

# Ni(*pz*)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 型化合物的光磁 性质理论研究\*

颜占先 周小清 蒋光和

(吉首大学物理系, 吉首 416000)

(1994年10月7日收到)

利用  $d^8(D_{4h}^*)$  全组态混合统一晶场理论对 Ni(*pz*)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 型化合物的光谱、基态 ZFS, EPR 参量及基态顺磁磁化率进行了系统的理论分析与计算, 计算结果与实验值符合得甚好, 从而对 Ni(*pz*)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 的光磁性质作出了完整的合理的理论解释, 也表明 Ni<sup>2+</sup> 离子的局域环境晶场采用  $D_{4h}$  对称性是一种极好的近似.

PACC: 3500; 7125C; 3240; 3520M

## 1 引言

关于 Ni(*pz*)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>(X = Cl, Br) 类型化合物的光学及顺磁性质已被广泛地研究过<sup>[1-6]</sup>. Reimann 等<sup>[7,8]</sup>对其晶体结构的分析表明, Ni(*pz*)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>(X = Cl, Br) 型化合物中 Ni<sup>2+</sup> 离子的晶场环境对称性严格的应属  $C_i$  点群. Vermaas 等<sup>[2]</sup>利用  $D_{4h}$  点群对称性模型对它与它结构类似的化合物 Ni(*mpz*)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>(X = Cl, Br, I) 的吸收光谱、磁化率、磁化强度等进行了理论计算. 为使理论与实验一致, 计算中用了 11 个拟合参量, 而且把 ZFS 及 EPR 参量当作拟合磁化率实验曲线的参量来处理, 其计算方法与 Klaaijsen 等<sup>[6]</sup>作的一样. 如果用 Vermaas 的光谱参量值来计算 ZFS, EPR 参量, 进而确定顺磁磁化率, 将会得出与实验不符合的结果, 会导致其光学性质与磁学性质不是同出一源的矛盾.

本文利用  $D_{4h}$  对称晶场模型, 借助于全组态混合统一晶场理论, 仅用 7 个光谱参量, 对 Ni(*pz*)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 型化合物的吸收光谱、基态 ZFS, EPR 参量及顺磁磁化率等进行了统一的理论计算与分析, 从而对其光、磁性质作出完整、合理、统一的解释. 克服了 Vermaas 等<sup>[2]</sup>把吸收光谱与基态 ZFS, EPR 参量的计算互不统一, 以致使用拟合参量过多, 光、磁性质不能统一解释的缺点.

## 2 理论计算

$d^8(D_{4h}^*)$  离子的微扰哈密顿量可表为

\* 湖南省教育委员会科研基金资助的课题.

$$H' = H'_{cc}(B, C) + H'_{so}(\zeta) + H'_{O_h}(D_q) + H'_{D_{4h}}(a, b) + 2\alpha \sum_{j>i}^8 \hat{L}_i \cdot \hat{L}_j + \beta(L + 2.0023S)H, \quad (1)$$

其中  $H'_{cc}(B, C)$  为价电子间的库仑相互作用能,  $H'_{so}(\zeta)$  为自旋—轨道耦合相互作用能,  $H'_{O_h}(D_q)$  为晶场的  $O_h$  对称分量,  $H'_{D_{4h}}(a, b)$  为畸变晶场  $D_{4h}$  对称分量。(1)式等号右端倒数第二项为 Trees 修正项, 最后一项为电子在外磁场中的 Zeeman 能量。

在  $O_h$  点群表象中, 当外磁场为零时,  $d^8(D_{4h}^*)$  体系的对应于不可约表示  $\Gamma'_i$  的完全能量矩阵为

$$B'_1(6 \times 6), B'_2(6 \times 6), E'_1(10 \times 10), E'_2(10 \times 10) \\ A'_1(9 \times 9), A'_2(4 \times 4). \quad (2)$$

表 1  $Ni(px), Br_2$  的光学吸收谱\*

计 算/cm <sup>-1</sup>		观测值/cm <sup>-1</sup>
指 定	谱 带	文献[1,3]谱带 (295K)
$B'_1(1) \rightarrow (e^2 \ ^1A_1)$	0	0
$E'(1) (e^2 \ ^3A_2)$	5.3867	
$A'_1(1) (t_1e \ ^3T_2)$	6927	
$A'_2(1) (t_2e \ ^3T_2)$	6983	
$B'_1(1) (t_2e \ ^3T_2)$	7015	
$E'(2) (t_2e \ ^3T_2)$	7205	7240
$B'_1(1) (t_2e \ ^3T_2)$	7389	
$A'_1(2) (e^2 \ ^1E)$	9539	
$B'_1(2) (t_2e \ ^3T_2)$	10996	10900
$E'(3) (t_2e \ ^3T_2)$	11078	
$E'(4) (t_2e \ ^3T_1)$	12004	12000
$A'_1(3) (t_2e \ ^3T_1)$	12144	
$B'_1(3) (e^2 \ ^1E)$	12877	
$A'_2(2) (t_2^2 \ ^3T_1)$	15703	
$A'_1(4) (t_2e \ ^3T_1)$	15743	
$E'(5) (t_2e \ ^3T_1)$	15819	15900
$B'_1(4) (t_2^2 \ ^3T_1)$	16046	
$B'_2(3) (t_2^2 \ ^3T_1)$	16134	
$E'(6) (t_2e \ ^3T_2)$	19405	
$A'_2(3) (t_2e \ ^3T_1)$	20274	
$A'_1(5) (e^2 \ ^1A_1)$	23196	
$B'_2(4) (t_2e \ ^3T_2)$	23484	
$E'(7) (t_2^2 \ ^3T_1)$	24019	
$A'_1(6) (t_2^2 \ ^3T_1)$	24055	
$B'_1(5) (t_2e \ ^3T_1)$	25653	
$E'(8) (t_2^2 \ ^3T_1)$	25694	
$A'_2(4) (t_2e \ ^3T_1)$	25810	25800
$A'_1(7) (t_2^2 \ ^3T_1)$	25855	
$B'_2(5) (t_2e \ ^3T_1)$	25862	

\* 光谱参量(单位为 cm<sup>-1</sup>):  $B = 780, C = 3400, D_q = 890, \zeta = 355, \alpha = -75, e = 6400, b = 1800$ .

括号中的数字表示相应矩阵的维数。矩阵元为 Racah 参量  $B, C$ , 自旋—轨道耦合系数  $\zeta$ , 立方晶场参量  $D_q$  和  $D_{4k}$ , 畸变低对称晶场参量  $a = \langle E \| V(E) \| E \rangle$ ,  $b = \langle T_2 \| V(E) \| T_2 \rangle$  及 Trees 修正系数  $\alpha$  的线性组合。适当选取这些光谱参量的数值, 由矩阵(2)式的特征值求得 Ni(px), Br<sub>2</sub> 与实验相符合的吸收光谱(见表 1)。

由基态特征值、特征矢确定基态的 ZFS 及 EPR 参量, 进而确定基态顺磁磁化率。

在  $z // C_4$  轴的坐标系中,  ${}^3A_2(D_{4k})$  的有效自旋哈密顿量可写为

$$H'_i = D[S_z^2 - (1/3)S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) + \sum \beta g_\alpha S'_\alpha H_\alpha \quad (3)$$

$$\alpha = x, y, z.$$

在基态  ${}^3A_2(D_{4k})$  的各分裂态间计算  $H'_i$  的矩阵元

$\langle \Gamma'_i(1)   H'_i   \Gamma'_j(1) \rangle$	$E'_x(1)$	$B'_i(1)$	$E'_y(1)$
$E'_x(1)$	$cD + KE$	$-im\beta g_x H_y$	$-in\beta g_x H_z$
$B'_i(1)$	$im\beta g_x H_y$	$cD$	$il\beta g_x H_z$
$E'_y(1)$	$in\beta g_x H_z$	$-il\beta g_x H_z$	$fD + hE$

当  $H = 0$  时, 矩阵(4)式的特征值对应于矩阵(2)式的相应特征矢的特征值  $\varepsilon[B'_i(1)]$ ,  $\varepsilon[E'_x(1)] = \varepsilon[E'_y(1)] = \varepsilon[E'(1)]$ 。所以有

$$\begin{aligned} \varepsilon[E'_x(1)] - \varepsilon[B'_i(1)] &= \varepsilon[E'_y(1)] - \varepsilon[B'_i(1)] \\ &= (e - c)D + kE = (f - c)D + hE. \end{aligned} \quad (5)$$

利用(5)式和矩阵(2)式中基态  ${}^3A_2(D_{4k})$  的三个分裂态的特征值和特征矢就可求出基态零场分裂 (ZFS) 参量  $D, E$  (见表 2) 与 Klaaijsen 等<sup>[5]</sup>根据磁化率观测值计算出来的  $D, E$  值完全符合。

按照与基态分裂态  $|B'_i(1)\rangle, |E'_x(1)\rangle, |E'_y(1)\rangle$  具有相同对称性的要求, 在等效自旋空间内构造一组对应的不可约表示基函  $\Gamma'_i(s')$ , 由  $M_s = L_s + 2.0023S\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) 在基态特征矢  $|\Gamma'_i\rangle$  基内的矩阵  $\langle \Gamma'_i | M_s | \Gamma'_j \rangle$  与  $S'_\alpha g_\alpha$  在等效自旋空间  $|\Gamma'_i(s')\rangle$  基内的矩阵  $\langle \Gamma'_i(s') | S'_\alpha g_\alpha | \Gamma'_j(s') \rangle$  之间的等价性, 可导出计算  $g_\alpha$  的公式

$$\begin{aligned} g_\perp = g_x = g_y &= 2.0023 + [\langle B'_i(1) | L_x | E'_x(1) \rangle / \langle B'_i(1s') | S'_x | E'_x(1s') \rangle] \\ g_{||} = g_z &= 2.0023 + [\langle E'_x(1) | L_x | E'_x(1) \rangle / \langle E'_x(1s') | S'_x | E'_x(1s') \rangle]. \end{aligned} \quad (6)$$

利用(6)式和矩阵(2)式中基态的三个分裂态的特征矢可求得  $g$  值, 结果与 Klaaijsen 等<sup>[6]</sup>根据其顺磁磁化率观测值计算出来的  $g$  值一致(见表 2)。

表 2 Ni(px), Br<sub>2</sub> 的 ZFS 参量及 EPR 参量

参 量	计 算 值	观 测 值 <sup>[2]</sup>
$D(\text{ZFS})$	5.41983	5.4(1)
$E(\text{ZFS})$	0	0.0(2)
$g_x = g_\perp(\text{EPR})$	2.19082	2.20(3)
$g_y = g_\perp(\text{EPR})$	2.19082	2.20(3)
$g_z = g_{  }(\text{EPR})$	2.12379	2.12(3)

计算基态顺磁磁化率的基本公式为

$$X = -N_0 \sum_i \frac{1}{H} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial H} \frac{\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}, \quad (7)$$

其中  $N_0$  为阿伏加德罗常数,  $\varepsilon_i$  为矩阵(4)式的特征值,  $k$  为玻耳兹曼常数,  $T$  为绝对温度.

当  $H//C$ , 轴时, 即  $H_x = H_y = 0, H_z = H$ , 代入矩阵(4)式中, 求得特征值  $\varepsilon_1 = eD - n\beta g_{\parallel} H, \varepsilon_2 = cD, \varepsilon_3 = eD + n\beta g_{\parallel} H$ , 将它们代入(7)式, 求得

$$\begin{aligned} X_{\parallel} = N_0 n \beta g_{\parallel} \{ & \exp[-(eD - n\beta g_{\parallel} H)/kT] \\ & - \exp[-(eD + n\beta g_{\parallel} H)/kT] \} / H \{ \exp[-(eD - n\beta g_{\parallel} H)/kT] \\ & + \exp[-(eD + n\beta g_{\parallel} H)/kT] + \exp(-cD/kT) \}. \end{aligned} \quad (8)$$

同法可求得

$$\begin{aligned} X_{\perp} = \alpha N_0 l^2 \beta^2 g_{\perp}^2 [ & (e - C)^2 D^2 + 4l^2 \beta^2 g_{\perp}^2 H^2 ]^{-1/2} \\ & \times [ \exp(-\varepsilon_3/kT) - \exp(-\varepsilon_1/kT) ] / [ \exp(-\varepsilon_1/kT) \\ & + \exp(-\varepsilon_2/kT) + \exp(-\varepsilon_3/kT) ], \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = [ & (e + c)D + \sqrt{(e - c)^2 D^2 + 4l^2 \beta^2 g_{\perp}^2 H^2} ] / 2, \\ \varepsilon_2 = & cD, \\ \varepsilon_3 = [ & (e + c)D - \sqrt{(e - c)^2 D^2 + 4l^2 \beta^2 g_{\perp}^2 H^2} ] / 2. \end{aligned} \quad (9)$$

由于被测试样品为粉末状态, 所以  $\text{Ni}(pz)_2\text{Br}_2$  的  $C_4$  轴在空间各个方向上取向的概率相等, 故顺磁磁化率的平均值为

$$X = (2/3)X_{\perp} + (1/3)X_{\parallel}^{[6]}. \quad (10)$$

将表 2 中列出的  $g_{\parallel}, g_{\perp}, D$  值及诸常数和根据矩阵(2)式的基态特征矢求得的  $e, c, l, n$  等值一并代入(8)和(9)式中求得  $X_{\parallel}$  和  $X_{\perp}$ , 再代入(10)式, 便得出与文献[6]一致的磁化率实验曲线.

如果不考虑激发态对基态的贡献, 则矩阵(4)式中的  $e = h = f = -k = l = -m = n = 1, c = 0$ , 将其代入(8), (9)两式, 求得  $X_{\parallel}$  和  $X_{\perp}$ , 再代入(10)式, 会得到

$$\begin{aligned} X = (1/3H)N_0 \beta g_{\parallel} \{ & -\exp[-(D + g_{\parallel} \beta H)/kT] \\ & + \exp[-(D - g_{\parallel} \beta H)/kT] \} / \{ 1 + \exp[-(D + g_{\parallel} \beta H)/kT] \\ & + \exp[-(D - g_{\parallel} \beta H)/kT] + (4/3)N_0 \beta^2 g_{\perp}^2 (D^2 + 4\beta^2 g_{\perp}^2 H^2)^{-1/2} \\ & \times \{ \exp[(D^2 + 4\beta^2 g_{\perp}^2 H^2)^{1/2}/2kT] - \exp[-(D^2 \\ & + 4\beta^2 g_{\perp}^2 H^2)^{1/2}/2kT] \} / \{ \exp(-D/2kT) + \exp[-(D^2 \\ & + 4\beta^2 g_{\perp}^2 H^2)^{1/2}/2kT] + \exp[(D^2 + 4\beta^2 g_{\perp}^2 H^2)^{1/2}/2kT] \}. \end{aligned} \quad (11)$$

将表 2 列出的  $D, g_{\parallel}, g_{\perp}$  诸值及常数  $N_0, k, \beta$  (玻尔磁子)等值代入(11)式, 也会得到与文献[6]的顺磁磁化率实验曲线相符合的结果. 这是由于对基态  $^3A_2(D_{4h})$  的分裂态特征矢的贡献主要来自基态, 而其它激发态对它的贡献是很小的.

利用公式  $M = \chi H$ , 可求得与文献[2]的磁化强度实验曲线相符合的结果.

### 3 结 论

Ni(pz), Br<sub>2</sub> 型化合物的吸收光谱、顺磁磁化率及磁化强度等都能被同一组光谱参量值所拟合。这表明该化合物的光、磁性质同出一源, 密切相关。如果 (1) 式中  $\alpha = 0$ , 即没有 Trees 修正, 则很难拟合到全部理论与实验观测值一致。不可约表示  $B'_2, E'_2, E'_3$  中的激发态  $t_2e^3T_2$  对顺磁  $g$  因子的影响远大于其它激发态对它的影响。这是由于轨道角动量算符在该激发态与基态分裂态之间的矩阵元不为零所致。  $D$  的数值主要源于四角畸变和自旋轨道耦合, 但  $\alpha$  对  $D$  的影响也很灵敏。

全部理论结果与实验观测值十分符合, 表明作  $D_{4h}$  点群对称性处理是一个极好的近似。

### 附 录

#### 1. 计算

$\langle \Gamma'_i | L_z | \Gamma'_j \rangle$  矩阵元公式, 其中  $\Gamma'_i(k)$  是不可约表示  $\Gamma'_i$  的第  $k$  个能级特征矢的第  $i$  分量

$$\begin{aligned} \langle B'_2(1) | L_z | E'_2(1) \rangle &= \sqrt{2} i B'_{2,1}(1) [E'_{2,1}(1) - E'_{2,10}(1)] + i B'_{2,2}(1) [-E'_{2,4}(1) + E'_{2,6}(1) \\ &\quad + \sqrt{3} E'_{2,7}(1)] + i B'_{2,3}(1) [(-\sqrt{3}/2) E'_{2,4}(1) + \sqrt{3} E'_{2,6}(1) + (1/2) E'_{2,7}(1)] \\ &\quad + i B'_{2,4}(1) [(-1/2) E'_{2,4}(1) + (1/2) E'_{2,6}(1) + (\sqrt{3}/2) E'_{2,7}(1) + (1/2) E'_{2,8}(1) \\ &\quad - (1/2) E'_{2,9}(1) + (\sqrt{3}/2) E'_{2,10}(1)] + i B'_{2,5}(1) [(1/2) E'_{2,4}(1) + (1/4) E'_{2,5}(1) \\ &\quad - (\sqrt{3}/4) E'_{2,6}(1) - (1/2) E'_{2,7}(1) - (1/4) E'_{2,8}(1) - (\sqrt{3}/4) E'_{2,10}(1)] \\ &\quad + i B'_{2,6}(1) [(-\sqrt{3}/2) E'_{2,4}(1) + (\sqrt{3}/4) E'_{2,6}(1) + (1/4) E'_{2,8}(1) - \sqrt{2} E'_{2,9}(1) \\ &\quad + (\sqrt{3}/2) E'_{2,10}(1) - (\sqrt{3}/4) E'_{2,11}(1) + (1/4) E'_{2,12}(1)] \\ \langle B'_2(1) | L_z | E'_2(1) \rangle &= \sqrt{2} i B'_{2,1}(1) [E'_{2,1}(1) + E'_{2,10}(1)] + i B'_{2,2}(1) [-E'_{2,4}(1) - E'_{2,6}(1) \\ &\quad - \sqrt{3} E'_{2,7}(1)] + i B'_{2,3}(1) [(-\sqrt{3}/2) E'_{2,4}(1) - \sqrt{3} E'_{2,6}(1) - (1/2) E'_{2,7}(1)] \\ &\quad + i B'_{2,4}(1) [(-1/2) E'_{2,4}(1) + (1/2) E'_{2,6}(1) + (\sqrt{3}/2) E'_{2,7}(1) - (1/2) E'_{2,8}(1) \\ &\quad + (1/2) E'_{2,9}(1) - (\sqrt{3}/2) E'_{2,10}(1)] + i B'_{2,5}(1) [(1/2) E'_{2,4}(1) + (1/4) E'_{2,5}(1) \\ &\quad - (\sqrt{3}/4) E'_{2,6}(1) + (1/2) E'_{2,7}(1) + (1/4) E'_{2,8}(1) + (\sqrt{3}/4) E'_{2,10}(1)] \\ &\quad + i B'_{2,6}(1) [(-\sqrt{3}/2) E'_{2,4}(1) + (\sqrt{3}/4) E'_{2,6}(1) + (1/4) E'_{2,8}(1) + \sqrt{2} E'_{2,9}(1) \\ &\quad - (\sqrt{3}/2) E'_{2,10}(1) + (\sqrt{3}/4) E'_{2,11}(1) - (1/4) E'_{2,12}(1)] \\ \langle E'_3(1) | L_z | E'_2(1) \rangle &= i E'_{3,1}(1) [(-1/2) E'_{2,2}(1) + (1/2) E'_{2,3}(1) + (\sqrt{3}/2) E'_{2,5}(1) + (1/2) E'_{2,8}(1) \\ &\quad - (1/2) E'_{2,9}(1) + (\sqrt{3}/2) E'_{2,10}(1)] + i E'_{3,2}(1) [(1/2) E'_{2,2}(1) + (1/4) E'_{2,3}(1) \\ &\quad - (\sqrt{3}/4) E'_{2,5}(1) - (1/2) E'_{2,8}(1) - (1/4) E'_{2,9}(1) - (\sqrt{3}/4) E'_{2,10}(1)] \\ &\quad + i E'_{3,3}(1) [(1/2) E'_{2,4}(1) + E'_{2,6}(1) + (\sqrt{3}/4) E'_{2,7}(1)] + i E'_{3,4}(1) [(\sqrt{3}/2) E'_{2,2}(1) \\ &\quad - (\sqrt{3}/4) E'_{2,3}(1) - (1/4) E'_{2,5}(1) - (\sqrt{3}/2) E'_{2,8}(1) + (\sqrt{3}/4) E'_{2,9}(1) - (1/4) E'_{2,10}(1)] \\ &\quad - (\sqrt{2} E'_{2,11}(1)] + \sqrt{2} i E'_{3,5}(1) [E'_{2,5}(1) - E'_{2,10}(1)] + i E'_{3,6}(1) [-E'_{2,4}(1) + E'_{2,6}(1) \\ &\quad + \sqrt{3} E'_{2,7}(1)] + i E'_{3,7}(1) [(-\sqrt{3}/2) E'_{2,4}(1)] + \sqrt{3} E'_{2,8}(1) + (1/2) E'_{2,9}(1)] \\ &\quad + i E'_{3,8}(1) [(-1/2) E'_{2,2}(1) + (1/2) E'_{2,3}(1) + (\sqrt{3}/2) E'_{2,5}(1) + (1/2) E'_{2,8}(1) \\ &\quad - (1/2) E'_{2,9}(1) + (\sqrt{3}/2) E'_{2,10}(1)] + i E'_{3,9}(1) [(1/2) E'_{2,2}(1) + (1/4) E'_{2,3}(1) \\ &\quad - (\sqrt{3}/4) E'_{2,5}(1)] - (1/2) E'_{2,8}(1) - (1/4) E'_{2,9}(1) - (\sqrt{3}/4) E'_{2,10}(1)] \end{aligned}$$

$$+ iE'_{7,10}(1)[(-\sqrt{3}/2)E'_{x,2}(1) + (\sqrt{3}/4)E'_{x,3}(1) + (1/4)E'_{x,5}(1)] - \sqrt{2}E'_{x,1}(1) \\ + (\sqrt{3}/2)E'_{x,4}(1) - (\sqrt{3}/4)E'_{x,6}(1) + (1/4)E'_{x,10}(1)$$

2. 计算  $\langle \Gamma'_i(s') | S'_z | \Gamma'_j(s') \rangle$  矩阵元

$$\langle B'_2(l's') | S'_z | E'_7(l's') \rangle = iB'_{2,2}(1)[-(1/2)E'_{7,2}(1) - (1/2)E'_{7,4}(1)] + iB'_{1,3}(1)[(-1/2)E'_{7,3}(1) \\ - (1/2)E'_{7,5}(1) + iB'_{1,4}(1)[(-1/2)E'_{7,5}(1) + (1/2)E'_{7,10}(1)] + iB'_{1,1}(1)E'_{7,1}(1) = 1 \\ \langle B'_2(l's') | S'_z | E'_x(l's') \rangle = -iB'_{1,1}(1)E'_{x,1}(1) + iB'_{1,4}(1)[(-1/2)E'_{x,1}(1)] + (1/2)E'_{x,4}(1) \\ + iB'_{1,3}(1)[(-1/2)E'_{x,3}(1) + (1/2)E'_{x,5}(1)] + iB'_{1,5}(1)[(-1/2)E'_{x,5}(1) - (1/2)E'_{x,10}(1)] = m \\ \langle E'_7(l's') | S'_z | E'_x(l's') \rangle = iE'_{7,1}(1)[(1/2)E'_{x,1}(1) + (1/2)E'_{x,3}(1) + iE'_{7,3}(1)E'_{x,3}(1)] \\ + (1/2)E'_{x,2}(1) + iE'_{7,5}[-(1/2)E'_{x,5}(1) + (1/2)E'_{x,10}(1)] + iE'_{7,1}(1)E'_{x,1}(1) \\ + iE'_{7,4}(1)[(-1/2)E'_{x,1}(1) - (1/2)E'_{x,4}(1) + iE'_{7,5}(1)[(-1/2)E'_{x,5}(1) - (1/2)E'_{x,3}(1)] \\ + iE'_{7,10}(1)[(-1/2)E'_{x,5}(1) + (1/2)E'_{x,10}(1)] = n$$

3. 计算  $\langle \Gamma'_i(s') | S'_z | \Gamma'_j(s') \rangle$  及  $\langle \Gamma'_i(l's') | S'_z^2 - S'_z | \Gamma'_j(l's') \rangle$  矩阵元

$$\langle B'_2(l's') | S'_z^2 | B'_2(l's') \rangle = [B'_{1,1}(1)]^2 + [B'_{1,3}(1)]^2 + [B'_{1,5}(1)]^2 = e \\ \langle E'_7(l's') | S'_z^2 | E'_7(l's') \rangle = (1/2)\{[E'_{7,2}(1)]^2 + [E'_{7,3}(1)]^2 + [E'_{7,5}(1)]^2 + 2[E'_{7,1}(1)]^2 \\ + [E'_{7,4}(1)]^2[E'_{7,5}(1)]^2 + [E'_{7,10}(1)]^2 - 2E'_{7,2}(1)E'_{7,3}(1) - 2E'_{7,3}(1)E'_{7,5}(1) \\ - 2E'_{7,5}(1)E'_{7,10}(1)\} = f \\ \langle E'_x(l's') | S'_z^2 | E'_x(l's') \rangle = (1/2)\{[E'_{x,1}(1)]^2 + [E'_{x,3}(1)]^2 + [E'_{x,5}(1)]^2 + 2[E'_{x,1}(1)]^2 + [E'_{x,1}(1)]^2 \\ + [E'_{x,3}(1)]^2 + [E'_{x,10}(1)]^2 + 2E'_{x,2}(1)E'_{x,3}(1) + 2E'_{x,3}(1)E'_{x,5}(1) + 2E'_{x,5}(1)E'_{x,10}(1)\} = e \\ \langle E'_7(l's') | S'_z^2 - S'_z | E'_7(l's') \rangle = (1/2)\{-[E'_{7,2}(1)]^2 - [E'_{7,3}(1)]^2 - [E'_{7,5}(1)]^2 - [E'_{7,1}(1)]^2 \\ - [E'_{7,4}(1)]^2 - [E'_{7,10}(1)]^2 + 2[E'_{7,1}(1)]^2 + 2E'_{7,2}(1)E'_{7,3}(1) + 2E'_{7,3}(1)E'_{7,5}(1) \\ - 2E'_{7,5}(1)E'_{7,10}(1)\} = h \\ \langle E'_x(l's') | S'_z^2 - S'_z | E'_x(l's') \rangle = (1/2)\{[E'_{x,1}(1)]^2 + [E'_{x,3}(1)]^2 + [E'_{x,5}(1)]^2 - 2[E'_{x,1}(1)]^2 \\ + [E'_{x,3}(1)]^2 + [E'_{x,5}(1)]^2 + [E'_{x,10}(1)]^2 + 2E'_{x,1}(1)E'_{x,3}(1) + 2E'_{x,3}(1)E'_{x,5}(1) \\ - 2E'_{x,5}(1)E'_{x,10}(1)\} = k$$

[1] C. W. Reimann, *J. Phys. Chem.*, **74**(1970), 561.

[2] A. Vermaas, W. L. Groeneveld and J. Reedijk, *Z. Naturforsch.*, **32a** (1977), 632.

[3] J. Reedijk, *Rec. Trav. Chim.*, **89** (1970), 993.

[4] R. D. Dowsing, B. Nieuwenhuijse and J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **5** (1971), 301.

[5] J. Reedijk, B. A. Stork-Blaisse and G. C. Verschoor, *Inorg. Chem.*, **10** (1971), 2594.

[6] F. W. Klaaijzen, J. Reedijk and H. T. Witteveen, *Z. Naturforsch.*, **27a** (1972), 1532.

[7] C. W. Reimann, A. D. Mighell and F. A. Mauer, *Z. Naturforsch.* **23** (1967), 135.

[8] A. D. Mighell, C. W. Reimann and Santoro, *Z. Naturforsch.* **B25** (1969), 595.

## THEORETICAL RESEARCH ON OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Ni}(\text{pz})_4\text{Br}_2$ COMPOUND

YAN ZHAN-XIAN    ZHOU XIAO-QING    JIANG GUANG-HE

(Department of Physics, Jishou University, Jishou 416000)

(Received 7 October 1994)

### ABSTRACT

By means of a complete configuration mixing unified crystal field theory for  $d^8(D_{4h}^2)$ , the optical spectra and the ground state ZFS, EPR parameters and the ground state paramagnetic susceptibility of the  $\text{Ni}(\text{pz})_4\text{Br}_2$  compounds are analysed and calculated theoretically and systematically. All results agree well with the experimental data, so as to obtain a complete and reasonable explanation for the optical and magnetic properties of  $\text{Ni}(\text{pz})_4\text{Br}_2$ . It is shown that the regional surrounding crystal field of  $\text{Ni}^{2+}$  by using  $D_{4h}$  symmetry is a very good approximation.

**PACC:** 3500; 7125C; 3240; 3520M