

晶体材料中 $3d^2$ 态离子自旋哈密顿参量的微观起源*

杨子元†

(西安电子科技大学微电子所, 西安 710071)

(宝鸡文理学院物理系, 化学物理研究所, 宝鸡 721007)

(2003 年 6 月 24 日收到, 2003 年 11 月 5 日收到修改稿)

采用了中间场耦合图像, 考虑了以前研究中被忽略的 SS (spin-spin) 磁相互作用以及 SOO (spin-other-orbit) 磁相互作用. 利用完全对角化方法, 研究了 $3d^2$ 态离子在三角对称 (C_{3v} , D_3 , D_{3d}) 晶体中自旋哈密顿 (SH) 参量的微观起源. 发现自旋哈密顿参量 (包括零场分裂参量 D 和 g 因子 $g_{//}$, g_{\perp}) 来自四种耦合机理: (1) SO (spin-orbit) 耦合机理; (2) SS 耦合机理; (3) SOO 耦合机理; (4) SO-SS-SOO 联合耦合机理. 对于 SH 参量, 虽然 SO 耦合机理是最为重要的, 但其他三种耦合机理对零场分裂参量 D 的贡献不可忽略.

关键词: 自旋哈密顿参量, $3d^2$ 态离子, 三角对称晶场, SS 与 SOO 作用, SO-SS-SOO 联合作用机理

PACC: 7170C, 7510D, 7630F, 7170E

1. 引 言

过渡金属离子 (如 Fe^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+}) 是许多激光材料 (如 $Cr^{3+} : RbCdF_3$ ^[1]) 半磁半导体材料 (如 $ZnSe : Fe^{2+}$ ^[2]) 非线性光学材料 (如 $LiNbO_3 : Cr^{3+}$ ^[3-5]) 中的活性离子, 这些离子对于这些材料的微观结构、光磁性质等有着重要影响. 众所周知, 过渡金属离子在晶体中的自旋哈密顿 (SH) 参量随晶体结构的微变非常敏感, 对这些参量的研究能提供晶体材料光学、磁学、微观结构、相变以及高压行为等大量微观信息^[6-11]. 因此, 对于这些参量的研究一直是学者所关注的重要研究课题^[9-19]. SH 参量的获得一般有两种方法, 即微扰法 (PTM)^[16] 和完全对角化方法 (CDM)^[13, 15, 17, 19]. PTM 仅仅考虑部分微观态对基态 SH 参量的贡献, 是一种研究 SH 参量的近似方法, 而 CDM 则考虑所有微观态对基态 SH 参量的贡献, 它是一种获得 SH 参量更为精确的方法. 近年来, 由于计算机技术的发展, CDM 已经为许多研究者所采用^[5, 9, 13, 15, 17, 19]. 多年来, 人们对 SH 参量的研究基本上是基于自旋-轨道 (SO) 耦合机理^[5, 9, 13-17, 19]. 事实上, 电子的磁相互作用一般应该包括三个部分, 即自旋-轨道 (SO) 耦合作用、自旋-自旋 (SS) 耦合作用

以及一个电子与另一个电子轨道之间的耦合 (SOO) 作用, 其 Hamiltonian 量能写为^[20, 21]

$$H_m = H_{SO} + H_{SS} + H_{SOO}, \quad (1)$$

其中

$$H_{SO} = \zeta_d \sum_i L_i \cdot s_i, \quad (2)$$

$$H_{SS} = \frac{1}{2} \alpha^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[s_i \cdot s_j - \frac{\mathcal{X}(s_i \cdot r_{ij}) \mathcal{X}(s_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right], \quad (3)$$

$$H_{SOO} = \frac{1}{2} \alpha^2 \sum_{i \neq j} \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^3} \times p_i \right) \cdot (s_i + 2s_j). \quad (4)$$

在三角对称晶体场中, $3d^2$ 态离子的 SH 参量包括零场分裂参量 D 和 Zeeman g 因子 $g_{//}$ 与 g_{\perp} . 长期以来人们都是基于 SO 机理研究该离子的 SH 参量^[12, 13, 15], 同时认为 SH 参量起源于 SO 耦合作用. 1995 年, 刘等人^[22] 在研究晶体中 $3d^2$ 态离子 SH 参量中的零场分裂参数 D 时则提出了相反的观点, 他们认为: 晶体中 $3d^2$ 离子的零场分裂参量 D 并非起源于 SO 耦合作用, 而是起源于 SS 耦合作用. 至今为止, 这一问题没有得到满意的解决. 为了从理论彻底解决这个问题, 在 Yeung 和 Rudowicz^[23, 24] 以及我们最近的工作^[15, 25] 基础上, 采用 CDM, 同时考虑了 SO, SS 以及 SOO 耦合作用对 SH 参量的贡献的基础

* 陕西省教育厅科学计划项目 (批准号 02JK045) 与宝鸡文理学院重点科研基金资助的课题.

† E-mail: yzyuan@tom.com; 电话: 0917-3364258.

上,研究了晶体中 $3d^2$ 态离子 SH 参量的微观起源. 研究表明 SH 参量起源多个耦合机理的贡献,它们包括 SO 耦合机理、SS 耦合机理、SOO 耦合机理以及 SO-SS-SOO 联合耦合机理. 我们在一个比较大的晶场范围内对各个耦合机理的贡献进行了定量研究,结果表明,在所有耦合机理中,SO 机理对 SH 参量的贡献是最为主要的;其他耦合机理对零场分裂 D 贡献总和不超过 18.2%,对 g 因子的贡献则较小,不超过 5.7%.

2. 理论方法

1992 年, Yeung 和 Rudowicz^[23, 24] 为研究 $3d^N$ 离子在任意对称晶场中的电子光谱,利用 QuickBasic 语言设计了晶场分析(crystal field analysis, CFA)软件. 该软件已经成为研究 $3d^N$ 离子光磁性质的有力工具. 但该软件即没有涉及 SH 参量的计算问题,同时也忽略了 SS 与 SOO 耦合作用. 最近,该软件已经从 DOS 下运行的 QuickBasic 程序改写成能 Windows 下运行的 Visual Basic 程序^[15],同时, CFA 程序与 SH 参量的计算过程已经被合并形成了一个独立的 CFA/MSH (crystal field analysis/microscopic spin Hamiltonian)程序^[25],在体系的 Hamiltonian 中,首次考虑了以前工作中被忽略的 SS 与 SOO 耦合作用^[25]. 该程序即可以研究 $3d^2$ 离子在三角对称中的电子光谱和全组态本征矢,同时能研究该体系的 SH 参量随晶体场的变化. 这为 $3d^2$ 离子 SH 参量微观起源的研究奠定了理论基础.

2.1. 体系的 Hamiltonian 与矩阵元的计算

在晶场理论的框架中, $3d^2$ 离子在三角对称晶场中的 Hamiltonian 可写为

$$H = H_{ee}(B, C) + H_{SO}(\xi_d) + H_{CF}(B_{bq}) + H_{SS}(M_{SS}^k) + H_{SOO}(M_{SOO}^k), \quad (5)$$

其中 H_{ee} , H_{SO} , H_{CF} , H_{SS} , 和 H_{SOO} 分别表示库仑相互作用、SO 耦合作用、晶体场 Hamiltonian, SS 和 SOO 耦合作用. (5) 式中, B 和 C 是 Racah 参量, ξ_d 是 SO 耦合参量, M_{SS}^k 是 SS 耦合参数, M_{SOO}^k 是 SOO 耦合参数. 参数 M_{SS}^k 可以定义为^[26, 27]

$$M_{SS}^k \equiv \frac{1}{4} \alpha^2 \int_{r_i > r_j} R_n^2(r_i) R_n^2(r_j) \times \frac{r_i^k}{r_j^{k+3}} dr_i dr_j, \quad (6)$$

其中 $R_n(r)$ 是径向波函数. 同时,研究表明^[28], $M_{SS}^k = M_{SOO}^k \equiv M^k$. 对于 $3d^N$ ($N=2-8$) 电子组态, k 只能

取 0 和 2. 参数 M^k 与通常使用的参数 M_k 的关系可以通过下列等式表示^[29]

$$M_0 = M^0/7, \quad (7a)$$

$$M_2 = M^2/49. \quad (7b)$$

利用 Racah 不可约张量算符和 Wybourne^[30] 晶场符号,在三角对称下 (5) 式中的晶体场 Hamiltonian 能被写为

$$H_{CF} = B_{20} C_0^{(2)} + B_{40} C_0^{(4)} + B_{43} (C_3^{(4)} - C_3^{(4)}), \quad (8)$$

其中 B_{bq} 是晶场参量. 在下面的研究中,我们使用了下列关系^[15, 31]:

$$B_{20} = v - 2\sqrt{2}v', \quad (9a)$$

$$B_{40} = -14Dq + 2w/3, \quad (9b)$$

$$B_{43} = -\sqrt{7/10}(20Dq + w/3), \quad (9c)$$

其中 $w = 2v + 3\sqrt{2}v'$, Dq 是立方晶场参量, v 与 v' 表示纯三角晶场参量^[16], 在立方对称情况下, $v = v' = 0$.

在 (5) 式中, H_{SS} , H_{SO} 以及 H_{CF} 的矩阵元计算方法可以在文献 [23] 中找到. 本文只给出 H_{SO} 与 H_{SOO} 的计算公式. H_{SOO} 通常情况下可以分为两个部分,即

$$H_{SOO} = H_{SOO}^I + H_{SOO}^{II}. \quad (10)$$

Horie^[32] 发现 H_{SOO}^I 与通常的 SO 耦合作用有相同的效应. 因此,该项能和通常的 SO 耦合项合并在一起. 对于 $3d^2$ 电子组态,其方法就是将通常的 SO 耦合参数 ξ_d 用下式代替,即

$$\xi_d' = \xi_d - 7M_0 + 42M_2. \quad (11)$$

在中间场耦合图像中,利用不可约张量代数方法, H_{SS} 与 H_{SOO}^{II} 的矩阵元可以表示为

$$\begin{aligned} & \alpha L S M_L M_S | H | \alpha' L' S' M_L' M_S' \\ & = (-1)^{L-M_L+S-M_S} \alpha L S \| T^{(u)} \| \alpha' L' S' \\ & \times \sum_{q=-t}^{+t} (-1)^q \begin{pmatrix} S & t & S' \\ -M_S & q & M_S' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & t & L' \\ -M_L & -q & M_L' \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (12)$$

式中 $t=2$ 时, $H \equiv H_{SS}$, $t=1$ 时, $H \equiv H_{SOO}^{II}$, 其中,约化矩阵元 $\alpha L S \| T^{(22)} \| \alpha' L' S'$ 和 $\alpha L S \| T^{(11)} \| \alpha' L' S'$ 可在文献 [32, 33] 中查到.

在 (5) 式中, Hamiltonian 的矩阵是 45×45 阶的. 按照群论,在三角 (C_{3v} , D_3 , D_{3d}) 对称中,这个矩阵可以约化为 3 个 15×15 阶矩阵. 在无外磁场的作用时,其中两个矩阵的本征值是完全简并的. 对角化三

个能量矩阵,我们将获得 3d² 态离子在晶体中的能量本征值以及全组态的混合本征函数.获得的基态本征函数与本征值可以用来计算该体系的 SH 参量.三个矩阵最低能级对应的混合本征函数可以写成中间场不可约表示基函数 φ_i 的线性组合,即

$$|\psi_{+1}\rangle = \sum_{i=1}^{15} \alpha_{+1,i} |\varphi_i\rangle, \quad (13a)$$

$$|\psi_{-1}\rangle = \sum_{i=1}^{15} \alpha_{-1,i} |\varphi_i\rangle, \quad (13b)$$

$$|\psi_0\rangle = \sum_{i=1}^{15} \alpha_{0,i} |\varphi_i\rangle, \quad (13c)$$

其中 $\alpha_{j,i}$ 是全组态混合系数,可以通过对角化完全能量矩阵获得,它们将被用于 Zeeman g 因子的计算.

2.2. SH 参量的计算

自由 3d² 态离子的基态项是³F 态,在 O_h 立方对称晶场作用下,³F 态分裂为³T_{1g},³T_{2g},³A_{2g}三个态,其中³T_{1g}是能量最低的基态.在三角对称晶场(C_{3v} , D_3 , D_{3d})作用下,基态³T_{1g}进一步分裂成为³A₂和³E,其中³A₂是基态.在三角对称晶场与磁相互作用(包括 SO,SS 和 SOO)联合作用下,基态³A₂将进一步分裂成为轨道单态 $|A_1(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle$ 和轨道双态 $|E_{\pm 1}(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle$,由此产生的分裂即零场分裂(图 1).应该指出,这里用了符号 $|\Gamma_{C_{3v}}^{*}(^{2S+1}L \downarrow ^{2S+1}\Gamma_{O_h} \downarrow ^{2S+1}\Gamma_{C_{3v}})\rangle$ 来标记其分裂后的最终状态,这

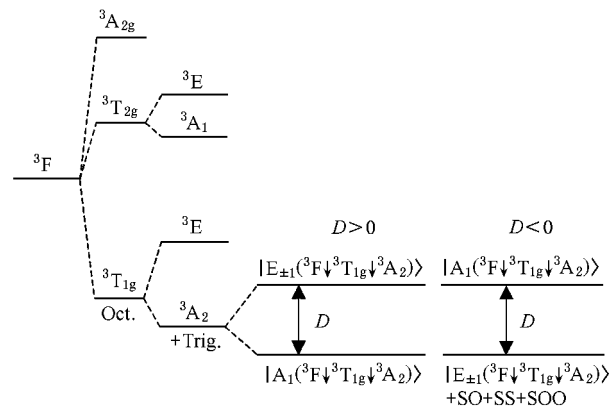


图 1 3d²态离子在三角对称中的能级分裂图像

种表示方法可以很清楚看出各态的真正来源.事实上, $|E_{+1}(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle$, $|E_{-1}(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle$ 以及 $|A_1(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle$ 与(13)式相对应,即

$$|\psi_{+1}\rangle = |E_{+1}(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle, \quad (14a)$$

$$|\psi_{-1}\rangle = |E_{-1}(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle, \quad (14b)$$

$$|\psi_0\rangle = |A_1(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle. \quad (14c)$$

在三角对称晶场中,3d² 态离子包括零场分裂与 Zeeman 项的等效自旋哈密顿为

$$H_S = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + \mu_B g_{\parallel} B_z S_z + \mu_B g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y), \quad (15)$$

其中 D 是零场分裂参量, g_{\parallel} 与 g_{\perp} 是 Zeeman g 因子.

按照微观自旋哈密顿理论^[34],在外磁场 $B=0$ 时,通过 CDM 就可以获得基态零场分裂参量 D ,即

$$D = \epsilon(|E_{\pm 1}(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle) - \epsilon(|A_1(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle), \quad (16)$$

这正好是轨道双态 $|E_{\pm 1}(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle$ 与轨道单态 $|A_1(^3F \downarrow ^3T_{1g} \downarrow ^3A_2)\rangle$ 所对应能级的差值,它可以从对角化完全能量矩阵获得.

实际的 Zeeman 项 Hamiltonian 一般可写为

$$H_{Ze} = \mu_B (kL + g_e S) \cdot B, \quad (17)$$

式中 μ_B 是玻尔磁子, k 是轨道缩减因子^[16], $g_e (= 2.0023)$ 是自由离子的 Zeeman g 因子.按照微观自旋哈密顿理论^[34],实际的 Zeeman 项 Hamiltonian 与等效自旋哈密顿的 Zeeman 项是等价的,由此可以获得下列关系:

$$g_{\parallel} = k \langle \psi_{+1} | L_0^{(1)} | \psi_{+1} \rangle + g_e \langle \psi_{+1} | S_0^{(1)} | \psi_{+1} \rangle, \quad (18a)$$

$$g_{\perp} = k (\langle \psi_{+1} | L_{-1}^{(1)} | \psi_0 \rangle - \langle \psi_{+1} | L_{+1}^{(1)} | \psi_0 \rangle) + g_e (\langle \psi_{+1} | S_{-1}^{(1)} | \psi_0 \rangle - \langle \psi_{+1} | S_{+1}^{(1)} | \psi_0 \rangle). \quad (18b)$$

(18)式的矩阵元可以利用不可约张量算符技术与Wigner-Eckart 定理获得^[15,35].

3. 数值结果与分析

本文的所有计算用 Visual Basic 语言写的 CFA/MSH 程序^[25]完成.需要输入的参量为: Racah 参量 B, C , SO 耦合参数 ξ_d ,晶场参量 v, v' 和 Dq , SS 与 SOO 耦合参量 M_0, M_2 , 轨道缩减因子 k .

3.1. SH 参量的微观起源分析

在三角对称晶场下,3d² 态离子(如 V^{3+})的 SH 参量包括零场分裂参量 D 和 Zeeman g 因子 g_{\parallel} 与

g_{\perp} . 众所周知,自由离子的 Zeeman g 因子为 $g_{//} = g_{\perp} = g_e = 2.0023$,在三角对称晶场中,其 g 因子 $g_{//}$ 与 g_{\perp} 将偏离 g_e ,为描述其偏离的程度,我们定义了两个新的参数

$$\Delta g_{//} = g_e - g_{//}, \quad (19a)$$

$$\Delta g_{\perp} = g_e - g_{\perp}. \quad (19b)$$

为了研究 SH 参量的微观起源,我们做了大量的数值计算.数值结果表明:

1) 如果取 $\xi_d = 0, M_0 = M_2 = 0$ (也就是不考虑 SO, SS 以及 SOO 的作用),当其他参量(包括 B, C, v, v', Dq, k)不为零,获得 $D \equiv 0, \Delta g_{//} = \Delta g_{\perp} \equiv 0$.

2) 如果取 $\xi_d \neq 0, M_0 = M_2 = 0$ (也就是考虑 SO 耦合作用,不考虑 SS 与 SOO 的作用),当其他参量(包括 B, C, v, v', Dq, k)不为零,获得 $D \neq 0, \Delta g_{//} \neq 0, \Delta g_{\perp} \neq 0$.

3) 如果取 $\xi_d = 0, M_0 \neq 0, M_2 \neq 0$ (也就是不考虑 SO 的耦合作用,考虑 SS 与 SOO 的耦合作用),当其他光学参量(包括 B, C, v, v', Dq, k)不为零,获得 $D \neq 0, \Delta g_{//} \neq 0, \Delta g_{\perp} \neq 0$.

由上面的数值结果能很容易得出下面的结论:

1) 磁相互作用 SO, SS 以及 SOO 对 SH 起着决定作用,离开了磁相互作用,零场分裂参量 $D \equiv 0, \Delta g_{//} = \Delta g_{\perp} \equiv 0$.

2) SO 耦合作用并不能完全解除 3A_2 自旋三重简并,而只能部分解除自旋三重简并.数值结果表明,如果 $\xi_d \neq 0$,则态 $|E_{+1}({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle$ (该态对应的等效自旋 $\tilde{M}_S = 1$)与态 $|E_{-1}({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle$ (该态对应的等效自旋 $\tilde{M}_S = -1$)仍然是简并的.

另一方面,也可以从群论获得相同的结论.对于 $3d^N$ 离子,一般情况下, $H_{CF} \gg H_{SO}$.按照群论,如果我们知道晶场能级 $2s+1 \Gamma$ 在双值点群 G' 下约化成几个不可约表示,就可以判断晶场能级 $2s+1 \Gamma$ 在 SO 耦合作用下分裂为几个能级.在我们现在的情况, C_{3v} 基态的晶场能级的不可约表示是 3A_2 ,因为自旋 $S = 1$ ($M_S = 1, 0, -1$),所以 O'_3 群的不可约表示 $D^{(1)}$ 可以按照 C'_{3v} 双值群的不可约表示进行约化,即

$$D^{(1)} \rightarrow A_2 \oplus E. \quad (20)$$

对于 3A_2 态,有

$$A_2 \otimes D^{(1)} \rightarrow A_2 \otimes (A_2 \oplus E) \rightarrow A_1 \oplus E. \quad (21)$$

上式表明,在 SO 耦合作用下, 3A_2 态分裂为态 A_1 和 E,也就是说,SO 耦合作用并没有完全解除 3A_2

态的自旋三重简并,只是部分解除了自旋简并.这里 A_1 对应上文的 $|A_1({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle$ 态,它对应等效自旋 $\tilde{M}_S = 0$,E 对应上文的态 $|E_{\pm 1}({}^3F \downarrow {}^3T_{1g} \downarrow {}^3A_2)\rangle$,它对应等效自旋 $\tilde{M}_S = +1, -1$,属二重简并.这个结果与我们数值计算的结果完全相同.也就是说 SO 不能完全解除 3A_2 态的自旋三重简并.

文献[22]曾明确提出 SO 耦合作用使基态 3A_2 态的自旋三重简并完全解除,从而认为 SO 耦合作用不是零场分裂的真正起源,由此他们提出零场分裂的唯一原因是 SS 作用.出现这些错误的原因,很可能是作者在处理具体问题时,将实际问题过于简化,而仅仅考虑的 SO 以及 SS 的 Z 分量.

3) 数值结果也表明,SS 与 SOO 也不能完全解除 3A_2 态的自旋三重简并,而只能是该态分裂为一个自旋单态和一个自旋重态,也就是部分解除自旋简并.如果我们考虑 SO 的耦合作用,然后再考虑 SS 与 SOO 的耦合作用,我们发现:体系的能级不会发生分裂,而只在原来的基础上产生较小的移动,也就是说 SS 与 SOO 不会使 SO 耦合能级再次产生新的分裂.由于 SS 与 SOO 对不同能级的影响不同,因此各个能级的移动大小也不同.

4) SH 参量是 SO, SS 与 SOO 三种磁相互作用共同作用的结果.

3.2. SH 参量随晶场参量的变化及其各种耦合机理

为了进一步研究 SO, SS 以及 SOO 对 SH 参量贡献的大小,我们选择了典型的 $V^{3+}(3d^2)$ 离子在晶体中的光谱参数: $B = 618.2 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2502 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_d = 164 \text{ cm}^{-1}$, $k = 0.96^{[9]}$, $M_0 = 0.1644 \text{ cm}^{-1}$, $M_2 = 0.0129 \text{ cm}^{-1}$ [36].为具一般性,我们选择了较宽的晶场范围,即 $400 \text{ cm}^{-1} \leq Dq \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$, $200 \text{ cm}^{-1} \leq v \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$, $200 \text{ cm}^{-1} \leq v' \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$.由此研究了 SH 参量随晶场参量 Dq, v, v' 的变化. SH 参量随晶场参量 Dq 变化的数值结果列于表 1 中,随晶场参量 v 变化的数值结果列于表 2 中,随晶场参量 v' 变化的数值结果列于表 3 中.为了更清楚反映 SS 以及 SOO 耦合作用对 SH 的贡献大小,我们定义了三个参数,即

$$\eta_D = \frac{|D_{\text{Total}} - D_{\text{SO}}|}{D_{\text{Total}}} \times 100\%, \quad (22)$$

$$\eta_{g_{//}} = \frac{|\Delta g_{//\text{Total}} - \Delta g_{//\text{SO}}|}{\Delta g_{//\text{Total}}} \times 100\%, \quad (23)$$

$$\eta_{g_{\perp}} = \frac{|\Delta g_{\perp\text{Total}} - \Delta g_{\perp\text{SO}}|}{\Delta g_{\perp\text{Total}}} \times 100\%. \quad (24)$$

这三个参数反映了 SS 与 SOO 耦合作用对 SH 参量的贡献大小. 在 (22) 式和表 1—3 中, D_{Total} 表示考虑所有磁相互作用 (即同时考虑 SO, SS 以及 SOO 耦合作用) 对零场分裂参量的贡献, D_{SO} 表示仅仅考虑 SO 耦合作用对零场分裂参量 D 的贡献 (23) 与 (24) 式

的下标与 (22) 式的下标有类似含义. 另外在表 1—3 中, D_{SS} 表示仅仅考虑 SS 耦合作用对零场分裂参量 D 的贡献; D_{SOO} 表示仅仅考虑 SOO 耦合作用对零场分裂参量 D 的贡献. 表 1—3 的其他参量的下标与上面所述下标有相同的含义.

表 1 SH 参量随晶场参量 Dq 的变化 ($B = 618.2 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2502 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta_0 = 164 \text{ cm}^{-1}$, $k = 0.96$, $v = 879.8 \text{ cm}^{-1}$, $v' = 188.5 \text{ cm}^{-1[9]}$, $M_0 = 0.1644 \text{ cm}^{-1}$, $M_2 = 0.0129 \text{ cm}^{-1[36]}$)

Dq/cm^{-1}	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
${}^a D/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$D_{\text{SO}}/\text{cm}^{-1}$	5.40	6.88	7.59	7.95	8.14	8.24	8.28	8.30	8.29
$D_{\text{SS}}/\text{cm}^{-1}$	-0.27	-0.22	-0.15	-0.09	-0.03	0.02	0.06	0.11	0.14
$D_{\text{SOO}}/\text{cm}^{-1}$	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
$D_{\text{Total}}/\text{cm}^{-1}$	4.57	5.97	6.68	7.08	7.31	7.46	7.55	7.60	7.63
η_D	18.2	15.2	13.6	12.3	11.3	10.5	9.7	9.2	8.7
${}^a \Delta g_{\parallel}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta g_{\parallel \text{SO}}$	0.2483	0.1809	0.1444	0.1215	0.1059	0.0946	0.0861	0.0794	0.0740
$\Delta g_{\parallel \text{SS}}$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$\Delta g_{\parallel \text{SOO}}$	-0.0090	-0.0061	-0.0045	-0.0036	-0.0029	-0.0025	-0.0021	-0.0019	-0.0017
$\Delta g_{\parallel \text{Total}}$	0.2357	0.1715	0.1367	0.1151	0.1003	0.0896	0.0816	0.0753	0.0702
$\eta_{g_{\parallel}}$	5.3	5.5	5.6	5.6	5.6	5.6	5.5	5.4	5.4
${}^a \Delta g_{\perp}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta g_{\perp \text{SO}}$	0.3887	0.3500	0.3258	0.3083	0.2948	0.2839	0.2748	0.2672	0.2606
$\Delta g_{\perp \text{SS}}$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$\Delta g_{\perp \text{SOO}}$	-0.0178	-0.0158	-0.0144	-0.0134	-0.0125	-0.0118	-0.0111	-0.0110	-0.0102
$\Delta g_{\perp \text{Total}}$	0.3726	0.3358	0.3128	0.2963	0.2836	0.2733	0.2648	0.2577	0.2515
$\eta_{g_{\perp}}$	4.3	4.2	4.2	4.1	3.9	3.9	3.8	3.7	3.6

^a 未考虑 SO, SS 以及 SOO 所有磁相互作用.

从表 1—3 可以获得以下结论.

1) 在我们所选晶场变化范围中, 当晶场变化时, 下列关系始终成立:

$$|D_{\text{SO}}| \gg |D_{\text{SS}}|, |D_{\text{SO}}| \gg |D_{\text{SOO}}|, \\ |D_{\text{SS}}| > |D_{\text{SOO}}|, \quad (25a)$$

$$|\Delta g_{\parallel \text{SO}}| \gg |\Delta g_{\parallel \text{SS}}|, |\Delta g_{\parallel \text{SO}}| \gg |\Delta g_{\parallel \text{SOO}}|, \\ |\Delta g_{\parallel \text{SS}}| \ll |\Delta g_{\parallel \text{SOO}}|, \quad (25b)$$

$$|\Delta g_{\perp \text{SO}}| \gg |\Delta g_{\perp \text{SS}}|, |\Delta g_{\perp \text{SO}}| \gg |\Delta g_{\perp \text{SOO}}|, \\ |\Delta g_{\perp \text{SS}}| \ll |\Delta g_{\perp \text{SOO}}|, \quad (25c)$$

上式很清楚表明, 在 SO, SS 以及 SOO 三种磁相互作用中, SO 磁相互作用对 SH 参量的贡献是最主要的, 占主导地位. 在我们所选晶场范围中, SS 与 SOO 对

零场分裂参量 D 的贡献随着晶场的变化其贡献的大小也发生变化; 然而对于 g 因子, 晶场参量变化时, SS 与 SOO 对其贡献大小的百分数则变化很小, 几乎接近一个常数 (看表 1—3 中的 $\eta_{g_{\parallel}}$, $\eta_{g_{\perp}}$). 我们尤其发现, 如果单独考虑 SS 的耦合作用, 在 10^{-4} 的精度范围内, SS 对 g 因子的贡献为零.

2) SH 参量并不是 SO, SS 和 SOO 作用单独考虑时贡献的线性叠加, SO, SS 以及 SOO 之间存在联合作用机理. 数值结果发现

$$D_{\text{SO}} + D_{\text{SS}} + D_{\text{SOO}} \neq D_{\text{Total}} (= D_{\text{SO+SS+SOO}}) \quad (26a)$$

$$\Delta g_{\parallel \text{SO}} + \Delta g_{\parallel \text{SS}} + \Delta g_{\parallel \text{SOO}} \neq \Delta g_{\parallel \text{Total}}, \quad (26b)$$

$$\Delta g_{\perp \text{SO}} + \Delta g_{\perp \text{SS}} + \Delta g_{\perp \text{SOO}} \neq \Delta g_{\perp \text{Total}}. \quad (26c)$$

表 2 SH 参量随晶场参量 v 的变化 ($B = 618.2 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2502 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_d = 164 \text{ cm}^{-1}$, $Dq = 1785.4 \text{ cm}^{-1}$,
 $k = 0.96$, $v' = 188.5 \text{ cm}^{-1[9]}$, $M_0 = 0.1644 \text{ cm}^{-1}$, $M_2 = 0.0129 \text{ cm}^{-1[36]}$)

v/cm^{-1}	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$^a D/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D_{SO}/cm^{-1}	14.58	12.48	10.42	8.82	7.61	6.67	5.93	5.33	4.84	4.44
D_{SS}/cm^{-1}	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
D_{SOO}/cm^{-1}	0.05	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$D_{\text{Total}}/\text{cm}^{-1}$	13.29	11.37	9.50	8.07	6.98	6.14	5.48	4.95	4.52	4.16
η_D	9.7	9.8	9.7	9.3	9.0	8.6	8.2	7.7	7.1	6.7
$^a \Delta g_{//}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta g_{//SO}$	0.3139	0.1658	0.1114	0.0862	0.0726	0.0644	0.0590	0.0553	0.0526	0.0506
$\Delta g_{//SS}$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$\Delta g_{//SOO}$	-0.0015	-0.0018	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019
$\Delta g_{//\text{Total}}$	0.2993	0.1571	0.1054	0.0817	0.0688	0.0611	0.0561	0.0526	0.0501	0.0482
$\eta_{g//}$	4.9	5.5	5.7	5.5	5.5	5.4	5.2	5.1	5.0	5.0
$^a \Delta g_{\perp}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta g_{\perp SO}$	0.6578	0.4636	0.3553	0.2879	0.2423	0.2095	0.1848	0.1657	0.1503	0.1378
$\Delta g_{\perp SS}$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$\Delta g_{\perp SOO}$	-0.0313	-0.0197	-0.0145	-0.0115	-0.0096	-0.0083	-0.0073	-0.0065	-0.0060	-0.0055
$\Delta g_{\perp \text{Total}}$	0.6415	0.4493	0.3434	0.2777	0.2335	0.2017	0.1779	0.1594	0.1446	0.1325
$\eta_{g\perp}$	2.5	3.2	3.5	3.7	3.8	3.9	3.9	4.0	3.9	4.0

^a 未考虑 SO, SS 以及 SOO 所有磁相互作用.

表 3 SH 参量随晶场参量 v' 的变化 ($B = 618.2 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2502 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_d = 164 \text{ cm}^{-1}$, $Dq = 1785.4 \text{ cm}^{-1}$,
 $k = 0.96$, $v = 879.8 \text{ cm}^{-1[9]}$, $M_0 = 0.1644 \text{ cm}^{-1}$, $M_2 = 0.0129 \text{ cm}^{-1[36]}$)

v'/cm^{-1}	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$^a D/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D_{SO}/cm^{-1}	8.26	7.59	7.00	6.48	6.02	5.61	5.23	4.90	4.59	4.31
D_{SS}/cm^{-1}	0.10	0.07	0.05	0.02	0	-0.02	-0.04	-0.06	-0.07	-0.09
D_{SOO}/cm^{-1}	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$D_{\text{Total}}/\text{cm}^{-1}$	7.56	6.93	6.36	5.87	5.42	5.02	4.66	4.34	4.04	3.77
η_D	9.3	9.5	10.1	10.4	11.1	11.8	12.2	12.9	13.6	14.3
$^a \Delta g_{//}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta g_{//SO}$	0.0793	0.0720	0.0665	0.0623	0.0590	0.0564	0.0541	0.0523	0.0506	0.0492
$\Delta g_{//SS}$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$\Delta g_{//SOO}$	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0019	-0.0018
$\Delta g_{//\text{Total}}$	0.0752	0.0682	0.0631	0.0591	0.0560	0.0535	0.0514	0.0497	0.0481	0.0468
$\eta_{g//}$	5.5	5.6	5.4	5.4	5.4	5.4	5.3	5.2	5.2	5.1
$^a \Delta g_{\perp}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta g_{\perp SO}$	0.2662	0.2432	0.2243	0.2084	0.1949	0.1832	0.1732	0.1643	0.1565	0.1495
$\Delta g_{\perp SS}$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$\Delta g_{\perp SOO}$	-0.0106	-0.0097	-0.0089	-0.0083	-0.0078	-0.0074	-0.0070	-0.0067	-0.0064	-0.0061
$\Delta g_{\perp \text{Total}}$	0.2567	0.2343	0.2159	0.2005	0.1874	0.1762	0.1664	0.1578	0.1502	0.1435
$\eta_{g\perp}$	3.7	3.8	3.9	3.9	4.0	4.0	4.1	4.1	4.2	4.2

^a 未考虑 SO, SS 以及 SOO 所有磁相互作用.

这些结果表明,SH 参量除了来自 SO 耦合机理、SS 耦合机理以及 SOO 耦合机理独立考虑时产生的贡献外,SO、SS 与 SOO 之间还存在联合耦合机理.我们将这个机理称为 SO-SS-SOO 联合耦合机理.SO-SS-SOO 联合耦合机理对零场分裂 D 以及 g 因子的贡献可以表示为

$$D_{\text{SO-SS-SOO}} = D_{\text{Total}} - (D_{\text{SO}} + D_{\text{SS}} + D_{\text{SOO}}), \quad (27a)$$

$$\Delta g_{\parallel \text{SO-SS-SOO}} = \Delta g_{\parallel \text{Total}} - (\Delta g_{\parallel \text{SO}} + \Delta g_{\parallel \text{SS}} + \Delta g_{\parallel \text{SOO}}), \quad (27b)$$

$$\Delta g_{\perp \text{SO-SS-SOO}} = \Delta g_{\perp \text{Total}} - (\Delta g_{\perp \text{SO}} + \Delta g_{\perp \text{SS}} + \Delta g_{\perp \text{SOO}}). \quad (27c)$$

数值结果表明, $|D_{\text{SO-SS-SOO}}| > |D_{\text{SS}}| (|D_{\text{SOO}}|)$. 例如在表 1 中,当 $Dq = 400 \text{ cm}^{-1}$ 时, $D_{\text{SO}} = 5.40 \text{ cm}^{-1}$, $D_{\text{SS}} = -0.27 \text{ cm}^{-1}$, $D_{\text{SOO}} = 0.02 \text{ cm}^{-1}$, $D_{\text{Total}} = 4.57 \text{ cm}^{-1}$. 因此,SO-SS-SOO 联合耦合机理对零场分裂 $D_{\text{SO-SS-SOO}} = D_{\text{Total}} - (D_{\text{SO}} + D_{\text{SS}} + D_{\text{SOO}}) = -0.58 \text{ cm}^{-1}$, $|D_{\text{SO-SS-SOO}}| / |D_{\text{Total}}| = 12.7\%$. 我们能够看到 SO-SS-SOO 联合耦合机理对零场分裂的贡献 $|D_{\text{SO-SS-SOO}}| > |D_{\text{SS}}| (|D_{\text{SOO}}|)$. 这说明这种联合耦合作用是不能被忽略的.

值得指出的是,早在 1985 年, Yu 等人^[37]在研究 $6\text{S}(3d^5\text{-Mn}^{2+})$ 态离子在 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 晶体的零场分裂参量 D 时,就提出了 SO-SS 联合耦合机理,并利用微扰理论获得了简洁的近似表达式. 他们发现在 $\text{Mn}^{2+}:\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 晶体中, $|D_{\text{SO-SS}}| / |D_{\text{Total}}| = 6.3\%$. 事实上,数值计算发现,SO-SS-SOO 联合耦合机理对零场分裂 D 的贡献正是 SO-SS 耦合机理、SO-SOO 耦合机理以及 SS-SOO 耦合机理贡献的和.

4. 结 论

1. 本文考虑了以前工作中一直被忽略的 SS 与 SOO 耦合作用,建立了 $3d^2(^3A_2)$ 态离子在三角对称 (C_{3v}, D_{3d}, D_3) 的全组态微观自旋哈密顿参量理论. 为研究 $3d^2(^3A_2)$ 态离子掺杂晶体的微观哈密顿参量提供一条有效途径. 该方法可以推广研究其他 $3d^N$ 离子的微观自旋哈密顿参量.

2. 指出了文献 [22] 中的错误,定量的表明,SO 耦合作用不可能完全解除 3A_2 自旋三重简并,只能部分解除简并. 这个结果我们用群论方法也得到了证实.

3. 提出 SO-SS-SOO 联合耦合机理,我们发现,对于 3A_2 态离子,SH 参量来自四种耦合机理,即 1) SO 耦合机理; 2) SS 耦合机理; 3) SOO 耦合机理; 4) SO-SS-SOO 联合耦合机理.

4. 对于 SH 参量,SO 耦合机理是最重要的,起主导作用. 在我们选择的晶场范围内,其他三种耦合机理对零场分裂参量 D 的贡献不超过 18.2%,对 g 因子的贡献则不超过 5.7%. 这表明在研究零场分裂参量 D 时,除了 SO 耦合机理外,其他机理的贡献不可忽略.

5. SS 与 SOO 不会使 SO 作用产生的能级发生新的分裂,而只能使这些能级发生较小的移动.

作者感谢香港城市大学 C. Rudowicz 教授与香港教育学院 Yueng Yau Yuan 博士为作者提供 CFA/MSH 软件以及对作者在香港访学期间在生活上给予的帮助,同时感谢香港城市大学的 Qin Jian 博士在工作和生活上的关照.

[1] Villacampa B, Casas J, Alcalá R and Alonso P J 1991 *J. Phys. : Condens. Matter* **3** 8281
 [2] Li F Z and Zhou Y Y 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 472 (in Chinese) [李福珍、周一阳 1998 物理学报 **47** 472]
 [3] ParI I W K, Chon Y N, Chon S H and Kim S S 1998 *J. Korean Phys. Society* **32** S693
 [4] Corradi G, Söthe H, Spaeth J M and Polgár K 1991 *J. Phys. : Condens. Matter* **3** 1901
 [5] Yang Z Y, Rudowicz C and Qin J 2002 *Physica B* **318** 188
 [6] Dong H N, Wu X X, Wu S Y and Zheng W C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 616 (in Chinese) [董会宁、吴晓轩、邬劲轶、郑文琛 2002 物理学报 **51** 616]

[7] Yeom T H, Choh S H, Chang Y M and Rudowicz C 1994 *Phys. Status Solidi (b)* **185** 409
 [8] Yang Z Y 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 4091
 [9] Ma D P, Ma X D, Chen J R and Liu Y Y 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1780
 [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] Chen X Y and Luo Z D 1999 *Chin. Phys.* **8** 607
 [12] Petrosyan A K and Mirzakhanyan A A 1986 *Phys. Stat. Sol. (b)* **133** 315
 [13] Zhang H M, Ma D P and Liu D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1554 (in Chinese) [张红梅、马东平、刘 德 2002 物理学报 **51** 1554]

- [14] Yu W L 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4237
- [15] Rudowicz C , Yeung Y Y , Yang Z Y and Qin J 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 5619
- [16] Macfarlane R M 1970 *Phys. Rev. B* **1** 989
- [17] Yang Z Y , Rudowicz C and Yeung Y Y 2003 *J. Chem. Phys. Solids* **64** 887
- [18] Li F Z and Li Z M 2002 *Chin. Phys.* **11** 940
- [19] Yin C H , Han K and Ye S W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2280 (in Chinese) [殷春浩、韩 奎、叶世旺 2003 *物理学报* **52** 2280]
- [20] Blume M and Watson R E 1963 *Proc. Roy. Soc. (London) A* **271** 565
- [21] Blume M and Watson R E 1962 *Proc. Roy. Soc. (London) A* **270** 127
- [22] Liu J H , Deng P Z and Gan F X 1995 *Chin. Sci. Bull.* **40** 778 (in Chinese) [刘建华、邓佩珍、干福熹 1995 *科学通报* **40** 778]
- [23] Yeung Y Y and Rudowicz C 1992 *Computers Chem.* **16** 207
- [24] Yeung Y Y and Rudowicz C 1993 *J. Computational Phys.* **109** 150
- [25] Rudowicz C , Yang Z Y , Yeung Y Y and Qin J 2003 *J. Chem. Phys. Solids* **64** 1419
- [26] Marvin H H 1947 *Phys. Rev.* **71** 102
- [27] Malli G 1967 *J. Chem. Phys.* **48** 1088
Malli G 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 1989 (Erratum)
- [28] Goldschmidt Z B , Vardi Z 1985 *Phys. Rev. A* **31** 3039
- [29] Judd B R 1967 *Physica* **33** 174
- [30] Wybourne B G 1965 *Spectroscopic Properties of Rare Earth* (New York : Wiley)
- [31] Morrison C A 1992 *Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials* (Berlin Springer-Verlag)
- [32] Horie H 1953 *Prog. Theor. Phys.* **10** 296
- [33] Trees R E 1953 *Phys. Rev.* **10** 296
- [34] Rudowicz C and Misra S K 2001 *Appl. Spectr. Rev.* **36** 11
- [35] Silver B L 1976 *Irreducible Tensor Methods* (New York : Academic Press)
- [36] Fraga S , Karwowski J and Saxena K M S 1976 *Handbook of Atomic Data* (Elsevier , Amsterdam)
- [37] Yu W L and Zhao M G 1985 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **18** 4091

Microscopic origins of the spin-Hamiltonian parameters for $3d^2$ state ions in a crystal^{*}

Yang Zi-Yuan[†]

(*Microelectronics Institute , Xidian University , Xi 'an 710071 , China*)

(*Institute of Chemistry and Physics , Department of Physics , Baoji University of Arts and Science , Baoji 721007 , China*)

(Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 5 November 2003)

Abstract

By adopting the intermediate-field scheme , the microscopic origins of the spin-Hamiltonian (SH) parameters for $3d^2$ ion at trigonal (C_{3v} , D_3 , D_{3d}) symmetry , taking into account the spin-spin (SS) and spin-other-orbit (SOO) coupling interactions omitted in previous publications , have been investigated on the basis of complete diagonalization method (CDM). We find that the SH parameters arise from four microscopic mechanisms , i. e. (1) Spin-orbit (SO) coupling mechanism ; (2) SS coupling mechanism ; (3) SOO coupling mechanism ; (4) SO-SS-SOO combined coupling mechanism. The SO coupling mechanism in the four coupling mechanisms is the most important one , but the contributions to zero-field splitting parameter D from other three coupling mechanisms cannot be omitted.

Keywords : spin-Hamiltonian parameters , $3d^2$ state ions , trigonal symmetry , SS and SOO interactions , SO-SS-SOO combined action mechanism

PACC : 7170C , 7510D , 7630F , 7170E

^{*} Project supported by the Education Committee Science Research Grant of Shaanxi Province (Grant No. 02JK045) and by Baoji University of Arts and Science Key Research.

[†]E-mail : yzyuan@tom.com , Tel 0917-3364258.