

# 低对称畸变晶场下晶体 $\text{CsMnBr}_3$ 吸收 光谱分裂的理论解释

万克宁 李兆民 李福珍

(四川师范学院固体物理研究室)

1983年4月29日收到

## 提 要

考虑晶体  $\text{CsMnBr}_3$  中  $\text{Mn}^{2+}$  离子所处的低对称畸变晶场—— $D_{3d}$  对称, 用赵等人提出的络合物中  $\text{Mn}^{2+}$  的 SCF d-轨道, 研究了  $\text{MnBr}_6^{4-}$  中  $\text{Mn}^{2+}$  的 d 电子结构以及吸收光谱和晶体结构之间的关系,  $\text{CsMnBr}_3$  晶体吸收光谱在  $18280\text{cm}^{-1}$ ,  $21700\text{cm}^{-1}$ ,  $26300\text{cm}^{-1}$  和  $29650\text{cm}^{-1}$  等处的分裂得到了理论解释, 理论和实验符合很好.

## 一、引 言

近年来, 一些文献报道了  $\text{ABX}_3$  型晶体的吸收光谱<sup>[1-4]</sup>. 这种构型的晶体, 在晶体结构、光谱(电子能级)以及磁学性质等方面都具有相似的性质, 因此, 研究其中某一典型例子, 将对  $\text{ABX}_3$  晶体系列的研究具有普遍的意义. 我们在本文中研究了  $\text{CsMnBr}_3$  晶体中  $\text{Mn}^{2+}$  离子的电子结构, 使晶体的几何结构和吸收光谱相联系起来. 研究表明: 由于低对称畸变晶场使晶体的吸收光谱进一步分裂, 使吸收光谱在  $18280\text{cm}^{-1}$ ,  $21700\text{cm}^{-1}$ ,  $26300\text{cm}^{-1}$  和  $29650\text{cm}^{-1}$  等谱带位置的分裂得到解释. 和参量拟合的方法不同, 我们采用了赵等人<sup>[5]</sup>提出的络合物中  $\text{Mn}^{2+}$  的 SCF d-轨道, 并根据该晶体的实际结构, 用点电荷-电偶极矩模型, 并用参数  $P$  描述配体电荷的电偶极矩, 同时引入平均共价参数  $\bar{N}$  以描述共价效应. 因此, 仅用两个参数从理论上算出了 Racah 静电参量  $A, B, C$  和晶场参量  $D_r, D_o, D_q$ . 本文的方法和参量拟合法相比较, 参量大为减少, 因而使过渡系金属离子光谱的解释进一步理论化. 本文的方法可以推广到  $\text{ABX}_3$  型系列晶体的研究.

## 二、 $\text{CsMnBr}_3$ 中 $\text{MnBr}_6^{4-}$ 的电子结构和能级计算

根据 Goodyear 等人<sup>[6]</sup>的测定工作,  $\text{CsMnBr}_3$  晶体具有类似  $\text{CsNiCl}_3$  的立体构型, 空间群为  $P6_3/\text{mm}$ , 晶胞参数  $a = 7.609 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.53 \text{ \AA}$ , 其中  $\text{Mn}^{2+}$  离子具有  $D_{3d}$  点群对称.  $\text{Mn}-\text{Br}$  键长为  $R = 2.67 \text{ \AA}$ . 若选择  $z // c$  的坐标系, 则每个  $\text{Br}^-$  配位体和  $z$  轴的夹角  $\theta = 52.25^\circ$ .

$\text{Mn}^{2+}$  的外层电子为  $d^5$  组态, 其晶场势可以表为

$$V = \sum_{i=1}^5 V(i). \quad (1)$$

其中,  $V(i)$  为单电子的晶场势, 利用  $D_{3d}$  中心点群对称和 CsMnBr<sub>3</sub> 的结构, 得到单电子晶场势的表达式为

$$V(i) = -\frac{6\sqrt{5\pi}}{5} A_{20} r_i^2 Y_{2,0}(\theta_i, \phi_i) - \frac{\sqrt{\pi}}{2} A_{40} r_i^4 Y_{4,0}(\theta_i, \phi_i) - \sqrt{35\pi} A_{43} r_i^4 [Y_{4,-3}(\theta_i, \phi_i) - Y_{4,3}(\theta_i, \phi_i)]. \quad (2)$$

其中  $r_i$ ,  $\theta_i$  和  $\phi_i$  为第  $i$  个电子的坐标, 系数

$$\begin{aligned} A_{20} &= (3\cos^2\Theta - 1) \frac{eq}{R^3} \left(1 + \frac{3p}{eR}\right), \\ A_{40} &= (35\cos^4\Theta - 30\cos^2\Theta + 3) \frac{eq}{R^5} \left(1 + \frac{5p}{eR}\right), \\ A_{43} &= \sin^3\Theta \cos\Theta \frac{eq}{R^5} \left(1 + \frac{5p}{eR}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

在推导晶场公式中, 采用了点电荷-偶极矩模型,  $q$  为配位体电荷, 对  $\text{Br}^-$ ,  $q = -e$ ; 偶极矩  $p$  作参数处理.

利用  $D_{3d}$  对称下晶场势的表达式 (1)–(3), 以配位场理论的弱场耦合图象, 推出  $D_{3d}$  对称晶场的  $d^5$  电子组态的微扰矩阵公式 (见附录). 微扰矩阵中晶场参量的定义如下:

$$\begin{aligned} D_r &= \left[ \frac{A_{40}}{28} + \frac{\sqrt{2}}{4} A_{43} \right] \langle r^4 \rangle, \\ D_\sigma &= \frac{3A_{20}}{7} \langle r^2 \rangle, \\ D_q &= -\frac{3A_{43}}{4\sqrt{2}} \langle r^4 \rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

用赵等人<sup>[9]</sup>提出的  $\text{Mn}^{2+}$  离子的 SCF  $d$ -轨道:

$$\begin{aligned} R_{3d}(r) &= 0.63922 [107/6!]^{1/2} r^2 \exp(-5r) \\ &+ 0.60000 [37/6!]^{1/2} r^2 \exp(-1.5r). \end{aligned} \quad (5)$$

我们算出 Racah 静电参量和  $r^2$ ,  $r^4$  的平均值为

$$\begin{aligned} A_0 &= 154167 \text{cm}^{-1}, \\ B_0 &= 911 \text{cm}^{-1}, \\ C_0 &= 3273 \text{cm}^{-1}, \\ \langle r^2 \rangle &= 2.7755 a_0^2, \\ \langle r^4 \rangle &= 23.2594 a_0^4. \end{aligned} \quad (6)$$

其中  $a_0$  为 Bohr 半径.

众所周知, 卤族元素  $\text{Br}^-$  作为  $\text{Mn}^{2+}$  的配位体时, 具有较强的共价效应<sup>[7]</sup>, 引入平均共价效应系数  $\bar{N}$ , 对于用  $\bar{N}$  描述共价效应的合理性, 文献[8,9]已有很好的证明. 共价系数  $\bar{N}$  引入后, 附录中  $B$ ,  $C$ ,  $A$  和 Racah-Trees 修正  $\alpha, \beta$ <sup>[10]</sup> 分别为

$$\begin{aligned} A &= \bar{N}^4 A_0, \quad B = \bar{N}^4 B_0, \quad C = \bar{N}^4 C_0, \\ \alpha &= \bar{N}^4 \alpha_0, \quad \beta = \bar{N}^4 \beta_0. \end{aligned} \quad (7)$$

其中,  $\alpha_0 = 65\text{cm}^{-1}$ ,  $\beta_0 = -131\text{cm}^{-1}$  [10].

取参量  $\bar{N} = 0.9656$ ,  $p = 1.3176 \times 10^{-29}\text{C}\cdot\text{m}$ , 即  $p/eR = 0.308$ . 在 IBM-130 计算机上求解附录中  $D_{3d}$  对称下  $d^5$  电子组态的微扰矩阵久期方程, 则求得各能级, 与基态能量为

$$E(^4A_1) = 10 - 35B \quad (8)$$

相减, 即得各吸收光谱的位置, 如表 1 所列.

表 1.  $\text{Mn}^{2+}$  离子吸收光谱的理论计算和实验的比较

| 跃 迁 项                               | 理 论 值 ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 实 验 值 ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $^4A_1 \rightarrow ^4A_2 T_{1g}(G)$ | 17970                      | 17000                      |
| $^4E T_{1g}(G)$                     | 18028                      | 18280                      |
| $^4A_1 T_{2g}(G)$                   | 21202                      | 21400                      |
| $^4E T_{2g}(G)$                     | 21937                      | 21739                      |
| $^4E E_g(G)$                        | 23233                      | 23094, 23199, 23326        |
| $^4A_1 A_{1g}(G)$                   | 23277                      | 23020, 23155, 23381        |
| $^4E T_{2g}(D)$                     | 26324                      | 26144, 26340               |
| $^4A_1 T_{2g}(D)$                   | 26798                      | 26480, 26560               |
| $^4E E_g(D)$                        | 27851                      | 27380, 27525, 27645        |
| $^4A_2 T_{1u}(P)$                   | 29305                      | 29660                      |
| $^4E T_{1u}(P)$                     | 30342                      | 29940                      |
|                                     |                            | 34540?                     |
| $^4A_2 A_{2u}(F)$                   | 37792                      |                            |
| $^4E T_{1u}(F)$                     | 38335                      |                            |
| $^4A_2 T_{1u}(F)$                   | 39135                      |                            |
| $^4E T_{2u}(F)$                     | 40877                      |                            |
| $^4A_1 T_{2u}(F)$                   | 41098                      |                            |

### 三、讨 论

Mattney Cole 等人 [1] 在 4.2K 的低温下测定了  $\text{CsMnBr}_3$  晶体在  $14000\text{--}35000\text{cm}^{-1}$  范围内的吸收光谱, 谱带位置如表 1 所列. 但对于吸收光谱的讨论, 特别是在联系晶体的构型和光谱位置的关系方面, 没有令人满意的理论. 前人由于没有考虑到晶体的真实对称性, 在  $17000\text{cm}^{-1}$ ,  $18280\text{cm}^{-1}$ ;  $21400\text{cm}^{-1}$ ,  $21739\text{cm}^{-1}$ ;  $26144\text{cm}^{-1}$ ,  $26560\text{cm}^{-1}$  和  $29660\text{cm}^{-1}$ ,  $29940\text{cm}^{-1}$  这几个地方的分裂不能得到解释.

从 Mattney Cole 等人 [1] 的光谱图上可观察到  $18000\text{cm}^{-1}$  处的谱带是由大约  $17000\text{cm}^{-1}$  左右的一条谱带和  $18280\text{cm}^{-1}$  的谱带叠加而成. 这两条谱是  $O_h$  对称下  $^4T_{1g}(G)$  在低对称晶场下的分裂. 我们算出其值分别为  $17970\text{cm}^{-1}$  和  $18028\text{cm}^{-1}$ , 与实验值比较吻合. 位置在  $21739\text{cm}^{-1}$  处的谱带也有明显的分裂, 除  $21739\text{cm}^{-1}$  一条外, 另一条峰的位置大约为  $21400\text{cm}^{-1}$ , 这也与我们的理论值  $21202\text{cm}^{-1}$  和  $21937\text{cm}^{-1}$  吻合. 此外, 在  $26144\text{--}26560\text{cm}^{-1}$ , 尽管出现的峰比较多, 使谱的辨认增添了困难, 但从谱图的分析知道, 这些峰值都大约聚集在  $26340\text{cm}^{-1}$  和  $26560\text{cm}^{-1}$  两条峰周围, 我们认为它们是从  $^4T_{2g}(D)$  分裂的  $^4E$  和  $^4A_1$  (我们的理论值分别为  $26324\text{cm}^{-1}$  和  $26798\text{cm}^{-1}$ ) 与振动叠加以

及  $d$  电子自旋-轨道耦合等因素的结果, 我们将在另文中讨论它们. 同样, 在  $29660\text{cm}^{-1}$  和  $29940\text{cm}^{-1}$  的谱也由我们算出的  ${}^4T_{1u}(p)$  的分裂  ${}^4A_2$  和  ${}^4E$  (分别为  $29305\text{cm}^{-1}$  和  $30342\text{cm}^{-1}$ ) 而得到解释.

位于  $34540\text{cm}^{-1}$  的谱带, Mattney Cole 等人把它认作是  $O_h$  对称下  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_2(F)$  的跃迁, 我们怀疑这条峰属于  $\text{Mn}^{2+}$  离子的  $d-d$  跃迁, 在研究其它含  $\text{Mn}^{2+}$  离子络合物的吸收谱时<sup>[9]</sup>, 也发现在这个范围内无  $d-d$  跃迁. 但它究竟属于什么跃迁, 这有待于进一步研究.

从上面的分析和表 1 可以看出, 我们的理论值和实验吻合程度较好. 不仅如此, 由于把  $\text{Mn}^{2+}$  的吸收光谱和晶体  $\text{CsMnBr}_3$  的结构联系起来, 这对于进一步研究它的磁学性质、精细结构和高压性质等是十分有利的. 此外, 和一般流行的参量拟合方法不同, 我们只用了  $\bar{N}$  和  $p$  两个参量. 而参量拟合的方法用  $B, C, D_r, D_\sigma$  和  $D_q$  五个参量, 所以, 我们的工作理论上进了一步.

$\text{ABX}_3$  型的晶体, 中心金属离子都具有  $D_{3d}$  点群对称, 并且在光学、磁学等物理性质上, 都具有相似性, 所以, 我们处理  $\text{CsMnBr}_3$  的方法, 可以推广用于  $\text{ABX}_3$  型的晶体.

赵敏光教授对本文提出了宝贵的意见; 何海谊同志在计算机操作上也给予了大量帮助, 作者一并致谢.

## 附 录

### 弱场图景下 $d^5$ 电子组态在 $D_{3d}$ 对称晶场中的微扰矩阵

基态:  $\langle {}^6A_1(s) | H_e + V | {}^6A_1(s) \rangle = 10A - 35B$

|       | ${}^4A_1A_{1g}(G)$          | ${}^4A_1T_{1g}(G)$                  | ${}^4A_1T_{2g}(D)$                   | ${}^4A_1T_{1u}(F)$                                  |
|-------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 矩阵 I  | $10A - 25B + 5C + 20\alpha$ | 0                                   | 0                                    | $\frac{\sqrt{15}}{27}(-30D_r + 18D_\sigma)$         |
|       |                             | $10A - 25B + 5C + 20\alpha$         | 0                                    | $\frac{\sqrt{21}}{63}(-35D_r + 21D_\sigma - 90D_q)$ |
|       | 对 称 元                       |                                     | $10A - 18B + 5C + 6\alpha$           | $-\frac{20\sqrt{7}}{7}D_q$                          |
|       |                             |                                     |                                      | $10A - 13B + 7C + 12\alpha + 2\beta$                |
|       | ${}^4A_2T_{1g}(G)$          | ${}^4A_2T_{1u}(p)$                  | ${}^4A_2A_{2u}(F)$                   | ${}^4A_2T_{1u}(F)$                                  |
| 矩阵 II | $10A - 25B + 5C + 20\alpha$ | $-4\sqrt{5}D_q$                     | $\frac{1}{3}(10D_r - 6D_\sigma)$     | $\frac{\sqrt{5}}{3}(-5D_r + 3D_\sigma - 6D_q)$      |
|       |                             | $10A - 28B + 7C + 2\alpha + 2\beta$ | 0                                    | 0                                                   |
|       | 对 称 元                       |                                     | $10A - 13B + 7C + 12\alpha + 2\beta$ | 0                                                   |
|       |                             |                                     |                                      | $10A - 13B + 7C + 12\alpha + 2\beta$                |

矩 阵 III

| ${}^4EE_z(G)$               | ${}^4ET_{1z}(G)$                       | ${}^4ET_{1z}(G)$                           | ${}^4ET_{1z}(F)$                    | ${}^4ET_{1z}(D)$                       | ${}^4ET_{1z}(F)$                           | ${}^4ET_{1z}(F)$                                 |
|-----------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $10A - 25B + 5C + 20\alpha$ | 0                                      | 0                                          | $\frac{2\sqrt{210}}{9}D_z$          | 0                                      | $\frac{\sqrt{210}}{63}(-13D_z - 9D_e)$     | $\frac{\sqrt{42}}{63}(-5D_z + 3D_e)$             |
| ${}^4ET_{1z}(G)$            | $10A - 25B + 5C + 20\alpha$            | 0                                          | $\frac{\sqrt{5}}{3}(-7D_z - 12D_e)$ | 0                                      | $\frac{\sqrt{5}}{6}(-2D_z - 3D_e - 12D_e)$ | $\frac{1}{6}(20D_z + 9D_e)$                      |
| ${}^4ET_{1z}(G)$            | 0                                      | $10A - 25B + 5C + 20\alpha$                | $\frac{5\sqrt{105}}{9}D_z$          | 0                                      | $\frac{\sqrt{105}}{126}(-20D_z - 9D_e)$    | $\frac{\sqrt{21}}{126}(-70D_z - 21D_e - 180D_e)$ |
| ${}^4ET_{1z}(F)$            | $\frac{2\sqrt{210}}{9}D_z$             | $\frac{\sqrt{5}}{3}(-7D_z - 12D_e)$        | $10A - 28B + 7C + 2\alpha + 2\beta$ | $\frac{\sqrt{35}}{5}D_z$               | 0                                          | 0                                                |
| ${}^4ET_{1z}(D)$            | 0                                      | 0                                          | $\frac{\sqrt{35}}{5}D_z$            | $10A - 18B + 5C + 6\alpha$             | $\frac{\sqrt{35}}{105}(25D_z + 48D_e)$     | $\frac{5\sqrt{7}}{21}(-7D_z - 12D_e)$            |
| ${}^4EE_z(D)$               | 0                                      | 0                                          | $\frac{\sqrt{70}}{5}D_z$            | 0                                      | $\frac{\sqrt{70}}{105}(-50D_z - 12D_e)$    | $\frac{\sqrt{14}}{21}(-20D_z + 12D_e)$           |
| ${}^4ET_{1z}(F)$            | $\frac{\sqrt{210}}{63}(-13D_z - 9D_e)$ | $\frac{\sqrt{5}}{6}(-2D_z - 3D_e - 12D_e)$ | 0                                   | $\frac{\sqrt{35}}{105}(25D_z + 48D_e)$ | $10A - 13B + 7C + 12\alpha + 2\beta$       | 0                                                |
| ${}^4ET_{1z}(F)$            | $\frac{\sqrt{42}}{63}(-5D_z + 3D_e)$   | $\frac{1}{6}(20D_z + 9D_e)$                | 0                                   | $\frac{5\sqrt{7}}{21}(-7D_z - 12D_e)$  | 0                                          | $10A - 13B + 7C + 12\alpha + 2\beta$             |

## 参 考 文 献

- [1] G. Mattney Cole, Jr., Charles F. Putnik and Smith L. Holt, *Inorg. Chem.*, **14**(1975), 2219.
- [2] K. E. Lawson, *J. Chem. Phys.*, **47**(1967), 3627.
- [3] Charles F. Putnik, G. Mattney *et al.*, *Inorg. Chem.*, **15**(1967), 826.
- [4] P. Day *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **69**(1973), 363.
- [5] Zhao Min-Guang *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15**(1982), 5959.
- [6] J. Geodyear, *et al.*, *Acta. Cryst. Sect. B*, **28**(1972), 1640.
- [7] L. E. Orgel, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand-Field Theory*, Methuen (1961).
- [8] Zhao Min-Guang *et al.*, *Phys. Rev. B*, **27**(1983), 1516.
- [9] 林福成等, 物理学报, **21**(1965), 608.
- [10] D. Curie, C. Borthou and B. Canny, *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 3048.

## AN EXPLANATION OF THE SPECTRAL SPLITTINGS OF $\text{CsMnBr}_3$ WITH CRYSTAL FIELD OF LOW SYMMETRY

WAN KE-LIN    LI ZHAO-MIN    LI FU-ZHIN

(Division of Solid State Physics, Sichuan Teachers' College)

## ABSTRACT

Considering distorted octahedral crystal field— $D_{3d}$  point group symmetry of  $\text{Mn}^{2+}$  ion in  $\text{CsMnBr}_3$  crystal and using Zhao's SCF d-orbit of  $\text{Mn}^{2+}$  in complex, we have investigated electronic structure and absorption spectra of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{MnBr}_6^{4-}$ . The spectral splittings at  $18280\text{ cm}^{-1}$ ,  $21700\text{ cm}^{-1}$ ,  $26300\text{ cm}^{-1}$ , and  $29650\text{ cm}^{-1}$  have been interpreted by low symmetry crystal field. The theoretical calculations are in good agreement with experiment.