

УДК 541.14:535.37:544.1

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ГЕКСАГАЛОГЕНИДОВ СУРЬМЫ И ТЕЛЛУРА****А.А. Доценко, О.Л. Щека, В.И. Вовна***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

E-mail: dotsenko.aa@dvfu.ru

*Статья поступила 29 ноября 2016 г.**С доработки — 25 января 2017 г.*

Статья посвящена исследованию электронного строения и орбитальной природы возбуждения люминесценции ряда молекулярных кристаллов с общей формулой E_nAX_6 , где E_n — органические и неорганические катионы (дифенилгуанидиний, гуанидиний и цезий); n — число катионов; AX_6 — анионы $Te(IV)$ и $Sb(III)$; X — атомы галогенов Cl или Br . Электронное строение указанных молекулярных кристаллов определялось по данным методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии остовных и валентных уровней и квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности в сочетании с ранее полученными данными рентгеноструктурного анализа.

DOI: 10.15372/JSC20170605

Ключевые слова: люминесценция, электронная структура, s^2 -ионы, гексагалогениды, молекулярные кристаллы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, теория функционала плотности.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей науки является поиск, создание и применение новых материалов с уникальными физико-химическими свойствами. Одними из перспективных объектов исследования являются молекулярные кристаллы гексагалогенидов s^2 -ионов с органическими и неорганическими катионами. Данные кристаллы обладают термохромными, люминесцентными, нелинейными оптическими и диэлектрическими свойствами, что позволяет применять их в информационных и энергосберегающих технологиях [1—7].

Считается, что в кристаллах вместе с ковалентным характером связи имеют место ионные и металлические составляющие, способствующие тому, что полная электронная плотность становится более асимметричной и, как следствие, смещается к анионообразователю. При этом наблюдается больший диапазон между максимальным и минимальным значением периодического потенциала в поле кристалла [8].

Связываясь с катионами, большинство из них образует структуры с плотной упаковкой слоев [9], где некоторые (например, гексаиодиды) обладают полиморфизмом и фазовыми переходами, обусловленными динамикой вращения органических катионов [10—14].

Люминесцентные свойства кристаллов определяются преимущественно ионами металла с ртутеподобной конфигурацией электронов ns^2 , а за люминесценцию ответственны переходы между sp -возбужденными 3P_j и s^2 -основным 1S_0 состояниями, т.е. люминесценция имеет внутрионный характер [4, 5]. Однако информация относительно природы люминесценции данных кристаллов крайне скудна, при этом существующая теория люминесценции на основе терминов атомных 1S_0 и 1P_1 , 3P_j состояний применима только для ионов металлов с s^2 -конфигурацией. Для

описания люминесценции анионов галогенидов металлов, таких как SbX_6^{3-} и TeX_6^{2-} , ее применимость ограничена тем, что $5s$ -АО металла гибридизованы с групповыми орбиталями галогенов, а правила отбора оптических переходов и локализация электронных состояний требуют использования описания в терминах неприводимых представлений [15, 16].

Необходимо также отметить, что на данный момент остаются дискуссионными вопросы, связанные с описанием механизма люминесценции s^2 -ионов, взаимосвязи спектрально-люминесцентных свойств с особенностями электронного строения, наличием стереохимически активной неподеленной электронной пары, ролью состояния переноса заряда лиганд—металл, а также проявлением эффекта Яна—Теллера [17—19].

Отсутствие деталей электронных механизмов фотофизических процессов, необходимых для создания новых материалов с уникальными физико-химическими свойствами и методов управления данными свойствами, требуют детального понимания электронной структуры и механизма люминесценции исследуемых кристаллов, что является крайне важной задачей.

К решению данной задачи для следующих молекулярных кристаллов: $(\text{HDphg})_3\text{SbX}_6$, $(\text{HDphg})_2\text{TeX}_6$, $(\text{HGu})_2\text{TeX}_6$, Cs_2TeX_6 , где $X = \text{Cl}$ и Br , мы подошли, применяя совокупность методов теоретического моделирования с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, люминесцентной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Полученные нами результаты представлены в [20—23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучаемые в данной работе молекулярные кристаллы были синтезированы и предоставлены сотрудниками Лаборатории светотрансформирующих материалов Института химии ДВО РАН (зав. лабораторией, д.х.н. А.Г. Мирочник). Синтез, люминесценция и кристаллическая структура подробно описаны ими в работах [24—29]. Спектры возбуждения люминесценции взяты из работ [4, 19], а информация о кристаллической структуре молекулярных кристаллов — из работ [27—32] и Кембриджского банка структурных данных [33].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены нами на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия). В качестве источника излучения использовали рентгеновскую трубку с магниевым анодом (линия MgK_α — 1253,6 эВ). Давление в камере при проведении эксперимента не превышало 9×10^{-9} мбар. Значение тока эмиссии $I = 13$ мА и напряжение анода $U = 10$ кВ. Участки спектров характеристических уровней атомов $\text{O}1s$, $\text{C}1s$, $\text{N}1s$, $\text{Cl}2p$, $\text{Br}3p$ записывали при энергии пропускания анализатора 20 эВ.

В процессе накопления спектров характеристики линий не меняли. Калибровку шкалы энергии связи электронов выполняли по методике внутреннего стандарта, в качестве которого был выбран уровень углерода $\text{C}1s$. Обработку спектров проводили по стандартным процедурам с использованием программного комплекса Casa XPS [34].

Исследуемые соединения представляли собой порошки, наносимые на клейкую подложку. При проведении эксперимента наблюдали интенсивную люминесценцию исследуемых объектов.

Обработку спектров проводили стандартными процедурами. Фон вычитали методом Ширли [35]. Сглаживание спектров выполняли с использованием цифрового сглаживающего полиномиального фильтра Савицкого—Голея (СГ) [36], в качестве аппроксимирующего полинома использовали квадратичную функцию с длиной интервала аппроксимации 13 точек. Интерпретацию спектров валентных электронов проводили на основе расчетов электронной структуры модельных соединений и закономерностей в рентгеновских фотоэлектронных спектрах исследуемых и родственных соединений по методике, предложенной нами в [20—23, 37, 38].

Расчет электронной структуры выполняли неэмпирическим квантово-химическим методом ТФП в программном комплексе FireFly и GAMESS-US [39, 40] с использованием гибридного функционала B3LYP [41] с эффективным остовным потенциалом Р. Алрикса для атомов теллура, сурьмы и цезия [42]. В качестве базисного набора использовали базисы: 6-31G, def2-SVP и def2-TZVP [42]. Спектры поглощения модельных комплексов были рассчитаны с идентичными параметрами в рамках зависящей от времени теории функционала плотности [43].

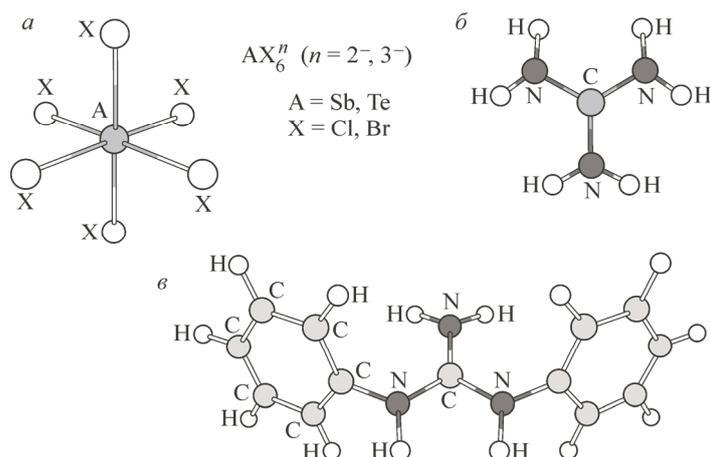


Рис. 1. Структура основных составляющих: анионов и катионов (а), гуанидина (б), N'N-дифенилгуанидина в сложных молекулярных кристаллах (в)

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

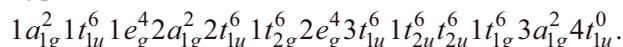
По полученным кристаллографическим данным [24—29], сложные молекулярные кристаллы представляют собой анионы с общей формулой AX_6^z (рис. 1, а), где $A = \text{Sb, Te}$; $X = \text{Cl, Br}$; z — заряд аниона, находящегося в окружении внешнесферных катионов гуанидина (см. рис. 1, б), N'N-дифенилгуанидина (см. рис. 1, в) и цезия.

Описание электронного строения и РФЭ-спектров валентной области выполняли на основе теоретического моделирования в кластерном приближении с использованием модельных соединений с общей формулой AX_6^z и соединений (рис. 2), учитывающих максимальное число взаимодействий в реальных кристаллах.

Модельные соединения I—V имеют следующие формулы: $(\text{HGu})_2\text{TeX}_6$ (I), $(\text{HDphg})_2\text{TeX}_6$ (II), $(\text{HDphg})_3\text{SbX}_6$ (III), $(\text{HDphg})_6\text{Sb}_2\text{X}_{12}$ (IV), $(\text{TeCl}_4)_{12}\text{Cs}_8\text{TeCl}_6$ (V), Cs_8TeCl_6 (VI), где $X = \text{Cl, Br}$; HDphg — $(\text{HNPh})_2\text{C}=\text{NH}$, HGu — $(\text{NH}_2)_3\text{C}$.

Модельные соединения типа AX_6^z и группой симметрии O_h по расчетным данным имеют следующие длины связей $A-X$ (Å): $[\text{TeCl}_6]^0$ 2,37, $[\text{TeBr}_6]^0$ 2,58, $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 2,61, $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ 2,79, $[\text{SbCl}_6]^-$ 2,44, $[\text{SbBr}_6]^-$ 2,63, $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 2,80, $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ 2,97, углы между связями во всех соединениях составляют 90° .

Электронная конфигурация валентной области имеет вид:



Форма и симметрия основных молекулярных орбиталей октаэдрических анионов представлена на рис. 3 на примере $[\text{TeCl}_6]^{2-}$.

В соединениях $[\text{TeX}_6]^0$, $[\text{SbX}_6]^{1-}$ орбиталь $3a_{1g}$ вакантна, однако два дополнительных электрона на $3a_{1g}$ в $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ вызывают увеличение длины связи $\text{Sb}-\text{Cl}$ от 2,44 в $[\text{SbCl}_6]^-$ до 2,80 Å вследствие понижения кратности связи $\text{Sb}-\text{Cl}$ от 0,255 до 0,115.

Аналогичная закономерность наблюдается для бромидов сурьмы: кратность связи понижается от 0,738 до 0,482, межатомные расстояния $\text{Sb}-\text{Br}$ возрастают от 2,63 до 2,97 Å. В соединениях теллура два электрона на $3a_{1g}$ в $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ вызывают увеличение длины связи $\text{Te}-\text{Cl}$ с 2,37 в $[\text{TeCl}_6]^0$ до 2,61 Å вследствие понижения кратности связи $\text{Te}-\text{Cl}$ от 0,308 до 0,109 для бромидов теллура: кратность связи понижается от 0,297 до 0,126, межатомные расстояния $\text{Te}-\text{Br}$ увеличиваются от 2,58 до 2,79 Å.

В анионах $[\text{SbX}_6]^-$ и $[\text{SbX}_6]^{3-}$ три нижние МО $1a_{1g}^2 1t_{1u}^6 1e_g^4$ содержат преобладающие вклады ns -АО галогенов, но $1a_{1g}$ вносит заметный вклад в $\text{Sb}-X$ -связывание вследствие $\text{Sb}5s-Xns$ -перекрывания, где $n = 3$ и 4 для Cl и Br соответственно (табл. 1, см. рис. 3).

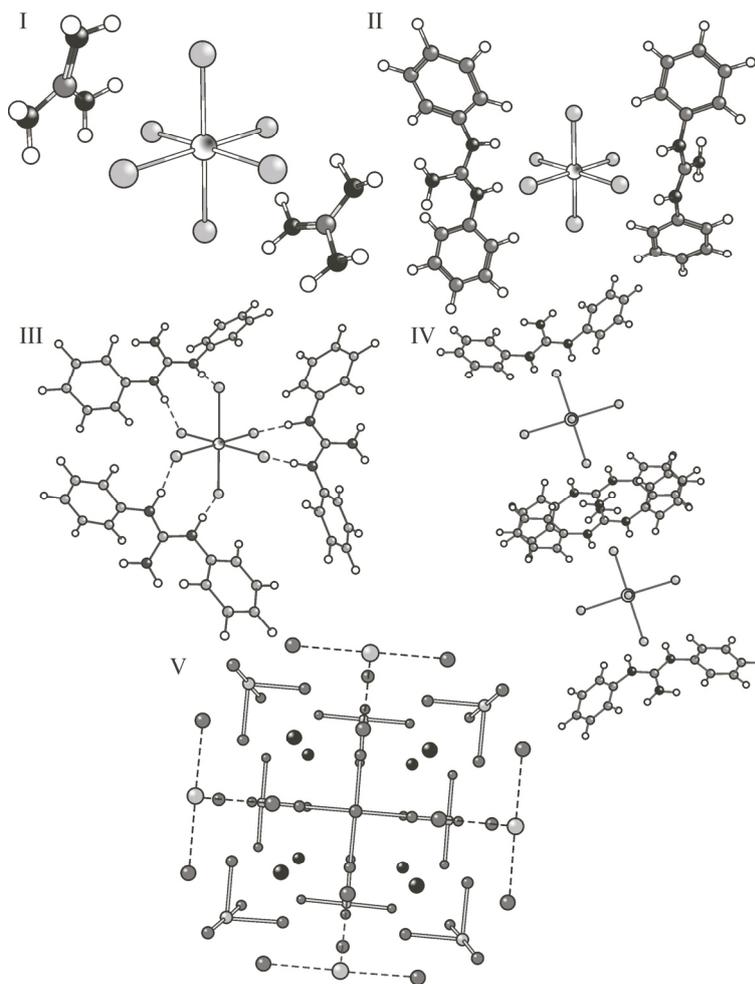
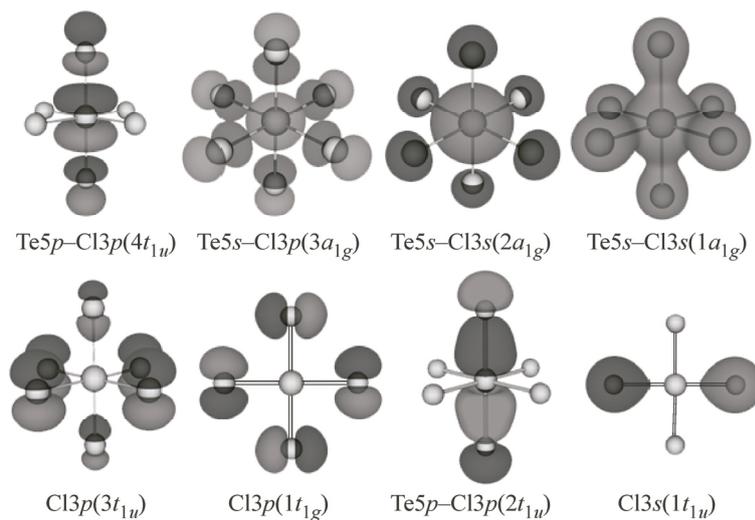


Рис. 2. Структура модельных соединений I—V

Рис. 3. Форма и симметрия основных МО анионов $[\text{TeCl}_6]^{2-}$

МО $2a_{1g}$ в $[\text{SbX}_6]^-$, имея близкие вклады $5s$ -металла и Xnp_σ , носит связывающий характер, но в $[\text{SbX}_6]^{3-}$ $2a_{1g}$ включает до 80 % $5s$ -АО сурьмы и комбинации $3s$ ($4s$) и $3p_\sigma$ ($4p_\sigma$) галогенов.

Орбитальные энергии и вклады атомов в валентные МО октаэдрических анионов

[TeCl ₆] ⁰				[TeCl ₆] ²⁻				[TeBr ₆] ⁰				[TeBr ₆] ²⁻			
-ε, эВ	МО	Te	X	-ε, эВ	МО	Te	X	-ε, эВ	МО	Te	X	-ε, эВ	МО	Te	X
2,10	3a _{1g} ²	—	—	4,26	3a _{1g} ²	10	90	3,20	3a _{1g} ²	—	—	4,71	3a _{1g} ²	7	93
<u>5,00</u>	1t _{1g} ⁶	0	100	<u>5,00</u>	1t _{1g} ⁶	0	100	<u>5,00</u>	1t _{1g} ⁶	0	100	<u>5,00</u>	1t _{1g} ⁶	0	100
5,63	1t _{2u} ⁶	1	99	5,38	1t _{2u} ⁶	0	100	5,60	1t _{2u} ⁶	0	100	5,38	1t _{2u} ⁶	0	100
5,68	3t _{1u} ⁶	4	96	5,42	3t _{1u} ⁶	2	98	5,62	3t _{1u} ⁶	0	100	5,42	3t _{1u} ⁶	0	100
6,34	2e _g ⁴	9	91	5,93	2e _g ⁴	7	93	6,22	2e _g ⁴	11	89	5,87	2e _g ⁴	7	93
6,70	1t _{2g} ⁶	7	93	6,04	1t _{2g} ⁶	3	97	6,57	1t _{2g} ⁶	5	95	6,04	1t _{2g} ⁶	3	97
9,46	2t _{1u} ⁶	34	66	8,30	2t _{1u} ⁶	33	67	9,43	2t _{1u} ⁶	39	61	8,37	2t _{1u} ⁶	37	63
14,72	2a _{1g} ²	44	56	14,83	2a _{1g} ²	61	39	15,30	2a _{1g} ²	44	56	15,30	2a _{1g} ²	58	42
18,66	1e _g ⁴	3	97	18,13	1e _g ⁴	2	98	18,15	1e _g ⁴	3	97	17,67	1e _g ⁴	2	98
19,25	1t _{1u} ⁶	9	91	18,37	1t _{1u} ⁶	5	95	18,60	1t _{1u} ⁶	7	93	17,87	1t _{1u} ⁶	5	95
21,39	1a _{1g} ²	36	64	19,46	1a _{1g} ²	28	72	20,57	1a _{1g} ²	41	59	18,98	1a _{1g} ²	34	66
[SbCl ₆] ⁻				[SbCl ₆] ³⁻				[SbBr ₆] ⁻				[SbBr ₆] ³⁻			
-ε, эВ	МО	Sb	X	-ε, эВ	МО	Sb	X	-ε, эВ	МО	Sb	X	-ε, эВ	МО	Sb	X
3,37	3a _{1g} ²	—	—	4,19	3a _{1g} ²	16	84	2,63	3a _{1g} ²	—	—	4,60	3a _{1g} ²	11	89
<u>5,00</u>	1t _{1g} ⁶	0	100	<u>5,00</u>	1t _{1g} ⁶	0	100	<u>5,00</u>	1t _{1g} ⁶	0	100	<u>5,00</u>	1t _{1g} ⁶	0	100
5,49	1t _{2u} ⁶	0	100	5,22	1t _{2u} ⁶	0	100	5,50	1t _{2u} ⁶	0	100	5,25	1t _{2u} ⁶	0	100
5,52	3t _{1u} ⁶	3	97	5,23	3t _{1u} ⁶	1	99	5,51	3t _{1u} ⁶	2	98	5,25	3t _{1u} ⁶	0	100
6,09	2e _g ⁴	7	93	5,63	2e _g ⁴	3	97	6,07	2e _g ⁴	7	93	5,64	2e _g ⁴	3	97
6,39	1t _{2g} ⁶	3	97	5,60	1t _{2g} ⁶	1	99	6,37	1t _{2g} ⁶	3	97	5,68	1t _{2g} ⁶	1	99
8,49	2t _{1u} ⁶	26	74	7,08	2t _{1u} ⁶	27	73	8,49	2t _{1u} ⁶	29	71	7,15	2t _{1u} ⁶	28	72
12,93	2a _{1g} ²	49	51	12,48	2a _{1g} ²	79	21	13,46	2a _{1g} ²	56	44	13,01	2a _{1g} ²	80	20
18,36	1e _g ⁴	2	98	17,76	1e _g ⁴	1	99	17,94	1e _g ⁴	2	98	17,37	1e _g ⁴	0	100
18,80	1t _{1u} ⁶	4	96	17,87	1t _{1u} ⁶	2	98	18,27	1t _{1u} ⁶	3	97	17,47	1t _{1u} ⁶	1	99
20,03	1a _{1g} ²	19	81	18,23	1a _{1g} ²	9	91	19,34	1a _{1g} ²	18	82	17,81	1a _{1g} ²	9	91

Вклады *np*_σ-орбиталей усиливают Sb—X-связывание, а вклады *ns*-орбиталей, в отличие от 1a_{1g}, являются разрыхляющими.

Преобладание в *s*—*p*_σ-гибридной орбитали галогенов *s*-АО привело к наличию в МО 2a_{1g} узловой поверхности между Sb и X₆ (см. рис. 3). Основную роль в ковалентном связывании Sb—X играют 6 электронов на 2t_{1u} МО, реализующей Sb5*p*—X*np*_σ-взаимодействие, а 28 электронов на несвязывающих МО 1t_{2g}⁶ 2e_g⁴ 3t_{1u}⁶ 1t_{2u}⁶ 1t_{1g}⁶, локализованные от 97 до 100 % на атомах галогенов, существенны при рассмотрении степени ионности связей и в процессах переноса заряда X → Sb в возбужденных состояниях.

Заполненная в анионе [SbX₆]³⁻ ВЗМО 3a_{1g} по расчетным результатам представляет собой антисвязывающую комбинацию X*np*_σ-орбиталей с 5*s*-АО металла ([SbCl₆]³⁻ 16 %, [SbBr₆]⁻ 11 %). При заполнении 3a_{1g} структура 2a_{1g} заметно меняется: вклад 5*s*-АО теллура увеличивается до

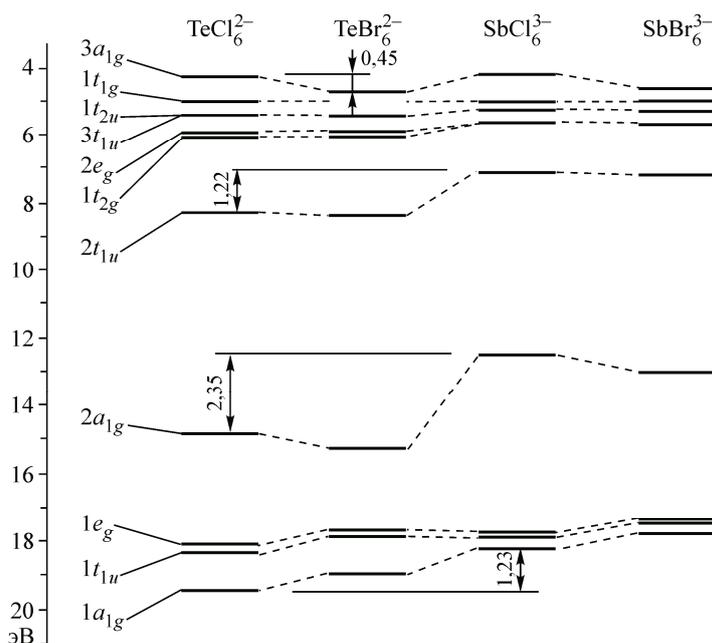


Рис. 4. Координационная диаграмма энергий МО для октаэдрических анионов с общей формулой AX_6^z

61 и 58 % для соединений с хлором и бромом соответственно, что представлено на координационной диаграмме (рис. 4).

В модельных соединениях **I**, **III** (см. рис. 2) трижды вырожденных t -МО анионов в силу понижения симметрии расщепляются на: $t_{1u} \rightarrow a_{2u} + e_u$; $t_{2g} \rightarrow e_g + a_{1g}$; $t_{2u} \rightarrow a_{1u} + e_u$; $t_{1g} \rightarrow a_{2g} + e_g$. В **II**, **IV** (см. рис. 2) на: $t_{1g} \rightarrow b_g + b_g + a_g$; $t_{2u} \rightarrow b_u + b_u + a_u$; $t_{1u} \rightarrow a_g + a_u + b_u$; $a_u + b_u + b_u$; $b_u + a_g + b_u$ и т.д., аналогично и для e МО. При этом сохраняется относительная последовательность электронных уровней, аналогичная октаэдрическим анионам AX_6^z .

В соответствии с расчетными результатами последовательность заполненных МО для свободного HGu^+ имеет вид: $1a_1'^2 1e'^4 2a_1'^2 2e'^4 3e'^4 1a_2'^2 1a_2''^2 1e''^4$.

Форма и симметрия данных МО представлена на рис. 5.

Поскольку получить спектр свободного катиона HGu не представляется возможным, то для проверки соответствия теоретических данных получен РФЭ-спектр валентной области хлорида гуанидиния (рис. 6).

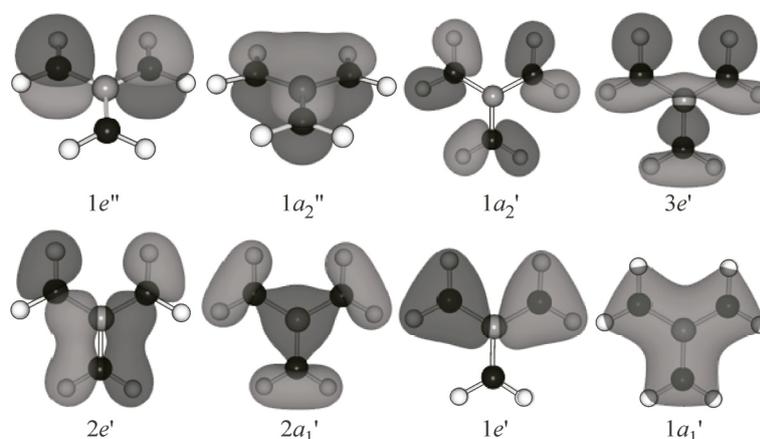


Рис. 5. Форма и симметрия МО свободного катиона $(NH_2)_3C^+$

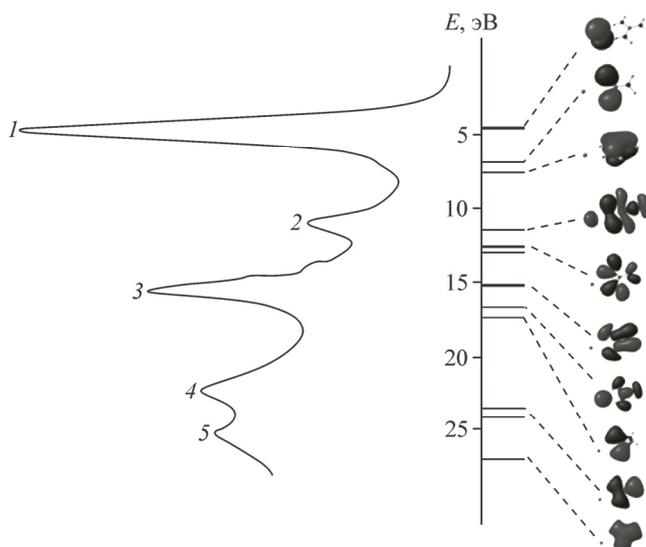


Рис. 6. РФЭ-спектр валентной полосы HGuCl

Первая интенсивная полоса в спектре валентных уровней (см. рис. 6) соответствует уровням $Cl3p$ и электронам $1e''(\pi)$. Вторая слабая полоса при 11 эВ обусловлена связывающими уровнями, коррелирующими с МО $3e'1a_2'1a_2''$ свободного катиона, а третья интенсивная МО $2a_1'2e_2'$, между которыми находится $3s$ -МО хлора. Высокое значение энергии ионизации последней полосы и обуславливает различие в интенсивности полос 2 и 3. Полоса 4 отнесена в соответствии с расчетными данными двум близким уровням $2s$ -типа N, а 5 — нижнему из валентных уровней N также $2s$ -типа.

Подробное описание электронного строения и РФЭ-спектры производных форм гуанидина и N'N-дифенилгуанидина представлены в нашей работе [20].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной области молекулярных кристаллов Cs_2TeCl_6 и $(HGu)_2TeCl_6$, полная и частичная (Te, Cl, HGu, Cs) плотность электронных уровней с учетом сечений фотоионизации представлены на рис. 7 и 8.

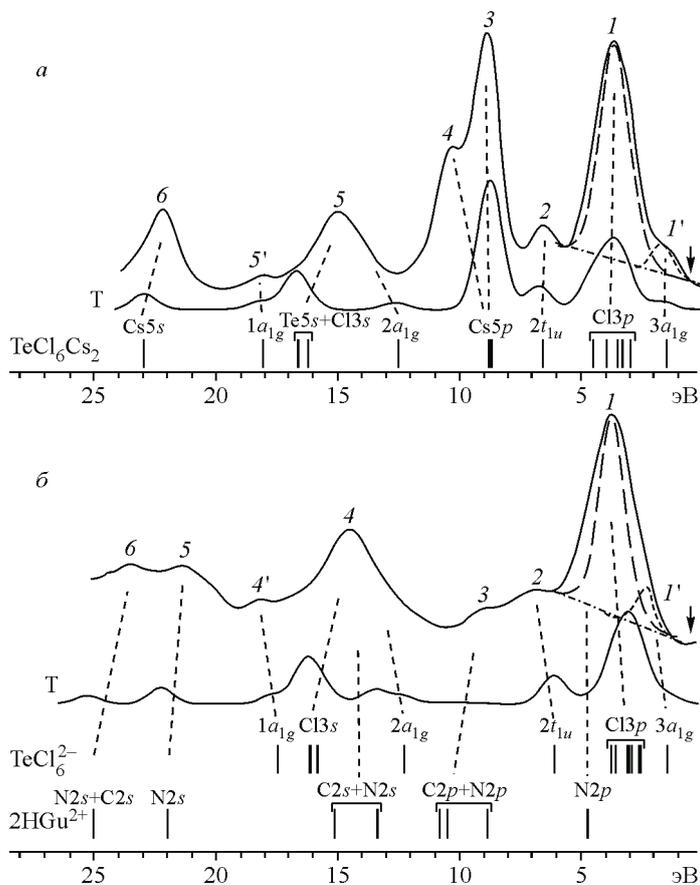
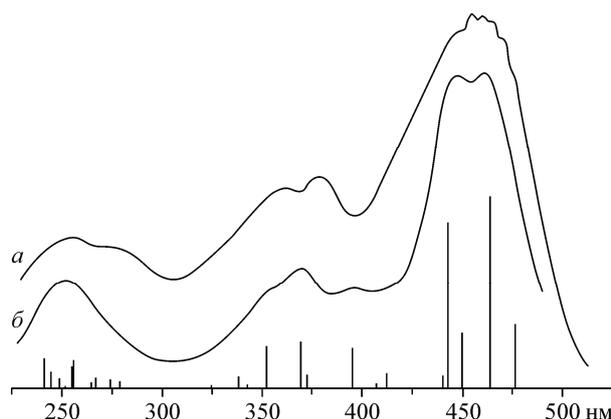
Рис. 7. РФЭ и теоретические (Т) спектры валентной полосы Cs_2TeCl_6 (а) и $(HGu)_2TeCl_6$ (б)

Рис. 8. Спектр возбуждения Cs_2TeCl_6 (а) с нанесенным теоретическим расчетом (б)



Рассмотренные выше закономерности в электронной структуре модельных анионов и катионов находят проявление в расчетных спектрах и хорошо согласуются с распределением интенсивности в экспериментальном спектре валентных электронов (см. рис. 7). В спектрах TeCl_6Cs_2 интенсивная узкая полоса 1 с максимумами при 3,74 эВ (см. рис. 7) обусловлена группой несвязывающих Xnp -уровней галогенов, коррелирующих с МО $1t_{2g}^6 2e_g^4 3t_{1u}^6 1t_{2u}^6 1t_{1g}^6$ октаэдра TeX_6^{2-} . Перегиб 1' первой полосы при 1,48 эВ (см. рис. 7) соответствует ВЗМО $\text{TeX}_6^{2-} 3a_{1g}^2$.

Полоса 2 соответствует связывающей $2t_{1u}^6$ МО ($\text{Te}5p + Xnp_\sigma$ галогенов). Полосы 3 и 4 обусловлены МО $\text{Cs}5p$, а их расщепление на две полосы объясняется спин-орбитальным взаимодействием, которое не учитывается методом ТФП в расчетах. МО аниона $2a_{1g}^2, 1t_{1u}^6, 1e_g^4$ в РФЭ спектрах соответствует полоса 5 с максимумом 14,6 эВ (см. рис. 7).

Изменения в интенсивности и положении полос валентных электронов при замещении Cl на Br обусловлены тем, что для брома понижается $E_{\text{св}}$ $4s$ - и $4p$ -электронов относительно $E_{\text{св}}$ $3s$ - и $3p$ -электронов хлора, а сечение ионизации $\text{Br}4p$ -АО относительно $\text{Cl}3p$ -АО увеличивается.

Детальное описание электронного строения и РФЭ-спектров молекулярных кристаллов с общей формулой $E_n\text{AX}_6$ представлено нами в работах [21—23].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

В табл. 2 приведены расчетные параметры для нижних триплетных и нижних синглетных состояний, возникающих при возбуждении электронов $3a_{1g}$ и $1t_{1g}$ модельного соединения TeCl_6Cs_2 , группа симметрии D_{3d} . Интенсивность триплетных состояний принималась 1/3 от интенсивности синглетных состояний, поскольку метод зависящей от времени теории функционала плотности не позволяет рассчитать интенсивность запрещенных переходов.

Для упрощения интерпретации спектра возбуждения люминесценции TeCl_6Cs_2 была выполнена привязка расчетных энергий состояний к реальным полосам спектра возбуждения, а также нанесены расчетные полосы и теоретический спектр (см. рис. 8).

На спектре возбуждения Cs_2TeCl_6 (см. рис. 8) отчетливо различаются три группы полос: с пиками при 459,8 нм (первая); 378,3 и 361,7 нм (вторая); 279,2 и 254,5 нм (третья).

Первая группа полос соответствует наиболее интенсивным переходам $3a_{1g} \rightarrow e_u^*$, $3a_{1g} \rightarrow a_{2u}^*$ (в симметрии O_h $3a_{1g} \rightarrow 4t_{1u}$) и состояниям E_u, A_{2u} (в O_h T_{1u}). Вторая группа полос соответствует переходам $e_g \rightarrow e_u^*$ и $e_g \rightarrow a_{2u}^*$, в группе симметрии O_h этим переходам соответствуют переходы $t \rightarrow t^*$.

При 342,56 и 338,03 нм наблюдаются переходы с $3a_{1g}$ на вакантные МО цезия. Третьей группе полос соответствуют переходы с более глубоких t -МО.

Учет влияния спин-орбитального взаимодействия на систематику состояний аниона TeX_6 возможен в двойных точечных группах прямым произведением неприводимых представлений (НП) пространственной и спиновой волновых функций. В октаэдрической группе O_h симметрия спиновой функции триплетных состояний T_{1g} приводит для состояний ${}^3T_{1u}$ к произведению:

$$T_{1u} \cdot T_{1g} = A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}.$$

Расчетные данные для возбужденных состояний Cs₂TeCl₆

Симметрия	Вклад, %	E, эВ	λ, нм	f	Симметрия	Вклад, %	E, эВ	λ, нм	f
³ E _u	3a _{1g} → e _u [*] 97	2,60	476,4	0,0395	¹ E _u	e _g → e _u [*] 56	4,56	271,6	0,0061
¹ E _u	a _{1g} → e _u [*] 89	2,76	449,7	0,1184	³ E _u	a _{1g} → e _u [*] 28	4,51	274,7	0,0058
³ A _{2u}	3a _{1g} → a _{2u} [*] 96	2,67	463,8	0,0342	¹ E _u	a _{1g} → e _u [*] 13	4,65	266,6	0,0174
¹ A _{2u}	a _{1g} → a _{2u} [*] 89	2,80	442,7	0,1026	³ A _{2u}	e _g → e _u [*] 86	4,45	278,7	0,0045
³ E _u	a _{2g} → e _u [*] 81	2,82	440,1	0,0083	¹ A _{2u}	e _g → e _u [*] 83	4,65	266,6	0,0136
¹ E _u	a _{2g} → e _u [*] 87	3,14	394,9	0,0248	³ E _u	e _g → a _{2u} [*] 30	4,54	273,1	0,0005
³ E _u	e _g → e _u [*] 58	3,05	406,9	0,0029	¹ E _u	a _{1g} → e _u [*] 66	4,85	255,5	0,0015
¹ E _u	e _g → e _u [*] 90	3,36	369,2	0,0087		e _g → a _{2u} [*] 24			
³ A _{2u}	e _g → e _u [*] 96	3,01	412,5	0,0095	³ E _u	e _g → a _{2u} [*] 51	4,58	270,6	0,0035
¹ A _{2u}	e _g → e _u [*] 92	3,36	369,2	0,0286	¹ E _u	e _g → a _{2u} [*] 69	4,99	248,5	0,0105
³ E _u	e _u → e _u [*] 77	3,33	372,2	0,0086	³ A _{2u}	a _{1g} → a _{2u} [*] 67	4,87	254,5	0,0061
¹ E _u	e _g → a _{2u} [*] 93	3,52	352,1	0,0257	¹ A _{2u}	a _{1g} → a _{2u} [*] 82	5,08	244,0	0,0184
³ A _{2u} (TeX6—Cs)	3a _{1g} → a _{2u} [*] 84	3,62	342,6	0,0025	³ E _u	e _g → a _{2u} [*] 45	4,95	250,5	0,0001
¹ A _{2u} (TeX6—Cs)	a _{1g} → a _{2u} [*] 98	3,67	338,0	0,0076	¹ E _u	e _g → a _{2u} [*] 85	5,14	241,5	0,0002
³ E _u	e _g → e _u [*] 58	3,82	324,5	0,0020					
	e _g → a _{2u} [*] 36								

Следовательно, при классификации состояний в двойных точечных группах для запрещенного по спину возбуждения ¹A_{1g} → ³T_{1u} оператор перехода T_{1u} "разрешает" радиационный переход на одно из четырех состояний — T_{1u}.

Для триплетных состояний ³A_{1u}, ³E_u и ³T_{2u} в двойных точечных группах также приходим к оптически активным состояниям T_{1u}:

$$A_{1u} \cdot T_{1g} = T_{1u}; \quad E_u \cdot T_{1g} = T_{1u} + T_{2u}; \quad T_{2u} \cdot T_{1g} = A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}.$$

Расщепление энергии нижнего возбужденного состояния T_{1u} вследствие электронно-колебательного взаимодействия следует из антисвязывающего характера ВЗМО 3a_{1g} и НСМО 4t_{1u}.

В возбужденной конфигурации 3a_{1g}¹ 4t_{1u}¹ удаление одного электрона с 3a_{1g} ведет к уменьшению межатомных расстояний всех связей Te—X, а электрон на одной из трех 4t_{1u} МО увеличивает длину только двух аксиальных связей Te—X, т.е. приводит к симметрии D_{4h}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным экспериментальным данным и выполненным расчетам нижнее возбужденное триплетное состояние (³T_{1u}) анионов с общей формулой AX₆^z соответствует конфигурации 3a_{1g}¹ 4t_{1u}¹. Для определения симметрии состояний в рамках спин-орбитального взаимодействия было проведено перемножение двойных точечных групп симметрии для неприводимых представлений волновых функций (т.е. пространственной T_{1u} и спиновой триплетной T_{1g}).

Результатом явилось состояние A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}. При электрическом дипольном возбуждении оператор перехода (T_{1u}) "разрешает" переход только с одного из четырех состояний (T_{1u}). Учет эффекта Яна—Теллера приводит к расщеплению состояния T_{1u} на два состояния A_{2u} + E_u в обозначениях точечной группы симметрии D_{4h}.

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных для Cs_2TeCl_6 позволило сделать следующее заключение о природе люминесценции: наиболее интенсивные полосы в спектрах возбуждения люминесценции формируются за счет переходов $3a_{1g} \rightarrow e_u^*$ и $3a_{1g} \rightarrow a_{2u}^*$ ($3a_{1g} \rightarrow 4t_{1u}$ в точечной группе симметрии O_h), что соответствует состояниям E_u и A_{2u} (T_{1u} в точечной группе симметрии O_h); последующие полосы формируются за счет переходов $e_g \rightarrow e_u^*$, $e_g \rightarrow a_{2u}^*$ (в точечной группе симметрии O_h им соответствует переход $t \rightarrow t^*$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание, проект 3.2168.2017/ПЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z.-P., Wang J.-Y., Li J.-R., Feng M.-L., Zoua G.-D., Huang X.-Y. // Chem. Commun. – 2015. – 51. – P. 3094 – 3097.
2. Lahbib I., Rzaigui M., Smirani W. // J. Mol. Struct. – 2016. – 1120. – P. 250 – 258.
3. Chen L., Luo A.-Q., Zhang Y., Chen X.-H., Liu H., Jiang Y., Chen S.-F., Chen K.-J., Kuo H.-C., Tao Y., Zhang G.-B. // J. Solid State Chem. – 2013. – 201. – P. 229 – 236.
4. Sedakova T.V., Mirochnik A.G. // Optics Spectr. – 2016. – 120, N 2. – P. 268 – 273.
5. Sedakova T.V., Mirochnik A.G. // Optics Spectr. – 2015. – 119, N 1. – P. 54 – 58.
6. Shiyue Yao, Xuan Zhou, Yanling Huang // J. Alloys Compounds. – 2015. – 653. – P. 345 – 350.
7. Li Yang, Li Yiyang, Chen Ruchun, Sharafudeen Kaniyarakkal, Zhou Shifeng, Gecevicius Mindaugas, Wang Haihui, Dong Guoping, Wu Yiling, Qin Xixi, Qiu Jianrong // NPG Asia Materials. – 2015. – 7. – P. 180.
8. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Zubaka O.V. // Inorg. Mater. – 2005. – 41, N 3. – P. 298 – 302.
9. Tilley R.J.D. Perovskites: Structure-Property Relationships. – UK, London : Wiley, 2016.
10. Tarasiewicz J., Jakubas R., Zaleski J., Baran J. // J. Mol. Struct. – 2008. – 876, N 1-3. – P. 86 – 101.
11. Piecha A., Gagor A., Pietraszko A., Jakubas R. // J. Solid State Chem. – 2010. – 183, N 12. – P. 3058 – 3066.
12. Weslati N., Chaabane I., Bulou A., Hlel F. // Physica B: Condensed Matter. – 2014. – 441. – P. 42 – 46.
13. Pietraszko A., Bednarska-Bolek B., Jakubas R., Zielinski P. // J. Phys.: Condensed Matter. – 2001. – 13, N 30. – P. 6471 – 6488.
14. Kulicka B., Jakubas R., Pietraszko A., Medycki W., Swiergiel J. // J. Mol. Struct. – 2006. – 783, N 1-3. – P. 88 – 95.
15. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. – М.: Наука, 1987.
16. Вовна В.И. Электронная структура комплексов переходных металлов со фтор- и кислородсодержащими лигандами по фотоэлектронным данным: Дис. ... д-ра хим. наук. – Владивосток, 1989.
17. Vogler A., Paukner A., Kunkely H. // Coord. Chem. Rev. – 1990. – 97. – P. 285 – 297.
18. Oomen E.W.J.L., Peeters R.C.M., Smit W.M.A., Blasse G. // J. Solid State Chem. – 1988. – 73, N 1. – P. 151 – 159.
19. Мирочник А.Г. Фото-, механо- и термостимулированные процессы в комплексных соединениях лантаноидов и р-элементов: Дис. ... д-ра хим. наук. – Ин-т химии ДВО РАН, Владивосток, 2007.
20. Korochentsev V.V., Os'mushko I.S., Lvov I.B., Komissarov A.A., Dotsenko A.A., Sedakova T.V., Mirochnik A.G., Vovna V.I. // Russ. J. Gen. Chem. – 2014. – 84, N 1. – P. 25 – 32.
21. Vovna V.I., Dotsenko A.A., Korochentsev V.V., Shcheka O.L., Os'mushko I.S., Mirochnik A.G., Sedakova T.V., Sergienko V.I. // J. Mol. Struct. – 2015. – 1091. – P. 138 – 146.
22. Dotsenko A.A., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Os'mushko I.S., Mirochnik A.G., Sedakova T.V. // Russ. Chem. Bull., Intern. Ed. – 2015. – 64, N 10. – P. 2393 – 2399.
23. Dotsenko A.A., Shcheka O.L., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Mirochnik A.G., Sedakova T.V. // J. Mol. Struct. – 2016. – 1109. – P. 13 – 21.
24. Мирочник А.Г., Седакова Т.В., Николенко Ю.М., Карасев В.Е. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 2. – С. 254 – 258.
25. Мирочник А.Г., Жихарева П.А., Седакова Т.В., Карасев В.Е. // Журн. физ. химии. – 2007. – 81, № 2. – С. 360 – 363.
26. Седакова Т.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Оптика и спектроскопия. – 2008. – 105, № 4. – С. 572 – 577.
27. Сторожук Т.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Журн. структур. химии. – 2003. – 44, № 5. – С. 968 – 972.

28. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В., Карасев В.Е. // Электр. журн. "Исследовано в России". – 2002. – **5**. – С. 1811 – 1822.
29. Мирочник А.Г., Удовенко А.А., Сторожук Т.В., Карасев В.Е., Буквецкий Б.В. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 7. – С. 1067 – 1078.
30. Engel G. // Zeitschrift fuer Kristallographie. – 1935. – **90**. – P. 341 – 373.
31. Das A.K., Brown I.D. // Can. J. Chem. – 1966. – **44**, N 8. – P. 939 – 943.
32. Waskowska A., Janczak J., Czaplak Z. // J. Alloys Compounds. – 1993. – **196**. – P. 255 – 257.
33. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallog. Section. – 2016. – **B72**. – P. 171 – 179.
34. Casa XPS [Электронный ресурс] // URL: <http://www.casaxps.com/>
35. Levine I.N. Quantum Chemistry (7th Ed.). – New Jersey : Pearson, 2013.
36. Orfanidis S.J. Introduction to Signal Processing. – Englewood Cliffs. New Jersey: Prentice Hall, 1996.
37. Vovna V.I., Korochentsev V.V., Dotsenko A.A. // Russ. J. Coord. Chem. – 2012. – **38**, N 1. – P. 36 – 43.
38. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V. // Intern. J. Quantum Chem. – 2016. – **116**, Iss. 4. – P. 325 – 332.
39. Gordon M.S., Schmidt M.W. *at el.* "Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later" pp. 1167 – 1189, in "Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years" C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria (ed.), Elsevier.
40. Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G [Электронный ресурс] // URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
41. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
42. Basis Set Exchange: v1.2.2 [Электронный ресурс] // URL: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
43. Burke K., Werschnik J., Gross E.K.U. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**, N 6. – P. 062206.