

$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ 电子顺磁共振 参量与晶格缺陷研究

王 俊 忠

张永照¹⁾ 张淑艳

(邯郸师范专科学校物理系, 邯郸 056004) (河北煤炭建工学院基础部, 邯郸 056038)

杨 子 元

余 万 伦

(宝鸡文理学院物理系, 宝鸡 721007) (四川师范大学物理系, 成都 610066)

(1994年9月13日收到)

假设在晶体 $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ 中, 处于 C_3 轴上的一个 Cl^- 被一个 O^{2-} 取代, 形成 MnOCl_4 基团, 利用对角化能量矩阵的方法, 计算了该晶体的电子顺磁共振 (EPR) 参量 D , a 和 g 因子, 以及单轴压力效应 dD/dp 和 da/dp , 得到与实验一致的结果. 表明上述假设是合理的.

PACC: 7170C; 7630F

1 引 言

最近, 人们对用 EPR 方法研究掺杂离子的局域结构问题产生了很大的兴趣^[1-3]. 关于离子的占位, 缺陷问题提出了很多新的见解. 1973 年, Schlaak 等人^[4]用 X 射线法观测了 Mn^{2+} 掺入 $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的局域结构, 发现 Mn^{2+} 占据 Zn^{2+} 位后与四个 Cl^- 形成 MnCl_4 基团, 近似呈 C_{3v} 对称, 如图 1 所示. 同时, 他们也测量了该晶体的 EPR 谱, 发现用上述结构模型依据晶场理论计算的 D 值与实验有相当大的偏差. 1986 年, Lukin 等人^[5]也报道了对 $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ 的 EPR 谱的研究, 发现用晶场理论难于解释该晶体的 EPR 参量. Schlaak 认为, 考虑自旋-轨道作用后的晶场理论对此晶体不适用, 需用其他机制解释 EPR 参量. Lukin 则认为, Mn^{2+} 占据 Zn^{2+} 位后, 局域结构发生了变化: 由伸长畸变成为压缩畸变. 本文认为: Mn^{2+} 占据 Zn^{2+} 位后, 晶体结构发生了改变, 处于 C_3 轴上的四面体顶点处的 Cl^- 被 O^{2-} 取代, 如图 2 所示. 依此假设, 用对角化能量矩阵的方法, 计算了 $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ 的 EPR 参量 D , a 和 g 因子, 同时也计算了该晶体的单轴压力行为 dD/dp 和 da/dp , 理论值均与实验相符, 表明本文的假设是合理的.

对于 d^5 离子的轴对称晶场, 前人大都依据一个 EPR 参量 D 来推测离子的局域结构, 而所用的待定参量 (包括拟合参量) 远不止一个. 而本文计算了三个 EPR 参量和两个压力行为. 众所周知, EPR 参量的压力行为包含着丰富的晶体内部信息, 故 EPR 参量和

1) 通讯联系人.

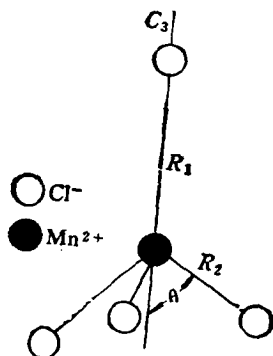


图1 MnCl_4 基团结构 $R_1 = 2.32 \text{ \AA}$;
 $R_2 = 2.26 \text{ \AA}$; $\theta = 72.8^\circ$

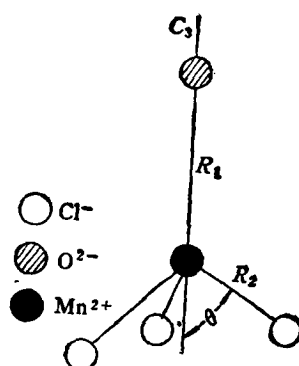


图2 MnOCl_3 基团结构参数同图1

压力行为的解释更有力地说明本文关于晶体结构假设的合理性。

2 理 论

计算 Mn^{2+} 的 EPR 参量所需的哈密顿量为

$$H = H_c + H_{so} + H_{cf}, \quad (1)$$

其中 H_c 为静电势 H_{so} 为自旋-轨道耦合作用能 H_{cf} 为晶场势, 可表示为

$$H_{cf} = \langle d \| C^{(2)} \| d \rangle B_{20} U_0^{(2)} + \langle d \| C^{(4)} \| d \rangle [B_{40} U_0^{(4)} + B_{42} (U_2^{(4)} - U_2^{(2)})]. \quad (2)$$

双值群 C_{3v} 有三个表示, Γ_1, Γ_2 和 Γ_6 , 其中 Γ_2 和 Γ_6 简并, 它们的能量矩阵为 84 阶, 共 252 个态, 其不可约基可通过投影算符得到。静电势 H_c 和 H_{so} 的矩阵元计算较为简单^[6], 晶场势 H_{cf} 的计算公式为

$$\begin{aligned} & \langle l^N \alpha S L J M_J | H_{cf} | l^N \alpha' S' L' J' M_J' \rangle \\ &= \sum_{kq} (-1)^{J-M_J+L'+k} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J' & k & J \\ L & S & L' \end{Bmatrix} \\ & \cdot \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle \langle l^N \alpha S L \| U^{(k)} \| l^N \alpha' S' L' \rangle B_{kq} \delta_{SS'}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $|l^N \alpha S L J M_J\rangle$ 为不可约表示基函数。在 C_{3v} 晶场势中, 自旋哈密顿量的近似式为

$$\begin{aligned} H_s = gH \cdot S + D[S_z^2 - S(S+1)/3] + a\{35S_z^2 - [30S(S+1) \\ - 2S]S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2\}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 D 和 a 可由下列两式反解得到:

$$\Delta_1 = 1/3 \sqrt{(18D + a^2)^2 + 80a^2}, \quad (5)$$

$$\Delta_2 = -D + 3/2a + 1/6 \sqrt{(18D + a^2)^2 + 80a^2}, \quad (6)$$

其中 Δ_1 和 Δ_2 为基态 $M_s = \pm 5/2$ 与 $\pm 1/2$, $M_s = \pm 3/2$ 与 $\pm 1/2$ 的能量本征值之差。当 H 磁场与子轴平行时, $g = g_{\parallel}$ 。按照 Mabbs 的方法^[7], 由基态本征矢可计算出 $g_{\parallel}$ 因子

$$g_{\parallel} = \frac{2}{\mu_B H} \left\langle S \frac{5}{2} \frac{1}{2} \left| \hat{H}_{Zee} \right| S \frac{5}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (7)$$

其中 $\hat{H}_{Zee}$ 为 Zeeman 作用能:

$$\hat{H}_{Ze} = \mu_B H (\hat{L}_z + 2.0023 \hat{S}_z). \quad (8)$$

3 计 算

由于共价性效应, Racah 参量 B, C 和自旋轨道耦合系数 ζ 写为

$$B = N^4 B_0, \quad C = N^4 C_0, \quad \zeta = N^2 \zeta_0, \quad (9)$$

其中 B_0, C_0 为 Mn^{2+} 的自由离子状态值. 按照文献[8], Mn^{2+} 的 $B_0 = 911 \text{cm}^{-1}$, $C_0 = 3273 \text{cm}^{-1}$, $\zeta_0 = 337 \text{cm}^{-1}$, $\langle r^2 \rangle_0 = 2.7755 \text{au}$, $\langle r^4 \rangle_0 = 23.2954 \text{au}$. 由点电荷模型,

$$B_{20} = -[N_1^2 q_1 / R_1^3 + 3/2 N_2^2 q_2 (3 \cos^2 \theta - 1) / R_2^3] e \langle r^2 \rangle_0, \quad (10)$$

$$B_{40} = -[N_1^4 q_1 / R_1^5 + 3/8 N_2^4 q_2 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) / R_2^5] e \langle r^4 \rangle_0, \quad (11)$$

$$B_{43} = (-3/4 N_2^4 q_2 \sqrt{35} \sin^3 \theta \cos \theta / R_2^5) e \langle r^4 \rangle_0, \quad (12)$$

其中 q_i 为配体电荷, N_i 为配体缩小因子. 由图 2 可知: q_1 为 O^{2-} 电荷, q_2 为 Cl^- 电荷. 按照 Pauling^[9] 的方法, 取 $N_1 \approx 0.9$, $N_2 \approx 0.8$. 这样, 可得到 Mn^{2+} 的全部待定参量, 其中 $N = 1/4(N_1 + 3N_2)$.

对角化 H_e , H_o 和 H_{cf} 构成的矩阵, 利用本征值和基态本征矢可得到 EPR 参量 D, a 和 $g_{\parallel}$ 因子, 结果列于表 1.

由表 1 可见: 图 2 所示的局域结构较图 1 的结构合理. 图 2 的结果与实验相当符合, 只有 $g_{\parallel}$ 因子偏差略大, 但 $g_{\parallel}$ 的理论值和实验值相对于 $g_e = 2.0023$ 而言, 二者是一致的. 目前, 对于 d^5 离子的低对称晶场, $g_{\parallel}$ 的计算尚无报道. 本文作为尝试, 表明 $g_{\parallel}$ 需要考虑其他效应才能解释. 此外, 表 1 中数据表明, Schlaak 的局域结构与实验值相差太大.

为进一步验证我们的假设, 需计算 $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ 的压力行为, 当 $P < 10^9 \text{Pa}$ 时^[10],

$$dR_1/dp = -\delta_{\parallel} R_1, \quad dR_2/dp = R_2(\delta_{\parallel} \sin^2 \theta - \delta_{\perp} \cos^2 \theta), \quad (13)$$

$$d\theta/dp = 2 \times 10^{-10} \text{Pa}^{-1}, \quad \delta_{\parallel} = 1.2 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}, \quad \delta_{\perp} = 1.6 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}. \quad (14)$$

由此可得到不同 P 的 R_1, R_2 和 θ 值, 相应可得 D 和 a , 绘图求得

$$dD/dp = -1.58 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}/\text{bar},$$

$$da/dp = -0.1325 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}/\text{bar}.$$

与实验值^[10] $dD/dp = -(1.66 \pm 0.08) \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}/\text{bar}$,

$$da/dp = -(1.4 \pm 1.4) \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}/\text{bar}$$

很接近, 这表明图 2 的结构能很好地解释该晶体的单轴压力行为.

表 1 $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ 的 EPR 参量 (10^{-4}cm^{-1})

EPR 参量	D	a	$g_{\parallel}$
图 1 结果	-5.7	1.13	1.5557
图 2 结果	-1100.7	-8.53	2.0018
实验值 ^[4]	-901.0	-(5.7 ± 2)	2.0007 ± 0.0005

4 结 论

本文的计算表明下列三个事实: 在 $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ 中, Mn^{2+} 与三个 Cl^- , 一个 O^{2-} 形成 MnOCl_3 基团, 其中 O^{2-} 处于 C_3 轴上, 由此结构可得到与实验一致的 EPR 参量和压力行为; 用晶场理论的自旋轨道耦合机制考虑所有态的贡献后能解释 Mn^{2+} 的 EPR 谱, 关键要有正确的局域模型; 用晶场理论研究晶体的缺陷时, 需要联合考虑 EPR 参量和高压行为, 才能提供较为合理的结构模型, 这一点却为很多人所忽视。

- [1] 张新明等, 物理学报, **43**(1994), 637.
- [2] Zhou Yi-Yang, *Phys. Lett.*, **150** (1990), 53.
- [3] Zhou Yi-Yang, *Phys. Rev.*, **42** (1990), 917.
- [4] M. Schlaak and A. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **28** (1973), 1932.
- [5] S. N. Lukin *et al.*, *Sov. Phys. Solid State*, **28** (1986), 154.
- [6] J. Z. Wang *et al.*, *Phys. Rev.*, **B43** (1991), 2575.
- [7] F. Z. Mabbs and D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexs* (London Chapman and Hall, 1973).
- [8] X. Y. Kuang, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 9719.
- [9] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond* (New York: Cornell University Press, 1960).
- [10] S. N. Lukin *et al.*, *Sov. Phys. Solid State*, **28** (1983), 553.

INVESTIGATION OF ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE PARAMETERS AND LATTICE IMPURITY IN $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$

WANG JUN-ZHONG

(Department of Physics, Handan Teachers College, Handan 056004)

ZHANG YONG-ZHAO ZHANG SHU-YAN

(Department of Physics, Hebei Mining and Civil Engineering Institute, Handan 056038)

YANG ZI-YUAN

(Department of Physics, Baoji Normal College, Baoji 721007)

YU WAN-LUN

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

(Received 13 September 1994)

ABSTRACT

In present paper, we proposed a new assumption that the O^{2-} ion replaced the Cl^- ion on the trigonal axis. On this basis, the EPR parameters D , a and g , were calculated. The results agree well with the experiments. The effects of uniaxial stress dD/dp and da/dp were also explained. This indicated that the assumption is reasonable.

PACC: 7170C; 7630F