

S-态离子零场劈裂常数 a 的计算方法

段明谦

(江苏教育学院物理系)

杨桂林 徐游 翟宏如

(南京大学物理系)

1982年5月6日收到

提 要

本文考虑到确定 S-态离子立方晶场零场劈裂常数 a 的有效哈密顿矩阵具有与自旋哈密顿矩阵相同的性质, 由此导出参数 a 与 L-S 表象中有效哈密顿矩阵的非对角元 C 之间的较简单的关系: $a = \frac{2}{\sqrt{5}} C$. 作为例子, 我们从此关系式出发, 计算了 CaO:Mn^{2+} 的 a 值, 计算结果与实验值较好地符合.

一、引 言

$3d^5$ 离子基态 6S 的立方晶场自旋哈密顿量为

$$H_s = \frac{a}{6} (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4). \quad (1)$$

在 O_h 群不可约表示 Γ_7, Γ_8 的基矢中, H_s 是对角化的

$$H_s = \frac{a}{6} \begin{pmatrix} \frac{515}{16} & 0 \\ 0 & \frac{803}{16} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

考虑到确定 a 值的基态等效哈密顿量 H_{eff} 也具有同样性质, 由此可导出

$$\langle \Gamma_{7m} | H_{\text{eff}} | \Gamma_{8n} \rangle = 0, \quad (3)$$

而

$$3a = E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_7}, \quad (4)$$

式中 $E_{\Gamma_i} = \langle \Gamma_{im} | H_{\text{eff}} | \Gamma_{im} \rangle$. (4) 式曾经一直是理论上计算 a 值的出发点, 由此可以看出, a 是由 O_h 群不可约表示 Γ_7, Γ_8 基矢中对角矩阵元之差所确定的. 等效哈密顿量 H_{eff} 中包含对 a 有贡献的各种相互作用, 如立方晶场 V_{cub} 、自旋-轨道耦合 H_{so} 、自旋-自旋相互作用 H_{ss} 等. Watanabe^[1] 曾指出, 如果晶场较弱, 可将 $V_{\text{cub}} + H_{so}$ 看作对 6S 态的微扰, 并且当只考虑自旋四重激发态的贡献时, 则 H_{eff} 必须至少计算到六级微扰修正. 在六级微扰式中, 仅有四个不同的过程对 a 有贡献, 它们是

$$1) {}^6S \xrightarrow{H_{so}} {}^4P \xrightarrow{H_{so}} {}^4D \xrightarrow{H_{so}} {}^4F \xrightarrow{V_{\text{cub}}} {}^4G \xrightarrow{V_{\text{cub}}} {}^4P \xrightarrow{H_{so}} {}^6S,$$

$$2) {}^6S \xrightarrow{H_{so}} {}^4P \xrightarrow{H_{so}} {}^4D \xrightarrow{V_{cub}} {}^4F \xrightarrow{H_{so}} {}^4G \xrightarrow{V_{cub}} {}^4P \xrightarrow{H_{so}} {}^6S,$$

$$3) {}^6S \xrightarrow{H_{so}} {}^4P \xrightarrow{H_{so}} {}^4D \xrightarrow{V_{cub}} {}^4F \xrightarrow{V_{cub}} {}^4D \xrightarrow{H_{so}} {}^4P \xrightarrow{H_{so}} {}^6S,$$

$$4) {}^6S \xrightarrow{H_{so}} {}^4P \xrightarrow{V_{cub}} {}^4G \xrightarrow{H_{so}} {}^4F \xrightarrow{H_{so}} {}^4G \xrightarrow{V_{cub}} {}^4P \xrightarrow{H_{so}} {}^6S,$$

其中过程 1) 和 2) 存在逆过程. 上述各过程对 a 的贡献都可以通过 (4) 式计算出来. 如对于过程 1):

$$\begin{aligned} 3a = & \sum_{J_z} \sum_{S_z} \sum_{J'_z} \left[\left\langle \Gamma_{8n} | H_{so} | {}^4P \frac{5}{2} J_z \right\rangle \left\langle {}^4P \frac{5}{2} J_z | H_{so} | {}^4D \frac{5}{2} J_z \right\rangle \right. \\ & \times \left\langle {}^4D \frac{5}{2} J_z | H_{so} | {}^4F \frac{5}{2} J_z \right\rangle \left\langle {}^4F \frac{5}{2} J_z | V_{cub} | {}^4G \Gamma_{4i} S_z \right\rangle \\ & \times \left\langle G \Gamma_{4i} S_z | V_{cub} | {}^4P \frac{5}{2} J'_z \right\rangle \left\langle {}^4P \frac{5}{2} J'_z | H_{so} | \Gamma_{8n} \right\rangle \\ & \left. - (\text{对 } |\Gamma_{7m}\rangle \text{ 相同的式子}) \right] / P^2 D F G, \end{aligned} \quad (5)$$

其中中间态 $|{}^4P \frac{5}{2} J_z\rangle$ 等是总角动量 J , J_z 的本征态.

本文考虑到基态等效哈密顿量 H_{eff} 在 L-S 表象中也具有与基态自旋哈密顿量 H_s 矩阵相同的性质, 由此导出参数 a 与 L-S 表象中 H_{eff} 矩阵的非对角元 C 之间较简单的关系

$$a = \frac{2}{\sqrt{5}} C, \quad (6)$$

其中

$$C = \left\langle {}^6S_0 - \frac{3}{2} | H_{\text{eff}} | {}^6S_0 \frac{5}{2} \right\rangle. \quad (7)$$

此式提供了另一个理论上计算 a 值的出发点, 而且将使计算量成倍地减少. 例如对于过程 1) 的贡献, (5) 式相应地简化为

$$\begin{aligned} a = & \frac{2}{\sqrt{5}} \sum_{S_z} \left[\left\langle {}^6S_0 - \frac{3}{2} | H_{so} | {}^4P \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle {}^4P \frac{5}{2} - \frac{3}{2} | H_{so} | {}^4D \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle \right. \\ & \times \left\langle {}^4D \frac{5}{2} - \frac{3}{2} | H_{so} | {}^4F \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle {}^4F \frac{5}{2} - \frac{3}{2} | V_{cub} | {}^4G \Gamma_{4i} S_z \right\rangle \\ & \left. \times \left\langle G \Gamma_{4i} S_z | V_{cub} | {}^4P \frac{5}{2} \frac{5}{2} \right\rangle \left\langle {}^4P \frac{5}{2} \frac{5}{2} | H_{so} | {}^6S_0 \frac{5}{2} \right\rangle \right] / P^2 D F G. \end{aligned} \quad (8)$$

二、关系式 $a = \frac{2}{\sqrt{5}} C$ 的推导

在以 $|{}^6S_0 M_S\rangle$ 为基矢的 L-S 表象中, 立方对称自旋哈密顿量

$$H_s = \frac{a}{6} (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4)$$

的矩阵式不难计算出来. 即

$$H_s = \frac{a}{6} \begin{pmatrix} \frac{755}{16} & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{5} & 0 \\ 0 & \frac{563}{16} & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{5} \\ 0 & 0 & \frac{803}{16} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{803}{16} & 0 & 0 \\ 3\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & \frac{563}{16} & 0 \\ 0 & 3\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & \frac{755}{16} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

其中基矢的次序从上至下、从左至右分别为 ${}^6S_0 \frac{5}{2}$, ${}^6S_0 \frac{3}{2}$, $\dots$, ${}^6S_0 - \frac{3}{2}$, ${}^6S_0 - \frac{5}{2}$.

从(9)式可以看到 H_s 矩阵有一个重要性质, 即对于两条主对角线该矩阵是对称的, 除有四个非对角元不等于零外, 其余的非对角元素都等于零, 而且不等于零的非对角元彼此相等,

$$\begin{aligned} \langle {}^6S_0 \frac{5}{2} | H_s | {}^6S_0 - \frac{3}{2} \rangle &= \langle {}^6S_0 - \frac{3}{2} | H_s | {}^6S_0 \frac{5}{2} \rangle \\ &= \langle {}^6S_0 - \frac{5}{2} | H_s | {}^6S_0 \frac{3}{2} \rangle = \langle {}^6S_0 \frac{3}{2} | H_s | {}^6S_0 - \frac{5}{2} \rangle = 3\sqrt{5}. \end{aligned} \quad (10)$$

考虑到等效哈密顿量 H_{eff} 在 ${}^6S_0 M_s$ 基矢中也具有(9)式的形式及(10)式的性质, 不难找到 L-S 表象中 H_{eff} 的对角元与非对角元之间的关系. 因为

$$|T_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} |{}^6S_0 \frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} |{}^6S_0 - \frac{3}{2}\rangle, \quad (11a)$$

$$|T_{84}\rangle = \sqrt{\frac{5}{6}} |{}^6S_0 \frac{5}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |{}^6S_0 - \frac{3}{2}\rangle. \quad (11b)$$

将(11a)和(11b)式代入(3)式, 有

$$\langle T_n | H_{\text{eff}} | T_{84} \rangle = \frac{1}{6} (\sqrt{5} A - \sqrt{5} B - 4C) = 0,$$

即

$$A - B = \frac{4}{\sqrt{5}} C, \quad (12)$$

其中 A, B 为对角元素, C 为非对角元素,

$$A = \langle {}^6S_0 \frac{5}{2} | H_{\text{eff}} | {}^6S_0 \frac{5}{2} \rangle,$$

$$B = \langle {}^6S_0 \frac{3}{2} | H_{\text{eff}} | {}^6S_0 \frac{3}{2} \rangle,$$

$$C = \langle {}^6S_0 - \frac{3}{2} | H_{\text{eff}} | {}^6S_0 \frac{5}{2} \rangle \text{ 等.}$$

将 (11a), (11b) 式及 (12) 式代入 (4) 式, 最后得到

$$a = \frac{2}{\sqrt{5}} C. \quad (13)$$

从 (13) 式可以看到, 立方晶场零场劈裂常数 a 完全由 L-S 表象中 H_{eff} 的非对角元素 C 确定, 在考虑各种机理对 a 的贡献时, 只要计算它们对非对角元 C 的贡献即可.

三、关系式 $a = \frac{2}{\sqrt{5}} C$ 的验证

现在我们分别在较弱场情况和较强场情况对关系式 (13) 进行验证.

1. 较弱场情况

在较弱场情况, 当仅考虑自旋四重态的贡献时, a 值由上节四个过程贡献之和给出. 计算过程 1) 对 a 值贡献的表达式已由 (8) 式给出. 考虑到自旋-轨道耦合

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i. \quad (14)$$

在 L-S 表象中的矩阵元 $\langle L'M'_L S'M'_S | H_{so} | LM_L SM_S \rangle$, 对于自旋六重态和自旋四重态, 满足以下选择规则:

$$L' = L \pm 1, M'_L = M_L, M'_S = M_S \text{ 或 } M'_L = M_{L \pm 1}, M'_S = M_{S \mp 1} \quad (15)$$

时才不为零, 同时具有如下性质:

$$\langle L'M'_L S'M'_S | H_{so} | LM_L SM_S \rangle = \langle LM_L SM_S | H_{so} | L'M'_L S'M'_S \rangle.$$

另外再考虑到晶场

$$V_{\text{cub}} = \sum_{i=1}^5 A_{40} r_i^4 [Y_{40}(i) + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{44}(i) + Y_{4-4}(i))] \quad (16)$$

的矩阵元的选择规则, (8) 式可进一步简化为

$$\begin{aligned} a = & \frac{2}{\sqrt{5}} \left\langle {}^6S_0 - \frac{3}{2} | H_{so} | {}^4P - 1 - \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle {}^4P - 1 - \frac{1}{2} | H_{so} | {}^4D - 2 \frac{1}{2} \right\rangle \\ & \times \left\langle {}^4D - 2 \frac{1}{2} | H_{so} | {}^4F - 3 \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle {}^4F - 3 \frac{3}{2} \left| V_{\text{cub}} \right| \begin{array}{l} {}^4G1 \frac{3}{2} \\ {}^4G - 3 \frac{3}{2} \end{array} \right\rangle \\ & \times \left\langle \begin{array}{l} {}^4G1 \frac{3}{2} \\ {}^4G - 3 \frac{3}{2} \end{array} \left| V_{\text{cub}} \right| {}^4P1 \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle {}^4P1 \frac{3}{2} | H_{so} | {}^6S_0 \frac{5}{2} \right\rangle / P^2 DFG, \quad (17) \end{aligned}$$

其中

$$\left\langle {}^4F - 3 \frac{3}{2} \left| V_{\text{cub}} \right| \begin{array}{l} {}^4G1 \frac{3}{2} \\ {}^4G - 3 \frac{3}{2} \end{array} \right\rangle \left\langle \begin{array}{l} {}^4G1 \frac{3}{2} \\ {}^4G - 3 \frac{3}{2} \end{array} \left| V_{\text{cub}} \right| {}^4P1 \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$= \left\langle {}^4F-3\frac{3}{2} \middle| V_{\text{cub}} \middle| {}^4G1\frac{3}{2} \right\rangle \left\langle {}^4G1\frac{3}{2} \middle| V_{\text{cub}} \middle| {}^4P1\frac{3}{2} \right\rangle \\ + \left\langle {}^4F-3\frac{3}{2} \middle| V_{\text{cub}} \middle| {}^4G-3\frac{3}{2} \right\rangle \left\langle {}^4G-3\frac{3}{2} \middle| V_{\text{cub}} \middle| {}^4P1\frac{3}{2} \right\rangle.$$

将 H_{so} , V_{cub} 的矩阵元算出并代入 (17) 式, 即得过程 1) 对 a 的贡献

$$a = \frac{2}{\sqrt{5}} [80\sqrt{5} (D_q)^2 \xi^4 / P^2 DFG] \\ = 160 (D_q)^2 \xi^4 / P^2 DFG.$$

由于过程 1) 存在逆过程, 所以过程 1) 对 a 的贡献应为上式的两倍. 用同样的方法可以计算出其它三过程的贡献, 结果如下:

$$\begin{aligned} 1) & 320 (D_q)^2 \xi^4 / P^2 DFG, & 2) & -160 (D_q)^2 \xi^4 / P^2 DFG, \\ 3) & -160 (D_q)^2 \xi^4 / P^2 D^2 F, & 4) & -40 (D_q)^2 \xi^4 / P^2 FG^2. \end{aligned} \quad (18)$$

上式与 Watanabe 从 (4) 式出发所给出的结果完全一致¹⁾. 所以 (13) 式和 (4) 式完全是等价的.

2. 较强场情况

Powell 等人^[2]曾利用 (4) 式计算过 MgO 中 Mn^{2+} 离子的 a 值, 但所用方法与 Watanabe 的略有不同. 在 V_{cub} 较强时, 他们先考虑晶场 V_{cub} 对激发态的混合, 然后考虑自旋-轨道耦合 H_{so} 、自旋-自旋相互作用 H_{ss} 等对基态 $|^4S0M_S\rangle$ 的劈裂. 下面我们从 (13) 式出发, 仿照 Powell 的方法, 计算 $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ 的 a 值, 并与 Powell 的结果作比较.

立方晶场 V_{cub} 对自旋四重态的混合可以通过解下列久期方程得到:

$$\| \langle L'M'_L S'M'_S | H_{el} + V_{\text{cub}} | LM_L SM_S \rangle - E \delta_{LL'} \delta_{M_L M'_L} \| = 0, \quad (19)$$

式中 V_{cub} 由 (16) 式给出, 而

$$H_{el} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (20)$$

表示剩余的电子间排斥库仑势. (19) 式为 24×24 的久期行列式, 考虑到 V_{cub} 矩阵元的选择规则, 该久期行列式可以块块对角化, 划为四个 6×6 的小久期行列式. 与此相应, (19) 式的解, 即 24 个晶场混合态 (不包括总自旋磁量子数 M_S 的简并态), 可以分为四个组, 每组中的波函数都是六个相同的光谱项波函数的线性组合. 四组波函数的一般形式分别为

$$\psi_{M_S}^{k_1} = g_1^{k_1} |^4G4M_S\rangle + g_0^{k_1} |^4G0M_S\rangle + f_0^{k_1} |^4F0M_S\rangle \\ + d_0^{k_1} |^4D0M_S\rangle + p_0^{k_1} |^4P0M_S\rangle + g_4^{k_1} |^4G-4M_S\rangle, \quad (20a)$$

$$\psi_{M_S}^{k_2} = g_3^{k_2} |^4G3M_S\rangle + f_3^{k_2} |^4F3M_S\rangle + g_3^{k_2} |^4G-1M_S\rangle \\ + f_3^{k_2} |^4F-1M_S\rangle + d_3^{k_2} |^4D-1M_S\rangle + p_3^{k_2} |^4P-1M_S\rangle, \quad (20b)$$

$$\psi_{M_S}^{k_3} = g_2^{k_3} |^4G2M_S\rangle + f_2^{k_3} |^4F2M_S\rangle + d_2^{k_3} |^4D2M_S\rangle \\ + g_2^{k_3} |^4G-2M_S\rangle + f_2^{k_3} |^4F-2M_S\rangle + d_2^{k_3} |^4D-2M_S\rangle, \quad (20c)$$

$$\psi_{M_S}^{k_4} = g_1^{k_4} |^4G1M_S\rangle + f_1^{k_4} |^4F1M_S\rangle + d_1^{k_4} |^4D1M_S\rangle$$

1) 文献 [1] 关于过程 2) 和 4) 的计算结果是错误的, Powell 等人^[2]的计算也证实了这一点.

$$+ p_1^{k_1} |^4P1M_s\rangle + g_1^{k_1} |^4G-3M_s\rangle + f_1^{k_1} |^4F-3M_s\rangle, \quad (20d)$$

式中 $k_i (i = 1, 2, 3, 4)$ 为相应组中态的指标, $k_i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$; $g_{M_L}^{k_i}, f_{M_L}^{k_i}$ 等为相应的组合系数, 它们可以通过解方程 (19) 得到.

自旋-轨道耦合 H_{so} 对基态 $|^6S0M_s\rangle$ 的劈裂, 可以通过解下列久期方程式得到:

$$\| \langle i | H_{eff} | j \rangle - \epsilon \delta_{ij} \| = 0. \quad (21)$$

由于 V_{cub} 是立方对称的, H_{so} 的四级以上的微扰修正对 a 值才有贡献, 因此, 仅考虑到四级微扰有

$$\langle i | H_{eff} | j \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \frac{\langle i | H_{so} | \mu \rangle \langle \mu | H_{so} | \nu \rangle \langle \nu | H_{so} | \rho \rangle \langle \rho | H_{so} | j \rangle}{(\epsilon_0 - \epsilon_{\mu}^{(0)})(\epsilon_0 - \epsilon_{\nu}^{(0)})(\epsilon_0 - \epsilon_{\rho}^{(0)})}, \quad (22)$$

其中 i, j 表示基态 $|^6S0M_s\rangle$; μ, ν, ρ 表示由 (20a) 至 (20d) 式给出的晶场混合态; $\epsilon_{\mu}^{(0)}$ 等表示相应的晶场劈裂能级; ϵ_0 为基态 $|^6S0M_s\rangle$ 的能量, 下面我们取 $\epsilon_0 = 0$.

a 值的计算通常是将 (19) 式对角化, 利用 (4) 式进行. 现在可以直接利用关系式 (13) 计算 a 值, 有

$$a = \frac{2}{\sqrt{5}} C = \frac{2}{\sqrt{5}} \left\langle ^6S0 - \frac{3}{2} | H_{eff} | ^6S0 \frac{5}{2} \right\rangle. \quad (23)$$

将 (22), (20a) 至 (20d) 式代入 (23) 式, 并利用选择规则 (15) 式, 得到 (为简洁只给出最后结果)

$$\begin{aligned} a = (-) \frac{2}{\sqrt{5}} \xi^4 \sqrt{3} p_{-1}' & \left[f_3' \left(-\frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{14}} \right) g_2' + g_3' \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \right) f_2' + f_3' \left(\sqrt{\frac{32}{21}} \right) d_2' \right. \\ & + f_{-1}' \left(-\sqrt{\frac{10}{3}} \right) g_{-2}' + g_{-1}' \left(\sqrt{\frac{2}{21}} \right) f_{-2}' + d_{-1}' \left(-\sqrt{\frac{64}{343}} \right) f_{-2}' + f_{-1}' \left(\sqrt{\frac{32}{315}} \right) d_{-2}' \\ & + p_{-1}' \left(-\sqrt{\frac{28}{15}} \right) d_{-2}' \left. \right] \left[f_2' \left(-\sqrt{\frac{1}{14}} \right) g_1' + g_2' \left(\sqrt{\frac{5}{14}} \right) f_1' + d_2' \left(-\sqrt{\frac{8}{105}} \right) f_1' \right. \\ & + f_2' \left(\sqrt{\frac{16}{21}} \right) d_1' + d_2' \left(\sqrt{\frac{7}{5}} \right) p_1' + f_2' \left(-\sqrt{\frac{1}{2}} \right) g_{-3}' + g_{-2}' \left(\sqrt{\frac{1}{42}} \right) f_{-3}' \\ & \left. + d_{-2}' \left(-\sqrt{\frac{8}{7}} \right) f_{-3}' \right] p_1' \sqrt{5}, \quad (24) \end{aligned}$$

式中 g_{M_L}', f_{M_L}' 等是 $g_{M_L}^{k_i}, f_{M_L}^{k_i}$ 等的线性组合, 例如 $p_{-1}' f_3' = \sum_{k_2} \frac{p_{-1}^{k_1} f_3^{k_2}}{\epsilon_{k_2}^{(0)}}$. (24) 式给出了 a 作为组合系数 $g_{M_L}', f_{M_L}' \cdots$ 和参数 $\xi = \langle 3d | \xi(r) | 3d \rangle$ 的函数的解析表达式. 该式展开共包含 $8 \times 8 = 64$ 项, 但实际上对我们所研究的例子, 只有九项有较大贡献, 其余各项数值很小可以略去不计.

我们取光谱项能量 $^4P = 29250 \text{ cm}^{-1}$, $^4D = 32390 \text{ cm}^{-1}$, $^4F = 43600 \text{ cm}^{-1}$, $^4G = 26850 \text{ cm}^{-1}$, 及 $\xi = 400 \text{ cm}^{-1}$, 由这九项算得的 a 值列入表 1.

Powell 等人考虑 H_{so} 的六级微扰修正, 对不同的晶场参数 D_q 给出了相应的 a 值. 在我们所考虑的例子中, 由晶体结构基本参数算出的 $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ 的 $D_q = -474 \text{ cm}^{-1}$, 相对于这个数值, 用内插法得到的 Powell 的 $a = -0.033 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. 用同样参数由 (18) 式算得的结果为 $a = -0.039 \text{ cm}^{-1}$.

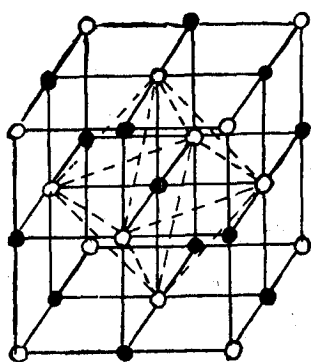
表 1 $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ 的 a 值

(24) 式中的主要项目	$a(10^{-4}\text{cm}^{-1})$	(24) 式中的主要项目	$a(10^{-4}\text{cm}^{-1})$
p_{-1}^1 d_{-1}^2 $f_{-1}^3 p_1^1$	0.300	$p_{-1}^1 g_{-1}^1$ f_{-1}^2 $g_{-1}^3 p_1^1$	-0.075
$p_{-1}^1 f_1^3$ d_{-1}^2 p_1^1	0.300	$p_{-1}^1 g_1^1$ f_1^2 $g_1^3 p_1^1$	-0.250
p_{-1}^1 $d_{-1}^2 d_1^2$ $g_1^3 p_1^1$	-0.075	$p_{-1}^1 g_1^1$ f_1^2 $g_1^3 p_1^1$	-0.047
p_{-1}^1 $d_{-1}^2 f_{-1}^2$ $g_1^3 p_1^1$	-0.075	p_{-1}^1 $d_{-1}^2 d_1^2$ p_1^1	-0.047
$p_{-1}^1 g_1^3$ $f_1^2 d_1^2$ p_1^1	-0.075	总 和	-0.044

比较这三种不同方法给出的 Mn^{2+} 的 a 值, 我们可以得出结论: 作为计算 a 值出发点的 (13) 式和 (4) 式是完全等价的。

四、与实验比较

作为一个典型例子我们计算了 $\text{CaO}:\text{Mn}^{2+}$ 的 a 值。 Mn^{2+} 离子在 CaO 中的点阵位置如图 1 所示(在掺 Mn^{2+} 的 CaO 中, Mn^{2+} 取代 Ca^{2+})。 CaO 晶体的晶格常数为 $a_0 = 4.812 \text{ \AA}$ 。按



○ 为 O^{2-} ● 为 Ca^{2+}

图 1

静电点电荷模型, 晶场参数 $D_q = A_{40} \langle r^4 \rangle / 14 \sqrt{\pi}$, 其中 $A_{40} = -\frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{R^5}$, 而 $R = \frac{1}{2} a_0$ 。取 $\langle r^4 \rangle = 1.311 \times 10^{-32} \text{ cm}^4$, 这样算得 $D_q = -980 \text{ cm}^{-1}$ 。

该值与自由离子的项值比较是小的, 所以我们可以用上述较弱场方法来处理。不过 Powell^[2] 曾指出, Mn^{2+} 离子的自旋二重激发态对 a 值的影响是不可忽略的。考虑到自旋二重态

$$^2S \ ^2P \ ^2D_a \ ^2D_b \ ^2D_c \ ^2F_a \ ^2F_b \ ^2G_a \ ^2G_b \ ^2H \ ^2I^{(1)}$$

的贡献之后, 则对 a 值有贡献的过程不再是 Watanabe 给出的前述四个过程, 有贡献的过程的数目成倍地增加。

如果按 H_{so} 和 V_c 出现的次序排列, 这些过程可以分为四大类, 因包含的激发态不同, 每大类中又有若干过程, 总共有 27 个过程, 列于表 2 中。

用表 2 时应注意, 第 I 第 II 类中的所有过程以及第 IV 类中的过程 10), 11), 12), 13) 均有逆过程, 计算它们对 a 值的贡献时应取二倍。另一方面, 每类过程中的 1) 仅包含四重激发态, 这些正是引言中给出的四个过程, 其余的 23 个过程既包含自旋四重态又包含自旋二重态。

对于表 2 中的各个过程, 我们都可以利用类似于 (8) 式的表达式分别计算出它们对 a 值的贡献, 表 3 列出了这 27 个过程的计算结果。

1) 这里所用的符号和一般书上所用符号的关系是: $^1D_a = ^1D$, $^1D_b = ^3D$, $^1D_c = ^3D$, $^1F_a = ^3F$, $^1F_b = ^3F$, $^1G_a = ^3G$, $^1G_b = ^3G$ 。

表 2 对 6S 劈裂有贡献的过程

I	1	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^4D \xrightarrow{H_{10}} {}^4F \xrightarrow{V_c} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	2	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4F \xrightarrow{V_c} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	3	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4F \xrightarrow{V_c} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
II	1	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^4D \xrightarrow{V_c} {}^4F \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	2	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2H \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	3	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2G_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	4	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2F_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	5	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2H \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	6	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2G_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	7	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2F_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
III	1	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{V_c} {}^4G \xrightarrow{H_{10}} {}^4F \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	2	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{V_c} {}^4G \xrightarrow{H_{10}} {}^2G_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	3	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{V_c} {}^4G \xrightarrow{H_{10}} {}^2F_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	4	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{V_c} {}^4G \xrightarrow{H_{10}} {}^2H \xrightarrow{H_{10}} {}^4G \xrightarrow{V_c} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
IV	1	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^4D \xrightarrow{V_c} {}^4F \xrightarrow{V_c} {}^4D \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	2	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2H \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	3	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2G \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	4	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2F \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	5	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2D \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	6	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2H \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	7	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2G \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	8	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2F \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	9	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2D \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	10	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2H \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	11	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2G \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	12	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2F \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$
	13	${}^6S \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^2D_4 \xrightarrow{V_c} {}^2D \xrightarrow{V_c} {}^2D_4 \xrightarrow{H_{10}} {}^4P \xrightarrow{H_{10}} {}^6S$

为了用表 3 的结果计算 CaO:Mn^{2+} 的 a 值, 只要知道相应的参数 D_q , ξ 及各光谱项的数值就可以了. 关于 D_q , 上面我们已经计算出它的值. 关于参数 ξ , 在一些文献中一般取 $\xi = 400\text{cm}^{-1}$, 但文献[3]指出, 在晶场环境中 ξ 的数值可能大大减小, 取 300cm^{-1} 到 370cm^{-1} 都是允许的, 这和晶场的强弱有关. 这里取 $\xi = 350\text{cm}^{-1}$. 该文献还指出, 在 MnO 中观察到三条光谱吸收线:

$${}^4T_4 - {}^6T_1 = 16393\text{cm}^{-1},$$

$${}^4T_5 - {}^6T_1 = 20833\text{cm}^{-1},$$

$$({}^4T_3 = {}^4T_1) - {}^6T_1 = 23810\text{cm}^{-1}.$$

表 3 各过程对 a 值的贡献(以 $\xi^4 D_q^2$ 为单位)

过程类别	分过程	a 值的表达式	过程类别	分过程	a 值的表达式
I	1	$320/P^2 GFD$	IV	1	$-160/P^2 D^2 F$
	2	$320/P^2 GFD_a$		2	$\frac{1}{9} \times 896/P^4 D_a^2 H$
	3	$80/P^2 GFD_c$		3	$-\frac{1}{7} \times 768/P^2 D_a^2 G_a$
II	1	$-160/P^2 GFD$		4	$\frac{1}{9} \times 1280/P^2 D_a^2 F_a$
	2	$\frac{1}{3} \times 448/P^2 GD_a H$		5	$-\frac{1}{63} \times 1600/P^4 D_a^2 D_b$
	3	$-96/P^2 GD_a G_a$		6	$\frac{1}{9} \times 224/P^2 D_c^2 H$
	4	$\frac{1}{3} \times 800/P^2 GD_a F_a$		7	$-\frac{1}{7} \times 12/P^2 D_c^2 G_a$
	5	$\frac{1}{3} \times 224/P^2 GD_c H$		8	$\frac{1}{9} \times 980/P^2 D_c^2 F_a$
	6	$12/P^2 GD_c G_a$		9	$-\frac{1}{63} \times 1600/P^2 D_c^2 D_b$
	7	$\frac{1}{3} \times 700/P^2 GD_c F_a$		10	$\frac{1}{9} \times 896/P^2 D_a D_c H$
III	1	$-40/P^2 G^2 F$		11	$\frac{1}{7} \times 192/P^2 D_a D_c G_a$
	2	$56/P^2 G^2 H$		12	$\frac{1}{9} \times 2240/P^2 D_a D_c F_a$
	3	$-21/P^2 G^2 G_a$		13	$\frac{1}{63} \times 3200/P^2 D_a D_c D_b$
	4	$125/P^2 G^2 F_a$			

据此我们选定 $10B + 5C = 23800\text{cm}^{-1}$, $C/B = 3.5$. 结果对 $10B + 5C$ 的值是敏感的, 而对比例 C/B 是不敏感的. 由这组参数我们算得 CaO:Mn^{2+} 的 a 值为

$$3a = 17.1 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}.$$

与实验上测得的数值^[4]

$$3a = 18.0 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$$

比较, 计算结果是令人满意的.

五、讨 论

利用(4)式计算 a 值是相当复杂的, 许多实验结果至今尚未得到解释^[5], 这可能是原因之一. 本文给出了计算立方对称晶场中 $3d^5$ 离子基态 6S 零场劈裂常数 a 的一个新方法, 比较(8)式和(5)式, 不难看出新方法使计算工作量成倍地减少, 这是相当明显的. (8)式只需要计算一个非对角元素 C 即可算出 a 来, 而(5)式至少要算 5 个矩阵元.

另一方面表 3 给出的 a 值表达式, 只依赖于晶场参数 D_q 、自旋-轨道耦合常数 ξ 以及各光谱项值的解析表达式. 实际上这种依赖关系是一般性的, 它不仅适用于 Mn^{2+} 离子, 也适用于所有处于较弱立方晶场中的 $3d^5$ 离子的(如 Fe^{3+}) a 值的计算.

参 考 文 献

- [1] H. Watanabe, *Prog. Theor. Phys.*, 18(1957), 405.
- [2] M. J. D. Powell, J. R. Gabriel and D. F. Johnston, *Phys. Rev. Lett.*, 5(1960), 145.
- [3] J. R. Gabriel, D. F. Johnston and M. J. D. Powell, *Proc. Royal Society*, 264(1961), 503.
- [4] W. Low, R. S. Rubins, *Phys. Lett.*, 1(1962), 316.
- [5] W. Gehlhoff and W. Uhici, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 102(1980), 11.

METHOD OF CALCULATING ZERO FIELD SPLITTING PARAMETER a OF S -STATE ION

Dun Ming-qian

(Department of Physics, Jiang Sun College of Education)

Yang Guei-lin Xu You Zhai Hong-ru

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

Based on the consideration that the effective Hamiltonian matrix determining the zero field splitting parameter a of S -state ion in cubic crystal field possesses the same property with that of spin Hamiltonian matrix, a simple relation between parameter a and the non-diagonal element C of the effective Hamiltonian matrix in L-S representation was derived as $a = \frac{2}{\sqrt{5}}C$. As an example, the value of a of Mn^{2+} ion in CaO crystal was calculated by using this relation, and the result agrees well with the experimental value.