

# SrCl<sub>2</sub>:Co<sup>++</sup> EPR 谱电场效应的理论解释

白 贵 儒 徐 长 青

(中国科学技术大学凝聚态理论研究室)

1986 年 12 月 11 日收到

## 提 要

本文从理论上研究了[111]方向电场对 SrCl<sub>2</sub>:Co<sup>++</sup> 的 EPR 谱的影响。结果表明: 外电场使晶格发生畸变而偏离原来的 O<sub>h</sub> 对称, 成为 C<sub>3v</sub>。由此圆满地从理论上解释了零场分裂因子 D 随电场强度 E 线性变化的实验规律, 并从理论上预言了晶格在平行电场方向的变化率为  $\alpha = -8 \times 10^{-3} a_0$  mm/kV, 在垂直电场方向的变化率  $\beta = 1.66 \times 10^{-4} a_0$  mm/kV ( $a_0$  为 Bohr 半径, 以下同)。

## 一、引 言

近年来, 很多人已经注意到电场会对 EPR 谱产生影响, 例如 Roelfsema 等人<sup>[1]</sup>实验上测出了共振磁场的变化与外加电场的关系

$$\Delta H \propto E^2 \quad (E \text{ 为电场强度})$$

并推出了  $\mathbf{E} // z'$  时的共振磁场  $H_0$  的变化规律

$$\Delta H = -\frac{3D^2}{4g^2\mu_B^2H_0} [\sin^4\theta' - 8\sin^2\theta' \cdot \cos^2\theta'], \quad (1)$$

其中 D 为零场分裂因子; g 为 g 因子, 它基本上不随外加电场变化;  $\mu_B$  为玻尔磁子;  $\theta'$  为  $\mathbf{E}$  与  $\langle 100 \rangle$  的夹角。于是应该有  $D \propto E$  的实验规律。进一步, 根据实验结果:  $E = 0$  时,  $D = 0$ ;  $E = 6 \text{ kV/mm}$  时,  $D = 0.0432 \text{ cm}^{-1}$ , 就可以确定出该直线, 进而外推出直线上各点的实验值(见表 2), 但对此至今还没有定量的解释。我们认为电场的作用是使晶格发生一微小畸变, 而 EPR 谱对晶格畸变非常敏感。在此思想指导下, 我们以 Sr<sub>2</sub>:Co<sup>++</sup> 在[111]方向加电场为例, 从理论上计算了晶格参数的变化, 得到了令人满意的结果。

## 二、理 论 计 算

SrCl<sub>2</sub>:Co<sup>++</sup> 中的 Co<sup>++</sup> 取代 Sr<sup>++</sup> 而占据立方 O<sub>h</sub> 格位<sup>[2]</sup>, EPR 实验中零场分裂为零也证明了这点。Co<sup>++</sup> 掺入后取代 Sr<sup>++</sup>, 因而 Co<sup>++</sup> 到周围配体 Cl<sup>-</sup> 的距离<sup>[2,3]</sup>  $R_0 = 3.02 \text{ \AA} = 5.71 a_0$ , 键角  $\theta_0 = \cos^{-1}\left(\frac{1}{3}\right)$ , ( $c_3 // z$ )

Co<sup>++</sup> 的最外层电子为 d<sup>7</sup>, 对于 C<sub>3v</sub> 对称, 其晶场势为  $V_c = \sum_{i=1}^7 V(i)$  ( $V(i)$  为单电子晶场势),

$$V(i) = A_{20}r_i^2 Y_{2,0}(\theta_i, \varphi_i) + A_{40}r_i^4 Y_{4,0}(\theta_i, \varphi_i) + A_{43}r_i^4 [Y_{4,3}(\theta_i, \varphi_i) - Y_{4,-3}(\theta_i, \varphi_i)], \quad (2)$$

其中  $r_i, \theta_i, \varphi_i$  为第  $i$  个电子的坐标.

$$\begin{aligned} A_{20} &= -\sqrt{\frac{\pi}{5}} \left[ 3 \left( 1 + \frac{3\mu}{R_1} \right) \frac{3\cos^2\theta_1 - 1}{R_1^3} \right. \\ &\quad \left. + 3 \left( 1 + \frac{3\mu}{R_2} \right) \frac{3\cos^2\theta_2 - 1}{R_2^3} + 2 \left( 1 + \frac{3\mu}{R_3} \right) \frac{1}{R_3^3} \right. \\ &\quad \left. + 2 \left( 1 + \frac{3\mu}{R_4} \right) \frac{1}{R_4^3} \right] \cdot eq, \\ A_{40} &= -\frac{\sqrt{\pi}}{12} \left[ 3 \left( 1 + \frac{5\mu}{R_1} \right) \frac{35\cos^4\theta_1 - 30\cos^2\theta_1 + 3}{R_1^5} \right. \\ &\quad \left. + 3 \left( 1 + \frac{5\mu}{R_2} \right) \frac{35\cos^4\theta_2 - 30\cos^2\theta_2 + 3}{R_2^5} \right. \\ &\quad \left. + 8 \left( 1 + \frac{5\mu}{R_3} \right) \frac{1}{R_3^5} + 8 \left( 1 + \frac{5\mu}{R_4} \right) \frac{1}{R_4^5} \right] \cdot eq, \\ A_{43} &= \frac{\sqrt{35\pi}}{6} \left[ 3 \left( 1 + \frac{5\mu}{R_1} \right) \frac{\sin^3\theta_1 \cdot \cos\theta_1}{R_1^5} \right. \\ &\quad \left. + 3 \left( 1 + \frac{5\mu}{R_2} \right) \frac{\sin^3\theta_2 \cdot \cos\theta_2}{R_2^5} \right] \cdot eq, \end{aligned} \quad (3)$$

其中  $\mu$  为与偶极矩有关的可调参数;

$$\begin{aligned} R_1 &= [(R_0 \cos \theta_0 + \alpha E)^2 + (R_0 \sin \theta_0 + \beta E)^2]^{1/2}, \\ R_2 &= [(R_0 \cos \theta_0 - \alpha E)^2 + (R_0 \sin \theta_0 + \beta E)^2]^{1/2}, \\ R_3 &= R_0 + \alpha E, \quad R_4 = R_0 - \alpha E, \\ \theta_1 &= \cos^{-1}[(R_0 \cos \theta_0 + \alpha E)/R_1], \\ \theta_2 &= \cos^{-1}[(R_0 \cos \theta_0 - \alpha E)/R_2], \\ q &= -e, \end{aligned} \quad (4)$$

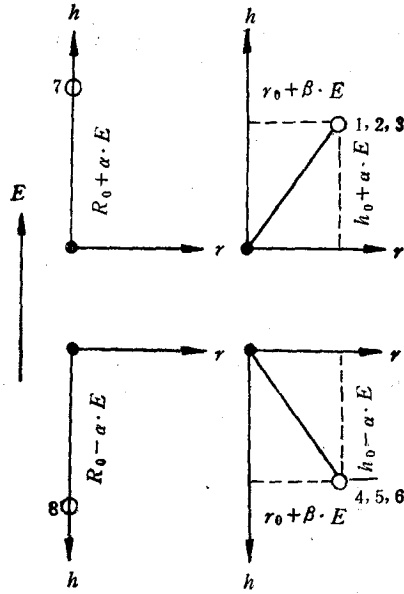
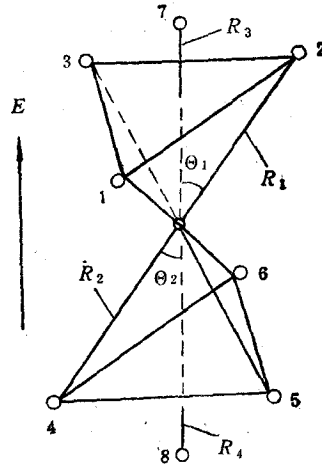
其中  $\alpha, \beta$  的定义见图 1.

定义晶场参量

$$\begin{aligned} D_{\sigma} &= -\frac{5}{14\sqrt{5\pi}} \cdot A_{20} \cdot \langle r^2 \rangle, \\ D_{\tau} &= \left( -\frac{1}{14 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot A_{40} + \frac{1}{2 \cdot \sqrt{70\pi}} \cdot A_{43} \right) \cdot \langle r^4 \rangle, \\ D_{\epsilon} &= -\frac{3}{4 \cdot \sqrt{70\pi}} \cdot A_{43} \cdot \langle r^4 \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

显然, 未加电场时

$$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_0,$$

图1 各离子坐标 ● 为 Co<sup>2+</sup>; ○ 为 Cl<sup>-</sup>图2 C<sub>3v</sub> 对称空间几何构型  
● 为 Co<sup>2+</sup>; ○ 为 Cl<sup>-</sup>

$$\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_0, D_\sigma = D_\tau = 0.$$

对 Co<sup>2+</sup>, 采用文献[4]给出的 SCF-d 轨道波函数, 可求出

$$B_0 = 1063.2 \text{ cm}^{-1}, C_0 = 3879.4 \text{ cm}^{-1}, \xi_{d_0} = 535 \text{ cm}^{-1},$$

$$\langle r^2 \rangle_0 = 2.357 a_0^2, \langle r^4 \rangle_0 = 19.4538 a_0^4,$$

其中  $B_0, C_0$  为 Racah 参数,  $\xi_{d_0}$  为旋轨耦合系数.

考虑 Co<sup>2+</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 成键时的共价效应, 根据文献[4], [6]和[7]

$$B = \bar{N}^4 \cdot B_0, C = \bar{N}^4 \cdot C_0, \xi_d = \bar{N}^2 \cdot \xi_{d_0},$$

$$\langle r^2 \rangle = \bar{N}^2 \cdot \langle r^2 \rangle_0, \langle r^4 \rangle = \bar{N}^2 \cdot \langle r^4 \rangle_0,$$

其中  $\bar{N}$  为平均共价因子.

进一步考虑旋轨耦合的影响, 就可以求出光谱和  $g$  因子, 结果见表 1.

从 [111] 方向看, SrCl<sub>2</sub>:Co<sup>2+</sup> 的结构如图 2 所示. 加电场后, 中心离子(阳离子)零沿电场方向移动, 配体(阴离子)要逆电场方向移动(位移率为  $\alpha$ ). 同时, 中心离子对 1, 2, 3 号离子的挤压导致了它们在垂直电场方向有个位移(位移率为  $\beta$ ), 根据平移对称性, 4, 5, 6 号离子受到下一个中心离子的挤压也有个位移(位移率也为  $\beta$ ). 至此, 我们得到了各配体相对于中心离子的位移, 如图 1 所示.

由于晶格畸变后的对称性为 C<sub>3v</sub>, 故零场分裂为<sup>[4]</sup>

$$D = -\frac{1}{2} \bar{N}^6 \xi_{d_0} V \left[ \frac{4}{9(E_5 - E_1)^2} - \frac{4}{9(E_6 - E_1)^2} \right] \\ - \frac{1}{2} \bar{N}^6 \xi_{d_0} V' \left[ \frac{4\sqrt{2}}{3(E_6 - E_1)(E_7 - E_1)} \right]$$

$$+ \left. \begin{aligned} &+ \frac{2\sqrt{2}}{(E_4 - E_1)(E_7 - E_1)} \\ &+ \frac{2\sqrt{2}}{3(E_5 - E_1)(E_7 - E_1)} + \frac{2\sqrt{2}}{(E_4 - E_1)(E_6 - E_1)} \end{aligned} \right] \quad (6)$$

其中

$$E_1 = -1.2\Delta, \quad E_4 = 15B + 4C - 1.2\Delta,$$

$$E_5 = 9B + 3C - 0.2\Delta, \quad E_6 = -0.2\Delta,$$

$$E_7 = 12B - Y - 0.2\Delta,$$

$$Y = \frac{-(\Delta - 9B) + \sqrt{(\Delta - 9B)^2 + 144B^2}}{2},$$

$$\Delta = 10D_0 = 1727.43 \text{ cm}^{-1},$$

$$\bar{N}^2 V = -3D_\sigma - \frac{20}{3}D_\tau,$$

$$\bar{N}^2 V' = \sqrt{2}D_\sigma - \frac{5\sqrt{2}}{3}D_\tau.$$

表1 吸收谱和  $g$  因子的理论与实验比较\*

	文献 [5]	本 文	实 验
光谱 I (cm <sup>-1</sup> )	1650	1652	1650
光谱 II (cm <sup>-1</sup> )	2176	2133	2170
$g$ 因子	2.67	2.57	2.39

\*  $\bar{N} = 0.842, \mu = 1.1 \text{ a.u.}$

下面求外电场下晶格参数的变化率  $\alpha, \beta$ 。为此, 只要任取两个实验值(这里取的是  $E = 1 \text{ kV/mm}$  时,  $D = 7.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ;  $E = 6 \text{ kV/mm}$  时,  $D = 0.0432 \text{ cm}^{-1}$ ), 利用(6)式, 采用迭代法就可求出

$$\alpha = -8 \times 10^{-3} a_0 (\text{mm/kV}), \quad \beta = 1.66 \times 10^{-1} a_0 (\text{mm/kV}).$$

为了进一步核实  $\alpha, \beta$  的计算值, 我们有意对偏离上面给出的  $\alpha, \beta$  值进行了计算, 结果表明:  $\alpha, \beta$  的微小偏离会对零场分裂的计算结果产生明显的影响, 亦即对上面的  $\alpha, \beta$  值的任何偏离都无法得到与实验符合的结果。这正说明了 EPR 谱对晶格畸变特别敏感。

至此, 我们可以用已求出的  $\alpha, \beta$  值, 求出不同电场下的零场分裂因子  $D$  并与实验值比较(见表 2)。结果十分满意。

值得指出的是, 利用我们求得的  $\alpha$  值, 可求得当  $E = 25 \text{ kV/mm}$  时, 电场方向上中心离子相对配体位移  $\delta = 2 \times 10^{-3} a_0$ 。与文献[1]的估计值  $\delta = 10^{-3} \text{ \AA}$  非常符合。

### 三、讨 论

从上述计算中可以发现, 零场分裂的绝大部分贡献来自垂直于电场方向的畸变, 只有在更强的电场下, 平行于电场方向的畸变引起的贡献才会变得重要。这些结论为进一步解释  $E//[110]$  和  $E//[100]$  的 EPR 谱奠定了基础。

作者与宁波大学教师沈国寅, 中国科学技术大学研究生朱冰、柏善岩进行过许多有益的讨论, 在此一并致谢。

表 2  $D$  的理论值与实验值比较

电场强度 (kV/mm)	零场分裂理论值 ( $\text{cm}^{-1}$ )	零场分裂实验值 ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	$7.2 \times 10^{-3}$	$7.2 \times 10^{-3}$
2	0.0144	0.0144
3	0.0216	0.0216
4	0.0288	0.0288
5	0.0360	0.0360
6	0.0432	0.0432
7	0.0505	0.0504
8	0.0577	0.0576
9	0.0648	0.0648
10	0.0720	0.0720
15	0.1080	0.1080
20	0.1441	0.1440
25	0.1800	0.1800
30	0.2161	0.2160

## 参 考 文 献

- [1] K. E. Roelfsema and H. W. Den hartog, *J. Mag. Resonance*, 29(1978), 255.  
 [2] M. Linkoaho *et al.*, *Acta Cryst.*, A28(1972), 260.  
 [3] A. A. Khan and V. T. Deshpande, *Acta Cryst.*, A24(1968), 402.  
 [4] Zhao Min-guang *et al.*, *Phys. Rev.*, B27(1983), 1516.  
 [5] R. Droste *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (B)*, 87(1978), 543.  
 [6] 赵敏光, 配位场理论, 贵州人民出版社, (物理化学原理(卷三)刘叔仪主编), (1985).  
 [7] 林福成等, 物理学报, 21(1965), 608.

## A THEORETIC EXPLANATION OF ELECTRIC FIELD EFFECT OF EPR SPECTRA OF $\text{SrCl}_2:\text{Co}^{++}$

BAI GUI-RU    XU CHANG-QING

(Division of Condensed Matter Theory, University of Science and Technology of China, Hefei)

### ABSTRACT

The effect of electric field applied along [111] on EPR spectra of  $\text{SrCl}_2:\text{Co}^{++}$  has been investigated. The result shows that electric field causes the crystal lattice to distort and deviate from its original cubic  $O_h$  symmetry to  $C_{3v}$  symmetry. We have successfully explained the experimental rule that zero field splitting parameter  $D$  depends linearly upon electric field strength  $E$  and also predicted the coefficients of the change of the structure parameters  $\alpha = -8 \times 10^{-5} a_0 \text{ mm/kV}$  (parallel to the electric field),  $\beta = 1.66 \times 10^{-4} a_0 \text{ mm/kV}$  (perpendicular to the electric field).