

四角对称晶场中 ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子的磁相互作用 及其自旋哈密顿参量研究*

杨子元¹⁾²⁾ 郝 跃¹⁾

¹⁾ 西安电子科技大学微电子所, 西安 710071)

²⁾ 宝鸡文理学院物理系, 化学物理研究所, 宝鸡 721007)

(2004 年 10 月 22 日收到, 2004 年 11 月 29 日收到修改稿)

基于完全对角化方法, 研究了 ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子在四角对称晶场中的磁相互作用, 分析了自旋哈密顿参量(b_2^0 , g_{\parallel} , g_{\perp} , Δg)的微观起源. 结果表明: 在被考虑的大部分晶场区域, 人们通常考虑的 SO (spin-orbit) 磁相互作用的贡献最为重要; 然而, 对于零场分裂参量 b_2^0 而言, 来自其他机理(包括 SS (spin-orbit), SOC (spin-other-orbit), SO-SS-SOO) 的贡献在大部分晶场区域超过了 20%. 在部分晶场区域, 其他机理的贡献甚至超过 SO 机理的贡献. 详细地分析了 Macfarlane 零场分裂参量 b_2^0 近似三阶微扰理论的收敛性. 结果表明: 该理论在大部分晶场区域收敛性较差. 讨论了 $3d^3$ 态离子第一激发态 2E_g 分裂的微观起源, 并利用群论方法解释了在 C_{4v} 和 C_{3v} 对称晶场中 2E_g 态分裂的不同机理.

关键词: ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子, 磁相互作用, 自旋哈密顿参量, 完全对角化方法(CDM), 微扰理论方法 (PTM)

PACC: 7170C, 7510D, 7630F, 7170E

1. 引 言

$3d^N$ ($N = 1-9$) 电子组态的过渡金属离子是大多数激光材料、磁性材料、非线性光学材料等新型材料中的激活离子. 由于过渡金属离子在这些新型晶体材料中所起的重要作用, 特别是近年来, 人们在过渡金属氧化物中发现的高温超导、巨磁致电阻 (colossal magnetoresistance (CMR)) 等现象^[1,2], 使得这一领域的研究越来越受到国内外学者的关注. 事实上, 人们已经发现 CMR 现象是由于过渡金属离子的磁相互作用(如: 自旋与轨道耦合磁相互作用)与晶格之间强烈的耦合所导致的^[1]. 众所周知, 电子自旋共振技术是研究晶体中过渡金属离子电子结构以及它们与晶格之间相互作用的有效工具. 上世纪 50 年代, 剑桥学派建立了过渡金属离子在晶体中的自旋哈密顿理论, 通过微观自旋哈密顿 (SH) 参量来描述电子自旋共振的实验结果. 由于这些物理参量对晶体局域结构的微变非常敏感, 由此对于这些参

量的研究能提供掺杂晶体内部大量微观信息, 因此, 对晶体中过渡金属磁性离子磁相互作用以及 SH 参量的研究不仅具有重要的理论意义, 而且具有重要的应用价值.

${}^4B_1(3d^3)$ 态离子在四角对称晶场 (C_{4v} , D_4 , D_{2d} , D_{4h} 点群对称晶场) 中有三个独立的 SH 参量, 也就是零场分裂 (ZFS) 参量 b_2^0 和 Zeeman g -因子: g_{\parallel} 与 g_{\perp} . 众所周知, 微观哈密顿参量的获得有两种途径: 一种是微扰理论方法 (PTM), 这种方法仅仅考虑部分微观态对基态 SH 参量的贡献, 因此是获取 SH 参量的近似方法; 另外一种是完全对角化方法 (CDM), 这种方法考虑所有微观态对基态 SH 参量的贡献, 是一种获取 SH 参量更为精确的途径. 随着计算机技术的发展, CDM 已经被许多研究者所采用^[3-8]. 为了获取四角对称晶场中 ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子的 ZFS 参量 b_2^0 , Macfarlane^[9] 建立了四角对称晶场中 ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子 ZFS 参量 b_2^0 的近似三阶微扰理论, 由于这一理论在数学形式上的简洁, 因此被许多研

* 陕西省教育厅科学计划项目与宝鸡文理学院重点科研基金资助课题

† E-mail: yzyuan@tom.com

究者所引用^[10,11]. 然而, 近年来的一些研究表明, Macfarlane 的近似三阶微扰理论在某些晶场区域难以收敛^[12,13]. 事实上, 在上世纪 90 年代, Yeung^[14] 就曾指出: “Macfarlane 的近似微扰公式对部分 Cr^{3+} ($3d^3$) 系统是不可靠的, 必须用 CDM 核实其收敛性”. 纵观前人对 $B_1(3d^3)$ 态离子的研究, 我们发现, 无论是 PTM, 还是 CDM, 都是基于自旋与轨道(SO)磁相互作用机理. 事实上, 除了 SO 磁相互作用外, 电子之间还存在自旋与自旋(SS)磁相互作用, 一个电子的自旋与另外一个电子轨道(SOO)之间的磁相互作用^[15,16]. 最近, 我们对 $3d^{17}$ 与 $3d^{8[18]}$ 离子在 C_{3v} 点群对称晶体中 SH 参量的研究表明, 这些被人们忽略的磁相互作用对基态 SH 参量的贡献是不可忽略的.

本文将在以前研究的基础上完成如下工作: 1) 利用完全对角化方法, 建立 $B_1(3d^3)$ 态离子在四角对称晶场 ($C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$) 中的 SH 理论, 理论中将首次同时包括 SO, SS, SOO 三种磁相互作用对 SH 参量的贡献. 研究 SH 参量随晶场参量的变化关系, 并确定三种磁相互作用对 SH 参量的相对重要性; 2) 将 CDM 结果与 PTM 结果进行定量的比较, 对 Macfarlane 微扰理论的收敛性进行定量的评价; 3) 讨论 C_{4v} 与 C_{3v} 对称晶场中 $3d^3$ 离子第一激发态 2E_g 双重谱线结构的微观起源.

2. 理论背景

本文的研究是基于最近发展的 CFA/MSH (crystal field analysis/microscopic spin Hamiltonian) 软件^[18,19]. 这个软件是在 Yeung 和 Rudowicz^[20,21] 早期发展的 CFA 软件基础上发展起来的. 其理论方法是基于对 Hamiltonian 能量矩阵的完全对角化. 在四角对称晶场 ($C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$) 中, $3d^3$ 离子的 Hamiltonian 可以被写为:

$$H = H_{\text{ee}}(B, C) + H_{\text{CF}}(B_{kq}) + H_{\text{m}}(\xi_d, M^{(k)}) + H_{\text{Trees}}(\alpha), \quad (1)$$

其中 $H_{\text{ee}}, H_{\text{CF}}, H_{\text{m}}$ 分别表示库仑相互作用、晶体场 Hamiltonian、磁相互作用, Trees 修正^[22]. 参量 B 和 C 是电子之间库仑作用的 Racah 参数, B_{kq} 表示晶场参量. 在四角对称下, 仅仅有三个独立的晶场参量 B_{20}, B_{40}, B_{44} . 磁相互作用可以表示为:

$$H_{\text{m}} = H_{\text{SO}}(\xi_d) + H_{\text{SS}}(M^{(k)}) + H_{\text{SOO}}(M^{(k)}), \quad (2)$$

对于 $3d^N$ 电子组态, k 只能取 0 和 2. 晶场 Hamiltonian 可以用 Wybourne^[23] 符号表示为:

$$H_{\text{CF}} = B_{20} C_0^{(2)} + B_{40} C_0^{(4)} + B_{44} C_4^{(4)} + B_{4-4} C_{-4}^{(4)} (Z - \text{轴} // [100]). \quad (3)$$

一般情况下, 晶场参量之间满足关系式 $B_{k-q} = (-1)^q B_{kq}^*$. 在研究中, 晶场参量通常能分为立方部分与非立方部分的和, 也就是^[20]:

$$B_{kq} = B_{kq}^{\text{cubic}} (\text{cubic}) + B'_{kq} (\text{non-cubic}). \quad (4)$$

因此, 对于四角对称类型 I, (3) 式中的晶场 Hamiltonian 可以表示为:

$$H_{\text{CF}} = H_{\text{CF}}(\text{tetra}) + H_{\text{CF}}(\text{cubic}), \quad (5)$$

其中:

$$H_{\text{CF}}(\text{tetra}) = B'_{20} C_0^{(2)} + B'_{40} C_0^{(4)}, \quad (6a)$$

$$H_{\text{CF}}(\text{cubic}) = \sqrt{\frac{14}{5}} B_{44}^{\text{cubic}} [C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)})]. \quad (6b)$$

在立方对称下 (O_h 点群对称), 只有立方参量 $B_{40}^{\text{cubic}} = \sqrt{\frac{14}{5}} B_{44}^{\text{cubic}}$ 是非零的, 另外两个参量 B'_{20}, B'_{40} 均为零.

对于 $3d^3$ 电子组态, 建立的能量矩阵是 120×120 阶. 按照群表示理论, 在四角对称类型 I 情况下, 120 阶的矩阵能约化为四个 30×30 阶的矩阵, 它们分别对应不可约表示 $E'\alpha', E'\beta', E''\alpha'', E''\beta''$. 在零磁场下, $E'\alpha'$ 与 $E'\beta'$ 不可约表示对应的能量矩阵的本征值是完全简并的, $E''\alpha''$ 与 $E''\beta''$ 不可约表示对应的能量矩阵的本征值也是完全简并的. 输入相关参量后, 统一对角化能量矩阵, 将获得能级的精细分裂及其对应的全组态本征矢量. 其中基态的全组态本征矢量将用于 SH 参量的计算.

自由的 $3d^3$ 离子的基态是 4F , 在立方 O_h 点群对称晶场作用下, 4F 态将分裂为 ${}^4A_{2g}, {}^4T_{2g}, {}^4T_{1g}$ 三个态, 其中 ${}^4A_{2g}$ 是基态, 在四角对称(类型 I)晶场作用下, ${}^4A_{2g}$ 不发生分裂, 但其不可约表示变为 4B_1 , 在磁相互作用下(包括 SO, SS, SOO), 4B_1 将进一步分裂, 这个过程可以表示为:

$$B_1 \otimes D^{(3/2)} \rightarrow B_1 \otimes (E' \oplus E'') \rightarrow E' \oplus E''. \quad (7)$$

这个关系式表明: 在低对称四角晶场与磁相互作用联合作用下, 基态产生了进一步分裂. 在下文我们将看到其分裂的数值刚好是 ZFS 参量 b_2^0 的二倍. 但必须指出的是, 由于磁相互作用, 基态已经不是纯自旋

4 重态,部分激发态(包括其他自旋 4 重态和自旋 2 重态)通过磁相互作用混合到基态,基态的本征矢量是四角对称点群对应双值不可约表示基函数,这是球对称群对应 $3d^3$ 自由离子基函数 $\psi_i(=|^{2S+1}L, M_S, M_L\rangle)$ 的线性组合,即

$$|\varphi_1\rangle = |E'\alpha(^4B_1\downarrow^4A_{2g}\downarrow^4F)\rangle = \sum_{i=1}^{30} a_i |\psi_i\rangle, \quad (8a)$$

$$|\varphi_2\rangle = |E'\beta(^4B_1\downarrow^4A_{2g}\downarrow^4F)\rangle = \sum_{i=1}^{30} b_i |\psi_i\rangle, \quad (8b)$$

$$|\varphi_3\rangle = |E''\alpha''(^4B_1\downarrow^4A_{2g}\downarrow^4F)\rangle = \sum_{i=1}^{30} c_i |\psi_i\rangle, \quad (8c)$$

$$|\varphi_4\rangle = |E''\beta''(^4B_1\downarrow^4A_{2g}\downarrow^4F)\rangle = \sum_{i=1}^{30} d_i |\psi_i\rangle, \quad (8d)$$

这里我们用了符号 $|\Gamma_{C_{4v}}^{(2S+1)\Gamma_{4v}}\downarrow^{2S+1}\Gamma_{O_h}\downarrow^{2S+1}L\rangle$ ^[24], 它能够使人们清楚地看出每个态的真正来源. 应该指出的是, $|\varphi_1\rangle$ 与 $|\varphi_2\rangle$ 是 Kramers^[25]二重态, $|\varphi_3\rangle$ 与 $|\varphi_4\rangle$ 是 Kramers 二重态. 组态混合系数 a_i, b_i, c_i, d_i , 可以通过对角化能量矩阵获取.

按照微观自旋哈密顿理论, $3d^N$ 离子的有效自旋哈密顿可以表示为^[26,27]:

$$H_S = \sum_{k=2,4} \sum_{q=-k}^k f_k b_k^q O_k^q(S) + \mu_B B \cdot g \cdot S, \quad (9)$$

其中 b_k^q 是零场分裂参量(ZFSP), g 是 Zeeman g 因子, $O_k^q(s)$ 是扩展的 Stevens 算符. 对于 $3d^N$ 电子组态, 系数 $f_2 = 1/3, f_4 = 1/60$. 四角对称晶场(类型 I)中, $3d^3$ 离子有三个独立的 SH 参量, 其有效自旋哈密顿参量为:

$$H_S = b_2^0(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + \mu_B g_{\parallel} B_z S_z + \mu_B g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y). \quad (10)$$

按照自旋哈密顿理论^[26], 我们获得了下列关系:

$$b_2^0 = \frac{1}{2} [\epsilon(|E'(^4B_1\downarrow^4A_{2g}\downarrow^4F)\rangle) - \epsilon(|E''(^4B_1\downarrow^4A_{2g}\downarrow^4F)\rangle)], \quad (11)$$

$$g_{\parallel} = \mathcal{A} \langle k < \varphi_3 | L_z | \varphi_3 \rangle + 2.0023 \langle \varphi_3 | S_z | \varphi_3 \rangle,$$

$$g_{\perp} = k \langle \varphi_3 | L_x | \varphi_4 \rangle + 2.0023 \langle \varphi_3 | S_x | \varphi_4 \rangle. \quad (12)$$

(11)式中的 b_2^0 正好是 Kramers 二重态 $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ 与 $|\varphi_3\rangle, |\varphi_4\rangle$ 对应本征值之差的一半, 它可以从对角化完全能量矩阵获得.(12)式中 k 是轨道缩减因子^[9], 其中的矩阵元可以用 Racah 不可约张量算符技术计算^[28].

3. $^4B_1(3d^3)$ 态离子在四角对称晶场(类型 I)的 SH 参量

3.1. Macfarlane PTM 的收敛性

Macfarlane 基于 SO 磁相互作用机理, 利用微扰方法获得 $^4B_1(3d^3)$ 态离子在四角对称类型 I 晶场中 ZFS 参量近似三阶微扰解析表达式^[9]

$$b_2^0 = \frac{1}{3} \xi_d^2 \mu \left(\frac{1}{D_1^2} - \frac{1}{D_3^2} \right) - \frac{4}{9} \xi_d^2 \delta \left(\frac{1}{D_3} - \frac{1}{D_1} \right) - \frac{B \xi_d^2}{D_2 D_3^2} (3\mu - 4\delta). \quad (13)$$

(13)式中 ξ_d 是 SO 磁耦合系数, D_1, D_2, D_3 是零级能量间隔, 它们可以用表示电子库仑相互作用的 Racah 参数 B, C 以及纯立方晶场参量 D_q 表示^[9]. μ, δ 是纯四角晶场参数, 在立方对称晶场中, 这两个参数同时消失.(13)式中 Macfarlane 所用的晶场参数(CFP)与本文所引进的 CFP 有如下关系^[9,14]:

$$B'_{20} = \delta - \mu, \quad (14a)$$

$$B'_{40} = -\frac{3}{5} (3\mu + 4\delta), \quad (14b)$$

$$B_{44}^{\text{cubic}} = 3Dq \sqrt{\frac{35}{2}}. \quad (14c)$$

为了研究 Macfarlane 基于 PTM 获取的 ZFS 参量解析式的收敛性, 我们选择了典型的 $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ 离子在 C_{4v} 点群对称晶场中的光谱参数^[29,30]: $B = 570 \text{ cm}^{-1}, C = 3165 \text{ cm}^{-1}, \xi_d = 240 \text{ cm}^{-1}, \alpha = 70 \text{ cm}^{-1}, k = 0.7$ ^[9], $M^{(0)} = 1.4148 \text{ cm}^{-1}, M^{(2)} = 0.7791 \text{ cm}^{-1}$. 为具一般性, 我们选择了较宽的晶场范围, 即: $400 \text{ cm}^{-1} \leq Dq \leq 2000 \text{ cm}^{-1}, -4000 \text{ cm}^{-1} \leq \mu \leq 4000 \text{ cm}^{-1}, -4000 \text{ cm}^{-1} \leq \delta \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$. 由此研究了 SH 参量随晶场参量 D_q, μ, δ 的变化关系. 图 1 给出了零场分裂参量(ZFSP)随晶场参量(CFP) D_q, μ, δ 关系曲线. 图 1 中 CDM-SO 是本文的理论结果, 它表示仅仅考虑 SO 耦合磁相互作用的计算结果; CDM-Total 是本文的理论结果, 它表示了同时考虑 SO、SS 以及 SOO 三种磁相互作用的计算结果. 图 1 中 PTM

是我们利用 Macfarlane 三阶微扰解析表达式的计算结果.

从图 1 可以清楚的看出 ZFS 参量 b_2^0 对不同晶场参量的依赖关系. 在我们考虑的晶场范围内, Macfarlane 的 PTM 获得的 ZFS 解析式给出了与 CDM-SO 获得的 ZFS 相一致的变化趋势. 图 1(b) 中, CDM-SO 预言了 ZFS 参量随纯四角参量 μ 是非线性变化, 然而, Macfarlane 的 PTM 则预言了 ZFS 参量随纯四角参量 μ 是线性变化关系. 为了定量表示 Macfarlane PTM 与 CDM-SO 结果的相对差异, 我们定义了百分比参数:

$$\gamma_{b_2^0} = \frac{|(b_2^0)_{\text{CDM-SO}} - (b_2^0)_{\text{PTM}}|}{|(b_2^0)_{\text{CDM-SO}}|} \% . \quad (15)$$

参量 $\gamma_{b_2^0}$ 的大小能够表示 Macfarlane 零场分裂参量 b_2^0 解析式的收敛性. $\gamma_{b_2^0}$ 越小, 表明 Macfarlane 零场分裂参量 b_2^0 解析式的收敛性越好, 反之, $\gamma_{b_2^0}$ 越大, 表明 Macfarlane 零场分裂参量 b_2^0 解析式的收敛性越差. 我们的数值研究发现 $\gamma_{b_2^0}$ 的大小随晶场参量的变化而变化, 相关的百分比参数被列在表 1 的第 1 行和表 2 第 1 行与第 4 行. 表 1 表示了 $\gamma_{b_2^0}$ 随立方晶场参量 D_q 的变化, 表 2 表示了 $\gamma_{b_2^0}$ 随纯四角晶场参量 μ 与 δ 的变化. 从表 1 中能够看到, 在 $400 \text{ cm}^{-1} \leq D_q \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$ 晶场范围的大部分区域, PTM 结果与 CDM-SO 结果的百分数差异 $\gamma_{b_2^0}$ 超过了 20%, 尤其当 $D_q = 2000 \text{ cm}^{-1}$ 时, 百分数差异 $\gamma_{b_2^0}$ 达到了 49% (看表 1 的第 1 行). 从表 2 可以看到, 在 $-4000 \text{ cm}^{-1} \leq \mu \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ 晶场范围的大部分区域, PTM 结果与 CDM-SO 结果的百分数差异 $\gamma_{b_2^0}$ 超过了 20% (看表 2 第 1 行); 在 $-4000 \text{ cm}^{-1} \leq \delta \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ 晶场范围的大部分区域, PTM 结果与 CDM-SO 结果的百分数差异 $\gamma_{b_2^0}$ 超过了 30% (看表 2 第 4 行). 尤其, 当 $\mu = -1600 \text{ cm}^{-1}$ 时, $\gamma_{b_2^0}$ 达到了 14500% (看表 2 第 1 行). 其原因是由于在该晶场点 PTM 与 CDM-SO 计算的 ZFS 参量预言了相反的符号 (注: $\mu = -1600 \text{ cm}^{-1}$ 时, 我们获得了 ZFS 参量 $(b_2^0)_{\text{PTM}} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $(b_2^0)_{\text{CDM-SO}} = -0.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $(b_2^0)_{\text{PTM}} / (b_2^0)_{\text{CDM-SO}} = -13.5$).

由上文的分析能够看到, Macfarlane 基于 PTM 获得的 ZFS 参量 b_2^0 解析式在大部分晶场范围内收敛性较差, 在大部分晶场区域与 CDM-SO 结果的百

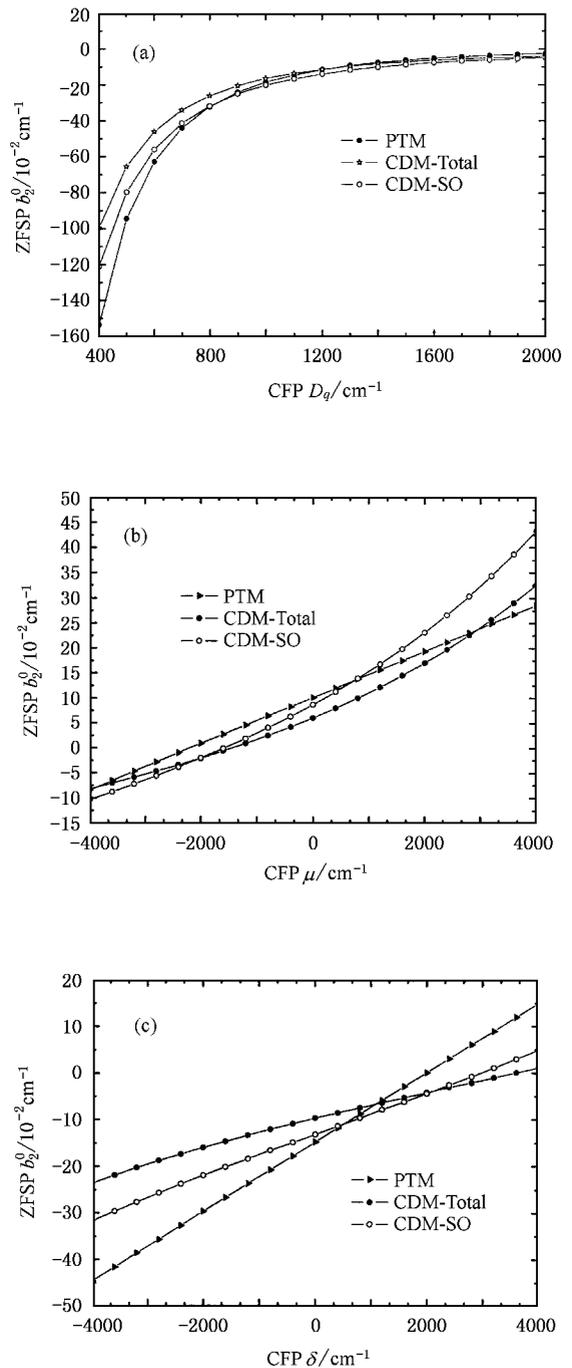


图 1 四角对称晶场中 ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子零场分裂参量 b_2^0 随晶场参量变化的关系曲线. (a) 零场分裂参量 b_2^0 随 D_q 变化的关系曲线 ($\mu = -32000 \text{ cm}^{-1}$, $\delta = 1350 \text{ cm}^{-1}$) (b) 零场分裂参量 b_2^0 随 μ 变化的关系曲线 ($\delta = 1350 \text{ cm}^{-1}$, $D_q = 1645 \text{ cm}^{-1}$) (c) 零场分裂参量 b_2^0 随 δ 变化的关系曲线 ($\mu = -32000 \text{ cm}^{-1}$, $D_q = 1645 \text{ cm}^{-1}$). 图中 PTM 表示 Macfarlane^[9] 微扰理论方法的数值结果; CDM 表示本文的完全对角化的数值结果, 其中 CDM-SO 表示只考虑了 SO 耦合磁相互作用, CDM-Total 表示同时考虑了 SO, SS 以及 SOO 磁相互作用.

分数差异超过了 20% . 正如 Rudowicz 等人^[24]曾经指出: PTM 不能为研究晶体结构无序、晶格畸变提供可靠的结果. 为了获得晶体结构无序与晶格畸变可靠的信息, 必须采用 CDM 获取 SH 参量”.

表 1 百分比参数 $\gamma_{b_2^0}$ 、 $\lambda_{b_2^0}$ 与 λ_{Δ_g} 随立方晶场参量 D_q 的变化

D_q/cm^{-1}	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$\gamma_{b_2^0}$	26.7	11.9	0.9	8.4	17.1	25.5	32.5	41.0	49.0
$\lambda_{b_2^0}$	21.8	21.9	22.2	22.3	22.8	22.9	22.2	22.0	22.5
λ_{Δ_g}	10.1	9.5	9.2	8.7	8.4	8.2	7.8	7.3	6.9

表 2 百分比参数 $\gamma_{b_2^0}$ 、 $\lambda_{b_2^0}$ 与 λ_{Δ_g} 随纯四角晶场参量 μ 与 δ 的变化

$\mu, \delta / 10^2 \text{ cm}^{-1}$	-40	-36	-32	-28	-24	-20	-16	-12	-8	-4	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
$\gamma_{b_2^0}(\mu)$	22.7	25	35.6	49.1	74.4	136.4	14500	150	60	32.2	17.4	6.3	0.7	7.1	11.6	16.5	20.3	24.1	27.6	31	33.9
$\lambda_{b_2^0}(\mu)$	25.6	23.9	21.7	21.3	11.4	4.5	71.4	119.3	63	51.2	43.3	41.8	44.4	38.8	36.6	35.9	35	34.1	33.9	33.4	32.8
$\lambda_{\Delta_g}(\mu)$	8.8	8.2	8.3	6.5	2.9	3.8	35.3	17.7	15.6	13.2	12.8	12	12.1	12	11.9	11.7	11.4	11.5	11.3	11.4	11.2
$\gamma_{b_2^0}(\delta)$	40.7	40.5	39.4	38.9	37.4	35	32.2	28.8	25.3	19.5	12.1	3.5	9.3	25.3	53.2	102.3	219.2	862.5	718.2	300	200
$\lambda_{b_2^0}(\delta)$	34.3	35.2	36.5	36.7	36.8	37.5	37.4	37.3	37.2	36.7	36.1	32.6	29.3	23.4	17	4.8	16.1	61.9	210	2900	354.5
$\lambda_{\Delta_g}(\delta)$	9.8	9.8	9.9	9.8	9.7	9.7	9.6	9.6	9.6	9.4	9.2	9.0	8.8	8.5	7.2	3.7	66.7	17.6	13.4	12.3	12.3

3.2. ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子 SH 参量的微观起源

在第 2 节我们已经指出, 在四角对称($C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$)晶场中, ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子有 3 个独立的 SH 参量, 即 ZFS 参量 b_2^0 与 Zeeman g -因子 $g_{//}, g_{\perp}$. 在前人的研究中, 无论是 PTM 还是 CDM 对于 SH 参量的研究都是基于 SO 磁相互作用机理. 为了研究 SS 以及 SOO 磁相互作用对 SH 参量的贡献, 我们在 CDM 研究中除了考虑 SO 磁相互作用外, 也同时考虑了 SS 与 SOO 磁相互作用. 为了研究三种磁相互作用对 SH 贡献的相对大小, 我们定义 $(X)_{\text{SO}}, (X)_{\text{SS}}, (X)_{\text{SOO}}$ [$X \equiv b_2^0, \Delta g (= g_{//} - g_{\perp})$] 分别表示 SO、SS、SOO 磁相互作用单独作用时对 SH 参量的贡献, 而定义 $(X)_{\text{Total}}$ 表示同时考虑 SO、SS、SOO 三种磁相互作用对 SH 参量的贡献. 我们发现在所有晶场区域:

$$(b_2^0)_{\text{Total}} \neq (b_2^0)_{\text{SO}} + (b_2^0)_{\text{SS}} + (b_2^0)_{\text{SOO}}, \quad (16a)$$

$$(\Delta g)_{\text{Total}} \neq (\Delta g)_{\text{SO}} + (\Delta g)_{\text{SS}} + (\Delta g)_{\text{SOO}}. \quad (16b)$$

这表明同时考虑三种磁相互作用获取的 SH 参量并不等于单独考虑三种磁相互作用获取的 SH 参量之和, 这也表明三种磁相互作用之间存在着一种联合作用, 这种联合作用可以表示为:

$$(b_2^0)_{\text{SO-SS-SOO}} = (b_2^0)_{\text{Total}} - [(b_2^0)_{\text{SO}} + (b_2^0)_{\text{SS}} + (b_2^0)_{\text{SOO}}], \quad (17a)$$

$$(\Delta g)_{\text{SO-SS-SOO}} = (\Delta g)_{\text{Total}} - [(\Delta g)_{\text{SO}} + (\Delta g)_{\text{SS}} + (\Delta g)_{\text{SOO}}]. \quad (17b)$$

最近我们对 $3d^{17}$ 与 $3d^{18}$ 离子在 C_{3v} 点群对称晶场中 SH 参量的研究中也发现了类似的联合作用机

制. 事实上, Sharma^[31] 以及 Yu^[32] 利用 PTM 研究 ${}^6S(3d^5)$ 态离子 SH 参量时也提出了类似的 SO-SS 联合机理. 因此, 在四角对称晶场中, ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子的 SH 参量起源于四种机制: 即: SO, SS, SOO 以及 SS-SS-SOO 联合机理. 在所选的晶场区域, 当晶场变化时, 下列关系式始终成立:

$$(b_2^0)_{\text{SO}} > (b_2^0)_{\text{SO-SS-SOO}} >> (b_2^0)_{\text{SOO}} > (b_2^0)_{\text{SS}} \quad (18a)$$

$$(\Delta g)_{\text{SO}} >> (\Delta g)_{\text{SOO}} > (\Delta g)_{\text{SO-SS-SOO}} > (\Delta g)_{\text{SS}} \quad (18b)$$

为了定量表示除 SO 机制外其他三种过去被人们忽略的机理, 即: SS、SOO 以及 SO-SS-SOO 联合机理对 SH 参量贡献的百分数, 我们定义了下列百分数参量:

$$\lambda_Y = \frac{|Y_{\text{CDM-Total}} - Y_{\text{CDM-SO}}|}{|Y_{\text{CDM-Total}}|} \% \quad (19)$$

(19) 式中, Y 表示 $b_2^0, g_{//}, g_{\perp}, \Delta g$ 参数. 百分数参数 λ_Y 越大表示被人们过去忽略的三种机制的贡献越大, λ_Y 越小表示被人们过去忽略的三种机制的贡献越小. 由于 $\lambda_{g_{//}}$ 与 $\lambda_{g_{\perp}}$ 非常小, 其大小均不超过 1%, 因此没有在表中列出. 表 1 与表 2 仅仅给出了 $\lambda_{b_2^0}$ 与 λ_{Δ_g} 随晶场参量的变化. 从表 1 与表 2 可以看出, 在立方晶场参量 D_q 变化区域内, 百分数参数 $\lambda_{b_2^0}$ 的大小全部超过了 20%, 而百分数参数 λ_{Δ_g} 大部分在 10% 以下. 在纯四角晶场参量 μ, δ 变化的大部分区域, 百分数参数 $\lambda_{b_2^0}$ 的大小超过了 30%, 而百分数参数 λ_{Δ_g} 的大多在 10% 以下.

为了更直观地表示参量 $b_2^0, g_{//}, g_{\perp}, \Delta g$ 随晶

场大小的变化,图 1—4 绘制了 $b_2^0, g_{\parallel}, g_{\perp}, \Delta g$ 随晶场参量变化的关系曲线. 图中同时给出了 CDM-SO 与 CDM-Total 的数值结果. 从图 2 和图 3 可以看出, g_{\parallel} 与 g_{\perp} 随立方晶场参量 D_q 变化非常敏感, 同时这两个参量与参量 D_q 之间成非线性变化关系; 然而, g_{\parallel} 与 g_{\perp} 随纯四角晶场参量 μ, δ 的变化不敏感并近似成线性变化关系. 从图 4 可以看出, Δg 随三个晶场参量 D_q, μ, δ 的变化都非常敏感, 同时与

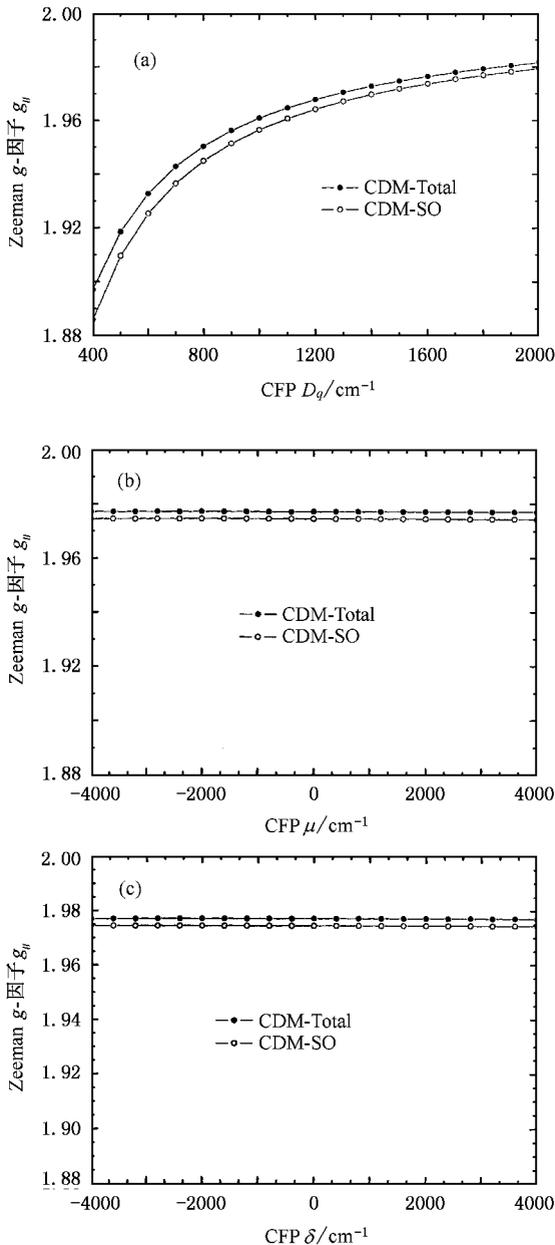


图 2 四角对称晶场中 ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子 Zeeman g -因子 g_{\parallel} 随晶场参量变化的关系曲线. (a) g_{\parallel} 随 D_q 变化的关系曲线 (b) g_{\parallel} 随 μ 变化的关系曲线 (c) g_{\parallel} 随 δ 变化的关系曲线. 相关的参量与图 1 相同.

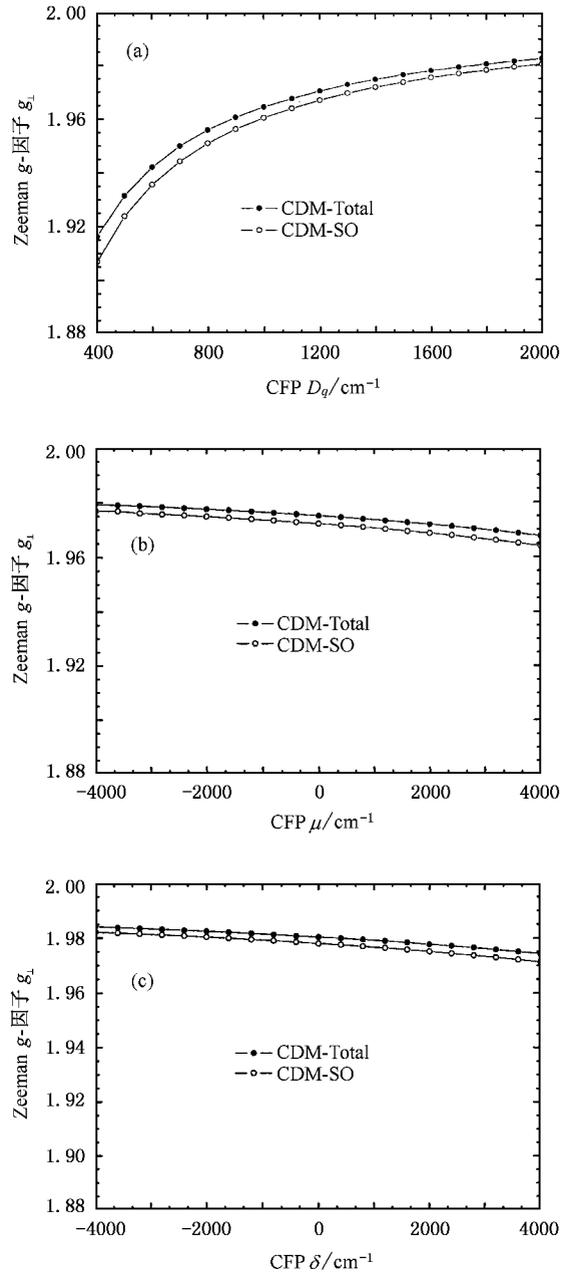


图 3 四角对称晶场中 ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子 Zeeman g -因子 g_{\perp} 随晶场参量变化的关系曲线. (a) g_{\perp} 随 D_q 变化的关系曲线 (b) g_{\perp} 随 μ 变化的关系曲线 (c) g_{\perp} 随 δ 变化的关系曲线. 相关的参量与图 1 相同.

这三个参量之间全部成非线性关系. 这些结果能使我们得出两个结论 (a) g_{\parallel}, g_{\perp} 主要来自立方晶场的贡献, 四角低对称晶场对 g_{\parallel}, g_{\perp} 的贡献相对较小. (b) $b_2^0, \Delta g$ 是四角低对称晶场与磁相互作用共同作用的结果. 我们的数值计算发现: 如果不考虑四角对称晶场 (让 $\mu = \delta = 0$, 而考虑三种磁相互作用) 则 $b_2^0 = 0, \Delta g = 0$; 如果不考虑三种磁相互作用

(但让 $\mu \neq \delta \neq 0$) 则 $b_2^0 = 0, \Delta g = 0$. 只有同时考虑四角低对称晶场与三种磁相互作用时 b_2^0 与 Δg 才会不为零. 这表明 ZFS 参数 b_2^0 与 Zeeman g 因子的各向异性是由于四角低对称晶场与磁相互作用的共同作用的结果.

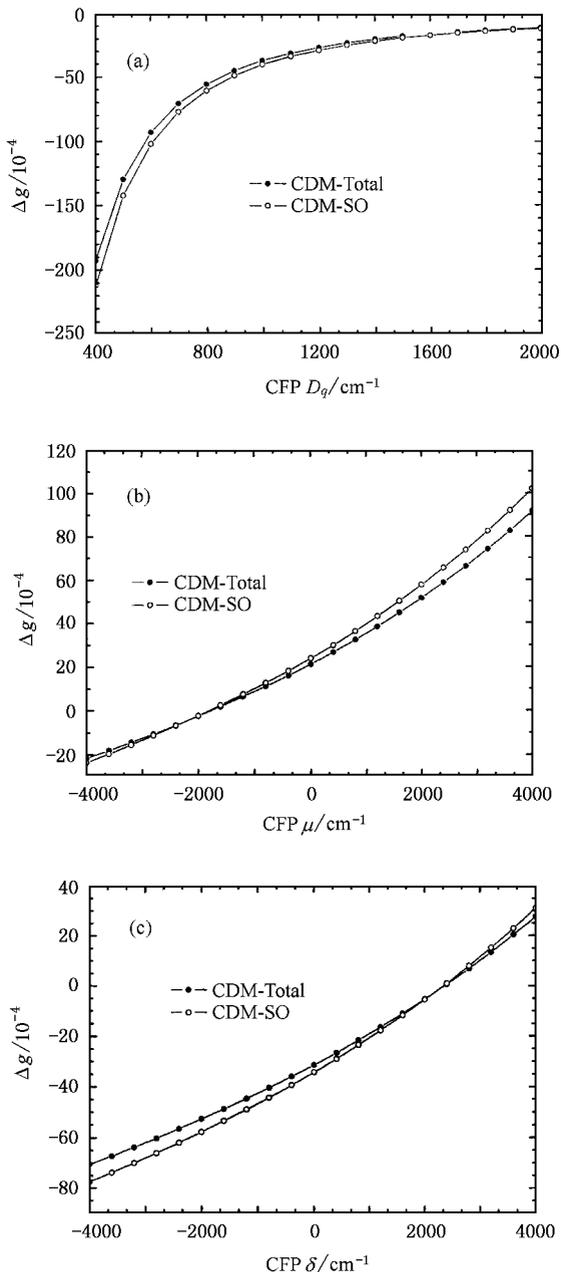


图4 四角对称晶场中 $^4B_1(3d^3)$ 态离子 $\Delta g(g_{\parallel} - g_{\perp})$ 随晶场参量变化的关系曲线.(a) Δg 随 D_q 变化的关系曲线 (b) Δg 随 μ 变化的关系曲线 (c) Δg 随 δ 变化的关系曲线. 相关的参量与图1相同.

3.3. 2E 态的双重谱线结构

$3d^3$ (例如: Cr^{3+}) 离子在 O_h 点群对称晶场作用

下, 其自由离子光谱项 2G 分裂为 $^2E_g, ^2T_{1g}, ^2T_{2g}, ^2A_{1g}$ 四个态, 其中 2E_g 态在四个态中能量最低. 当立方晶场参量 D_q 与 Racah 参量 B 的比值(D_q/B) 近似大于 $2.0^{[33,34]}$ (例如: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}; D_q/B \approx 2.8$; $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}; D_q/B \approx 2.9$), Cr^{3+} 离子的第一激发态是 2E_g ; 在低对称晶场中, 2E_g 将进一步分裂成两个能级. 例如: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (C_{3v} 点群对称) 晶体中观测到 2E_g 的分裂为 29.14 cm^{-1} ^[35], $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ (C_{4v} 点群对称) 晶体中观测到 2E_g 的分裂为 94 cm^{-1} ^[36]. 对于 Cr^{3+} 在 C_{3v} 对称晶场作用下 2E_g 的研究发现^[12]: 2E_g 的分裂的物理起源是由于纯三角对称晶场(v, v')^{9,35]}与磁相互作用的联合作用, 仅有低对称晶场作用或者仅有磁相互作用都不会引起 2E_g 的分裂. 然而, 本文的研究发现, Cr^{3+} 在四角对称($C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$) 晶场作用下 2E_g 态分裂与 C_{3v} 晶场作用下 2E_g 态的分裂有不同物理机理. 研究表明, 磁相互作用单独不能使 2E_g 态发生分裂, 然而, 纯四角对称晶场却能使 2E_g 态发生分裂. 为了定量的说明其中的关系, 本文利用了 CDM 研究了 $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体 2E_g 双重谱线结构. 对于 $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ 晶体光谱参数选为^[29,30]: $D_q = 1645 \text{ cm}^{-1}, \mu = -3200 \text{ cm}^{-1}, \delta = 1350 \text{ cm}^{-1}, B = 570 \text{ cm}^{-1}, C = 3165 \text{ cm}^{-1}, \xi_d = 240 \text{ cm}^{-1}, \alpha = 70 \text{ cm}^{-1}, M^{(0)} = 1.4148 \text{ cm}^{-1}, M^{(2)} = 0.7791 \text{ cm}^{-1}$. 对于 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体光谱参数选为^[30,35]: $D_q = 1810 \text{ cm}^{-1}, v = 800 \text{ cm}^{-1}, v' = 680 \text{ cm}^{-1}, B = 650 \text{ cm}^{-1}, C = 3120 \text{ cm}^{-1}, \xi_d = 180 \text{ cm}^{-1}, \alpha = 0 \text{ cm}^{-1}, M^{(0)} = 1.4148 \text{ cm}^{-1}, M^{(2)} = 0.7791$. 所有计算结果被列在表3中. 为了便于比较, 在表3的计算值中保留了四位小数.

从表3可以看出, 对于掺杂晶体 $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ (C_{4v}) 2E_g 态的分裂主要来自于四角晶场单独作用的贡献 (达 97.1% (看表3(B))), 磁相互作用与四角晶场联合贡献总和仅仅 2.9%. 同时能够看到, 磁相互作用单独对 2E_g 态的分裂没有任何贡献 (看表3(A)), SS 或 SOO 与四角晶场的联合作用对 2E_g 态的分裂的贡献也很小 (看表3(C), (D)), SO 和四角晶场联合作用显稍明显, 但计入 SS 和 SOO 后发现 SO-SS-SOO 与四角晶场的联合作用最终对 2E_g 态的分裂只有上述很少的贡献. 然而, 对于 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (C_{3v}) 晶体, 三角低对称晶场单独作用对 2E_g 态的分裂没有任何贡献 (看表3(B)), 磁相互作用单独作用

对²E_g 态的分裂也没有任何贡献(看表 3(A)),SS 或 SOO 与四角晶场的联合作用对²E_g 态的分裂的贡献很小(看表 3(C),(D)),²E_g 态的分裂全部来自三

角晶场与磁相互作用的联合作用,其中来自三角晶场与 SO 磁相互作用联合作用的贡献达 91.4%.

表 3 MgO:Cr³⁺ 与 Al₂O₃:Cr³⁺ 晶体²E_g 态分裂 ΔE(²E)

晶体	局域对称	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	实验
MgO:Cr ³⁺	C _{4v}	0	83.1609	83.1605	83.1808	87.1407	85.6836	94 ^[36]
Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺	C _{3v}	0	0	-0.0002	-0.0005	28.4807	31.1635	29.14 ^[35]

(A) 没有考虑四角(或三角)晶场,考虑了三种磁相互作用

(B) 考虑了四角(或三角)晶场,没有考虑三种磁相互作用

(C) 考虑了四角(或三角)晶场与 SS 磁相互作用

(D) 考虑了四角(或三角)晶场与 SOO 磁相互作用

(E) 考虑了四角(或三角)晶场与 SO 磁相互作用

(F) 考虑了四角(或三角)晶场与 SO,SS 及 SOO 三种磁相互作用

四角晶场单独作用为什么能分裂²E_g 态,而三角晶场的单独作用却不能使²E_g 态分裂.其原因在于四角畸变与三角畸变的方向不同.3d³ 离子立方光谱项²E_g 态的轨道电子云极大,一个态沿 Z 轴(Z//[001]),另一个沿 X 和 Y 轴.三角畸变沿立方体体对角线方向,故轨道两态仍然简并,而四角畸变沿 Z 轴方向,故轨道两态能级不再简并而被分裂.

当然我们也能利用群论给予解释.按照群论,²E_g 态在 C_{3v} 晶场中不产生分裂,其不可约表示变为²E,在磁相互作用下(主要 SO),²E 将进一步分裂为 E' 与 E'' 两个能级.然而,²E_g 态在 C_{4v} 晶场中将直接分裂为²A₁ 与²B₁ 态,在磁相互作用下(主要 SO),这两个能级不再产生分裂,但能级有微小的移动,不可约表示变为 E' 与 E''.这两个过程可以表示为:

$${}^2E_g(O_h) \xrightarrow{+C_{3v}} {}^2E \xrightarrow{+SO} E \otimes E' \rightarrow E' \oplus E'' \quad (\text{对于 } C_{3v}) \quad (20a)$$

$$\begin{aligned} & \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \\ {}^2E_g(O_h) & \xrightarrow{+C_{4v}} \begin{array}{l} {}^2A_1 \xrightarrow{+SO} A_1 \otimes E' \rightarrow E' \\ {}^2B_1 \xrightarrow{+SO} B_1 \otimes E' \rightarrow E'' \end{array} \quad (\text{对于 } C_{4v}) \quad (20b) \end{aligned}$$

4. 讨论与结论

四角对称晶场(C_{4v}, D₄, D_{2d}, D_{4h})作用下,⁴B₁(3d³) 态离子自旋哈密顿参量参量(包括:b₂⁰, g_{||}, g_⊥, Δg)起源于四种机理,即:SO 机理,SS 机理,SOO 机理以及 SO-SS-SOO 联合作用机理.所有参量在所考虑晶场的大部分区域,SO 机理起主导作用.然而,对于零场分裂参量 b₂⁰ 而言,在立方晶场参量 Dq 的变化区域,除 SO 机理外的其他三种机理的贡献超过 20%.在纯四角晶场 μ 与 δ 的变化的大部分区域,除 SO 机理外的其他三种机理的贡献超过

30%,甚至在部分区域其他三种机理的贡献超过了 SO 机理的贡献.在其他过渡离子中还未发现其他三种机理对零场分裂有如此大的贡献.最近我们对 3d² 态离子在 C_{3v} 晶场中 SH 参量研究表^[17]:在所考虑的晶场变化区域,除 SO 机理外的其他三种机理对零场分裂参量的贡献最大不超过 18.2%,大部分晶场区域的贡献则在 10%左右.这个结果表明,被人们以前忽略的其他三种机理对于四角对称中⁴B₁(3d³) 态离子的 SH 参量而言显得更为重要.近年来,由于 SH 参量对于晶体微观结构的敏感性,许多研究者都利用 SH 参量研究掺杂晶体的微观结构、缺陷、结构无序(Structural disorder)等,如果忽略这三

种机理的贡献将无法获得可靠的结果.

对于 Zeeman g -因子 $:g_{\parallel}, g_{\perp}$ 而言, 来自其他三种机理贡献在所考虑晶场区域则不超过 1%, 然而, 对 $\Delta g (= g_{\parallel} - g_{\perp})$ 而言, 来自其他三种机理的贡献却是可观的(大部分晶场区域其贡献在 10% 左右, 参看表 1 和表 2). 此外, 对四角对称的 ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子研究还发现, 来自四种机理对参量 b_2^0 贡献大小的次序是 $(b_2^0)_{s_0} > (b_2^0)_{s_0-ss-s_0} > (b_2^0)_{s_{00}} > (b_2^0)_{s_s}$. 最近对 C_{3v} 对称晶场中 ${}^3A_2(3d^2)$ 态离子的研究则发现: $(b_2^0)_{s_0} > (b_2^0)_{s_0-ss-s_0} > (b_2^0)_{s_s} > (b_2^0)_{s_{00}}$. 同时我们发现, 对于四角晶场中的 ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子 $(b_2^0)_{s_s}$ 与 $(\Delta g)_{s_s}$ 在所有晶场变化区域其值为零, 但对于 C_{3v} 对称晶场中 ${}^3A_2(3d^2)$ 态离子而言 $(b_2^0)_{s_s}$ 与 $(\Delta g)_{s_s}$ 并不为零, 而且 $(b_2^0)_{s_s}$ 很可观. 尽管对于 ${}^4B_1(3d^3)$ 态离子而言 $(b_2^0)_{s_s}$ 与 $(\Delta g)_{s_s}$ 为零, 但 SS 磁相互作用在联

合机理 SO-SS-SOO 却有一定贡献. 这些结果也表明了对于不同对称晶场中的不同过渡金属离子, 四种不同机理的作用是不同的.

此外, 通过对 $3d^3$ 离子第一激发态研究发现, 2E_g 态的分裂对于 C_{4v} 和 C_{3v} 晶场有不同的微观起源. 对于 C_{4v} 对称而言, 纯四角晶场的单独作用能够直接分裂 2E_g 态, 并且其贡献起主导作用, 而纯四角晶场与磁相互作用联合作用的贡献则较小. 然而, 对于 C_{3v} 对称而言, 纯三角晶场的单独作用不可能分裂 2E_g 态. 2E_g 态分裂的大小全部来自三角晶场与磁相互作用的联合作用.

作者之一杨子元感谢香港教育学院 Yueng Yau Yuan 博士与香港城市大学 C. Rudowicz 教授为作者提供 CFA/MSH 软件, 同时感谢 Rudowicz 教授来宝鸡访问期间的有益讨论.

- [1] Tokura Y and Nagaosa N 2000 *Science* **288** 462
- [2] Rudowicz C and Yu W L 1991 *Supercond. Sci. Technol.* **4** 535
- [3] Zhang H M, Ma D P and 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]
- [4] Yang Z Y, Rudowicz C and Yeung Y Y 2003 *J. Chem. Phys. Solids* **64** 887
- [5] Zhao M G and Lei Y 1997 *J. Phys. Condens. Matter* **9** 529
- [6] Zhou Y Y 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 122 (in Chinese) [周一阳 1995 物理学报 **44** 122]
- [7] Yin C H, Han K and 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] Febraro S 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 2577
- [9] Macfarlane R M 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 2066
- [10] Du M L and Zhao M G 1986 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** 2935
- [11] Zheng W C 1997 *Physica B* **233** 125
- [12] Yang Z Y, Rudowicz C and Qin J 2002 *Physica B* **318** 188
- [13] Zhao M G 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 8003
- [14] Yeung Y Y 1990 *J. Phys. Condens. Matter* **2** 2461
- [15] Blume M and Watson R E 1963 *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 271** 565
- [16] Blume M and Watson R E 1962 *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 270** 127
- [17] Yang Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1981 (in Chinese) [杨子元 2004 物理学报 **53** 1981]
- [18] Yang Z Y, Hao Y, Rudowicz C and Yeung Y Y 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** 3481
- [19] Rudowicz C, Yang Z Y, Yeung Y Y and Qin J 2003 *J. Chem. Phys. Solids* **64** 1419
- [20] Yeung Y Y and Rudowicz C 1992 *Computers Chem.* **16** 207
- [21] Yeung Y Y and Rudowicz C 1993 *J. Computational Phys.* **109** 150
- [22] Gerloch M and Slade R C 1973 *Ligand Field Parameters* (London: Cambridge University Press)
- [23] Wybourne B G 1965 *Spectroscopic Properties of Rare Earth*, (New York: Wiley)
- [24] Rudowicz C, Yeung Y Y, Yang Z Y and Qin J 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 5619
- [25] Abragam A and Bleaney B 1986 *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford: Clarendon Press) 1970 (New York: Dover)
- [26] Rudowicz C and Misra S K 2001 *Appl. Spectr. Rev.* **36** 11
- [27] Rudowicz C and Sung H W F 2001 *Physica B* **300** 1
- [28] Silver B L 1976 *Irreducible Tensor Methods* (New York: Academic Press)
- [29] Fairbank W M and Klauminzer G K 1975 *Phys. Rev. B* **7** 500
- [30] Fraga S, Karwowski J and Saxena K M S 1976 *Handbook of Atomic Data* (Amsterdam: Elsevier)
- [31] Sharma R R, Orbach R and Das T P 1966 *Phys. Rev.* **149** 257
- [32] Yu W L, Zhao M G and Lin Z Q 1985 *J. Phys. C Solid State Phys.* **18** 1857
- [33] Figgis B N and Hitchman M A 2000 *Ligand Field Theory and Its Applications* (New York: Wiley-Vch)
- [34] Struve B and Huber G 1985 *Applied Phys. B* **36** 195
- [35] Macfarlane R M 1970 *Phys. Rev. B* **1** 989
- [36] McDonagh C M, Henderson B, Imbusch G F and Dawson P 1980 *J. Phys. C Solid State Phys.* **13** 3309

Investigations of magnetic interactions and spin-Hamiltonian parameters for ${}^4B_1(3d^3)$ state ion in a tetragonal crystal field*

Yang Zi-Yuan^{1,2)†} Hao Yue¹⁾

¹⁾*Institute of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China*

²⁾*Institute of Chemistry and Physics, Department of Physics, Baoji University of Arts and Science, Baoji 721007, China*

(Received 22 October 2004; revised manuscript received 29 November 2004)

Abstract

The magnetic interactions as well as the microscopic origins of the spin-Hamiltonian (SH) parameters including b_2^0 , g_{\parallel} , g_{\perp} , Δg for ${}^4B_1(3d^3)$ state ion in a tetragonal crystal field have been investigated using the complete diagonalization method (CDM). It is found that the contribution to the spin-Hamiltonian parameters arising from the spin-orbit (SO) magnetic interaction is the most important for most part of the crystal field (CF) ranges. However, the contributions to the zero-field split (ZFS) parameter b_2^0 from the other three mechanisms including the SS mechanism and SOO mechanism as well as SO-SS-SOO combined coupling mechanism exceed 20% for most part of the CF ranges, especially for some CF ranges, in which the contributions to the ZFS parameter b_2^0 from the other three mechanisms exceed that from the SO mechanism. It is shown in present studies that the approximate expression of ZFS parameter b_2^0 developed by Macfarlane is not convergent for most part of the CF ranges. The microscopic origins of the splitting in the lowest existing state 2E_g are studied. Different mechanisms of the splitting 2E_g state for C_{4v} and C_{3v} crystal fields are explained using group theory.

Keywords: ${}^4B_1(3d^3)$ state ion, magnetic interaction, spin-Hamiltonian parameters, complete diagonalization method, perturbation theory method

PACC: 7170C, 7510D, 7630F, 7170E

* Project supported by Science Foundation of the Education Department of Shaanxi Province, China and by the Key Research Foundation of Baoji University of Arts and Science.

†E-mail: yziyuan@tom.com