

轴对称晶场中 d^3 离子激发态对 4A_2 基态 自旋哈密顿参量的影响*

魏 群^{1)†} 杨子元²⁾ 王参军²⁾ 许启明¹⁾

1) 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

2) 宝鸡文理学院物理系非线性研究所, 宝鸡 721007)

(2006 年 5 月 16 日收到, 2006 年 6 月 6 日收到修改稿)

采用完全对角化方法, 讨论了三角对称和四角对称下 d^3 离子自旋二重态和自旋四重态对基态 ${}^4A_2({}^4F)$ 自旋哈密顿(SH)参量(包括零场分裂(ZFS)和 g 因子)的影响机理. 并对影响基态 SH 参量的四种机理(SO 机理, SS 机理, SOO 机理和 SO-SS-SOO 联合机理)进行了分析. 结果表明, 自旋二重态与四重态对 d^3 离子基态零场分裂都具有重要贡献, 而基态 g 因子主要由四重态决定, 二重态对 g 因子贡献很小. 此外, 发现 SS 机理和 SOO 机理对基态 EPR 参量的贡献主要由四重态决定, 二重态的影响很小.

关键词: 自旋哈密顿参量, 完全对角化方法, 自旋二重态, 激发态

PACC: 7170C, 7510D, 7630F

1. 引 言

过渡金属离子是许多磁性材料、激光材料中的活性离子. 由于这些活性离子在晶体材料中所起的重要作用, 对这些离子的研究一直受到国内外学者的关注^[1-3]. Macfarlane^[4,5]在考虑自旋-轨道耦合作用和部分激发态的情况下, 用微扰环方法获得了三角对称和四角对称下 d^3 电子组态离子的 SH 参量的微扰近似解析式. Zdansky^[6]也利用近似微扰方法独立地获得了 SH 参量中零场分裂参量的近似解析式. 然而, 最近的一些研究表明, 这些近似的解析式在许多情况下难以收敛^[7-9]. 事实上, 要获得对 SH 更为精确的确定, 就必须用完全对角化方法进行全组态计算^[10]. 众所周知, 对于过渡金属离子, 电子之间除了自旋与轨道(SO)磁相互作用外, 还存在电子自旋与自旋(SS)一个电子自旋与另外电子轨道(SOO)之间的磁相互作用. 多数学者在研究中往往仅考虑 SO 磁相互作用, 而忽略了 SS 与 SOO 磁相互作用. 然而, 最近的一些研究则表明, SS 和 SOO 作用在研究过渡金属离子基态 SH 参量中的影响不可

忽略^[11-13]. 这些研究的定量结果表明: 对于 4A_2 态离子, SH 参量来自多种微观机理, 这些机理包括 SO 机理、SS 机理、SOO 机理和 SO-SS-SOO 联合机理^[13]. 对 d^3 电子组态, 晶场激发态包括自旋四重态和自旋二重态, 因此, 从理论上定量确定自旋四重态与自旋二重态以及它们独立作用对四种机理的贡献是很有意义的工作. 据我们所知, 自旋四重态和自旋二重态以及独立作用对四种微观机理的影响至今还没有学者涉及过. 本文将在我们以前研究的基础上对上述问题进行系统研究, 并给出定量的结果.

2. 理论基础

轴对称晶场包括三角对称晶场与四角对称晶场, 本文的研究仅涉及三角对称类型 I (C_{3v}, D_3, D_{3d}) 与四角对称类型 I ($C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$). 在轴对称晶场中, $3d^3$ 电子体系哈密顿为

$$H = H_{ee}(B, C) + H_{CF}(B_{lq}) + H_M(\zeta_d, M_0, M_2) + H_T(\alpha), \quad (1)$$

其中, H_{ee} , H_{CF} , H_M , H_T 分别表示静电库仑作用、晶体场作用、磁相互作用和 Trees 修正. 磁相互作用

* 陕西省教育厅科学计划项目(批准号 D5JK139)与宝鸡文理学院重点科研基金(批准号 ZK2505, ZK2549)资助的课题.

† E-mail: weiaqun@tom.com

包括 SO, SS 和 SOO 作用.

在研究中,对于三角对称晶场,我们采用下列晶场参量关系式^[14,15]:

$$B_{20} = V - 2\sqrt{2}V', \quad (2a)$$

$$B_{40} = -14Dq + 2w/3, \quad (2b)$$

$$B_{43} = -\sqrt{\frac{7}{10}}(20Dq + w/3), \quad (2c)$$

其中 $w = 2V + 3\sqrt{2}V'$. 这里 B_{kq} 是 Wybourne 晶场符号, V, V' 与 Dq 是 Pryce 和 Runciman (P-R)^[16] 引入的晶场符号. 对于四角对称晶场, Wybourne 晶场符号与 P-R 的晶场符号有下列关系^[10,14]:

$$B_{20} = \delta - \mu, \quad (3a)$$

$$B_{40} = 21Dq - \frac{3}{5}(3\mu + 4\delta), \quad (3b)$$

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

对 d^3 电子组态,有 120 个微观态,其中有 40 个自旋四重态,80 个自旋二重态. 这样,建立的能量矩阵就是 120×120 阶矩阵. 按照群表示理论,在三角对称晶场中, 120×120 阶矩阵能够约化为三个小矩阵,其维数分别为 42×42 (E''), 39×39 (E'_+), 39×39 (E'_-). 在零场下, E'' 对应能量矩阵的本征值为二重简并, E'_+ 与 E'_- 对应能量矩阵的本征值也是简并的. 在四角对称 ($C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$) 下, 120 阶能量矩阵约化为四个 30×30 阶的矩阵. 它们分别对应不可约表示 $E''\alpha'', E''\beta'', E'\alpha'', E'\beta''$. 在零场下, $E'\alpha'$ 和 $E'\beta'$ 不可约表示对应的能量矩阵是简并的, $E''\alpha''$ 和 $E''\beta''$ 不可约表示对应的能量矩阵也是简并的.

如果获得了晶体材料的相关参量,代入体系的 Hamiltonian 能量矩阵,对角化矩阵后就可以获得跃迁能级及其对应的全组态本征函数. 基态的本征函数将用于基态 SH 参量的计算. 本文所有理论计算都采用了我们最近发展的 CDM/MSH 软件完成^[8,13].

自由 d^3 离子的基态是 4F , 在立方 O_h 对称点群晶场作用下, 4F 态将分裂为 $^4A_{2g}, ^4T_{2g}$ 和 $^4T_{1g}$ 三个态,其中 $^4A_{2g}$ 是基态. 在三角对称晶场作用下, $^4A_{2g}$ 不发生分裂,但其不可约表示变为 4A_2 , 在磁相互作用下 (包括 SO, SS 和 SOO), 4A_2 将进一步分裂,这个过程可以表示为

$$\begin{aligned} A_2 \otimes D^{(3/2)} &\rightarrow A_2 \otimes (E' \oplus E'') \\ &\rightarrow E'' \oplus E', \end{aligned} \quad (4)$$

四角晶场作用下, $^4A_{2g}$ 也不发生分裂,其不可约表示

变为 4B_1 , 在磁相互作用下, 4B_1 将进一步分裂,这个过程可以表示为

$$\begin{aligned} B_1 \otimes D^{(3/2)} &\rightarrow B_1 \otimes (E' \oplus E'') \\ &\rightarrow E'' \oplus E', \end{aligned} \quad (5)$$

这两个关系式表明:在低对称晶场与磁相互作用联合作用下,基态产生了进一步分裂,其分裂的数值正好是基态 ZFS 参量 D 的二倍.

3. 数值计算结果与讨论

由于能量矩阵由二重态和四重态构成,矩阵中会包含三种矩阵元:1) 纯四重态矩阵元 $^4\Gamma | \hat{H} | ^4\Gamma'$; 2) 纯二重态矩阵元 $^2\Gamma | \hat{H} | ^2\Gamma'$; 3) 由自旋轨道耦合导致的谱项相互作用矩阵元,即二重态和四重态间耦合矩阵元 $^2\Gamma | \hat{H} | ^4\Gamma'$. 为考察激发态对基态零场分裂的影响,我们在三角对称和四角对称下分别考虑了三种情况进行计算: I) 仅考虑纯四重态; II) 考虑纯四重态和四重态与二重态间作用; III) 考虑所有微观态. 计算中,我们选取的典型光谱参量值列在表 1 中. 计算得到的三角对称和四角对称下 d^3 离子基态 SH 参量结果分别列在表 2 和表 3 中.

表 1 计算中所用的光谱参量(单位: cm^{-1})

	B	C	Dq	$V(\mu)$	$V(\delta)$	ζ_d	M_0	M_2	α
三角对称	650	3120	1810	617	647	180	0.0990	0.0078	70
四角对称	570	3165	1645	-3200	1350	240	0.0990	0.0078	70

从表 2 中可以看出,在三角对称晶场中,仅考虑四重态的情况下,基态零场分裂的计算结果 I) 与考虑所有微观态的完全计算结果 III) 相差甚远,甚至不到完全计算结果的一半. 这一结果表明:除了自旋四重态外,自旋二重态对基态的零场分裂也有重要贡献. 然而,对 g 因子的计算结果却与零场分裂不同, g 因子在只考虑四重态情况下的计算结果与考虑所有微观态的完全计算结果很接近,尤其是反映 g 因子各向异性的 Δg , 二重态对其基本没有贡献. 这个结果表明: g 因子主要来自自旋四重态,自旋二重态对 g 因子的贡献甚微. 事实上,在 Macfarlane^[4] 的微扰公式中, Δg 的计算也是只考虑了四重态的贡献而没有考虑二重态的贡献;同样, Macfarlane 计算 $g_{//}$ 的微扰公式中,二阶微扰由四重态决定,和二重态有关的项只是三阶微扰的一部分,因此,自旋二重态对 $g_{//}$ 的贡献相对来说较小. 在文献[17]对

Macfarlane 微扰公式收敛性的分析结果也显示,计算 g 因子的微扰公式收敛性较好.

表 2 三角对称下 d^3 离子基态 SH 参量

		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
D/cm^{-1}	I	-0.03506	-0.04430	-0.00014	0.00392	-0.07558
	II	-0.11050	-0.04431	-0.00013	0.00434	-0.15060
	III	-0.15191	-0.04431	-0.00013	0.00481	-0.19154
$g_{//} - g_s$ ($g_s = 2.0023$)	I	-0.01916	0.00000	0.00121	0.00001	-0.01794
	II	-0.01938	0.00000	0.00121	0.00002	-0.01815
	III	-0.01935	0.00000	0.00121	0.00002	-0.01812
$\Delta g = g_{//} - g_{\perp}$	I	-0.00081	0.00000	0.00005	0.00000	-0.00076
	II	-0.00081	0.00000	0.00005	0.00001	-0.00075
	III	-0.00080	0.00000	0.00005	0.00001	-0.00074

I 仅考虑四重态;II 考虑四重态和四重态与二重态间作用;III 考虑所有微观态.

(A)SO 机理;(B)SS 机理;(C)SOO 机理;(D)联合机理;(E)完全考虑 SO,SS 和 SOO 作用.

从表 2 中(B)(C)(D)三列可以看出,SS 机理和 SOO 机理对基态零场分裂参量的贡献主要由四重态决定,二重态的贡献很小.SO-SS-SOO 联合机理对基态零场分裂参量的贡献主要由四重态决定,二重态也有相当的贡献.这是由于联合机理中涉及 SO 作用,而 SO 作用受二重态影响很大,因此二重态

在联合机理中会有较大贡献.另外,SS 机理对 g 因子几乎没有影响,而 SOO 机理对 g 因子有一定影响,但这一影响也是由四重态决定,与二重态无关.由此可以预计,在考虑 SS 和 SOO 作用的 ZFS 参量和 g 因子微扰公式中,涉及 SS 和 SOO 作用的项只考虑四重激发态的贡献就可以达到很好的近似.

表 3 四角对称下 d^3 离子基态 SH 参量

		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
D/cm^{-1}	I	-0.08902	0.00000	-0.00019	0.00735	-0.08186
	II	-0.09371	0.00000	-0.00019	0.00761	-0.08629
	III	-0.07250	0.00000	-0.0002	0.00687	-0.06583
$g_{//} - g_s$ ($g_s = 2.0023$)	I	-0.02745	0.00000	0.00130	0.00001	-0.02614
	II	-0.02791	0.00000	0.00130	0.00000	-0.02661
	III	-0.02786	0.00000	0.00130	0.00000	-0.02656
$\Delta g = g_{//} - g_{\perp}$	I	-0.00153	0.00000	0.00007	-0.00001	-0.00147
	II	-0.00156	0.00000	0.00007	-0.00002	-0.00151
	III	-0.00156	0.00000	0.00007	-0.00002	-0.00151

表中符号含义同表 2.

从表 3 中可以看出,四角对称下,SO 机理对基态 SH 参量的贡献是主要的,而且 SO 机理对 SH 参量的贡献主要由四重态决定,二重态也有较大的影响,SS 机理对基态 SH 参量没有影响,SOO 机理对基态 SH 参量有较小的影响,而且这一影响只与四重态有关,与二重态基本无关.联合机理对 ZFS 参量有较大贡献,这一贡献也是主要由四重态决定,二重态的影响很小,联合机理对 g 因子的贡献很小.这是和三角对称的结果一致的.

为进一步研究四重态和二重态对基态零场分裂的贡献的相对大小,我们定义了百分比参数

$$\gamma = \frac{|D_{\text{III}} - D_{\perp}|}{|D_{\text{III}}|} \times 100\%. \quad (6)$$

该参数可以表征和二重态有关的矩阵元(包括纯二重态矩阵元和组态相互作用矩阵元)对基态 ZFS 参量的贡献的相对大小.其中 D_{III} 表示考虑所有微观态计算得到的 ZFS 参量, D_{\perp} 表示仅考虑四重态计算得到的 ZFS 参量.在考虑 SO,SS 和 SOO 磁相互作用

的情况下,我们绘制了三角对称和四角对称下百分比参数随旋-轨耦合参量的变化曲线如图 1 所示.

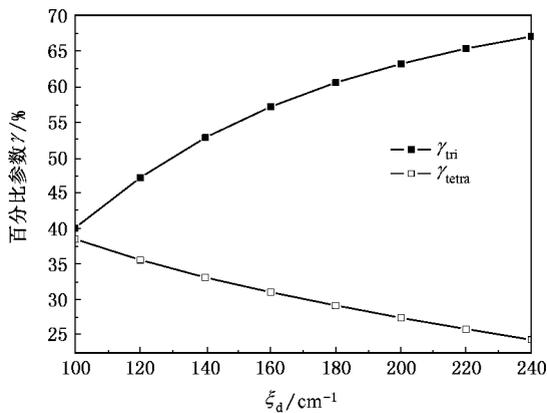


图 1 轴对称下百分比参数随旋-轨耦合参量变化

从图 1 中可以看出,三角对称下,随着旋轨耦合的增大,和二重态有关矩阵元贡献的百分比单调增加.这一结果可以作如下解释.矩阵元 ${}^2\Gamma | \hat{H} | {}^4\Gamma'$ 是由二重态和四重态通过旋轨耦合作用产生的谱项相互作用,因此,旋轨耦合作用越强,这一矩阵元也就应该越大,由这一部分矩阵元对基态零场分裂的影响也就越大,导致由二重态相关贡献定义的百分比参数就越大.但是应该看到,在这一部分贡献中,也有四重态的贡献,因此,二重态通过与四重态的耦合对基态零场分裂产生的影响是很重要的,这也是 SO 机理会受二重态影响很大的原因.

但是,在四角对称下,随着旋轨耦合参量的增大,和二重态有关的矩阵元对基态 ZFS 参量的贡献是减小的.比较表 3 中 ZFS 参量的 I 栏和 II 栏可以

发现,二重态和四重态间的组态相互作用使 ZFS 参量的绝对值增大,对比表 3 中 ZFS 参量的 II 栏和 III 栏可以说明,纯二重态矩阵元的作用使 ZFS 参量的绝对值减小.组态相互作用矩阵元与纯二重态矩阵元共同作用的结果使 ZFS 参量的绝对值减小,这一点可以通过比较表 3 中 III 栏和 I 栏得到.在旋轨耦合参量增大时,组态相互作用矩阵元和纯二重态矩阵元对 ZFS 参量贡献的绝对值都随之增大,但总的效果是使二重态相关的矩阵元对基态 ZFS 参量的贡献百分比随旋轨耦合的增大而减小.

4. 结 论

数值计算说明,轴对称(包括三角对称和四角对称)下,对 d^3 离子基态零场分裂,二重态和四重态的贡献都占有重要地位,基态 g 因子主要由四重态决定,二重态对 g 因子贡献很小.在四种微观机理中,只有 SO 机理受二重态影响很大.三角对称下,SS 机理对 ZFS 参量有一定贡献且主要由四重态决定,二重态的影响很小.四角对称下,SS 机理对 ZFS 参量和 g 因子都几乎没有贡献,SOO 机理对基态 ZFS 参量和 g 因子的贡献主要由四重态决定,二重态的影响很小.联合机理对基态零场分裂参量的贡献主要由四重态决定,但二重态也有相当的贡献.

三角对称下,随着旋轨耦合作用的增强,二重态对基态零场分裂的影响增大,但是在四角对称下,二重态对基态零场分裂的影响随旋轨耦合作用的增大而减小.

[1] 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]

[2] Yu W L 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4237

[3] Yang L, Yin C H, Jiao Y et al 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1991 (in Chinese) [杨 柳、殷春浩、焦 杨等 2006 物理学报 **55** 1991]

[4] Macfarlane R M 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 2066

[5] Macfarlane R M 1970 *Phys. Rev. B* **1** 989

[6] Zdansky K 1967 *Phys. Rev.* **159** 201

[7] Yang Z Y, Hao Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2883 (in Chinese) [杨子元、郝 跃 2005 物理学报 **54** 2883]

[8] Hao Y, Yang Z Y 2006 *J. Magn. Magn. Materials* **299** 445

[9] Zhao M G 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 8003

[10] Yeung Y Y 1990 *J. Phys. Condes. Matter.* **2** 2461

[11] Zhang T R 1997 *J. Sichuan Normal University* **20** 78 (in Chinese) [张廷蓉 1997 四川师范大学学报 **20** 78]

[12] Yang Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1981 (in Chinese) [杨子元 2004 物理学报 **53** 1981]

[13] Wei Q, Yang Z Y 2004 *Chin. J. Magn. Reson.* **21** 25 [魏 群、杨子元 2004 波谱学杂志 **21** 25]

[14] Yeung Y Y, Rudowicz C 1992 *Comput. Chem.* **16** 207

[15] Morrison C A 1992 *Crystal fields for transition-metal ions in laser host materials* (Berlin: Springer)

[16] Pryce M H L, Runciman W A 1958 *Discussions of the Faraday Society* **26** 34

[17] Yang Z Y 2000 *Chin. J. Chem. Phys.* **13** 190 [杨子元 2000 化学物理学报 **13** 190]

Effects of excited states for d^3 ions on spin-Hamiltonian parameters of the ground state 4A_2 in axial-symmetrical crystal field *

Wei Qun^{1,2)†} Yang Zi-Yuan²⁾ Wang Can-Jun²⁾ Xu Qi-Ming¹⁾

¹⁾ College of Material Science & Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

²⁾ Nonlinear Research Institute, Department of Physics, Baoji University of Arts and Science, Baoji 721007, China)

(Received 16 May 2006 ; revised manuscript received 6 June 2006)

Abstract

The mechanism of influence of the spin quartets and doublets of d^3 ion on the spin-Hamiltonian (SH) parameters (including zero-field splitting (ZFS) and g -factors) of the ground state 4A_2 (4F) is discussed in terms of complete diagonalization method (CDM) under trigonal symmetry and tetragonal symmetry. And these microcosmic mechanisms, including SO mechanism, SS mechanism, SOO mechanism, SO-SS-SOO combined mechanism have been analyzed. It is found that (1) the contributions to ZFS parameter from the spin quartets and doublets are all important; (2) the contributions to the g -factors of the ground state from the spin quartets are predominant, whereas the contributions from spin doublets are slight. In addition, it is shown that SS mechanism and SOO mechanism are determined by spin quartets in SH parameters calculation.

Keywords : SH parameters, complete diagonalization method, spin doublets, excited states

PACC : 7170C, 7510D, 7630F

* Project supported by the Science Foundation of the Education Department of Shaanxi Province, China (Grant No. 05JK139) and by the Key Research Foundation of Baoji University of Arts and Science (Grant Nos. ZK2505, ZK2549).

† E-mail : weiaqun@tom.com