

四角或三角畸变立方晶场中 $(3d)^1$ 过渡金属离子的劈裂因子

马东平 徐益荪

(成都农机学院)

1980年12月31日

提 要

对四角或三角畸变立方晶场中的 $(3d)^1$ 离子,在已有的静电晶场理论的基础上,采用“集团模型”,进一步引入 $\Gamma_{||}$, $\Gamma_{\perp}$ 及 $K_{||}$, $K_{\perp}$, $R_{||}$, $R_{\perp}$,并考虑 E_g 混入 T_{2g} ,导出适用于四角或三角畸变立方晶场各种可能情况的 $g_{||}$, $g_{\perp}$ 公式.讨论了 $g_{||}$, $g_{\perp}$ 随各参量的变化,发现 $\Delta g-(\delta/\lambda_0)$ 曲线出现一明显高峰,对此作了进一步的分析讨论.对取自文献的八个实验结果作了拟合与解释.

一、引 言

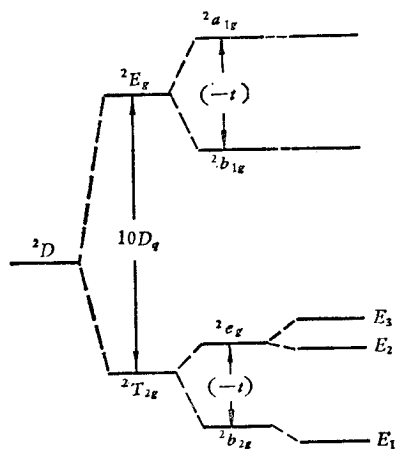
过渡金属离子所处晶场大都具有立方对称,并有小的低对称畸变.此种畸变常可归结为四角或三角畸变.近年来我国对含钒、钛的天然与工艺矿物的研究,此类情况亦很常见.对这类晶场中 $(3d)^1$ 离子的顺磁共振的研究,有重要的理论与实际意义.有关此问题的研究中,人们在静电晶场理论的基础上,引入了共价缩小因子,并注意到动态J-T效应的影响^[1-4].但总的说来,尚缺乏全面、系统的讨论.本文从简化的“集团模型”出发,在考虑轴对称场、自旋-轨道耦合对立方场的联合微扰及共价效应的基础上,进一步引入了 $\Gamma_{||}$, $\Gamma_{\perp}$ 及有关的 $K_{||}$, $K_{\perp}$, $R_{||}$, $R_{\perp}$,以普遍考虑共价与动态J-T效应;并考虑了 E_g 混入 T_{2g} 的效应,从而就轴对称畸变立方场的所有四种可能情况,导出了 $g_{||}$, $g_{\perp}$ 公式.作出 $g_{||}$, $g_{\perp}$ 随参量变化的曲线并讨论其图示行为.在讨论由于共价与J-T效应强弱变化而引起的 g 值改变 Δg 时,发现 Δg 随 (δ/λ_0) 变化的曲线有一明显的峰.对此进一步作了物理解释和定量计算.最后,对实验结果作了合理的拟合、解释.

二、 g 因子公式

1. 静电晶场处理

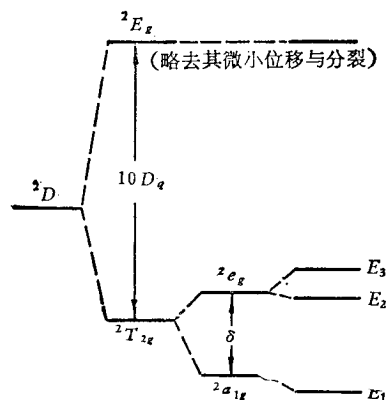
作为第一步近似处理,用最简单的“静电晶场模型”.须讨论的晶场是八面体场 $\hat{V}_e$ 加上轴对称场(即四角场 $\hat{V}_4$ 或三角场 $\hat{V}_6$)微扰.一般 $\hat{V}_e \gg \hat{V}_4$ (或 $\hat{V}_6$), $\hat{\mathcal{H}}_{so}((3d)^1$ 电子的自旋-轨道耦合能),而 $\hat{V}_4$ (或 $\hat{V}_6$)与 $\hat{\mathcal{H}}_{so}$ 可相比较.故应将它们作为微扰同时考虑,从而得到轴对称场与自旋轨道耦合联合微扰后的能级分裂与波函数(参见附录一.只在

${}^2T_{2g}$ 内讨论而略去 2E_g 混入). 对四角或三角畸变立方晶场 (简称四角场、三角场) 情况, ${}^2T_{2g}$ 分裂为三条 Kramers 双重简并能级 E_1, E_2, E_3 . (参见图 1 和图 2). 当 $t < 0$ (或 $\delta > 0$) 时最低能级为 E_1 ; 当 $t > 0$ (或 $\delta < 0$) 时最低能级为 E_2 . E_1, E_2 的 g 因子特性很不相同, 应分别讨论.



自由离子 八面体场 三角场 自旋-轨道耦合

图 1 $(3d)^1$ 电子能级示意图 (设 $t < 0$)



自由离子 八面体场 三角场 自旋-轨道耦合

图 2 $(3d)^1$ 电子能级示意图 (设 $\delta > 0$)

2. 考虑 2E_g 混入

前人一般略去了 2E_g 混入 ${}^2T_{2g}$ 的效应. 但这对 g 因子有可观的影响, 需要进一步考虑. 分别四种情况考虑 2E_g 与基态的相互作用, 可算得基态的一级微扰波函数. (参见附录二)

3. 共价键效应

静电晶场模型过于简单, 不能定量解释一些实验. 故必须进一步考虑共价键效应.

中心离子 $(3d)^1$ 电子波函数与最近邻逆磁离子电子波函数有一定程度的重迭, 考虑其混合后, 原来的纯 d_i 轨道就变成相应的分子轨道波函数 ϕ_i (例如 $i = \xi, \eta, \zeta$, 即 T_{2g} 的实四角基), d_i 与 ϕ_i 有相同的变换性质. 因此, 由 Wigner-Eckart 定理, 人们引入了共价缩小因子^[1-3].

当只从立方场的 T_{2g} 出发讨论, 并考虑轴对称畸变时, 应引入 $K_{\parallel}^{(\text{共价})}, K_{\perp}^{(\text{共价})}$ (轨道角动量的共价缩小因子) 与 $R_{\parallel}^{(\text{共价})}, R_{\perp}^{(\text{共价})}$ (自旋-轨道耦合的共价缩小因子). $\parallel, \perp$ 分别表示平行、垂直于四重轴 (对四角场) 或三重轴 (对三角场) 方向. 而当进一步考虑 T_{2g} 的基与 E_g 的基之间的矩阵元时, 本应引入 $K'_{\parallel}^{(\text{共价})}$ 等四个新的因子. 但因这些矩阵元仅在 g 因子的修正项中出现, 故可近似取:

$$K'_{\parallel}^{(\text{共价})} = K_{\parallel}^{(\text{共价})}, K'_{\perp}^{(\text{共价})} = K_{\perp}^{(\text{共价})}, R'_{\parallel}^{(\text{共价})} = R_{\parallel}^{(\text{共价})}, R'_{\perp}^{(\text{共价})} = R_{\perp}^{(\text{共价})}.$$

这一近似带来很大简化, 而对结果影响很小.

引入上述共价缩小因子是考虑共价效应的很方便的办法, 在顺磁共振研究中有相当

普遍的意义。对过渡金属离子则更为重要。

4. 动态 Jahn-Teller 效应

除共价键外,动态 J-T 效应也是应进一步考虑的重要因素。实验发现,轨道角动量与自旋-轨道耦合缩小因子往往比共价效应所能解释的小得多,不能单纯归结为共价效应,而这就是动态 J-T 效应的结果。

现在考虑的是 $(3d)^1$ 电子的 T_{2g} 轨道简并态。由于 $3d$ 电子波函数在晶体中是很好地定域的,故集团模型(Cluster Model, 即只考虑最近邻核振动与中心离子 $(3d)^1$ 电子的耦合)是好的近似^[5,6]。这是我们讨论的出发点。根据 Ham 的理论^[1,7,8],考虑动态 J-T 耦合后,哈密顿算符仍具有其点群对称。对晶体中的 $(3d)^1$ 离子,可认为其它微扰比“振动基态”到第一激发态的间距小,激发态混入振动基态不显著。那么,考虑电子简并态与核振动耦合后的基态波函数(文献上常简称“振动基态波函数”)^[7,8] Φ_i 与不考虑此耦合时的 T_{2g} 电子轨道波函数 ϕ_i (例如 $i = \xi, \eta, \zeta$, 即 T_{2g} 的实四角基)有相同的变换性质。因此,由 Wigner-Eckart 定理,轨道角动量(或自旋-轨道耦合)算符在 Φ_i 与 ϕ_i 中相应的矩阵元之比,在相同的不可约表示内是共同的常数因子。当考虑到轴对称场后,有两个不同的因子 $\Gamma_{\parallel}, \Gamma_{\perp}$ 。于是,在上述情况下,动态 J-T 效应的普遍结果是:顺磁共振谱的定性特征不变(对称性不变);而只引起等效自旋哈密顿参量数值的变化,这可引入 $\Gamma_{\parallel}, \Gamma_{\perp}$ 来表示(可称 J-T 缩小因子或振动缩小因子,其值 ≤ 1)。(详见附录三)同时考虑到共价缩小因子后,可定义

$$\begin{aligned} K_{\parallel} &= \Gamma_{\parallel} \cdot K_{\parallel}^{(\text{共价})}, & K_{\perp} &= \Gamma_{\perp} \cdot K_{\perp}^{(\text{共价})}, \\ R_{\parallel} &= \Gamma_{\parallel} \cdot R_{\parallel}^{(\text{共价})}, & R_{\perp} &= \Gamma_{\perp} \cdot R_{\perp}^{(\text{共价})}. \end{aligned} \quad (1)$$

这里 $\parallel, \perp$ 分别表示平行、垂直于四重轴(对四角场)或三重轴(对三角场)。这样就引入了四个参量,即轨道(角动量)缩小因子 $K_{\parallel}, K_{\perp}$ 与自旋-轨道耦合缩小因子 $R_{\parallel}, R_{\perp}$, 它们分别是相应的共价缩小因子与 J-T 缩小因子的乘积,用来计入共价与 J-T 效应的影响。

我们认为,由上述及附录三的讨论,可以引入 $\Gamma_{\parallel}, \Gamma_{\perp}$ 及 $K_{\parallel}, K_{\perp}, R_{\parallel}, R_{\perp}$, 至少在 $(3d)^1$ 离子及“集团模型”近似下,当研究四角或三角畸变立方晶场中的顺磁共振谱时,它们是普遍适用的。

通过与实验拟合,可得这些参量的值。如与超精细结构实验结合,还能把共价缩小因子与 J-T 缩小因子分开^[9]。这些缩小因子在共价键与动态 J-T 效应的研究中起着重要作用。尤其是通过有关 J-T 缩小因子的效应,是目前检测固体中动态 J-T 效应的主要而有效的方法^[10-12]。而 $(3d)^1$ 过渡金属离子可望为动态 J-T 效应研究提供好的模型,引起了人们的重视^[13]。

5. g 因子公式

由上述讨论及附录(A.9), (A.10)式可见:计算 $g_{\parallel}, g_{\perp}$ 时,仍可用 d 轨道波函数,只须用 $K_{\perp}\hat{L}_x, K_{\perp}\hat{L}_y, K_{\parallel}\hat{L}_z$ 代替 $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$; $\lambda_{\parallel}, \lambda_{\perp}$ 取 $R_{\parallel}\lambda_0, R_{\perp}\lambda_0$, 就能很简便地考虑了共价与 J-T 效应。因此对 Kramers 简并基态有

$$g_{\parallel} = 2|\langle\Psi'|(K_{\parallel}\hat{L}_z + g_s\hat{S}_z)|\Psi'\rangle| = 2|\langle\Psi''|(K_{\parallel}\hat{L}_z + g_s\hat{S}_z)|\Psi''\rangle|,$$

$$g_{\perp} = 2|\langle \Psi'' | (K_{\perp} \hat{L}_x + g_s \hat{S}_x) | \Psi' \rangle| = 2|\langle \Psi' | (K_{\perp} \hat{L}_y + g_s \hat{S}_y) | \Psi'' \rangle|, \quad (2)$$

其中 $g_s = 2.0023$, 而 Ψ' , Ψ'' 则可直接用 (A.3), (A.4), (A.5) 和 (A.6) 式代入. 若最终化为以 d 轨道 ($|d_2^+\rangle$ 等依晶场理论常用符号)^[4] 表示, 即为

1) 对四角场 ($t < 0$): $c = (1 + w^2)^{-\frac{1}{2}}$,

$$\begin{aligned} |\Psi_1'\rangle &= c|\bar{d}_{-1}\rangle - \left(\frac{e_1 - cw}{\sqrt{2}}\right)|\bar{d}_2^+\rangle - \left(\frac{e_1 + cw}{\sqrt{2}}\right)|\bar{d}_{-2}\rangle, \\ |\Psi_1''\rangle &= -c|\bar{d}_1^+\rangle + \left(\frac{e_1 + cw}{\sqrt{2}}\right)|\bar{d}_2^+\rangle + \left(\frac{e_1 - cw}{\sqrt{2}}\right)|\bar{d}_{-2}\rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

2) 对三角场 ($\delta > 0$): $a = \frac{w}{\sqrt{w^2 + 1}}$, $b = -\frac{1}{\sqrt{w^2 + 1}}$,

$$\begin{aligned} |\Psi_1'\rangle &= a|\bar{d}_0^+\rangle + \left(\sqrt{\frac{2}{3}}b + \sqrt{\frac{1}{3}}e_2\right)|\bar{d}_{-2}\rangle + \left(\sqrt{\frac{1}{3}}b - \sqrt{\frac{2}{3}}e_2\right)|\bar{d}_1\rangle, \\ |\Psi_1''\rangle &= -a|\bar{d}_0\rangle + \left(\sqrt{\frac{2}{3}}b + \sqrt{\frac{1}{3}}e_2\right)|\bar{d}_2^+\rangle - \left(\sqrt{\frac{1}{3}}b - \sqrt{\frac{2}{3}}e_2\right)|\bar{d}_{-1}\rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

3) 对四角场 ($t > 0$):

$$|\Psi_2'\rangle = |\bar{d}_{-1}\rangle - e_3|\bar{d}_0\rangle, |\Psi_2''\rangle = -|\bar{d}_1\rangle + e_3|\bar{d}_0^+\rangle. \quad (5)$$

4) 对三角场 ($\delta < 0$):

$$\begin{aligned} |\Psi_2'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}[(e_5 + \sqrt{2})|\bar{d}_2\rangle - \sqrt{2}e_4|\bar{d}_1^+\rangle + (\sqrt{2}e_5 - 1)|\bar{d}_{-1}\rangle + e_4|\bar{d}_{-2}^+\rangle], \\ |\Psi_2''\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}[-e_4|\bar{d}_2\rangle - (\sqrt{2}e_5 - 1)|\bar{d}_1^+\rangle - \sqrt{2}e_4|\bar{d}_{-1}\rangle + (e_5 + \sqrt{2})|\bar{d}_{-2}^+\rangle]. \end{aligned} \quad (6)$$

用(3)–(6)式基态波函数代入(2)式, 最后算得

1) 对四角场 ($t < 0$): ($\epsilon_1 = \frac{\lambda}{\Delta_1}$ 是小量)

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= (w^2 + 1)^{-1} \left[g_s(w^2 - 1) - 2K_{\parallel} - 8w \left(w + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) K_{\parallel} \epsilon_1 \right. \\ &\quad \left. + g_s \left(w + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \epsilon_1^2 \right], \\ g_{\perp} &= (w^2 + 1)^{-1} \left[g_s w^2 - 2\sqrt{2}wK_{\perp} + 2\sqrt{2} \left(w + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) K_{\perp} \epsilon_1 \right. \\ &\quad \left. - g_s \left(w + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \epsilon_1^2 \right]. \end{aligned} \quad (7a)$$

将(7a)式适当化简, 可得

$$g_{\parallel} = G_1 + \frac{G_2\lambda - G_3t}{S} = G_1 + \frac{G_2 - G_3\left(\frac{t}{\lambda}\right)}{\sqrt{\left(\frac{t}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{t}{\lambda}\right) + \frac{9}{4}}},$$

$$g_{\perp} = H_1 + \frac{H_2\lambda - H_3t}{S} = H_1 + \frac{H_2 - H_3\left(\frac{t}{\lambda}\right)}{\sqrt{\left(\frac{t}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{t}{\lambda}\right) + \frac{9}{4}}}, \quad (7b)$$

其中系数:

$$\begin{aligned} G_1 &= \left(\frac{3}{4}\varepsilon_1^2\right)g_s - (1 + 4\varepsilon_1)K_{\parallel}, \\ H_1 &= \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4}\varepsilon_1^2\right)g_s + \varepsilon_1 K_{\perp}, \\ G_2 &= \left(\frac{1}{2} + \frac{9}{8}\varepsilon_1^2\right)g_s + \left(\frac{1}{2} - 6\varepsilon_1\right)K_{\parallel}, \\ H_2 &= \left(\frac{1}{4} - \frac{9}{8}\varepsilon_1^2\right)g_s - \left(2 - \frac{3}{2}\varepsilon_1\right)K_{\perp}, \\ G_3 &= \left(1 + \frac{1}{4}\varepsilon_1^2\right)g_s + (1 - 4\varepsilon_1)K_{\parallel}, \\ H_3 &= \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\varepsilon_1^2\right)g_s - \varepsilon_1 K_{\perp}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) \text{ 对三角场 } (\delta > 0): & \left(\varepsilon_2 = \frac{1}{\Delta_2} \left[\lambda + \frac{\nu'}{\left(w + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)} \right] \right) \\ g'_{\parallel} &= (w^2 + 1)^{-1} \cdot \left[g_s(w^2 - 1) - 2K_{\parallel} + 4\sqrt{2}\left(w + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)K_{\parallel}\varepsilon_2 \right. \\ & \quad \left. - g_s\left(w + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2\varepsilon_2^2 \right] \\ g'_{\perp} &= (w^2 + 1)^{-1} \cdot \left[g_s w^2 - 2\sqrt{2}wK_{\perp} - 4w\left(w + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)K_{\perp}\varepsilon_2 \right]. \end{aligned} \quad (8a)$$

将(8a)式适当化简,可得

$$\begin{aligned} g'_{\parallel} &= G'_1 + \frac{G'_2\lambda + G'_3\delta}{S} = G'_1 + \frac{G'_2 + G'_3\left(\frac{\delta}{\lambda}\right)}{\sqrt{\left(\frac{\delta}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{\lambda}\right) + \frac{9}{4}}}, \\ g'_{\perp} &= H'_1 + \frac{H'_2\lambda + H'_3\delta}{S} = H'_1 + \frac{H'_2 + H'_3\left(\frac{\delta}{\lambda}\right)}{\sqrt{\left(\frac{\delta}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{\lambda}\right) + \frac{9}{4}}}, \end{aligned} \quad (8b)$$

其中系数:

$$G'_1 = \left(-\frac{3}{4}\varepsilon_2^2\right)g_s - (1 - 2\varepsilon_2)K_{\parallel},$$

$$\begin{aligned}
 H'_1 &= H'_3 = \frac{1}{2} g_s - 2\varepsilon_2 K_{\perp}, \\
 G'_2 &= \left(\frac{1}{2} - \frac{9}{8} \varepsilon_2^2 \right) g_s + \left(\frac{1}{2} + 3\varepsilon_2 \right) K_{\parallel}, \\
 H'_2 &= \frac{1}{4} g_s - (2 + 3\varepsilon_2) K_{\perp}, \\
 G'_3 &= \left(1 - \frac{1}{4} \varepsilon_2^2 \right) g_s + (1 - 2\varepsilon_2) K_{\parallel}.
 \end{aligned}$$

从 (7b)(8b) 式看出, g 是 (t/λ) 或 (δ/λ) 的函数; 而各系数则主要决定于 K . 此种形式便于进一步分析讨论.

3) 对四角场 ($t > 0$):

$$\begin{aligned}
 g_{\parallel} &= (g_s - 2K_{\parallel}) - \frac{3}{2} g_s \left(\frac{\lambda}{\Delta_3} \right)^2, \\
 g_{\perp} &= 6K_{\perp} \left(\frac{\lambda}{\Delta_3} \right) - \frac{3}{2} g_s \left(\frac{\lambda}{\Delta_3} \right)^2.
 \end{aligned} \quad (9)$$

4) 对三角场 ($\delta < 0$):

$$\begin{aligned}
 g'_{\parallel} &= (g_s - 2K_{\parallel}) + 4K_{\parallel} \left(\frac{\sqrt{2} v' - \lambda}{\Delta_4} \right) + g_s \frac{(v'^2 - \sqrt{2} \lambda v' - \frac{\lambda^2}{2})}{\Delta_4^2}, \\
 g'_{\perp} &= 0.
 \end{aligned} \quad (10)$$

三、讨 论

1. 本文采用的模型是: 在静电晶场基础上, 再考虑最近邻离子的电子波函数混入中心离子电子波函数, 并考虑到最近邻离子核振动与中心离子电子简并态的耦合. 即考虑中心离子与最近邻逆磁离子组成的集团 (Cluster) 或络合体 (Complex). 这一“集团模型”对 $3d$ 族离子是好的近似.

前人虽已在静电晶场基础上引入共价缩小因子^[4-3], 但尚未对四角与三角畸变 t 或 δ 的各种可能情况下 $(3d)^1$ 离子的 g 因子作过全面系统的研究. 在轴对称畸变下研究 $(3d)^1$ 离子时, 前人也仅个别考虑了 J-T 缩小效应^[4]. 本文由对称性讨论引入 $\Gamma_{\parallel}, \Gamma_{\perp}$ 因子, 再结合共价缩小因子进而引入 $K_{\parallel}, K_{\perp}, R_{\parallel}, R_{\perp}$, 它们至少应在“集团模型”近似下普遍适于 $(3d)^1$ 离子研究. 利用这些缩小因子就全面地考虑了共价与 J-T 效应. 由于实验精度提高, 要求对 g 因子作较精确的计算; 为了利用共价与 J-T 效应对 g 因子的影响来研究共价键与 J-T 效应本身, 都不能不考虑 E_g 混入 T_{2g} 的影响. 因此, 本文也计入了一般为前人略去的这一效应. 基于以上考虑, 对四角与三角畸变立方晶场的所有四种可能情况, 导出了 $(3d)^1$ 离子 g 因子公式.

前人关于 $(3d)^1$ 离子的 g 因子公式^[4, 4, 14-16], 可作为特例由一般公式 (7), (8), (10) 导出.

2. 关于四角场与三角场 g 因子结果间的联系与区别, 可由比较 (7), (9) 式与 (8), (10)

式看出. 当略去 E_g 影响时二者有相同结果. (将四角场公式中的 $(-t)$ 换成 δ , 即得三角场公式.) 这实质上反映了二者的 T_{2g} 的 d 轨道基都与 p 轨道同构(所谓“ $T-P$ 等价”)这一事实^[16]. 而当考虑到 E_g 混入产生的修正项后, 四角场、三角场 g 因子就有些不同.

$t > 0$ 或 $\delta < 0$ (即 E_2 基态能级, 用 (9), (10) 式) 与 $t < 0$ 或 $\delta > 0$ (即 E_1 基态能级, 用 (7), (8) 式) 的 g 因子的特性有很大不同. 前者的特点是高度各向异性, 即 $g_{\perp}$ (或 $g'_{\perp}$) ≈ 0 , 而 $g_{\parallel}$ 与 $g'_{\parallel}$ 都不为零, 其值基本上由共价与 J-T 效应 (即 $K_{\parallel}$ 偏离 1 的程度) 唯一确定. 由 (10) 式 $g'_{\perp} = 0$, 但考虑到高级效应后也不完全为零^[13]. 故观察到了较弱的顺磁共振 (如 $Al_2O_3:Ti^{3+}$). 而由 (9) 式已可看出 $g_{\perp}$ 不完全为零, 因此应能观察到顺磁共振. 但目前还无四角场 $t > 0$ 的实验结果, (9) 式尚待实验证实.

3. 由 (7), (8) 式 ($\delta > 0$ 或 $t < 0$) 作出图 3, 图 4 (右半) 及图 5, 图 6; 由 (9); (10) 式 ($\delta < 0$ 或 $t > 0$) 作图 3, 图 4 (左半) 及图 7. 可见:

1) 在图 3, 图 4 上, 由于 E_g 影响, $g'_{\parallel} > g_{\parallel}$, $g'_{\perp} < g_{\perp}$; 由于共价与 J-T 效应及 E_g 影响, $(g_{\parallel})_0$ (不考虑 K 因子与 E_g 影响) 与 $g'_{\parallel}$, $g_{\parallel}$ 有差别, 相似地 $(g_{\perp})_0$ 与 $g'_{\perp}$, $g_{\perp}$ 有差别.

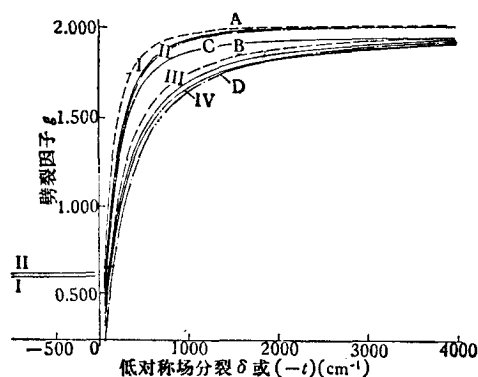


图 3 g 值随三角场分裂 δ [或四角场分裂 $(-t)$] 的变化

取参量值: $R = 0.75$, $K = 0.85$, $\lambda_0 = 250\text{cm}^{-1}$, $10D_q = 21000\text{cm}^{-1}$;

I 为三角场 $g'_{\parallel}$, II 为四角场 $g_{\parallel}$,

III 为四角场 $g_{\perp}$, IV 为三角场 $g'_{\perp}$;

A 为图 4 的 $(g_{\parallel})_0$ [$K = 1, c_1 = c_2 = 0, \lambda = 0.54\lambda_0$],

B 为图 4 的 $(g_{\perp})_0$ [$K = 1, c_1 = c_2 = 0, \lambda = 0.54\lambda_0$],

C 为 $(g_{\parallel})_0$ [$K = 1, c_1 = c_2 = 0, \lambda = 0.75\lambda_0$],

D 为 $(g_{\perp})_0$ [$K = 1, c_1 = c_2 = 0, \lambda = 0.75\lambda_0$]

注: 为了看出图 4 曲线 ($R = 0.54, K = 0.69$) 相对本图曲线上移, 在本图中标出图 4 的 $(g_{\parallel})_0$, $(g_{\perp})_0$ [$\lambda = 0.54\lambda_0$] 位置

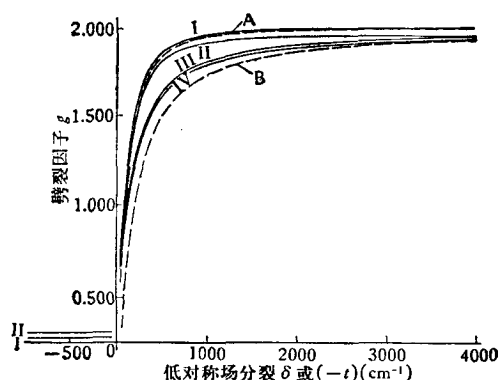


图 4 g 值随三角场分裂 δ [或四角场分裂 $(-t)$] 的变化

取参量值: $R = 0.54, K = 0.69, \lambda_0 = 250\text{cm}^{-1}$, $10D_q = 21000\text{cm}^{-1}$;

I 为三角场 $g'_{\parallel}$, II 为四角场 $g_{\parallel}$,

III 为四角场 $g_{\perp}$, IV 为三角场 $g'_{\perp}$;

A 为 $(g_{\parallel})_0$ [$K = 1, c_1 = c_2 = 0, \lambda = 0.54\lambda_0$],

B 为 $(g_{\perp})_0$ [$K = 1, c_1 = c_2 = 0, \lambda = 0.54\lambda_0$]

2) 当 $\delta > 0$ (或 $t < 0$) 时 g 是 δ (或 $-t$) 的复杂函数; 当 $\delta < 0$ (或 $t > 0$) 时 g 随参量 (K, R) 的变化近于直线; 由图 7, $\delta < 0$ (或 $t > 0$) 时 $g_{\parallel}$ 与 $g'_{\parallel}$ 是 K 的线性函数, 再参看图 3, 图 4 左半及 (9), (10) 式容易看出: 此时 $g_{\parallel}$ 与 $g'_{\parallel}$ 基本上由 $K_{\parallel}$ 唯一决定.

4. 研究晶体中的 $(3d)^1$ 离子时, 顺磁共振是很有效的方法^[9]. 利用 $(3d)^1$ 离子的顺磁共振, 不仅可用于研究晶场, 还可望进一步用于研究共价键与动态 J-T 效应. 特别是在动态 J-T 效应研究方面, 目前被认为是主要的很有希望的方法^[10-13]. 为此, 首先需要了解当共价与 J-T 效应强弱 (通过缩小因子) 变化时, g 值变化的规律.

1) 对 $\delta < 0$ (或 $t > 0$) 情况: $g_{\parallel}$ (或 $g'_{\parallel}$) 基本由共价与 J-T 效应强弱 (通过 $K_{\parallel}$ 偏离 1 的大小) 唯一决定, 且二者是简单的线性关系. 因此共价与 J-T 效应所起的作用很单纯和突出, 便于利用顺磁共振研究.

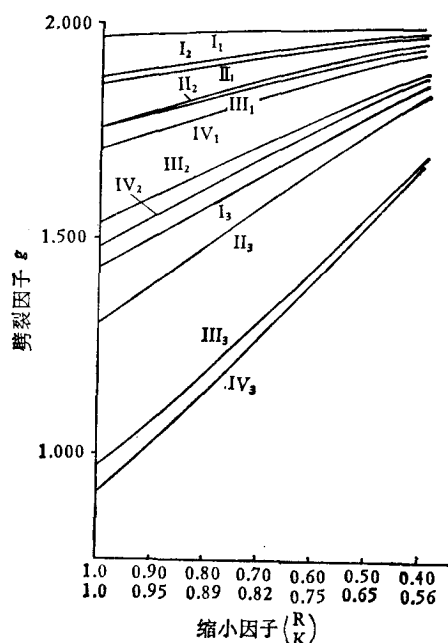


图 5 g 值随缩小因子 $(\frac{R}{K})$ 的变化

I 为三角场 $g'_{\parallel}$, II 为四角场 $g_{\parallel}$,
III 为四角场 $g_{\perp}$, IV 为三角场 $g'_{\perp}$;
取参量值: $\lambda_0 = 250\text{cm}^{-1}$, $10D_q = 21000\text{cm}^{-1}$,
 I_1-IV_1 的 δ 或 $(-t) = 2000\text{cm}^{-1}$,
 I_2-IV_2 的 δ 或 $(-t) = 1000\text{cm}^{-1}$,
 I_3-IV_3 的 δ 或 $(-t) = 350\text{cm}^{-1}$

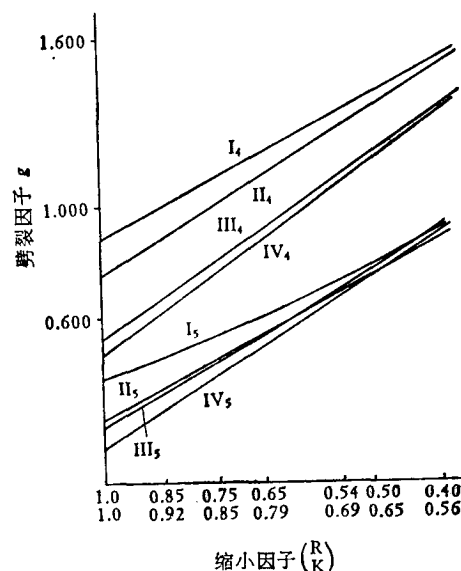


图 6 g 值随缩小因子 $(\frac{R}{K})$ 的变化

I_4-IV_4 的 δ 或 $(-t) = 150\text{cm}^{-1}$,
 I_5-IV_5 的 δ 或 $(-t) = 50\text{cm}^{-1}$
(其余同图 7)

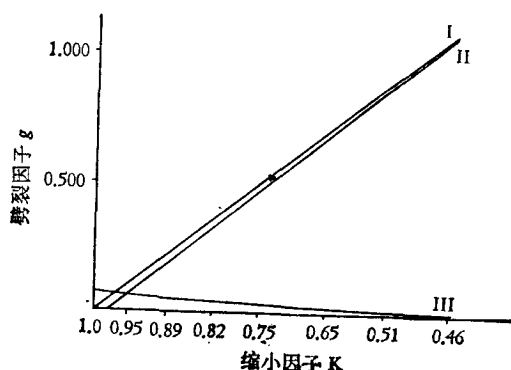


图 7 g 值随缩小因子 K 的变化

取参量值: $\lambda_0 = 250\text{cm}^{-1}$, $10D_q = 21000\text{cm}^{-1}$, δ 或 $(-t) = -500\text{cm}^{-1}$;
I 为四角场 $g_{\parallel}$, II 为三角场 $g'_{\parallel}$, III 为四角场 $g_{\perp}$

2) 对 $\delta > 0$ (或 $t(0)$) 情况: g 值随缩小因子 (R, K) 的变化也近于直线, 但它还是 δ (或 $-t$) 的函数, 较为复杂. 下面着重研究此情形.

比较图 3 与图 4 对应的曲线, 后者 R, K 取值较小, 即共价与 J-T 效应增强. 结果曲

线上移, g 值增大. 令此共价与 J-T 效应增强引起的 g 值增量为 Δg , 它代表了 g 值对共价与 J-T 效应强弱变化的响应, 反映了用顺磁共振检测共价与 J-T 效应的灵敏度. 注意到 Δg 还是 δ 的函数, 可作出图 8 中 $\Delta g-\delta$ (或 $-t$) 曲线及图 9 中 $\Delta g-(\delta/\lambda_0)$ 曲线. 发现曲线的主要特征是出现一明显高峰. $\Delta g-(\delta/\lambda_0)$ 曲线的峰物理解释如下: 首先, 讨论图 3, 图 4 (右半) $g-\delta$ (或 $-t$) 曲线. 由于 $(3d)^1$ 离子 g 因子的轨道贡献部分对自旋贡献起抵消作用, 故 g 值小于 g_s . 随着 δ 增加晶场对轨道部分的猝灭作用也增强, 因此 g 值随 δ 而单调上升并趋于常数 g_s . 另一方面, 共价与 J-T 效应增强的结果, 也使轨道贡献减小, 故 g 值也增加. 与 g 值随 δ 单调上升不同, Δg 随 δ 的变化却出现峰值. 这是共价与 J-T 效应 (通过 K, R) 和晶场 (通过 δ) 两个影响 g 值的因素相互联系和作用的结果. 以 $g'_\parallel$ 为例, 由 (8b) 式 (略去 E_g 影响) 得

$$\frac{dg'_\parallel}{d\delta} = \frac{2G'_3\lambda^2}{\left(\delta^2 + \delta\lambda + \frac{9}{4}\lambda^2\right)^{3/2}}.$$

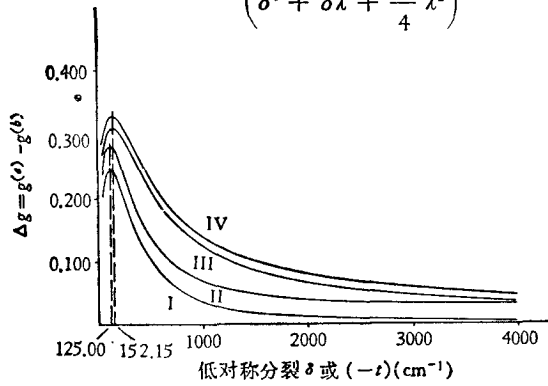


图 8 共价与 J-T 效应增强引起的 g 值增量 Δg 随 δ [或 $(-t)$] 的变化 ($\Delta g = g^{(a)} - g^{(b)}$)
取参量值: $\lambda_0 = 250\text{cm}^{-1}$, $10D_q = 21000\text{cm}^{-1}$,
 $g^{(a)}$ 的 $R = 0.54$, $K = 0.69$;
 $g^{(b)}$ 的 $R = 0.75$, $K = 0.85$;
I 为三角场 $g'_\parallel$, II 为四角场 $g'_\parallel$,
III 为四角场 $g'_\perp$, IV 为三角场 $g'_\perp$

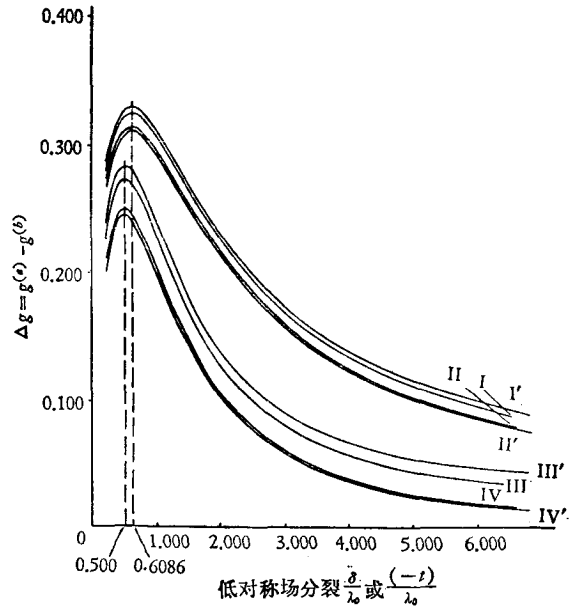


图 9 共价与 J-T 效应增强引起的 g 值增量 Δg 随 $\frac{\delta}{\lambda_0}$ [或 $\frac{(-t)}{\lambda_0}$] 的变化 ($\Delta g = g^{(a)} - g^{(b)}$)

I 或 I' 为三角场 $\Delta g'_\perp$, II 或 II' 为四角场 $\Delta g'_\perp$,
III 或 III' 为四角场 $\Delta g'_\parallel$, IV 或 IV' 为三角场 $\Delta g'_\parallel$,
I—IV 的参量值: $\lambda_0 = 154\text{cm}^{-1}$,
 $10D_q = 20300\text{cm}^{-1}$,
 $g^{(a)}$ 的 $R = 0.54$, $K = 0.69$,
 $g^{(b)}$ 的 $R = 0.75$, $K = 0.85$;
I'—IV' 的参量值: $\lambda_0 = 250\text{cm}^{-1}$,
 $10D_q = 21000\text{cm}^{-1}$,
 $g^{(a)}$ 的 $R = 0.54$, $K = 0.69$,
 $g^{(b)}$ 的 $R = 0.75$, $K = 0.85$

(1) 当 $\delta \ll \lambda$ 时, $\frac{dg'_\parallel}{d\delta} \sim \frac{16}{27\lambda_0} \cdot \frac{(2 + K_\parallel)}{R}$, 如共价与 J-T 效应增强 (即 $K_\parallel, R$ 减小), 就影响到 $g'_\parallel-\delta$ 曲线的行为, 即使其斜率变大, 因此 Δg 随 δ 而增大.

(2) 当 $\delta \gg \lambda$ 时, $\frac{dg'_\parallel}{d\delta} \sim \frac{2\lambda_0^3}{\delta^3} R^2(2 + K_\parallel)$, 如 $R, K_\parallel$ 减小, 就导致斜率变小, 故 Δg 随 δ 增加而减小, 正与情况 (1) 相反. 由附录四推导 (参阅图 9) 可见: $\Delta g - \left(\frac{\delta}{\lambda_0}\right)$ 曲线有一极大值, 在 $\frac{d}{d\delta}(\Delta g) = \frac{dg'^{(a)}}{d\delta} - \frac{dg'^{(b)}}{d\delta} = 0$ 处. 达极大之前, 保持 $\frac{dg'^{(a)}}{d\delta} > \frac{dg'^{(b)}}{d\delta}$ (设 R^* ,

K^a 比 R^b , K^b 小), 故 Δg 增加; 而达极大之后, 保持 $\frac{dg'^{(a)}}{d\delta} < \frac{dg'^{(b)}}{d\delta}$, 故 Δg 渐减. 因此, $\Delta g - (\delta/\lambda_0)$ 峰的出现, 正是 R, K 影响 $g'_\parallel - \delta$ 曲线行为 ($dg'_\parallel/d\delta$ 是 R, K 的函数) 的结果, 即共价与 J-T 效应、晶场这两个影响 g 的因素相互联系和作用的结果. 显然, 若此二因素相互独立, 即 $\frac{dg'_\parallel}{d\delta}$ 与 R, K 无关, 就不可能出现极大. 在峰值附近两个因素的相互加强最显著, 不妨称之为“共价 J-T—晶场共振峰”.

附录四进一步作了定量计算, 得到确定峰的位置 (即 $P \equiv \delta_\pi/\lambda_0$) 的公式, 它对四角 ($t < 0$) 与三角 ($\delta > 0$) 畸变立方晶场中所有 $(3d)^1$ 离子都普遍适用. 并通过具体数值计算发现, 峰的位置变化甚小.

关于 $\Delta g - (\delta/\lambda_0)$ 峰的研究使我们得到有益的结论: 既然该曲线有一明显高峰, 那么, 当 δ (或 $|t|$) 处于峰 $P\lambda_0$ 附近时, 共价与 J-T 效应强弱的变化将引起 g 值的剧烈变化, 即 g 因子对共价与 J-T 效应特别敏感. 因此, 在这种条件下用顺磁共振研究共价与 J-T 效应将特别有效.

四、与实验的比较

应用(7), (8), (10)式, 对从文献中所能搜集到的较可靠的 $(3d)^1$ 离子实验结果 (共八个), 都可作出合理的拟合、解释. 结果见表1, 仅举例说明如下:

关于 $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中的 Ti^{3+} , Bleaney 等^[17]及 Abragam 和 Bleaney^[18] 通过详细分析发现, 如用静电晶场理论, 无论怎样选择晶场参量, 都不可能拟合实验结果. 对此, 不难由“ $\Delta g - \left(\frac{\delta}{\lambda_0}\right)$ 峰”作解释: 据表 1, $\delta = 100 \text{ cm}^{-1}$, 其它实验 (如液氦温度下的磁化率测量等^[23]) 也得与此一致的结果. 由于 δ 正处在峰值 $p\lambda_0$ ($\lambda_0 = 154 \text{ cm}^{-1}$, p 约在 0.5—0.6 左右) 附近, g 对共价与 J-T 效应特别敏感. 因此如不考虑此效应而仅用静电晶场理论, 必然与实验相差很大; 反之, 应用(8)式, 就能得到合理拟合实验的结果.

对 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$, 由测得的 $g_\parallel, g_\perp$, 根据(10)式, 应属于 $\delta < 0$ 情况. 这已为远红外光谱测量证实^[4]. 如用静电晶场理论, 将得 $g_\parallel = g_\perp = 0$, 根本无法解释实验. 正是由于共价与 J-T 效应才使 $g_\parallel$ 不为零. 表 1 得到 $K_\parallel = 0.51$, $R_\parallel = 0.40$, 这样小的值, 不能单纯归结为共价键, 如按文献[4]取 $K_\parallel = 0.80$, 则 $\Gamma_\parallel = 0.64$, (比共价键产生的缩小更厉害!) 这有力地说明了动态 J-T 效应的重要性. 对 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{V}^{4+}$, 有更强的 J-T 效应、更小的 $\Gamma_\parallel$ 值.

对 $\text{SrTiO}_3:\text{V}^{4+}$, 得到较小的 $R_\perp = 0.48$, $K_\perp = 0.618$, 说明除共价键外, 动态 J-T 效应也起重要作用, 而由加压力时其谱线强度变化的实验结果发现, 有较强的 $T_{2g} \times e_g$ 型电子与核振动耦合^[20], 正与上述结论一致.

关于 $\text{TiO}_2:\text{V}^{4+}$ 与 $\text{GeO}_2:\text{V}^{4+}$, 结果相近可作为一组 ($\text{GeO}_2:\text{V}^{4+}$ 的 R, K 值比 $\text{TiO}_2:\text{V}^{4+}$ 稍小, 这与前者的共价键比后者强^[22]相符合). $\text{TiO}_2:\text{Ti}^{3+}$ 与 $\text{SnO}_2:\text{V}^{4+}$, 结果也接近可作为另一组. 这四个晶体都具有金红石结构, 属于四角场 ($t < 0$) 情况. 注意到, $\text{TiO}_2:\text{Ti}^{3+}$ 组的四重轴沿 c 轴 (即 z 轴). 其 $g_\perp > g_\parallel$, 从而由公式(7)必然得出 $R_\perp, K_\perp$ 比 $R_\parallel$,

表1 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 拟合实验的结果

	$R_{\perp}$	$K_{\perp}$	$g_{\perp}$	$g_{\perp}$ (实验)	$R_{\parallel}$	$K_{\parallel}$	$g_{\parallel}$	$g_{\parallel}$ (实验)	低对称分裂 (cm^{-1})	附 注	文献 (实验数据出处)
铈钽钪	0.540	0.690	1.135	1.14 ± 0.02	0.630	0.780	1.254	1.25 ± 0.02	$\delta = 100$	三角场	[17]
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$				$\ll 0.1$	0.400	0.510	1.067	1.067 ± 0.001	$\delta = -700$ $\nu' = 600$	三角场	[18, 19]
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{V}^{4+}$				< 0.2	0.250	0.310	1.43	1.43(4)	同 上	三角场	[19]
$\text{SrTiO}_3:\text{V}^{4+}$	0.480	0.618	1.8945	1.8945 ± 0.005	0.540	0.670	1.9420	1.9420 ± 0.005	$t = -1390$	四角场	[20]
$\text{TiO}_2:\text{V}^{4+}$	0.570	0.710	1.9142	1.914	0.540	0.690	1.9563	1.956	$t = -2300$	四重轴沿 x 轴	[18, 21]
$\text{GeO}_2:\text{V}^{4+}$	0.540	0.690	1.9211	1.9213 ± 0.0006	0.500	0.640	1.9630	1.9632 ± 0.0003	$t = -2300$	四重轴沿 x 轴	[22]
$\text{TiO}_2:\text{Ti}^{3+}$	0.410	0.546	1.9760	1.976	0.780	0.880	1.9532	1.953	$t = -2600$	四重轴沿 c 轴	[18]
$\text{SnO}_2:\text{V}^{4+}$	0.410	0.545	1.9411	1.941	0.790	0.880	1.9027	1.903	$t = -1850$	四重轴沿 c 轴	[21]

注: 取 Ti^{3+} 的 $\lambda_0 = 154\text{cm}^{-1}$, V^{4+} 的 $\lambda_0 = 250\text{cm}^{-1}$; 取 Al_2O_3 中 Ti^{3+} 的 $\Delta = 19050\text{cm}^{-1}$, V^{4+} 的 $\Delta = 20000\text{cm}^{-1}$; 而其他晶体中 Ti^{3+} 的 $\Delta = 20300\text{cm}^{-1}$, V^{4+} 的 $\Delta = 21000\text{cm}^{-1}$. * 原文献如此.

$K_{\parallel}$ 小得多. 再由 (A.9), (A.10) 式, 这又要求 ϕ_z 比 ϕ_x, ϕ_y 偏离 d 轨道大、共价混合显著, 即 xy 平面上的四个氧离子与中心 $(3d)^1$ 离子形成强共价键. 相应于四重轴为 z 轴的情况. 这符合 Yamaka 等^[21]及 Low^[24] 指出的特点: 当四重轴为晶体 c 轴时, 有 $g_{\perp} > g_{\parallel}$; 而当四重轴是 x 轴时, 则 $g_{\parallel} > g_{\perp}$. 四重轴为 c 轴 (即 z 轴) 是 xy 平面上的四个氧离子与中心离子形成强共价键的结果.

本文仅限于 $(3d)^1$ 情况, 进一步研究多电子情况, 是很有意思的.

附录一、 ${}^2T_{2g}$ 在 $\hat{V}_t$ (或 $\hat{V}_{tr}$) 与 $\mathcal{H}_{so}$ 联合微扰下的能级与波函数

按晶场理论, 在八面体场结果的基础上, 再考虑 $\hat{V}_t$ (或 $\hat{V}_{tr}$) 与 $\mathcal{H}_{so}$ 联合微扰, 可得 ${}^2T_{2g}$ 分裂后的能级与波函数为 (略去 2E_g 混入):

1) 四角场情况

$$\begin{aligned} E_3 &= \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda}{2} + \frac{t}{3} + s \right] & |\psi_3\rangle &= (1 + u_1^2)^{-1/2} \cdot (|\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle + u_1 |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle), \\ & & |\psi_3'\rangle &= (1 + u_1^2)^{-1/2} \cdot (-|\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle + u_1 |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle); \\ E_2 &= -\frac{\lambda}{2} - \frac{t}{3} & |\psi_2\rangle &= |\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle, \\ & & |\psi_2'\rangle &= -|\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle; \\ E_1 &= \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda}{2} + \frac{t}{3} - s \right] & |\psi_1\rangle &= (1 + u_2^2)^{-1/2} (|\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle + u_2 |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle), \\ & & |\psi_1'\rangle &= (1 + u_2^2)^{-1/2} (-|\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle + u_2 |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle); \end{aligned} \quad (A.1)$$

其中 $|\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle, |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle, |\bar{t}_{2g}^{\gamma}\rangle$ 是晶场理论常用的复四角基, 顶上再加 +、- 号分别表示自旋波函数为 α, β (例如参见文献 [14]), λ 是自旋-轨道耦合常数, t 是四角场分裂: $t \equiv E(b_{1g}) - E(e_g)$ (图 1 所示为 $t < 0$ 情况).

$$s = \left(t^2 - t\lambda + \frac{9}{4} \lambda^2 \right)^{1/2}, \quad u_1 = -\frac{1}{u_2},$$

$$u_1 \equiv w = \frac{\sqrt{2}}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{4} - \frac{t}{2} + \frac{s}{2} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2} - \left(\frac{t}{\lambda} \right) + \sqrt{\left(\frac{t}{\lambda} \right)^2 - \left(\frac{t}{\lambda} \right) + \frac{9}{4}} \right].$$

2) 三角场情况

$$\begin{aligned} E_3 &= \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda}{2} - \frac{\delta}{3} + s \right] & |\psi_3\rangle &= (1 + u_2^2)^{-1/2} (|\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle + u_2 |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle), \\ & & |\psi_3'\rangle &= (1 + u_2^2)^{-1/2} (-|\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle + u_2 |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle); \\ E_2 &= -\frac{\lambda}{2} + \frac{\delta}{3} & |\psi_2\rangle &= |\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle, \\ & & |\psi_2'\rangle &= |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle; \\ E_1 &= \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda}{2} - \frac{\delta}{3} - s \right] & |\psi_1\rangle &= (1 + u_1^2)^{-1/2} (|\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle + u_1 |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle), \\ & & |\psi_1'\rangle &= (1 + u_1^2)^{-1/2} (-|\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle + u_1 |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle); \end{aligned} \quad (A.2)$$

其中 $|\bar{t}_{2g}^{\alpha}\rangle, |\bar{t}_{2g}^{\beta}\rangle, |\bar{t}_{2g}^{\gamma}\rangle$ 是晶场理论中常用的复三角基^[14], δ 是三角场分裂: $\delta \equiv E(e_g) - E(a_{1g})$ (参见图 2),

$$s = \left(\delta^2 + \delta\lambda + \frac{9}{4} \lambda^2 \right)^{1/2}, \quad u_1 = -\frac{1}{u_2},$$

$$u_2 \equiv w = \frac{\sqrt{2}}{\lambda} \left[\frac{\lambda}{4} + \frac{\delta}{2} + \frac{s}{2} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{\delta}{\lambda} \right) + \sqrt{\left(\frac{\delta}{\lambda} \right)^2 + \left(\frac{\delta}{\lambda} \right) + \frac{9}{4}} \right].$$

附录二、 2E_g 混入基态后的一级微扰波函数

1) 四角场, 设 $t < 0$

此时 E_1 为基态能级, b_{1g} (其波函数为四角基 $|\bar{e}_g^{\alpha}\rangle$, 参见文献 [14] 的符号) 与 E_1 的间距为

$$\Delta_1 = 10D_q + \frac{s}{2} - \frac{\lambda}{4} - \frac{t}{6} + \frac{t'}{2}.$$

$|\bar{e}_g^{\alpha}\rangle$ 可通过 $\mathcal{H}_{so}$ 而混入 $|\psi_1\rangle$ 与 $|\psi_1'\rangle$. 算得一级微扰波函数为

其中 $|\Psi_1'\rangle = |\phi_1'\rangle - c_1|e_g^b\rangle, \quad |\Psi_1''\rangle = |\phi_1'\rangle + c_1|\bar{e}_g^b\rangle,$

$$c_1 = \frac{\left(\omega + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)}{\sqrt{1+\omega^2}} \cdot \varepsilon_1, \quad \varepsilon_1 \equiv \frac{\lambda}{\Delta_1}.$$

2) 三角场, 设 $\delta > 0$

E_1 为基态能级, 2E_g 与 ${}^2T_{2g}$ 通过 $\hat{V}_{1r}$ 与 $\hat{\mathcal{C}}_{20}$ 有微小相互作用; 还可能由 Jahn-Teller 分裂, 但略去由此引起的 2E_g 能级变化, 对 g 因子影响甚微. 于是 2E_g 与 E_1 的间距为

$$\Delta_2 = 10D_q + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\lambda}{4} + \frac{\delta}{6}.$$

2E_g 的波函数是 $|e_g^A\rangle$ 与 $|e_g^B\rangle$ (即复三角基)^[14]. 可通过 $\hat{V}_{1r}$ 与 $\hat{\mathcal{C}}_{20}$ 而混入 $|\phi_1\rangle$ 与 $|\phi_1'\rangle$. 算得一级微扰波函数为

$$|\Psi_1'\rangle = |\phi_1\rangle + c_2|e_g^B\rangle, \quad |\Psi_1''\rangle = |\phi_1'\rangle + c_2|e_g^A\rangle, \quad (A.4)$$

其中

$$c_2 = -\frac{\left(\omega + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)}{\sqrt{1+\omega^2}} \cdot \varepsilon_2, \quad \varepsilon_2 \equiv \frac{1}{\Delta_2} \left(\lambda + \frac{v'}{\left(\omega + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)} \right),$$

$$v' \equiv \langle e_g^B | \hat{V}_{1r} | e_g^B \rangle = \langle e_g^A | \hat{V}_{1r} | e_g^A \rangle.$$

3) 四角场, 设 $\delta > 0$

E_2 为基态能级, a_{1g} (其波函数为四角基 $|e_g^A\rangle$)^[14] 与 E_2 的间距为

$$\Delta_3 = 10D_q + \frac{\lambda}{2} + \frac{\varepsilon}{3} - \frac{\varepsilon'}{2}.$$

$|e_g^A\rangle$ 通过 $\hat{\mathcal{C}}_{20}$ 混入 $|\phi_2\rangle, |\phi_2'\rangle$, 算得一级微扰波函数

$$|\Psi_2'\rangle = |\phi_2\rangle - c_3|e_g^A\rangle, \quad |\Psi_2''\rangle = |\phi_2'\rangle + c_3|e_g^A\rangle, \quad (A.5)$$

其中

$$c_3 = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\lambda}{\Delta_3}.$$

4) 三角场, $\delta < 0$

E_2 是最低能级, 2E_g 与 E_2 的间距为

$$\Delta_4 = 10D_q + \frac{\lambda}{2} - \frac{\delta}{3}.$$

$|e_g^A\rangle, |e_g^B\rangle$ 通过 $\hat{V}_{1r}$ 与 $\hat{\mathcal{C}}_{20}$ 混入 $|\phi_2\rangle, |\phi_2'\rangle$, 算得一级微扰波函数

$$\begin{aligned} |\Psi_2'\rangle &= |\phi_2\rangle + c_4|e_g^B\rangle + c_5|\bar{e}_g^A\rangle, \\ |\Psi_2''\rangle &= |\phi_2'\rangle - c_4|e_g^A\rangle + c_5|e_g^B\rangle, \end{aligned} \quad (A.6)$$

其中

$$c_4 = \frac{\lambda}{\Delta_4}, \quad c_5 = \frac{\frac{\lambda}{\sqrt{2}} - v'}{\Delta_4}.$$

附录三、关于 $\Gamma_{\parallel}, \Gamma_{\perp}$ 和 $K_{\parallel}, K_{\perp}, R_{\parallel}, R_{\perp}$ 的引入

由正文讨论, 根据 Wigner-Eckart 定理, 可引入两个 J-T 缩小因子, 以四角场为例, 即

$$\Gamma_{\parallel} = \frac{\langle \Phi_{\xi} | \hat{L}_z | \Phi_{\eta} \rangle}{\langle \Phi_{\xi} | \hat{L}_z | \Phi_{\eta} \rangle}, \quad \Gamma_{\perp} = \frac{\langle \Phi_{\xi} | \hat{L}_y | \Phi_{\eta} \rangle}{\langle \Phi_{\xi} | \hat{L}_y | \Phi_{\eta} \rangle} = \frac{\langle \Phi_{\eta} | \hat{L}_x | \Phi_{\xi} \rangle}{\langle \Phi_{\eta} | \hat{L}_x | \Phi_{\xi} \rangle}. \quad (A.7)$$

如进一步简化: 只考虑 T_{2g} 与 e 振动模的耦合 (例如 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ (或 V^{4+}), 可认为主要贡献来自 e 模, 结果与实验符合甚好)^[13], 并用绝热近似, 则可写^[17, 18]: $\Phi_i = \phi_i x_i$ ($i = \xi, \eta, \zeta$), x_i 是振动波函数. 于是有

$$\Gamma_{\parallel} = \langle x_{\xi} | x_{\eta} \rangle, \quad \Gamma_{\perp} = \langle x_{\xi} | x_{\xi} \rangle = \langle x_{\eta} | x_{\xi} \rangle. \quad (A.8)$$

Ammeter 等^[19]在研究 Ne, Ar, Kr, Xe 晶体中的 Al, Ga 原子时, 曾如 (A.8) 式引入了 $\Gamma_{\parallel}, \Gamma_{\perp}$.

当考虑到与 e 模外的其它振动模的耦合时, 虽无 (A.8) 式的简单结果, 但仍可如 (A.7) 式引入 Γ_{ρ} , $\Gamma_{\perp}$ 因子, 因它仅由对称性讨论得出, 而不管 Φ_i 的具体形式如何. 甚至在考虑与声子连续谱的耦合 (即去掉“集团模型”限制) 时, 仍可能定性成立^[17-9, 25]. 但要对 Γ_{ρ} , $\Gamma_{\perp}$ 作仔细的理论计算, 则还是较困难的问题.

从 (A.7) 式出发再利用共价缩小因子, 有

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\xi} | \hat{L}_x | \Phi_{\eta} \rangle &= \Gamma_{\rho} \langle \phi_{\xi} | \hat{L}_x | \phi_{\eta} \rangle = \Gamma_{\rho} \cdot K_{\rho} \langle d_{\xi} | \hat{L}_x | d_{\eta} \rangle, \\ \langle \Phi_{\eta} | \hat{L}_x | \Phi_{\xi} \rangle &= \Gamma_{\perp} \langle \phi_{\eta} | \hat{L}_x | \phi_{\xi} \rangle = \Gamma_{\perp} \cdot K_{\perp} \langle d_{\eta} | \hat{L}_x | d_{\xi} \rangle, \\ \langle \Phi_{\xi} | \hat{L}_y | \Phi_{\xi} \rangle &= \Gamma_{\perp} \langle \phi_{\xi} | \hat{L}_y | \phi_{\xi} \rangle = \Gamma_{\perp} \cdot K_{\perp} \langle d_{\xi} | \hat{L}_y | d_{\xi} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{共价}) \quad (\text{共价}) \quad (\text{共价}) \quad (\text{A.9})$$

$(3d)^1$ 电子的自旋-轨道耦合算符应写成 $\hat{\mathcal{L}}_{so} = \hat{U} \cdot \hat{S}$, $\hat{U}$ 与 $\hat{L}$ 有相同的变换性质. 类似文献[1]引入自旋-轨道耦合缩小因子后, 有

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\xi} | \hat{U}_x | \Phi_{\eta} \rangle &= \Gamma_{\rho} \langle \phi_{\xi} | \hat{U}_x | \phi_{\eta} \rangle = \Gamma_{\rho} \cdot R_{\rho} \langle d_{\xi} | \lambda_0 \hat{L}_x | d_{\eta} \rangle, \\ \langle \Phi_{\eta} | \hat{U}_x | \Phi_{\xi} \rangle &= \Gamma_{\perp} \langle \phi_{\eta} | \hat{U}_x | \phi_{\xi} \rangle = \Gamma_{\perp} \cdot R_{\perp} \langle d_{\eta} | \lambda_0 \hat{L}_x | d_{\xi} \rangle, \\ \langle \Phi_{\xi} | \hat{U}_y | \Phi_{\xi} \rangle &= \Gamma_{\perp} \langle \phi_{\xi} | \hat{U}_y | \phi_{\xi} \rangle = \Gamma_{\perp} \cdot R_{\perp} \langle d_{\xi} | \lambda_0 \hat{L}_y | d_{\xi} \rangle, \end{aligned} \quad (\text{共价}) \quad (\text{共价}) \quad (\text{共价}) \quad (\text{A.10})$$

其中 λ_0 是自由离子的自旋-轨道耦合常数. 由 (A.9), (A.10) 式, 即可如(1)式引入

$$\begin{aligned} K_{\rho} &\equiv \Gamma_{\rho} \cdot K_{\rho}, & K_{\perp} &\equiv \Gamma_{\perp} \cdot K_{\perp}, \\ R_{\rho} &\equiv \Gamma_{\rho} \cdot R_{\rho}, & R_{\perp} &\equiv \Gamma_{\perp} \cdot R_{\perp}. \end{aligned} \quad (\text{共价}) \quad (\text{共价}) \quad (\text{共价}) \quad (\text{共价})$$

附录四、 $\Delta g - (\delta/\lambda_0)$ 曲线峰的位置的计算

分两种情况计算如下:

1) g'_{ρ} 及 g_{ρ}

$\Delta g - (\frac{\delta}{\lambda_0})$ 曲线的极值应满足方程

$$\frac{d}{d\delta} (\Delta g) = \frac{d}{d\delta} (g^{(a)} - g^{(b)}) = 0. \quad (\text{A.11})$$

由 (8b) 式, 略去 E_{ξ} 影响, 可得

$$\frac{dg'_{\rho}}{d\delta} = \frac{2G_3\lambda^2}{(\delta^2 + \delta\lambda + \frac{9}{4}\lambda^2)^{3/2}}. \quad (\text{A.12})$$

用 (A.12) 式可将 (A.11) 式化为

$$A'\delta^2 + B'\delta + C' = 0, \quad (\text{A.13})$$

其中

$$\begin{aligned} A' &= \{[(g_{\xi} + K_{\rho}^a)(R_{\rho}^a)^2]^{2/3} - [(g_{\xi} + K_{\rho}^b) \cdot (R_{\rho}^b)^2]^{2/3}\} \lambda_0^{1/3} \equiv A \cdot \lambda_0^{1/3}, \\ B' &= \{[(g_{\xi} + K_{\rho}^a) \cdot (R_{\rho}^a)^2]^{1/3} \cdot R_{\rho}^b - [(g_{\xi} + K_{\rho}^b)(R_{\rho}^b)^2]^{1/3} \cdot R_{\rho}^a\} \lambda_0^{1/3} \equiv B \cdot \lambda_0^{1/3}, \\ C' &= \{[(g_{\xi} + K_{\rho}^a) \cdot (R_{\rho}^a)^2]^{2/3} \cdot (R_{\rho}^b)^2 - [(g_{\xi} + K_{\rho}^b) \cdot (R_{\rho}^b)^2]^{2/3} \cdot (R_{\rho}^a)^2\} \frac{9}{4} \lambda_0^{10/3} \equiv \frac{9}{4} C \cdot \lambda_0^{10/3}. \end{aligned}$$

其解为

$$\delta_{\pm} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 9AC}}{2A} \cdot \lambda_0 \equiv P \lambda_0. \quad (\text{A.14})$$

(注意: 根据讨论的前提, 应取 $\delta > 0$ (或 $t < 0$) 的根).

由此可见: $\delta_{\pm}/\lambda_0 \equiv P$ 与 λ_0 无关, 而只与共价和 J-T 效应强弱变化 (即 R_{ρ}^a , K_{ρ}^a ; R_{ρ}^b , K_{ρ}^b 取值) 有关, 故

(A.14) 式结果对三角 ($\delta > 0$) 与四角 ($t < 0$) 畸变立方晶场中所有 $(3d)^1$ 离子都普遍适用。(此处已略去 E_g 影响, 故三角场、四角场结果相同!) 这可参见由实际计算 (计入 E_g 影响) 得到的图 9。如用图 3, 图 4 的 R, K 参量值, 即令

$$R_g^a = 0.54, K_g^a = 0.69; R_g^b = 0.75, K_g^b = 0.85,$$

则由 (A.14) 式算出 $P = 0.4953$ 。

而计入 E_g 影响后的实际计算得到的结果为

$$P = 0.500.$$

2) $g_{\perp}'$ 及 $g_{\perp}$

相似讨论, 可得峰值满足的方程为

$$\frac{2K_{\perp}^a R_{\perp}^a P + (g_{\perp} + K_{\perp}^a)(R_{\perp}^a)^2}{2K_{\perp}^b R_{\perp}^b P + (g_{\perp} + K_{\perp}^b)(R_{\perp}^b)^2} - \left[\frac{P^2 + R_{\perp}^a P + \frac{9}{4}(R_{\perp}^a)^2}{P^2 + R_{\perp}^b P + \frac{9}{4}(R_{\perp}^b)^2} \right]^{3/2} = 0. \quad (\text{A.15})$$

仍用图 3, 图 4 的 R, K 参量值, 由数值计算得到 (A.15) 式的解为 $P \approx 0.6052$, 而计入 E_g 影响的实际计算得到 $P = 0.6086$ 。显然, $P \equiv \frac{\delta_{\text{eff}}}{\lambda_0}$ 也只与 $R_{\perp}^a, K_{\perp}^a; R_{\perp}^b, K_{\perp}^b$ 有关, 即它对三角 ($\delta > 0$) 与四角 ($t < 0$) 畸变立方晶场中所有 $(3d)^1$ 离子都适用。参见图 9。 $g_{\parallel}$ (或 $g_{\parallel}'$) 与 $g_{\perp}$ (或 $g_{\perp}'$) 情况相比, 仅 P 的数值略有不同。

既然峰的位置 $P \equiv \delta_{\text{eff}}/\lambda_0$ 仅由共价与 J-T 效应强弱变化 (即 R^a, K^a 与 R^b, K^b 取值) 决定, 那么, 对各种可能的共价与 J-T 效应强弱变化情况, P 值将如何改变? 我们以 $g_{\parallel}$ (或 $g_{\parallel}'$) 为例, 根据较常见的 R, K 因子取值范围, 举出九种可能的情况, 由 (A.14) 式算出其 P 值, 列于附表。可以认为 P 值 (峰的位置) 基本上处在 $\bar{P} = 0.5075$ 附近的小范围内。

附表 各种参量变化情况下的 P 值

R^a	K^a	R^b	K^b	P
0.75	0.85	0.80	0.89	0.5773
0.65	0.79	0.70	0.82	0.5458
0.55	0.70	0.60	0.75	0.4306
0.60	0.75	0.75	0.85	0.5326
0.55	0.70	0.80	0.89	0.5125
0.50	0.65	0.85	0.92	0.5007
0.45	0.61	0.90	0.95	0.4893
0.40	0.56	1.0	1.0	0.4831
0.54	0.69	0.75	0.85	0.4953

$$\bar{P} = 0.5075$$

参 考 文 献

- [1] A. Abragam and B. Bleaney, "Electron paramagnetic Resonance of Transition Ions" (London: Oxford University Press, 1970).
- [2] A. Bose, S. Labiry and U. S. Ghosh, *J. Phys. Chem. Solid*, **26**(1965), 1747.
- [3] J. Owen and J. H. M. Thorney, *Repts. Prog. Physics* (Institute of Physics and Physical Society, London), **29**(1966), 675.
- [4] R. M. Macfarlane, J. Y. Wong and M. D. Sturge, *Phys. Rev.*, **166**(1968), 250.
- [5] A. E. Nikiforov *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **98**(1980), 289.
- [6] S. N. Evangelou, M. C. M. O' Brien and R. S. Perkins, *J. Phys. C*, **13**(1980), 4175.
- [7] Frank S. Ham, *Phys. Rev.*, **138**(1965), A1727.
- [8] Frank S. Ham, *Phys. Rev.*, **166**(1968), 307.
- [9] J. H. Ammeter and D. C. Schlosnagle, *J. Chem. Phys.*, **59**(1973), 4784.
- [10] B. Halperin and R. Englman, *Phys. Rev. Letters*, **31**(1973), 1052.
- [11] M. C. M. O' Brien and D. R. Pooler, *J. Phys. C*, **12**(1979), 311.
- [12] G. G. Setser and T. L. Estle, *Phys. Rev. B*, **17**(1978), 999.

- [13] B. Champagnon and E. Duval, *J. Phys. C*, **12**(1979), L425.
- [14] C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill, N. Y., (1962).
- [15] B. Bleaney and M. C. M. O'Brien, *Proc. Phys. Soc. B*, **69**(1956), 1216.
- [16] H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Japan*, **11**(1956), 1171.
- [17] B. Bleaney *et al.*, *Proc. Phys. Soc. A*, **68**(1955), 57.
- [18] "Handbook of Spectroscopy Vol. II", (ed. J. W. Robinson, CRC Press, 1974).
- [19] R. R. Joyce and P. L. Richards, *Phys. Rev.*, **179**(1969), 375.
- [20] Th. W. Kool and M. Glasbeek, *Solid State Commun.*, **32**(1979), 1099.
- [21] E. Yamaka and R. G. Barnes, *Phys. Rev.*, **135**(1964), A144.
- [22] I. Siegel, *Phys. Rev.*, **134**(1964), A193.
- [23] B. N. Figgis, J. Lewis and F. Mabbs, *J. Chem. Soc.*, (1963), 2473.
- [24] W. Low, In "Solid State Physics, Vol. 17." (ed. F. Seitz and D. Turnbull, 1965), p. 135—193.
- [25] Napoleon Ganthier and M. B. Walker, *Phys. Rev. Letters*, **31**(1973), 1211.

THE SPECTROSCOPIC SPLITTING FACTORS OF THE $(3d)^1$ TRANSITION-METAL IONS IN A TETragonALLY OR TRIGONALLY DISTORTED CUBIC CRYSTAL FIELD

MA DONG-PING XU YI-SUN

(Chengdu Institute of Agricultural Machinery, Pi Xian, Sichuan)

ABSTRACT

For the ions with a $(3d)^1$ electron in a tetragonally or trigonally distorted cubic crystal field. by taking the previous static crystal field theory as starting point, the $\Gamma_{||}$, $\Gamma_{\perp}$ and $K_{||}$, $K_{\perp}$, $R_{||}$, $R_{\perp}$ are introduced further in terms of cluster model. E_g mixing into T_{2g} is also considered. Then we derive the formulas of $g_{||}$ and $g_{\perp}$ which can be used in all possible cases of tetragonally or trigonally distorted cubic crystal field.

The variation of $g_{||}$ and $g_{\perp}$ with the parameters has been discussed.

A considerable peak appearing on the $\Delta g - (\delta/\lambda_0)$ curve has been discovered and further analysed.

Eight EPR experimental results from literatures have been fitted and explained.