

三角对称晶场中 ${}^6S(3d^5)$ 态离子零场分裂参量的微观起源*

杨子元[†]

(宝鸡文理学院物理与信息技术系, 宝鸡 721007)

(2010年4月6日收到; 2010年6月9日收到修改稿)

基于完全对角化方法(complete diagonalization method, CDM), 研究了 ${}^6S(3d^5)$ 态离子在三角晶场(包括 C_{3v} , D_3 , D_{3d} 点群对称晶场)中零场分裂(zero-field splitting, ZFS)参量 D 和 $(a-F)$ 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: 在三角对称晶场中, ${}^6S(3d^5)$ 态离子的ZFS参量在所选晶场的大多部分区域主要起源于SO机理, 但SS机理、SOO机理、OO机理对ZFS参量的贡献不能被忽略. 此外研究表明: ZFS参量 D 和 $(a-F)$ 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, 纯自旋二重态对ZFS参量 D 和 $(a-F)$ 的贡献为零. 我们发现二阶ZFS参量 D 与四阶ZFS参量 $(a-F)$ 有不同的微观起源. 二阶ZFS参量 D 主要来自自旋四重态的贡献, 而四阶ZFS参量 $(a-F)$ 主要来自自旋二重态与自旋四重态联合作用的贡献. 作为本文理论的应用, 研究了掺杂晶体材料 $Fe^{3+}: Al_2O_3$, 理论与实验测量符合很好.

关键词: ${}^6S(3d^5)$ 态离子, 零场分裂参量, 磁相互作用, 完全对角化方法

PACS: 75. 10. Dg, 76. 30. Fc, 71. 70. Ch, 71. 70. Ej

1. 引言

过渡金属离子(如 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+})是大多数激光材料、稀磁半导体材料、非线性光学材料以及纳米发光材料中的激活离子, 这些激活离子的掺入对于材料的微观结构、磁光、磁电等性能将产生重要影响, 尤其是过渡金属磁离子 Fe^{3+} 或者 Mn^{2+} 掺杂非磁半导体材料而形成的稀磁半导体材料(如 Mn^{2+} 或 Fe^{3+} 掺杂ZnO或GeN), 因为其优异的磁光、磁电以及独特的性能, 使其在磁感应器、高密度非易失性存储器、自旋晶体管、量子信息处理和自旋量子计算机等领域有广阔的应用前景, 因此, 引起了国内外学者的广泛关注和兴趣, 使得过渡金属离子掺杂的磁性材料逐渐成为材料领域中新的研究热点^[1-5]. 过渡金属磁性离子 Fe^{3+} 或 Mn^{2+} 属 $3d^5$ 电子组态, 而处于自由态的 $3d^5$ 离子, 其基态为 6S 态. 由于基态 6S 态的轨道角动量 $L=0$, 使得 $3d^5$ 态的过渡金属离子的研究比其他组态离子(如 $3d^2$ 或

$3d^3$ 离子)研究要复杂得多. 众所周知, 零场分裂(zero-field-splitting, ZFS)参量是描述过渡金属磁性离子在晶体材料中重要的物理参量, 由于ZFS参量随晶体结构的微变非常敏感, 使得过渡金属磁性离子在晶体材料中ZFS参量的研究能够提供掺杂材料光磁性能、晶格畸变、缺陷及高压行为等大量微观信息^[5-11]. 长期以来, 对三角对称晶场(包括 C_{3v} , D_3 , D_{3d} 点群对称晶场)中 6S 态离子ZFS参量的研究受到了国内外学者的广泛关注, 国内外许多学者对 6S 态离子ZFS参量的研究中做出了重要贡献^[12-16]. Blume和Orbach^[12]将“自由离子”哈密顿与晶场的立方场部分作为零级哈密顿, 将晶场的非立方项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)^[13]获得了 6S 态离子ZFS二阶参量 D 的微扰计算公式^[12], Yu等人^[11]则用微扰理论方法获得了 6S 态离子ZFS二阶参量 D 与四阶参量 F 与 a , Febraro^[15]与Wang等人^[16]利用能量矩阵完全对角化方法(CDM)研究了 6S 态离子ZFS的二阶参量 D . 然而, 这些工作中大多

* 陕西省自然科学基金(批准号: 2010JM1015)及宝鸡文理学院重点科研基金(批准号: ZK0842)资助的课题.

[†] E-mail: yzyuan@tom.com

数只考虑了电子自旋-轨道(SO)之间磁相互作用,同时,大多数工作只研究⁶S态离子 ZFS 二阶参量 D .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,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,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^[17-20].最近,我们对⁴B₁(3d³)态离子 ZFS 参量的研究表明^[8, 21],这些被人们忽略的磁相互作用对基态 ZFS 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(CDM),研究了三角对称晶场中⁶S态离子基态 ZFS 参量的微观起源,研究中我们将考虑 3d⁵ 电子所有 252 个微观态对基态 ZFS 参量的影响,同时理论中将首次同时包括 SO,SS,SOO 及 OO 四种磁相互作用对 ZFS 参量的贡献,这些研究工作将为利用 ZFS 参量研究 Fe³⁺, Mn²⁺ 掺杂材料晶格畸变、缺陷及光磁性能等提供一条有效途径.

2. 理论分析

自由 3d⁵ 电子组态的基态是⁶S,在三角对称晶

场(包括 C_{3v}, D₃, D_{3d}点群)单独作用下,其⁶S 基态不发生任何能级分裂,但在 C_{3v}或 D₃ 点群对称晶体作用下,其不可约表示变为⁶A₁,在 D_{3d}点群对称晶场作用下,其不可约表示变为⁶A_{1g},在磁相互作用下(包括 SO,SS,SOO,OO),⁶A₁ 和⁶A_{1g}将产生分裂,这个过程可以分别表示为

$$A_1 \otimes D^{(5/2)} \rightarrow A_1 \otimes (2E' \oplus E'') \rightarrow E' \oplus E'' \oplus E' \quad (\text{对于 } C_{3v} \text{ 或 } D_3 \text{ 点群}), \quad (1a)$$

$$A_{1g} \otimes D^{(5/2)} \rightarrow A_{1g} \otimes (2E'_g \oplus E''_g) \rightarrow E'_g \oplus E''_g \oplus E'_g \quad (\text{对于 } D_{3d} \text{ 点群}). \quad (1b)$$

按照群表示理论,一个不可约表示对于一个能级.从关系式(1)可以看出,基态⁶S在三角晶场和磁相互作用联合作用下,都表示成三个不可约表示,这表明三角晶场与磁相互作用联合作用使⁶S态分裂为三个能级,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六重态,部分高激发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表示为球对称群对应 3d⁵ 自由离子基函数 $\varphi_i (= |^{2S+1}L, M_s, M_L\rangle)$ 的线性组合.

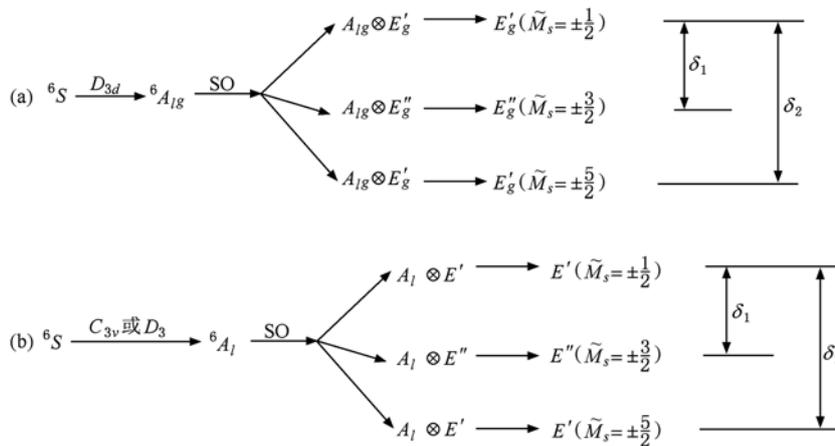


图 1 ⁶S 基态在三角对称晶场中分裂图像 (a) D_{3d}对称; (b) C_{3v}或 D₃ 对称

按照微观自旋哈密顿理论,对于三角对称晶场,基态⁶S态 ZFS 的有效自旋哈密顿可以表示为^[22]

$$H_s = \frac{1}{3}DO_2^0 - \frac{1}{180}(a - F)O_4^0 - \frac{\sqrt{2}}{9}aO_4^3 \quad (z//C_3 \text{ 轴}), \quad (2)$$

式中 D 是基态二阶 ZFS 参量, F 与 a 是基态四阶 ZFS 参量. 式中 Steven 算符 O_n^m 可以表示为

$$O_2^0 = 3S_z^2 - S(S+1), \quad (3a)$$

$$O_4^0 = 35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2, \quad (3b)$$

$$O_4^3 = \frac{1}{4}[S_z(S_+^3 + S_-^3) + (S_+^3 + S_-^3)S_z], \quad (3c)$$

以自旋态 $|S = \frac{5}{2}, M_s\rangle$ 为基求解自旋哈密顿 H_s 的久期方程,能够获得⁶S基态在三角对称晶场和磁相

互作用共同作用下分裂的三个能级^[22, 23]：

$$E_1(\tilde{M}_s = \pm 5/2) = \frac{1}{3}D - \frac{1}{2}(a - F) + \frac{1}{6} \{ (18D + a - F)^2 + 80a^2 \}^{1/2}, \quad (4a)$$

$$E_2(\tilde{M}_s = \pm 3/2) = -\frac{2}{3}D + (a - F), \quad (4b)$$

$$E_3(\tilde{M}_s = \pm 1/2) = \frac{1}{3}D - \frac{1}{2}(a - F) - \frac{1}{6} \{ (18D + a - F)^2 + 80a^2 \}^{1/2}, \quad (4c)$$

按照微观自旋哈密顿理论^[24, 25], 从有效自旋哈密顿获取的三个能级 E_1, E_2, E_3 应与真实物理哈密顿对应的基态能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ 相等. 然而, 对于三角对称晶场中的 $3d^5$ 离子有三个非零的 ZFS 参量 D, F 和 a , 而 $3d^5$ 离子在三角对称中独立的基态跃迁的数量只有两个(看图 1), 因此, 通常在研究中要做一些近似. 研究发现, 当 $\tan 2\alpha = [\sqrt{80}a/(a - F + 18D)]$ 非常小的情况下, 我们能够得到下面关系式:

$$D \approx \frac{1}{28}(5\delta_2 - \delta_1), \quad (5a)$$

$$a - F \approx \frac{3}{14}(3\delta_1 - \delta_2), \quad (5b)$$

其中能级差 δ_1 和 δ_2 (如图 1) 可以表示为

$$\delta_1 = E_2(|\tilde{M}_s = \pm 3/2\rangle) - E_3(|\tilde{M}_s = \pm 1/2\rangle) = \varepsilon_2 - \varepsilon_3, \quad (6a)$$

$$\delta_2 = E_1(|\tilde{M}_s = \pm 5/2\rangle) - E_3(|\tilde{M}_s = \pm 1/2\rangle) = \varepsilon_1 - \varepsilon_3. \quad (6b)$$

在实际 Fe^{3+} 或 Mn^{2+} 掺杂晶体材料中, 一般的情况下, 二阶 ZFS 参量 D 要远远大于四阶 ZFS 参量 a 和 F , 这就导致 $\tan 2\alpha$ 非常之小, 例如, 对于 Fe^{3+} : Al_2O_3 材料^[26], 我们获得 $\tan 2\alpha \cong 0.068$, 对于 Mn^{2+} : ZnO 材料^[27], 我们有 $\tan 2\alpha \cong 0.014$. 因此, 对于 Fe^{3+} 或 Mn^{2+} 掺杂晶体材料, 如果 $D \gg a(F)$, 就能保证 $\tan 2\alpha$ 非常小, 这时, 关系式(5)将是一个非常好的近似.

三角对称晶场作用下, 基态⁶S($3d^5$) 能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 和 ε_3 的获得基于最近发展的 CFA/MSH (Crystal Filed Analysis/Microscopic Spin Hamiltonian) 软件^[25, 28, 29], 这个软件是在 Yeung 和 Rudowicz^[30, 31] 早期发展的 CFA 软件基础上发展起来的. 其理论方法是基于对三角对称下 $3d^5$ 离子体系真实 Hamiltonian 能量矩阵的完全对角化. 在三角角对称晶场 (C_{3v}, D_3, D_{3d}) 中, $3d^5$ 离子的真实 Hamiltonian

可以被写为

$$H = H_{ee}(B, C) + H_{CF}(B_{kq}) + H_m(\xi_d, M^{(k)}), \quad (7)$$

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, 在三角对称下, 仅仅有三个独立的晶场参量 B_{20}, B_{40}, B_{43} . 磁相互作用可以表示为

$$H_m = H_{S0}(\xi_d) + H_{SS}(M^{(k)}) + H_{S00}(M^{(k)}) + H_{00}(M^{(k)}), \quad (8)$$

式中 H_{S0} 表示电子自旋与轨道之间的磁相互作用项, H_{SS} 表示电子之间的自旋与自旋磁相互作用, H_{S00} 表示一个电子的自旋与另外一个电子轨道之间的磁相互作用, H_{00} 一个电子的轨道与另外一个电子轨道之间的磁相互作用. 对于 $3d^N$ 电子组态, (8) 中 k 只能取 0 和 2, 且 $M_0 = M^{(0)}/7, M_2 = M^{(2)}/49$. (7) 式中晶场 Hamiltonian 可以用 Wybourne^[32] 符号表示为

$$H_{CF} = B_{20}C_0^{(2)} + B_{40}C_0^{(4)} + B_{43}C_3^{(4)} + B_{4-3}C_{-3}^{(4)} \quad (Z \text{ 轴 } // [111]), \quad (9)$$

一般情况下, 晶场参量之间满足关系式 $B_{4-3} = -B_{43}$. 为了方便, 在研究中, 通常将三角晶场看作立方晶场产生三角畸变而形成, 三角晶场可以看作立方部分与非立方部分的和组成, 因此, 定义下列关系^[14]:

$$B'_{40} = B_{40} - \sqrt{7/10}B_{43}, \quad (10)$$

$$D_q = -\frac{1}{28}(B_{40} + \sqrt{7/10}B_{43}), \quad (11)$$

式中参量 B_{20} 和 B'_{40} 表征晶场的纯三角部分, 当 $B_{20} = B'_{40} = 0$ 时, 纯三角晶场消失, 仅剩一个立方晶场参量 D_q , 这时晶场由三角晶场变为立方晶场.

$3d^5$ 态离子包含 252 个微观态, 建立的能量矩阵是 252×252 阶. 按照群表示理论, 在三角对称下, 其能量矩阵可以约化为三个小矩阵, 它们分别是 $E'\alpha' (84 \times 84), E'\beta' (84 \times 84), E'' (84 \times 84)$. 在零磁场下, $E'\alpha'$ 与 $E'\beta'$ 不可约表示对应的能量矩阵的本征值是完全简并的, E'' 不可约表示对应的能量矩阵的本征值本身也是二重简并. 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, 将获得所有能级的精细分裂及其对应的全组态本征矢量, 其中包括基态⁶S 分裂的三个能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ 和对应的六个全组态本征函数 $|\psi_{\pm 5/2}\rangle, |\psi_{\pm 3/2}\rangle, |\psi_{\pm 1/2}\rangle$ (基态分裂的三个能级都是 Kramers 双重简并态).

3. 理论结果与分析

正如前文所述,ZFS 参量是描述过渡金属磁性离子在晶体材料中重要的物理参量,由于 ZFS 参量随晶体结构的微变非常敏感,因此,ZFS 参量的研究能提供掺杂材料光磁性能、晶格畸变、缺陷及高压行为等大量微观信息. 近年来,尽管前人关于三角对称(C_{3v}, D_3, D_{3dh})晶场中 ${}^6S(3d^5)$ 态离子 ZFS 参量研究做了大量的工作,但在前人的研究中,无论是微扰近似方法还是全组态对角化方法,对于 ZFS 参量的研究都是基于 SO 磁相互作用机理. 为了研究 SS,SOO 以及 OO 磁相互作用对 ZFS 参量的贡献,我们在完全对角化研究中除了考虑 SO 磁相互作用外,也同时考虑了 SS,SOO 以及 OO 磁相互作用. 在研究中我们选择了典型的 $3d^5$ 离子的光谱参数^[33, 34]: $B = 900 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3300 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_d = 400 \text{ cm}^{-1}$, $M_0 = 0.2917 \text{ cm}^{-1}$, $M_2 = 0.0229 \text{ cm}^{-1}$. 为具一般性,我们选择了较宽的晶场范围,即 $300 \text{ cm}^{-1} \leq D_q \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$, $-10000 \text{ cm}^{-1} \leq B'_{20} \leq 10000 \text{ cm}^{-1}$, $-10000 \text{ cm}^{-1} \leq B'_{40} \leq 10000 \text{ cm}^{-1}$.

为了定量表示除 SO 磁相互作用外其他三种过去被人们忽略的磁相互作用,即 SS,SOO 以及 OO

磁相互作用对零场分裂参量贡献的百分数,我们定义了下列百分数参量:

$$\sigma_X = \frac{|X_Q - X_T|}{|X_Q|} \times 100\%, \quad (12)$$

式中, X 表示零场分裂参量 D 和 $(a - F)$, Q 表示同时考虑自旋二重态、四重态与 SO,SS,SOO,OO 磁相互作用对 ZFS 参量的贡献, T 表示同时考虑了自旋二重态、四重态与 SO 磁相互作用对 ZFS 参量的贡献. 百分数参数 σ_X 越大表示被人们过去忽略的三种磁相互作用对零场分裂参量的贡献越大, σ_X 越小表示被人们过去忽略的三种磁相互作用对零场分裂参量的贡献越小. 我们的数值计算发现,百分数参数 σ_X 随晶场参量的变化而变化,相关的百分数参数被列在表 1 中的第六列和第十三列及表 2 和表 3 的第二行和第三行,为了表示 ZFS 参量 D 和 $(a - F)$ 随晶场参量的变化,在表 1 同时给出了三种不同情况下 ZFS 参量的计算值. 从表 1—3 可以看出,百分数参数 σ_D 和 $\sigma_{(a-F)}$ 在部分晶场区域比较小,而在另外的部分区域则较大,例如,表 2 中, $B'_{20} = 10000 \text{ cm}^{-1}$ 时, σ_D 达 74.4%, $\sigma_{(a-F)}$ 仅 9.4%; 表 3 中, $B'_{40} = -8000 \text{ cm}^{-1}$ 时, σ_D 仅 6.8%, $\sigma_{(a-F)}$ 则达 24.7%. 这表明,除 SO 磁相互作用外的另外三种磁相互作用 SS,SOO 及 OO 对 ZFS 参量的贡献是不可忽略的.

表 1 ZFS 参量 D 和 $(a - F)$ 及百分比参数 σ, γ, μ 随晶场参量 D_q 的变化

D_q / cm^{-1}	$D / 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$							$(a - F) / 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$						
	(A)	(B)	(C)	(D)	σ_D	γ_D	μ_D	(A)	(B)	(C)	(D)	$\sigma_{(a-F)}$	$\gamma_{(a-F)}$	$\mu_{(a-F)}$
300	132.2	131.5	131.8	0	0.5	99.7	0.3	2.6	2.2	-0.2	0	15.4	-7.7	107.7
500	199.8	203.1	199.0	0	1.7	99.6	0.4	6.1	5.1	-0.5	0	16.4	-8.2	108.2
700	274.8	282.4	273.6	0	2.8	99.6	0.4	11.9	10.2	-0.9	0	14.3	-7.6	107.6
900	361.1	373.3	359.1	0	3.4	99.4	0.6	21.7	18.8	-1.5	0	13.4	-6.9	106.9
1100	464.4	482.1	461.2	0	3.8	99.3	0.7	38.8	34.4	-2.5	0	11.3	-6.4	106.4
1300	594.3	618.4	588.4	0	4.1	99.0	1.0	71.6	64.6	-4.0	0	9.8	-5.6	105.6
1500	766.2	798.1	755.0	0	4.2	98.5	1.5	142.3	130.5	-6.7	0	8.3	-4.7	104.7

(A) 考虑了自旋二重态、四重态与 SO,SS,SOO,OO 磁相互作用; (B) 考虑了自旋二重态、四重态与 SO 磁相互作用; (C) 考虑了自旋四重态与 SO,SS,SOO,OO 磁相互作用; (D) 考虑了自旋二重态,考虑 SO 或者考虑 SO,SS,SOO,OO 磁相互作用.

注:表 1—4 中参数 σ, γ, μ 的数据表示百分数.

自由的 $3d^5$ 离子包括一个自旋六重态(6S), 4 个自旋四重态(即 ${}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P$), 12 个自旋二重态(即 ${}^2I, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2E, {}^2D, {}^2D, {}^2P, {}^2S$), 其中自旋六重态 6S 是基态. 自由的 $3d^5$ 离子微观状态的数量为 252 个,其中自旋 6 重态微观态的数量为 6 个,自旋四重态的微观态数量为 99 个,自旋二重态

微观数量为 147 个. 为了探索自旋二重态和自旋四重态对基态 ZFS 参量贡献的相对大小,我们定义 Y_2 和 Y_4 ($Y = D, (a - F)$) 分别表示自旋二重态和自旋四重态单独效应对 ZFS 参量的贡献,而定义 Y_{Total} 表示同时考虑自旋二重态与四重态作用时对 ZFS 参量的贡献. 表 1 的数值结果(A), (C), (D) 比较

表2 百分比参数 σ, γ, μ 随晶场参量 B'_{20} 的变化

$B'_{20}/10^2 \text{ cm}^{-1}$	-100	-80	-60	-40	-20	0	20	40	60	80	100
σ_D	15.2	6.1	1.4	1.6	3.9	6.1	8.4	11.3	15.8	25.8	74.4
$\sigma_{(a-F)}$	12.1	11.7	11.4	11.0	10.7	10.3	9.9	9.6	9.4	9.1	9.4
γ_D	98.2	98.8	99.0	99.1	99.2	99.3	99.3	99.3	99.2	98.9	96.0
$\gamma_{(a-F)}$	-17.4	-15.1	-12.2	-9.1	-5.9	-2.8	0.3	3.5	6.6	9.4	12.2
μ_D	1.8	1.2	1.0	0.9	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	1.1	4.0
$\mu_{(a-F)}$	117.4	115.1	112.2	109.1	105.9	102.8	99.7	96.5	93.4	90.6	87.8

表3 百分比参数 σ, γ, μ 随晶场参量 B'_{40} 的变化

$B'_{40}/10^2 \text{ cm}^{-1}$	-100	-80	-60	-40	-20	0	20	40	60	80	100
σ_D	6.7	6.8	6.9	7.3	8.5	208.8	3.9	5.0	5.4	5.5	5.6
$\sigma_{(a-F)}$	61.5	24.7	17.4	14.4	12.4	50.1	10.7	9.9	9.3	8.8	8.4
γ_D	99.6	99.5	99.5	99.5	99.4	15.7	99.2	99.2	99.2	99.2	99.1
$\gamma_{(a-F)}$	-100	-30.9	-18.1	-12.0	-9.4	-3.9	-5.9	-5.1	-4.5	-4.0	-3.6
μ_D	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	84.1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9
$\mu_{(a-F)}$	200.0	130.9	118.1	112.0	109.4	103.9	105.9	105.1	104.5	104.0	103.6

现, 仅仅考虑自旋四重态获得的零场分裂参量 D_4 与仅仅考虑自旋二重态获得的零场分裂参量 D_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 D_{Total} , 即 $D_{\text{Total}} \neq D_2 + D_4$, 且当晶场变化时 D_2 恒为零, 对于 ZFS 参量 $(a-F)$ 也发现具有类似结果. 例如 $Dq = 1300 \text{ cm}^{-1}$ 时, $D_4 = 588.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $D_2 = 0$, $(a-F)_4 = -4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $(a-F)_2 = 0$, 而 $D_{\text{Total}} = 594.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $(a-F)_{\text{Total}} = 71.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (参看表1). 很明显, 自旋二重态单独作用与自旋四重态单独作用对 ZFS 参量 D 和 $(a-F)$ 的贡献之和 $D_2 + D_4 = 588.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 和 $(a-F)_2 + (a-F)_4 = -4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 这个结果在数量并不等于同时考虑自旋二重态和自旋四重态时对 ZFS 参量的贡献 $D_{\text{Total}} = 594.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 和 $(a-F)_{\text{Total}} = 71.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. 这表明自旋二重态和自旋四重态对 ZFS 参量 D 和 $(a-F)$ 存在一种联合作用贡献, 这种联合贡献可以表示为: $Y_{2+4} = Y_{\text{Total}} - (Y_2 + Y_4)$. 因此, $Y_{\text{Total}} = Y_2 + Y_4 + Y_{2+4}$. 如果我们仍然以上面的数据为例, 就可以得到, $D_{2+4} = 5.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $(a-F)_{2+4} = 75.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

上面的研究表明二重态的单独作用对 ZFS 参量没有贡献, 为了更明确地表示自旋四重态和自旋二重态与自旋四重态联合效应各自对 ZFS 参量相对贡献的大小, 我们定义下列参数:

$$\gamma_Y = \frac{Y_4}{Y_{\text{Total}}} \times 100\%, \quad (13)$$

$$\mu_Y = \frac{Y_{2+4}}{Y_{\text{Total}}} \times 100\%, \quad (14)$$

式中, Y 表示零场分裂参量 D 和 $(a-F)$, γ 表示自旋四重态单独效应对 ZFS 参量贡献的百分数, γ 的绝对值越大表明自旋四重态对 ZFS 的贡献越大. μ 表示自旋二重态与自旋四重态联合效应对 ZFS 参量贡献的百分数, μ 的绝对值越大表示自旋二重态与自旋四重态联合效应对 ZFS 的贡献越大. 百分数参数 γ 和 μ 的计算结果分别列在表 1—3 中. 从表 1—3 的结果可以看出, ZFS 参量 D 主要来自自旋四重态的贡献, 在我们所选晶场区域中, 除个别特殊晶场点外 (例如 $B'_{40} = 0$, 看表 3), 其他晶场点来自自旋四重态对 ZFS 分裂二阶参量 D 的贡献都在 $\gamma_D > 95\%$; 自旋二重态单独效应对 D 没有贡献, 而自旋二重态与自旋四重态联合效应对 D 的贡献也非常小, 在我们所选的晶场区域中, 除 $B'_{40} = 0$ 点外, 其贡献不超过 5% (看表 1—3 中的 μ_D 数值). 对于 ZFS 四阶参量 $(a-F)$ 其微观起源完全不同于参量 D , 它主要来自自旋二重态与自旋四重态联合效应, 自旋二重态单独效应对 $(a-F)$ 没有贡献, 而自旋四重态单独效应的贡献也较小, 在我们选择的晶场区域中, 来自自旋二重态与自旋四重态联合效应的贡献的相对百分数在范围: $87.8\% \leq \mu_{(a-F)} \leq 200.0\%$. 必

须指出的是,自旋二重态与自旋四重态联合效应对四阶参量($a - F$)贡献的百分数之所以大于 100%, 其原因是总的四阶参量($a - F$)_{Total} 在我们所选晶场区域始终为正值, 而自旋四重态单独效应对四阶参量($a - F$)的贡献在大部分区域为负值.

为了更直观地表示零场分裂参量 D 和 ($a - F$) 随晶场大小的变化, 图 2 与图 3 分别绘制了零场分裂参量 D 和 ($a - F$) 随晶场参量 D_q, B'_{20}, B'_{40} 变化的关系曲线. 图中 Q 与 T 与前文中的定义含义相同; P 表示同时考虑了自旋四重态与 SO, SS, SOO, OO 磁相互作用对零场分裂贡献. 从图 1 可以看出, 二价零场分裂参量 D 随晶场参量 D_q 和 B'_{20} 的变化呈现非线性, 而随 B'_{40} 的变化接近线性; 同时, 从图 2 中可以看出, 二价零场分裂参量 D 随晶场参量 B'_{40} 的变化要比随晶场参量 D_q 和 B'_{20} 的变化更敏感. 从图 3 可以看出, 四阶零场分裂参量 ($a - F$) 随三个晶场的变化均是非线性的, 随晶场参量 D_q 和 B'_{40} 的变化要比随参量 B'_{20} 的变化更敏感.

作为本文理论的应用, 我们研究了典型的蓝宝石激光晶体材料 $\text{Fe}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 的 ZFS 参量及基态的能级分裂, 其目的就是想说明不同的磁相互作用及不同电子自旋态对基态 ZFS 的贡献的相对大小. $\text{Fe}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体中, 激活中心离子 Fe^{3+} 处于 C_3 (近似 C_{3v}) 点群对称晶位. 按照 $\text{Fe}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体的光谱, 其光谱参量^[35]: $B = 660 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3135 \text{ cm}^{-1}$, $\xi = 360 \text{ cm}^{-1}$, SS, SOO 与 OO 磁相互作用参数采用了 Fe^{3+} 的数据^[34]: $M_0 = 0.2917 \text{ cm}^{-1}$, $M_2 = 0.0229 \text{ cm}^{-1}$. 当晶场参量 $B_{20} = 1190.0 \text{ cm}^{-1}$, $B_{40} = -19250.0 \text{ cm}^{-1}$, $B_{43} = -26445.0 \text{ cm}^{-1}$ 时, 我们获得的 ZFS 参量和基态的能级分裂 δ_1 和 δ_2 的理论结果和实验符合甚好, 理论与实验的比较列在表 4 中. 作为比较, 在表 4 中我们也列入了另外三位学者的计算结果^[15, 16, 35]. 从表 4 可以看出, 除 SO 外的其他三种磁相互作用 SS, SOO, OO 对 ZFS 的贡献相对较小, 对 ZFS 二阶参量 D 的贡献为 7%, 对 ZFS 四阶参量 ($a - F$) 的贡献为 6.4%; 此外, 我们能够看到, 对于 Al_2O_3 晶体中的 Fe^{3+} 离子, 二阶 ZFS 参量 D 的主要来自自旋四重态的贡献, 其贡献达 97.7%, 自旋二重态单独效应的贡献为零, 而自旋二重态与自旋四重态联合效应的贡献也仅仅为 2.3%. 然而, 四阶 ZFS 参量 ($a - F$) 的微观起源则不同二阶 ZFS 参量 D , 四阶参量 ($a - F$) 主要来自自旋二重态与自旋四重态联合效应的贡献, 其贡献达 101.7%, 自旋四

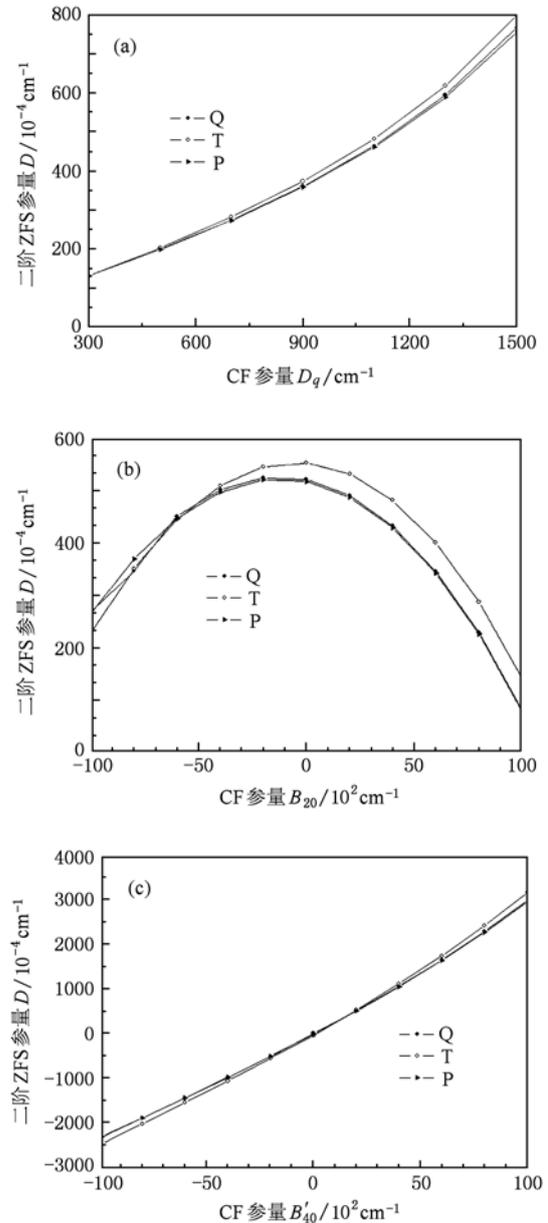


图 2 三角对称晶场中 ${}^6\text{S}(3d^5)$ 态离子二阶零场分裂参量 D 随晶场参量变化的关系曲线 (a) D 随 D_q 变化的关系曲线 ($B_{20} = -2000 \text{ cm}^{-1}$, $B'_{40} = 2000 \text{ cm}^{-1}$); (b) D 随 B_{20} 变化的关系曲线 ($B'_{40} = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $D_q = 1200 \text{ cm}^{-1}$); (c) D 随 B'_{40} 变化的关系曲线 ($B_{20} = -2000 \text{ cm}^{-1}$, $D_q = 1200 \text{ cm}^{-1}$). 图中 Q 表示同时考虑自旋二重态、四重态与 SO, SS, SOO, OO 磁相互作用的数值结果; T 表示同时考虑了自旋二重态、四重态与 SO 磁相互作用的数值结果; P 表示同时考虑了自旋四重态与 SO, SS, SOO, OO 磁相互作用

重态的单独效应的贡献小于零, 其贡献仅仅为 -1.7% .

最后, 我们有必要对 $3d^5$ 电子在三角对称晶场

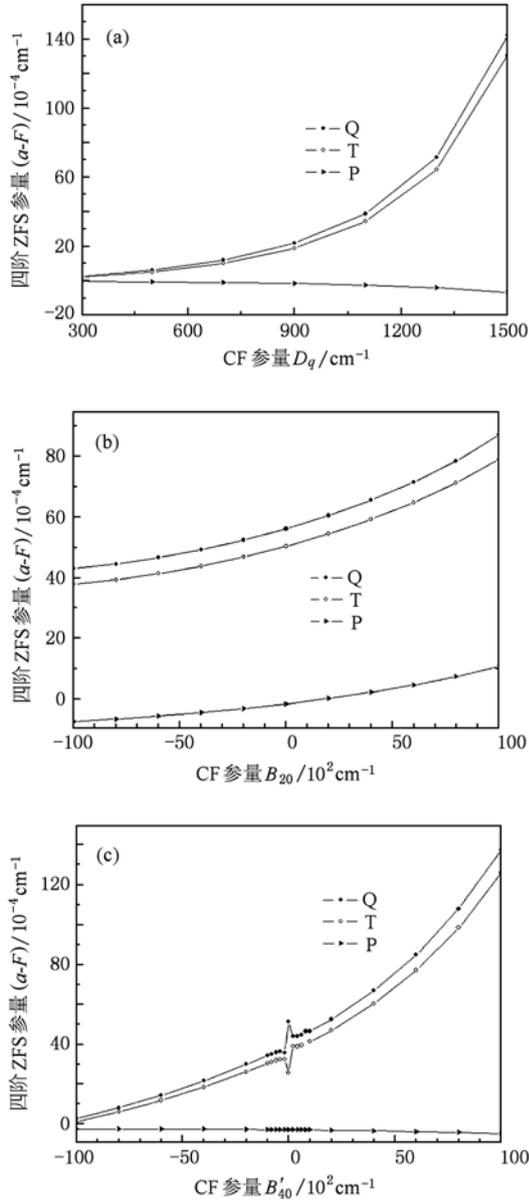


图3 三角对称晶场中 $6^s(3d^5)$ 态离子四阶零场分裂参量 $(a-F)$ 随晶场参量变化的关系曲线 (a) $(a-F)$ 随 D_q 变化的关系曲线; (b) $(a-F)$ 随 B_{20} 变化的关系曲线; (c) $(a-F)$ 随 B'_{40} 变化的关系曲线. 图中相关的参量及Q,T,P含义与图2相同

中基态的波函数进行讨论. 对于三角对称下的 $3d^5$ 离子基态的全组态混合波函数, 在文献[36]给出的解析表达式中表示了这样的含义: 即, 基态 $|+1/2\rangle$ 全组态波函数是不同自旋六重态($S=5/2$)、自旋四重态($S=3/2$)及自旋二重态($S=1/2$)的线性组合. 这也许是作者的公式打印错误, 但最近在文献[37]也给出完全相同的结果. 事实上, 我们研究发现, 基态 $|\tilde{M}_S = +1/2\rangle$ (注: \tilde{M}_S 表示等效自旋分量)全组态波函数是不同自旋六重态($S=5/2$)与不同自

表4 $Fe^{3+}: Al_2O_3$ 基态分裂和零场分裂参量($10^{-4} cm^{-1}$)

	D	$a-F$	δ_1	δ_2
(A)	1716.0	328.5	3979.5	10405.6
(B)	1835.5	307.6	4183.6	11115.4
(C)	1676.5	-5.7	3343.5	10005.7
(D)	1722.0	345.0	—	—
(E)	1670.0	—	—	—
实验 ^[26]	1718.2	338.6	4012.7	10445.9
σ	7.0	6.4		
γ	97.7	-1.7		
μ	2.3	101.7		

(A), (B), (C) 本文结果; 参量 $B=660 cm^{-1}$, $C=3135 cm^{-1}$, $\xi=360 cm^{-1}$, $B_{20}=1190.0 cm^{-1}$, $B_{40}=-19250.0 cm^{-1}$, $B_{43}=-26445.0 cm^{-1}$, $M_0=0.2917 cm^{-1}$, $M_2=0.229 cm^{-1}$. (A)同时考虑了自旋二重态、四重态与SO, SS, SOO, OO磁相互作用. (B)同时考虑了自旋二重态、四重态与SO磁相互作用. (C)同时考虑了自旋四重态与SO, SS, SOO, OO磁相互作用. (D)文献[35]结果, 同时考虑了自旋二重态、四重态与SO磁相互作用; 参量 $B=660 cm^{-1}$, $C=3135 cm^{-1}$, $\xi=360 cm^{-1}$, $B_{20}=1170.0 cm^{-1}$, $B_{40}=-19883.0 cm^{-1}$, $B_{43}=-26769.5 cm^{-1}$. (E)文献[15]结果, 参量 $B=660 cm^{-1}$, $C=3135 cm^{-1}$, $\xi=323 cm^{-1}$, $B_{20}=0.0 cm^{-1}$, $B_{40}=-19210.0 cm^{-1}$, $B_{43}=-27573.9 cm^{-1}$. (F)文献[16]结果, 考虑了自旋六重态与四重态与SO磁相互作用; 参量 $B=660 cm^{-1}$, $C=3135 cm^{-1}$, $\xi=380 cm^{-1}$, $B_{20}=1424.0 cm^{-1}$, $B_{40}=-19170.0 cm^{-1}$, $B_{43}=-27621.7 cm^{-1}$.

旋四重态($S=3/2$)的线性组合, 与自旋二重态无关. 为了更直观说明我们的结论, 我们给出了研究 $Fe^{3+}: Al_2O_3$ 的ZFS参量时获得的基态 $|\tilde{M}_S = +1/2\rangle$ 全组态波函数的形式(也就是表4(A)情况):

$$\begin{aligned}
 |\tilde{M}_S = +1/2\rangle = & 0.031697 |^6S - 2.5, 0\rangle \\
 & + 0.998013 |^6S 0.5, 0\rangle \\
 & + 0.013737 |^4P 1.5, -1\rangle \\
 & + 0.035454 |^4P 0.5, 0\rangle \\
 & + 0.023776 |^4P - 0.5, 1\rangle \\
 & + 0.002311 |^4F 0.5, -3\rangle \\
 & - 0.002454 |^4F - 0.5, -2\rangle \\
 & - 0.003199 |^4F 0.5, 0\rangle \\
 & - 0.002600 |^4F 0.5, 3\rangle \\
 & - 0.004495 |^4G 1.5, -4\rangle \\
 & + 0.017025 |^4G 0.5, -3\rangle \\
 & + 0.010003 |^4G - 0.5, -2\rangle \\
 & + 0.005046 |^4G 1.5, -1\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -0.008714 |^4G - 0.5, 1\rangle \\
& + 0.005792 |^4G 1.5, 2\rangle \\
& + 0.017095 |^4G 0.5, 3\rangle \\
& - 0.007786 |^4G - 0.5, 4\rangle,
\end{aligned}$$

式中 $|^{2S+1}L M_S, M_L\rangle$ 代表自由离子波函数. 从上式很容易看出, 基态 $|\tilde{M}_S = +1/2\rangle$ 全组态波函数是不同自旋六重态 ($S=5/2$)、自旋四重态 ($S=3/2$) 的线性组合, 与自旋二重态无关.

4. 结 论

三角 (C_{3v}, D_3, D_{3d}) 对称晶场作用下, $^6S(3d^5)$ 态离子基态 ZFS 参量 D 和 $(a-F)$ 起源于晶场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, ZFS 参量起源四种机理, 它们分别是 SO 机理、SS 机理、SOO 机理、OO 机理. 所有参量在所考虑晶场的大部分区域, SO 机理起主导作用. 然而, 当晶场在部分区域时, 来自其他三种机理, 即 SS 机理、SOO 机理、OO 机理对 ZFS 参量贡献非常大, 例如当 $6000\text{cm}^{-1} \leq B'_{20} \leq 10000\text{cm}^{-1}$ 来在其他三种磁相互作用的对 ZFS 二阶参量 D 的贡献大于 15% (看表 2), 尤其当 $B'_{20} = 10000\text{cm}^{-1}$ 时, 其贡献达到 74.4%. 对于 ZFS 四阶参量 $(a-F)$, 当 $-10000\text{cm}^{-1} \leq B'_{40} \leq -6000\text{cm}^{-1}$ 时, 来在其他三种磁相互作用的对 ZFS 四阶参量 $(a-F)$ 的贡献大于 15%, 当 $B'_{40} = -10000\text{cm}^{-1}$ 时, 其贡献也达到 61.5%. 这些结果表明, 在研究三角对称晶场中 $^6S(3d^5)$ 态离子基态 ZFS 参量时, 除考虑 SO 机理外, 也必须考虑其他三种机

理: SS 机理、SOO 机理、OO 机理. 在过去的大多数研究中, 人们则很少考虑 SS 机理、SOO 机理、OO 机理. 近年来, 由于 ZFS 参量对于晶体微观结构的敏感性, 许多研究者都利用 ZFS 参量研究掺杂晶体的微观结构、缺陷、结构无序等, 如果忽略这三种机理的贡献将无法获得可靠的结果.

$3d^5$ 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 ZFS 二阶参量 D 而言, 自旋二重态的单独效应对其没有贡献, 来自自旋二重态与自旋四重态的联合作用对其贡献也非常小, 其主要贡献来自自旋四重态的单独效应, 在我们所选晶场区域, 除贡献均在 95% 以上. 然而, 对于 ZFS 四阶参量 $(a-F)$ 其起源完全不同于参量 D , 其主要来自自旋二重态与自旋四重态联合效应, 自旋二重态单独效应对 $(a-F)$ 没有贡献, 而自旋四重态单独效应的贡献也较小, 在我们选择的晶场区域中, 来自自旋二重态与自旋四重态联合效应的贡献的相对百分数在范围: $87.8\% \leq \mu_{(a-F)} \leq 200.0\%$, 自旋四重态单独效应的贡献最大不超过 15%.

作为本文理论的应用, 我们研究了晶体材料 $\text{Fe}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 ZFS 参量及基态的能级分裂, 理论与实验符合很好, 其结果也与我们述结论相一致. 此外, 我们指出了文献 [36] 与 [37] 中的错误, 证实了基态 $|\tilde{M}_S = +1/2\rangle$ 全组态波函数是不同自旋六重态 ($S=5/2$)、自旋四重态 ($S=3/2$) 的线性组合, 与自旋二重态无关, 6S 态其他基态 $|\tilde{M}_S = \pm 3/2\rangle$, $|\tilde{M}_S = -1/2\rangle$, $|\tilde{M}_S = \pm 5/2\rangle$ 全组态波函数也与 $|\tilde{M}_S = +1/2\rangle$ 基态一样具有相似特征.

- [1] Droubay T C, Keavney D J, Kaspar T C, Heald S M, Wang C M, Johnson C A, Whitaker K M, Gamelin D R, Chambers S A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 155203
- [2] 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、周 勋、徐 明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [3] Chikoidze E, Dumont Y, Von Bardeleben H J, Gleize J, Jomard F, Rzepka E, Berrerar G, Ferrand D, Gorochov O 2007 *Appl. Phys. A* **88** 167
- [4] McCarty A D, Hassan A K, Brunel L C, Dziatkowski K, Furdyna J K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 157201
- [5] Yang Z Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1253
- [6] Yang L, Yin C H, Jiao Y, Zhang L, Song N, Ru R P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1991 (in Chinese) [杨 柳、殷春浩、焦 扬、张 雷、宋 宁、茹瑞鹏 2006 物理学报 **55** 1991]
- [7] Rudowicz C, Gnutek P 2009 *Physica B* **404** 3582
- [8] 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]
- [9] Yang Z Y 2010 *Spectrochimica Acta Part A* **75** 277
- [10] Qi L, Kuang X Y, Chai R P, Duan M L, Zhang C X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1586
- [11] Lu H P, Yin C H, Wei X S, Niu Y X, Song N, Ru R P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6608 (in Chinese) [吕海萍、殷春浩、魏雪松、钮应喜、宋 宁、茹瑞鹏 2007 物理学报 **56** 6608]

- [12] Blume M, Orbach R 1962 *Phys. Rev.* **127** 1587
- [13] Macfarlane R M 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 2066
- [14] Yu W L, Wang J Z 1993 *Phys. Stat. Sol.* **176** 433
- [15] Febbraro S 1987 *J. Phys. C* **20** 5367
- [16] Wang J Z, Yu W L, Fang K 1991 *Phys. Rev. B* **43** 2575
- [17] Barnes J A, Carroll B L, Flores L M, Hedges R M 1970 *Atomic Data* **2** 1
- [18] Blume M, Watson R E 1963 *Proc. Roy. Soc. (London) A* **271** 565
- [19] Blume M, Watson R E 1962 *Proc. Roy. Soc. (London) A* **270** 127
- [20] Marvin H H 1947 *Phys. Rev.* **71** 102
- [21] Yang Z Y 2007 *J. Lum.* **126** 753
- [22] Bramley R, Strach S J 1983 *Chem. Rev.* **83** 49
- [23] Abragam A, Bleaney B 1970 *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford 1986; Dover, New York)
- [24] Rudowicz C and Misra S K 2001 *Appl. Spectr. Rev.* **36** 11
- [25] Gnutek P, Yang Z Y, Rudowicz C 2009 *J. Phys. : Condens. Matter* **21** 455402
- [26] Lee S, Brodbeck C M, Yang C C 1977 *Phys. Rev. B* **15** 2469
- [27] Diaconu M, Schmidt H, Pöpl A, Böttcher R, Hoentsch J, Klunker A, Spemann D, Hochmuth H, Lorenz M and Grundmann M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085214
- [28] Yang Z Y, Hao Y, Rudowicz C, Yeung Y Y 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 3481
- [29] Rudowicz C, Yang Z Y, Yeung Y Y, Qin J 2003 *J. Chem. Phys. Solids* **64** 1419
- [30] Yeung Y Y, Rudowicz C 1992 *Computers Chem.* **16** 207
- [31] Yeung Y Y, Rudowicz C 1993 *J. Computational Phys.* **109** 150
- [32] Wybourne B G 1965 *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, John Wiley & Sons, Inc. New York
- [33] Powell M J D, Gabriel J R, Johnston D F 1960 *Phys. Rev. Lett.* **5** 145
- [34] Fraga S, Karwowski J, Saxena K M S 1976 *Handbook of Atomic Data*, Elsevier, Amsterdam
- [35] Yu W L and Wang J Z 1992 *Chinese Science Bulletin* **37** 1840 (in Chinese)[余万伦、王俊忠 1992 科学通报 **37** 1840]
- [36] Zhao M G, Chin M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 10043
- [37] Lei Y 2001 *Mater. Science and Engineer. B* **86** 206

Microscopic mechanism of the zero-field splitting parameters for ${}^6S(3d^5)$ state ions at trigonal symmetry crystal field*

Yang Zi-Yuan[†]

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

(Received 6 April 2010; revised manuscript received 9 June 2010)

Abstract

The microscopic mechanism of the zero-field splitting parameters (ZFS) including D and $(a - F)$ for ${}^6S(3d^5)$ state ion in trigonal-symmetry crystal field have been investigated using the complete diagonalization method (CDM) by taking into account the spin-spin (SS), the spin-other-orbit (SOO) and the orbit-orbit (OO) magnetic interactions besides the well-known spin-orbit (SO) magnetic interaction. It was found that the contribution to the ZFS parameters D and $(a - F)$ arising from the spin-orbit (SO) magnetic interaction is the most important in most of the crystal field (CF) ranges, but the contribution to the zero-field splitting (ZFS) parameter D and $(a - F)$ from the other three mechanisms, including the SS mechanism, SOO mechanism and OO mechanism, can't be ignored. The ZFS parameters D and $(a - F)$ arise from the net spin quartet states as well as the combined effects of the spin doublet states and the spin quartets states, and the contribution to the ZFS parameters from the net spin doublet states are zero. Our investigation shows that the rank-2 ZFS parameter D primarily results from the net spin quartet states whereas the rank-4 ZFS parameter $(a - F)$ primarily results from the combined effect of the spin doublet states and the spin quartet states. An illustrative evaluation is performed for the typical crystal material $Fe^{3+} : Al_2O_3$. Good agreement between the theoretical values and the experimental finding are obtained.

Keywords: ${}^6S(3d^5)$ state ion, zero-field splitting (ZFS) parameter, magnetic interaction, complete diagonalization method (CDM)

PACS: 75.10. Dg, 76.30. Fc, 71.70. Ch, 71.70. Ej

* Project supported by the Natural Scientific Foundation of Shaanxi Province (Grant No. 2010JM1015) and the Key Research Foundation of the Arts and Sciences of Baoji University (Grant No. ZK0842).

[†] E-mail: yziyuan@tom.com