

低对称性晶场中 $3d^5$ 离子零场劈裂常数的计算

杨桂林 段明谦¹⁾ 徐 游 翟宏如

(南京大学物理系)

1983年4月9日收到

提 要

作为文献[4]的自然推广,本文讨论了低对称性(C_{4v} 或 D_{4h} , C_{3v} 或 D_{3h})晶场中 $3d^5$ 离子零场劈裂常数 D 值的计算. 给出 D 值依赖于 Racah 参数、晶场参数和自旋-轨道耦合常数 ξ 的表示式. 用于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中 Fe^{3+} 离子 D 值的计算,结果与实验值能够较好地符合.

一、引 言

零场劈裂常数对于过渡族离子理论和磁性理论的重要性已被许多作者所指出^[1,2]. 对于任意对称性晶场中的 $3d^n$ (不包括 $3d^5$) 离子的零场劈裂常数的计算方法已由 Rudowicz 给出^[3]. 另一方面,最近,文献[4]给出计算立方晶场中 $3d^5$ 离子零场劈裂常数 a 值的方法. 该方法的主要优点在于将 a 表示成依赖于激发态能量(光谱项能量)、晶场参数 D_q 、自旋-轨道耦合常数 ξ 的函数,适合于一切 d^5 离子在较弱的立方晶场中零场劈裂常数 a 值的计算. 作为文献[4]的自然推广,本文讨论了低对称性(C_{4v} 或 D_{4h} , C_{3v} 或 D_{3h})晶场中 $3d^5$ 离子零场劈裂常数 D 值的计算方法. 该方法具有与文献[4]相同的优点.

自由的 $3d^5$ 离子的基态为 6S . 单纯的晶场并不能使该态发生劈裂,导致劈裂的原因主要是自旋-轨道耦合 $\mathcal{H}_{s-o}$ 或自旋-自旋相互作用 $\mathcal{H}_{s-s}$. 将激发态项 (3P 1D 3F 3G ; 3S 3P 3D 3D 3F 3F 3G 3H 3I) 混入到 6S 态中的结果,与 $\mathcal{H}_{s-o}$ 相比 $\mathcal{H}_{s-s}$ 的贡献是很小的^[5,6], 本文略去 $\mathcal{H}_{s-s}$ 的贡献,将 $V_i + \mathcal{H}_{s-o}$ 看作对 6S 态的微扰,计算到六级修正给出 D 值依赖于光谱项能量、晶场系数和自旋-轨道耦合常数 ξ 的解析表达式,并讨论了更高级微扰修正的影响. 将该表达式用于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中 Fe^{3+} 离子 D 值的计算,所得结果与实验值能够较好的符合.

二、理 论

在 C_{4v} 或 D_{4h} , C_{3v} 或 D_{3h} 对称性晶场中 $3d^5$ 离子基态 6S 的劈裂可用自旋哈密顿量

$$\mathcal{H}_s = DS_z^2 \quad (1)$$

1) 现在江苏教育学院工作.

描写, 式中 D 为零场劈裂常数, S_z 为沿主对称轴 (取为 z 轴) 方向上的自旋算符. 6S 态为自旋六重简并态对应于 $|5/2 M_S\rangle$, $M_S = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$. 在 6S 态将 $\mathcal{H}$ 对角化得到^[9]

$$D = \frac{1}{4} \left[E\left(\frac{5}{2}\right) - E(3/2) \right], \quad (2)$$

式中 $E(5/2)$, $E(3/2)$ 分别对应于 $M_S = \pm 5/2$, $M_S = \pm 3/2$ 的能量.

为求能量 $E(M_S)$ 需解下列久期方程:

$$\left\| \left\langle \frac{5}{2} M_S \right| \mathcal{H}_{\text{eff}} \left| \frac{5}{2} M'_S \right\rangle - E(M_S) \delta_{M_S M'_S} \right\| = 0, \quad (3)$$

式中 $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ 为等效哈密顿量, 精确到六级微扰修正

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} = & \sum_{\mu\nu\rho} \frac{\langle \mathcal{H}' | \mu \rangle \langle \mu | \mathcal{H}' | \nu \rangle \langle \nu | \mathcal{H}' | \rho \rangle \langle \rho | \mathcal{H}' | \frac{5}{2} M_S \rangle}{(-\varepsilon_\mu)(-\varepsilon_\nu)(-\varepsilon_\rho)} \\ & + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\delta} \frac{\langle \mathcal{H}' | \mu \rangle \langle \mu | \mathcal{H}' | \nu \rangle \langle \nu | \mathcal{H}' | \rho \rangle \langle \rho | \mathcal{H}' | \sigma \rangle \langle \sigma | \mathcal{H}' | \delta \rangle \langle \delta | \mathcal{H}' | \frac{5}{2} M_S \rangle}{(-\varepsilon_\mu)(-\varepsilon_\nu)(-\varepsilon_\rho)(-\varepsilon_\sigma)(-\varepsilon_\delta)}, \quad (4) \end{aligned}$$

式中 $\mathcal{H}' = V_c + \mathcal{H}_{s-o}$, V_c 为低对称性晶场, $\mathcal{H}_{s-o}$ 为自旋-轨道耦合, 其具体形式为 $\mathcal{H}_{s-o} = \sum_{i=1}^5 \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$. $|\mu\rangle$ 或 $|\nu\rangle$ 或 $\dots$ 为激发态, ε_μ 或 ε_ν 或 $\dots$ 为相应的能量 (我们已取 6S 态的能量为零点). (4) 式中右边第一项为四级微扰项, 第二项为六级微扰项, 由于空间对称性、时间反演不变性以及 V_c 矩阵元的选择规则, (4) 式中不出现奇次微扰项, 而且二级微扰项的贡献等于零.

实际上(3)式并没有非对角矩阵元, 我们有

$$E(M_S) = \left\langle \frac{5}{2} M_S \right| \mathcal{H}_{\text{eff}} \left| \frac{5}{2} M_S \right\rangle. \quad (5)$$

(5) 式右边的矩阵元与 V_c 的具体形式有关, 以下分别讨论 C_{3v} 或 D_{3h} , C_{4v} 或 D_{4h} 对称性晶场情况.

1. C_{3v} 或 D_{3h} 对称性晶场

C_{3v} 对称性晶场的具体形式为

$$V_c = c \sum_{i=1}^5 [A_{20} r_i^2 Y_{20}(\theta_i, \varphi_i) + A_{40} r_i^4 Y_{40}(\theta_i, \varphi_i) + A_{43} r_i^4 (Y_{43}(\theta_i, \varphi_i) - Y_{4-3}(\theta_i, \varphi_i))], \quad (6)$$

式中 $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ 为第 i 个 $3d$ 电子的空间坐标, A_{lm} ($l = 0, 2, 4$; $m = 0, 3, -3$) 为晶场展开系数, 它们可以根据静电的晶场理论计算出来.

将(4)式代入(5)式并作展开, 由于 V_c 和 $\mathcal{H}_{s-o}$ 在 L-S 表象中的选择规则, 可以发现(5)式的展开式中不为零的项仅为

四级微扰项有

$$\langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle V_c \rangle \langle V_c \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle; \quad (7)$$

六级微扰项有

$$\langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle V_c \rangle \langle V_c \rangle \langle V_c \rangle \langle V_c \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle, \quad (8a)$$

$$\langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle V_c \rangle \langle V_c \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle, \quad (8b)$$

$$\langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle V_t \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle V_t \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle, \quad (8c)$$

$$\langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle V_t \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle V_t \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle, \quad (8d)$$

$$\langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle V_t \rangle \langle V_t \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle. \quad (8e)$$

(7) 式与 (8a—e) 式都是简化表示, 实际上如 (7) 式

$$\begin{aligned} & \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle V_t \rangle \langle V_t \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \\ &= \sum_{\mu\nu\rho} \frac{\langle \frac{5}{2} M_s | \mathcal{H}_{s-o} | \mu \rangle \langle \mu | V_t | \nu \rangle \langle \nu | V_t | \rho \rangle \langle \rho | \mathcal{H}_{s-o} | \frac{5}{2} M_s \rangle}{(-\varepsilon_\mu)(-\varepsilon_\nu)(-\varepsilon_\rho)}. \end{aligned}$$

将 V_t 与 $\mathcal{H}_{s-o}$ 的具体形式代入 (7) 式与 (8a—e) 式, 进行计算并求和, 即可得到 $E(M_s)$. 令

$$\Delta E = E(5/2) - E(3/2), \quad (9)$$

则算得 (7) 式对 ΔE 的贡献为

$$\Delta E^{(4)} = \frac{\xi^2}{14\pi} \left[\frac{1}{P^2 G} (7B_{43}^2 - 10B_{40}^2) - \frac{1}{P^2 D} \times 3B_{20}^2 \right]. \quad (10)$$

(8a) 式对 ΔE 的贡献为

$$\begin{aligned} \Delta E_1^{(6)} = & \frac{-\xi^2}{7^4 \times 4\pi^2} \left[\frac{1}{P^2 G^2 F} (1323B_{43}^4 + 1470B_{40}^2 B_{43}^2 + 840B_{20}^2 B_{43}^2 \right. \\ & + 630\sqrt{5} B_{20} B_{40} B_{43}^2 + 675B_{40}^4 + 450\sqrt{5} B_{20} B_{40}^3 + 375B_{20}^2 B_{40}^2) \\ & + \frac{1}{P^2 D^2 F} \left(\frac{105}{2} B_{20}^2 B_{43}^2 + 192B_{20}^4 + 375B_{20}^2 B_{40}^2 - 240\sqrt{5} B_{20}^3 B_{40} \right) \\ & + \frac{1}{P^2 D F G} \left(714B_{20}^2 B_{43}^2 - \frac{315\sqrt{5}}{2} B_{20} B_{40} B_{43}^2 \right. \\ & \left. \left. + 15B_{20}^2 B_{40}^2 + 450\sqrt{5} B_{20} B_{40}^3 - 120\sqrt{5} B_{20}^3 B_{40} \right) \right]. \quad (11a) \end{aligned}$$

(8b) 式对 ΔE 的贡献为

$$\begin{aligned} \Delta E_2^{(6)} = & -\frac{\xi^4}{7^2 \times 5\pi} \left[\frac{1}{P^2 D F G} (672B_{43}^2 + 256B_{20}^2 - 480B_{40}^2 - 320\sqrt{5} B_{20} B_{40}) \right. \\ & + \frac{1}{P^2 D_a F G} (672B_{43}^2 + 256B_{20}^2 - 480B_{40}^2 - 320\sqrt{5} B_{20} B_{40}) \\ & \left. + \frac{1}{P^2 D_c F G} (168B_{43}^2 + 64B_{20}^2 - 120B_{40}^2 - 80\sqrt{5} B_{20} B_{40}) \right]. \quad (11b) \end{aligned}$$

在上述 (10), (11a, b) 式中 $B_{lm} = A_{lm} \langle r^l \rangle_{3d}$, 而 P, D, F, G 表示相应的自旋四重激发态光谱项能量, $D_a = {}^3D$, $D_c = {}^3D$ 表示自旋二重激发态光谱项能量.

同样, 我们可以算出 (8c—e) 式各项对 ΔE 的贡献, 但是由于 (8c—e) 与 (8b) 式属同一种类型的项, 即它们都包含自旋二重态的贡献, 并且依赖于自旋-轨道耦合常数 ξ^4 及晶场参数的二次项, 考虑到对于 $3d$ 族离子通常 $V_t > \mathcal{H}_{s-o}$, 它们的数量级比 (8a) 式的贡献要小很多, 可以略去.

D_{3h} 对称性晶场的形式为

$$V_i = e \sum_{i=1}^5 [A_{20} r_i^2 Y_{20}(\theta_i, \varphi_i) + A_{40} r_i^4 Y_{40}(\theta_i, \varphi_i)]. \quad (12)$$

比较 (12) 式与 (6) 式可知令 $B_{4i} = 0$, 则上述 (10), (11a, b) 式也适用于 D_{3h} 对称性晶场.

2. C_{4v} 或 D_{4h} 对称性晶场

C_{4v} 对称性晶场的具体形式为

$$V_i = e \sum_{i=1}^5 [A_{20} r_i^2 Y_{20}(\theta_i, \varphi_i) + A_{40} r_i^4 Y_{40}(\theta_i, \varphi_i) + A_{44} r_i^4 (Y_{44}(\theta_i, \varphi_i) + Y_{4-4}(\theta_i, \varphi_i))]. \quad (13)$$

在 (5) 式右边展开式中有贡献的项同样为 (7) 式和 (8a—e) 式. 利用 (13) 式计算, 对应于 (10), (11a) 式的贡献分别为

$$\Delta E^{(4)} = \frac{-\xi^2}{14 \times 2\pi} \left\{ \frac{1}{P^2 G} (75 B_{34}^2 - 20 B_{40}^2) - \frac{1}{P^2 D} \times 12 B_{20}^2 \right\}, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta E^{(6)} = & \frac{2\xi^2}{(14)^4 \pi^2} \left\{ \frac{1}{P^2 G^2 F} \left(750 B_{20}^2 B_{40}^2 + \frac{3375}{2} B_{20}^2 B_{40}^2 + 150 \sqrt{5} B_{20} B_{40}^2 B_{44} \right. \right. \\ & - 2250 B_{20}^2 B_{40} B_{44} - 3375 \sqrt{5} B_{20} B_{40} B_{44}^2 + 900 \sqrt{5} B_{20} B_{40}^3 \\ & + \frac{3375 \sqrt{5}}{2} B_{20} B_{44}^3 + 1350 B_{40}^4 + 4500 B_{40}^3 B_{44} - 1275 B_{40}^2 B_{44}^2 \\ & - 5625 B_{40} B_{44}^3 - \frac{1}{8} 95625 B_{44}^4 \left. \right) + \frac{1}{P^2 D^2 F} (384 B_{20}^4 \\ & + 720 \sqrt{10} B_{20}^3 B_{44} - 480 \sqrt{5} B_{20}^3 B_{40} + 750 B_{20}^2 B_{40}^2 \\ & + 3375 B_{20}^2 B_{44}^2 - 2250 \sqrt{2} B_{20} B_{40}^2 B_{44}) + \frac{1}{P^2 D F G} \\ & \times \left[-480 \sqrt{5} B_{20}^3 B_{40} + 720 \sqrt{5} B_{20}^3 B_{44} + 60 B_{20}^2 B_{40}^2 + 900 \sqrt{5} B_{20} B_{40}^3 \right. \\ & - (2250 \sqrt{2} + 3450) B_{20}^2 B_{40} B_{44} + (1800 + 3375 \sqrt{2}) B_{20}^2 B_{44}^2 \\ & + 3375 \sqrt{\frac{5}{2}} B_{20} B_{44}^3 + (1500 \sqrt{5} - 1350 \sqrt{10}) B_{20} B_{40}^2 B_{44} \\ & \left. \left. - \left(3375 \sqrt{\frac{5}{2}} - 1125 \sqrt{5} \right) B_{20} B_{40} B_{44}^2 \right] \right\}. \quad (15) \end{aligned}$$

与略去 (8c—e) 项相同的理由, 这里我们略去与 (11b) 式相应的项.

D_{4h} 对称性晶场的形式与 C_{4v} 相同, 因此 (14), (15) 式也适用于 D_{4h} 对称性晶场.

三、与实验的比较

Al_2O_3 的晶体结构参阅文献[7]. 在掺铁的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Fe^{3+} 离子进入 Al^{3+} 位置. Fe^{3+} 离子受到 C_{3v} 对称性晶场作用, 顺磁共振实验所确定的零场劈裂常数 D 值为 $D = 0.1719 \text{ cm}^{-1}$ [8]. 为了利用 (10), (11a, b) 式计算 D 值, 我们需要确定晶场参数 B_{lm} , 自旋-轨道耦合常数 ξ 以及激发态光谱项的能量. 激发态光谱项能量理论上依赖于 Racah 参数 B ,

C. 利用文献[7]所给出的 Fe^{3+} 离子近邻 O^{2-} 离子的几何位置以及用 Slater 波函数算得的 $\langle r^2 \rangle_{3d} = 9.03 \times 10^{-17} \text{cm}^2$, $\langle r^4 \rangle_{3d} = 1.311 \times 10^{-32} \text{cm}^4$. 在点电荷近似下对于 C_{3v} 对称性晶场, 我们分别得到

$$B_{20} = -1.559 \times 10^4 \text{cm}^{-1}, \quad B_{40} = -1.727 \times 10^4 \text{cm}^{-1}, \quad B_{43} = -3.627 \times 10^4 \text{cm}^{-1}.$$

取 $\xi = 400 \text{cm}^{-1}$ 和 $B = 800 \text{cm}^{-1}$, $C/B = 3.7^{[9]}$, 我们利用 (10), (11 a, b) 式算得的 ΔE 分别为

$$\Delta E^{(4)} = 1.299 \text{cm}^{-1}, \quad \Delta E_1^{(6)} = -0.478 \text{cm}^{-1}, \quad \Delta E_2^{(6)} = -0.184 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}. \quad (16)$$

由 (16) 式算得的 D 值为

$$D = \frac{1}{4} [\Delta E^{(4)} + \Delta E_1^{(6)} + \Delta E_2^{(6)}] = 0.202 \text{cm}^{-1}.$$

由此可见计算值与实验值是能够较好地符合的.

四、讨论与结论

从 (16) 式我们明显地看出: 对于 D 值四级微扰项的贡献是主要的, 但六级微扰项的贡献也不可忽略. 在六级微扰项中起主要作用的是 (8a) 式表示的项, 而 (8 b—e) 式表示的项是次要的, 因此比较 (11a) 与 (11b) 式可以得出结论, 对于 $3d^5$ 离子的 D 值自旋二重激发态的贡献是可以忽略的.

为了考察更高级微扰展开式中类似于 (8a) 式项的贡献, 我们对于 C_{3v} 对称性晶场计算了八级修正. 相应的项为

$$\langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle \langle V_z \rangle \langle V_z \rangle \langle V_z \rangle \langle V_z \rangle \langle V_z \rangle \langle V_z \rangle \langle \mathcal{H}_{s-o} \rangle. \quad (17)$$

该项对 D 值的贡献为

$$\Delta E^{(8)} = -\xi^2 A_{43}^6 \frac{162(1 - \sqrt{7})^2}{14^4 \pi^3} / P^2 F^2 G^3. \quad (18)$$

用上述一组参数计算结果表明, $\Delta E^{(8)}$ 仅为 $\Delta E_1^{(6)}$ 的 2%, 这说明更高级修正是可以忽略的.

Caro 等人^[9] 计算过 $3d^5$ 离子在 $C_{4v}(D_{4h})$ 对称性晶场中的基态波函数, 并讨论了零场劈裂常数 D 值在 Racah 参数 B, C 和自旋-轨道耦合参数 ξ 确定的情况下对晶场参数 B_{lm} 的依赖关系. Racah 参数 B, C 和自旋-轨道耦合常数 ξ 是依赖于晶场的. 因此, Caro 等人的工作还不足以正确地给出 D 值随晶场的变化. 本文将 D 值表示成晶场参数 B_{lm} 、Racah 参数 B, C (通过激发态光谱项能量) 和自旋-轨道耦合常数 ξ 的解析表示式, 显然更有利于讨论 D 值与晶场参数 B_{lm} 的关系.

参 考 文 献

- [1] A. L. Prot, Transition Metal Ions in Electron Spin Resonance, (1977), Vol. 4, ed. P. B. Ayscough.
- [2] G. T. Rado, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 7285.
- [3] C. Rudowicz, *J. Phys. C*, **14**(1981), 923.
- [4] 段明谦、杨桂林、徐游、翟宏如, 物理学报, **32**(1983), 770.
- [5] G. Wybourne, *Phys. Rev.*, **148**(1966), 317.

-
- [6] H. A. Buckmaster *et al.*, *Can. J. Phys.*, **50**(1972), 991.
[7] K. Moorjani *et al.*, *Phys. Rev.* **132**(1963), 504.
[8] G. S. Bolge *et al.*, *Proc. Phys. Soc. (London)* B, **72**(1959), 631.
[9] P. Caro and M. Faucher, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978), 1045.

CALCULATION OF ZERO FIELD SPLITTING PARAMETERS OF $3d^5$ IONS IN LOW SYMMETRY CRYSTAL FIELD

YANG GUI-LIN DUAN MING-QIAN* XU YOU ZHAI HONG-RU

(*Department of Physics, Nanjing University*)

Abstract

As a natural extension of work [4], in this paper the calculation of zero field splitting parameter D of $3d^5$ ions in low symmetry (C_{4v} or D_{4h} , C_{3h} or D_{3h}) crystal field is discussed. The expressions of parameter D in terms of Racah parameters, crystal field parameters and spin-orbit coupling constant ξ are obtained. Applying to Fe^{3+} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal, the calculated result agrees fairly well with the experimental value.

* Jiangsu College of Education.