

d^3 络合物零场分裂的双自旋-轨道 耦合参数模型*

杜 懋 陆

(西南民族学院物理系, 成都 610041; 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

李 光 民

(四川师范大学固体物理研究所, 成都 610066)

谏 家 军

(四川师范学院物理系, 南充 637002)

(1994年7月11日收到)

建立了三角对称 d^3 络合物零场分裂的双自旋-轨道耦合参数模型, 它包括了经典晶场模型的零场分裂公式所忽略的配体贡献 $D(\zeta_p)$ 以及配体与中心离子相互耦合贡献 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 的两部份; 讨论了在不同的 ζ_p , ζ_d 及 λ_r 的情况下 $D(\zeta_p)$ 及 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 的相对大小; 指出了在 ζ_p 及 λ_r 较大的情况下双自旋-轨道 (SO) 耦合参数模型才能给出合理的结果; 作为该模型的应用, 计算了 VCl_3 和 VBr_3 的零场分裂, 验证了 $D(\zeta_p)$ 对 VBr_3 的零场分裂是不可忽略的, 并给出了与实验一致的结果。

PACC: 7630F; 7170E

1 引 言

对于含过渡金属离子的晶体的自旋哈密顿量 (g 因子和零场分裂), 经典的晶场模型给出了近似的计算公式。利用这些公式可以从晶场参量和自旋-轨道 (SO) 耦合参数计算自旋哈密顿量。对 d^3/d^7 离子, Abragam 和 Bleaney^[1] 给出了只依赖于低激发态能级和晶体中过渡金属离子 SO 耦合参数的 g 因子和零场分裂公式; Macfarlane^[2,3] 以及 Du 和 Zhao^[4] 分别给出了强场近似和弱场近似下的 g 因子和零场分裂的三阶和准四阶修正。但是, 这些公式都只考虑了过渡金属离子 SO 耦合相互作用的贡献, 把共价性的贡献仅简单地用轨道缩小因子 (或平均共价因子) 来体现, 因而只对 F^- , Cl^- , O^{2-} 等离子性配体是好的近似。注意到随着配体原子量的增加, 不仅共价性加强, 配体电子和过渡金属离子 d 电子的混合加大, 而且配体 p 电子的 SO 耦合参数也急剧增大。例如对卤素,

* 国家自然科学基金资助的课题。

其耦合参数依次为 $\zeta_p(\text{F}^-) = 220 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta_p(\text{Cl}^-) = 587 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta_p(\text{Br}^-) = 2460 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta_p(\text{I}^-) = 5060 \text{ cm}^{-1}$. 因而, 配体 SO 耦合的贡献必将随着配体原子量的增加(也即共价性的加大)而急剧增加, 经典晶场模型给出的适用于轻元素配体(如 F^- , Cl^- , O^{2-}) 的公式对重元素配体(如 Br^- , I^-) 可能不再适用. 近年来, 对含过渡金属离子的共价晶体的 g 因子已有不少的理论研究工作. 如 Aramburu 和 Moreno^[5], Misra 和 Wang^[6] 分别给出了四角对称下含 d^1/d^9 和含 d^4/d^6 的晶体的 g 因子新计算公式, 其中均包括了配体 SO 耦合的贡献; 我们最近研究了含 d^2/d^8 及 d^3/d^7 离子的晶体的 g 因子, 分别建立了立方对称、三角对称、四角对称下 g 因子的双 SO (过渡金属离子 d 电子 SO 和配体 P 电子 SO) 耦合的新公式^[7-11]. 这些研究表明, 配体 P 电子 SO 耦合对 g 因子的贡献在轻元素配体 (Cl^- , O^{2-}) 情况下是较小的, 但在重元素配体 (Br^- , I^-) 情况下则是相当大而不可忽略, 此时, 旧的理论公式不再适用; 最近的研究还表明^[12], 对于 g 因子的各向异性($g_{\parallel} - g_{\perp}$), 重元素配体 P 电子 SO 耦合的贡献也是相当大的. 众所周知, g 因子的各向异性与零场分裂是紧密联系的, 可以合理地推测, 在重元素配体情况下, 配体 SO 对零场分裂的贡献也将是不可忽略的. 显然, 对含过渡金属离子的共价晶体的零场分裂, 需要建立包括配体 SO 耦合贡献的新的理论模型. 有鉴于此, 本文将对三角对称下 d^3/d^7 络合物建立零场分裂的双 SO (中心过渡金属离子 d 电子 SO 及配体 P 电子 SO) 耦合参数模型, 给出适用于共价性较强情况下的新的理论公式, 分析各种情况下配体 SO 耦合贡献的大小, 并具体计算 VCl_2 和 VBr_2 的零场分裂.

2 理论模型

对铁族过渡金属离子络合物, SO 耦合作用比库仑相互作用和晶场都弱, 但 SO 耦合和晶场的低对称畸变分量的共同作用将导致轨道基态能级的进一步分裂而产生零场分裂. 对三角晶场中的六配位 d^3 络合物, 晶场的三角分量(以晶场参量 V, V' 表征)和 SO 耦合的共同作用将导致基态 ${}^4A_2(e_g^3)$ 的进一步分裂而产生三角零场分裂 D . 用强场微扰环方法^[13]可以将 SO 耦合相互作用和低对称畸变晶场作为微扰而求出零场分裂的微扰表达式. 在此, 取

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \sum_i \zeta_d(r_d) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i + \sum_i \zeta_p(r_p) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i, \quad (1)$$

式中 ζ_d 和 ζ_p 分别是中心金属离子 d 电子和配体 P 电子的 SO 耦合函数; (1) 式等号右端第二项是经典的晶场理论中通常略去的, 考虑到配体 SO 耦合的贡献引入了此项. 相应地, 单电子的不可约基函也应考虑配体 P 轨道的混合, 可用 LCAO 轨道表示为

$$|\gamma\rangle = N_{\gamma}^{-\frac{1}{2}} (|d_{\gamma}\rangle - \lambda_{\gamma} |p_{\gamma}\rangle), \quad (2)$$

式中脚标 $\gamma = t_{2g}$ 或 e_g 是 O_h (或 T_d) 群的不可约表示; N_{γ} 和 λ_{γ} 分别是归一化系数和轨道混合系数, 对 d^3 络合物的反键轨道情况, $0 < \lambda_{\gamma} < 1$. 在 (1) 和 (2) 式中均略去了配体的 S 轨道, 因为数值计算表明 S 轨道的贡献非常小^[5,13]. 由 (1) 和 (2) 式并略去实际上非常小的交叉项, 可以求得单电子的 SO 耦合矩阵(三角基)为

$$\begin{array}{c}
 x_+^+ \quad x_+^- \quad x_-^+ \quad x_-^- \\
 \left[\begin{array}{cccc}
 -\frac{1}{2} \zeta_d^+ - \frac{1}{2} \zeta_p^+ & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_d^+ + \frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_p^+ & -\zeta_d^+ + \zeta_p^+ \\
 0 & -\frac{1}{2} \zeta_d^- - \frac{1}{2} \zeta_p^- & \zeta_d^- - \zeta_p^- & -\frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_d^- + \frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_p^- \\
 -\frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_d^+ + \frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_p^+ & \zeta_d^+ - \zeta_p^+ & 0 & 0 \\
 -\zeta_d^+ + \zeta_p^+ & -\frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_d^+ + \frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_p^+ & 0 & 0
 \end{array} \right]
 \end{array} \quad (3a)$$

$$\begin{array}{c}
 x_+^-(x_+^+) \quad x_0^-(x_0^+) \quad x_+^-(x_+^+) \\
 \left[\begin{array}{ccc}
 \frac{1}{2} \zeta_d^+ + \frac{1}{2} \zeta_p^+ & -\frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_d^+ - \frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_p^+ & \frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_d^+ - \frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_p^+ \\
 -\frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_d^+ - \frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_p^+ & 0 & \zeta_d^+ - \zeta_p^+ \\
 \frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_d^+ - \frac{\sqrt{2}}{2} \zeta_p^+ & \zeta_d^+ - \zeta_p^+ & 0
 \end{array} \right]
 \end{array} \quad (3b)$$

在此, x_i^+ 和 x_i^- 分别是 x_i 和 x_i 的分量; 而

$$\begin{aligned}
 \zeta_d^+ &= N_1 \zeta_d, & \zeta_p^+ &= (N_1 N_e)^{\frac{1}{2}} \zeta_p, \\
 \zeta_d^- &= \frac{1}{2} N_1 \lambda_1^2 \zeta_p, & \zeta_p^- &= \frac{1}{2} (N_1 N_e)^{\frac{1}{2}} \lambda_1 \lambda_2 \zeta_p,
 \end{aligned} \quad (4)$$

其中 ζ_d 和 ζ_p 分别是中心过渡金属离子 d 电子和配体 P 电子的 SO 耦合系数。由于在(1)和(2)式中引进了与配体 P 电子有关的项, (3)式中的所有非零矩阵元都出现了配体 P 电子 SO 耦合的贡献。

在 Sugano-Tanabe 的强场耦合图象下, 可以由(2)式的单电子轨道耦合得到 d³ 电子组态的不可约表示基函。利用(3)式并考虑晶场的三角畸变分量 V 和 V' 的作用得到三角场下 d³ 络合物 $A_2(e_g)$ 基态的零场分裂准四阶微扰公式为

$$D = D(\zeta_d) + D(\zeta_p) + D(\zeta_d, \zeta_p), \quad (5a)$$

$$\begin{aligned}
 D(\zeta_d) &= -4(\zeta_d^+)^2 V / 9D_1^2 + 4(\zeta_d^-)^2 V / 9D_3^2 + 4\sqrt{2} \zeta_d^+ \zeta_d^- V' / 3D_1 D_3 \\
 &+ 2\sqrt{2} \zeta_d^+ \zeta_d^- V' / D_2 D_3 + 2\sqrt{2} \zeta_d^+ \zeta_d^- V' / 3D_3 D_4 + 2\sqrt{2} \zeta_d^+ \zeta_d^- V' / D_2 D_4 \\
 &+ 16B \zeta_d^+ \zeta_d^- V' / D_1 D_4 D_5 + 8\sqrt{2} B (\zeta_d^+)^2 V' / D_3 D_4 D_5 \\
 &+ 9\sqrt{2} B (\zeta_d^-)^2 V' / D_2^2 D_3,
 \end{aligned} \quad (5b)$$

$$\begin{aligned}
 D(\zeta_p) &= -4(\zeta_p^+)^2 V / 9D_1^2 + 4(\zeta_p^-)^2 V / 9D_3^2 - 4\sqrt{2} \zeta_p^+ \zeta_p^- V' / 3D_1 D_3 \\
 &- 2\sqrt{2} \zeta_p^+ \zeta_p^- V' / D_2 D_3 - 2\sqrt{2} \zeta_p^+ \zeta_p^- V' / 3D_3 D_4 - 2\sqrt{2} \zeta_p^+ \zeta_p^- V' / D_2 D_4 \\
 &- 16B \zeta_p^+ \zeta_p^- V' / D_1 D_4 D_5 + 8\sqrt{2} B (\zeta_p^+)^2 V' / D_3 D_4 D_5 \\
 &+ 9\sqrt{2} B (\zeta_p^-)^2 V' / D_2^2 D_3,
 \end{aligned} \quad (5c)$$

$$\begin{aligned}
 D(\zeta_d, \zeta_p) = & 8\zeta_d^2\zeta_p^2V/9D_1^2 - 8\zeta_d^2\zeta_p^2V/9D_2^2 - 16\sqrt{2} B\zeta_d^2\zeta_p^2V'/D_3D_4D_5, \\
 & - 18\sqrt{2} B\zeta_d^2\zeta_p^2V'/D_2^2D_3 + (\zeta_d^2\zeta_p^2 - \zeta_d^2\zeta_p^2)(4\sqrt{2} V'/3D_1D_4, \\
 & + 2\sqrt{2} V'/D_2D_3 + 2\sqrt{2} V'/3D_3D_4, \\
 & + 2\sqrt{2} V'/D_2D_4 + 16BV'/D_1D_4D_5), \quad (5d)
 \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
 D_1 = & E[{}^4T_2(t_2^2e)] - E[{}^4A_2(t_2^2)] = 10D_q, \\
 D_2 = & E[{}^2T_{2g}(t_2^2)] - E[{}^4A_2(t_2^2)] = 15B + 5C, \\
 D_3 = & E[{}^2T_{2g}(t_2^2e)] - E[{}^4A_2(t_2^2)] = 9B + 3C + 10D_q, \\
 D_4 = & E[{}^4T_{1g}(t_2^2e)] - E[{}^4A_2(t_2^2)] = 12B + 10D_q, \\
 D_5 = & E[{}^4T_{1g}(t_2e^2)] - E[{}^4A_2(t_2^2)] = 3B + 20D_q \quad (6)
 \end{aligned}$$

分别是强场近似下激发态 ${}^4T_2(t_2^2e)$, ${}^2T_{2g}(t_2^2)$, ${}^2T_{2g}(t_2^2e)$, ${}^4T_{1g}(t_2^2e)$, ${}^4T_{1g}(t_2e^2)$ 与基态 $A_2(t_2)$ 的零级能量差; B, C 为 Racah 静电参量; D_q 为立方晶场参量。

(5) 式给出了三角场下 d^3 络合物零场分裂的双 SO 耦合参数模型理论公式。实际上, (5b) 式正是 Macfarlane^[2] 所给出的经典晶场理论的公式; (5c) 和 (5d) 式则体现了双 SO 模型中配体 P 电子的贡献部分。

3 讨 论

由(4)式可见, (ζ_d^2, ζ_p^2) 和 (ζ_p^2, ζ_d^2) 的相对大小, 因而 $D(\zeta_d), D(\zeta_p), D(\zeta_d, \zeta_p)$ 的相对大小主要决定于 ζ_d 和 ζ_p 的相对大小以及轨道混合系数 λ_s, λ_p 的大小。以下分别讨论。

配体 P 电子的 SO 耦合参数对不同的配体元素有很大的差别。常见的配体中, $\zeta_p(O^{2-}) = 150 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta_p(F^-) = 220 \text{ cm}^{-1}$, 而 $\zeta_p(\text{Br}^-) = 2460 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\zeta_p(I^-) = 5060 \text{ cm}^{-1}$ 。图 1 给出了由(5)式计算的 $D, D(\zeta_d), D(\zeta_p)$ 和 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 随 ζ_p 变化直到 5000 cm^{-1} 的情况, 计算中其余量均取定为 VCl_2 的量(见下节)。

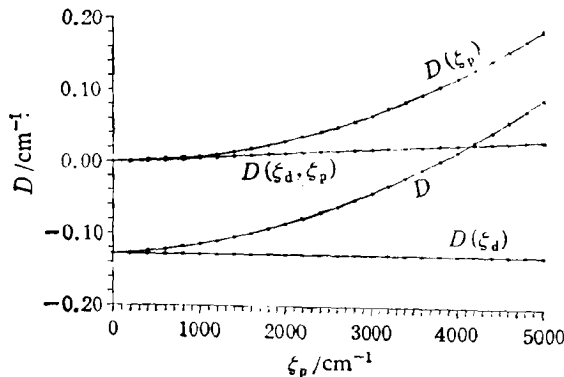


图 1 零场分裂随配体 SO 耦合参数 ζ_p 的变化

由图 1 可见, 配体 SO 耦合的贡献 $D(\zeta_p)$ 随 ζ_p 的增大逐渐增大, 并且总是与中心金属离子 SO 耦合的贡献 $D(\zeta_d)$ 有相反的贡献; 而交叉项 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 的值及其变化均较小。 $D(\zeta_p)$ 的贡献使得总的零场分裂 D 随 ζ_p 的增大而逐渐偏离 $D(\zeta_d)$, 甚至其符号(在 $\zeta_p > 4000 \text{ cm}^{-1}$ 以后)也可能与 $D(\zeta_d)$ 相反而与 $D(\zeta_p)$ 一致。注意到 $D(\zeta_d)$ 实际上就是经典的晶场公式给出的零场分裂值, 可以知道, 零场分裂的经典晶场公式在小 ζ_p 情况下(例如

场公式给出的零场分裂值, 可以知道, 零场分裂的经典晶场公式在小 ζ_p 情况下(例如

$\zeta_p < 1000 \text{ cm}^{-1}$) 可以作为好的近似,而对大 ζ_p 的情况(例如 $\zeta_p > 2000 \text{ cm}^{-1}$) 则将导致大的误差甚至符号的错误。

不同的 d^3 离子有不同的 SO 耦合参数,例如 $\zeta_d(\text{V}^{2+}) = 167 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta_d(\text{Cr}^{3+}) = 246 \text{ cm}^{-1}$, 而对 $\text{Co}^{2+}(d^7, \text{即 } d^3 \text{ 空穴})$, $\zeta_d(\text{Co}^{2+}) = 535 \text{ cm}^{-1}$ 。图 2 给出了由 (5) 式计算的

D , $D(\zeta_d)$, $D(\zeta_p)$ 以及 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 随 ζ_d 变化直到 700 cm^{-1} 的情况。计算中取 ζ_p 为 $\zeta_p(\text{Br}^-)$, 其余的量取 VBr_2 的量(见下节)。由图 2 可见,在小 ζ_d 的情况(例如 $\zeta_d < 250 \text{ cm}^{-1}$), $D(\zeta_p)$ 的大小与 $D(\zeta_d)$ 有相同的数量级。注意到 $\zeta_p(\text{Cl}^-) < \zeta_p(\text{Br}^-)$ 而 $\zeta_p(\text{I}^-) > \zeta_p(\text{Br}^-)$, 可以知道,对 I^- 配体 $D(\zeta_p)$ 将在大 ζ_d 的情况下也会产生大的贡献。在图 1 中,因 ζ_d 取定为 $\zeta_d(\text{V}^{2+})$ 属于小 ζ_d 的情况,因而交叉项 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 总是很小。需要特别指出的是,对 g 因子的研究表明^[7,10,11]交叉项 $g(\zeta_d, \zeta_p)$ 的贡献总是很小的,甚至到 $\zeta_d = 668 \text{ cm}^{-1}(\text{Ni}^{2+})$

也是如此。从图 2 中可以看到,随着 ζ_d 的增大,交叉项 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 可以变得接近甚至超过 $D(\zeta_p)$ 。图 3 取的是 $\zeta_p(\text{Br}^-)$, 而 $\zeta_p(\text{I}^-)$ 比起 $\zeta_p(\text{Br}^-)$ 更大,显然,对于 I^- 配体交叉项的贡献可能更大。因而在计算零场分裂时,交叉项 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 同样可能是不能忽略的。

影响 (5a) 式中各项相对大小的第三个重要因素是轨道混合系数 λ_r 。图 2 给出由 (5) 式计算的 D , $D(\zeta_d)$, $D(\zeta_p)$ 和 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 随 λ_r 的变化,计算中各量取定与图 2 同,而 ζ_d 取 $\zeta_d(\text{V}^{2+})$, 并假定 $\lambda_r = \lambda_e = \lambda$ 。由图 3 可见,从 $\lambda > 0.2$ 开始, $D(\zeta_p)$ 的贡献迅速增大,与图 1 相比, λ_r 变化对 $D(\zeta_p)$ 和 D 变化的影响较 ζ_p 变化的影响更灵敏。

一般而言,随着配体元素原子量的增加,共价性(因而 λ_r) 以及配体的 SO 耦合同时都增大,因而 $D(\zeta_p)$ 随 ζ_p 和 λ_r 的增大而增大。可以得到的一般性结论是:对轻元素配体(如 F^- , Cl^-), $D(\zeta_p)$ 和 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 的贡献较小,此时只考虑 $D(\zeta_d)$ 的经典晶场理论公式不失为可行的近似公式;但对重元素配体(如 Br^- , I^-), $D(\zeta_p)$ 和 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 的贡

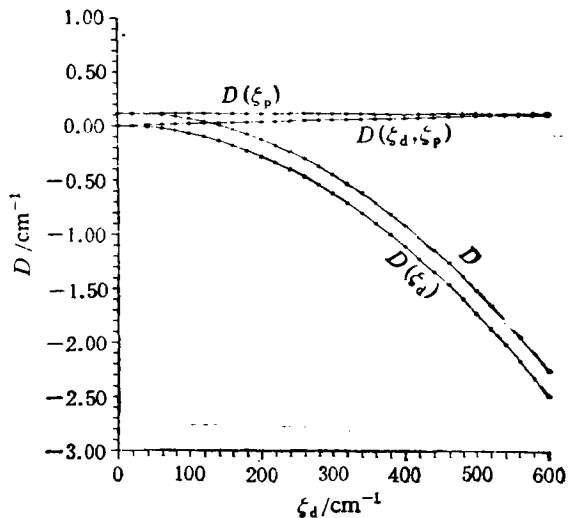


图 2 零场分裂随中心金属离子 SO 耦合参数 ζ_d 的变化

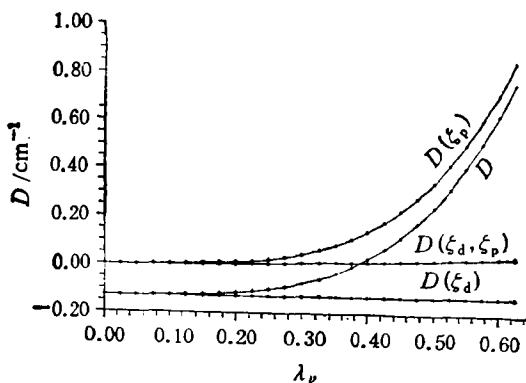


图 3 零场分裂随轨道混合系数 λ_r 的变化

献则不能忽略,应采用双 SO 耦合参数模型给出的(5)式计算. 特别需要指出的是,对于许多二元半导体中的过渡金属络合物(如 GaAs:Cr^{3+}) 因其有强的共价性,故有较大的 λ_r , 虽然其配体(例如 As)的 SO 耦合系数小于 $\zeta_p(\text{Br}^-)$, 但 $D(\zeta_p)$ 和 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 的贡献也将是相当大的,故须用双 SO 耦合参数模型才不致引起大的误差或错误的理论结果.

4 VCl_2 和 VBr_2 的零场分裂

在 $\text{VX}_2(X = \text{Cl, Br})$ 晶体中, V^{2+} 和 Cl^-, Br^- 形成具有 D_{3d} 对称的络合物 $\text{V}^{2+}-6\text{Cl}^-$ 和 $\text{V}^{2+}-6\text{Br}^-$, 轨道基态均为 ${}^4A_2(t_2^3)$, Racah 参量 B, C , 立方晶场参量 D_q 以及晶场三角分量 V, V' 也已为对其光谱和 g 因子的研究所确定^[12,14]. 在用(5)式计算 VCl 和 VBr_2 的零场分裂时利用近似公式^[8,9,11]

$$f_r = N_r^2[1 + \lambda_r^2 S_{dp}^2(\gamma) - 2\lambda_r S_{dp}(\gamma)], \quad (7)$$

和归一化关系

$$N_r(1 - \lambda_r S_{dp}(\gamma) + 2\lambda_r^2) = 1 \quad (8)$$

来确定 N_r 和 λ_r . 在上两式中

$$S_{dp}(\gamma) = \int d_r^*(1) p_r(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9)$$

是群重叠积分; $\gamma = t_{2g}$ 或 e_g ; f_r 为晶体中电子的静电排斥作用与自由离子中电子的静电排斥作用之比. 在晶场理论中,通常略去 t_{2g} 电子和 e_g 电子静电排斥的差别,用 Racah 静电参量 B 和 C 描述晶体中电子的静电排斥作用,而用 B_0 和 C_0 描述自由离子中 d 电子的静电排斥作用,故可取 $f_i = f_e = f = B/B_0$ ^[11].

采用 Clementi 等^[15]给出的 Slater 型自洽场轨道计算 VCl_2 和 VBr_2 的群重叠积分 $S_{dp}(\gamma)$, 由(7)和(8)式确定出 N_r 和 λ_r (见表 1), 并由(5)式计算得到 VCl_2 和 VBr_2 的零场分裂值. 计算值与实验值的比较列于表 2.

表 1 VCl_2 和 VBr_2 的群重叠积分和 LCAO 系数

	f	$S_{dp}(t_{2g})$	$S_{dp}(e_g)$	λ_i	λ_e	N_i	N_e
VCl_2	0.8577	0.0258	0.0763	0.2945	0.3191	0.9332	0.9495
VBr_2	0.8198	0.0295	0.0864	0.3366	0.3633	0.9145	0.9353

表 2 VCl_2 和 VBr_2 的零场分裂(单位为 cm^{-1})

	计 算 值				实 验 值
	$D(\zeta_d)$	$D(\zeta_p)$	$D(\zeta_d, \zeta_p)$	D	
VCl_2	-0.128	0.0026	0.0036	-0.121	~ 0.093 ^[16]
VBr_2	-0.192	0.115	0.0322	-0.0455	~ 0.0695 ^[17]

由表 2 可见, 对于 VCl_2 , $D(\zeta_p)$ 和 $E(\zeta_d, \zeta_p)$ 都比 $D(\zeta_d)$ 小得多, 因而总的 D 与 $D(\zeta_d)$ 很接近, 即不考虑配体 SO 贡献的经典晶场模型是一种好的近似。而对 VBr_2 , $D(\zeta_p)$ 很大 ($\left| \frac{D(\zeta_p)}{D(\zeta_d)} \right| \approx 60\%$); $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 不是很小, 故总的 D 与 $D(\zeta_d)$ 差别很大, 此时, 经典晶场模型出现了困难。显见, 只有考虑 $D(\zeta_p)$ 和 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 后计算的结果才能与实验观测值一致, 只有双 SO 耦合参数模型才是好的近似。

5 结 语

综上所述, 在配体 SO 耦合参数 ζ_p 较大或轨道混合系数 λ_r 较大的情况下, $D(\zeta_p)$ 及 $D(\zeta_d, \zeta_p)$ 较大。本文所建立的零场分裂的双 SO 耦合参数模型较之经典晶场模型有很大的改进, 对 VBr_2 的应用表明, 只有用双 SO 耦合参数模型才能得出与实验一致的理论结果。值得指出的是, 对共价晶体, 特别是一些二元半导体中的过渡金属离子络合物, 通常其配体的共价性较强而且 SO 耦合参数也较大, 因此须用双 SO 耦合参数模型而不能经典晶场模型来计算其零场分裂。

- [1] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions* (Clarendon, Oxford, 1970).
- [2] R. M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.*, **47**(1967), 2066.
- [3] R. M. Macfarlane, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 989.
- [4] M. L. Du and M. G. Zhao, *J. Phys., C*, **21**(1988), 1561.
- [5] A. Aramburu and M. Moreno, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 6071.
- [6] S. K. Misra and C. Z. Wang, *Phys. Status Solidi (b)*, **154**(1989), 259.
- [7] M. L. Du, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 5274.
- [8] M. L. Du and C. Rudowicz, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 8974.
- [9] M. L. Du, *Phys. Lett.*, **A163**(1992), 326.
- [10] 杜慧陆, 谌家军, 陈康生, *物理学报*, **41**(1992), 1174.
- [11] J. J. Chen, M. L. Du and J. Qin, *Phys. Status Solidi(b)*, **174**(1992), k15.
- [12] M. L. Du and Z. M. Li, *J. Phys: Condens Matter*. (to be published).
- [13] A. A. Missetich and T. Buch, *J. Chem. Phys.*, **41**(1964), 2524.
- [14] Z. M. Li and F. Z. Li, *J. Mol. Sci.*, **5**(1987), 99.
- [15] E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 2688.
- [16] I. Yamada, K. Vbukoshi and K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **53**(1984), 381.
- [17] H. Kadowaki, K. Vbukoshi and K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **54**(1985), 363.

THE TWO SPIN-ORBIT COUPLING PARAMETER MODEL FOR THE ZERO-FIELD SPLITTING OF d^3 CLUSTERS

DU MAO-LU

*(Department of Physics, Southwestern Institute for Nationalities, Chengdu 610041 and
International Centre for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang 110015)*

LI ZHAO-MIN

(Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

CHEN JIA-JUN

(Department of Physics, Sichuan Teachers College, Nanchong 637002)

(Received 11 July 1994)

ABSTRACT

This paper presents a two spin-orbit coupling parameter model for the zero-field splitting of d^3 cluster with trigonal symmetry. Two parts $D(\zeta_p)$ and $D(\zeta_d, \zeta_p)$, which are neglected in the classical crystal field model, are included in this model, where the $D(\zeta_p)$ is the contribution from the ligand and the $D(\zeta_d, \zeta_p)$ is the contribution from both the ligand and the central metal ion. The magnitude of $D(\zeta_d)$ and $D(\zeta_d, \zeta_p)$ with different ζ_d, ζ_p and λ_τ are discussed. The result shows that the calculation of zero field splitting must use the two spin-orbit coupling parameter model in the case of large ζ_p and large λ_τ . Using this model, the zero field splitting of VCl_2 and VBr_2 are calculated. The calculated result is in agreement with the experiment and shows that $D(\zeta_p)$ can not be neglected for the zero field splitting in VBr_2 .

PACC: 7630F; 7170E