

CsNiCl₃ 晶体的光谱精细结构、零场分裂参量 及 Jahn-Teller 效应*

殷春浩[†] 焦 杨 张 雷 宋 宁 茹瑞鹏 杨 柳

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2005 年 12 月 31 日收到, 2006 年 8 月 11 日收到修改稿)

应用不可约张量理论构造了三角对称晶场中 $3d^2/3d^8$ 态离子的 45 阶可完全对角化的微扰哈密顿矩阵, 研究了 CsNiCl₃ 晶体的光谱精细结构、晶体结构、零场分裂参量、Jahn-Teller 效应以及自旋单重态对 Ni²⁺ 离子基态能级的影响, 理论与实验相符合. 在此基础上, 进一步研究了以前工作中被忽略的自旋-自旋耦合作用和 Trees 修正对 CsNiCl₃ 晶体的光谱精细结构和零场分裂参量的影响, 发现有四种机理会影响零场分裂参量: 1) 自旋-轨道耦合机理; 2) 自旋-自旋耦合机理; 3) 自旋-轨道与自旋-自旋联合耦合机理; 4) 自旋-轨道与 Trees 修正联合耦合机理, 其中自旋-轨道耦合机理是最主要的, 其他三种机理也是不可忽略的.

关键词: 基态能级, 精细结构, 零场分裂, 自旋-自旋耦合

PACC: 7170C, 7630F

1. 引 言

自从 Haldane 预言具有整数自旋的一维反铁磁海森伯 (HAFM) 链在基态和第一激发态之间有能隙存在以后, 近 20 年来, 低维的反铁磁海森伯材料一直是理论和实验研究的热点^[1,2]. CsNiCl₃ 晶体作为典型的一维自旋 $S = 1$ 的反铁磁海森伯材料, 属于 ABX_3 (A 为碱金属; B 为过渡金属; X 为卤素) 型化合物, 备受人们关注^[3-6]. CsNiCl₃ 具有六角对称晶体结构, 属于 D_{6h} (C_6/mmc) 空间群, 根据 X 射线散射实验, 局部 [NiCl₆]²⁻ 络离子具有 D_{3d} 对称, 键长为 0.245 nm, 键角为 52.1° ^[7]. 由于过渡金属离子的自旋哈密顿参量对其所处环境的局部结构非常敏感, 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的微观信息^[8-10]. 多年来, 人们对晶体的光谱和自旋哈密顿参量的研究基本上是基于自旋-轨道 (spin-orbit, SO) 耦合作用机理^[11-13]. 事实上, 电子的磁相互作用还包括了自旋-自旋 (spin-spin, SS) 耦合作用. 自旋-自旋耦合作用表示一个电子的自旋磁矩与另一个电子的自旋磁矩的

相互作用, 它比自旋-轨道 (SO) 耦合作用要弱 1—2 个数量级, 因而长期以来人们都基于自旋-轨道耦合作用机理研究 Ni²⁺ 离子的自旋哈密顿参量, 并认为自旋哈密顿参量中的零场分裂参量 D (zero-field splitting) 起源于自旋-轨道耦合作用^[14-16], 刘等人认为晶体中 $3d^2/3d^8$ 态离子的零场分裂参量 D 并非起源于自旋-轨道耦合作用, 而是自旋-自旋耦合作用^[17]. 这不得不让人们人们对自旋-自旋耦合作用的贡献产生怀疑. 有鉴于此, 本文在考虑了自旋-自旋耦合作用和 Trees 修正的基础上, 采用完全对角化的方法, 通过对 CsNiCl₃ 晶体的光谱精细结构和零场分裂参量的计算, 研究了自旋-自旋耦合作用和 Trees 修正对光谱精细结构和零场分裂的影响, 提出了新的联合作用机理. 研究表明, 零场分裂源于多个耦合机理, 它们包括自旋-轨道耦合机理、自旋-自旋耦合机理、自旋-轨道与自旋-自旋联合耦合机理^[18] 以及自旋-轨道与 Trees 修正联合耦合机理. 其中自旋-轨道耦合机理是最主要的, 对零场分裂参量的贡献达到 92.2%, 而其他三种耦合机理对零场分裂的贡献不可忽略. 同时研究了立方对称晶场向三角对称晶场畸变的 Jahn-Teller (J-T) 效应^[19-21] 以及自旋单重态对 Ni²⁺ 离子基态能级和零场分裂的影响, 其理论和

* 国家教育部留学回国人员实验室建设科研基金 (批准号 2003.18) 和中国矿业大学优秀创新团队基金 (批准号 2004ZCX012) 资助的课题.

[†] E-mail: chunhaoyin@sohu.com

实验相符合。

2. 理论方法

2.1. 体系的哈密顿量与矩阵元的计算

在晶体场理论中, Ni^{2+} 离子在 $CsNiCl_3$ 晶体中的哈密顿量可写为

$$H = H_E(B, C) + H_{CF}(B_{20}, B_{40}, B_{43}) + H_{SO}(\xi) + H_{Trees}(\alpha) + H_{SS}(M_0, M_2), \quad (1)$$

其中 H_E 为静电库仑相互作用哈密顿量, H_{CF} 为周围环境对离子产生的晶场势哈密顿量, H_{SO} 为自旋-轨道耦合作用哈密顿量, H_{Trees} 为 Trees 修正哈密顿量, H_{SS} 为自旋-自旋耦合作用哈密顿量。

以 $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$ 为基函数, 利用 Racah 不可约张量算符法, 可构造一个 45 阶的可完全对角化的哈密顿矩阵。

其中静电矩阵元表示为^[22-24]

$$d^{2/8} \alpha SLJM_J | H_E | d^{2/8} \alpha' S' L' J' M'_J = E(\alpha \alpha' SL) \delta_{SLM_J, S' L' J' M'_J},$$

$$E(\alpha \alpha' SL) = \sum_{k=0, 2, \dots, 2l} F_{nl}^{(k)} f_k(l^N \alpha \alpha' SL). \quad (2)$$

积分值 $F_{nl}^{(k)}$ 只取决于径向波函数, $f_k(l^N \alpha \alpha' SL)$ 与光谱项有关。对 d 电子通常令 $F^0 = A + (7/5)C$, $F^2 = 49B + 7C$, $F^4 = (441/35)C$ 。A 参量在计算能级时会被自然消去, B 和 C 是 Racah 参量。

晶场矩阵元表示为^[22-24]

$$d^{2/8} \alpha SLJM_J | H_{CF} | d^{2/8} \alpha' S' L' J' M'_J = \sum_{kq} (-1)^{J-M_J+S+L'+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J' & k & J \\ L & S & L' \end{Bmatrix} l \| C^{(k)} \| l \times l^N \alpha SL \| U^{(k)} \| l^N \alpha' S' L' B_{kq} \delta_{SS'}. \quad (3)$$

自旋-轨道耦合作用矩阵元表示为^[22-24]

$$d^{2/8} \alpha SLJM_J | H_{SO} | d^{2/8} \alpha' S' L' J' M'_J = \xi [l(l+1)(2l+1)]^{1/2} (-1)^{L+S'+J} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \times l^N \alpha SL \| V^{(11)} \| l^N \alpha' S' L' \delta_{M_J, J' M'_J}, \quad (4)$$

其中 (\dots) 为 3j 符号, $\left\{ \dots \right\}$ 为 6j 符号, B_{kq} 为晶场参量, 对于三角对称晶场中的 $3d^2/3d^8$ 态离子有 B_{20} , B_{40} , B_{43} 三个晶场参量, ξ 为自旋-轨道耦合参量, 约

化矩阵元 $l \| C^{(k)} \| l$, $l^N \alpha SL \| U^{(k)} \| l^N \alpha' S' L'$ 和 $l^N \alpha SL \| V^{(11)} \| l^N \alpha' S' L'$ 可在文献 22—24 中查得。

当考虑了不同电子的轨道的相互作用, 在相应的光谱项 ^{2S+1}L 的对角静电矩阵元上加上 Trees 修正项^[17-19]

$$E(\alpha) = \alpha L(L+1), \quad (5)$$

α 为 Trees 修正参量。

在基函数 $|l^N \alpha SLM_s M_L\rangle$ 上, 自旋-自旋耦合作用矩阵元表示为^[25-26]

$$d^{2/8} \alpha SLM_s M_L | H_{SS} | d^{2/8} \alpha' S' L' M'_s M'_L = \sum_{q=-2}^2 (-1)^{S+L-M_s-M_L+q} \begin{pmatrix} S & 2 & S' \\ -M_s & q & M'_s \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} L & 2 & L' \\ -M_L & -q & M'_L \end{pmatrix} \times l^N \alpha SL \| H_{SS} \| l^N \alpha' S' L'. \quad (6)$$

约化矩阵元 $l^N \alpha SL \| H_{SS} \| l^N \alpha' S' L'$ 以自旋-自旋耦合参量由 M_0 和 M_2 的表达式给出^[25-26]。

利用

$$|l^N \alpha SLM_J\rangle = \sum_{M_s M_L} C(SLM_s M_L, JM_J) |l^N \alpha SM_s M_J\rangle$$

式可将基函数 $|l^N \alpha SLM_s M_L\rangle$ 转化为基函数 $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$, 从而得到以 $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$ 为基函数的自旋-自旋耦合作用矩阵元, 其中 $C(SLM_s M_L, JM_J)$ 是 Clebsch-Gordan 系数^[22-24]。

利用(2)–(6)式可计算出以 $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$ 为基函数的 $3d^2/3d^8$ 态离子在三角对称晶场中相应哈密顿量 $H_E, H_{CF}, H_{SO}, H_{Trees}, H_{SS}$ 的全部矩阵元, 由此构造出一个可完全对角化的 45 阶微扰哈密顿矩阵, 根据群理论, 该矩阵可约化为 3 个 15 阶矩阵。在无外磁场的情况下, 其中有两个矩阵的本征值是完全简并的。对角化这三个能量矩阵, 可获得 $3d^2/3d^8$ 态离子在三角对称晶场中的能量本征值, 即可求出相应的光谱精细结构的能级。

2.2. 零场分裂参量的计算

对于自由 Ni^{2+} 离子, 其基态项为 3F , 在 O_h 立方对称晶场的作用下, 3F 态分裂为 $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$, $^3A_{2g}$ 三个态, 其中 $^3A_{2g}$ 是能量最低的基态。在三角对称晶场 (C_{3v}, D_3, D_{3d}) 作用下, 能级发生分裂: $^3A_{2g} \rightarrow ^3A_2$, $^3T_{1g} \rightarrow ^3A_2 + ^3E$, $^3T_{2g} \rightarrow ^3A_1 + ^3E$ 。在自旋-轨道耦合作用下, 谱线进一步分裂为 A_1, A_2, E 表示的 14 条谱线, 再加上自旋-自旋耦合作用后谱线没有发生新

的分裂,只产生了平移.其能级分裂如图 1 所示.其中由³A_{2g}分裂得到的³A₂是基态,在磁相互作用(包括 SO,SS 等)下,基态进一步分裂为轨道单态|A₁,0>和轨道双态|E,±1>[17-19].按照微观自旋哈密顿理论,在外磁场 B = 0 时,轨道单态|A₁,0>和轨道双态|E,±1>所对应的能级之差即零场分裂参量 D,即

$$D = E(|E, \pm 1\rangle) - E(|A_1, 0\rangle), \quad (7)$$

它对应着光谱精细结构中最低的两个能级之差,可从对角化能量矩阵中获得[18].

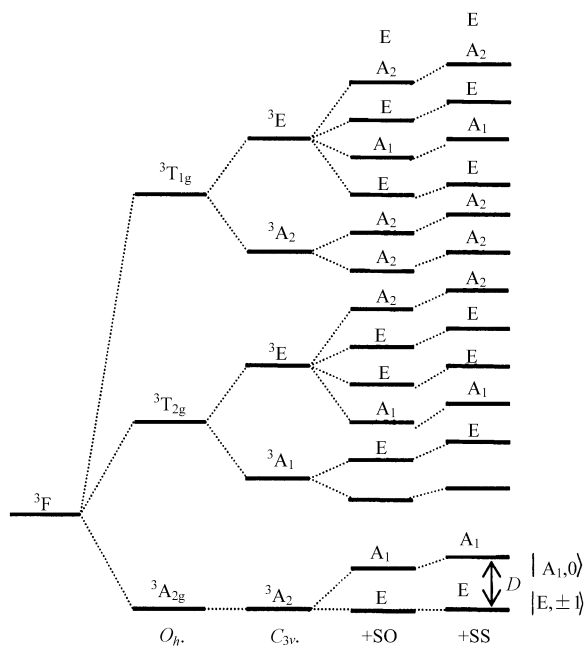


图 1 Ni²⁺离子在三角对称晶场中基态能级的精细结构

3. 计算结果和讨论

3.1. 光谱精细结构和零场分裂参量的计算

上述构造的可完全对角化矩阵为两个 Racah 参量 B, C 和三个晶场参量 B₂₀, B₄₀, B₄₃ 以及自旋-轨道耦合参量 ξ, Trees 修正参量 α、自旋-自旋耦合参量 M₀ 和 M₂ 的函数.自由 Ni²⁺ 离子的 Racah 参量 B₀, C₀, Trees 修正参量 α₀, 径向期待值 r²₀, r⁴₀ 分别为[22-24]

$$B_0 = 1208\text{cm}^{-1}, C_0 = 4459\text{cm}^{-1},$$

$$\alpha_0 = 140\text{cm}^{-1}, \xi_0 = 636\text{cm}^{-1},$$

$$r^2_0 = 1.8904\text{a.u.}, r^4_0 = 13.4043\text{a.u.}$$

在大量的拟合计算过程中,采用 Zhao 的半自洽场 d 轨道模型[27],当 Ni²⁺ 离子掺入晶体后,由于电子云的伸展,这些参量会缩小.按照平均共价键理论,这种效应可用平均共价因子 N 描述,即

$$B = N^4 B_0, C = N^4 C_0,$$

$$\alpha = N^4 \alpha_0, r^n = N^2 r^n_0.$$

对于晶体中的离子,采用近似方法计算 M₀ 和 M₂[18]: M₀ = f² M⁰₀, M₂ = f² M⁰₂, f 为轨道缩减因子[28].对于自由离子 Ni²⁺: M⁰₀ = 0.3393cm⁻¹, M⁰₂ = 0.0264cm⁻¹[29].

通过光谱来拟合所需的参数,经过大量的拟合计算,其结果如下:

$$N = 0.9072, f = 0.8860, \xi = -252.5\text{cm}^{-1},$$

$$B_{20} = 5064.4\text{cm}^{-1}, B_{40} = 11169\text{cm}^{-1},$$

$$B_{43} = -11998\text{cm}^{-1}.$$

将上述参量代入上节所述的可完全对角化哈密顿矩阵中进行对角化计算,分别计算了 CsNiCl₃ 晶体在 C_{3v} 三角对称晶场中的 1) 考虑自旋单重态和自旋三重态; 2) 考虑自旋单重态、自旋三重态和自旋-轨道耦合作用; 3) 考虑自旋单重态、自旋三重态和自旋-自旋耦合作用; 4) 考虑自旋单重态、自旋三重态和 Trees 修正; 5) 考虑自旋单重态、自旋三重态、自旋-轨道耦合作用和 Trees 修正; 6) 考虑自旋单重态、自旋三重态、自旋-轨道耦合作用和自旋-自旋耦合作用; 7) 考虑自旋单重态、自旋三重态、自旋-自旋耦合作用和 Trees 修正; 8) 考虑自旋单重态、自旋三重态、自旋-轨道耦合作用、自旋-自旋耦合作用和 Trees 修正; 9) 考虑自旋三重态、自旋-轨道耦合作用、自旋-自旋耦合作用和 Trees 修正共九种光谱能级,并将计算结果和文献[30]给出的实验值列于表 1,而相应的零场分裂参量均由(7)式和能级求出,计算结果和实验值[31]也列于表 1.

由计算值¹⁾和计算值²⁾可知,在自旋-轨道耦合作用下,三角晶场中的能级进一步发生劈裂.基态³A₂(F)—0cm⁻¹分裂为两条,激发态³A₁(F)—6639cm⁻¹分裂为两条,³E(F)—7743cm⁻¹分裂为四条,³A₂(F)—1243cm⁻¹分裂为两条,³E(F)—12441cm⁻¹分裂为四条.理论计算与群理论所得结果一致.分裂前后能级最大相对移动为 2.6%,说明自旋-轨道耦合作用是引起晶场中能级进一步分裂的重要原因.此外,无自旋-轨道耦合作用时,零场分裂参量 D 为 0cm⁻¹,有自旋-轨道耦合作用时,零场分

裂参量 D 为 2.489cm^{-1} , 自旋-轨道耦合作用对零场分裂的贡献达到 92.2% , 说明自旋-轨道耦合作用是

引起零场分裂的主要原因.

由计算值¹⁾和计算值³⁾可知, 无自旋-轨道耦合

表 1 CsNiCl₃ 晶体的能级和零场分裂参量 $D(\text{cm}^{-1})$

| 跃迁 ³ $A_2(F) \rightarrow$ | 计算值 ¹⁾ | 计算值 ²⁾ | 计算值 ³⁾ | 计算值 ⁴⁾ | 计算值 ⁵⁾ | 计算值 ⁶⁾ | 计算值 ⁷⁾ | 计算值 ⁸⁾ | 计算值 ⁹⁾ | 实验值 |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| $^3A_2(F)$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 2.489 | 0.266 | | 2.439 | 2.751 | 0.265 | 2.700 | 2.990 | 2.70 |
| $^3A_1(F)$ | 6639 | 6643 | 6638 | 6643 | 6647 | 6642 | 6642 | 6646 | 6653 | 6645 |
| | | 6647 | 6641 | | 6651 | 6649 | 6646 | 6653 | 6649 | 6667 |
| $^3E(F)$ | 7743 | 7745 | 7744 | 7734 | 7648 | 7744 | 7735 | 7648 | 7651 | 7680 |
| | | 7658 | 7742 | | 7735 | 7659 | 7733 | 7734 | 7744 | |
| | | 7841 | 7741 | | 7833 | 7839 | 7732 | 7832 | 7836 | 7800 |
| | | 7848 | 7746 | | 7840 | 7851 | 7734 | 7843 | 7837 | |
| $^3A_2(F)$ | 12436 | 12287 | 12443 | 12371 | 12189 | 12289 | 12341 | 12191 | 12189 | 12077 |
| | | 12631 | 12441 | | 12534 | 12632 | 12341 | 12535 | 12530 | 12531 |
| $^3E(F)$ | 12441 | 12131 | 12435 | 12340 | 12051 | 12129 | 12338 | 12049 | 12058 | 12055 |
| | | 12773 | 12436 | | 12670 | 12772 | 12339 | 12669 | 12556 | 12719 |
| | | 12321 | 12442 | | 12245 | 12323 | 12371 | 12246 | 12244 | 12252 |
| | | 12604 | 12441 | | 12520 | 12604 | 12371 | 12521 | 12520 | 12516 |
| $^1A_1(D)$ | 19546 | 19473 | 19546 | 19227 | 19284 | 19474 | 19228 | 19285 | 19246 | 19305 |
| $^3A_2(P)$ | 19755 | 19822 | 19750 | 18884 | 18983 | 19817 | 18879 | 18979 | 18901 | 18939 |
| $^3E(P)$ | 23602 | 23719 | 23605 | 22777 | 22801 | 23719 | 22779 | 22804 | 22799 | 22805 |
| $^1E(G)$ | 22498 | 22522 | 22498 | 23261 | 23296 | 22522 | 23261 | 23296 | 23279 | 23697 |
| $^1E(G)$ | 23530 | 23445 | 23530 | 24168 | 24204 | 23445 | 24169 | 24204 | 24187 | 24067 |
| D | 0 | 2.489 | 0.266 | 0 | 2.439 | 2.751 | 0.265 | 2.700 | 2.990 | 2.70 |

作用时, 自旋-自旋耦合作用也会使三角晶场中的能级发生劈裂, 分裂条数与自旋-轨道耦合作用相同, 分裂前后能级最大相对移动仅为 0.05% , 说明自旋-自旋耦合作用也能造成晶场中能级的分裂. 此外, 有自旋-自旋耦合作用时, 零场分裂参量 D 为 0.266cm^{-1} , 比自旋-轨道耦合作用小 1 个数量级, 对零场分裂的贡献达到 9.9% , 说明自旋-自旋耦合作用是引起零场分裂的一个不可忽略的因素. 而由计算值²⁾和计算值⁶⁾可知, 自旋-自旋耦合作用对由自旋-轨道耦合作用产生的精细结构不会引起新的分裂, 只引起能级的微小移动, 最大相对移动为 0.04% . 从计算值²⁾、计算值³⁾和计算值⁶⁾发现, 零场分裂参量 $D(SO + SS) \neq D(SO) + D(SS)$, 这说明自旋-轨道耦合作用和自旋-自旋耦合作用之间还存在着一种联合效应, 称为自旋-轨道与自旋-自旋联合耦合(SO-SS)效应^[15], 该效应对零场分裂的贡献为 $D(SO + SS) - [D(SO) + D(SS)] = -0.004\text{cm}^{-1}$, 比自旋-轨道耦合作用小 3 个数量级, 对零场分裂的贡

献只有 0.15% .

由计算值¹⁾和计算值²⁾可知, T_{rees} 修正不会产生新的分裂, 只会引起能级的移动. 无自旋-轨道耦合作用时 T_{rees} 修正并不引起零场分裂参量的改变, 而通过比较计算值²⁾和计算值³⁾发现, 有自旋-轨道耦合作用下再考虑 T_{rees} 修正时零场分裂参量会发生改变, $D(SO + T_{rees}) \neq D(SO)$, 说明自旋-轨道耦合作用和 T_{rees} 修正之间也存在着一种联合效应, 这种联合效应对零场分裂的贡献为 $D(SO + T_{rees}) - D(SO) = -0.050\text{cm}^{-1}$, 比自旋-轨道耦合作用小 2 个数量级, 对零场分裂的贡献达到 1.9% , 这种联合效应是由轨道间的相互作用所导致的. 而比较计算值³⁾和计算值⁷⁾发现, 有自旋-自旋耦合作用下再考虑 T_{rees} 修正并不会改变零场分裂参量, $D(SS + T_{rees}) = D(SS)$ (相差 0.001 是数据四舍五入造成), 这说明自旋-自旋耦合作用和 T_{rees} 修正之间不存在影响零场分裂的联合效应. 此外, 计算值⁶⁾和计算值⁸⁾中 $D(SO + SS + T_{rees}) - D(SO + SS) =$

-0.051cm^{-1} 更进一步说明了 T_{rees} 修正与自旋-轨道耦合作用之间存在着联合效应而与自旋-自旋耦合作用之间并无联合效应. 其理论依据源于 T_{rees} 修正是考虑了轨道与轨道间的相互作用而作出的修正, 当其中一个轨道磁矩与自旋磁矩发生耦合作用时, 必牵连到另一轨道, 从而产生联合作用. 由此可推测, T_{rees} 修正和一个电子自旋与另一个电子轨道的耦合作用 (spin-other-orbit)^[15, 20, 21] 之间也会有联合效应影响零场分裂, 这有待今后进一步研究.

最后比较计算值⁸⁾和计算值⁹⁾可知, 自旋单重态对基态能级有一定的影响, 它不会引起能级发生新的分裂, 但可以造成能级的移动, 最大相对移动为 0.90%. 自旋单重态对零场分裂参量也有较大影响, 其贡献达到 10.7%. 考虑了自旋单重态的基态能级和零场分裂参量与实验值更接近.

3.2. 晶体结构常量的计算

在推导矩阵公式过程中, 中心金属离子和配体之间采用最近邻点电荷模型, 其中晶场参量 B_{20} , B_{40} , B_{43} 与晶体结构 R_1 , R_2 , θ_1 , θ_2 满足下列关系^[22-24]:

$$B_{20} = -\frac{3}{2}eq \left[\left(\frac{1}{R_1} \right)^3 (3\cos^2\theta_1 - 1) + \left(\frac{1}{R_2} \right)^3 (3\cos^2\theta_2 - 1) \right] r^2,$$

$$B_{40} = -\frac{3}{8}eq \left[\left(\frac{1}{R_1} \right)^5 (35\cos^4\theta_1 - 30\cos^2\theta_1 + 3) + \left(\frac{1}{R_2} \right)^5 (35\cos^4\theta_2 - 30\cos^2\theta_2 + 3) \right] r^4,$$

$$B_{43} = \frac{3}{4}\sqrt{35}eq \left[\left(\frac{1}{R_1} \right)^5 \sin^3\theta_1 \cos\theta_1 + \left(\frac{1}{R_2} \right)^5 \sin^3\theta_2 \cos\theta_2 \right] r^4,$$

其中 R , θ 为键长和键角, eq 为有效电荷. 根据群理论, 当 $R_1 = R_2$, $\theta_1 = \theta_2$ 时, C_{3v} 对称退化为 D_{3d} 对称. 利用拟合所获得的晶场参量 B_{20} , B_{40} , B_{43} 可计算出 CsNiCl₃ 晶体的晶体结构, 并将计算结果和由文献^[7, 31-33]所获得的实验值列于表 2.

表 2 CsNiCl₃ 晶体的结构常数

| | 计算值 | 实验值 |
|----------------|-------|---------------------|
| 键角($^\circ$) | 52.2 | 52.1, 52.3, 52.4 |
| 键长/nm | 0.243 | 0.243, 0.244, 0.245 |

3.3. Jahn-Teller 效应

将 $B_{20} = 0$, $B_{40}^{\text{cubic}} = 10101\text{cm}^{-1}$, $B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{10/7} B_{40}^{\text{cubic}}$ ^[17-19] 代入 C_{3v} 三角对称下可完全对角化哈密顿矩阵公式, 可将 C_{3v} 三角对称下可完全对角化矩阵退化成 O_h 立方对称下可完全对角化矩阵, 得到 O_h 对称下的三条谱线, 即 2 条³T₁, 1 条³A₁. 考虑到自旋-轨道耦合作用, 将 $\xi = -252.5\text{cm}^{-1}$ 代入 O_h 对称下可完全对角化哈密顿矩阵, 再加上自旋-自旋耦合作用和 T_{rees} 修正, 得到由 T_1 , T_2 , E 构成的 9 条谱线, 光谱结构如图 2(a) 所示. 将 3.1 节拟合的 B_{20} , B_{40} , B_{43} 的数值代入 C_{3v} 对称下可完全对角化矩阵, 得到由³A₁, ³A₂, ³E 构成的 5 条谱线, 再加上自旋-轨道耦合作用、自旋-自旋耦合作用和 T_{rees} 修正进行完全对角化计算得到由 A_1 , A_2 , E 构成的 14 条谱线, 其光谱结构如图 2(b) 所示, 计算结果列于表 3. 因此, 对于基态项³F, $O_h + \text{SO} + \text{SS} + T_{\text{rees}}$ 修正的光谱条数为 9 条. 经过三角畸变 (C_{3v} 畸变), 3 条 T_1 分裂成三组 A_2 , E 2 条 T_2 分裂为二组 A_1 , E 构成了 $C_{3v} + \text{SO} + \text{SS} + T_{\text{rees}}$ 修正的 14 条光谱线, 证实了群理论的正确性. 其中 T_1 , T_2 分裂的光谱能级如图 2(b) 所示. 得到的分裂计算值和实验值列入表 3. 必须指出, 自旋-自旋耦合作用和 T_{rees} 修正会使自旋-轨道耦合作用产生的精细能级产生平移, 这仅改善光谱能级与实验值的吻合程度, 并不产生新的分裂. 故考虑了自旋-自旋耦合作用和 T_{rees} 修正后理论计算值和实验更加符合. 显然, A_2 与 E 的分裂, A_1 与 E 的分裂对晶体结构的畸变非常敏感, 它们包含着丰富的晶体内部信息. 计算表明, 立方对称的晶场不可能使 T_1 , T_2 发生能级分裂, 在低于立方对称的三角对称晶场与自旋-轨道耦合共同作用下才会产生这种分裂, 二者缺一不可. 这表明 $[\text{NiCl}_6]^{4-}$ 络离子局域结构发生了低对称畸变, 这种畸变和自旋-轨道耦合作用导致了 Jahn-Teller 效应的存在. Jahn-Teller 效应是对于非线性分子, Kramers 简并的任何电子简并态, 其结构是不稳定的, 必将产生电环境畸变, 导致其简并态得以解除. T_1 , T_2 态是轨道和自旋简并态, 由于晶体结构发生了三角畸变, 再加上自旋-轨道耦合作用导致了 T_1 , T_2 的简并得到解除而产生了分裂, 这就是 J-T 效应作用的结果.

表 3 Ni²⁺ 离子在立方对称和三角对称晶场下的基态能级的精细结构(cm⁻¹)

| | O_h | $O_h + SO + SS + Trees$ | | C_{3v} | $C_{3v} + SO + SS + Trees$ | 实验值 ^[16] |
|------------|-------|-------------------------|------------|----------|----------------------------|---------------------|
| $^3A_{2g}$ | 0 | 0 | $^3A_2(F)$ | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | 2.700 | |
| $^3T_{2g}$ | 7215 | 7121 | $^3A_1(F)$ | 6639 | 6646 | 6645 |
| | | 7160 | | | 6653 | 6667 |
| | | | $^3E(F)$ | 7743 | 7648 | 7680 |
| | | 7297 | | | 7734 | |
| | | | | | 7832 | 7800 |
| | | 7365 | | | 7843 | |
| $^3T_{1g}$ | 12049 | 11648 | $^3A_2(F)$ | 12436 | 12191 | 12077 |
| | | 11652 | | | 12535 | 12531 |
| | | 11827 | $^3E(F)$ | 12441 | 12049 | 12055 |
| | | | | | 12246 | 12252 |
| | | 12133 | | | 12521 | 12516 |
| | | | | | 12669 | 12719 |

表 4 CsNiCl₃ 晶体的 J-T 效应(cm⁻¹)

| | 计算值 | | | 实验值 ^[16] | | |
|----------------|-------|-----|-----|---------------------|------|-----|
| | ① | ② | ③ | ① | ② | ③ |
| T ₁ | 2.700 | 98 | 14 | 2.70 | | 15 |
| T ₂ | | 995 | 197 | | 1013 | 197 |

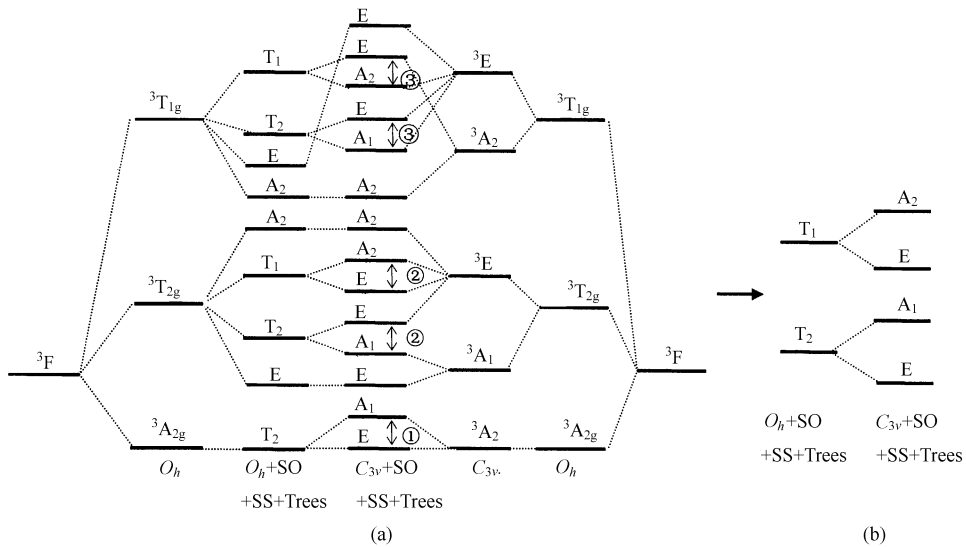


图 2 CsNiCl₃ 晶体中 J-T 效应的能级分裂图像

4. 结 论

1. 本文采用完全对角化方法,考虑了前人工作中被忽略的自旋-自旋耦合作用,推导了 3d²/3d⁸ 态离子在三角对称晶场中的 45 阶全谱项哈密顿矩阵以及最近邻点电荷模型晶体结构常量公式,对 CsNiCl₃ 晶体的精细光谱和零场分裂参量进行了计

算,理论与实验相符合.

2. 计算表明有四种机理会影响零场分裂:自旋-轨道耦合机理、自旋-自旋耦合机理、自旋-轨道与自旋-自旋联合耦合机理以及自旋-轨道与 Trees 修正联合耦合机理.其中自旋-轨道耦合机理是最主要的,而其他三种耦合机理对零场分裂的贡献也不可忽略.

3. 提出自旋-轨道与 Trees 修正联合耦合效应会

影响零场分裂,这种联合效应对零场分裂的贡献比自旋-轨道耦合作用小 2 个数量级,而 Trees 修正本身并不影响零场分裂,它和自旋-自旋耦合作用之间并不存在影响零场分裂的联合效应。

4. 自旋-自旋耦合作用和 Trees 修正作用并不能

使自旋-轨道耦合作用产生的精细能级发生新的分裂,只能使这些能级发生移动。

5. CsNiCl_3 晶体的基态光谱结构中存在着 Jahn-Teller 效应,自旋单重态对光谱能级和零场分裂参量的影响是不可忽略的。

- [1] Haldane F D M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1153
- [2] Li Y X, Li B Z 2005 *Chinese Physics* **14** 1021
- [3] Buyers W J L, Morra R M, Armstrong R L *et al* 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 371
- [4] Morra R M, Buyers W J L, Armstrong R L *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **38** 543
- [5] Steiner M, Kakurai K, Kijems J K *et al* 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 3953
- [6] Zaliznyak I A, Regnault L P, Petitgrand D *et al* 1994 *Phys. Rev. B* **50** 15824
- [7] Achiwa H 1969 *J. Phys. Soc. Jpn.* **27** 561
- [8] Dong H N, Wu X X, Wu S Y, 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]
- [9] Jiang D Q, Li M H, 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]
- [10] Fu-Zhen, Li Zhao-Min 2002 *Chinese Physics* **11** 940
- [11] Yin C H, Wu Y X, Jiao Y 2003 *Acta Photon. Sin.* **32** 382 (in Chinese) [殷春浩、吴玉喜、焦扬 2003 光子学报 **32** 382]
- [12] Zhou Y Y 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 122 (in Chinese) [周一阳 1995 物理学报 **44** 122]
- [13] Yin C H, Zhang G Y, Yin Z 2003 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **20** 243 (in Chinese) [殷春浩、张国营、尹钊 2003 原子与分子物理学报 **20** 243]
- [14] Petrosyan A K, Mirzakhanyan A A 1986 *Phys. Stat. Sol. (b)* **133** 315
- [15] Zhang H M, Ma D P, 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]
- [16] Hou D L, Jiang E Y, Bai H L 2002 *Chinese Physics* **11** 827
- [17] Lin J H, Deng P Z, Gan F X 1995 *Chin. Sci. Bull.* **40** 778 [刘建华、邓佩珍、干福熹 1995 科学通报 **40** 778]
- [18] Yang Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1981 (in Chinese) [杨子元 2004 物理学报 **53** 1981]
- [19] Yin C H, Han K, 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] Chen F, Li W Z 1996 *Chinese Physics* **5** 321
- [21] Yang Z Q, Sun Q, Ye L *et al* 1998 *Chinese Physics* **7** 851
- [22] Griffith J S 1965 *Theory of Transition Metal Ions* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers) (in Chinese) [格里菲斯 J.S. 1965 过渡金属离子理论(上海:上海科学技术出版社)]
- [23] Zhao M G 1991 *Crystal Field and Electron Paramagnetic Resonance Theory* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [赵敏光 1991 晶体场和电子顺磁共振理论(北京:科学出版社)]
- [24] Zhao M G 1988 *Crystal Field Theory* (Chengdu: Sichuan Education Publishing House) (in Chinese) [赵敏光 1988 晶体场理论(成都:四川教育出版社)]
- [25] Horie H 1953 *Prog. Thero. Phys.* **10** 296
- [26] Trees R E 1951 *Phys. Rev.* **82** 683
- [27] Zhao M G, Du M L, Shen G Y 1987 *J. Phys. C* **20** 5557
- [28] Li L, Yu W L 1997 *J. Sichuan Normal Univ. (Natural Science)* **20** 3 (in Chinese) [李玲、余万伦 1997 四川师范大学学报(自然科学版) **20** 3]
- [29] Waston R E, Blume M 1965 *Phys. Rev. (A)* **139** 1209
- [30] Ackerman J, Holt E M, Holt S L 1974 *J. Solid State Chem.* **9** 279
- [31] Rinneberg H, Haas H, Hartmann H 1969 *J. Chem. Phys.* **50** 3064
- [32] Tishehenko G N 1955 *Akad. Nauk. USSR* **11** 93
- [33] Smith J 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 418

Spectral hyper-fine structure and zero-field splitting parameters with Jahn-Teller effect of CsNiCl_3 crystal^{*}

Yin Chun-Hao[†] Jiao Yang Zhang Lei Song Ning Ru Rui-Peng Yang Liu

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

(Received 31 December 2005 ; revised manuscript received 11 August 2006)

Abstract

The complete diagonalized Hamiltonian matrixes of $3d^2/3d^8$ ion configuration with trigonal symmetry have been established by irreducible representation method. The spectral hyper-fine structure and the constants of crystal structure and zero-field splitting parameters of CsNiCl_3 crystal , as well as the Jahn-Teller effect and the influence of the spin singlet on the ground levels of Ni^{2+} ion have been studied. The results agree with the experimental facts. Besides , taking into account the influence of the spin-spin (SS) coupling interactions and the Trees correction which were neglected in previous publications , we find that the zero-field splitting parameters arise from four mechanisms , namely :(1) Spin-orbit coupling mechanism ;(2) Spin-spin coupling mechanism ;(3) Spin-orbit and spin-spin combined coupling mechanism ;(4) Spin-orbit and Trees correction combined coupling mechanism. The spin-orbit coupling mechanism is the most important one and the other three mechanisms can not be neglected.

Keywords : ground-state energy levels , hyper-fine structure , zero - field splitting , spin-spin coupling

PACC : 7170C , 7630F

^{*} Project supported by the Laboratory Set - up Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars from the Ministry of Education of China (Grant No. 2003.18) and the Foundation for Excellent Innovative Team of China University of Mining and Technology (Grant No. 2004ZCX012).

[†] E-mail : chunhaoyin@sohu.com