

University of Groningen

Localized 3d-like states in transition metal compounds

Janssen, Gabriëlle Johanna Maria

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1986

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Janssen, G. J. M. (1986). *Localized 3d-like states in transition metal compounds*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

In dit proefschrift worden resultaten gepresenteerd en besproken van ab initio berekeningen aan 3d achtige toestanden in vaste overgangsmetaal verbindingen. Uitgangspunt bij deze berekeningen is geweest dat bij de beschrijving van deze toestanden een lokale aanpak de voorkeur geniet. Van het materiaal, dat beschouwd kan worden als een oneindig rooster van ionen, wordt slechts een klein deel kwantummechanisch beschreven. Zo'n "kluster" bestaat meestal uit een enkel overgangsmetaal atoom en zijn naaste burens (liganden). De rest van het kristal wordt meestal op een eenvoudige, klassieke, manier beschreven. Dit heeft als gevolg dat covalente bindingen tussen overgangsmetaal atomen verwaarloosd worden. Er zijn echter goede redenen om aan te nemen dat dit niet leidt tot grote afwijkingen. Het grote voordeel van de kluster aanpak is dat moleculaire kwantummechanische methoden gebruikt kunnen worden om een (benaderde) golffunctie te vinden. Hierdoor is het mogelijk met een uitgebreider model te rekenen dan een effectief een-elektron model als Hartree-Fock. Het blijkt dat deze uitbreiding met korrelatie effecten een nieuw licht werpt op de "covalentie" van 3d achtige toestanden.

In Hoofdstuk II wordt verder ingegaan op deze theoretische achtergronden en op de gebruikte methoden. Er wordt een onderscheid gemaakt tussen korrelatie effecten die alleen optreden in open schil systemen en korrelatie effecten die zowel voor open als gesloten schil systemen bijdragen. De golffunctie voor 3d achtige toestanden die verkregen wordt door de specifieke open schil korrelatie mee te nemen, bevat naast de Hartree-Fock toestand ook toestanden die samen een gerelaxeerde Charge Transfer toestand beschrijven. Door deze korrelatie bijdragen raakt het elektron in de open schil gedelokaliseerd over het overgangsmetaal atoom en de liganden. Dezelfde open schil korrelatie effecten geven ook een belangrijke bijdrage bij de beschrijving van toestanden waarbij een gat voornamelijk gelokaliseerd is op de liganden, zoals in Charge Transfer en sommige geïoniseerde toestanden. De open schil korrelatie beschrijft hier polarisatie en relaxatie effecten die in een effectief een-elektron model alleen gevonden kunnen worden door de symmetrie van het systeem te verlagen. De genoemde korrelatie effecten worden groot

wanneer molekulare orbitals in het Hartree-Fock model bijna ontaard zijn, en kunnen daarom opgevat worden als typisch molekulare korrelatie effecten. De overige, niet-specifiek open schil, korrelatie effecten zijn veelal atomair van karakter en daardoor ook overdraagbaar van atomaire naar molekulare toestanden.

In Hoofdstuk III wordt aangetoond dat molekulare effecten veel invloed hebben op het valentie ionisatiespektrum van vast CuCl en CuBr. Ofschoon de verandering in de absolute waarde van de ionisatie-energie gering is, is de covalentie van een gat in de 3d schil van Cu, die in het Hartree-Fock model zo goed als afwezig is, nu veel groter. Deze covalentie neemt toe gaande van CuCl naar CuBr, in overeenstemming met het experiment. Dit gaat gepaard met een meer dan verdubbelde waarde voor de ligandveld opsplitsing. Desondanks zijn de covalentie en ligandveld splitsing nog steeds kleiner dan de effectieve waarden die worden afgeleid uit experimenten, maar er zijn sterke aanwijzingen dat het meenemen van vibronische koppelingen theorie en experiment dichter bij elkaar brengt. De relatieve ionisatie-energie van de wat hoger liggende anion np gat toestanden is ten gevolge van de extra polarisatie en relaxatie ongeveer ongeveer 2.5 eV lager dan op Hartree-Fock niveau, en daardoor veel beter in overeenstemming met experiment.

In Hoofdstuk IV wordt aangetoond dat in de beschrijving van het d^8 spektrum van NiO dezelfde molekulare effecten van belang zijn. De theoretische ligand veld splitsing komt in dit geval overeen met de experimentele. Na correctie voor atomaire korrelatie is de overeenkomst tussen het berekende en experimentele spektrum bijna kwantitatief. In Hoofdstuk V wordt de "band gap" van NiO berekend in een lokaal model. De "band gap" kan worden opgevat als de som van de (laagste) ionisatie-energie en de (laagste) elektron additie-energie van het kristal. In de kluster benadering wordt gevonden dat de ionisatie-energie voor een Ni(3d) en een O(2p) elektron bijna gelijk is. De geioniseerde toestanden vertonen echter geen grote menging, het zijn duidelijk onderscheidbare toestanden. Voor een korrekte berekening van de "band gap" is het nodig rekening te houden met polarisatie van het deel van het kristal buiten de kluster. Na correctie voor dit effect is de berekende waarde voor de "band gap" ongeveer 5 eV, in goede overeenstemming met de waarde van 4.3 eV die afgeleid wordt uit experimenten.

ock model bijna ontaard
typisch moleculaire
open schil, korrelatie
er en daardoor ook
standen.

lekulaire effecten veel
pektrum van vast CuCl en
arde van de ionisatie-
in de 3d schil van Cu,
ig is, nu veel groter.
CuCl naar CuBr, in
paard met een meer dan
ing. Desondanks zijn de
eeds kleiner dan de
erimenten, maar er zijn
bronische koppelingen
brengt. De relatieve
on np gat toestanden is
xatie ongeveer ongeveer
aardoor veel beter in

e beschrijving van het
ten van belang zijn. De
geval overeen met de
re korrelatie is de
entele spektrum bijna
ap" van NiO berekend in
vat als de som van de
lektron additie-energie
ordt gevonden dat de
elektron bijna gelijk
geen grote menging, het
en. Voor een korrekte
ekening te houden met
uiten de kluster. Na
de voor de "band gap"
e waarde van 4.3 eV die

In Hoofdstuk VI tenslotte wordt het emissie en absorptie
spektrum van Mn^{2+} in ZnS besproken. Net als in CuCl, CuBr en NiO wordt
de beschrijving van het d-d spektrum aanzienlijk verbeterd door
meenemen van de moleculaire korrelatie effecten. In het emissie
spektrum van Mn^{2+} worden twee lijnen waargenomen. De hoogste wordt
toegeschreven aan emissie vanuit de laagste aangeslagen toestand, die
wat Jahn-Teller vervorming vertoont. Dit wordt door de berekeningen
bevestigd. Een andere emissie bij een lagere energie kan op grond van
de berekeningen zowel worden toegeschreven aan een overgang vanuit de
tweede aangeslagen toestand met een grote Jahn-Teller vervorming als
aan emissie door Mn^{2+} dat zich in een oktaedrische omringing van S^{2-}
ionen bevindt. Het is onwaarschijnlijk dat een interstitieel Mn^{2+}
verantwoordelijk is voor de emissie.

18070

1986