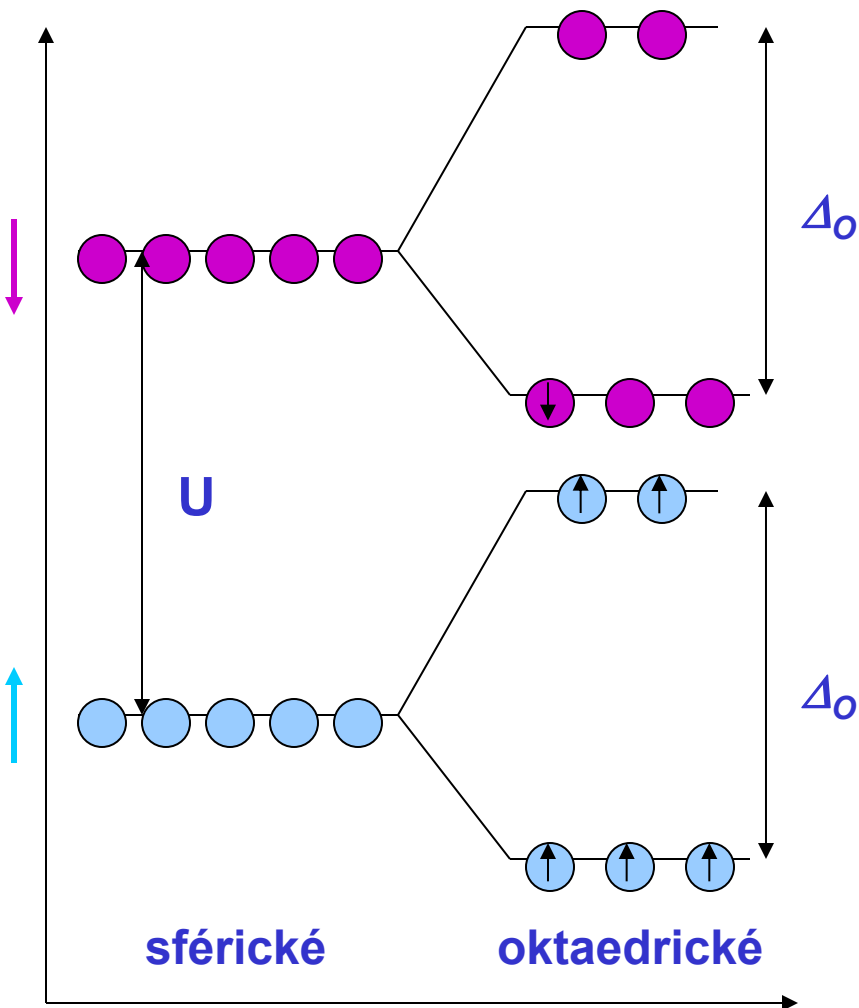
d4:=+1*dx2y2+1*dz2:
d5:=+1*dx2y2-1*dz2:
trigonal_eg:=d4^2+d5^2:                          # eg

# ===== kontrola: dt2g=d123, deg=d45 =====
dt2g:=dxyn2+dxzn2+dyzn2:  d123:=d1n2+d2n2+d3n2:
deg:=dx2y2n2+dz2n2:      d45:=d4n2+d5n2:

```

Slabé pole – vysokospinové komplexy

Silné pole – nízkospinové komplexy



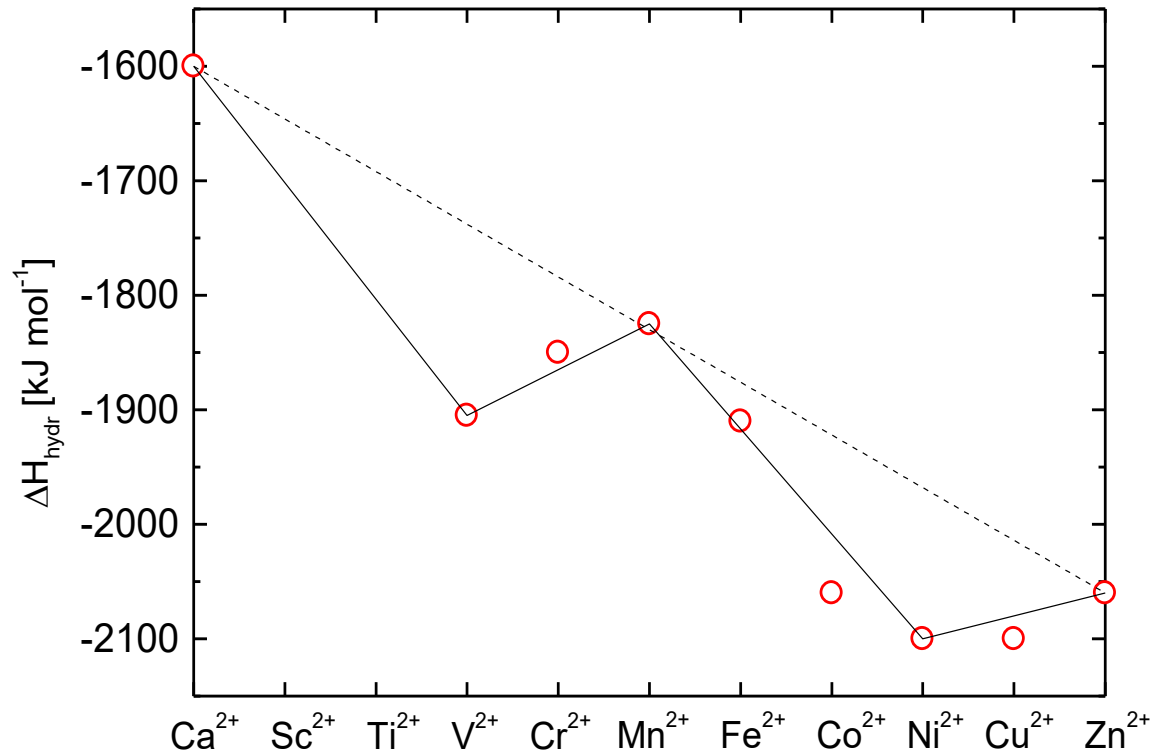
d^n	oktaedrické				tetraedrické			
n	slabé		silné		slabé		silné	
	t_{2g}	e_g	t_{2g}	e_g	e	t_2	e	t_2
1	1	0	1	0	1	0	1	0
2	2	0	2	0	2	0	2	0
3	3	0	3	0	2	1	3	0
4	3	1	4	0	2	2	4	0
5	3	2	5	0	2	3	4	1
6	4	2	6	0	3	3	4	2
7	5	2	6	1	4	3	4	3
8	6	2	6	2	4	4	4	4
9	6	3	6	3	4	5	4	5
10	6	4	6	4	4	6	4	6

O_h

$$CFSE = n_{t2g} \times (-0.4 \Delta_o) + n_{eg} \times 0.6 \Delta_o$$

 T_d

$$CFSE = n_e \times (-0.6 \Delta_o) + n_{t2} \times 0.4 \Delta_o$$



Různé ligandy mají různou schopnost štěpit hladiny d

- dáno především mírou kovalentní interakce s centrálním atomem
- posílení v důsledku „zpětné“ vazby (σ donory + π akceptory)

spektrochemická řada - seřazení ligandů podle síly

I^- , Br^- , Cl^- , SCN^- , F^- , $S_2O_3^-$, CO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ,
 H_2O , $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- , NH_3 , C_5H_5N , en , NH_2OH^- , H^- , CH_3^-
 $C_5H_5^-$, CO , CN^-

$$\Delta_o = f_{\text{ligand}} \times g_{\text{ion}}$$

 f_{ligand}

I ⁻	0.72	NCS ⁻	1.02
Br ⁻	0.72	C ₅ H ₅ N	1.23
SCN ⁻	0.73	NH ₃	1.25
Cl ⁻	0.78	en	1.28
NO ₃ ⁻	0.82	dien	1.30
F ⁻	0.90	NO ₂ ⁻	1.40
OH ⁻	0.94	CN ⁻	~1.7
C ₂ O ₄ ²⁻	0.98	CO	~1.7
H ₂ O	1.00		

$$\Delta = \frac{5}{3} \frac{Ze^2 r^4}{R^5}$$

Z: náboj ligandu

R: vzdálenost středového atomu (M) a ligandu

r: vzdálenost elektronu v *d* orbitalu od jádra M

$$\Delta(3d) : \Delta(4d) : \Delta(5d) = 1 : 1.45 : 1.7$$

$$\Delta(M^{2+}) : \Delta(M^{3+}) : \Delta(M^{4+}) = 1 : 1.6 : 1.9$$

Spinové přechody (změna teploty, tlaku, struktury-substituce, ...)

Co³⁺(d⁶) – O, Fe²⁺(d⁶) – S:

nízký spin $t_{2g}^6 e_g^0$, vysoký spin $t_{2g}^4 e_g^2$,

t_{2g} - e_g štěpení krystalovým polem je typicky:

~1.5-2 eV for 3d oxidy,

~2.5-3 eV for 4d oxidy,

~3-4 eV for 5d oxidy.

SOC vzrůstá od 3d přes 4d k 5d, s typickými hodnotami:

$\lambda_{3d} \approx 20-70$ meV,

$\lambda_{4d} \approx 100-200$ meV,

$\lambda_{5d} \approx 300-500$ meV,

Pro většinu přechodných kovů je působení krystalového pole větší než spin-orbitální vazba, proto lze uvažovat SOC pro elektrony t_{2g} samostatně

Orbitální moment a SOC jsou “zamrznuté” pro e_g elektrony, ale SOC je působí na t_{2g} elektrony, které lze v první aproximaci popsat efektivním orbitálním momentem $\tilde{I} = 1$.

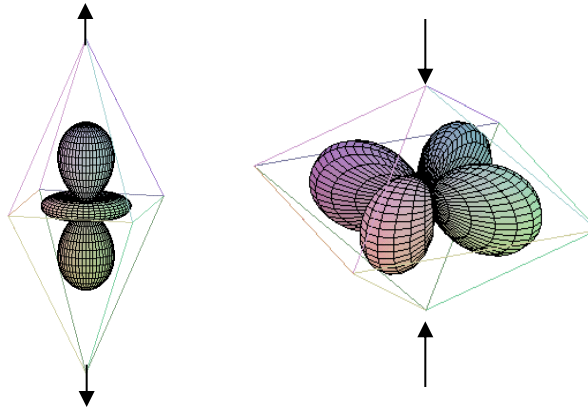
The applicability of LS or jj description is determined by the ratio of the Hund's rule coupling J_H to the parameter λ characterizing the strength of the SOC.

When the Hund's interaction dominates, the LS coupling scheme is valid: to satisfy the intraatomic Hund's interaction, one should first form the state with the maximum possible spin S and with maximum total orbital moment L consistent with it, and then the weaker SOC leads to the formation of multiplets with the total moment $J = S + L$. It should be noted that these states are multielectron states that cannot be described by a single Slater determinant, and therefore, generally speaking one can hardly describe this situation by techniques such as DFT.

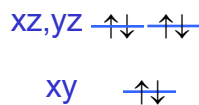
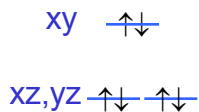
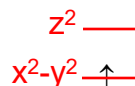
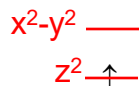
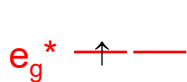
In the opposite situation with $\lambda > J_H$, the jj coupling scheme is valid. It is essentially a one-electron description. In the jj scheme, we first form the state with the total moment j for each electron, $j_i = s_i + l_i$, and then combine these to form the total moment $J = \sum_i j_i$. By this we gain the maximum energy of the SOC, but we lose a part of the Hund's energy.

Numerical estimates show that for 3d systems the LS scheme is applicable: for 3d ions the Hund's energy J_H is ~ 0.8 – 1 eV,¹⁹ but the SOC is much smaller (see earlier in this section). For 4d electrons $J_H \approx 0.6$ – 0.7 eV,¹⁹ which is also larger than the typical values of SOC ($\lambda_{4d} \approx 0.1$ – 0.2 eV). Here, however, the system can already deviate from pure LS coupling and acquire some features resembling the jj case. For 5d ions $J_H \approx 0.5$ eV, which is actually on the same order as the SOC.

Systemy se spinově a orbitálně degenerovanými stavy mají tendenci spontánně distortovat okolí centrálního atomu a sejmout tak tuto degeneraci



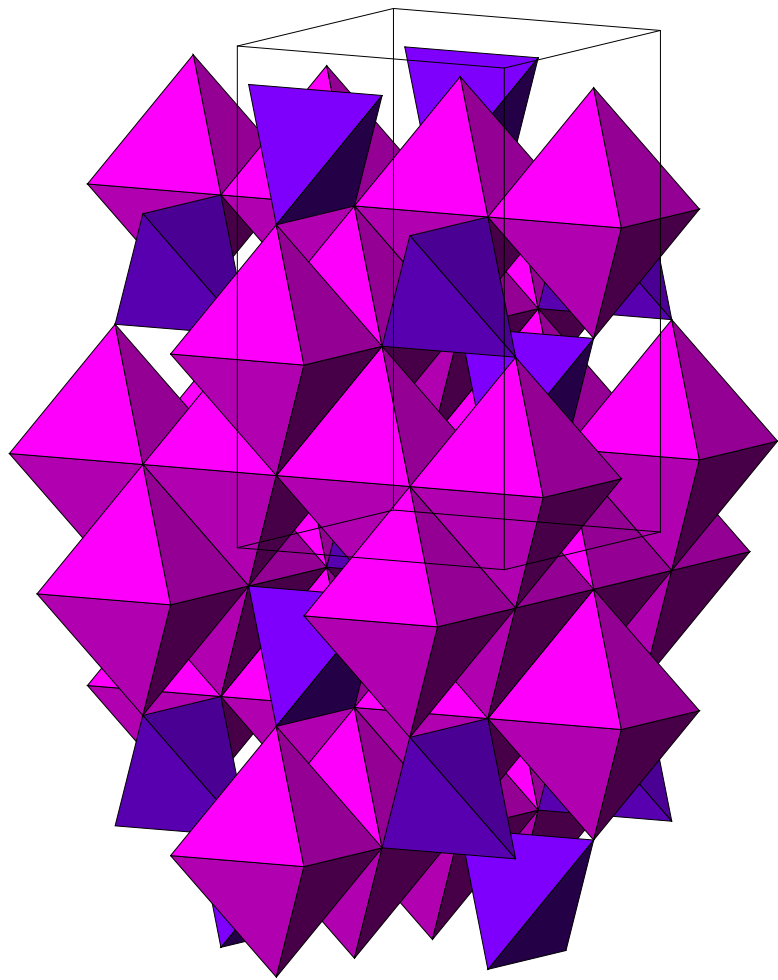
Pro oktaedr jsou aktivní elektronové konfigurace $t_{2g}^3 e_g^1$, $t_{2g}^6 e_g^1$ a $t_{2g}^6 e_g^3$.



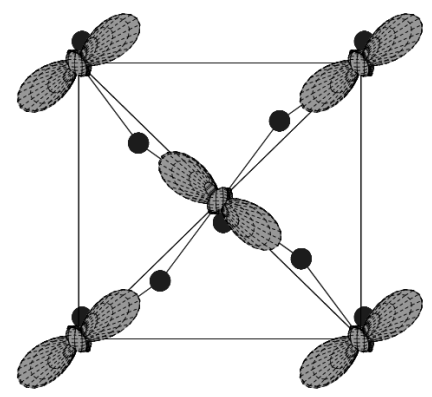
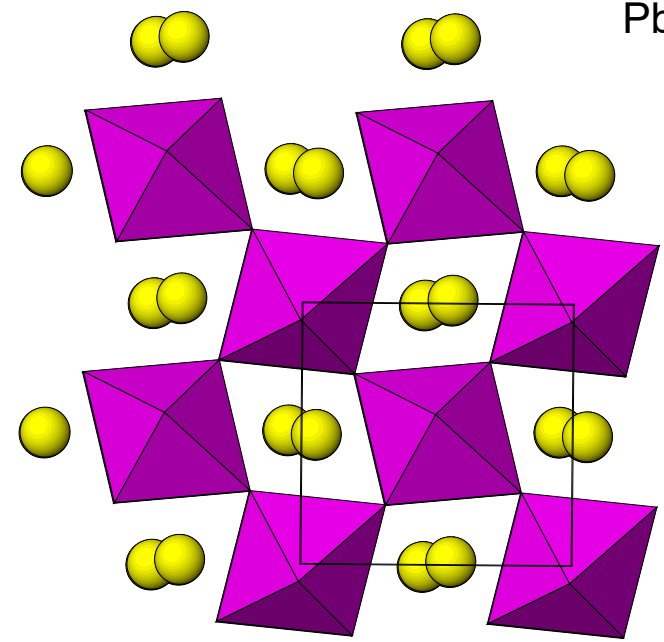
Oktaedr se ve směru obsazeného orbitalu prodlouží, protože se zvýší obsazení antivazebného molekulového orbitalu.



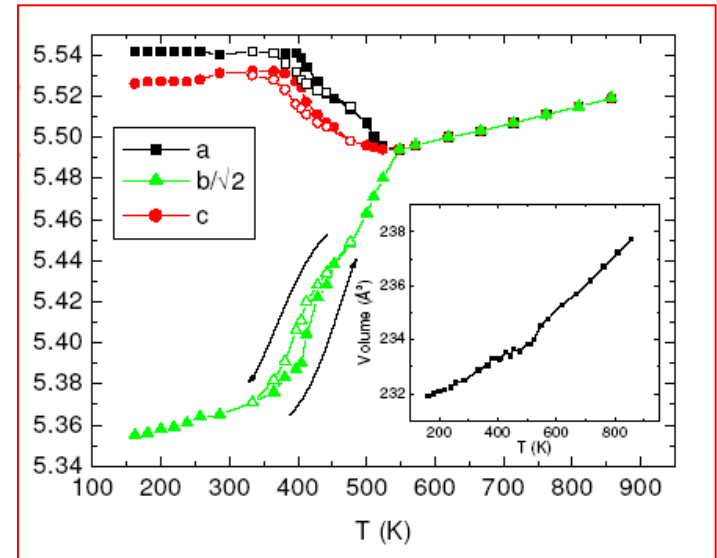
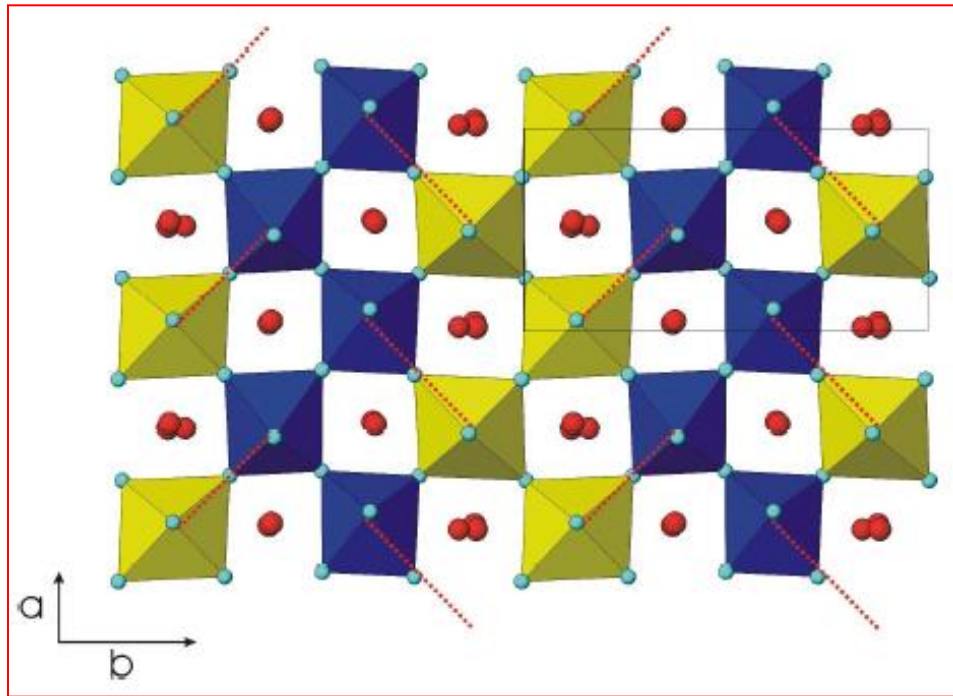
$I4_1/amd$



$Pbnm$



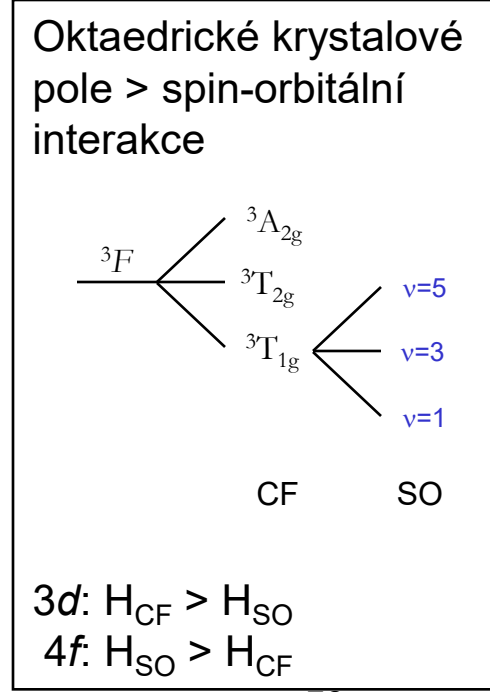
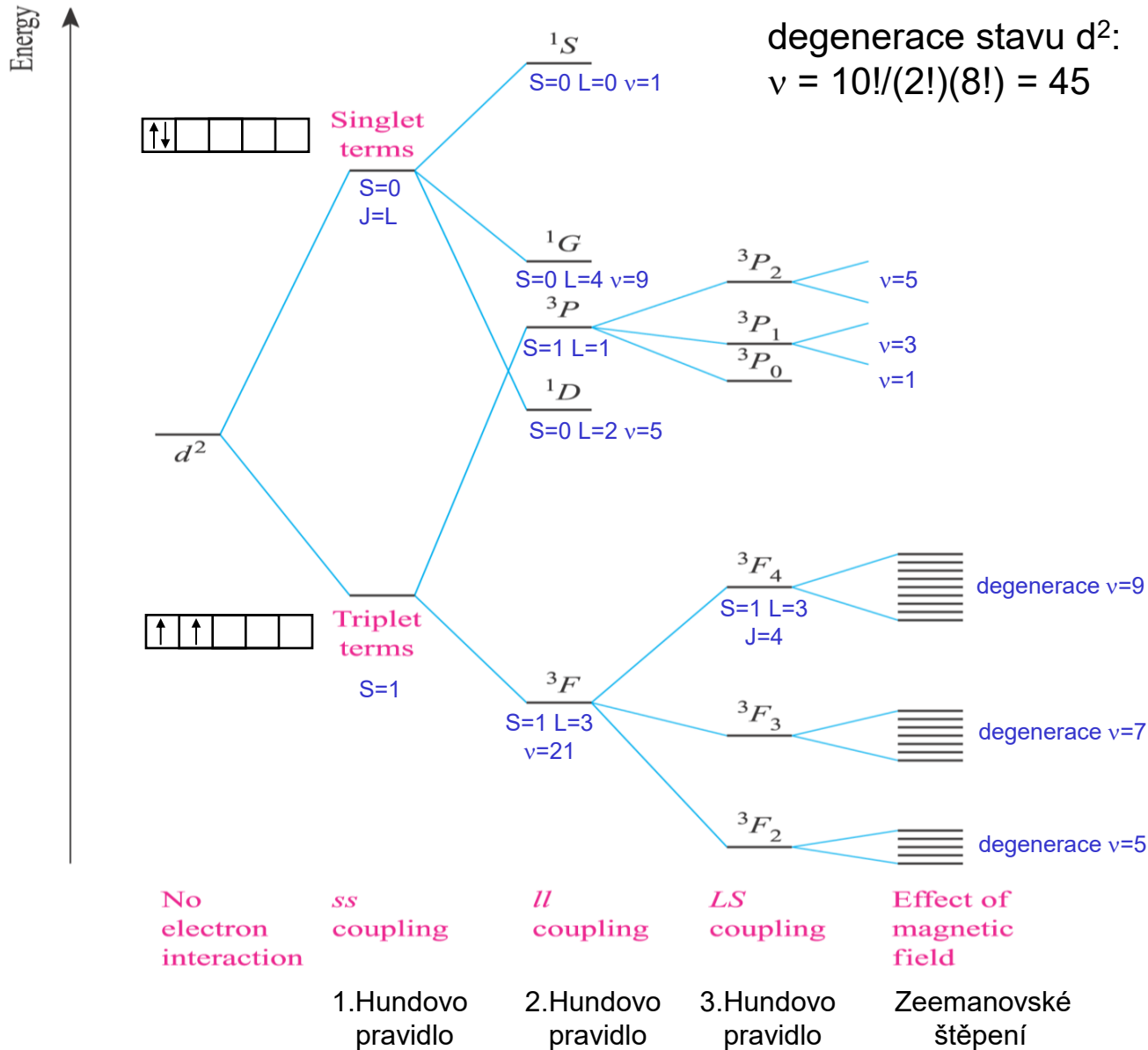
$$t_{2g}^3 e_g^1 = d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{xy}^1 d_{z^2}^1$$



$T_{CO} = 530$ K

Teorie krystalového pole (ligandového)

- Orgelovy diagramy
- Tanabe-Sugano diagramy



Obsazování orbitalů od největšího m_l .

n : počet elektronů

n_m : počet elektronů ve stavu m (m_l, m_s).

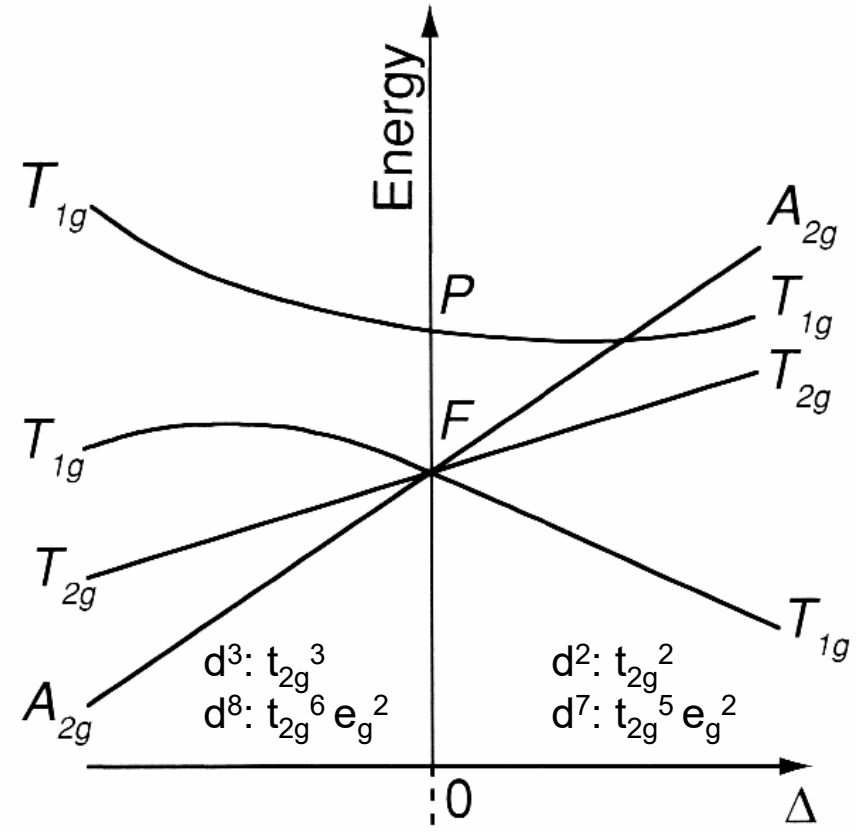
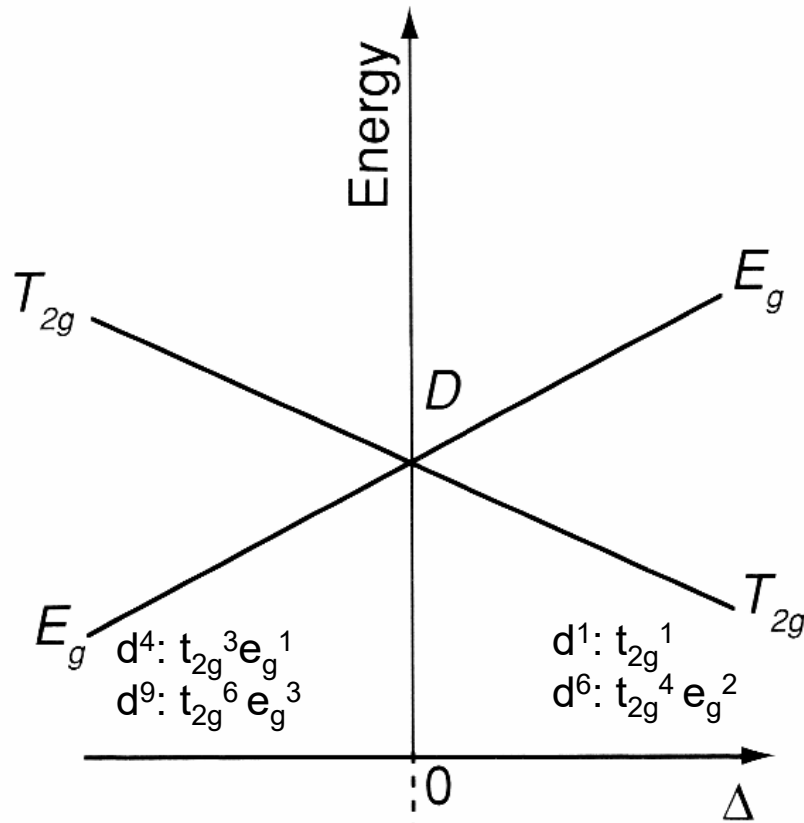
$$L = \sum_{m_l}^{-L...L} m_l \times n_{m_l}$$

$$S = \sum_{m_s}^{-1/2, 1/2} m_s \times n_{m_s}$$

$2S+1 L_J$

m_l :	-2	-1	0	1	2	n	L	L	S	$2S+1$	J	J
						0	L=0	S	S=0	1	L-S	J=0
					↑	1	L=2	D	S=1/2	2	L-S	J=3/2
				↑	↑	2	L=3	F	S=1	3	L-S	J=2
			↑	↑	↑	3	L=3	F	S=3/2	4	L-S	J=3/2
		↑	↑	↑	↑	4	L=2	D	S=2	5	L-S	J=0
	↑	↑	↑	↑	↑	5	L=0	S	S=5/2	6	L+S	J=5/2
	↑	↑	↑	↑	↑↓	6	L=2	D	S=2	5	L+S	J=4
	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	7	L=3	F	S=3/2	4	L+S	J=9/2
	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	8	L=3	F	S=1	3	L+S	J=4
	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	9	L=2	D	S=1/2	2	L+S	J=5/2
	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	10	L=0	S	S=0	1	L+S	J=0

d^n	GS
d^1	$2D_{3/2}$
d^2	$3F_2$
d^3	$4F_{3/2}$
d^4	$5D_0$
d^5	$6S_{5/2}$
d^6	$5D_4$
d^7	$4F_{9/2}$
d^8	$3F_4$
d^9	$2D_{5/2}$
d^0, d^{10}	$1S_0$



Octahedral d^4, d^9
(tetrahedral) (d^1, d^6)

d^1, d^6
(d^4, d^9)

d^3, d^8
(d^2, d^7)

d^2, d^7
(d^3, d^8)

- Slabé krystalové pole, tzn. základní stav je vysokospinový
- Tetraedrické stavy nemají index g (tetraedr nemá střed symetrie)
- Stavy v krychlovém poli jako v tetraedru, ale včetně indexu g
- $d^{n+5} = t_{2g}^{x+3} e_g^{y+2}$

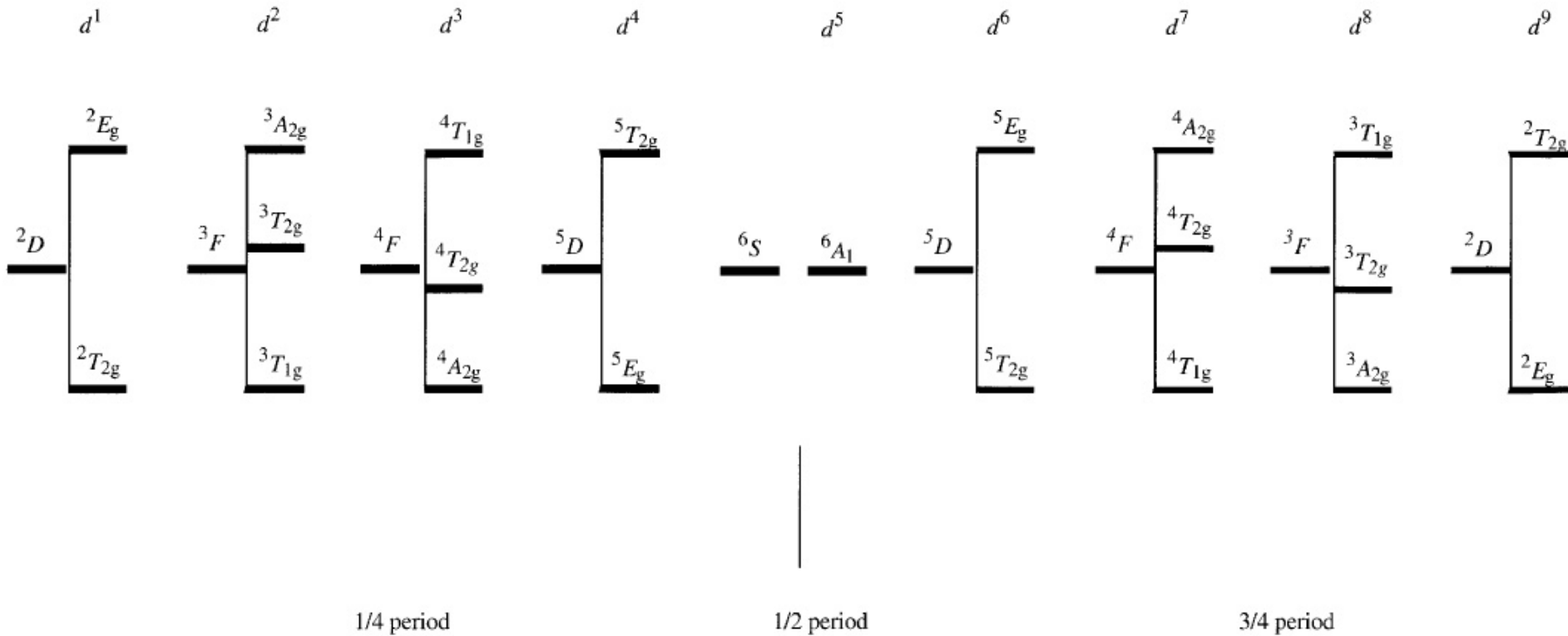
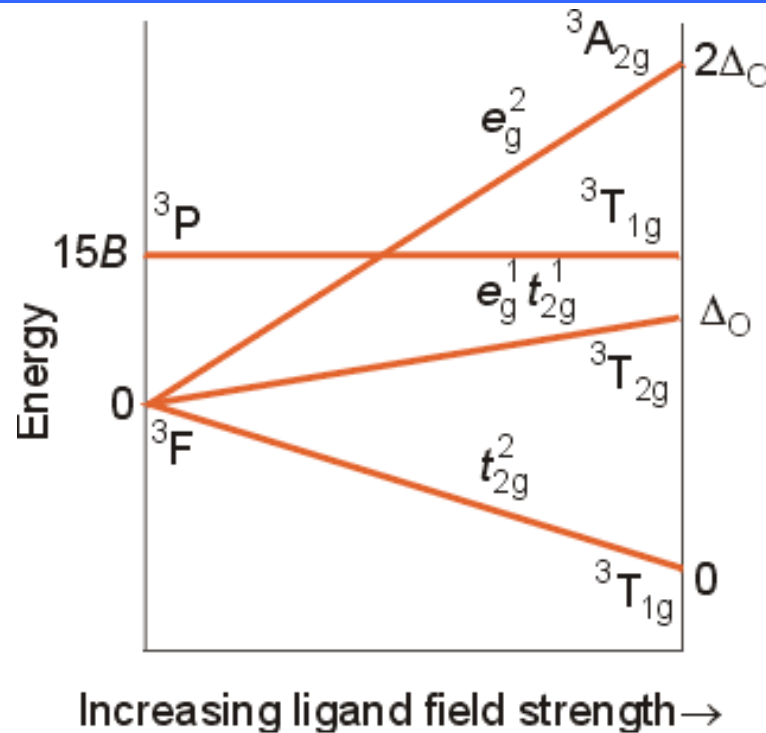
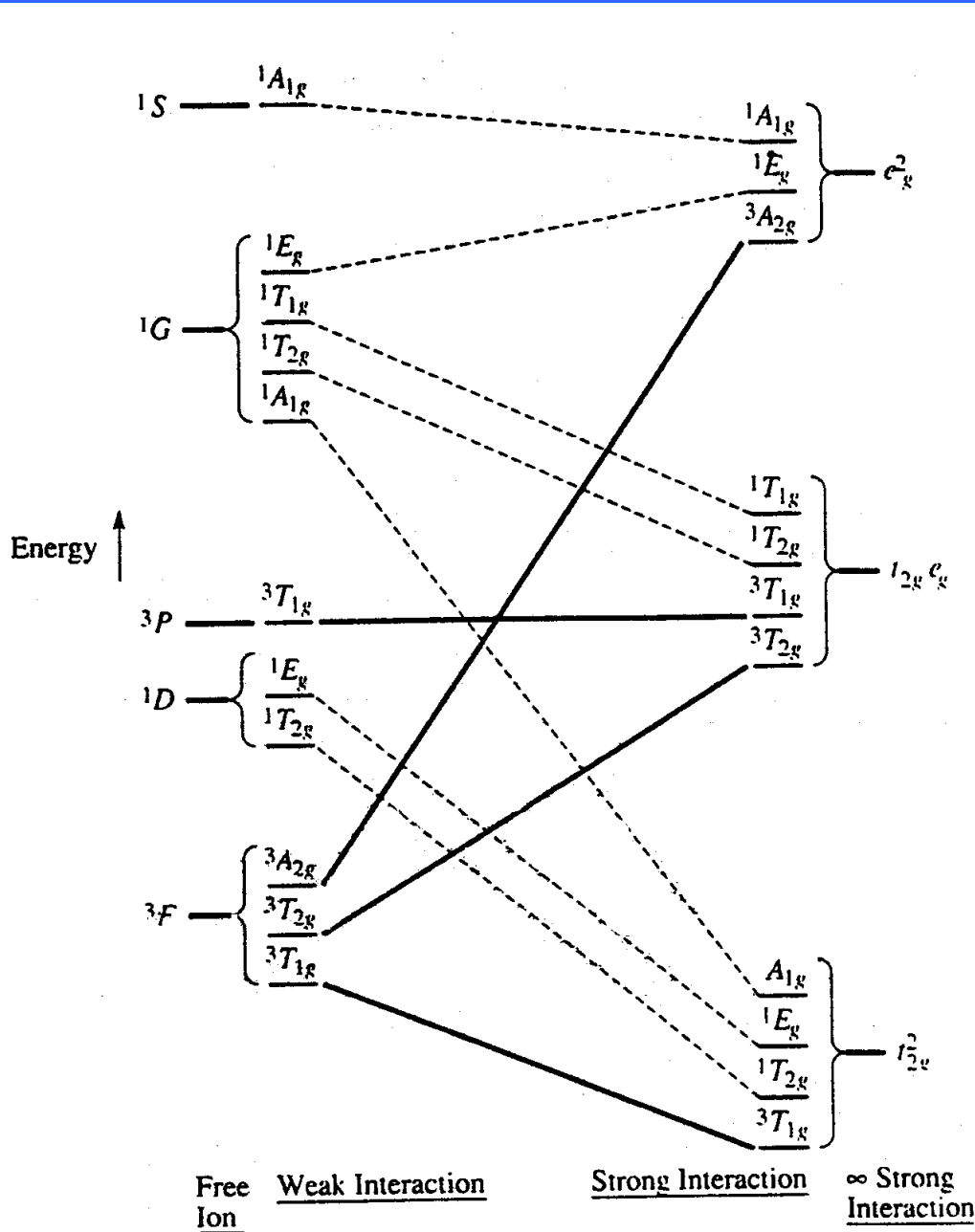
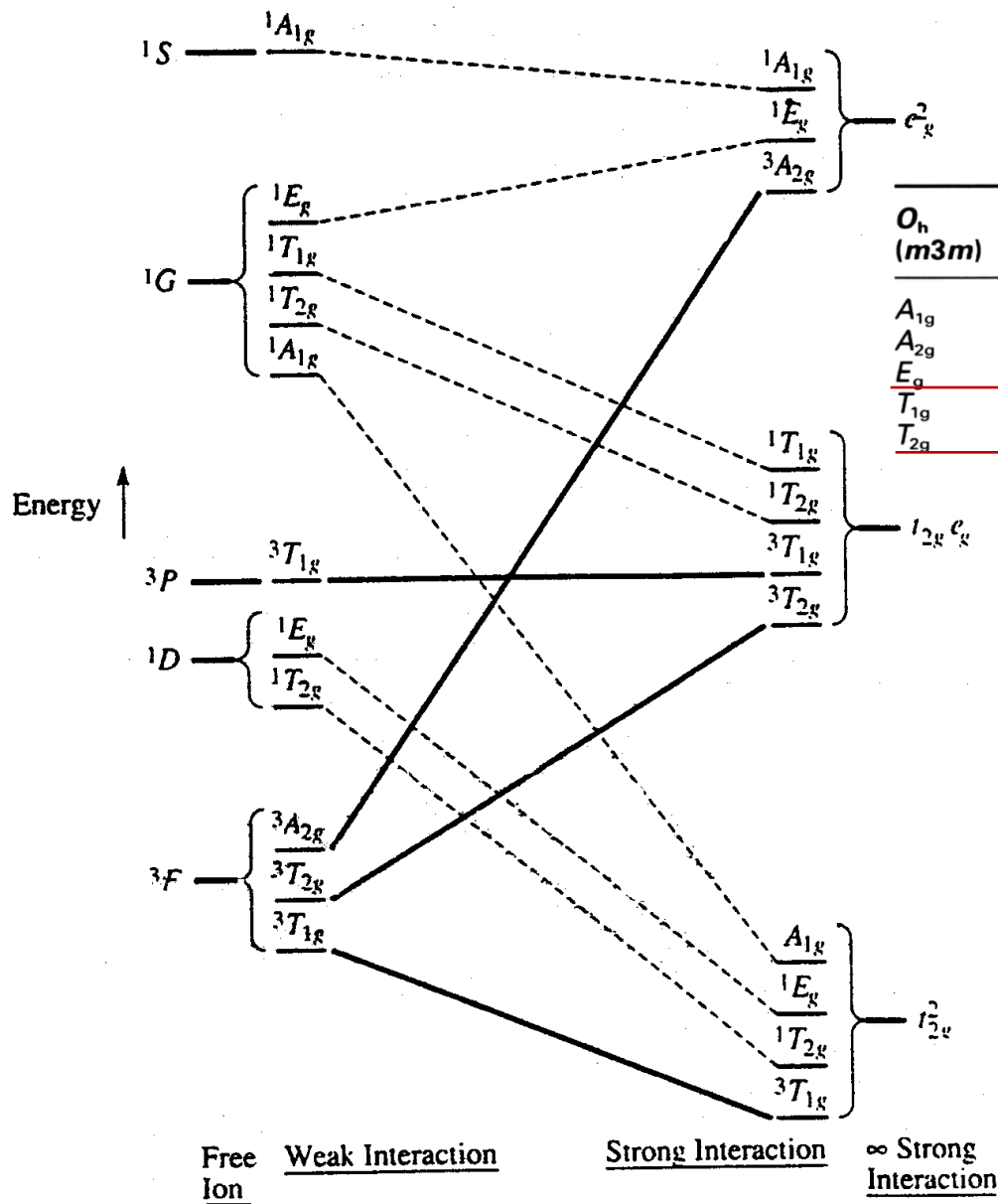


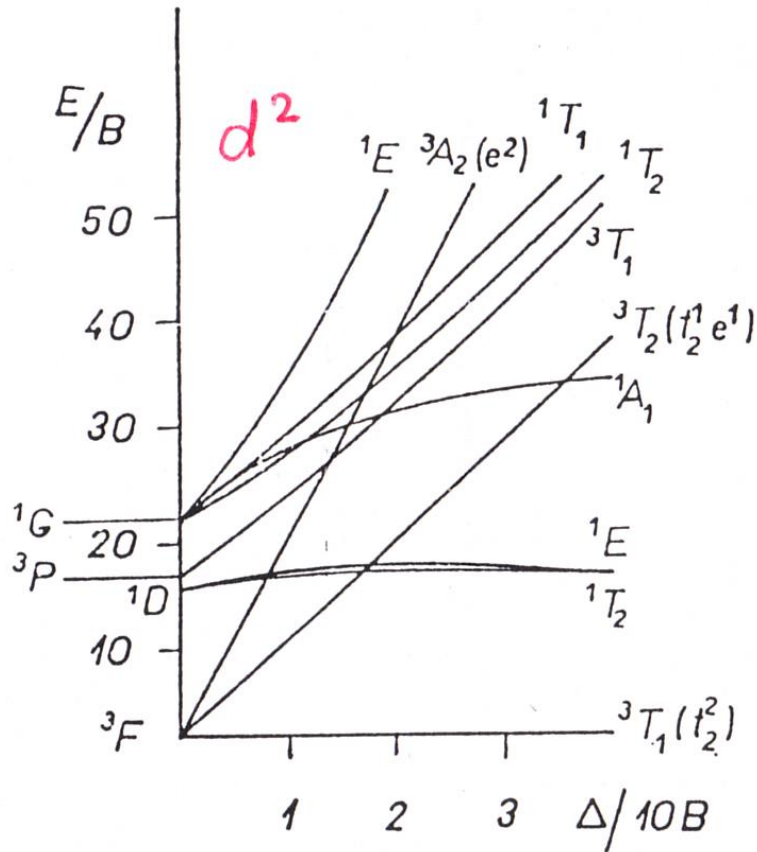
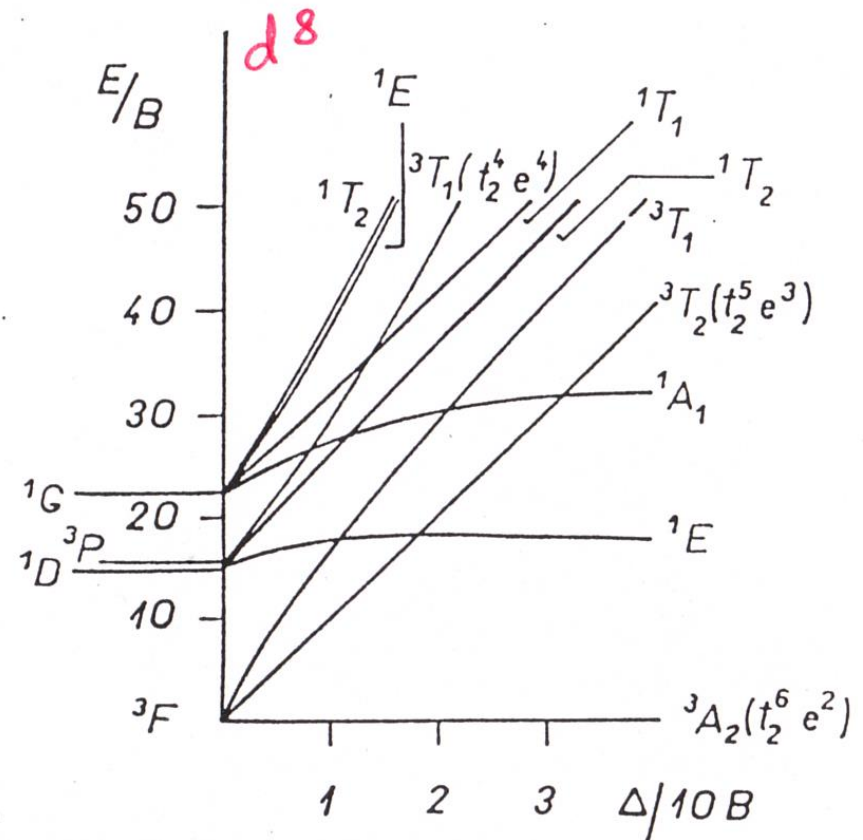
Figure 3-20. The symmetrical pattern of ground term splittings in octahedral symmetry.



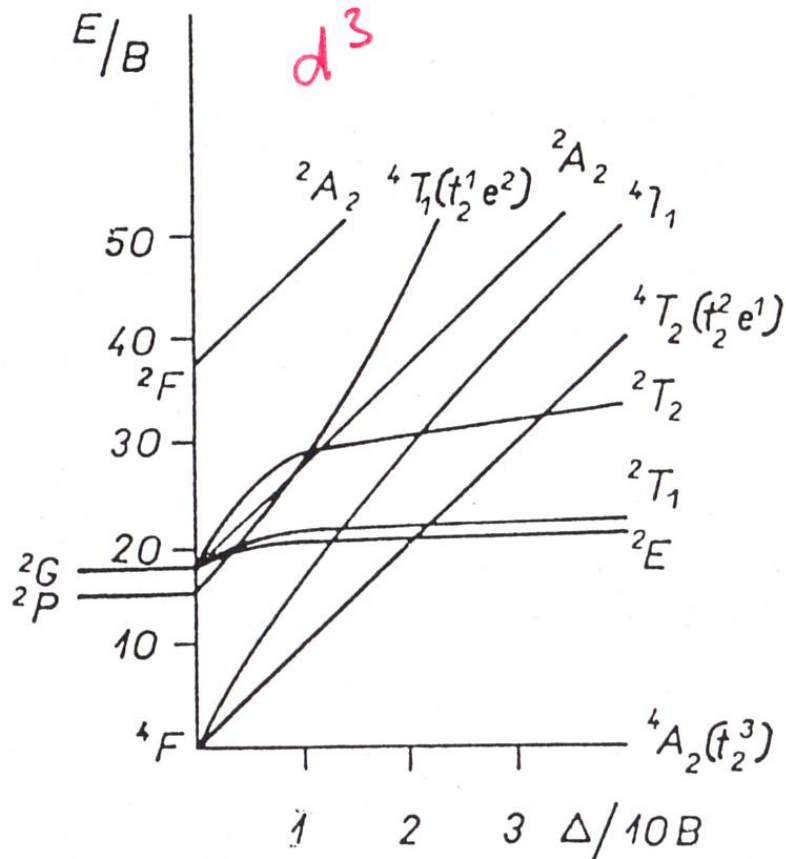


O_h ($m3m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1

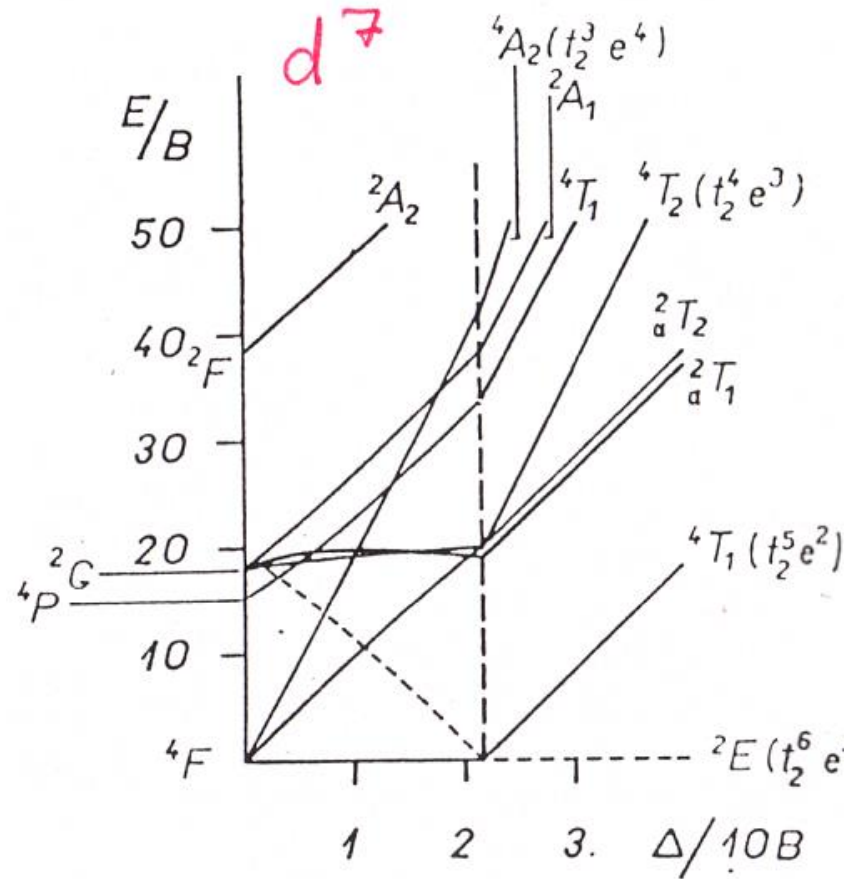
O_h	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}
A_{1g}	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}
A_{2g}	A_{2g}	A_{1g}	E_g	T_{2g}	T_{1g}
E_g	E_g	E_g	$A_{1g}+A_{2g}+E_g$	$T_{1g}+T_{2g}$	$T_{1g}+T_{2g}$
T_{1g}	T_{1g}	T_{2g}	$T_{1g}+T_{2g}$	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$	$A_{2g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$
T_{2g}	T_{2g}	T_{1g}	$T_{1g}+T_{2g}$	$A_{2g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$

Oktaedrické pole d^2  d^8

Oktaedrické pole

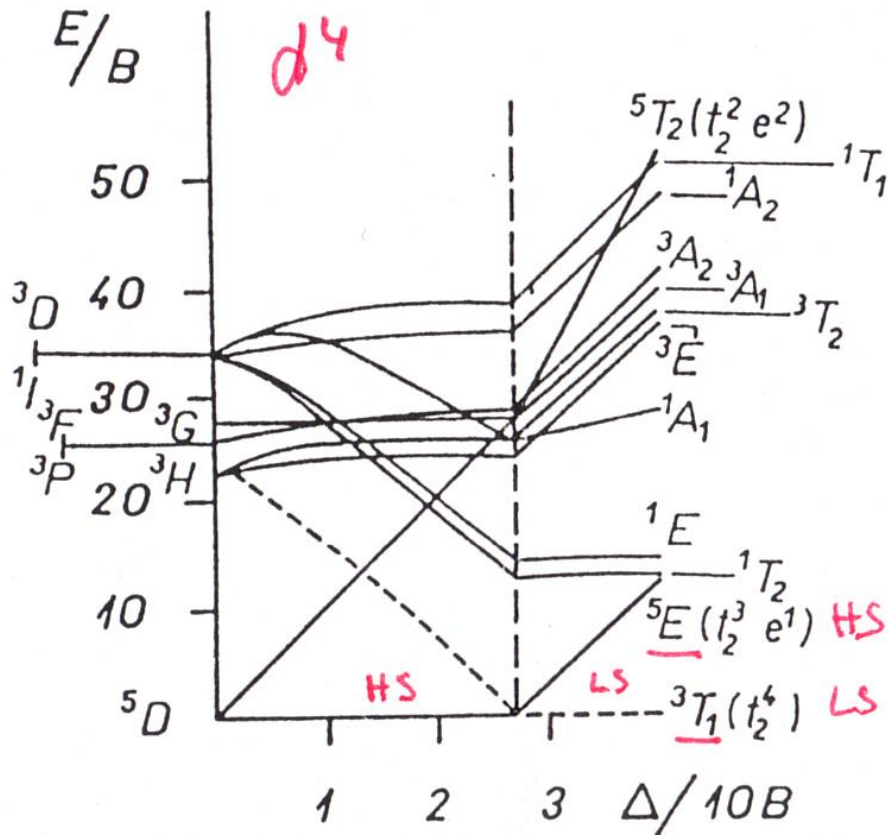


d^3

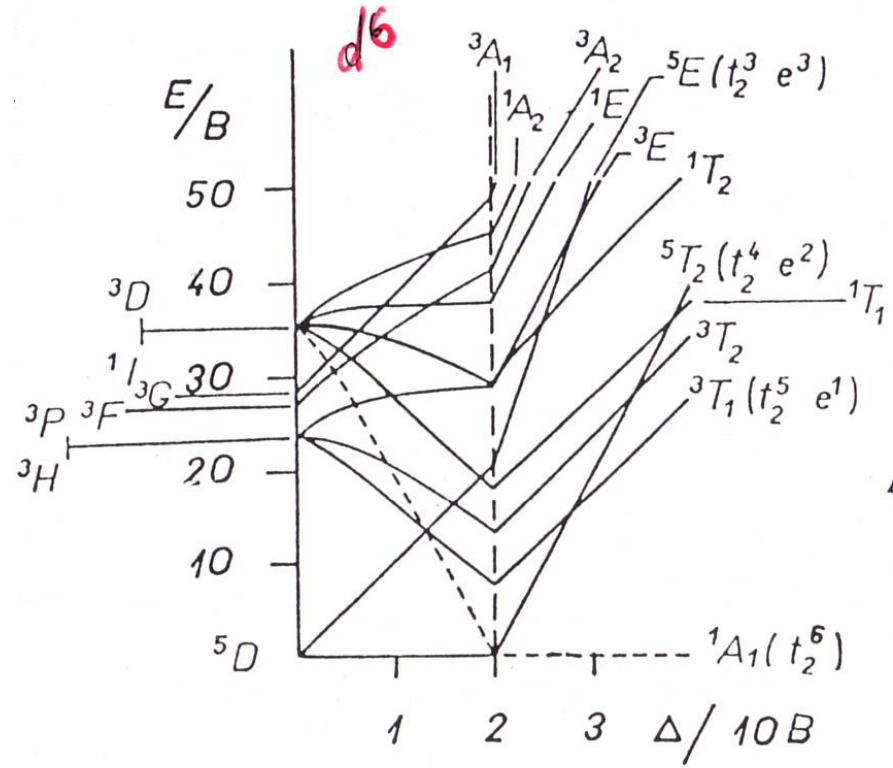


d^7

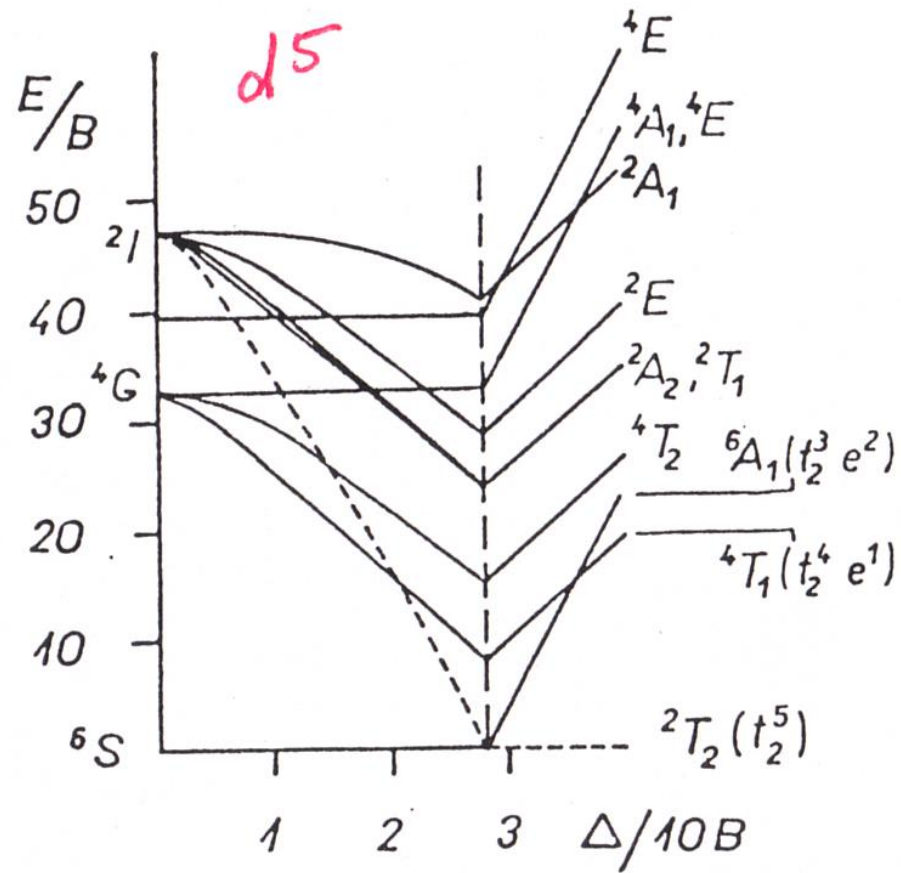
Oktaedrické pole

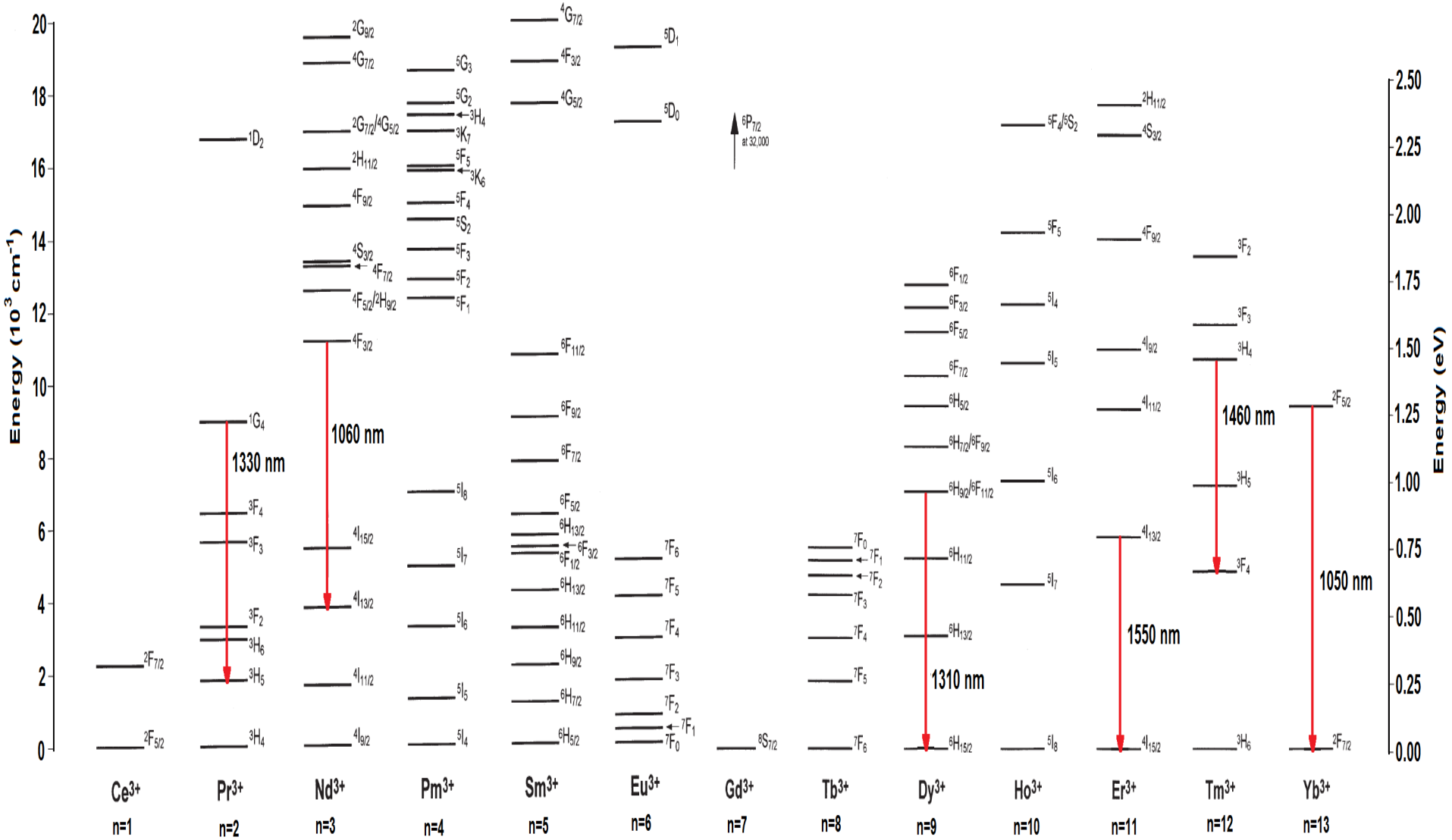


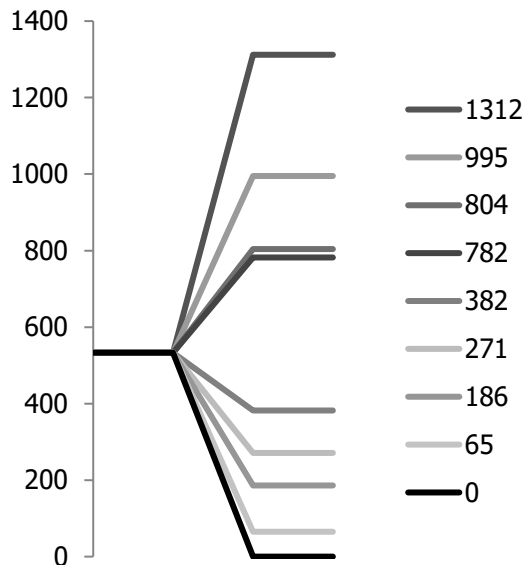
d⁴



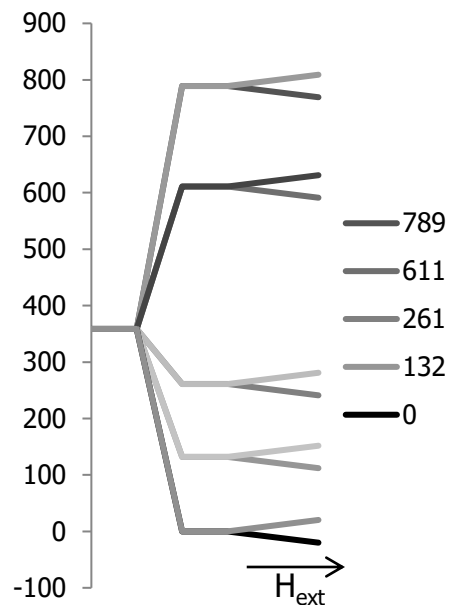
d⁶

Oktaedrické pole





Pr^{3+} v
orthorombické
symetrii



Nd^{3+} v
orthorombické
symetrii

Z	val.e	f(3+)	Kramers	3+	4+	d(sing/dubl)	
57	3	0		La	Ce	singlet	1 sing 1S0
58	4	1	Kramers	Ce	Pr	dublet	3 dubl 2F5/2
59	5	2	non-Kramers	Pr	Nd	singlet	9 sing 3H4
60	6	3	Kramers	Nd	Pm	dublet	5 dubl 4I9/2
61	7	4	non-Kramers	Pm	Sm	singlet	9 sing 5I4
62	8	5	Kramers	Sm	Eu	dublet	3 dubl 6H5/2
63	9	6	non-Kramers	Eu	Gd	singlet	1 sing 7F0
64	10	7	Kramers	Gd	Tb	dublet	4 dubl 8S7/2
65	11	8	non-Kramers	Tb	Dy	singlet	13 sing 7F6
66	12	9	Kramers	Dy	Ho	dublet	8 dubl 6H15/2
67	13	10	non-Kramers	Ho	Er	singlet	17 sing 5I8
68	14	11	Kramers	Er	Tm	dublet	8 dubl 4I15/2
69	15	12	non-Kramers	Tm	Yb	singlet	13 sing 3H6
70	16	13	Kramers	Yb	Lu	dublet	4 dubl 2F7/2
71	17	14		Lu		singlet	1 sing 1S0

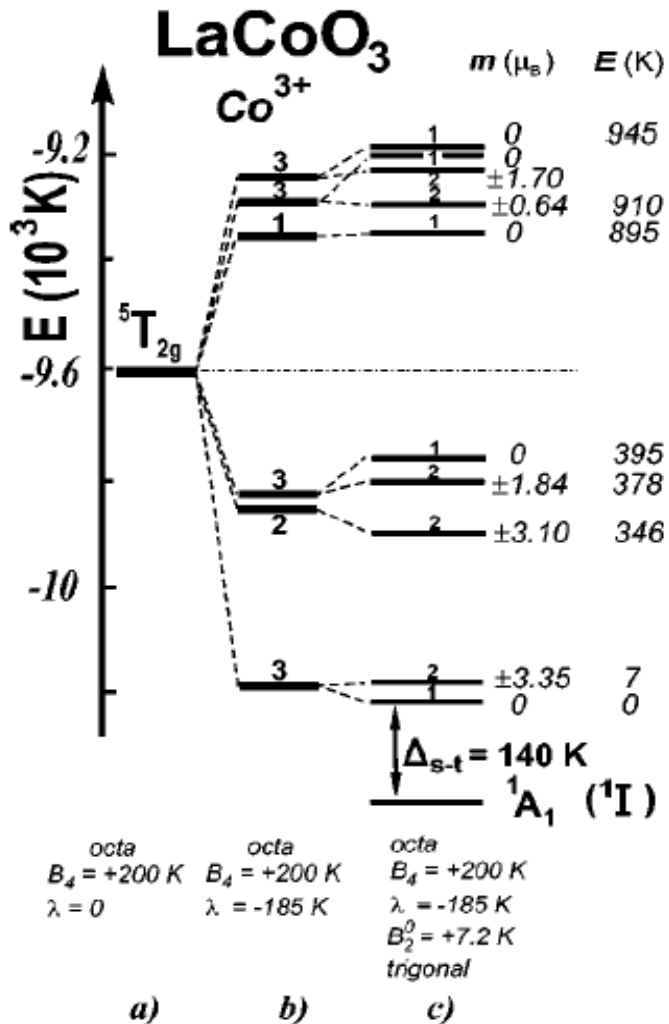
1A_1 : Základní stav nízkého spinu t_{2g}^6
degenerace $\nu=1$

$^5T_{2g}$: 1. excitovaný stav $t_{2g}^4 e_g^2$
degenerace $\nu=5 \times 3=15$

Štěpení vlivem:

- a) oktaedrického krystalového pole $H_{CF} (B_4) = 200K$
- b) spin-orbitální interakce $H_{SO} (\lambda) = 185K$
- c) trigonální distorse oktaedru $H_{trig} (B_2) = 7.2K$

$$H_{CF} > H_{SO} > H_{trig}$$



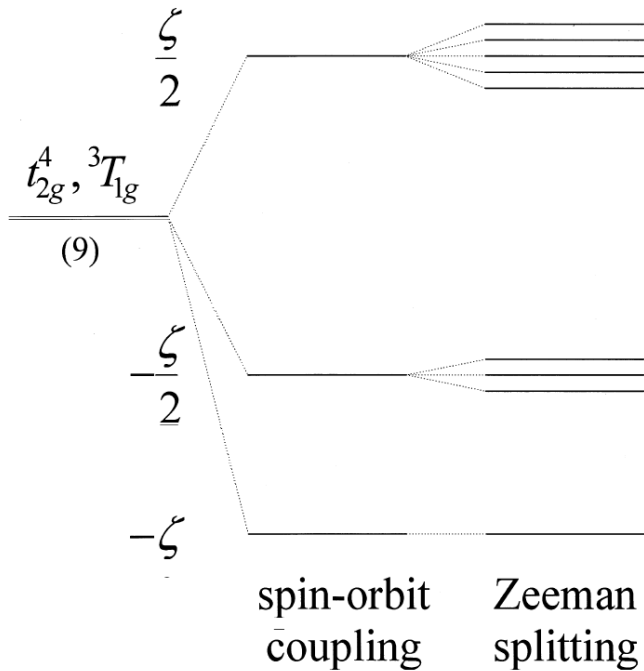
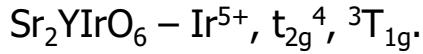


Fig. 5. Energy level diagram for t_{2g}^4 configurations.

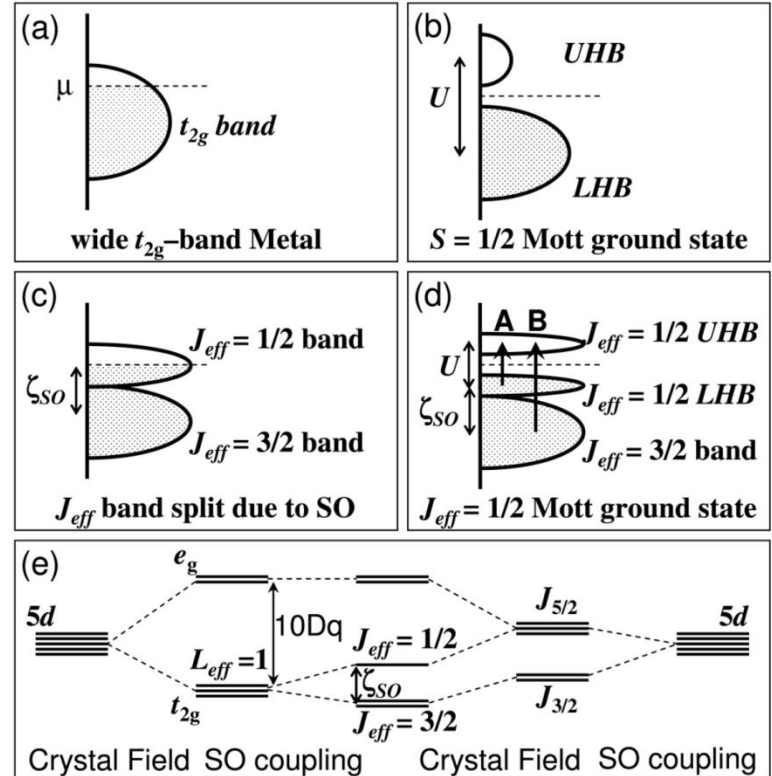
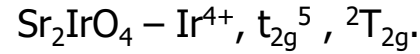


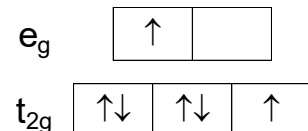
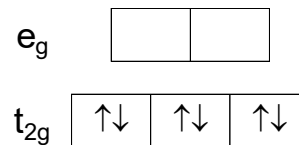
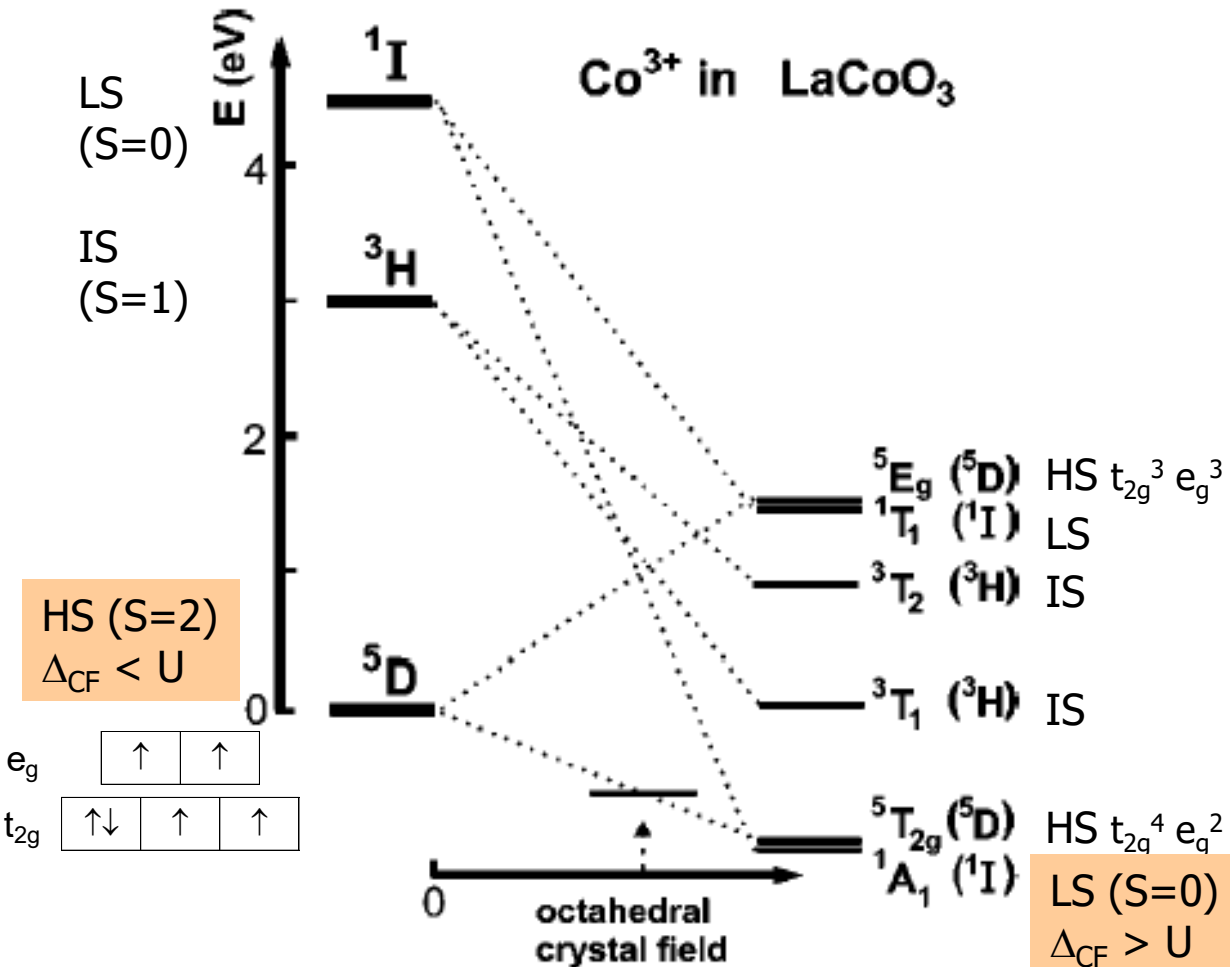
FIG. 1. Schematic energy diagrams for the $5d^5$ (t_{2g}^5) configuration (a) without SO and U , (b) with an unrealistically large U but no SO, (c) with SO but no U , and (d) with SO and U . Possible optical transitions A and B are indicated by arrows. (e) $5d$ level splittings by the crystal field and SO coupling.

Co^{3+} iont může v oxidech existovat ve 3 spinových stavech:

1. Nízký (LS, $S=0$, $t_{2g}^6 e_g^0$)
2. Střední (IS, $S=1$, $t_{2g}^5 e_g^1$)
3. Vysoký (HS, $S=2$, $t_{2g}^4 e_g^2$)

díky různým poměrům mezi parametry:

- krystalové pole Δ_{CF} ,
- Coulombická repulse U ,
- Překryv $\text{Co}(d)$ a $\text{O}(p)$ orbitalů.



Racahovy parametry A, B, C (>0)

Energie stavu E(L,S) je obecně dána výrazem

$$E(L,S) = aA + bB + cC$$

např. d^2 ($\leftrightarrow d^8$):

$${}^3F = A - 8B$$

$${}^3P = A + 7B$$

$${}^1G = A + 4B + 2C$$

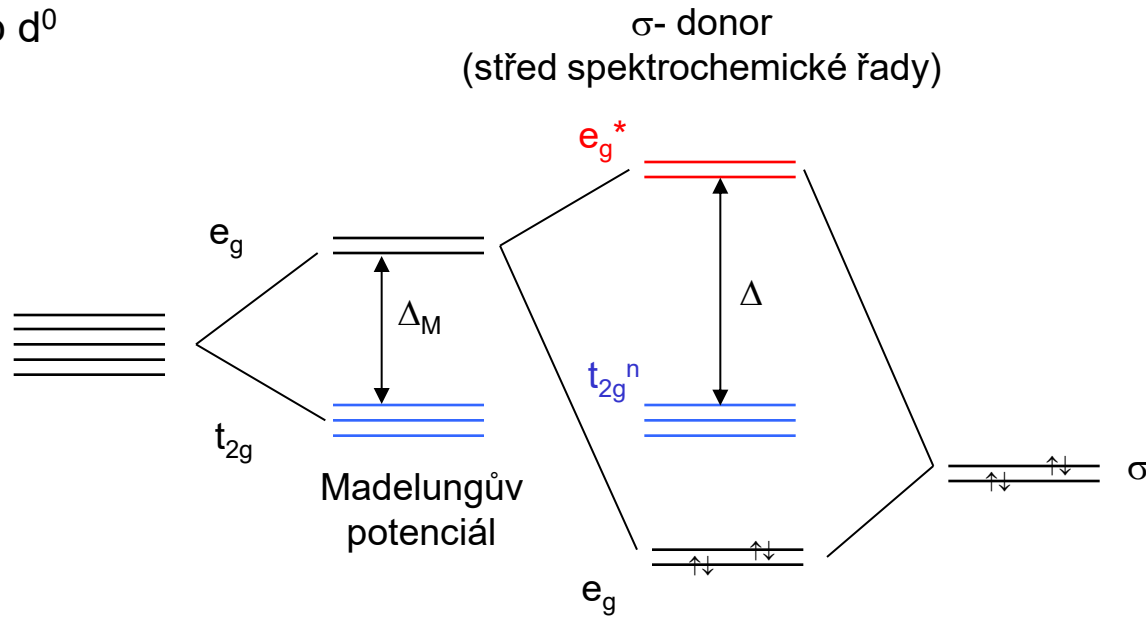
$${}^1D = A - 3B + 2C$$

$${}^1S = A + 14B + 7C$$

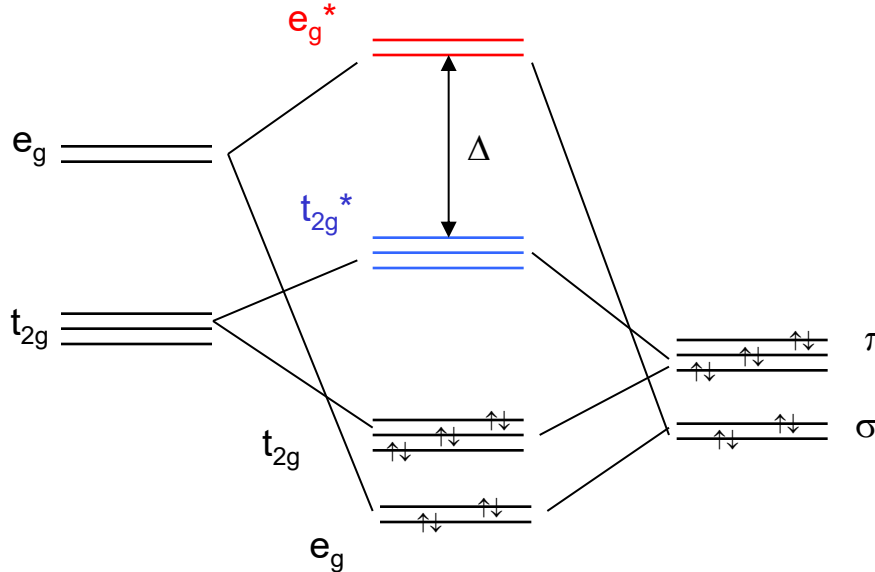
$\beta = B / B_0 < 1$ nephelauxetický poměr

B_0 : volný ion, B: v polyedru

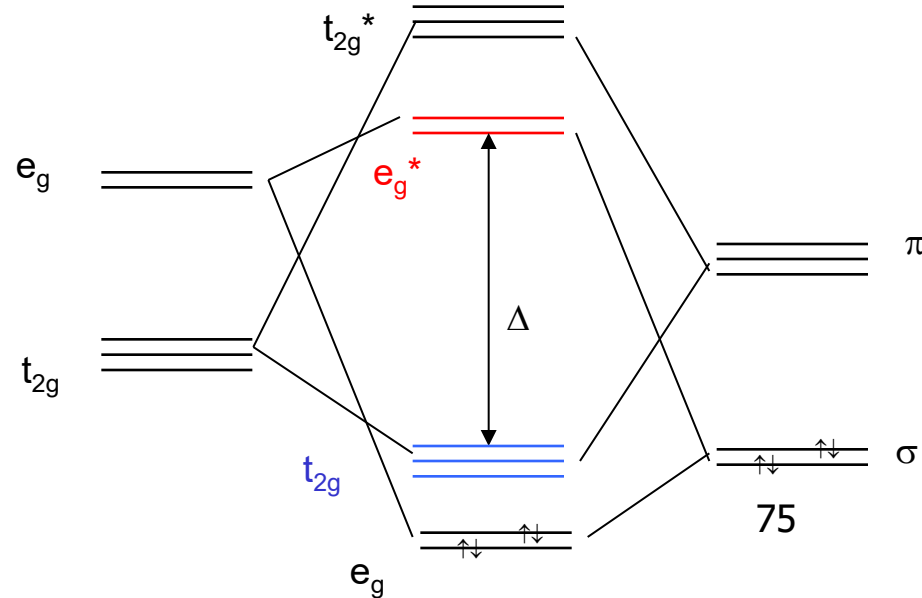
Schéma pro d^0

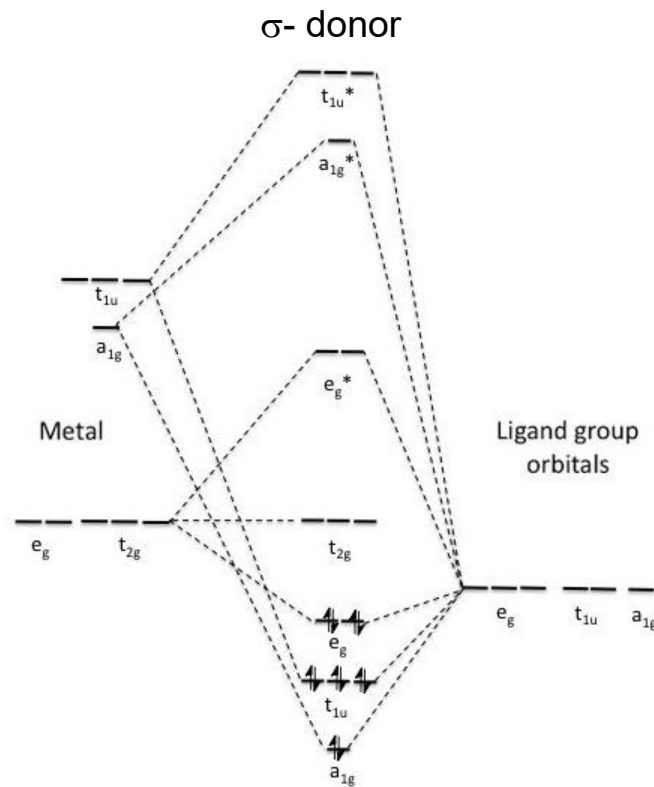


σ - donor, π - donor
(začátek spektrochemické řady)

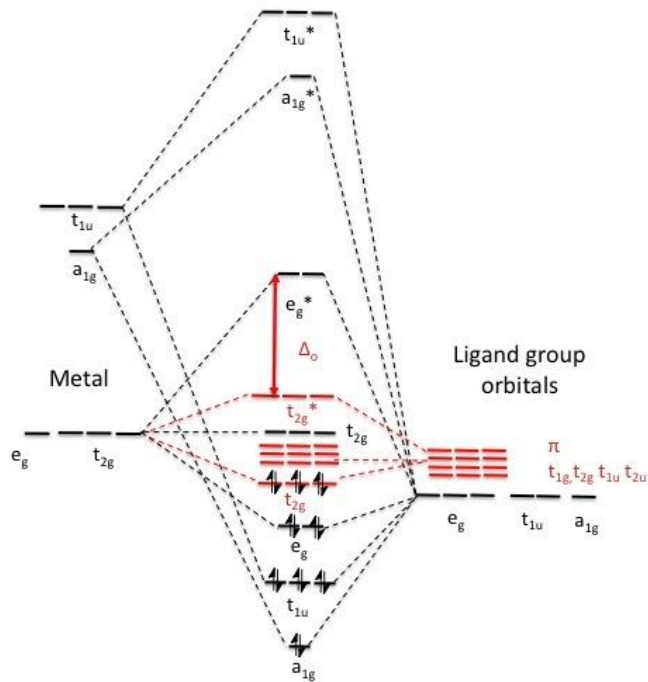


σ - donor, π - akceptor
(konec spektrochemické řady)





σ - donor, π - donor



σ - donor, π - akceptor

