

# GeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的基态能级和零场分裂参量<sup>\*</sup>

殷春浩 韩 奎 叶世旺

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2002 年 11 月 8 日收到, 2003 年 1 月 16 日收到修改稿)

GeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一种单晶化合物, 考虑到由 3 个 111 方向之一的一个轴, 从一个中心位置到另一个中心位置之间, 以 Fe<sup>2+</sup> 离子为中心离子和 O<sup>2-</sup> 为配体构成了三角(C<sub>3v</sub>)对称体系. 利用不可约张量理论, 建立了 3d<sup>4</sup>/3d<sup>6</sup> 离子三角(C<sub>3v</sub>)对称的晶体场和自旋相互作用哈密顿矩阵. 因此, 由完全对角化的晶体场和自旋-轨道相互作用哈密顿矩阵和电子顺磁共振理论公式求出单晶 GeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中 Fe<sup>2+</sup> 离子的电子顺磁共振零场分裂参量 *D* 和 *F-a*. 并研究了自旋三重态对电子顺磁共振(EPR)零场分裂的贡献. 结果显示自旋三重态对基态零场分裂的贡献是较强的, 理论计算结果与实验值相符.

关键词: 自旋三重态, 晶体场, 低自旋态, 高自旋态, 零场分裂

PACC: 7170C, 7630F

## 1. 引 言

在以前的研究中 3d<sup>4</sup>/3d<sup>6</sup> 离子的电子顺磁共振(EPR)的研究都是建立在高自旋<sup>5</sup>D 近似的基础上, 完全忽略了低自旋三重态<sup>3</sup>L(L = P, D, F, G, H)态的贡献, 究其原因, 主要是其基态不固定, 在自旋轨道的相互作用下<sup>5</sup>D 态和<sup>3</sup>L 态之间的耦合关系比较复杂, 计算非常困难, 首先在理论上估算三重态对 EPR 零场分裂(ZFS)参量 *D* 和 *F-a* 的贡献的是晶体场理论的奠基人格里菲斯<sup>[1]</sup>, 但是由于当时的计算公式比较粗糙, 没有引起理论界的重视. 最近的研究再次发现自旋三重态的重要贡献. 这个问题已开始引起了理论研究者的兴趣.

GeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一个单晶化合物, 中心金属离子 Fe<sup>2+</sup> 占居在八面体中心位置, 与其对应的配位体离子 O<sup>2-</sup> 构成一个晶包, 这个晶包在沿着三个 111 方向之一的轴上构成了三角(C<sub>3v</sub>)对称体系, 这种三角对称体系恰恰反映 GeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的主要光谱性质, 由 GeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 单晶的基态光谱行为, 利用电子顺磁共振的理论计算电子顺磁共振的零场分裂参量, 在过去的工作中, 有两种成功的方法被用来研究晶体中 d<sup>5</sup> 离子的基态零场分裂参量, 一种方法是基于晶

体场和自旋-轨道相互作用的 Blume-Orbach<sup>[2,3]</sup>方法, 另一种方法是 Newman 叠加方法<sup>[2,3]</sup>. 在过去的方法中, 几乎所有研究 3d<sup>4</sup>/3d<sup>6</sup> 离子晶体的电子顺磁共振的零场分裂都是基于<sup>5</sup>D 态的近似, 仅仅研究了高自旋<sup>5</sup>D 态离子对电子顺磁共振的零场分裂的贡献, 而完全忽略了低自旋<sup>3</sup>L 态(L = P, D, F, G, H)对电子顺磁共振的零场分裂的贡献<sup>[4-9]</sup>. 本文研究了 GeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中 Fe<sup>2+</sup> 离子的电子顺磁共振的零场分裂. 利用不可约张量方法建立了 3d<sup>4</sup>/3d<sup>6</sup> 离子三角对称 160 阶哈密顿矩阵. 由一个 54 阶的 *A* 表示的矩阵和两个完全相同的 53 阶的 *E* 表示的矩阵构成这个准对角化的 160 阶矩阵. 并用这个矩阵计算了低自旋<sup>3</sup>L 态对<sup>5</sup>D 态的电子顺磁共振零场分裂参量的贡献. 计算结果表明电子顺磁共振零场分裂参量的实验值和计算值符合得很好. 证明了低自旋<sup>3</sup>L 态对<sup>5</sup>D 态电子顺磁共振零场分裂的贡献的存在, 并且这种贡献是不能忽略的.

应该说明的是, 在这个 160 阶矩阵中, 只包含 3 重态和 5 重态光谱项, 并不包含 1 重态的光谱项. 在 1 重态的光谱项中, 其旋轨相互作用对基态的贡献非常小, 而在晶体场矩阵元中, 1 重态和基态的矩阵是准对角化的. 所以在晶体场中 1 重态对基态没有贡献. 因此本文中并没有考虑 1 重态的影响.

\* 国家教育部留学基金资助的课题.

## 2. 理 论

由 Racah 参量  $B, C$ , 晶场参量  $B_{kq}$ , 旋轨耦合参量  $\xi$  及 Trees' 修正正常量  $\alpha$  为参量的完全哈密顿矩阵用来研究在  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  晶体中  $\text{Fe}^{2+}$  离子的零场分裂参量  $D$  和  $F-a$ . 在这个矩阵中, 晶体场点群是三角对称 ( $C3v$ ), 因此有

$$(2E + A) \times (2E + A) = 5A_1 + 4A_2 + 8E \quad (1)$$

这里的  $2A_1 + 2A_2 + 3E$  由  $^5E$  态,  $A_1 + 2E$  是由  $^5A_1$  态获得. 离子的总的哈密顿量是

$$H = H_0 + H_{CF} + H_{SO} + \alpha L(L + 1), \quad (2)$$

$$H_{CF} + H_{SO} = \sum_{M_S M_L} B_k^q O_k^q(L_X, L_Y, L_Z) + \lambda L \cdot S \quad (3)$$

由  $3d^4/3d^6$  离子的波函数  $|l^n S L M_S M_L\rangle$  利用下面的一般关系  $|l^n S L J M_J\rangle$  可以表示为

$$\begin{aligned} & |l^n S L J M_J\rangle \\ &= \sum_{M_S M_L} \alpha(S L M_S M_L, J M_J) |l^n S L M_S M_L\rangle. \quad (4) \end{aligned}$$

$\alpha(S L M_S M_L, J M_J)$  是 Clebsch-Gordan 系数, 因此, 我们利用不可约张量方法能够得到一个完全对角化的哈密顿矩阵. 其中晶体场哈密顿矩阵元可以表示为

$$\begin{aligned} & \langle l^n \alpha S L J M_J | H_{CF} | l^n \alpha' S' L' J' M' J' \rangle \\ &= \delta_{S S'} \sum_{kq} B_{kq} (-1)^{J-M_J+S+L+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \\ & \times l \parallel C^{(K)} \parallel l \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M' J' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J' & k & J \\ L & S' & L' \end{Bmatrix} \\ & \times l^n \alpha S L \parallel U^{(k)} \parallel l^n \alpha' S' L'. \quad (5) \end{aligned}$$

自旋-轨道相互作用哈密顿矩阵元可以表示为

$$\begin{aligned} & \langle l^n \alpha S L J M_J | H_{SO} | l^n \alpha' S' L' J' M' J' \rangle \\ &= \delta_{J J'} \delta_{M_J M' J'} \xi (-1)^{L+S} [K(l+1)(2l+1)]^{1/2} \\ & \times \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} l^n \alpha S L \parallel V^{(11)} \parallel l^n \alpha' S' L'. \quad (6) \end{aligned}$$

在方程 (5) (6) 中  $\begin{pmatrix} * & * & * \\ * & * & * \end{pmatrix}$  和  $\begin{Bmatrix} * & * & * \\ * & * & * \end{Bmatrix}$  分别是  $3J$  和  $6J$  符号. 矩阵元  $l^n \alpha S L \parallel U^{(k)} \parallel l^n \alpha' S' L'$  和  $l^n \alpha S L \parallel V^{(11)} \parallel l^n \alpha' S' L'$  是约化矩阵元, 静电矩阵元可以表示为

$$E(\alpha \alpha' S L) = \sum_{k=0, 2, \dots, 2l} F_{(nl)}^{(k)} f_k(l^n \alpha \alpha' S L), \quad (7)$$

其中积分值  $F_{(nl)}^{(k)}$  只取决于径向波函数.  $f_k(l^n \alpha \alpha' S L)$  与光谱项有关. 对  $d$  电子通常令  $F^0 = A + (7/5)C$ ,  $F^2 = 49B + C$ ,  $F^4 = (441/35)C$ . 其中,  $A$  参量在计算

光谱能级时会被自然消去,  $B$  和  $C$  是 Racah 参量,  $\alpha$  是 Trees' 修正正常量,  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  是晶体场参量,  $\xi$  是自旋-轨道相互作用参量. 利用 (5) (6) (7) 式能够计算出  $H_{CF}, H_{SO}, H_0$  的全部矩阵元. 同时, 由轨道量子数来计算出 Trees' 修正  $\alpha L(L+1)$  的矩阵元. 由此, 就可以构造一个  $3d^4/3d^6$  离子三角对称的 160 阶完全哈密顿矩阵.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 电子顺磁共振的零场分裂参量的理论计算

由上述理论方法获得的完全哈密顿矩阵分别是 Racah 参量  $B, C$ , 自旋-轨道相互作用参量  $\xi$ , Trees' 修正正常量  $\alpha$  以及晶体场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  的函数. 我们参考文献 [7—10] 得到  $B = 947 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3375 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 85 \text{ cm}^{-1}$ . 在计算的过程中我们找出最好的计算结果, 自旋轨道相互作用参量  $\xi = -350 \text{ cm}^{-1}$ . 关于晶体场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$ , 首先令  $B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{10/7} \times B_{40}^{\text{cubic}}$ ,  $B_{20} = 0$  和  $\Delta = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (见图 1), 这时利用前述的可以完全对角化的哈密顿矩阵计算的基态能级是与立方对称相对应的基态能级. 同时, 计算出晶体场参量  $B_{43} = -15000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{40} = 13310 \text{ cm}^{-1}$ . 根据电子顺磁共振理论 (EPR), 电子顺磁共振的零场分裂参量  $D$  和  $F-a$  可以表示为

$$\begin{aligned} D &= (5\delta_2 - 4\delta_1) / 16, \\ F-a &= \alpha (\delta_2 - 4\delta_1) / 16, \quad (8) \end{aligned}$$

其中  $D, F-a$  是电子顺磁共振的零场分裂参量. 图 1 表示  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  晶体的基态能级, 它描画了立方对称和三角对称, 以及加上自旋轨道相互作用时的基态能级分裂图像. 将前述的 Racah 参量  $B, C$ , 自旋轨道相互作用参量  $\xi$ , Trees' 修正正常量  $\alpha$ , 以及晶体参量  $B_{43}, B_{40}$  的值和基态能级的实验值进行拟合计算, 并利用 (8) 式可以得到晶体的电子顺磁共振零场分裂参量 ( $D, F-a$ ) 的理论计算值, 这时, 计算表明  $B_{20} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ . 利用完全对角化哈密顿矩阵的方法和 (8) 式, 计算了晶体  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  的仅含高自旋  $^5D$  态的电子顺磁共振零场分裂参量 ( $D, F-a$ ), 这时的完全对角化的哈密顿矩阵只使用高自旋  $^5D$  态的矩阵元. 同时, 还利用了包含低自旋  $^3L$  态和高自旋  $^5D$  的完全可以对角化的哈密顿矩阵和 (8) 式计算了晶体  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  的电子顺磁共振的零场分裂参量 ( $D, F-a$ ), 并将这

些计算的结果列于表 1 中.

### 3.2. 理论计算和实验值的比较

晶体  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  是三角对称,晶体的电子顺磁共振的零场分裂参量( $D, F-a$ )的实验值也被表示在表 1 中<sup>[11,12]</sup>,从表 1 可以看出,含低自旋 $^3L$ 态和高自旋 $^5D$ 态的电子顺磁共振的零场分裂参量( $D, F-a$ )的理论计算值与它的实验值是符合的.而仅含高自旋 $^5D$ 态的电子顺磁共振的零场分裂参量的理论计算值与它的实验值是不符合的.这表明低自旋 $^3L$ 态对电子顺磁共振零场分裂的贡献是不能忽略的,而这种贡献是较强的.如果不考虑低自旋 $^3L$ 态对电子顺磁共振零场分裂参量( $D, F-a$ )的贡献,与考虑低自旋 $^3L$ 态对电子顺磁共振零场分裂参量( $D, F-a$ )的贡献的理论计算值的相对误差是 20%.

### 3.3. 基态能级的讨论

晶体  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  的基态能级被表示在图 1 中,将三角对称的完全对角化哈密顿矩阵退化为立方对称的完全对角化哈密顿矩阵计算得到 $^5E$ 和 $^5T$ 的分裂能级是较大的为  $9976\text{cm}^{-1}$ ,用三角对称的完全对角化哈密顿矩阵计算基态分裂  $\Delta_1$  为  $1292\text{cm}^{-1}$ .  $\Delta_2$  为

$10^4\text{cm}^{-1}$ .当考虑自旋-轨道相互作用(S-O)时,基态分裂  $\delta_1, \delta_2$  分别为  $8.5\text{cm}^{-1}$ 和  $35.3\text{cm}^{-1}$ .从表 1 中,我们看到,理论计算的结果与实验值是符合的.因为上述计算全部考虑了低自旋 $^3L$ 态和高自旋 $^5D$ 态的贡献.因此,结果显示低自旋 $^3L$ 态的矩阵元对基态能级是有显著的贡献的,而且是不能忽略的.

## 4. 结 论

$\text{GeFe}_2\text{O}_4$  单晶体中的电子顺磁共振零场分裂参量,考虑 $^3L$ 态的贡献和不考虑 $^3L$ 态的贡献,其相对偏差为 20%.

低自旋 $^3L$ 态的矩阵元对基态能级具有明显的贡献,而且是不能忽略的.

低自旋 $^3L$ 态在三角对称时,对电子顺磁共振的零场分裂参量( $D, F-a$ )的贡献是不能忽略,而且这种贡献是较强的.

可以预言,在三角对称中,对于不同的晶体物质其低自旋 $^3L$ 态对电子顺磁共振的零场分裂参量( $D, F-a$ )贡献的强弱是完全不同的.这有待今后研究证实.

表 1  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  晶体的零场分裂参量和基态能级(单位  $\text{cm}^{-1}$ )

	ZFS			GSEL			
	$D$	$F-a$	$\Delta$	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\delta_1$	$\delta_2$
计算值 <sup>a</sup>	8.89	0.61					
计算值 <sup>b</sup>	10.83	0.51	9976	1292	10000	8.5	35.3
实验值	10.9 <sup>c</sup>		10000 <sup>c</sup>	1300 <sup>c</sup>			
参量	$B = 947,$ $B_{20} = 2200,$	$C = 3375,$ $B_{40} = 13310,$	$\zeta(4\lambda) = -350,$ $B_{43} = -15000,$	$[\zeta_{\text{exp}}(4\lambda) = -320^\circ],$ $\alpha = 85$			

a. 仅含 $^5D$ 态 b. 含 $^5D$ 态和 $^3L$ 态 c. 文献 [11, 12].

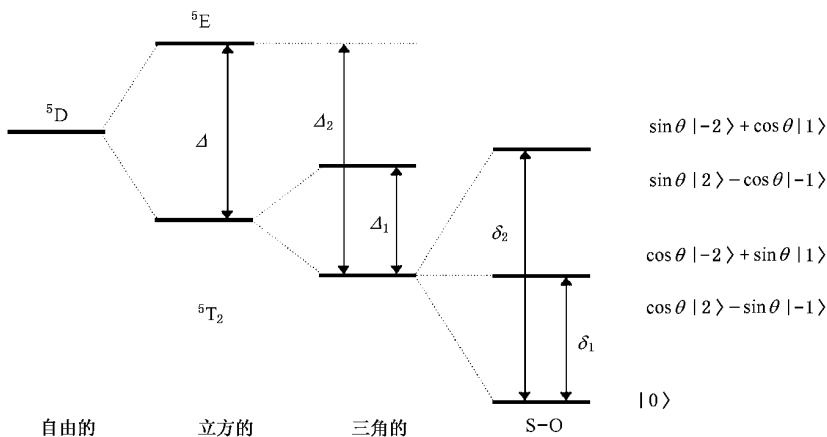


图 1  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  晶体的基态能级

- [ 1 ] Griffith J S 1965 *Theory of transition metal ions* ( Shanghai Science and Technology Publishing Bouse ) J. S. 格里菲斯 1965 过渡金属离子理论 (上海科学技术出版社 )
- [ 2 ] Zhao M G 1991 *Crystal field and electron paramagnetic resonance theory* ( Science Press ) [ in Chinese ] 赵敏光 1991 晶体场和电子顺磁共振理论 (科学出版社 )
- [ 3 ] Zhao M G *Crystal field theory* ( Sichuan education publishing house ) ( in Chinese ) 赵敏光 1988 晶体场理论—不可约张量算符法 (四川教育出版社 )
- [ 4 ] Zhou Y Y 1987 *Phys. Stat. Sol. B* **142** 229
- [ 5 ] Zhou Y Y 1987 *J. Phys. C* **20** 1827
- [ 6 ] Zhou Y Y 1987 *J. Phys. C* **20** 5097
- [ 7 ] Rudowicz C 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 745
- [ 8 ] Zhou Y Y and Yin C H 1993 *Phys. Rev. B* **47** 5451
- [ 9 ] Rudowicz C 1993 *Physica B* **191** 323
- [ 10 ] Jiang D Q , Li M H and Yu W L 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1625 [ in Chinese ] 蒋德琼、李敏惠、余万伦 1997 物理学报 **46** 1625 ]
- [ 11 ] Hartmann-boutron F and Imbert P 1966 *J. Appl. Phys.* **39** 775
- [ 12 ] Eibschütz M , Qaniel U , Shtrikman S 1966 *Phys. Rev.* **151** 245

## Ground-state energy and zero-field splitting parameters in $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ crystal<sup>\*</sup>

Yin Chun-Hao Han Kui Ye Shi-Wang

( College of Sciences ,China University of Mining and Technology ,Xuzhou 221008 ,China )

( Received 8 November 2002 ; revised manuscript received 16 January 2003 )

### Abstract

$\text{GeFe}_2\text{O}_4$  is a spinel-type compound in which the neighborhood of a  $\text{Fe}^{2+}$  ion has a trigonal symmetry with respect to an axis which is parallel to one of the three  $\langle 111 \rangle$  direction and varies from site to site . The crystal-field and spin-orbit complete Hamiltonian matrix of  $3d^4/3d^6$  ions have been established by irreducible representation method , The zero-field splitting parameters  $D$  and  $F-a$  of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  crystal are presented by using the crystal-field and spin-orbit interaction complete diagonalizing Hamiltonian matrix with the theory of electron paramagnetic resonance ; at the same time , the contributions to zero-field splitting from spin-triplet state have been studied. The results show that the contributions to zero-field splitting from spin-triplet state are important and strong. The calculated results are in good agreement with the experimental data.

**Keywords** : spin-triplet , crystal-field , low-spin state , high-spin state , zero-field splitting

**PACC** : 7170C , 7630F

<sup>\*</sup> Project supported by the Subsidize of Study Abroad Fund of Education of China.