

晶体 CsMnBr_3 的自旋极化 MS-X_α 计算

邱 元 武 祝 继 康
(同济大学物理系) (上海计算机软件中心)

提 要

本文采用自旋极化 MS-X_α 方法, 在晶体 CsMnBr_3 实际的 D_{3d} 低对称晶场下计算了络离子 $(\text{MnBr}_6)^{4-}$ 的电子结构。给出了单电子的本征值、本征函数和自旋极化分裂, 用过态理论计算了部分光学跃迁和电荷转移跃迁的能量, 并用 Case-Karplus 电荷分配法计算得到自旋-轨道耦合常数 ζ 和讨论了晶体吸收光谱的精细结构。

关键词: 晶体; 电子结构。

一、引 言

某些 ABX_3 型晶体的不寻常的光谱和磁性性质来自于这些络合物的独特结构。研究其中某一典型例子, 将对 ABX_3 晶体系列的研究具有普遍意义。前人用 X_α 方法计算了一系列过渡金属络合物的电子结构, 他们都采用高对称格位群 O_h , 只能得到单电子性质^[1]。这是由于 X_α 方法中的交换能统计平均近似的限制, 使他们不能得到与双电子算符有关的光谱项能量。万克宁等人^[2]计算了 CsMnBr_3 的电子结构, 考虑了晶体实际的低对称格位群 D_{3d} , 并计算了光谱项的能量, 但是他们的方法需要引入两个经验参数。

我们采用自旋极化 MS-X_α 方法, 不必引入任何经验参数, 计算了络离子 $(\text{MnBr}_6)^{4-}$ 的电子结构, 给出了单电子能量本征值, 本征函数和自旋极化分裂值。由于考虑了实际晶体的低对称格位群 D_{3d} , 我们还得了部分光谱项的能量。指出了紫外区有争议的吸收峰 34540 cm^{-1} , 并且讨论了电荷转移跃迁。本文还采用 Case-Karplus 的电荷分配法计算了自旋-轨道耦合常数 ζ , 对实验测得的光谱精细结构进行了讨论。

二、计算方法

晶体 CsMnBr_3 的光学性质可通过发光中心 Mn^{2+} 及其最近邻的六个 Br^- 形成的离子簇 $(\text{MnBr}_6)^{4-}$ 计算得到。各原子坐标列于表 1^[3], Mn^{2+} 的格位对称性是 D_{3d} 。各原子球交换参数 α 的值取自 Schwarz 的表^[4], 球间区和外球的 α 值采用各原子价电子数的权重平均。原子球的半径依照 Norman 规则选取, 并乘以缩减因子 0.88^[5], 这时各原子球之间稍有重叠。外球与距中心最远的原子球的重叠为 0.15 a.u., 外部原子对离子簇的影响用 Watson 球模拟。球谐函数展开的最大求和指数 L_{max} 对于 Mn^{2+} , Br^- 和外球分别取为 2, 1 和 4。

采用 MS-X_α 方法计算分子的单电子性质必须先处理球间区电荷, 这种情况在其它量

Table 1 The atomic coordinates of $(\text{MnBr}_6)^{4-}$ (a.u.)

	x	y	z
Mn	0	0	0
Br ₁	4.0269	0	3.0801
Br ₂	-2.0134	3.4875	3.0801
Br ₃	-2.0134	-3.4875	3.0801
Br ₄	-4.0269	0	-3.0801
Br ₅	2.0134	-3.4875	-3.0801
Br ₆	2.0134	3.4875	-3.0801

子化学方法中是不存在的。我们采用 Case-Karplus 电荷分配法^[6], 将球间区电荷分配到各原子球, 从而得到扩展的单电子波函数, 据此可计算 Mn^{2+} 的自旋-轨道耦合常数 ζ :

$$\zeta = -\frac{Z'e^2\hbar^2}{2m^2c^2} \langle r^{-3} \rangle_{3d_0} \quad (1)$$

式中 Z' 为有效核电荷。

计算程序采用 X_c-VAXIBM 程序, 全部运算在同济大学 Siemens 7570C 机上完成。

三、结果与讨论

1. 络离子的单电子能级和波函数

计算是按 D_{3d} 群的不可约表示来标识分子轨道的, 但为了便于讨论轨道的性质, 我们仍

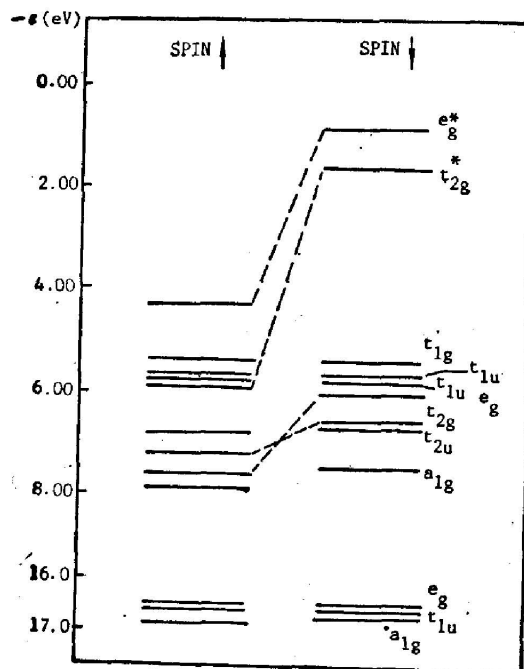


Fig. 1 The one-electron energy levels of the complex ion $(\text{MnBr}_6)^{4-}$ under O_h site symmetry

用 O_h 群的不可约表示来标识分子轨道。 O_h 群与 D_{3d} 群的不可约表示之间的约化关系为:

$$\begin{aligned} t_{1g} &= a_{2g} + e_g, & t_{1u} &= a_{2u} + e_u, \\ t_{2g} &= a_{1g} + e_g, & t_{2u} &= a_{1u} + e_u, \\ e_g &= e_g, & e_u &= e_u, \\ a_{1g} &= a_{1g}, & a_{1u} &= a_{1u}, \\ a_{2g} &= a_{2g}, & a_{2u} &= a_{2u}. \end{aligned}$$

图 1 给出了 O_h 群下络离子 $(\text{MnBr}_6)^{4-}$ 的单电子能级的 MS-X_α 计算结果。从图可以看到这些轨道大体上可分为五部分: (1) Br_{2s} 非键轨道, 能量在 -18eV 左右, (2) Br_{2p} 与 Mn_{3d} 形成的成键轨道, 能量在 -7eV 左右, (3) Br_{2p} 非键轨道, 能量在 -6eV 至 -1eV 之间, (5) Mn^{2+} 的 $4s$ 与 Br_{2p} 形成的反键轨道(图中未画出)。表 2 列出了这些晶场轨道的单电子本征值和本征函数, 从电荷分布可以看出有较多的 Br_{2p} 成分混入这些晶场轨道, 特别是那些自旋向上的轨道。

Table 2 The one-electron eigenvalues and eigenfunctions of the crystal field orbitals

O_h	D_{3d}	$-e(\text{eV})$	电 荷 分 布
$e_g^*\downarrow$	$2e_g^*\downarrow$	0.824	0.78Mn+0.015Br
$t_{2g}^*\downarrow$	$a_{1g}^*\downarrow$	1.613	0.90Mn+0.003Br
	$1e_g^*\downarrow$	1.620	0.91Mn+0.003Br
$e_g^*\uparrow$	$2e_g^*\uparrow$	4.411	0.36Mn+0.092Br
$t_{2g}^*\uparrow$	$1e_g^*\uparrow$	5.998	0.43Mn+0.076Br
	$a_{1g}^*\uparrow$	6.017	0.46Mn+0.072Br

2. 自旋极化分裂

图 1 中自旋向上轨道和自旋向下轨道的裂距大小可以代表自旋极化效应的强弱。Adachi et al.^[7]给出了估算自旋极化分裂 Δs 的经验公式为 $\Delta s = n(3.5B + 1.4C)$, 其中 n 为非成对电子数, B 和 C 为中心离子的 Racah 参量。表 3 列出了 $(\text{MnBr}_6)^{4-}$ 的单电子能级的自旋极化分裂的计算值及经验值, 计算经验值时用 $B = 960\text{cm}^{-1}$ 和 $C = 3325\text{cm}^{-1}$ ^[8], 两者符合得很好。 e_g^* 轨道比 t_{2g}^* 轨道具有较小的 Δs 值是合理的, 这是因为 e_g^* 是 σ 轨道, 而 t_{2g}^* 是 π 轨道, 前者与配位体的 p 轨道的相互作用比后者强, 因而在能级图 1 中 e_g^* 轨道被较多地推向上方。然而, $e_g^*\uparrow$ 比 $e_g^*\downarrow$ 更接近配位体的 p 轨道, 所以 $e_g^*\uparrow$ 能级应当向向上移动最大距离。这就使得 e_g^* 轨道的自旋极化分裂 Δs 较小。

3. 光学跃迁和电荷转移跃迁

前面给出的是晶场单电子本征值和本征函数, 不能与实验光谱直接比较, 因此, 必须运用过渡态理论计算晶体的激发能, 以求得能与实验对应的光谱。自由离子 Mn^{2+} 的电子组

Table 3 The spin polarization splittings of the one-electron energy levels (eV)

分 子 轨 道	MS-X _α 计算值	经 验 值
$e_g^*\uparrow - e_g^*\downarrow$	3.59	4.97
$t_{2g}^*\uparrow - t_{2g}^*\downarrow$	4.40	

Table 4 The energies of the terms calculated by the transition-state theory (cm^{-1})

组 态	O_h	D_{3h}	电子跃迁	能 量	实 验 值 ^[9]
$t_{2g}^1 e_g$	${}^4T_{1g}$				18120
	${}^4T_{2g}$	${}^4A_{1g}$	$2e_g^* \uparrow \rightarrow 1e_g^* \downarrow$	20894	
		4E_g	$2e_g^* \uparrow \rightarrow a_{1g}^* \uparrow$	21463	21505
$t_{2g}^3 e_g^2$	${}^4A_{1g}$	${}^4A_{1g}$			23020, 23155, 23331
	4E_g	4E_g			23094, 23177, 23199, 23326
		${}^4T_{2g}$	${}^4A_{1g}$		
	4E_g	4E_g			26350, 26450, 26550
		4E_g	4E_g	$2e_g^* \uparrow \rightarrow 2e_g^* \downarrow$	26611
	${}^4T_{1g}$	4E_g	$a_{1g}^* \uparrow \rightarrow 1e_g^* \downarrow$	30633	29525, 29610, 29665
		${}^4A_{2g}$	${}^4A_{2g}$	$1e_g^* \uparrow \rightarrow 1e_g^* \downarrow$	30764
	${}^4A_{2g}$	${}^4A_{2g}$			
	$t_{2g}^2 e_g^3$	${}^4T_{1g}$	4E_g	$a_{1g}^* \uparrow \rightarrow 2e_g^* \downarrow$	37302
${}^4A_{2g}$			$1e_g^* \uparrow \rightarrow 2e_g^* \downarrow$	37376	
${}^4T_{2g}$					

态为 d^5 , 在 O_h 格位对称群下基态为 ${}^6A_{1g}(t_{2g}^3 e_g^2)$ 。我们用过渡态理论计算得到了组态 $(t_{2g}^1 e_g)$, $(t_{2g}^2 e_g^2)$ 和 $(t_{2g}^3 e_g^3)$ 的部分四重态光谱项的能量值, 表 4 列出我们的计算值和文献[9]给出的实验值。可以看到两者符合得很好, 并且由于采用了较低对称格位群 D_{3h} 和自旋极化的过渡态计算, 还获得光谱项 ${}^4T_{1g}$ 和 ${}^4T_{2g}$ 在低对称晶场下的分裂。Mattney Cole et al.^[9] 将测得的吸收峰 34540 cm^{-1} 指定为 $d-d$ 跃迁, 万克宁等人^[3] 则认为这条线不可能属于 $d-d$ 跃迁。我们计算得到的过渡态能量 37302 cm^{-1} 和 37376 cm^{-1} 接近这个实验值, 所以它们仍为 $d-d$ 跃迁, 但是发生在不同的强场组态 $(t_{2g}^3 e_g^2)$ 和 $(t_{2g}^2 e_g^3)$ 之间。

由配位体的 Br_{2p} 非键轨道向 Mn^{2+} 的 $3d$ 晶场轨道的电荷转移跃迁位于远紫外波段。能级最高的 Br_{2p} 非键轨道 t_{1g} 向晶场轨道 $3d$ 的跃迁是宇称禁戒的, 稍低能级的跃迁 $t_{1u}, t_{2u} \rightarrow 3d$ 具有较高的几率。我们用过渡态理论计算了与晶体 CsMnBr_3 的紫外吸收边对应的跃迁能量 ($t_{1u} \downarrow \rightarrow t_{2u} \downarrow$), 结果为 5.2 eV 。

4. 自旋-轨道耦合常数和光谱的精细结构

自旋-轨道耦合常数 ζ 的计算涉及 r^{-3} 的平均值, 我们采用前面提到的扩展的 MS-X_o 单电子波函数来计算 $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$, 再由式(1)得到 $\zeta = 369 \text{ cm}^{-1}$, 这与自由原子 Mn 的实验 ζ 值 (347 cm^{-1})^[8] 相当接近。这结果表明, 采用 Case-Karplus 的扩展单电子波函数来计算 ζ 是合理的。

Mattney Cole et al.^[9] 测得了 CsMnBr_3 晶体吸收谱的精细结构, 它们是自旋-轨道耦合和振动谱叠加的结果。对于谱项 ${}^4A_{1g}({}^4A_{1g})$ 和 ${}^4E_g({}^4E_g)$, 自旋-轨道耦合能量的一级近似值为零, 因而位于 $23020 \text{ cm}^{-1} \sim 23381 \text{ cm}^{-1}$ 和 $27350 \text{ cm}^{-1} \sim 27630 \text{ cm}^{-1}$ 间的两组吸收峰应当是振动谱的贡献。 ${}^4A_{1g}({}^4T_{2g})$ (26130 cm^{-1}) 和 ${}^4A_{2g}({}^4T_{1g})$ (29980 cm^{-1}) 两个吸收峰也不分裂,

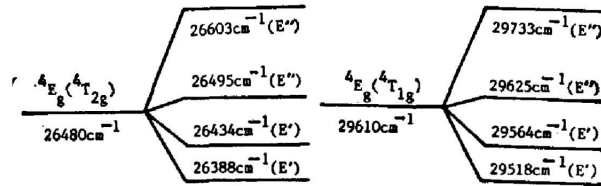


Fig. 2 The spin-orbit splittings of the terms ${}^4E_g({}^4T_{2g})$ and ${}^4E_g({}^4T_{1g})$

因为自旋-轨道耦合能为零。然而, 谱项 ${}^4E_g({}^4T_{2g})$ ($26350\text{ cm}^{-1} \sim 26550\text{ cm}^{-1}$) 和 ${}^4E_g({}^4T_{1g})$ ($29525\text{ cm}^{-1} \sim 29665\text{ cm}^{-1}$) 对应的两组吸收峰必然包含自旋-轨道耦合能量的贡献。由 $\zeta = 369\text{ cm}^{-1}$ 容易得到图 2 所示的自旋-轨道分裂, 图中 E' 和 E'' 是 D_{3d} 群的双值表示。 O_h 群的四维不可约双值表示 U' 在 D_{3d} 群下分裂为两个二维不可约双值表示 E' 和 E'' , 与表 4 列出的实验值符合得相当好。

参 考 文 献

- [1] S. Larsson *et al.*; Connolly, *International Journal of Quantum Chemical Symposium No. 8*, (John Wiley & Sons, Inc., 1974), 145.
- [2] 万克宁等;《物理学报》, 1984, **33**, No. 2 (Feb), 260.
- [3] J. Goodyear and D. J. Kennedy; *Acta Cryst.*, 1972, **B28**, No. 5 (May), 1640.
- [4] K. Schwarz; *Phys. Rev.*, 1972, **B5**, No. 7 (Apr), 2466.
- [5] Zhu Jikang *et al.*; *Scientia Sinica (Series B)*, 1985, **28**, No. 12 (Dec), 1243.
J. K. Zhu *et al.*; *Theoret. Chim. Acta*, 1983, **63**, No. 3 (Jun), 223.
- [6] D. A. Case and M. Karplus; *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **39**, No. 1 (Apr), 33.
- [7] H. Adachi *et al.*; *J. Phys. Soc. Japan*, 1979, **47**, No. 5 (Nov), 1528.
- [8] J. S. Griffith; *The Theory of Transition-Metal Ions*, (Cambridge University Press, 1961), 437.
- [9] G. Mattney Cole, Jr. *et al.*; *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, No. 9 (Sep), 826.

Spin-polarized MS-X_α calculation of the CsMnBr₃ crystal

QIU YUANWU

ZHU JIKANG

(Department of Physics, Tongji University)

(Shanghai Software Center)

(Received 15 April 1988, revised 7 November 1988)

Abstract

In this paper the electronic structures of the complex ion $(\text{MnBr}_6)^{4-}$ are calculated with the spin-polarized MS-X_α method under the actual crystal field of symmetry D_{3d} of the crystal CsMnBr₃. The one-electron eigenvalues and eigenfunctions and the spin polarization splittings are given. Energies of some optical transitions and the charge transfer transition are calculated based on the transition state theory. The spin-orbit coupling constants are calculated with the Case-Karplus charge partition method, and fine structures of the absorption spectra are discussed.

Key words: crystal; electronic structure.