

MgF₂:Mn²⁺ 光谱、超精细常数和局部结构的关联^{*}

谢林华[†] 丘 岷

(四川师范大学固体物理研究所 成都 610066)
(2005 年 4 月 22 日收到 2005 年 7 月 8 日收到修改稿)

基于电子顺磁共振(EPR)超精细常数 A_s 确定键长的新方法和半自洽场 d 轨道理论,对 MgF₂:Mn²⁺ 光谱和 EPR 超精细常数作出了统一解释.得到室温下 MgF₂:Mn²⁺ 晶体中杂质中心 Mn—F 的键长为 0.2124 ± 0.0010 nm.

关键词:晶体场,电子顺磁共振,光学和磁学性质

PACC:7170C,7155H,3120B

1. 引 言

Remme 等^[1]测得了 MgF₂:Mn²⁺ 的光谱和电子顺磁共振(EPR)谱,Rao 等^[2]对 MgF₂:Mn²⁺ 的光谱作出了解释.然而,对光谱和 EPR 谱的统一解释尚未见报道.

掺杂(过渡金属离子或稀土金属离子)晶体的光学、磁学等性质与杂质中心的局部结构有关联^[3-9].这种关联由中心离子和配体电子波函数以及配位体的点群结构确定,因而可以通过杂质的局部结构来统一解释这些性质^[10-13].最近,Zhao^[14]发展了一种采用 EPR 超精细结构常数 A_s 确定杂质中心局部结构的新方法,使计算所得局部杂质结构键长精确到了 0.001 nm.

本文基于 EPR 超精细常数 A_s 确定键长的新方法和 Zhao 的半自洽场 d 轨道理论,对 MgF₂:Mn²⁺ 光谱和 EPR 超精细常数作出了统一解释,得到室温下 MgF₂:Mn²⁺ 晶体中杂质中心 Mn—F 的键长为 0.2124 ± 0.0010 nm.

2. 理论与计算

2.1. 超精细结构常数与键长的关联

我们知道,晶体基质的键长和键角可以通过 x 射线散射实验测定,但 x 射线散射实验对测定杂质

中心的结构并不适用.测定杂质中心的局部结构通常采用扩展 x 射线吸收精细结构(EXAFS)技术,但杂质浓度低于 10^{-4} 时 EXAFS 测量会很困难^[15].利用 EPR 谱对低浓度杂质的敏感性,Zhao 提出了一种通过 EPR 超精细常数 A_s 确定杂质中心局部结构的新方法.对于含锰氟化物,超精细常数灵敏地依赖于键长的 8 次反比律,从而可以把键长计算精确到 0.001 nm^[14].

考虑配位体 ML_6 (M 代表 3d 杂质离子, L 代表配体离子)的分子轨道

$$|\phi^T\rangle = N\{|\phi_M^T\rangle - \lambda|\chi_L^T\rangle\}, \quad (1)$$

则超精细常数(以 cm^{-1} 为单位)可以表示为^[14,16,17]

$$A_s = 0.1N\sigma_s\lambda_s^2, \quad (2)$$

$$N\sigma_s\lambda_s = cG_s, \quad (3)$$

式中 c 是常数, G_s 是群重叠积分.群重叠积分可通过波函数进行计算^[18].

自由 Mn²⁺ 的自洽场波函数为^[19]

$$R_{3d}(r) = 0.63922R_{5f}(5) + 0.6R_{5f}(1.5), \quad (4)$$

F⁻ 的自洽场波函数为^[20,21]

$$R_{2s}(r) = R_{5f}(2.425). \quad (5)$$

这里 $R_{5f}(\zeta)$ 为 Slater 波函数, ζ 为 Slater 指数.

常数 c 可以通过实验所得 $\text{RdCdF}_3:\text{Mn}^{2+}$ 的超精细常数 $A_s = (14.9 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 和键长 $R = 0.213$ nm 确定.由中心离子和配体自洽场波函数公式(4)(5)以及键长算得群重叠积分 $G_s = 0.2460$,所以 $c = (10A_s)^2/G_s = 0.596 \pm 0.010 \text{ cm}^{-1}$.

^{*} 四川省教育厅科研基金重点项目(批准号 2002A099)资助的课题.

[†] E-mail: xielh1974@163.com

表 1 列出了一系列含 Mn^{2+} 氟化物晶体的超精细常数和键长. 从表 1 可以看出, 计算所得的超精细常数和键长与实验值符合得非常好. 因而可以把

这样的计算应用到 $MgF_2:Mn^{2+}$ 的情况. 在室温下 $MgF_2:Mn^{2+}$ 的 $A_{s//} = A_{s\perp} = 15.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 所以可以确定到 $Mn-F$ 键长为 $R_{//} = R_{\perp} = 0.2124 \text{ nm}$.

表 1 含 Mn^{2+} 氟化物晶体的超精细常数 A_s 和键长 R

晶体	$A_{s//}$ $A_{s\perp}$		$A_{s//}$ $A_{s\perp}$		$R_{//}$ R_{\perp}		$R_{//}$ R_{\perp}	
	实验值/ 10^{-4} cm^{-1}		计算值/ 10^{-4} cm^{-1}		计算值/ 10^{-1} nm^{-1}		实验值/ 10^{-1} nm^{-1}	
RbCdF ₃	14.9	14.9	14.9	14.9	2.13	2.13	2.13	2.13
	(文献 22)]						(EXAFS 文献 23)]	
RbMnF ₃	15.7	15.7	15.3	15.3	2.12	2.12	2.12	2.12
	(文献 24)]						(x 射线散射 文献 25)]	
KZnF ₃	18.1	18.1	17.9	17.9	2.06	2.06	2.08	2.08
	(文献 26 27)]						(x 射线散射 文献 23)]	
KMnF ₃	16.3	16.3	16.1	16.1	2.10	2.10	2.10	2.10
	(文献 28)]						(x 射线散射 文献 25)]	
K ₂ MnF ₄	17.5	14.8	17.4	14.9	2.07	2.13	2.086	
	(文献 29)]						(x 射线散射 文献 30)]	
MnF ₂	16.2	15.4	16.1	15.3	2.10	2.12	2.10	2.13
	(文献 31 32)]						(x 射线散射 文献 33)]	
MgF ₂	15.1	15.1	15.1	15.1	2.124	2.124		
	(文献 1)]							

2.2. 光谱计算

在 D_{2h} 对称下的晶体场势能用实球谐函数一般可表示为^[34]

$$\begin{aligned}
 V &= \sum_{i=1}^6 \sum_{k=2} \sum_{a,b} r_i^k \gamma_{ka}^{(b)} Z_{ka}^{(b)}(\theta_i, \phi_i) \\
 &= \gamma_{20} r_i^2 Z_{20}(\theta_i, \phi_i) + \gamma_{22}^c r_i^2 Z_{22}^c(\theta_i, \phi_i) \\
 &\quad + \gamma_{40} r_i^4 Z_{40}(\theta_i, \phi_i) + \gamma_{44}^c r_i^4 Z_{44}^c(\theta_i, \phi_i) \\
 &\quad + \gamma_{42}^c r_i^4 Z_{42}^c(\theta_i, \phi_i). \quad (6)
 \end{aligned}$$

引入一组晶体场参量,

$$\begin{aligned}
 D_s &= -\frac{1}{14} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \gamma_{20} r^2, \\
 D_q &= \frac{1}{14} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \gamma_{40} r^4, \\
 D_t &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{7\pi}} \gamma_{44}^c r^4, \\
 D_\xi &= -\frac{1}{14} \sqrt{\frac{5}{3\pi}} \gamma_{22}^c r^2, \\
 D_\eta &= \frac{1}{28} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \gamma_{42}^c r^4,
 \end{aligned} \quad (7)$$

则 d 轨道单电子晶场势的非零矩阵元为

$$\pm 2 | V | \pm 2 = 2D_s + D_q,$$

$$\begin{aligned}
 \pm 1 | V | \pm 1 &= -D_s - 4D_q, \\
 0 | V | 0 &= -2D_s + 6D_q, \\
 \pm 2 | V | \mp 2 &= D_t, \\
 \pm 1 | V | \mp 1 &= -3D_\xi + 4D_\eta, \\
 \pm 2 | V | 0 &= -\sqrt{6}(D_\xi + D_\eta).
 \end{aligned} \quad (8)$$

采用点荷模型, 可以求出 $\gamma_{ka}^{(b)}$ 与结构参数的关系.

$$\begin{aligned}
 D_s &= \frac{2}{7} eq \left(\frac{1}{R_\perp^3} - \frac{1}{R_{//}^3} \right) r^2, \\
 D_q &= \frac{1}{42} eq \left(\frac{3}{R_\perp^5} + \frac{4}{R_{//}^5} \right) r^4, \\
 D_t &= \frac{5}{6} eq \cos 2\phi \frac{1}{R_\perp^5} r^4, \\
 D_\xi &= \frac{2}{7} eq \cos \phi \frac{1}{R_\perp^3} r^2, \\
 D_\eta &= \frac{5}{42} eq \cos \phi \frac{1}{R_\perp^5} r^4,
 \end{aligned} \quad (9)$$

式中, q 是配体等效电荷, R_\perp 是在垂直于 z 轴的平面上配体与中心离子之间的键长, $R_{//}$ 是 z 轴上的配体与金属离子之间的键长, ϕ 是垂直于 z 轴的平面上两个相邻配体与中心离子形成的夹角.

利用 Zhao 的自由 Mn^{2+} 波函数(4 式), 可得静

电参量 $A = 154167 \text{ cm}^{-1}$, $B = 911 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3273 \text{ cm}^{-1}$, 旋轨耦合参量 $\zeta_d = 336.6 \text{ cm}^{-1}$, 波函数径向期待值 $r^2 = 2.7755 a_0^2$, $r^4 = 23.2594 a_0^4$, $r^{-3} = 4.01557 a_0^{-3}$. 这里 a_0 为玻尔半径.

将由波函数计算所得的 Mn^{2+} 的静电参量、径向期待值、Trees 修正常数 $\alpha = 65 \text{ cm}^{-1}$, Racah 修正常数 $\beta = -131 \text{ cm}^{-1}$, 由通过超精细常数确定的键长 $R_{\perp} = R_{\parallel} = 0.2124 \text{ nm}$, 由实验测得的配体键角

$80.4^{\text{d}35,36}$, 以及由拟合所得的等效电荷 $q = -1.34e$, 代入含静电、晶场、Trees 修正和 Racah 修正的 d^5 能量矩阵(一个 (1×1) 矩阵, 四个 (6×6) 矩阵), 对角化可得表 2 所示室温下的 $\text{MgF}_2:\text{Mn}^{2+}$ 的 d-d 跃迁谱. 从表 2 可见, 计算值与实验值符合得非常好.

由此可见, $\text{MgF}_2:\text{Mn}^{2+}$ 的超精细常数和光谱通过自洽场波函数与杂质局部结构的关联得到了很好的解释.

表 2 $\text{MgF}_2:\text{Mn}^{2+}$ 的 d-d 跃迁谱(室温)

谱项	计算值/ cm^{-1}	实验值/ cm^{-1}	谱项	计算值/ cm^{-1}	实验值/ cm^{-1}
${}^6A_1[{}^6A_1(S)] \rightarrow$			${}^4B_1[{}^4E(D)]$	31377	
${}^4B_3[{}^4T_1(G)]$	17174		${}^4A_1[{}^4E(D)]$	32242	32000
${}^4B_2[{}^4T_1(G)]$	17473	17500	${}^4B_3[{}^4T_1(P)]$	35175	35100
${}^4B_1[{}^4T_1(G)]$	17811		${}^4B_1[{}^4T_1(P)]$	36883	
${}^4B_2[{}^4E(G)]$	22145	22220	${}^4B_2[{}^4T_1(P)]$	37694	
${}^4B_3[{}^4T_2(G)]$	23913		${}^4B_1[{}^4A_2(F)]$	43571	44300
${}^4A_1[{}^4A(G) + {}^4T_2(G)]$	24637	24300	${}^4B_2[{}^4T_1(F)]$	44343	
${}^4B_1[{}^4E(G)]$	26492		${}^4B_1[{}^4T_1(F)]$	45753	
${}^4A_1[{}^4T_2(G) + {}^4A(G)]$	26775	26750	${}^4B_3[{}^4T_1(F)]$	46392	
${}^4A_1[{}^4E(G)]$	26775	26750	${}^4A_1[{}^4T_2(F)]$	49011	
${}^4A_1[{}^4T_2(D)]$	28839		${}^4B_3[{}^4T_2(F)]$	49930	
${}^4B_3[{}^4T_2(D)]$	29316	29600	${}^4B_2[{}^4T_2(F)]$	50112	
${}^4B_2[{}^4T_2(D)]$	30120				

注: 实验值取自文献 [1].

3. 讨 论

1) 与文献 [14] 采用 Richardson 波函数不同的是这里采用了 Zhao 的波函数^[19]. 从这两种波函数发现, 通过超精细常数计算所得的键长是接近的, 并且都经验地满足 8 次反比律 $A_s = C/R^8$. 然而, 从 Richardson 波函数^[20,21] 可得自由 Mn^{2+} 的静电参量 $A = 174588 \text{ cm}^{-1}$, $B = 1101 \text{ cm}^{-1}$, $C = 4042 \text{ cm}^{-1}$, 旋轨耦合参量 $\zeta_d = 330 \text{ cm}^{-1}$, 波函数径向期待值 $r^2 = 1.6766 a_0^2$, $r^4 = 6.6731 a_0^4$, $r^{-3} = 4.0136 a_0^{-3}$. 由此计算的自由离子光谱与实验值相差较大, 因而进一步计算固体中的光谱是不可靠的. Zhao 的波函数

对自由离子和固体中的离子光谱作出了好的解释, 故本文采用该波函数.

2) 计算所得杂质中心的 Mn—F 键长 $R_{\parallel} = R_{\perp} = 0.2124 \text{ nm}$ 大于基质的 Mg—F 键长 ($R_{\parallel} = 0.1998 \text{ nm}$, $R_{\perp} = 0.1979 \text{ nm}$)^[35,36] 是可以理解的. 一是因为代位杂质离子 Mn^{2+} 的半径大于基质阳离子 Mg^{2+} 半径. 二是因为本文计算的是室温下的键长, 而实验是在 52 K 下测定的基质键长. 杂质中心的 Mn—F 键长 $R_{\parallel} = R_{\perp}$ 的结果是由实验发现超精细结构常数 $A_{s/\parallel} = A_{s/\perp}$ 确定的.

3) 计算所得 Mn—F 的键长 $0.2124 \pm 0.0010 \text{ nm}$ 与实验发现的 MnF_2 晶体中 Mn—F 的键长 $R_{\parallel} = 0.210 \text{ nm}$, $R_{\perp} = 0.213 \text{ nm}$ ^[33] 接近, 因而是可以接受的.

- [1] Remme S , Lehmann G , Recker K *et al* 1985 *Solid State Commun.* **56** 73
- [2] Rao J L , Krishma R M , Lakshman S V J 1987 *Phys. Stat. Sol.* (b) **143** K99
- [3] Li F Z , Zhou Y Y 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 472 (in Chinese) [李福珍、周一阳 1998 物理学报 **47** 472]
- [4] Dong H N , Wu X X , Wu S Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 616 (in Chinese) [董会宁、吴晓轩、邬劲轶等 2002 物理学报 **51** 616]
- [5] Jiang D Q , Li M H , Yu W L 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1625 (in Chinese) [蒋德琼、李敏惠、余万伦 1997 物理学报 **46** 1625]
- [6] Zhang H M , Ma D P , Liu D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1554 (in Chinese) [张红梅、马东平、刘 德 2002 物理学报 **51** 1554]
- [7] Yin C H , Han K , Ye S W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2280 (in Chinese) [殷春浩、韩 奎、叶世旺 2003 物理学报 **52** 2280]
- [8] Yang Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1981 (in Chinese) [杨子元 2004 物理学报 **53** 1981]
- [9] Li F Z , Li Z M 2002 *Chin. Phys.* **11** 940
- [10] Xie L H 1999 *Mater. Sci. Eng. B* **68** 80
- [11] Xie L H , Hu P , Zhao M G 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1247
- [12] Xie L H , Hu P , Zhao M G 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **111** 182
- [13] Xie L H , Hu P , Huang P 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 918
- [14] Zhao M G 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 43
- [15] Garcia J , Bianconi A , Benfatto M *et al* 1986 *J. Phys. C* **47** 8
- [16] Moreno M 1990 *J. Phys. Chem. Solids* **51** 835
- [17] Marshall W , Stuart R 1961 *Phys. Rev.* **123** 2048
- [18] Ballhausen C J 1962 *Introduction to Ligand Field Theory* (New York : McGraw-Hill)
- [19] Zhao M G , Bai G R , Jin H C 1982 *J. Phys. C :Solid State Phys.* **15** 5959
- [20] Richardson J W , Nieupert W C , Powell R R *et al* 1961 *J. Chem. Phys.* **36** 1057
- [21] Soules T F , Richardson J W , Vaught D M 1971 *Phys. Rev. B* **3** 2186
- [22] Rousseau J J , Leble A , Fayet J C 1978 *J. Phys. (Paris)* **39** 1215
- [23] Leble A 1982 *These d 'Eta* (Le Mans : Université du Maine)
- [24] Walker M B , Stevenson R W H 1966 *Proc. Phys. Soc.* **87** 35
- [25] Eastman D E , Shafer M W 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 1274
- [26] Aoki H , Arakawa M , Yosida T 1983 *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** 2216
- [27] Jeck R , Krebs J 1972 *Phys. Rev. B* **5** 1677
- [28] Shulman R G , Knox K 1960 *Phys. Rev.* **119** 94
- [29] Bucci C , Guidi G , Vignali C *et al* 1972 *Solid State Commun.* **10** 1115
- [30] Barriuso M T , Moreno M 1984 *Phys. Rev. B* **29** 3623
- [31] Folen V J 1972 *Phys. Rev. B* **6** 1670
- [32] Clogston A M , Gordon J P , Jaccarino V *et al* 1960 *Phys. Rev.* **117** 1222
- [33] Baur V W 1958 *Acta Crystallogr.* **11** 488
- [34] Shen G Y , Zhao M G 1984 *Phys. Rev. B* **30** 3691
- [35] Vidal G , Vidal J P , Zeyen C M E *et al* 1979 *Acta Cryst. B* **35** 1584
- [36] Baur W H , Khan A A 1971 *Acta Cryst. B* **27** 2133

Correlation between optical spectrum , electron paramagnetic resonance spectrum and local structure of $\text{MnF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ *

Xie Lin-Hua[†] Qiu Min

(Institute of Solid State Physics , Sichuan Normal University , Chengdu 610066 , China)

(Received 22 April 2005 ; revised manuscript received 8 July 2005)

Abstract

The optical luminescence spectrum and electron paramagnetic resonance hyperfine constant of $\text{MnF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ are given a unified explanation on the basis of semi-self consistent field d-orbit theory and a new method of determination of bond length from hyperfine constant. The bond length of Mn—F in $\text{MnF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ crystal is determined as 0.2124 ± 0.0010 nm.

Keywords : crystal field , electron paramagnetic resonance , optical and magnetic property

PACC : 7170C , 7155H , 3120B

* Project supported by the Key Program of Scientific Research Foundation of Education Bureau of Sichuan Province , China (Grant No. 2002A099).

[†] E-mail : xielh1974@163.com