

# 立方对称晶场中 ${}^6S(3d^5)$ 态离子的磁相互作用及其 自旋哈密顿参量的微观起源<sup>\*</sup>

杨子元<sup>†</sup>

(宝鸡文理学院物理系, 宝鸡 721007)

(2007 年 12 月 10 日收到 2007 年 12 月 29 日收到修改稿)

基于完全对角化方法(complete diagonalization method, CDM), 研究了 ${}^6S(3d^5)$ 态离子在立方对称晶场中的磁相互作用, 分析了自旋哈密顿参量( $a, g, \Delta g$ )的微观起源. 研究中除了考虑研究者通常考虑的 SO(spin-orbit)磁相互作用外, 同时考虑了 SS(spin-spin), SOO(spin-other-orbit), OO(orbit-orbit)磁相互作用. 研究表明 ${}^6S(3d^5)$ 态离子在立方对称晶场中的自旋哈密顿参量起源于五种机理, 即 SO 机理, SS 机理, SOO 机理, OO 机理以及 SO-SS-SOO-OO 联合作用机理. 文中研究了五种机理的相对重要性. 结果表明 SO 机理与 SO-SS-SOO-OO 联合作用机理在五种机理中最为重要. 尽管 SS, SOO, OO 磁相互作用单独作用时对自旋哈密顿参量的贡献很小, 但它们的联合作用 SO-SS-SOO-OO 机理对自旋哈密顿参量的贡献非常可观. 此外研究表明, 零场分裂参量  $a$  主要来自纯自旋四重态及自旋二重态与自旋四重态联合作用的贡献, 而 Zeeman  $g$ (或者  $\Delta g$ )因子主要来自纯自旋四重态的贡献. 纯自旋二重态对自旋哈密顿参量  $a$  与  $g$ (或者  $\Delta g$ )的贡献为零. 在我们所选择的晶场区域, 发现下列关系始终成立:  $a > 0, a(-|Dq|) < a(|Dq|), g(-Dq) = g(Dq), a(-Dq, -\xi_d, B, C) = a(Dq, \xi_d, B, C), \Delta g(-Dq, -\xi_d, B, C) = \Delta g(Dq, \xi_d, B, C)$ . 作为本文理论的应用, 研究了四种典型的  $Mn^{2+}$  掺杂晶体材料, 即  $Mn^{2+} : KZnF_3, Mn^{2+} : RbCdF_3, Mn^{2+} : MgO, Mn^{2+} : CaO$ , 理论与实验测量符合很好.

关键词: 自旋哈密顿参量,  ${}^6S(3d^5)$ 态离子, 磁相互作用, 完全对角化方法(CDM)

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

## 1. 引言

过渡金属离子(如  $Mn^{2+}, Fe^{3+}$ )是许多激光材料、磁性材料及稀磁半导体材料(diluted magnetic semiconductor, DMS)中的激活离子. 过渡金属离子的微量掺入, 对于这些新型材料的光、电、磁等性能起着重要作用. 如所周知, 常规的半导体材料, 如 Si, GaN, ZnS, ZnO 等不具有磁性, 而具有磁性的过渡金属材料, 如 Mn, Fe 等却不具有半导体特性. 因此, 研究同时利用电子电荷和自旋属性的新型磁性半导体材料已成为国内外科学家追求的目标. 稀磁半导体是将具有磁性的过渡金属离子或稀土离子部分无序替代化合物半导体中非磁性阳离子而成. 由于磁性离子的掺入, 改变了原来半导体的微观机理, 使得 DMS 材料在磁学、光学、电学等诸多方面具有其独

特的性质, 如巨 Zeeman 效应、增强磁光效应、自旋共振隧穿等. 事实上, 近年来的理论与实验研究已经表明,  $Mn^{2+}$  或  $Fe^{3+}$  掺杂 ZnO 或 GaN 半导体材料可能成为理想的稀磁半导体材料<sup>[1-4]</sup>.  $Mn^{2+}$  与  $Fe^{3+}$  离子属  $3d^5$  离子, 自由的  $3d^5$  离子的基态是 ${}^6S$ 态. 在晶体材料中, 自旋哈密顿(spin-Hamiltonian, SH)参量是表征过渡金属离子掺杂材料性能的重要物理参量. 研究表明, 晶体中过渡金属离子基态的自旋哈密顿参量随晶体结构的微变非常敏感, 对它的研究能够提供掺杂晶体内部大量微观信息. 立方对称晶场中,  ${}^6S$ 态离子有两个自旋哈密顿(SH)参量, 即零场分裂参量  $a$  与 Zeeman  $g$  因子. 由于  $3d^5$  离子的基态为 ${}^6S$ 态, 轨道角动量  $L = 0$ , 同时, 在晶场作用下 ${}^6S$ 态不发生分裂, 因此, 其自旋哈密顿参量的研究要比其他  $3d^N(N \neq 5)$ 离子要复杂的多. 长期以来, 对立方晶体中 ${}^6S$ 态离子自旋哈密顿参量的研究受到了国内外

\* 陕西省科技计划项目(批准号: 2006K04-G29), 国防基金(批准号: EP060302)及宝鸡文理学院重点科研基金(批准号: ZK2505)资助的课题.

† E-mail: yzyuan@tom.com

学者的广泛关注,国内外许多学者对 $6s$ 态离子自旋哈密顿参量的研究中做出了重要贡献. Watanabe<sup>[5]</sup>将‘自由离子’哈密顿作为零级,将立方晶场和电子自旋与轨道之间相互作用作为微扰,采用微扰理论方法(perturbation theory method, PTM)<sup>[6]</sup>获得了自旋哈密顿参量 $a$ 的六阶微扰公式. Powell等<sup>[7]</sup>将‘自由离子’哈密顿与立方晶场作为零级,将电子自旋与轨道之间相互作用作为微扰,同样采用近似微扰方法获得了自旋哈密顿参量 $a$ 的微扰解析公式. Du等人<sup>[8]</sup>采用了类似 Watanabe 的方法获得了自旋哈密顿参量 $a$ 的近似微扰解析式. Yu<sup>[9]</sup>则同时采用微扰理论方法和对角化方法分别研究了自旋哈密顿参量 $a$ 的起源. 然而,这些工作中大多数只考虑了电子自旋轨道(SO)之间磁相互作用,同时没有研究 Zeeman  $g$  因子的微观机理. 事实上,除了 SO 磁相互作用外,电子之间还存在自旋与自旋(SS)磁相互作用<sup>[10-12]</sup>,一个电子的自旋与另外一个电子轨道(SOO)之间的磁相互作用<sup>[10-12]</sup>,一个电子的轨道与另外一个电子轨道(OO)之间的磁相互作用<sup>[10,13]</sup>. 最近,我们对 $4A_2(3d^3)$ <sup>[14,15]</sup>离子与 $4B_1(3d^3)$ <sup>[16,17]</sup>态离子 SH 参量的研究表明,这些被人们忽略的磁相互作用对基态 SH 参量的贡献是不可忽略的. 本文将在前人研究的基础上,利用完全对角化方法,研究 $6s$ 态离子在立方对称晶场中的 SH 参量的微观起源,理论中将首次同时包括 SO, SS, SOO 及 OO 四种磁相互作用对 SH 参量的贡献.

## 2. 理论背景

本文的研究是基于我们最近发展的 $C_{4v}$ 点群对称晶场中 $3d^5$ 体系的 Hamiltonian 能量矩阵,其方法是基于对体系 Hamiltonian 能量矩阵的完全对角化. 该体系的 Hamiltonian 可以写为

$$H = H_{ee}(B, C) + H_{CF}(B_{kq}) + H_m(\xi_d, M_k), \quad (1)$$

其中 $H_{ee}$ ,  $H_{CF}$ ,  $H_m$ 分别表示库仑相互作用、晶体场 Hamiltonian、磁相互作用. 参量 $B$ 和 $C$ 是电子之间库仑作用的 Racah 参数,  $B_{kq}$ 表示晶场参量. 在四角对称晶场下,仅仅有三个独立的晶场参量 $B_{20}$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{44}$ . 晶场 Hamiltonian 可以用 Wybourne<sup>[13]</sup>符号表示为

$$H_{CF} = B_{20} C_0^{(2)} + B_{40} C_0^{(4)} + B_{44} C_4^{(4)} + B_{4-4} C_{-4}^{(4)} \\ (Z \text{ 轴} // [001]). \quad (2)$$

在研究中,晶场参量通常能分为立方部分与非立方

部分的和,也就是<sup>[18]</sup>

$$B_{kq} = B_{kq}^{\text{Cubic}}(\text{cubic}) + B'_{kq}(\text{non-cubic}), \quad (3)$$

因此,对于四角对称类型 $T_2$ , (3)式中的晶场 Hamiltonian 可以表示为

$$H_{CF} = H_{CF}(\text{tetra}) + H_{CF}(\text{cubic}), \quad (4)$$

其中

$$H_{CF}(\text{tetra}) = B'_{20} C_0^{(2)} + B'_{40} C_0^{(4)}, \quad (5)$$

$$H_{CF}(\text{cubic}) = \sqrt{\frac{14}{5}} B_{44}^{\text{cubic}} \left[ C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \right]. \quad (6)$$

在立方对称下( $O_h$ 点群对称),只有立方参量 $B_{40}^{\text{cubic}}$ 是非零的,另外两个参量 $B'_{20}$ ,  $B'_{40}$ 均为零. 这表明在立方对称晶场中,仅仅有一个独立的晶场参量 $B_{40}^{\text{cubic}}$ ,它与文献中通常采用的立方晶场参量 $Dq$ 有关系<sup>[19]</sup> $B_{40} = 21Dq$ . (1)中磁相互作用项 $H_m$  ( $\xi_d, M_k$ )可以写为四个部分,即

$$H_m = H_{SO}(\xi_d) + H_{SS}(M_k) \\ + H_{SOO}(M_k) + H_{OO}(M_k), \quad (7)$$

式中 $H_{SO}$ 表示电子自旋与轨道(SO)之间的磁相互作用,  $H_{SS}$ 表示不同电子之间自旋与自旋(SS)磁相互作用,  $H_{SOO}$ 表示一个电子的自旋与另外一个电子轨道(SOO)之间的磁相互作用,  $H_{OO}$ 表示一个电子的轨道与另外一个电子轨道(OO)之间的磁相互作用. 对于 $d$ 电子, (7)式中 $k$ 只能取0和2,式中各项具体解析表达式可以在文献<sup>[11, 12, 14]</sup>中找到.

$3d^5$ 态离子包含252个微观态,在四角对称下,按照群表示理论,其能量矩阵可以约化为四个小矩阵,它们分别是 $E'\alpha'(62 \times 62)$ ,  $E'\beta'(62 \times 62)$ ,  $E''\alpha''(64 \times 64)$ ,  $E''\beta''(64 \times 64)$ . 有关基函数的选择和矩阵元的计算在我们以前的工作中已经出版<sup>[14, 20]</sup>. 获得的 Hamiltonian 矩阵是参量 $B, C, B_{kq}, \xi_d, M_0, M_2$ 的函数. 如果知道这些参量,统一对角化完全能量矩阵,将获得能级的精细分裂及其对应的全组态本征矢量.

自由 $3d^5$ 离子的基态是 $6s$ ,在立方( $O_h, T_d$ )对称晶场作用下, $6s$ 态不产生能级分裂,在 $O_h$ 晶场作用下,其晶场态为 $6A_{1g}$ ,而在 $T_d$ 晶场作用下,其晶场态为 $6A_1$ . 在磁相互作用下(包括SO, SS, SOO, OO),  $6A_{1g}$ 与 $6A_1$ 将进一步产生分裂,这个过程可以表示为

$$A_{1g} \otimes D^{(5/2)} \rightarrow A_{1g} \otimes (E'_g \oplus U'_g) \rightarrow E'_g \oplus U'_g \quad (8)$$

$$A_1 \otimes D^{(5/2)} \rightarrow A_1 \otimes (E'' \oplus U') \rightarrow E'' \oplus U'. \quad (9)$$

从上述关系式可以看出,在立方晶场与磁相互作用联合作用下,基态产生了进一步分裂.在下文将看到其分裂的数值刚好是零场分裂参量  $a$  的 3 倍,其分裂图像如图 1 所示.但必须指出的是,由于磁相互作用,基态已经不是纯自旋 6 重态,部分激发态(主要是自旋 4 重态)通过磁相互作用混合到基态.因此基态的全组态混合本征函数可以写成球对称群对应  $3d^5$  自由离子基函数  $\varphi_i (= |^{2S+1}L, M_S, M_L)$  的线性组合.这些基态混合本征矢量将用于下面 SH 参量的计算.

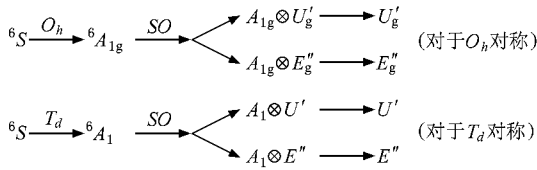


图 1  $^6S$  基态在立方对称晶场中分裂图像

立方对称晶场下  $3d^5$  离子  $^6S$  基态的等效自旋哈密顿可以写为

$$H_s = \beta g S \cdot B + \frac{a}{6} \left[ S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right]. \quad (10)$$

按照微观自旋哈密顿理论,等效自旋哈密顿  $H_s$  在等效自旋函数的矩阵元与(1)式真实哈密顿在立方基矢量空间上的矩阵元相等.由此获得自旋哈密顿参量(包括零场分裂参量  $a$  和 Zeeman  $g$  因子)的表示式

$$3a = E\left(\tilde{M}_s = \pm \frac{5}{2} \text{ 或 } \pm \frac{1}{2}\right) - E\left(\tilde{M}_s = \pm \frac{3}{2}\right), \quad (11)$$

式中  $E\left(\tilde{M}_s = \pm \frac{5}{2} \text{ 或 } \pm \frac{1}{2}\right)$  与  $E\left(\tilde{M}_s = \pm \frac{3}{2}\right)$  可以通过能量矩阵的完全对角化获得, $\tilde{M}_s$  表示等效自旋.

$$g = 2\{k \langle \psi_{+1/2} | L_0^{(1)} | \psi_{+1/2} + g_e \langle \psi_{+1/2} | S_0^{(1)} | \psi_{+1/2} \rangle\}, \quad (12)$$

或

$$g = \frac{\sqrt{2}}{3} \{k \langle \psi_{+1/2} | L_{-1}^{(1)} | \psi_{-1/2} - \langle \psi_{+1/2} | L_{+1}^{(1)} | \psi_{-1/2} \rangle + g_e \langle \psi_{+1/2} | S_{-1}^{(1)} | \psi_{-1/2} \rangle\}$$

$$- \langle \psi_{+1/2} | S_{+1}^{(1)} | \psi_{-1/2} \rangle\}, \quad (13)$$

式中,  $k$  是轨道缩减因子<sup>[21]</sup>,  $L_q^{(1)}$  与  $S_q^{(1)}$  是一阶不可约张量算符<sup>[22]</sup>,其矩阵元可以用 Racah 不可约算符方法计算<sup>[23]</sup>.  $\psi_{\pm 1/2}$  是基态全组态混合本征函数,它是基态与激发态的线性组合,可以表示为

$$|\psi_{1/2}\rangle = \sum_{i=1}^{62} a_i |\varphi_i\rangle, \quad (14a)$$

$$|\psi_{-1/2}\rangle = \sum_{i=1}^{62} b_i |\varphi_i\rangle, \quad (14b)$$

式中  $\varphi_i$  是  $3d^5$  电子组态自由离子基函数,  $a_i, b_i$  是全组态混合系数,它们可以通过对角化能量矩阵获取.

### 3. 自旋哈密顿参量的微观起源

自旋哈密顿参量的获得一般有两种方法,即微扰理论方法 (PTM)<sup>[6,21]</sup> 和完全对角化方法 (CDM)<sup>[14,16-18]</sup>. 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<sup>[24-26]</sup>.立方对称晶场下  $^6S(3d^5)$  态离子基态有两个自旋哈密顿参量,即零场分裂 (ZFS) 参量  $a$  与 Zeeman  $g$  因子.自由的  $3d^5$  离子包括一个自旋 6 重态、四个自旋四重态、12 个自旋二重态,它们分别是  $^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S$ , 其中自旋 6 重态  $^6S$  是基态. Watanabe<sup>[5]</sup> 在早期利用近似微扰方法 (PTM) 研究了  $^6S$  基态零场分裂参量  $a$ , 在研究中忽略了自旋二重态的贡献, 仅仅考虑自旋四重态对基态零场分裂参量的贡献, 由此获得了零场分裂参量的解析表达式

$$a = \frac{10\xi_d^4(Dq)^2}{P^2F} \left[ \frac{40}{DG} - \frac{1}{G^2} - \frac{16}{D^2} \right], \quad (15)$$

式中  $P, D, F, G$  代表相应自旋四重态  $^4P, ^4D, ^4F, ^4G$  与  $^6S$  态的能级差.按照 Watanabe 的理论公式,零场分裂参量  $a > 0$ , 且  $a(-Dq) = a(Dq)$ . 在 Watanabe 之后, Powell 等人<sup>[7]</sup> 利用近似微扰方法也研究了零场分裂参量  $a$ , 在研究中除了考虑自旋四重态外, 同时考虑了自旋二重态对基态零场分裂参量的贡献. Powell 等人的理论获得了  $a > 0, a(Dq) \neq a(-Dq), a(-|Dq|) > a(|Dq|)$ . 后来, Du 等人<sup>[8]</sup> 同样采用了 PTM 获得了  $^6S(3d^5)$  态离子零场分裂参

量  $a$  的 8 阶微扰公式,理论结果发现  $a > 0$ ,  $a(Dq) \neq a(-Dq)$  但  $a(-|Dq|) < a(|Dq|)$ . 很显然,这些结果之间存在着矛盾. 为了进一步澄清这些问题,系统获得立方对称晶场中 $^6S(3d^5)$ 态离子自旋哈密顿参量(包括零场分裂参量  $a$  与 Zeeman  $g$  因子. 上文提及的学者均未研究  $g$  因子问题)起源的微观机理. 本文在研究中除了考虑人们通常涉及的 SO 磁相互作用外,同时考虑了 SS, SOO, OO 磁相互作用. 文中所有结果采用了 CDM, 自旋哈密顿参量的计算采用了上文中(11)–(14)式. 由于本文采用的 CDM 考虑了  $3d^5$  态离子所有 252 个微观态对基态 $^6S$  自旋哈密顿参量的贡献,因此,它是精确获得自旋哈密顿参量的一条有效途径,也是检验 PTM 结果是否收敛的有效手段.

为了研究自旋哈密顿参量  $a$  与  $\Delta g (= (g_e - g))$ ,  $g_e = 2.0023$  随晶场参量  $Dq$  的变化,我们选择

表 1 立方对称中 $^6S$ 态离子自旋哈密顿参量随晶场参量  $Dq$  的变化  
( $B = 900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\xi_d = 400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k = 0.89$ ,  $M_0 = 0.2205$ ,  $M_2 = 0.016$ )

$Dq/\text{cm}^{-1}$	$3a/10^{-4} \text{ cm}^{-1}$							$\Delta g = (g_e - g)10^{-4}$				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
-1200	80.26	83.32	-2.08	-2.18	0	117	-1.89	7.4	7.1	7.3	7.0	0
-1000	42.06	43.54	-1.08	-1.29	0	63.7	-0.937	6.1	5.9	6.1	5.8	0
-800	21.18	21.68	-0.55	-0.77	0	34.4	-0.443	5.3	5.1	5.3	5.0	0
-600	9.45	9.4	-0.26	-0.44	0	17.7	-0.188	4.7	4.5	4.7	4.5	0
-400	3.06	2.77	-0.11	-0.23	0	7.86	-0.0622	4.4	4.2	4.4	4.2	0
-200	0.18	-0.09	-0.03	-0.09	0	2.40	-0.00825	4.2	4.0	4.2	4.0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	4.1	3.9	4.2	3.9	0
200	2.40	2.91	-0.01	0.03	0	0.178	-0.0301	4.2	4.0	4.2	4.0	0
400	7.86	9.16	-0.06	-0.02	0	3.06	-0.107	4.4	4.2	4.4	4.2	0
600	17.65	20.08	-0.19	-0.2	0	9.45	-0.260	4.7	4.5	4.7	4.5	0
800	34.42	38.44	-0.44	-0.58	0	21.1	-0.547	5.3	5.1	5.3	5.0	0
1000	63.59	69.87	-0.94	-1.34	0	42.1	-1.08	6.1	5.9	6.1	5.8	0
1200	116.96	126.58	-1.89	-2.77	0	80.2	-2.08	7.4	7.1	7.3	7.0	0

(A) 考虑了自旋二重态、四重态与 SO 磁相互作用 (B) 考虑了自旋二重态、四重态与 SO, SS, SOO, OO 磁相互作用 (C) 考虑了自旋四重态与 SO 磁相互作用 (D) 考虑了自旋四重态与 SO, SS, SOO, OO 磁相互作用 (E) 考虑了自旋二重态, 考虑 SO 或者考虑 SO, SS, SOO, OO 磁相互作用; (F) Powell 等人<sup>[7]</sup>的计算结果(考虑了自旋四重态、二重态和 SO 磁相互作用, 方法是近似微扰理论) (G) Powell 等人<sup>[7]</sup>的计算结果(考虑了自旋四重态和 SO 磁相互作用, 方法是近似微扰理论).

为了更直观地表示 $^6S(3d^5)$ 态离子自旋哈密顿参量随晶体场强度  $Dq$  的变化关系,在图 2(a)与图 3 中分别给出了同时考虑自旋四重态与自旋二重态对基态 $^6S$  态自旋哈密顿参量的贡献时参量  $a$  与  $\Delta g$  随  $Dq$  的关系曲线,图 2(b)则给出了仅仅考虑自旋四

重态对基态 $^6S$  态自旋哈密顿参量的贡献时  $a$  与  $Dq$  的关系曲线. 图中 CDM-SO 表示仅仅考虑 SO 磁相互作用时采用完全对角化方法的计算结果; CDM-Total 表示同时考虑 SO, SS, SOO 及 OO 磁相互作用时采用完全对角化方法的计算结果; PTM 表示仅仅考虑 SO

磁相互作用采用微扰近似方法的计算结果.

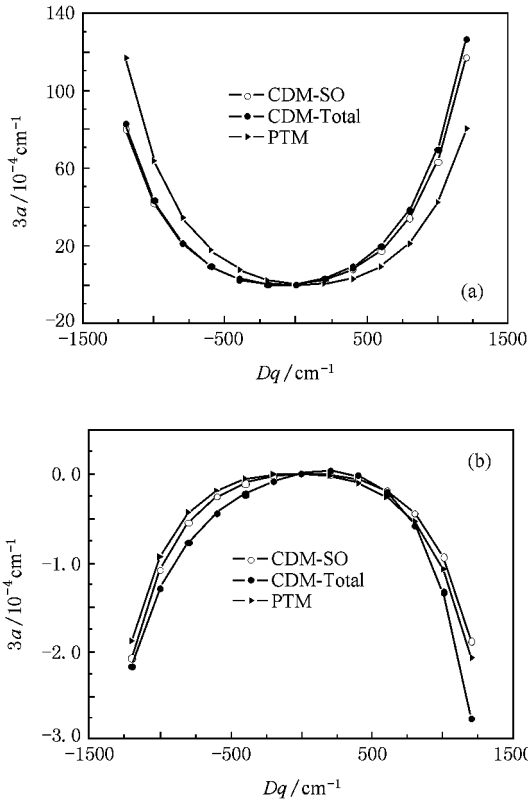


图2 立方对称晶场中<sup>6</sup>S 态离子零场分裂参量  $3a$  随晶场参量  $Dq$  变化曲线 (a)同时考虑自旋二重态和四重态对<sup>6</sup>S 态贡献时,零场分裂参量  $3a$  随晶场参量  $Dq$  的变化 (b)仅考虑四重态对<sup>6</sup>S 贡献时,零场分裂参量  $3a$  随晶场参量  $Dq$  的变化(图中 CDM-SO 表示仅仅考虑 SO 磁相互作用时采用完全对角化方法的计算结果,CDM-Total 表示同时考虑 SO,SS,S00 及 00 磁相互作用时采用完全对角化方法的计算结果,PTM 表示仅仅考虑 SO 磁相互作用采用微扰近似方法的计算结果.图中 PTM 采用了 Powell 等人的计算数据<sup>[7]</sup>)

为了分析不同磁相互作用对自旋哈密顿参量贡献的大小,我们取  $B = 800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\xi_d = 267 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k = 0.929$ ,  $M_0 = 0.2205$ ,  $M_2 = 0.016$ ,  $Dq = 850 \text{ cm}^{-1}$ , 计算了不同磁相互作用对自旋哈密顿参量的贡献,计算结果列在表 2 中.

从上文结果的分析,我们可以得出下列结论:

1) 在所选择的晶场区域,零场分裂参量  $a > 0$ , 这一结果与 Watanabe<sup>[5]</sup>,Powell<sup>[7]</sup>,Du 等人<sup>[8]</sup>的结果是一致的(见表 1).

2) 在所选择晶场区域, $a(-|Dq|) < a(|Dq|)$ , 这一结果与 Du 等人<sup>[8]</sup>的结果是一致的,也与最近 Zhou 等人<sup>[28]</sup>的工作一致.这表明 Watanabe 与 Powell 早期的工作确实有误.尤其应该指出的是:由表 1 数

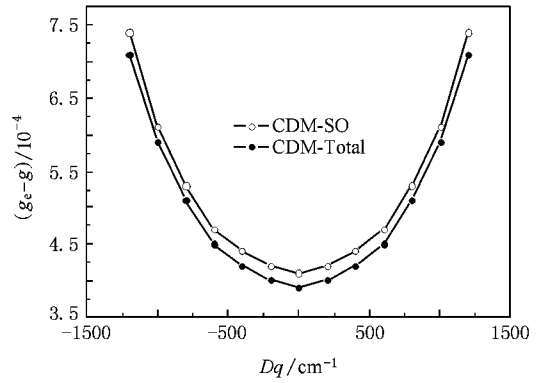


图3 立方对称晶场中<sup>6</sup>S 态离子 Zeeman  $g$  因子( $g_e - g$ )随晶场参量  $Dq$  变化曲线(图中计算数据同时考虑自旋二重态和四重态对<sup>6</sup>S 态的贡献.其他符号及参量同图 2)

据可以得到: $a(-Dq)_{\text{Powell}} = a(-Dq)_{\text{本文}}$ (见表 1(A)与(F)栏(C)与(G)栏),这表明无论是同时考虑自旋四重态与二重态还是仅仅考虑自旋四重态,Powell 等人的 PTM 结果在晶场参量取  $Dq$  时的值与本文 CDM 结果在晶场参量取  $-Dq$  时的结果正好相等,这也说明 Powell 的 PTM 公式确实有误.错误的最大可能是将  $Dq$  写为  $-Dq$  或者将  $\xi_d$  写为  $-\xi_d$ <sup>[9]</sup>.此外,我们发现:尽管  $a(-Dq) \neq a(Dq)$ ,但对 Zeeman  $g$  因子有关系  $g(-Dq) = g(Dq)$  成立.

3) 数值计算同时发现: $a(-Dq, -\xi_d, B, C) = a(Dq, \xi_d, B, C)$ ,  $\Delta g(-Dq, -\xi_d, B, C) = \Delta g(Dq, \xi_d, B, C)$ ,这一结果实质上是由于  $3d^5$  电子组态是半满有关.

表 2 不同磁相互作用对<sup>6</sup>S 态离子自旋哈密顿参量的贡献 ( $B = 800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\xi_d = 267 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Dq = 850 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k = 0.929$ ,  $M_0 = 0.2205$ ,  $M_2 = 0.016$ )

自旋哈密顿参量	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)
$3a/10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	13.6	0.17	0	0	19.51	11.49	13.70	0.17	0	17.03	
$(g_e - g)/10^{-4}$	3.10	0	0	0	3.1	2.9	3.1	0	0	2.9	

(A)考虑 SO 磁相互作用;(B)考虑 SS 磁相互作用;(C)考虑 S00 磁相互作用;(D)考虑 00 磁相互作用;(E)考虑 SO,SS 磁相互作用;(F)考虑 SO,S00 磁相互作用;(G)考虑 SO,00 磁相互作用;(H)考虑 SS,S00 磁相互作用;(I)考虑 SS,00 磁相互作用;(J)考虑 S00,00 磁相互作用;(K)考虑 SO,SS,S00,00 磁相互作用.

4) 为了研究自旋二重态与自旋四重态对 SH 贡献的相对大小,我们定义  $(X)_2$  ( $X$ ) ( $X \equiv a, \Delta g (= g_e - g)$ ) 分别表示纯自旋二重态、纯自旋四重态单独作用时对 SH 参量的贡献,而定义  $(X)_{\text{total}}$  表示同时考虑自旋二重态与四重态作用对 SH 参量的贡献.

表 1 中(B)(D)(E)比较发现,仅仅考虑自旋四重态获得的零场分裂参量  $a_4$  与仅仅考虑自旋二重态获得的零场分裂参量  $a_2$  之和并不等于同时考虑自旋四重态和自旋二重态是获得的零场分裂参量  $a_{\text{total}}$ ,即  $a_{\text{total}} \neq a_2 + a_4$ ,且当晶场变化时  $a_2$  恒为零.事实上,从我们的数值计算发现,在立方对称晶场作用下,对 ${}^6\text{S}(3d^5)$ 态离子而言,自旋二重态单独对零场分裂参量  $a$  没有任何贡献,自旋四重态单独对零场分裂参量  $a$  的贡献也非常小,零场分裂参量  $a$  主要来自自旋二重态与自旋四重态的联合作用,我们将其记为  $a_{2+4}$ ,这样  $a_{\text{total}} = a_2 + a_4 + a_{2+4}$ .为了更明确地表示自旋二重态、自旋四重态及其联合作用各自对自旋哈密顿参量相对贡献的大小,我们定义下列关系:

$$\gamma = \frac{|X_i|}{|X_{\text{total}}|} \times 100\%. \quad (16)$$

例如, $Dq = 1000 \text{ cm}^{-1}$ 时, $a_4 = -1.34 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , $a_2 = 0$ , $a_2 + a_4 = -1.34 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .很明显,纯自旋二重态与纯自旋四重态对 SH 参量  $a$  的贡献之和  $a_2 + a_4 = -1.34 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 在数量上远远小于  $a_{\text{total}} = 69.87 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;自旋二重态与自旋四重态对  $a$  的联合贡献为  $a_{2+4} = a_{\text{total}} - (a_2 + a_4) = 71.21 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .因此,我们得到纯自旋二重态对自旋哈密顿参量  $a$  贡献的相对比率为  $\gamma = \frac{|a_4|}{|a_{\text{total}}|} \times 100\% = 0$ ,纯自旋四重态对自旋哈密顿参量  $a$  贡献的相对比率为  $\gamma = \frac{|a_4|}{|a_{\text{total}}|} \times 100\% = 1.92\%$ .尽管自旋二重态与自旋四重态单独考虑时对 SH 参量  $a$  贡献非常小,但二者之间的联合作用对 SH 参量  $a$  的贡献的确非常大,即  $\gamma = \frac{|a_{2+4}|}{|a_{\text{total}}|} \times 100\% = 101.92\%$ .我们能够看到,在所选大多数晶场变化区域,自旋二重态与四重态联合作用对 SH 参量  $a$  相对贡献大于 100%,其原因是总的 SH 参量  $a_{\text{total}}$  为正值,而纯自旋四重态在大多数晶场变化区域对 SH 参量  $a$  的贡献为负值.另一方面,Zeeman  $g$  因子与零场分裂参量  $a$  的微观起源不同.从表 1 可以看到,自旋二重态对  $g$  因子的贡献为 0,这与零场分裂参量  $a$  一样,然而,在大多数晶场变化区域,总的  $\Delta g_{\text{total}}$ (见表 1(A)或(B)栏)与仅仅考虑四重态时的结果几乎相等(见表 1(C)或(D)栏),这就是说,纯自旋二重态及自旋二重态与自旋四重态联合作用对  $\Delta g$  因子的贡献几乎

都为零.例如, $Dq = 1000 \text{ cm}^{-1}$ 时, $\Delta g_{\text{total}} = 6.1$ , $\Delta g_4 = 6.1$ , $\Delta g_2 = 0$ ,所以  $\Delta g_{2+4} = \Delta g_{\text{total}} - (\Delta g_2 + \Delta g_4) = 0$ .这些结果表明,对  $g$  因子而言,主要贡献来自纯自旋四重态,纯自旋二重态及自旋二重态与自旋四重态联合作用的贡献非常小.

5)表 1 与表 2 给出了不同磁相互作用对自旋哈密顿参量贡献的具体数值.为了研究四种磁相互作用对 SH 贡献的相对大小,我们定义 $(Y)_{\text{SO}}$ 、 $(Y)_{\text{SS}}$ 、 $(Y)_{\text{SOO}}$ 、 $(Y)_{\text{OO}}$  ( $Y \equiv a$ ,  $\Delta g (= g_e - g)$ )分别表示 SO, SS, SOO, OO 磁相互作用单独作用时对 SH 参量的贡献,而定义 $(Y)_{\text{total}}$ 表示同时考虑 SO, SS, SOO, OO 四种磁相互作用对 SH 参量的贡献.我们发现在所有晶场区域

$$a_{\text{total}} \neq a_{\text{SO}} + a_{\text{SS}} + a_{\text{SOO}} + a_{\text{OO}}, \quad (17a)$$

$$(\Delta g)_{\text{total}} \neq (\Delta g)_{\text{SO}} + (\Delta g)_{\text{SS}} + (\Delta g)_{\text{SOO}} + (\Delta g)_{\text{OO}}, \quad (17b)$$

这表明同时考虑四种磁相互作用获取的 SH 参量并不等于单独考虑四种磁相互作用获取的 SH 参量之和,这也表明四种磁相互作用之间存在着一种联合作用,这种联合作用可以表示为

$$a_{\text{SO-SS-SOO-OO}} = a_{\text{total}} - [a_{\text{SO}} + a_{\text{SS}} + a_{\text{SOO}} + a_{\text{OO}}], \quad (18a)$$

$$(\Delta g)_{\text{SO-SS-SOO-OO}} = (\Delta g)_{\text{total}} - [(\Delta g)_{\text{SO}} + (\Delta g)_{\text{SS}} + (\Delta g)_{\text{SOO}} + (\Delta g)_{\text{OO}}]. \quad (18b)$$

因此,在立方对称晶场中, ${}^6\text{S}(3d^5)$ 态离子的 SH 参量起源于五种机理,即 SO, SS, SOO, OO 以及 SO-SS-SOO-OO 联合机理.在所选的晶场区域,当晶场变化时,下列关系式始终成立:

$$a_{\text{SO}} > a_{\text{SO-SS-SOO-OO}} \gg a_{\text{SS}} \neq 0,$$

$$a_{\text{SOO}} = a_{\text{OO}} \equiv 0, \quad (19a)$$

$$\Delta g_{\text{SO}} \gg \Delta g_{\text{SO-SS-SOO-OO}} \neq 0,$$

$$\Delta g_{\text{SS}} = \Delta g_{\text{SOO}} = \Delta g_{\text{OO}} \equiv 0. \quad (19b)$$

为了定量表示除 SO 机理外其他四种过去被人们忽略的机理,即 SS, SOO, OO 以及 SO-SS-SOO-OO 联合机理对 SH 参量贡献的百分数,我们定义了下列百分数参量:

$$\delta_Y = \frac{|Y_{\text{total}} - Y_{\text{SO}}|}{|Y_{\text{total}}|} \times 100\%, \quad (20)$$

式中, $Y$ 表示 $a$ ,  $\Delta g$ 参数.百分数参数  $\delta_Y$ 越大表示被人们过去忽略的四种机理的贡献越大, $\delta_Y$ 越小表示被人们过去忽略的四种机理的贡献越小.我们以

表 2 的数据为基础计算发现:  $\delta_a = 25.2\%$ ,  $\delta_{\Delta g} = 6.5\%$ . 这些结果表明来自除 SO 相互作用外的其他三种磁相互作用对 SH 参量  $a$  与  $g$  的贡献不可忽略, 尤其对零场分裂参量  $a$ .

作为本文理论的应用, 我们研究了  $Mn^{2+}(3d^5)$  掺杂  $KZnF_3$ ,  $RbCdF_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  四种晶体基质的自旋哈密顿参量, 其目的就是想说明晶场理论以及本文的 CDM 研究方法对立方晶场中  $^6S(3d^5)$  态离子的研究是非常有效的.  $KZnF_3$  晶体中  $Zn^{2+}$  处于  $O_h$  立方点群对称晶位, 当  $Mn^{2+}$  掺入时,  $Mn^{2+}$  离子替代了  $Zn^{2+}$  晶位, 因此, 掺杂离子  $Mn^{2+}$  处于  $O_h$  立方点群对称晶场; 按照  $KZnF_3$  晶体中  $Mn^{2+}$  离子的光谱, 文献 [29] 已经确定了其光谱参量  $B = 830 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3122 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Dq = 822 \text{ cm}^{-1}$ ; SS, SOO 与 OO 磁相互作用参数采用了  $Mn^{2+}$  的数据 [27]:  $M_0 = 0.2205 \text{ cm}^{-1}$ ,  $M_2 = 0.016 \text{ cm}^{-1}$ . 自由  $Mn^{2+}$  离子的 Racah 参量 [19]  $B_0 = 915.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C_0 = 3516.3 \text{ cm}^{-1}$ . 按照近似关系  $N^2 \approx (\sqrt{B/B_0} + \sqrt{C/C_0})/2$ , 我们估算得到轨道缩减因子

$k \approx N^2 \approx 0.947$ . 采用上述参量, 并拟合实验的自旋哈密顿参量  $a$  和  $g$ , 获得 SO 参量  $\xi_d = 299 \text{ cm}^{-1}$ . 用类似的方法我们研究了  $Mn^{2+}$  掺杂  $RbCdF_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  晶体的自旋哈密顿参量, 所有结果列在表 3 中. 从表 3 可以看出, 无论是零场分裂参量  $a$ , 还是  $g$  因子, 理论计算都与实验符合很好. 为了表示除 SO 机理外的其他四种机理, 即 SS, SOO, OO 及 SO-SS-SOO-OO 联合机理对自旋哈密顿参量贡献的相对大小, 在表 3 中也列出了相关数据  $\delta$ . 从中可以看到, 对于这四种掺杂晶体材料, 来自其他四种机理对零场分裂参量  $a$  的贡献都在 15% 以上, 例如  $Mn^{2+} : CaO$  中, 其贡献达到 20.2%. 另一方面, 我们能够看到其他四种机理对  $g$  因子的贡献非常小,  $g$  因子主要来自 SO 磁相互作用与自旋四重态的联合作用. 近年来, 由于 SH 参量对于晶体微观结构的敏感性, 许多研究者都利用 SH 参量研究掺杂晶体的微观结构、缺陷、结构无序 (structural disorder) 等, 如果忽略这三种磁相互作用对 SH 参量的贡献将无法获得可靠的结果.

表 3  $Mn^{2+}$  离子在几种立方对称晶体的自旋哈密顿参量 ( $M_0 = 0.2205 \text{ cm}^{-1}$ ,  $M_2 = 0.016 \text{ cm}^{-1}$ )

掺杂晶体	$Mn^{2+} : KZnF_3$		$Mn^{2+} : RbCdF_3$		$Mn^{2+} : MgO$		$Mn^{2+} : CaO$		
$B/\text{cm}^{-1}$	830		825		800		800		
$C/\text{cm}^{-1}$	3122		3136		3000		3000		
光谱参量	$Dq/\text{cm}^{-1}$	822		715		1200		850	
	$k$	0.947		0.947		0.929		0.929	
	$\xi_d/\text{cm}^{-1}$	299		305		269		267	
文献	[29]		[29]		[30]		[9]		
自旋哈密顿参量	$a/10^{-4}\text{cm}^{-1}$	$g$	$a/10^{-4}\text{cm}^{-1}$	$g$	$a/10^{-4}\text{cm}^{-1}$	$g$	$a/10^{-4}\text{cm}^{-1}$	$g$	
文献	[31]	[31]	[32]	-	[33]	[33]	[34]	[34]	
实验	$6.3 \pm 0.1$	$2.0021 \pm 0.0005$	$4.7 \pm 0.2$	-	18.6	$2.0014 \pm 0.0005$	$5.9 \pm 0.3$	$2.0009 \pm 0.0005$	
(A)	6.33	2.00196	4.77	2.00198	18.4	2.00184	5.68	2.00199	
(B)	5.23	2.00199	3.92	2.002	15.54	2.00187	4.53	2.00201	
$\delta/\%$	17.4	0.0015	17.8	0.001	15.5	0.0015	20.2	0.001	

(A) 考虑 SO, SS, SOO, OO 磁相互作用; (B) 考虑 SO 磁相互作用.

## 4. 结 论

立方 ( $O_h, T_d$ ) 对称晶场作用下,  $^6S(3d^5)$  态离子基态自旋哈密顿参量 (包括零场分裂参量  $a$  与 Zeeman  $g$  因子) 起源于激发态与四种磁相互作用联合作用的结果, 二者缺一不可. 在考虑  $^6S(3d^5)$  离子所有激发态时, 从磁相互作用角度看, 自旋哈密顿参

量起源五种机理, 它们分别是 SO 机理, SS 机理, SOO 机理, OO 机理及 SO-SS-SOO-OO 联合作用机理. 在所选的晶场区域,  $a_{SO} > a_{SO-SS-SOO-OO} \gg a_{SS}$ ,  $a_{SOO} = a_{OO} \equiv 0$ ,  $\Delta g_{SO} \gg \Delta g_{SO-SS-SOO-OO}$ ,  $\Delta g_{SS} = \Delta g_{SOO} = \Delta g_{OO} = 0$  成立. 这些结果表明: 零场分裂参量起源 SO 机理、SO-SS-SOO-OO 联合作用机理及 SS 机理, 而 Zeeman  $g$  因子起源于零场分裂参量起源 SO 机理与 SO-SS-SOO-OO 联合作用机理. 尽管 SS, SOO, OO 磁相互作用单独存

在时自旋哈密顿参量的贡献非常小,甚至结果为零,但这三种磁相互作用与 SO 磁相互作用的联合作用对自旋哈密顿参量的贡献是非常可观的,尤其对零场分裂参量  $a$  而言,这种联合作用更为重要. 在我们研究的四种掺杂材料中,SO-SS-SOO-OO 联合作用均超过 15%,其中  $Mn^{2+}$ :CaO 晶体中,其贡献达到 20.2%. 这表明除 SO 磁相互作用外的其他三种磁相互作用不可忽略.

$3d^5$  离子的基态是  $6S$ ,激发态包括 4 个自旋四重态和 12 个自旋二重态. 研究表明:对零场分裂参量  $a$  而言,纯自旋二重态对其没有贡献,纯自旋四重态对其贡献非常小,其主要贡献来自自旋二重态与自旋四重态的联合作用. 而对  $g$  因子而言,纯自

旋二重态对其没有贡献,自旋二重态与自旋四重态的联合作用的贡献也非常小,主要贡献来自纯四重态的贡献. 此外我们发现, Watanabe<sup>[5]</sup>与 Powell 等人<sup>[7]</sup>早期的工作确实有误,在我们所选晶场区域,关系式  $a > 0, a(-|Dq|) < a(|Dq|), g(-Dq) = g(Dq), a(-Dq, -\xi_d, B, C) = a(Dq, \xi_d, B, C), \Delta g(-Dq, -\xi_d, B, C) = \Delta g(Dq, \xi_d, B, C)$  成立.

作为本文理论的应用,我们研究了  $Mn^{2+}(3d^5)$  掺杂  $KZnF_3, RbCdF_3, MgO, CaO$  四种晶体基质的自旋哈密顿参量,理论与实验符合很好,这表明晶场理论及本文的 CDM 方法对  $6S(3d^5)$  态离子的研究是成功的.

- [1] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [2] Petit L, Schulthess T C, Svane A, Szotek Z, Temmerman W M, Janotti A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045107
- [3] Chang K, Xia J B 2004 *Physics* **33** 414 (in Chinese) [常凯、夏建白 2004 物理 **33** 414]
- [4] Chikoidze E, Dumont Y, Von Bardeleben H J, Gleize J, Jomard F, Rzepka E, Berrera G, Ferrand D, Gorochov O 2007 *Appl. Phys. A* **88** 167
- [5] Watanabe H 1957 *Prog. Theor. Phys.* **18** 405
- [6] Macfarlane R M 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 2066
- [7] Powell M J D, Gabriel J R, Johnston D F 1960 *Phys. Rev. Lett.* **5** 145
- [8] Du M L, Zhao M G 1985 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** 3241
- [9] Yu W L 1989 *Phys. Rev. B* **39** 622
- [10] Barnes J A, Carroll B L, Flores L M, Hedges R M 1970 *Atomic Data* **2** 1
- [11] Blume M, Watson R E 1963 *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 271** 565
- [12] Blume M, Watson R E 1962 *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 270** 127
- [13] Wybourne B G 1965 *Spectroscopic Properties of Rare Earth* (Wiley, New York)
- [14] Hao Y, Yang Z Y 2006 *J. Magnet. Magnet. Mater.* **299** 445
- [15] Wei Q, Yang Z Y, Wang C J, Qu Q M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 507 (in Chinese) [魏群、杨子元、王参军、屈启明 2007 物理学报 **56** 507]
- [16] Yang Z Y, Hao Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2883 (in Chinese) [杨子元、郝跃 2005 物理学报 **54** 2883]
- [17] Yang Z Y 2007 *J. Lum.* **126** 753
- [18] Yeung Y Y, Rudowicz C 1992 *Computers Chem.* **16** 207
- [19] Morrison C A 1992 *Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials* (Berlin: Springer-Verlag)
- [20] Rudowicz C, Yang Z Y, Yeung Y Y, Qin J 2003 *J. Chem. Phys. Solids* **64** 1419
- [21] Macfarlane R M 1970 *Phys. Rev. B* **1** 989
- [22] Racah G 1943 *Phys. Rev.* **63** 367
- [23] Silver B L 1976 *Irreducible Tensor Methods* (New York: Academic Press)
- [24] Zhao M G, Lei Y 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 529
- [25] Yang Z Y, Rudowicz C, Qin J 2002 *Physica B* **318** 188
- [26] 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]
- [27] Fraga S, Karwowski J, Saxena K M S 1976 *Handbook of Atomic Data* (Elsevier, Amsterdam)
- [28] Zhou K W, Zhao S B, Ning Y M 1991 *Phys. Rev. B* **43** 3712
- [29] Rodriguez F, Moreno M 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 692
- [30] Koid P, Blazey K W 1976 *J. Phys. C* **9** L167
- [31] Jeck R K, Krebs J J 1972 *Phys. Rev. B* **5** 1677
- [32] Rousseau J J, Leble A, Fayet J C 1978 *J. Phys. (Paris)* **39** 1215
- [33] Low W 1957 *Phys. Rev.* **105** 792
- [34] Shuskus A J 1962 *Phys. Rev.* **127** 1529



# Magnetic interactions as well as microscopic origins of the spin-Hamiltonian parameters for ${}^6S(3d^5)$ state ions in cubic symmetry crystal field<sup>\*</sup>

Yang Zi-Yuan<sup>†</sup>

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

(Received 10 December 2007; revised manuscript received 29 December 2007)

## Abstract

The magnetic interactions as well as the microscopic origins of the spin-Hamiltonian (SH) parameters including  $a$ ,  $g$ , and  $\Delta g$  for  ${}^6S(3d^5)$  state ion in cubic symmetry crystal field, taking into account the spin-spin (SS), the spin-other-orbit (SOO), the orbit-orbit (OO) magnetic interactions besides the well-known spin-orbit (SO) magnetic interaction, have been investigated using the complete diagonalization method (CDM). It is shown that the SH parameters arise from the five microscopic mechanisms of SO coupling, SS coupling, SOO coupling, OO coupling, and SO-SS-SOO-OO combined coupling. The relative importance of the contributions of the mechanisms to the SH parameters are investigated. It is shown that the SO coupling mechanism and the SO-SS-SOO-OO combined coupling mechanism are the most important of these coupling mechanisms. The contributions from SS coupling mechanism, SOO coupling mechanism, OO coupling mechanism to the SH parameter are quite small but their combined effects (SO-SS-SOO-OO combined coupling mechanism) is appreciable. The zero-field splitting (ZFS) arises from the net spin quartet states as well as the combined effects between the spin doublet states and the spin quartets states whereas the Zeeman  $g$  (or  $\Delta g$ ) factor arises from the net spin quartet states. The contributions to the SH parameters from the net spin doublet states are zero. It is found that the relations:  $a > 0$ ,  $a(-|Dq|) < a(|Dq|)$ ,  $g(-Dq) = g(Dq)$ ,  $a(-Dq, -\xi_d, B, C) = a(Dq, \xi_d, B, C)$  and  $\Delta g(-Dq, -\xi_d, B, C) = \Delta g(Dq, \xi_d, B, C)$  always hold for the selected crystal field area. Illustrative evaluations are performed for the four typical materials.  $Mn^{2+}$ :  $KZnF_3$ ,  $Mn^{2+}$ :  $RbCdF_3$ ,  $Mn^{2+}$ :  $MgO$  and  $Mn^{2+}$ :  $CaO$ . Good agreement between the theoretical values and the experimental results are obtained.

**Keywords:** spin-Hamiltonian (SH) parameter,  ${}^6S(3d^5)$  state ion, magnetic interaction, complete diagonalization method (CDM)

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

<sup>\*</sup> Project supported by the Science and Technology Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2006K04-G29), the National Defense Foundation (Grant No. EP060302) and the Key Program of the Scientific Research of Baoji University of Arts and Science, China (Grant No. ZK2505).

<sup>†</sup> E-mail: yzyuan@tom.com