

三角晶场中 ${}^4A_2(3d^3)$ 态离子全组态 EPR 理论研究*

杨子元

(宝鸡文理学院物理系 宝鸡 721007)

摘要: 在中间场耦合图像中,建立了 ${}^4A_2(3d^3)$ 态离子全组态 EPR 理论;研究了 EPR 参量随三角晶场参量 V, V' 及立方晶场参量 Dq 变化关系;用完全对角化方法验证了 Macfarlane EPR 参量的三阶微扰公式,结果表明,在较大的晶场范围内微扰公式的收敛性很好;研究了 EPR 参量的微观起源及自旋二重态对 EPR 参量的贡献,指出自旋二重态对零场分裂参量的贡献不可忽略,二重态对 g 因子的贡献甚微。

关键词: ${}^4A_2(3d^3)$ 离子; 全组态 EPR 理论; 微扰公式; 自旋二重态

中图分类号: O734.3

文献标识码: A

1 引言

过渡金属离子(如属 $3d^3$ 组态的 Cr^{3+})是绝大多数磁性材料、激光材料中的活性离子,对其在晶体中的电子顺磁共振(EPR)参量的研究能提供掺杂晶体缺陷、占位、畸变等大量微观信息^[1-3]。70年代 Macfarlane 建立了 ${}^4A_2(3d^3)$ 态离子 EPR ($D, g_{||}, g_{\perp}$)近似微扰公式,这些公式因其形式简洁而被许多研究者所广泛引用^[6,7]。众所周知, $3d^3$ 离子有120个微观态,而 Macfarlane 的 EPR 三阶微扰理论仅考虑了 $3d^3$ 离子的部分微观态对 EPR 参量的贡献,因此,建立考虑 $3d^3$ 离子所有120个微观态对 EPR 参量贡献的全组态 EPR 理论,并利用全组态 EPR 理论研究微扰公式的收敛性及 EPR 参量的微观起源,无论是实践上还是理论上都有重要意义。

本文在中间场图像中推导了 d^3 离子的完全能量矩阵,建立了 ${}^4A_2(3d^3)$ 态离子的全组态 EPR 理论,用完全对角化方法研究了微扰公式的收敛性,并研究了 EPR 参量的微观起源及自旋二重态对 EPR 参量的贡献,本文建立的全组态 EPR 理论为更精确地计算 EPR 参量提供了一条有效途径。

2 全组态 EPR 理论的对角化方法

$3d^3$ 离子有120个微观态,研究 EPR 参量所用哈密顿为

$$H = H_e + H_{CF} + H_{SO} \quad (1)$$

式中, $H_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^3 \frac{1}{r_{ij}}$ 为价电子间的库仑势; $H_{SO} = \sum_{i=1}^3 \zeta_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ 是自旋与轨道耦合作用; 晶场势 H_{CF}

* 陕西省教委专项基金和陕西省自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1999-04-14; 修回日期: 1999-09-13。

用 Racah 不可约张量表示为

$$H_{CF} = B_{20}C_0^{(2)} + B_{40}C_0^{(4)} + B_{43}(C_3^{(4)} - C_{-3}^{(4)}) \quad (2)$$

式中, B_{20} , B_{40} , B_{43} 为晶场参量, $C_q^{(k)}$ 为不可约张量。

能量矩阵的建立采用中间场耦合图像^[8], C_{3v} 双值点群不可约表示的基函数 $|d^3\alpha SL\Gamma\rangle$ 为轨道部分 $|d^3\alpha L\Gamma_L\gamma_L\rangle$ 与自旋部分 $|d^3\alpha S\Gamma_S\gamma_S\rangle$ 的直乘, 即

$$|d^3\alpha L\Gamma\rangle = \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'} C(\Gamma_L\gamma_L\Gamma_S\gamma_S; \Gamma) |d^3\alpha L\Gamma_L\gamma_L\rangle |d^3\alpha S\Gamma_S\gamma_S\rangle \quad (3)$$

其中

$$|d^3\alpha L\Gamma_L\gamma_L\rangle = \sum_{M_L} C(L M_L; \Gamma_L\gamma_L) |d^3\alpha L M_L\rangle \quad (4)$$

$$|d^3\alpha S\Gamma_S\gamma_S\rangle = \sum_{M_S} C(S M_S; \Gamma_S\gamma_S) |d^3\alpha S M_S\rangle$$

利用 Racah 不可约张量算符技术和 Wigner 定理, H_{CF} 和 H_{SO} 的矩阵元由以下两式给出

$$\begin{aligned} \langle d^3\alpha S L M_S M_L | H_{SO} | d^3\alpha' S' L' M_L' M_S' \rangle &= \delta_{M_S M_S'} \delta_{S S'} \sum_{k, q} B_{kq} \langle d || C^{(k)} || d \rangle \times (-1)^{L-M_L} \\ &\times \begin{bmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M_L' \end{bmatrix} \langle d^3\alpha S L || U^{(k)} || d^3\alpha' S' L' \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \langle d^3\alpha S L M_S M_L | H_{CF} | d^3\alpha' S' L' M_L' M_S' \rangle &= \langle d || I^{(0)} || d \rangle \sum_{q=-1}^1 (-1)^{q+S+L-M_S-M_L} \\ &\times \begin{bmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S-q & M_S' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L & 1 & L' \\ -M_L & q & M_L' \end{bmatrix} \\ &\times \langle d^3\alpha S L || V^{(0)} || d^3\alpha' S' L' \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

式中, $\begin{bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{bmatrix}$ 为 $3j$ 符号, 约化矩阵元可从文献 [9] 中查知, 所得矩阵按群表示理论可约化为

E'_+ (39×39), E'_- (39×39), E'' (42×42) 三个矩阵, 三个矩阵均为 Racah 参量 B , C 、旋-轨耦合参量 ξ 及晶场参量 B_{20} , B_{40} , B_{43} 的函数。

在三角晶场 (C_{3v} , D_3 , D_{3d}) 中, ${}^4A_2(3d^3)$ 态离子的等效自旋 Hamiltonian 为

$$H_S = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + \beta g_{\parallel} H_z S_z + \beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) \quad (7)$$

式中, D 表示基态 4A_2 零场分裂 (ZFS) 参量, g_{\parallel} ($=g_z$) 和 g_{\perp} ($=g_x = g_y$) 表示基态 4A_2 的 Zeeman g 因子, 按照自旋哈密顿方法, ZFS 参量 D 与 4A_2 态在三角晶场中能级分裂之间有如下关系

$$D = \frac{1}{2}(E'' - E') \quad (8)$$

其中 E'' 与 E' 分别是 E''_+ (42×42) 与 E'_- (39×39) (E'_+ 与 E'_- 在零场下能级简并) 矩阵对角化后的最低能级。

离子在外磁场中的 Zeeman 作用按微扰处理, 利用自旋哈密顿方法, Zeeman g 因子可为

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 \sum_{i,j} U_i^* U_j (k \langle \varphi_i || L_z || \varphi_j \rangle + g_S \langle \varphi_i || S_z || \varphi_j \rangle) \\ g_{\perp} &= \sum_{i,j} U_i^* V_j (k \langle \varphi_i || L_x || \varphi_j \rangle + g_S \langle \varphi_i || S_x || \varphi_j \rangle) \end{aligned} \quad (9)$$

式中, U, V 为基态全组态混合系数, 由对角化能量矩阵确定, 其大小反映了不同激发态对基态 EPR 参量贡献大小; φ_i 和 φ'_j 为 C_{3v} 双值点群不可约表示 E_+ 与 E_- 的基函数; k 为轨道缩减因子, $g_s = 2.0023$ 。

由以上分析可以看出, EPR 参量 $D, g_{\parallel}, g_{\perp}$ 均是 Racah 参量 B, C 、旋-轨耦合参量 ξ 及晶场参量 B_{20}, B_{40}, B_{43} 的函数, 只要知道这些参量, 代入能量矩阵, 对角化矩阵, 由 (8) 式和 (9) 式就可计算 ZFS 参量 D 及 Zeeman 因子 g_{\parallel}, g_{\perp} 。如所周知, d^3 电子组态有 120 个微观态; 不同于 Macfarlane 的近似微扰方法, 研究中我们考虑了 d^3 电子组态所有 120 个微观态对基态 EPR 的贡献, 这将为更精确计算 EPR 参量提供一条有效途径; 同时利用全组态 EPR 理论还可检验 Macfarlane 的近似微扰公式的收敛性。文中能量矩阵的建立、EPR 参量的计算均用我们编写的一个 Fortran 程序在 PC-586 微机上进行。

3 EPR 参量三阶微扰公式的收敛性

70 年代, Macfarlane 建立了 $^4A_2(3d^3)$ 态离子 EPR 参量的三阶微扰理论^[6, 9], 给出了 $^4A_2(3d^3)$ 态离子 ZFS 及 g 因子的近似解析表达式, 利用纯晶场参量 V, V' 及立方晶场参量 Dq 可表示为

$$D = \frac{2}{9} \xi^2 V \left(\frac{1}{D^2} - \frac{1}{D_3^2} \right) - \sqrt{2} \xi^2 V' \left(\frac{2}{3D_1 D_4} + \frac{1}{D_2 D_3} + \frac{1}{3D_3 D_4} + \frac{1}{D_2 D_4} + \frac{8B}{\sqrt{2} D_1 D_4 D_5} + \frac{4B}{D_3 D_4 D_5} + \frac{4.5B}{D_2^2 D_3} \right) \quad (10)$$

$$g_{\parallel} = g_s - \frac{8\xi k}{3D_1} + \frac{4\xi^2}{9D_3^2} (k - 2g_s) - \frac{2\xi^2}{3D_2^2} (k + g_s) + \frac{8\xi^2}{9D_1^3} (k - 2g_s) - \frac{4\xi^2 k}{3D_1 D_2} + \frac{4\xi^2 k}{9D_1 D_3} + \frac{4\xi^2 k}{3D_2 D_3} + \frac{8\xi V k}{9D_1^2} - \frac{8\sqrt{2} \xi V' k}{3D_1 D_4} \quad (11)$$

$$g_{\perp} = g_{\parallel} + \frac{4\sqrt{2} \xi V' k}{D_1 D_4} - \frac{4\xi V k}{3D_1^2} \quad (12)$$

式中, $g_s = 2.0023$, k 为轨道缩减因子, 研究中取 $k = 0.7^{[9]}$; 能量分母 $D_1 = 10Dq$, $D_2 = 15B + 4C$, $D_3 = 10Dq + 9B + 3C$, $D_4 = 10Dq + 12B$, $D_5 = 20Dq + 3B$ 。

为了研究方便, 建立纯三角晶场参量 V, V' 及立方晶场参量 Dq 与能量矩阵中所用的晶场参量之间的关系, 其关系可用下式表示^[10]

$$\begin{aligned} B_{20} &= V - 2\sqrt{2} V' \\ B_{40} &= \frac{4}{3} V + 2\sqrt{2} V' - 14Dq \\ B_{43} &= -\frac{\sqrt{70}}{10} \left(\frac{2}{3} V + \sqrt{2} V' + 20Dq \right) \end{aligned} \quad (13)$$

为了证明 Macfarlane EPR 参量解析式的收敛性, 我们利用本文建立的全组态 EPR 理论和 Macfarlane EPR 参量的解析式分别研究了 ZFS 参量 D 及 Zeeman 因子 g_{\parallel}, g_{\perp} 随晶场参量 V, V', Dq 的变化关系, 并由计算数据绘出了有关曲线 (如图 1、图 2、图 3)。图中实线表示本文全组态 EPR 的计算结果, 虚线表示 Macfarlane EPR 参量近似解析式的计算结果。图中主要参数选择了四方数据在晶体中的典型参数^[5, 11], 其中 $B = 700 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3200 \text{ cm}^{-1}$, $\xi = 240 \text{ cm}^{-1}$ 。

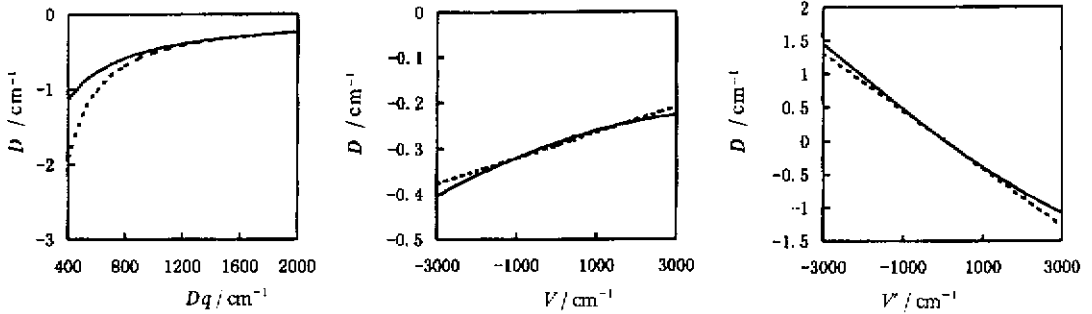


图 1 三角对称中 ${}^4A_2(3d^3)$ 态离子 ZFS 参量 D 随晶场参量 Dq, V, V' 的变化关系曲线
实线为本文全组态计算结果, 虚线为 Macfarlane 近似公式计算结果^[4].

$Dq: V=800\text{ cm}^{-1}, V'=680\text{ cm}^{-1}; V: Dq=1810\text{ cm}^{-1}, V'=680\text{ cm}^{-1}; V': Dq=1810\text{ cm}^{-1}, V=800\text{ cm}^{-1}.$

Fig. 1 ZFS parameter D for ${}^4A_2(3d^3)$ state ion in trigonal symmetry vs Dq, V and V'
Solid lines, the present work; dashed lines, Ref. [4].

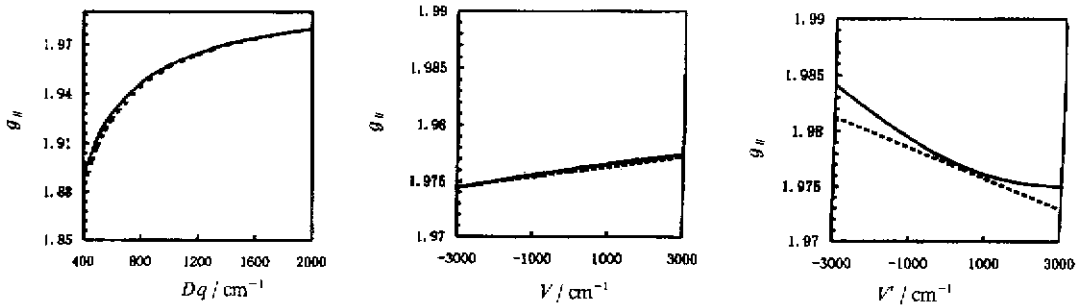


图 2 三角对称中 ${}^4A_2(3d^3)$ 态离子 $g_{||}$ 随晶场参量 Dq, V, V' 变化关系曲线

有关参量同图 1; 实线表示本文全组态计算结果, 虚线表示 Macfarlane 近似公式计算结果^[5]

Fig. 2 Zeeman parameter $g_{||}$ for a ${}^4A_2(3d^3)$ -state ion in trigonal symmetry vs Dq, V, V'
Values of the parameters are as in fig. 1; Solid line, the present work; dashed lines, Ref.[5]

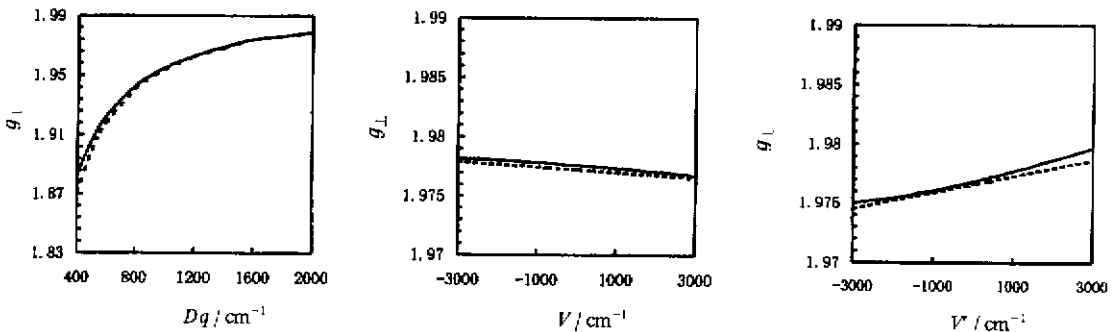


图 3 三角对称中 ${}^4A_2(3d^3)$ 态离子 g_{\perp} 随晶场参量 Dq, V, V' 变化关系曲线

有关参量同图 1; 实线表示本文全组态计算结果, 虚线表示 Macfarlane 近似公式计算结果^[5].

Fig. 3 Zeeman parameter g_{\perp} for a ${}^4A_2(3d^3)$ -state ion in trigonal symmetry vs Dq, V, V'

Values of the parameters are as in Fig. 1; Solid line, the present work; dashed lines, Ref.[5]

图1给出了零场分裂参量 D 随 Dq 、 V 、 V' 的变化关系曲线,从图1可以看出,当 $Dq > 800 \text{ cm}^{-1}$ 时,用微扰公式对 ZFS 参量的计算结果与本文全组态对角化方法的计算结果符合甚好,而 $Dq < 800 \text{ cm}^{-1}$ 时,微扰公式与本文全组态对角化方法偏离较大;当 $|V| < 3000 \text{ cm}^{-1}$ 、 $|V'| < 2000 \text{ cm}^{-1}$ 时,微扰公式与本文全组态对角化方法的计算结果十分接近,最大误差不超过 10%,而当 $|V'| > 2000 \text{ cm}^{-1}$ 时,误差开始增大。

图2与图3分别给出了 Zeeman 因子 g_{\parallel} 、 g_{\perp} 随晶场参量 V 、 V' 、 Dq 的变化关系曲线。从图2和图3可以看到,Macfarlane Zeeman g 因子微扰公式的计算结果,在较大的晶场范围与本文全组态对角化方法的计算结果符合甚好;从图2可以看到, $g_{\parallel} \sim V'$ 图线中微扰公式的计算结果较其它图线的误差大,但其相对误差也不超过 10^{-2} 数量级,只是 $|V'| > 2000 \text{ cm}^{-1}$ 时,误差有所增大。

4 基态 4A_2 态 EPR 参量微观起源及自旋二重态对 EPR 参量的贡献

对角化数值计算表明,若 $V=V'=0$ ($Dq \neq 0$ 时,三角晶场变为立方晶场), $\xi \neq 0$, 则 ZFS 参量 $D=0$, $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} = 0$; 若 $V \neq 0$, $V' \neq 0$, 而 $\xi = 0$, 同样 $D=0$, $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} = 0$; 仅当 $V \neq 0$ (或 $V' \neq 0$), $\xi \neq 0$ 时, $D \neq 0$, $\Delta g \neq 0$ 。这些结果定量地表明, d^3 离子基态 ZFS 参量 D 及各向异性 g 因子的产生是低对称三角晶场与旋-轨耦合联合作用的结果,二者缺一不可。数值研究还表明, ZFS 参量 D 随晶场参量 V' 变化很敏感,而随 V 变化很缓慢;当 $V' > 0$ 时, $D > 0$, 而 $V' < 0$ 时, $D < 0$ (参图1)。

如所周知, d^3 电子组态在静电作用下分裂为两个自旋四重态 (4F 、 4P) 和六个自旋二重态 (2G 、 2P 、 2D 、 2D 、 2H 、 2F), 若考虑旋-轨耦合作用,共有 120 个微观态,其中 40 个自旋四重态,80 个自旋二重态。

考虑 D_{3d} 点群对称晶场,以 $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ 为例,取典型的参量值^[11] $B=700 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C=3200 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\xi=240 \text{ cm}^{-1}$ 、 $k=0.7$, 按照晶场叠加模型^[12]

$$\begin{aligned} B_{20} &= 6\bar{A}_2(3\cos^2\theta - 1) \\ B_{40} &= 6\bar{A}_4(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \\ B_{43} &= -12\sqrt{35}\bar{A}_4\sin^3\theta\cos\theta \end{aligned} \quad (14)$$

式中, \bar{A}_2 、 \bar{A}_4 为内禀参量,计算中取 $\bar{A}_4=1300 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\bar{A}_2 \approx 10.8\bar{A}_4$ ^[12-13]; θ 为晶体中掺杂离子和配体的键与 C_3 晶轴间夹角。取不同 θ 角,由(14)式可计算出晶场参量,利用对角化方法就可计算不同晶场下的 EPR 参量。表1中给出了包括自旋二重态和忽略自旋二重态两种情形下 EPR 参量的计算结果。

由表1可看出,①在拉伸三角晶场中 ($\theta < \theta_c$), $D > 0$, $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} > 0$; 在立方晶场中 ($\theta = \theta_c$), $D = 0$, $\Delta g = 0$; 在压缩三角晶场中 ($\theta > \theta_c$), $D < 0$, $\Delta g < 0$ 。②自旋二重态对 ZFS 的贡献大约占总量的 12%~16%,而且 θ 偏离 θ_c 越大,二重态的贡献也越大。③自旋二重态对基态 Zeeman g 因子的贡献甚微,最大的贡献不超过四重态贡献的 0.1%。

5 结论

1. 本文推导了 d^3 离子在三角晶场的中间场能量矩阵,建立了 ${}^4A_2(3d^3)$ 态离子的全组态 EPR 理论;由于研究数据考虑了 d^3 离子所有 120 个微观态,因此为精确计算 EPR 参量提供了一条有

表 1 D_{3h} 对称晶场中 EPR 参量 ($D, g_{\parallel}, g_{\perp}$) 随 θ 的变化关系 ($D/10^{-2}\text{cm}^{-1}$)
 Table 1 θ dependence of EPR parameters ($D, g_{\parallel}, g_{\perp}$) in D_{3h} symmetry (10^{-2}cm^{-1})

$\theta/(\circ)$	50	51	52	53	54	θ_c^*	55	56	57	58
D^a	233	186.4	137.5	87.0	36.5	0	-12.8	-59.5	-102.3	-140.3
D^b	199.5	160.5	118.9	75.6	31.7	0	-11.1	-51.5	-87.8	-118.8
g^c	1.9884	1.9860	1.9833	1.9806	1.9779	1.9759	1.9753	1.9731	1.9714	1.9703
g^d	1.9878	1.9854	1.9828	1.9800	1.9774	1.9756	1.9749	1.9728	1.9712	1.9701
g^e	1.9695	1.9710	1.9724	1.9737	1.9750	1.9759	1.9762	1.9775	1.9786	1.9797
g^f	1.9692	1.9707	1.9720	1.9733	1.9746	1.9756	1.9758	1.9771	1.97830	1.9794

* $\theta = 54.7356^\circ$. a, c, e including the spin doublets; b, d, f omitting the spin doublets;

效途径。

2. Macfarlane EPR 参量的三阶微扰理论仅考虑了 d^3 离子的部分微观态, 因此是计算 EPR 参量的一种近似方法; 本文用全组态 EPR 理论证明了 Macfarlane 近似 EPR 理论在较大的晶场范围是收敛的; 研究表明, 当 $Dq > 800 \text{ cm}^{-1}$, $|V| < 3000 \text{ cm}^{-1}$, $|V'| < 2000 \text{ cm}^{-1}$ 时, ZFS 参量 D 的微扰公式与本文全组态对角化方法的计算结果十分接近, 当 $Dq < 800 \text{ cm}^{-1}$, 则收敛性较差; 而基态 g 因子在 $Dq > 800 \text{ cm}^{-1}$, $|V| < 3000 \text{ cm}^{-1}$, $|V'| < 2000 \text{ cm}^{-1}$ 时, 收敛性甚好。但必须指出的是, 由于 EPR 参量随晶体结构的微变非常敏感, 因此, 利用 EPR 参量研究掺杂晶体晶格畸变、晶体缺陷时必须进行全组态 EPR 计算^[2]。

3. 研究了 EPR 参量的微观起源。结果表明, ZFS 参量 D 及各向异性的 g 因子的产生是低对称晶场与旋-轨耦合联合作用的结果, 二者缺一不可。 D 随 V' 变化非常敏感, 而随 V 变化缓慢。自旋二重态对 ZFS 参量有较大贡献, 而对 Zeeman g 因子贡献甚微。

致谢: 感谢四川师大物理系余万伦教授的帮助, 同时感谢宝鸡文理学院物理系领导的支持。

参 考 文 献

- [1] Yu Wanlun (余万伦). *J. Phys. Condens. Matter.*, 1994, **6**: 5150
- [2] Yang Ziyuan (杨子元), Yu Wanlun (余万伦). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 422
- [3] Yang Ziyuan (杨子元). *J. Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 1998, **27**: 315
- [4] Macfarlane R M. *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**: 2066
- [5] Macfarlane R M. *Phys. Rev.*, 1970, **1**: 989
- [6] Zhang Y X, Du M L, Li Y T. *J. Phys. C*, 1989, **69**: 954
- [7] Bai Guiru (白贵儒), Xu Changqing (徐长青). *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1988, **37**: 136
- [8] Yu Wanlun, Czeslaw R. *Phys. Rev.*, 1992, **B45**: 9736
- [9] Neison C W, Koster G F. *Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n , f^n Configurations*, MIT Press, Cambridge, 1963

[10] Yang Ziyuan (杨子元). *Chin. J. Quantum Electronics* (量子电子学报), 1999, **16**: 243

[11] Wool D I, Imbusch G H, Macfarlane R M, et al. *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**: 5255

- [12] Newman D J, Betty Ng, *Rep. Prog. Phys.*, 1989, **52**: 699
- [13] Newman D J, Pryce D C, Rncimun W A. *Am. Mineral*, 1978, **63**: 1278; Edgar A. *J. Phys. C*, 1976, **9**: 4304

Theoretical Studies of the Full Configuration EPR Parameters for a ${}^4A_2(3d^3)$ State Ion in Trigonal Crystal Field*

Yang Ziyuan

(Department of Physics, Baoji College of Arts and Science, Baoji 721007)

Abstract The EPR theory of the full configuration has been established for a ${}^4A_2(3d^3)$ state ion in the intermediate crystal field scheme. The EPR parameters are investigated in detail as functions of the cubic Dq and the trigonal crystal parameters V and V' , the analytical perturbation expressions for the ZFS parameters D and Zeeman g factor are examined based on simultaneous diagonalization and find that Macfarlane's expressions work well indeed. The microcosmic origin of the EPR parameters have been studied, and indicates that the contribution of the spin doublets for the ZFS parameter D is very important, and for the ground state g factor it can be omitted.

Key words ${}^4A_2(3d^3)$ state ion, Full configuration EPR theory, Perturbation expression, Spin doublets

* Project supported by the Education Committee of Shanxi Province and by the Natural Science Foundation of Shanxi Province.