

静水压下 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的电子顺磁共振研究*

孙威立 李兆民

(四川师范大学物理系, 成都 610066)

(1994年9月20日收到)

考虑到中心金属离子、配位体的微观结构以及静水压下络离子微观环境的变化同电子顺磁共振零场分裂的内在联系, 研究了 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 离子的零场分裂立方分量 a 及其随静水压变化的关系, 合理地解释了 $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Mn}^{2+})$ 相差一个数量级并不随静水压变化的疑惑.

PACC: 7630F; 7170E; 7510D

1 引言

近年来,不少科学工作者^[1-7]研究了 $3d^5$ 电子组态 6S 态离子在晶场中的光学、磁学和电子顺磁共振 (EPR) 等性质. Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子都属 $3d^5$ 电子组态, 基态都是 6S 态, 当它们分别掺入同一种晶体时往往出现 Fe^{3+} 离子的 EPR 零场分裂立方分量 a 值比 Mn^{2+} 离子的 a 值大一个数量级的情况^[6-10], 例如 $\text{CaO}:\text{Fe}^{3+}$, $a = 63.8 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ 和 $\text{CaO}:\text{Mn}^{2+}$, $a = 5.9 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$; $\text{RbCaF}_3:\text{Fe}^{3+}$, $a = 38.7 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ 和 $\text{RbCaF}_3:\text{Mn}^{2+}$, $a = 4.1 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$. 在低对称晶场下 EPR 零场分裂三角分量 D 值也存在类似现象^[15-19], 例如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$, $D = 1718 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{2+}$, $D = 194 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$; $\text{CaCO}_3:\text{Fe}^{3+}$, $D = 960 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ 和 $\text{CaCO}_3:\text{Mn}^{2+}$, $D = 75 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$. 有关 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子掺杂在同一种晶体中零场分裂值相差一个数量级的疑惑迄今未得到满意的理论解释.

Rodriguez^[20], Watanabe^[7,21] 以及 Quan Xiong 等^[22]研究了 EPR 零场分裂及其随压力的变化关系, 但是他们都只考虑了压力下晶体的体积、络离子键长和键角几何结构变化产生的影响, 这是不全面的. 众所周知, 物质的光学、磁学和 EPR 等性质是研究物质微观结构的重要途径. 关于晶体中掺杂过渡金属离子的 d-d 电子吸收光谱和 EPR 零场分裂, 其影响的因素很复杂, 它与金属离子本身的微观结构、晶体络离子的局部空间对称性、电磁相互作用以及物理、化学环境等微观机理存在紧密的联系. Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子

* 国家自然科学基金资助的课题.

虽然同属 $3d^5$ 电子组态, 但它们的微观结构是不相同的: 核电荷不相同, d 电子的运动轨道及电子云分布概率不相同, 离子半径不相同, 因而 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子掺入同一种晶体中各自的络离子微观环境不相同, 共价键强弱不相同, 配体受中心金属离子的极化效应大小也不相同. 上述的这些差异必然会反映出 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子不相同的 $d-d$ 能级和 EPR 零场分裂. 本文的主要思想在于联系物质的微观机理研究 $3d^5$ 电子组态 6S 态离子 EPR 零场分裂立方分量 a 及其随静水压的变化关系, 指出 (1) Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子微观结构不相同而导致 Fe^{3+} 离子 d 电子的自旋—轨道耦合作用大于 Mn^{2+} 离子, 即 $\zeta_d(Fe^{3+}) > \zeta_d(Mn^{2+})$, 这是 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子分别掺入同一种晶体中零场分裂相差一个数量级的根本原因; (2) 静水压下晶体被压缩、络离子键长减小; 同时微观环境变化引起中心金属离子和配体离子间库仑作用变大、配体极化效应增强, 零场分裂及其随静水压的变化受到这两种因素的影响. 因为零场分裂立方分量 a 值正比于立方晶场参量 D_q (即 $a \propto D_q^{1/3}$)^[23], 参量 D_q 与络离子键长 R 的五次方成反比 (即 $D_q \propto R^{-5}$), 所以 a 值随络离子的键长变化是灵敏的. 文献[7, 20, 21, 22, 24]只强调了这一因素, 例如 Walsh^[24]只考虑键长的改变, 计算得到的 a 值随静水压变化的值不到实验值的二分之一; (3) 参量 D_q 是描述立方晶场强弱、并与零场分裂联系紧密的一个重要物理量, 本文不采用简单拟合 D_q 的方法, 而是联系微观结构和机理由 D_q 的解析表达式来计算 $d-d$ 电子吸收光谱和 EPR 零场分裂, 突出其物理意义.

鉴于此, 本文采用过渡金属 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子的 SCF- d 轨道理论^[25, 26]以联系它们的微观结构; 引进不同的平均共价参量 N 描述不同微观环境中 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子与配体间的共价效应; 引进不同的偶极矩参量 μ 描述配体受不同中心金属离子静电库仑作用而极化的偶极矩, 并考虑了静水压对 μ 的影响. 本文能较满意地解释了 $a(Fe^{3+})/a(Mn^{2+})$ 相差一个数量级的疑惑以及比值 $a(Fe^{3+})/a(Mn^{2+})$, $(\partial \ln a / \partial p)_T$ 和 $(\partial \ln a / \partial \ln V)_T$ 不随静水压发生变化的实验结果.

2 $d-d$ 电子吸收光谱的计算

文献[25, 26]报道了 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子的 SCF- d 轨道径向波函数, 描述了其微观结构:

$$Fe^{3+}: R_d(r) = 0.67700 \left[\frac{11.27}{61} \right]^{1/2} r^2 \exp(-5.6r) + 0.5523 \left[\frac{3.4467}{61} \right]^{1/2} \times r^2 \exp(-1.732r), \quad (1)$$

$$Mn^{2+}: R_d(r) = 0.63922 \left[\frac{107}{61} \right]^{1/2} r^2 \exp(-5r) + 0.60000 \left[\frac{37}{61} \right]^{1/2} \times r^2 \exp(-1.5r). \quad (2)$$

并由此计算得它们的矢径期望值 $\langle r_d^0 \rangle$, Racah 静电参量 B_0, C_0 等值. 对于 Fe^{3+} 离子,

$$\langle r_d^0 \rangle = 1.89039 \text{ au}, \quad \langle r_d^0 \rangle = 11.46485 \text{ au}, \\ \zeta_d^0 = 588.946 \text{ cm}^{-1}, \quad B_0 = 1130.22 \text{ cm}^{-1}, \quad C_0 = 4111.45 \text{ cm}^{-1}, \quad (3)$$

Racah-Tress 改正

$$\alpha_0 = 40\text{cm}^{-1}, \beta_0 = -131\text{cm}^{-1}, \quad (4)$$

对于 Mn^{2+} 离子,

$$\begin{aligned} \langle r_0^2 \rangle &= 2.7755\text{au}, \langle r_0^4 \rangle = 23.2594\text{au}, \\ \zeta_d^0 &= 336.6\text{cm}^{-1}, B_0 = 911\text{cm}^{-1}, C_0 = 3273\text{cm}^{-1}, \end{aligned} \quad (5)$$

Racah-Tress 改正

$$\alpha_0 = 65\text{cm}^{-1}, \beta_0 = -131\text{cm}^{-1}. \quad (6)$$

晶体 MgO 属 NaCl 晶型系列, 具有立方点群对称结构^[27,28], 当 Fe^{3+} 或 Mn^{2+} 离子掺入 MgO 时部份替代了 Mg^{2+} 离子的位置. Blazey^[29] 和 Koid^[30] 分别报道了掺杂晶体 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的 d-d 电子吸收光谱. 为描述中心金属离子和配体 O^{2-} 间的共价效应引进平均共价键缩减系数 N (简称平均共价系数 N , 取值范围为 $0 < N \leq 1$ ^[31-33]), (3)–(6)式中各量表为

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= N^2 \langle r_0^2 \rangle, \langle r^4 \rangle = N^2 \langle r_0^4 \rangle, \zeta_d = N^2 \zeta_d^0, \\ B &= N^4 B_0, C = N^4 C_0, \alpha = N^4 \alpha_0, \beta = N^4 \beta_0. \end{aligned} \quad (7)$$

在立方对称晶场下, 点偶极模型的晶场参量

$$D_q = \frac{eq}{6R^5} \left(1 + \frac{5\mu}{eR} \right) \langle r^4 \rangle, \quad (8)$$

式中 e 为电子电量; q 为配体离子电荷; μ 为配体受中心金属离子静电库仑场极化产生的电偶极矩; R 为配体到中心金属离子的键长. 在络离子 $[\text{Fe}-6\text{O}]^{3-}$ 和 $[\text{Mn}-6\text{O}]^{2-}$ 中配体都是 O^{2-} , 电荷 $q = -2e$, 计算中, 根据实验光谱数值分别拟合出 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的平均共价系数 N 和电偶极矩参量 μ_0 (见表 1).

利用(3)–(8)式, 对角化 $3d^5$ 组态立方对称晶场下的能量矩阵, 本文计算出 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的 d-d 电子吸收谱的位置(见表 1).

表 1 d-d 能级理论计算与实验比较 (cm^{-1})

掺杂晶体	跃 迁	理论值	实验 ^[29,30]
$\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ $N = 0.885$ $\frac{\mu_0}{eR} = 0.452$ $R = 0.2106\text{nm}^{[27,28]}$	${}^4A_1({}^4S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	22087	21970
	${}^4E({}^4D)$	24544	25172
	${}^4T_1({}^4F)$	30440	35800
	${}^4T_1({}^4F)$	49978	46150
$\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ $N = 0.965$ $\frac{\mu_0}{eR} = 0.06$ $R = 0.2106\text{nm}^{[27,28]}$	${}^4A_1({}^4S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	23219	23474
	${}^4T_2({}^4D)$	25412	25706
	${}^4E({}^4D)$	27960	28090
	${}^4T_1({}^4F)$	34428	33220

3 零场分裂 a 及其与静水压的联系

段明谦^[29]和李福珍^[34]等分别报道了 $3d^5$ 电子组态 4S 态离子零场分裂立方分量 a 和三角分量 D 的高阶微扰公式. a 和 D 均与物理量 $\zeta_d, D_q, B_{lm}, \Delta E_{ij}, B, C$ 等相关, ζ_d 为

自旋—轨道耦合常数; D_q 和 B_{lm} 为立方和三角晶场参量; ΔE_{ij} 为谱项能量差值; B 和 C 为静电参量。公式中 a 和 D 与 ζ_d 的高次幂成比例: 文献[23]给出的六阶微扰结果 $a \propto \zeta_d^4$; 文献[34]给出的六阶微扰结果 $D \propto \zeta_d^4$ 和 ζ_d^4 , 所以 ζ_d 将对 6S 态离子零场分裂产生重要贡献。文献[25,26]指出 $\zeta_d^0(\text{Fe}^{3+}) = 588.946\text{cm}^{-1}$ 和 $\zeta_d^0(\text{Mn}^{2+}) = 336.6\text{cm}^{-1}$, 其比值 $[\zeta_d^0(\text{Fe}^{3+})/\zeta_d^0(\text{Mn}^{2+})]^4 \approx 9.37$ 倍, 这揭示了 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子掺入同一种晶体其零场分裂值相差一个数量级的根本原因是 Fe^{3+} 离子的 d 电子自旋—轨道耦合效应大于 Mn^{2+} 离子的缘故。Zhang Yongfeng 等的研究^[37]也表明了这种效应的大小关系: $\zeta_d^0(\text{Fe}^{3+})(=435.03\text{cm}^{-1}) > \zeta_d^0(\text{Mn}^{2+})(=324.02\text{cm}^{-1})$ 。一般情况下, 受晶体场环境影响中心金属离子自旋—轨道耦合常数值 ζ_d 将会减小, 但是 $\zeta_d(\text{Fe}^{3+}) > \zeta_d(\text{Mn}^{2+})$ 的关系成立, 文献[3,4,6,36,37]表明在不同晶体中 $\zeta_d(\text{Fe}^{3+})$ 的数值范围为 $350\text{--}450\text{cm}^{-1}$; $\zeta_d(\text{Mn}^{2+})$ 的范围为 $250\text{--}350\text{cm}^{-1}$ 。

Low 和 Rosengarten^[6] 及 Watanabe^[7] 的 EPR 实验表明 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的零场分裂立方分量分别为 $3a(\text{Fe}^{3+}) = 615 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ 和 $3a(\text{Mn}^{2+}) = 56 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ 。Walsh^[24] 的实验报道了静水压下 (常压 $\rightarrow 10000\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$) $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的零场分裂 a 的静水压关系: $(\partial \ln a / \partial p)_T = 4.03 \times 10^{-6}(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$, 并且两 a 值的比 $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Mn}^{2+}) = 10.70 \pm 0.02$, 与室温常压下的结果基本一致: $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Mn}^{2+}) = \left(\frac{615}{3}\right) / \left(\frac{56}{3}\right) = 10.982$ 。

文献[27]报道了静水压下晶体 MgO 的体积随压力的关系

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = ap - bp^2, \quad (9)$$

式中 p 为施加的静水压, 体压系数 $a = 0.598(\text{Mbar})^{-1}$, $b = 1(\text{Mbar})^{-2}$ 。静水压下体积变化各向同性, 络离子中配体与中心金属离子间的键长 R 随压力的改变关系为

$$R = R_0(1 - ap + bp^2)^{1/3}. \quad (10)$$

表 2 常压和静水压下 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 的 a 值

静水压 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	$a/10^{-4}\text{cm}^{-1}$		$(\partial \ln a / \partial p)_T / (10^{-6}/(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}))$		$(\partial \ln a / \partial \ln V)_T$	
	理论值	实验 ^[6,7]	理论值	实验 ^[24]	理论值	实验 ^[24]
标准气压	171.0187	205				
1000	171.6832		3.8702		-6.6227	
2000	172.3495		3.8662		-6.6328	
3000	173.0182		3.8651		-6.6484	
4000	173.6893		3.8634		-6.6638	
5000	174.3626		3.8617	4.03	-6.6798	-7.08
6000	175.0379		3.8580		-6.6914	
7000	175.7162		3.8599		-6.7134	
8000	176.3963		3.8557		-6.7256	
9000	177.0790		3.8552		-6.7442	
10000	177.7638		3.8523		-6.7559	
平均值			3.8608	4.03	-6.6878	-7.08

理论计算中偶极矩随静水压变化, 修正量拟合为 $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 1.386438 \times 10^{-4}(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 。

表 3 常压和静水压下 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的 a 值

静水压 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	$a/10^{-4}\text{cm}^{-1}$		$(\partial \ln a / \partial p)_T / (10^{-6} / (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}))$		$(\partial \ln a / \partial \ln V)_T$	
	理论值	实验 ^[6,7]	理论值	实验 ^[24]	理论值	实验 ^[24]
标准气压	18.3087	18.66				
1000	18.3818		3.9781		-6.8078	
2000	18.4554		3.9865		-6.8397	
3000	18.5291		3.9979		-6.8776	
4000	18.6040		4.0091		-6.9144	
5000	18.6791		4.0201	4.03	-6.9546	-7.08
6000	18.7547		4.0296		-6.9903	
7000	18.8308		4.0446		-7.0346	
8000	18.9075		4.0538		-7.0723	
9000	18.9847		4.0668		-7.1142	
10000	19.0624		4.0782		-7.1528	
平均值			4.0265	4.03	-6.9758	-7.08

理论计算中偶极矩随静水压变化,修正量拟合为 $\delta(\text{Mn}^{2+}) = 4.386438 \times 10^{-6} (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$.

表 4 常压和静水压下比值 $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Mn}^{2+})$

	理论值	实验
标准气压	9.341	10.982 ^[6,7]
静水压下平均值	9.333	10.70 $\pm$ 0.02 ^[24]

注意到 1) 静水压下键长的改变仅是使晶场参量 D_q 和零场分裂 a 变化的原因之一; 2) 晶体在被压缩、络离子键长变短的同时应引起微观环境的变化: 配体离子与中心金属离子间静电库仑作用将变大, 从而导致配体离子的极化效应增强; 3) 施加静水压是在等温过程中进行, 可以认为离子晶格振动变化甚微。关于第 1) 点可由解析式(8)~(10)计算; 第 2) 点的极化效应难于定量计算, 我们采用随静水压变化而改变的偶极矩来描述; 第 3) 点的影响可忽略。平均共价系数 N 和常压下的偶极矩 μ_0 。在前面已通过拟合实验光谱被确定(见表 1), 随静水压变化的偶极矩表为

$$\mu_p = \frac{\mu_0}{1 - \delta(M)}, \quad (11)$$

式中 $\delta(M)$ 为与静水压有关的偶极矩修正常数, 在此作为拟合参量处理。

由(3)~(11)式及段明谦等^[23]报道的零场分裂 a 的高阶微扰公式, 计算出常压和不同静水压下 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的 a 值, 进一步计算分别得到 a 值与静水压的关系 $(\partial \ln a / \partial p)_T$ 以及与体积的关系 $(\partial \ln a / \partial \ln V)_T$, 结果列于表 2~4。

4 总结与讨论

1. 本文工作全面地考虑了晶体的几何结构、过渡金属离子本身的微观结构、络离子的微观环境以及上述各因素在静水压变化时所产生的影响。理论计算与实验结果符合较满意, 这表明我们联系物质的微观结构和机理解释 d-d 电子跃迁、EPR 零场分裂是合理的和成功的, 该思想方法适用于对其它晶体 EPR 零场分裂的研究。在研究中发现: 1)

表 5 静水压下考虑 R 变化 μ 不变化的 σ 值

静水压 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	MgO:Fe^{3+}			MgO:Mn^{2+}		
	理论值 $\sigma / 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$(\partial \ln \sigma / \partial p)_{T, \mu} / (10^{-6} / (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}))$	$(\partial \ln \sigma / \partial \ln V)_{T, \mu}$ 理论值理论值 ^[W]	理论值 $\sigma / 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$(\partial \ln \sigma / \partial p)_{T, \mu} / (10^{-6} / (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}))$	$(\partial \ln \sigma / \partial \ln V)_{T, \mu}$ 理论值理论值 ^[W]
标准气压	171.0187			18.3087		
1000	171.3532	1.9516	-3.3351	18.3445	1.9515	-3.3349
2000	171.6870	1.9445	-3.3329	18.3802	1.9445	-3.3330
3000	172.0206	1.9395	-3.3328	18.4159	1.9397	-3.3333
4000	172.2541	1.9348	-3.3343	18.4516	1.9346	-3.3340
5000	172.6872	1.9289	-3.3333 -3.33	18.4873	1.9289	-3.3333 -3.23
6000	173.0198	1.9222	-3.3316	18.5229	1.9222	-3.3320
7000	173.3525	1.9201	-3.3351	18.5585	1.9203	-3.3357
8000	173.6848	1.9126	-3.3323	18.5941	1.9127	-3.3325
9000	174.0169	1.9085	-3.3351	18.6296	1.9081	-3.3346
10000	174.3485	1.9021	-3.3324	18.6651	1.9022	-3.3327
平均值		1.9265	-3.3335 -3.33		1.9265	-3.3336 -3.23

理论计算中对 MgO:Fe^{3+} , $\mu_0/eR = 0.452$, $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0$; 对 MgO:Mn^{2+} , $\mu_0/eR = 0.06$, $\delta(\text{Mn}^{2+}) = 0$; [W]:参考文献[7,24].

表 6 静水压下考虑 μ 变化 R 不变化的 σ 值

静水压 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	MgO:Fe^{3+}		MgO:Mn^{2+}	
	理论值 $\sigma / 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$(\partial \ln \sigma / \partial p)_{T, V} / (10^{-6} / (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}))$	理论值 $\sigma / 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$(\partial \ln \sigma / \partial p)_{T, V} / (10^{-6} / (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}))$
标准气压	171.0187		18.3087	
1000	171.3481	1.9223	18.3459	2.0303
2000	171.6786	1.9253	18.3835	2.0462
3000	172.0106	1.9297	18.4215	2.0622
4000	172.3436	1.9325	18.4599	2.0787
5000	172.6780	1.9362	18.4986	2.0948
6000	173.0136	1.9396	18.5378	2.1116
7000	173.3504	1.9433	18.5773	2.1284
8000	173.6885	1.9466	18.6173	2.1453
9000	174.0280	1.9505	18.6576	2.1629
10000	174.3687	1.9540	18.6984	2.1801
平均值		1.9380		2.1040

理论计算中对 MgO:Fe^{3+} , $\mu_0/eR = 0.452$, $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 1.386438 \times 10^{-6} (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$; 对 MgO:Mn^{2+} , $\mu_0/eR = 0.06$, $\delta(\text{Mn}^{2+}) = 4.386438 \times 10^{-6} (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$.

虽然 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子的静电参量 B, C 以及谱项能量差值 ΔE_{ij} 不相同, 但是它们的贡献不会使二者的 EPR 零场分裂差异太大; 2) 立方晶场参量 D_0 是影响零场分裂的一个重要物理量, 但不是最主要的因素; 3) Fe^{3+} 离子的 d 电子自旋—轨道耦合效应大于 Mn^{2+} 离子, 并且 ζ_d 是以高次幂的形式对零场分裂产生贡献, 这正是掺入同一种晶体中 Fe^{3+} 离子的零场分裂值比 Mn^{2+} 离子的大一个数量级的根本原因.

2. Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子掺入 MgO 中引起环境不相同, 相同的配体 O^{2-} 受到不同中

心金属离子静电库仑作用的极化效应不相同。由于 $q(\text{Fe}^{3+}) > q(\text{Mn}^{2+})$, 所以在络离子 $[\text{Fe}-6\text{O}]^{9-}$ 中配体 O^{2-} 受中心金属离子 Fe^{3+} 的极化效应大于在 $[\text{Mn}-6\text{O}]^{10-}$ 中受 Mn^{2+} 离子的极化效应, 在前面拟合常温常压下实验光谱时确定的配体偶极矩有 $\mu(\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}) > \mu(\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+})$ 的关系, 这正是反映了两种极化效应的差别; 由(3)和(5)式知, 矢径的期望值 $\langle r_0^2(\text{Mn}^{2+}) \rangle$ 大于 $\langle r_0^2(\text{Fe}^{3+}) \rangle$, $\langle r_0^2(\text{Mn}^{2+}) \rangle$ 大于 $\langle r_0^2(\text{Fe}^{3+}) \rangle$, 所以, 静水压下晶体被压缩、键长变短时, 络离子 $[\text{Mn}-6\text{O}]^{10-}$ 的电子云重叠比 $[\text{Fe}-6\text{O}]^{9-}$ 的大, 贯穿效应强, 因此前者的极化效应增加率大于后者, 要定量计算极化效应的这种增加率是很困难的, 本文采用拟合参量进行描述, 表 2, 3 和 6 给出极化效应增加率的拟合值 $\delta(\text{Fe}^{3+})$ 和 $\delta(\text{Mn}^{2+})$ 。

3. 表 2 和 3 给出常压和静水压下零场分裂 a 及其与体积的关系, 结果表明: 1) 零场分裂 a 与晶体体积、络离子键长的变化有关, 随静水压升高, 键长变短 a 值增加; 2) 实验结果 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的 $(\partial \ln a / \partial \ln V)_T$ 均为 -7.08 , 本文的计算值与其符合得较好。Walsh 仅考虑晶体体积即键长的变化, 得出的 $(\partial \ln a / \partial \ln V)_T = -3.33$, 不到实验值的二分之一。本文也尝试了静水压下只考虑晶体体积变化而不考虑偶极矩变化的情况, 得到与 Walsh 相同的失败结果(见表 5, 都等于 -3.33)。

4. 表 5 和 6 给出静水压下的两种情况, 即只考虑键长变化不考虑偶极矩变化或相反情况时, $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 的零场分裂 a 与静水压的依赖关系: 1) 零场分裂 a 与晶体压缩、键长变化有关。随静水压升高 a 值增大, 但 a 的增加率逐渐减小, 这是因为随静水压升高晶体体积、键长变化的非线性逐渐明显(见(9)和(10)式); 2) 零场分裂 a 与偶极矩变化有关。随静水压升高 a 值增大, 且 a 的增加率也逐渐增大, 这是因为随静水压升高配体离子极化效应逐渐增加的缘故; 3) 零场分裂 a 应是来自晶体几何结构、微观环境的联合贡献。我们的研究表明, 静水压引起的键长改变和偶极矩改变对零场分裂 a 的贡献都不能忽略, 对 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$, $(\partial \ln a / \partial p)_{T,\mu} \approx (\partial \ln a / \partial p)_{T,V} \approx 2 \times 10^{-4}(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$; 对 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$, $(\partial \ln a / \partial p)_{T,\mu} \approx (\partial \ln a / \partial p)_{T,V} \approx 2 \times 10^{-4}(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 。任何强调某一方面而忽略另一方面贡献的方法都是片面的、不正确的。

5. 本文关于 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 的计算结果与实验值的符合程度略差于 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 。其原因可能是 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子具有不相同的电荷所致, Mn^{2+} 取代 MgO 中 Mg^{2+} 离子后, 晶体中电荷仍保持平衡, 络离子 $[\text{Mn}-6\text{O}]^{10-}$ 仍为立方对称; 当电荷为正三价的 Fe^{3+} 取代 Mg^{2+} 离子后, 晶体中原有的电荷平衡被破坏, 引起 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 晶体中沿(110)轴方向产生阳离子空穴^[34], 络离子 $[\text{Fe}-6\text{O}]^{9-}$ 发生微弱的斜方畸变。掺杂离子和中心金属离子电荷不相等一般会引起络离子的对称度发生畸变, 例如文献[39]研究了 $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ 中络离子 $[\text{Cr}-6\text{O}]^{9-}$ 发生四角畸变的情况。本文都基于立方对称, 故导致对 $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ 的理论计算与实验值的符合程度不如 $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 好的结果。

[1] V. K. Jain and G. Lehmann, *Phys. Stat. Sol.*, (b)159(1990), 495.

[2] G. G. Siu, *J. Phys. C*, 21(1988), 3927.

[3] S. Febbraro, *J. Phys. C*, 20(1987), 5367.

[4] S. Febbraro, *J. Phys. C*, 21(1988), 2577.

[5] W. L. Tu and J. Z. Wang, *Phys. Stat. Sol.*, (b)176(1993), 433.

[6] W. Low and G. Rosengarten, *J. Mole. Spectroscopy*, 12(1964), 319.

- [7] H. Watanabe, *Prog. Theor. Physics*, **18**(1957), 405.
- [8] J. Rubio O., Y. Chen and M. M. Abraham, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**(1977), 215.
- [9] J. Rubio O., E. Munoz P., J. Boldu O., Y. Chen, et al., *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 633.
- [10] A. J. Shuskut, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 1529.
- [11] J. Rubio O., H. Murrieta S. and G. Aguilar S., *J. Chem. Phys.*, **71**(1979), 4112.
- [12] J. J. Rousseau, Aleble and J. C. Fayet, *J. Phys (Paris)*, **59**(1978), 1215.
- [13] J. J. Rousseau, M. Rousseau and J. C. Fayet, *Phys. Stat. Sol.*, (b)**73**(1976), 625.
- [14] T. P. P. Hall, W. Hayes, R. W. H. Stevens and J. Wilkens, *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 1977.
- [15] S. Lee, C. M. Brodbeck and C. C. Yang, *Phys. Rev.*, **B15**(1977), 2469.
- [16] A. S. Chakravarty, *J. Chem. Phys.*, **59**(1963), 1004.
- [17] P. Kovacs, *Phys. Rev.*, **B17**(1973), 184.
- [18] H. Takeuchi, H. Ebisu and M. Arakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**(1991), 304.
- [19] A. H. M. Schrama, *Physica*, **68**(1973), 279.
- [20] F. Rodriguez and M. Moreno, *J. Chem. Phys.*, **84**(1986), 692.
- [21] H. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.*, **4**(1960), 410.
- [22] Xiong Quan and Bai Gui-Ru, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 3739.
- [23] 段明谦、杨桂林、徐游、翟宏如, 物理学报, **32**(1983), 770.
- [24] W. M. Walsh, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **4**(1960), 507.
- [25] Zhao Min-Guang, Du Mao-Lu and Yu Wan-Lum, Sino-Japan Bilateral workshop on statistical physics and condensed matter theory, ed. by Xie Xide (1986), p. 348.
- [26] Zhao Min-Guang, Bai Gui-Ru and Jin Hui-Chang, *J. Phys. C*, **15**(1982), 5959.
- [27] P. C. Sydney, *Handbook of Physical Constants*, **40**(Geological Society of America, INC, 1966), p. 134.
- [28] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1 (New York, 1968).
- [29] K. W. Blazey, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**(1977), 671.
- [30] P. Koidl and K. W. Blazey, *J. Phys. C*, **9**(1976), 167.
- [31] D. Curie, C. Barthou and B. Canny, *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 3048.
- [32] Shuen Wei-Li and Zhao Min-Guang, *Phys. Stat. Sol.*, (b)**142**(1987), 501.
- [33] 万克林、李兆民、李福珍, 物理学报, **33**(1984), 260.
- [34] 李福珍、李兆民, 矿物学报, **7**(1987), 261.
- [35] Zhang Yong-Feng and Li Jian-Ming, *Comm. in J. of Mol. Sci.*, **2**(1982), 165.
- [36] A. Mehra and P. Venkateswalu, *J. Chem. Phys.*, **47**(1967), 2334.
- [37] J. R. Gabriel, *Proc. Roy. Soc.*, **264**(1961), 503.
- [38] R. S. de Biasi and A. Caldas, *J. Phys. C*, **10**(1977), 107.
- [39] W. C. Zheng, *Phys. Stat. Sol.*, (b)**145**(1988), 99.

INVESTIGATION OF PRESSURE DEPENDENCE OF ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE FOR $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ AND $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$

SUN WEI-LI LI ZHAO-MIN

(Department of Physics, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

(Received 20 September 1994)

ABSTRACT

Considering the intimate relationship between electron paramagnetic resonance (EPR) parameters and the microstructures of the metal ions and the ligands, as well as microscopic environment of the complex ions, we study the pressure dependences of EPR parameter a for $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ and $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ crystals. The puzzles that the parameter a (Fe^{3+}) is nearly 10 times more than a (Mn^{2+}) and the value $(\partial \ln a / \partial p)_T$ is a constant at different hydrostatic pressures are reasonably explained.

PACC: 7630F; 7170E; 7510D