

单晶电子顺磁共振研究中零场 分裂张量主轴的确定

韩 世 莹

(南京大学材料分析中心)

1988年7月11日收到

用电子顺磁共振二维旋转测角器确定量子化轴即零场分裂张量的一个主轴. 根据矢量的正交关系计算与量子化轴垂直的主轴平面上的取向二维角组, 以便按照计算的二维角组测量电子顺磁共振谱, 确认零场分裂张量的另外两个主轴, 同时确定了主轴坐标系 (X, Y, Z) 相对实验坐标系 (x, y, z) 的 Euler 角. 以掺 Cr^{3+} 的 $\text{Na}_3(\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 单晶的电子顺磁共振测量作为上述方法的一个应用例子.

一、引 言

单晶的电子顺磁共振研究可以提供分子结构信息. 为了从实验上精确地确定自旋哈密顿参数, 必须将稳恒磁场 B 加在晶体中特定的方向和特定的平面上进行电子顺磁共振谱的测量. 对于电子自旋为 S 的顺磁离子或自由基在单晶化合物中的磁性基态, 可用下列自旋哈密顿量描述:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}. \quad (1)$$

这里 β 是 Bohr 磁子, $\mathbf{g}$ 和 $\mathbf{D}$ 是 $\mathbf{g}$ 张量和零场分裂张量. 在零场分裂张量的主轴坐标系 (X, Y, Z) (即在该坐标系中, $\mathbf{D}$ 张量可以表示成对角化矩阵)中, (1)式可以展开如下:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta(g_{xx}B_xS_x + g_{yy}B_yS_y + g_{zz}B_zS_z) \\ & + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2). \end{aligned} \quad (2)$$

(2)式中电子自旋 $S = 1$ 或 $3/2$. g_{xx} , g_{yy} 和 g_{zz} 是 $\mathbf{g}$ 张量的主值, D 和 E 是零场分裂张量参数, 这些量统称为自旋哈密顿参数. S_x , S_y 和 S_z 分别为自旋算符在主轴上的分量. Kobayashi^[1] 用二维测角器并借用 Wulff 网确定 $\mathbf{D}$ 张量的主轴, 由 Wulff 网确定磁场取向的二维角不甚方便且不够精确. 本文的目的是用二维测角器并根据矢量的正交关系确定主轴及主轴平面, 也给出了主轴坐标系 (X, Y, Z) 对实验坐标系 (x, y, z) 的 Euler 角. 对有关公式编制了相应的计算机程序, 从而迅速准确地计算出给定主平面上指定间隔的二维角组, 以便让磁场按计算的二维角组在主轴平面上扫描, 并测量电子顺磁共振谱, 作出主轴平面上电子顺磁共振谱线的共振场随角度的变化, 为进一步应用最小二乘拟合技术计算自旋哈密顿参数准备全部必须的实验数据. 给出了以掺 Cr^{3+} 的 $\text{Na}_3(\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 单晶的电子顺磁共振测量作为应用例子.

二、确定主轴和主轴平面

为了精确地从实验上确定自旋哈密顿参数,首先必须找出 $\mathbf{D}$ 张量的主轴 X, Y 和 Z 轴,并让外加稳恒磁场沿着主轴平面扫描,测量电子顺磁共振。

根据晶体的外观选择一组正交的实验坐标系 (x, y, z) , 尽可能让实验坐标轴与晶体的一个或两个甚至三个结晶轴 (a, b, c) 同轴。在一些分子或离子晶体中,量子化轴的方向与晶体的对称性晶轴无关,因此主轴系统与结晶轴系统并不同轴。 (X, Y, Z) 系对 (x, y, z) 系的相对取向由 Euler 角 θ_1, φ_1 和 ψ_1 确定,如图 1 所示。实验坐标系中的 θ_0, φ_0 与主轴坐标系中的 θ, φ 可通过 Euler 角按下式确定它们之间的联系:

$$\begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \psi_1 \cos \theta_1 \cos \varphi_1 - \sin \psi_1 \sin \varphi_1 & \cos \psi_1 \cos \theta_1 \sin \varphi_1 + \sin \psi_1 \cos \varphi_1 - \cos \psi_1 \sin \theta_1 \\ -\sin \psi_1 \cos \theta_1 \cos \varphi_1 - \cos \psi_1 \sin \varphi_1 & -\sin \psi_1 \cos \theta_1 \sin \varphi_1 + \cos \psi_1 \cos \varphi_1 & \sin \psi_1 \sin \theta_1 \\ \sin \theta_1 \cos \varphi_1 & \sin \theta_1 \sin \varphi_1 & \cos \theta_1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sin \theta_0 \cos \varphi_0 \\ \sin \theta_0 \sin \varphi_0 \\ \cos \theta_0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

按图 2 定义二维旋转角 ρ 和 φ_s , 晶体放在电子顺磁共振二维旋转测角器上,固定磁场,在半球空间旋转晶体,磁场相对实验坐标系的取向角为 (ρ, φ_s) , 对不同的磁场取向观察电子顺磁共振谱选择最大共振磁场谱线(同时也具有最小共振磁场谱线)或电子顺磁共振谱分裂最宽所对应的磁场取向作为 Z 轴,对应的二维角记为 $(\rho_z, \varphi_{s,z})$, 该取向的单位矢量记为 r_H , 与 Z 轴相垂直的 XY 平面(即主轴平面)上的磁场取向对应的二维角记为 $(\rho_p,$

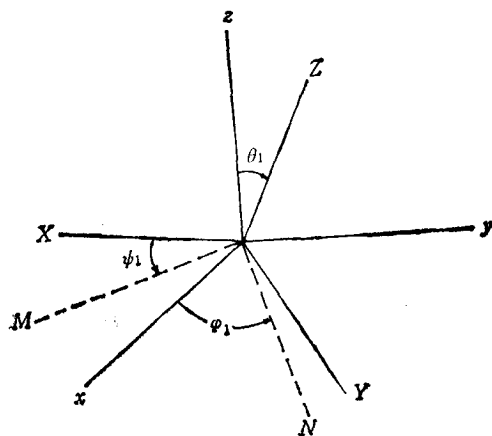


图 1 实验坐标系 (x, y, z) 与主轴坐标系 (X, Y, Z) 的几何意义

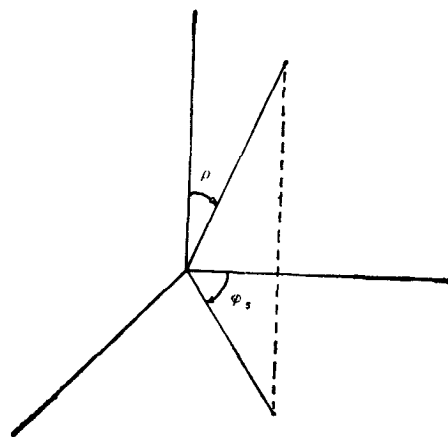


图 2 实验坐标系中二维旋转角的几何意义
 ρ 是磁场取向的极角; φ_s 是方位角

φ_{ip}); 单位矢量记为 $r_{\perp}$, 于是根据图 2 可知

$$r_{\parallel} = \sin \rho_z \sin \varphi_{iz} i + \sin \rho_z \cos \varphi_{iz} j + \cos \rho_z k,$$

$$r_{\perp} = \sin \rho_p \sin \varphi_{ip} i + \sin \rho_p \cos \varphi_{ip} j + \cos \rho_p k.$$

这里 i, j, k 是实验坐标轴的单位矢量。根据矢量的正交关系 $r_{\parallel} \cdot r_{\perp} = 0$ 得到

$$\sin \rho_z \sin \rho_p \sin \varphi_{iz} \sin \varphi_{ip} + \sin \rho_z \sin \rho_p \cos \varphi_{iz} \cos \varphi_{ip} + \cos \rho_z \cos \rho_p = 0. \quad (4)$$

由(4)式求得 ρ_p

$$\rho_p = -\tan^{-1} \frac{\cos \rho_z}{\sin \rho_z \cos(\varphi_{ip} - \varphi_{iz})}. \quad (5)$$

或由(4)式求得 φ_{ip}

$$\varphi_{ip} = \tan^{-1} \frac{A \pm \sqrt{B \cos \rho_z \cos \rho_p}}{C}. \quad (6)$$

这里

$$A = -\frac{1}{2} \sin 2\varphi_{iz} (\sin \rho_z \sin \rho_p)^2,$$

$$B = (\sin \rho_z \sin \rho_p)^2 - (\cos \rho_z \cos \rho_p)^2,$$

$$C = (\sin \varphi_{iz} \sin \rho_z \sin \rho_p)^2 - (\cos \rho_z \cos \rho_p)^2.$$

由(5)式(或(6)式)指定一系列的 φ_{ip} (或 ρ_p), 求出对应的一系列的 ρ_p (或 φ_{ip}), 可得 XY 平面上一系列的二维角组 (ρ_p, φ_{ip}) , 让磁场按照计算的二维角组在 XY 平面上扫描, 记录电子顺磁共振谱。确认这个平面上电子顺磁共振谱分裂最宽(相对 Z 轴为次宽)的磁场取向作为 Y 轴, 对应的二维角为 (ρ_y, φ_{iy}) , 不难找出这个平面上与 Y 轴相垂直的另一个主轴即为 X 轴(相对 Z 和 Y 轴而言 X 轴的电子顺磁共振谱分裂最窄)对应的磁场取向 (ρ_x, φ_{ix}) 。至此, X, Y, Z 轴均已确定, 而且这样规定的主轴符合自旋哈密顿的标准化^[2]。

根据图 1、图 2 和(3)式可以确定 Euler 角:

$$\theta_1 = \rho_z, \quad \varphi_1 = 90^\circ - \varphi_{iz};$$

$$\phi_1 = \tan^{-1} \frac{\sin \rho_x \cos(\varphi_{ix} + \varphi_1)}{\sin \rho_x \cos \theta_1 \sin(\varphi_{ix} + \varphi_1) - \cos \rho_x \sin \theta_1}. \quad (7)$$

由已知的 Euler 角, 根据(3)式可以将 XY 平面上的任意方向在实验坐标系的二维角转换为主轴坐标系中的球坐标 $(\theta, \varphi)_{\theta=90^\circ}$, 于是每一组 (ρ_p, φ_{ip}) 对应一个 φ 角, 它满足下面的关系:

$$\varphi = 2 \tan^{-1} \frac{1 - D}{1 + D}, \quad (8)$$

式中

$$D = [\sin \rho_p \cos \theta_1 \sin(\varphi_{ip} + \varphi_1) - \cos \rho_p \sin \theta_1] \cos \phi_1 \\ + \sin \rho_p \cos(\varphi_{ip} + \varphi_1) \sin \phi_1.$$

(5), (8)式均已编制成计算机程序, 计算简便、迅速、精确。综合上述, 可以将确定主轴和主轴平面的步骤归纳如下:

1. 选取实验坐标系 (x, y, z) 和二维角坐标 (ρ, φ) 及零场分裂张量主轴坐标系 (X, Y, Z) 并确定 ρ 和 φ 的初值。

2. 固定磁场, 旋转晶体, 在半球空间 ($\rho = 0-180^\circ$; $\varphi_z = 0-180^\circ$) 观察电子顺磁共振谱, 确认最大共振磁场的取向, 选择该取向作为 Z 轴, 二维角为 $(\rho_z, \varphi_{z,z})$.
3. 计算垂直 Z 轴的 XY 主平面上 k 个取向二维角组 $(\rho_p, \varphi_{z,p})_n$ ($n = 1, 2, \dots, k$).
4. 按计算的二维角组 $(\rho_p, \varphi_{z,p})_n$ 旋转晶体, 测量 XY 平面上 k 个磁场取向的电子顺磁共振谱.
5. 确认 XY 平面上最大共振场的磁场取向, 选择该取向作为 Y 轴, 二维角为 $(\rho_y, \varphi_{y,y})$, 选与 Y 轴相垂直的另一主轴即为 X 轴. 二维角 $(\rho_x, \varphi_{x,x})$.
6. 计算 Euler 角 θ_1, φ_1 和 ϕ_1 .
7. 转换二维角 $(\rho_p, \varphi_{z,p})$ 为主轴球座标中的 φ 角.
8. 根据已经确定的 X, Y, Z 轴, 仿照步骤 3, 4, 6 和 7 测量 ZX 和 ZY 平面的电子顺磁共振谱. 作出两个平面的电子顺磁共振谱线随角度 φ 的变化图. 以备应用近年来发展的最小二乘拟合技术^[3]严格计算自旋哈密顿参数.

三、应 用

用掺 Cr^{3+} 的 $\text{Na}_3(\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 单晶在 X 波段的电子顺磁共振测量作为描述确定主轴和主轴平面方法的一个说明性的例子. 这种单晶的外观有明显的晶棱和生长面, 选择实验坐标轴 x 垂直生长面, y 轴沿着一个晶棱, 按右手螺旋定义 z 轴. 首先找到 Z 轴的电子顺磁共振谱分裂最宽. Z 轴的取向 $\rho_z = 139^\circ, \varphi_{z,z} = 118.6^\circ$, 由(5)式(或

表 1 XY 主轴平面上的取向在实验座标中的二维角和在该主轴平面上的 φ 角

No.	$\rho_p(^{\circ})$	$\varphi_{z,p}(^{\circ})$	$\varphi(^{\circ})$
1	49.53	129.6	0
2	49.56	130	0.30
3	50.18	135	4.17
4	51.02	140	8.13
5	52.10	145	12.19
6	53.43	150	16.39
7	55.02	155	20.74
8	56.89	160	25.29
9	59.06	165	30.05
10	61.53	170	35.04
11	64.31	175	40.29
12	67.41	180	45.81
13	70.81	185	51.58
14	74.50	190	57.62
15	78.45	195	63.88
16	82.59	200	70.32
17	86.88	205	76.89
18	91.22	210	83.51
19	95.54	215	90.00

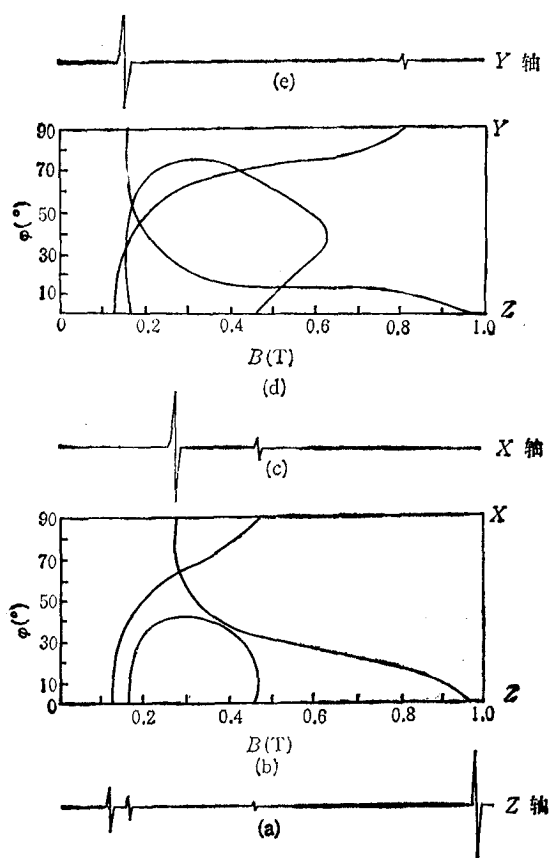


图3 主轴方向的电子顺磁共振谱和主轴平面上电子顺磁共振谱线随角度的变化
(a), (c) 和 (d) 分别为磁场平行 Z 轴, X 轴和 Y 轴时的电子顺磁共振谱; (b), (e) 分别为 ZX, ZY 平面上的电子顺磁共振谱线随角度的变化, φ 为磁场处在该平面上与 Z 轴的夹角

表2 主轴 X, Y, Z 在实验坐标系中的二维角以及主轴坐标系相对实验坐标系的 Euler 角

主 轴	方向 $\rho(^{\circ})$		$\varphi_1(^{\circ})$
Z	139		118.6
X	49.53		129.6
Y	95.54		215
Euler 角	$\theta_1(^{\circ})$	$\varphi_1(^{\circ})$	$\phi_1(^{\circ})$
	139	151.4	188.4

(6)式)求出 XY 平面上各种取向的二维角组 $(\rho_p, \varphi_p)_n$, 列于表 1 第 2, 3 列。确认 Y 轴和 X 轴并由(7)式求出 Euler 角。X, Y 和 Z 轴的电子顺磁共振谱示于图 3 相应的位置, 它们在实验坐标系中的二维角以及 Euler 角列于表 2。表 1 的第 3 列是 XY 平面上的取向在实验坐标中的二维角所对应的在该主轴平面上的 φ 角。根据确定的主轴方向, 测量 ZX 和 ZY 两个主轴平面上电子顺磁共振谱并作出电子顺磁共振谱线随角度的变化如图 3 所示。

作者感谢桂云霞和陈颀在本文的应用例子中协助测量和绘图。

- [1] T. Kobayashi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **24**(1985), 57.
- [2] C. Rudowicz and R. Bramley, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 5192.
- [3] S. K. Misra, *J. Magn. Reson.*, **23**(1976), 403.

DETERMINATION OF PRINCIPAL AXES OF ZERO-FIELD SPLITTING TENSOR BY SINGLE CRYSTAL EPR STUDY

HAN SHI-YING

(Centre of Materials Analysis, Nanjing University)

ABSTRACT

The quantization axis, which is one of the principal axes of the zero-field splitting tensor, can be determined by means of the EPR two-circle goniometer. The sets of two dimensional angles of the orientations on the principal plane perpendicular to the quantization axis have been calculated according to the orthogonality of vectors. One can measure the EPR spectrum of different orientations based on the calculated sets of two dimensional angles, and specify the two other principal axes. In this way, one can determine the Eulerian angles by which the laboratory axis system (x, y, z) are related to the principal axis system (X, Y, Z). The procedure has been applied to the measurement of X band EPR data for Cr^{3+} -doped $\text{Na}_2(\text{AlMoO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ single crystal as an illustrative example.