

$\text{Ni}^{2+}-6\text{X}^-$ 络合物 g 因子的双自旋-轨道 耦合系数模型*

杜 懋 陆

四川师范大学固体物理研究所, 成都 610066

湛 家 军

四川师范学院物理系, 南充 637002

陈 康 生

成都地质学院应用化学系, 成都 610051

1991年7月8日收到

本文提出一个计算 $\text{Ni}^{2+}-6\text{X}^-$ 络合物 g 因子的双自旋-轨道耦合系数模型, 并用以计算 $\text{NaCl}:\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{NaBr}:\text{Ni}^{2+}$ 的 g 因子. 计算中采用了一种半经验方法来确定分子轨道系数. 结果表明, 对 Br^- 或 I^- 这类具有大的自旋-轨道耦合系数的配体离子, 配体自旋-轨道耦合作用对 g 因子的贡献不可忽略. 这表明, 对某些共价晶体, g 因子的计算必须用双自旋-轨道耦合系数模型的理论公式而不能只用只包括中心金属离子自旋-轨道耦合作用贡献的经典晶场模型公式.

PACC: 7630F; 7170E; 7510D

一、引 言

近年来, 对含过渡金属离子的共价晶体的光学、磁学性质和电子结构的理论研究正重新引起人们的极大重视^[1]. 对共价晶体中过渡金属离子杂质的电子能级和多重态结构已有不少研究, 得出了一些重要的理论结果^[2-6]. 这些研究对各种 d^n 离子情况发展了 Sugano-Tenabe 的多重态理论^[7]. 相应地, 也有一些工作开始研究含过渡金属离子的共价晶体的 g 因子, 如 Aramburu 和 Moreno^[8] 以及 Misra 和 Wang^[9] 研究了含 Cu^{2+} 的共价晶体的电子顺磁共振 (EPR), 给出了单个 d 电子(或 d^9 电子, 等效于单个 d 空穴)情况的包括配体离子自旋-轨道 (SO) 耦合贡献的 g 因子新计算公式. 我们最近研究含 V^{2+} 晶体的 g 因子, 给出了 $d^{3(7)}$ 络合物 g 因子的新理论公式^[10,11]. 但是对含 $d^{2(8)}$ 离子的共价晶体, 相应的研究仍空缺.

经典的晶场模型可以给出过渡金属络合物 g 因子的简单表达式. 对 $d^{2(8)}$ 离子,

* 国家自然科学基金资助的课题.

Abragam 和 Bleaney 给出了只依赖于 ${}^3T_2(t_2e)$ 态的能级和过渡金属离子 SO 耦合系数在晶体中的值的简单公式^[12]。最近, Chen 和 Zhao^[13] 用 Macfarlane 强场微扰环方法^[14] 得出了 Abragam 和 Bleaney g 因子公式的三阶修正。他们的公式考虑了各个高激发态的贡献, 更精确。但他们的公式同样只考虑了过渡金属离子的 SO 耦合作用, 而没有考虑配体离子的 SO 耦合作用。对离子晶体的情况, 上述两种 g 因子公式均为好的近似, 因而被广泛用于计算 $d^{2(6)}$ 络合物的 g 因子。但是对一些共价晶体, 忽略配体离子 SO 耦合作用的贡献是不合理的。Missetich 和 Buch^[15] 以及 McPherson 等人^[16] 曾指出, 对配体为 Br^- 离子或 I^- 离子等情况, 配体 SO 耦合作用对 g 因子有较大贡献。事实上, 在 $K_2PbBr_4:Cu^{2+}$ ^[18], $CsVX_3$ ($X = Br, I$)^[17], $RX:V^{2+}$ ($R = Na, K, Rb; X = Cl, Br$)^[18], 以及 $Ni(P_x)_4X_2$ 和 $Ni(mP_x)_4X_2$ ($X = Br, I$)^[19] 中, 均已发现按经典晶场模型计算得到的 g 因子与实验数据不一致。例如, 在 $NaCl:Ni^{2+}$ 和 $NaBr:Ni^{2+}$ 中, $NiBr_6^{4-}$ 的共价性比 $NiCl_6^{4-}$ 的共价性强, EPR 实验数据表明 $NaBr:Ni^{2+}$ 的 g 因子比 $NaCl:Ni^{2+}$ 的 g 因子小, 但从经典晶场模型的公式计算 g 因子却得到相反的结果。这种理论偏差正是由于经典晶场模型的公式忽略了配体离子 SO 耦合的贡献而引起的(见本文第四节)。

本文将提出一个 $d^{2(6)}$ 络合物 g 因子的双 SO 耦合系数模型, 这一模型的理论公式将既包括中心过渡金属离子 SO 耦合的贡献, 也包括配体离子 SO 耦合的贡献。

二、理论模型

在经典的晶场模型中, SO 耦合相互作用哈密顿量取为

$$\hat{H}_{so} = \sum_i \zeta_c(r_c) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i, \quad (1)$$

而单电子不可约表示基函取为

$$|\gamma\rangle = |d_r\rangle, \quad (2)$$

式中脚标 c 表示中心过渡金属离子; d_r 表示按不可约表示 r 变换的 d 轨道。在 O_h 对称下, 对 d^8 组态(相当于 d^2 空穴)将(2)式的单电子轨道按 O_h 群的不可约表示耦合成强场不可约表示基函, 用 Macfarlane 的强场微扰环方法, 可以得到 O_h 对称下的 g 因子计算公式^[13], 即

$$g = g_f + 4k\zeta/D_1 - \left(g_f + \frac{1}{2}k\right)\zeta^2/D_1^2 - \left(g_f - \frac{1}{2}k\right)\zeta^2/D_2^2 - k\zeta^2/D_1D_2, \quad (3)$$

式中能量分母 D_1 和 D_2 分别表示 ${}^3T_2(t_2^3e^3)$ 和 ${}^1T_{2g}(t_2^3e^3)$ 态与基态 ${}^3A_2(t_2^3e^2)$ 的能级差; $g_f = 2.0023$ 为自由电子的值; k 为轨道缩小因子; ζ 为晶体中的 d 电子 SO 耦合系数。略去所有的三阶项, (3)式成为

$$g = g_f + 4k\zeta/D_1. \quad (4)$$

这正等效于 Abragam 和 Bleaney 的经典公式。在(3)和(4)式中, 通常采用 $k < 1$ 和晶体中的 ζ 小于自由离子值 ζ_f^0 来考虑共价性的影响。对许多强离子性晶体, 这是一个

好的近似,因而被广泛地应用。

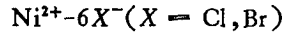
对共价晶体,因为通常配体离子的 SO 耦合系数都较大,因此计算 g 因子时不应略去其贡献。为了包括配体离子 SO 耦合作用的贡献,必须改写(1)和(2)式。取 LCAO 轨道

$$|\psi\rangle = N^{\frac{1}{2}}(|d^0\rangle + b|L\rangle) \quad (5)$$

作为单电子轨道;在此, $|d^0\rangle$ 为中心过渡金属离子的自由离子 d 轨道; $|L\rangle$ 为配体离子的价电子轨道。一般而言, $|L\rangle$ 中应包括 p 轨道和 s 轨道两部分。但数值计算^[9,15]表明 s 轨道的贡献非常小,故我们将略去 s 轨道的贡献而取 $|L\rangle = |p\rangle$ 。在正八面体对称晶场中,单电子轨道的简并将部分消除,分裂为两个轨道。这两个轨道将分别按照正八面体群(O_h 群)的 t_{2g} 和 e_g 两个不可约表示变换。故单电子的不可约表示基函可写为

$$|\gamma\rangle = N_r^{\frac{1}{2}}(|d^0\rangle - \lambda_r/P_r\rangle), \quad (6)$$

式中脚标 $\gamma = t_{2g}$ 或 e_g ; N_r 和 λ_r 分别表示归一化系数和轨道混合系数;对



的反键轨道情况,有 $1 > N_r > 0$ 和 $1 > \lambda_r > 0$ 。利用 Sugano-Tanabe 的强场耦合图象^[16],可以用(6)式的单电子轨道耦合得到 8 电子组态在 O_h 对称下的不可约表示基,并以此作为零级波函数。

对 Fe 族过渡金属离子, SO 耦合相互作用比静电排斥作用和立方晶场都弱,故可将微扰哈密顿量取为

$$\hat{H}' = \hat{H}_{SO} + \hat{H}_z, \quad (7)$$

式中 \hat{H}_z 为 Zeeman 作用。

$$\hat{H}_z = H \cdot \mu_B(\hat{L} + g_s\hat{S}), \quad (8)$$

式中 H 为外磁场。而 SO 耦合相互作用哈密顿量应该既包括中心过渡金属离子 d 电子的贡献也包括配体 p 电子的贡献,故取

$$\hat{H}_{SO} = \sum_i \zeta_d(r_d)\hat{l}_i \cdot \hat{s}_i + \sum_i \zeta_p(r_p)\hat{l}_i \cdot \hat{s}_i. \quad (9)$$

由(6)–(9)式,可以用 Marcfarlane 强场微扰环方法推导 g 因子的微扰表达式。在推导中,注意到形如 $\langle d_r|\zeta_p(r_p)|p_r\rangle$, $\langle d_r|\zeta_d(r_d)|p_r\rangle$, $\langle d_r|\zeta_p(r_p)\hat{l}_p \cdot \hat{s}|d_r\rangle$ 和 $\langle p_r|\zeta_d(r_d)\hat{l}_d \cdot \hat{s}|p_r\rangle$ 的矩阵元实际上都非常小^[20],故可略去,只保留两个 d 电子间的矩阵元 $\langle d_r|\zeta_d(r_d)\hat{l}_d \cdot \hat{s}|p_r\rangle$ 和两个 p 电子间的矩阵元 $\langle p_r|\zeta_p(r_p)\hat{l}_p \cdot \hat{s}|p_r\rangle$,由此,可以得到基态 ${}^3A_2(t_2^2e^2)$ 的双 SO 耦合系数模型的三阶微扰公式为

$$g = g_s + g(\zeta_d) + g(\zeta_p) + g(\zeta_d, \zeta_p), \quad (10)$$

$$g(\zeta_d) = 4k - \zeta_d'/D_1 - \left[g_s(\zeta_d')^2 + k_{-}\zeta_d'\zeta_d' - \frac{1}{2}k_{+}(\zeta_d')^2 \right]/D_1^2 \\ - \left(g_s - \frac{1}{2}k_{+} \right) (\zeta_d')^2/D_2^2 - k_{-}\zeta_d'\zeta_d'/D_1D_2, \quad (11)$$

$$g(\zeta_p) = -4k_{-}\zeta_p'/D_1 - \left[g_s(\zeta_p')^2 - k_{-}\zeta_p'\zeta_p' - \frac{1}{2}k_{+}(\zeta_p')^2 \right]/D_1^2 \\ - \left(g_s - \frac{1}{2}k_{+} \right) (\zeta_p')^2/D_2^2 + k_{-}\zeta_p'\zeta_p'/D_1D_2, \quad (12)$$

$$g(\zeta_d, \zeta_p) = [2g_i \zeta_d^i \zeta_p^i - k_+ \zeta_d^i \zeta_p^i - k_- (\zeta_d^i \zeta_p^i - \zeta_d^i \zeta_p^i)] / D_1^2 + [2g_e - k_+ \zeta_d^e \zeta_p^e - k_- (\zeta_d^e \zeta_p^e - \zeta_d^e \zeta_p^e)] / D_1 D_2, \quad (13)$$

式中

$$\begin{aligned} \zeta_d^i &= N_i^{\frac{1}{2}} N_e^{\frac{1}{2}} \zeta_d^0; & \zeta_d^e &= N_i \zeta_d^0; \\ \zeta_p^i &= \frac{1}{2} N_i^{\frac{1}{2}} N_e^{\frac{1}{2}} \lambda_i \lambda_e \zeta_p^0; & \zeta_p^e &= \frac{1}{2} N_i \lambda_i^2 \zeta_p^0; \\ k_- &= N_i^{\frac{1}{2}} N_e^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{1}{2} \lambda_i \lambda_e\right); & k_+ &= N_i \left(1 + \frac{1}{2} \lambda_i^2\right). \end{aligned} \quad (14)$$

在此, ζ_d^0 和 ζ_p^0 分别表示过渡金属自由离子 d 电子的 SO 耦合系数和配体离子 p 电子的 SO 耦合系数; 脚标 i 和 e 分别表示正八面体晶场中的 t_{2g} 和 e_g 轨道; 能量分母 D_1 和 D_2 与 (3) 式中的意义相同, 分别表示 ${}^3T_{2g}(t_{2g}^3)$ 和 ${}^1T_{2g}(t_{2g}^2 e^1)$ 与基态 ${}^3A_2(t_{2g}^3)$ 的能级差, D_1 和 D_2 可以从光谱实验数据得出或从下式计算:

$$\begin{aligned} D_1 &= 10D_q, \\ D_2 &= 8B - 2C + 10D_q, \end{aligned} \quad (15)$$

式中 B, C 为 Racah 静电参量, D_q 为立方晶场参量。

比较经典晶场模型的公式 ((3) 式或 (4) 式) 和双 SO 耦合系数模型的公式 ((10) 一 (14) 式), 可以看出后者较前者要多出 $g(\zeta_p)$ 和 $g(\zeta_d, \zeta_p)$ 两部分。在本文第四节中可看到, 交叉项 $g(\zeta_d, \zeta_p)$ 总是很小的, 而当配体离子 SO 耦合系数 ζ_p 大时, $g(\zeta_p)$ 则可能较大而成为不可忽略。当略去配体 p 轨道贡献 (即令 $\lambda_i = \lambda_e = 0$) 且不计 d 电子 t_{2g} 轨道和 e_g 轨道变化的差别 (即令 $N_i = N_e = N$) 时, 则 (11) 式的 $g(\zeta_d)$ 回到经典晶场模型的 (3) 式。

三、 N_r 与 λ_r 的计算

直接用分子轨道计算确定归一化系数 N_r 和轨道混合系数 λ_r 是十分困难的。因此我们将用一种半经验的方法从光谱实验数据近似地确定 N_r 和 λ_r 。记群重叠积分为

$$\int d_r^*(1) p_r(2) d\tau_1 d\tau_2 = S_{d_p}(\gamma); \quad (16)$$

记库仑积分为

$$\int \phi_\lambda^*(1) \phi_\lambda(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_\mu^*(2) \phi_\mu(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle AB, CD \rangle; \quad (17)$$

并记晶体中电子的静电排斥作用和自由离子中电子的静电排斥作用之比为

$$f_r = \langle r^2, r^2 \rangle / \langle d^2, d^2 \rangle, \quad (18)$$

在此已考虑了八面体晶场晶体中电子的轨道将按不可约表示 $\gamma = t_{2g}$ 和 e_g 分为 t_{2g} 电子和 e_g 电子。

当用 (6) 式作为单电子基函时, 可得

$$\begin{aligned} \langle r^2, r^2 \rangle &= N_r^2 \{ \langle d_r^2, d_r^2 \rangle + 2\lambda_r^2 \langle d_r^2, p_r^2 \rangle + 4\lambda_r^2 \langle d_r p_r, d_r p_r \rangle \\ &\quad - 4\lambda_r \langle d_r^2, d_r p_r \rangle - 4\lambda_r^3 \langle d_r p_r, p_r^2 \rangle + \lambda_r^4 \langle p_r^2, p_r^2 \rangle \}, \end{aligned} \quad (19)$$

略去 λ_r^3 和 λ_r^4 项, 并采用 Mulliken 近似^[21]

$$d_r^* p_r = \frac{1}{2} S_{dp}(\gamma)(d_r^* d_r + p_r^* p_r), \quad (20)$$

可得

$$\begin{aligned} \langle r^2, r^2 \rangle = N_r^2 \{ & [1 + \lambda_r^2 S_{dp}^2(\gamma) - 2\lambda_r S_{dp}(\gamma)] \langle d_r^2, d_r^2 \rangle \\ & + [2\lambda_r^2 + 2\lambda_r^2 S_{dp}^2(\gamma) - 2\lambda_r S_{dp}(\gamma)] \langle d_r^2, p_r^2 \rangle \\ & + \lambda_r^2 S_{dp}^2(\gamma) \langle p_r^2, p_r^2 \rangle \}. \end{aligned} \quad (21)$$

按照文献[22], 在(21)式中略去后两项引起的误差很小, 故可取近似为

$$f_r = N_r^2 [1 + \lambda_r^2 S_{dp}^2(\gamma) - 2\lambda_r S_{dp}(\gamma)]. \quad (22)$$

另一方面, 通常用 Racah 静电参量 B , C 描述晶体中电子的静电排斥作用, 而用 B_0 , C_0 描述自由离子中 d 电子的静电排斥作用, 故从(18)式可得

$$f = B/B_0 \text{ 或 } f = C/C_0, \quad (23)$$

式中已按通常的晶场理论略去了 t_{2g} 电子和 e_g 电子静电排斥的差别, 即取 $f = f_t = f_e$. 从光谱实验数据, 容易得出 B, C 的实验拟合值, 由(23)式即可得出 f .

再考虑到 LCAO 轨道的归一化, 有

$$N_r(1 - 2\lambda_r S_{dp}(\gamma) + \lambda_r^2) = 1. \quad (24)$$

若 f 已从光谱实验得出, 则从(22)和(24)两式可求出 N_r 和 λ_r .

四、应 用

作为一个例子, 我们将用本文的双 SO 耦合系数模型计算 NaCl:Ni^{2+} 和 NaBr:Ni^{2+} 的 g 因子, 并利用计算结果作一些讨论.

NaCl 和 NaBr 同属 NaCl 型结构, 为典型的立方晶体. 当 Ni^{2+} 掺入其中后, Ni^{2+} 离子取代 Na^+ 离子, 每个 Ni^{2+} 离子被六个 X^- ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 离子围绕, 形成一个正八面体络合物 NiX_6^{2-} , 其 Racah 静电参量和立方晶场参量可由光谱实验数据得出^[23], 为

$$\begin{aligned} \text{NaCl:Ni}^{2+} \quad D_q &= 540\text{cm}^{-1}, \quad B = 810\text{cm}^{-1}; \\ \text{NaBr:Ni}^{2+} \quad D_q &= 490\text{cm}^{-1}, \quad B = 790\text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

按照一般规律, Racah 静电参量 C 和 B 之间满足关系 $C \approx 4B$. 在此, 取 $C = 4B$, 则由(15)式可计算得能量分母 D_1 和 D_2 . 同时, 由 Ni^{2+} 自由离子 Racah 静电参量的实验值 $B_0 = 1084\text{cm}^{-1}$ ^[24], 可以从 B/B_0 求得 $f(\text{NaCl:Ni}^{2+}) = 0.7472$ 和 $f(\text{NaBr:Ni}^{2+}) = 0.7288$. 自由离子中的 SO 耦合系数实验值可由文献[24]和[16]得到即为:

$$\zeta_o^0(\text{Ni}^{2+}) = 649\text{cm}^{-1}; \quad \zeta_p^0(\text{Cl}^-) = 587\text{cm}^{-1}; \quad \zeta_p^0(\text{Br}^-) = 2460\text{cm}^{-1}.$$

通常计算重叠积分常用 Slater 轨道, 因为 Slater 轨道最简单, 但 Slater 轨道不能得出正确的 SO 耦合系数. 相反, Watson 的自洽场轨道可以给出合理的 SO 耦合系数, 但因太繁杂而不适于计算重叠积分. Clementi 等人^[25,26]给出的 Slater 型的自洽场轨道则兼具二者优点. 故我们采用它计算群重叠积分. 计算结果列于表 1. 表 1 中同时给出了由(22)和(24)式得出的 N_r 和 λ_r .

由上述 D_q , B , ζ_o^0 , ζ_p^0 实验值以及半经验方法得到的 N_r 和 λ_r 值, 可以用(10)一

表 1 $S_{dp}(r)$, N_r 和 λ_r 的计算值

	$S_{dp}(eg)$	$S_{dp}(t_{2g})$	N_e	N_t	λ_e	λ_t
NaCl: Ni^{2+}	0.01892	0.00533	0.8711	0.8662	0.4041	0.3983
NaBr: Ni^{2+}	0.01696	0.00443	0.8599	0.8553	0.4210	0.4158

(14) 式的双 SO 耦合系数模型理论公式计算 NaCl: Ni^{2+} 和 NaBr: Ni^{2+} 的 g 因子, 计算结果及与实验的比较列于表 2.

表 2 g 因子的理论计算值和实验值

	理论计算值				实验值 ^[27]	
	$g(\zeta_d)$	$g(\zeta_p)$	$g(\zeta_d, \zeta_p)$	g	$g - g_e$	g
NaCl: Ni^{2+}	0.3058	-0.0244	0.0037	2.2874	0.265	2.267
NaBr: Ni^{2+}	0.3241	-0.1206	0.0185	2.224	0.227	2.23

从表 2 可见:

1) 如果只考虑中心过渡金属离子 SO 耦合的贡献 $g(\zeta_d)$, 计算所得结果为

$$NaBr:Ni^{2+} > NaCl:Ni^{2+},$$

这与实验所得 $g - g_e$ 值的关系相反. 当同时考虑中心过渡金属离子和配体离子的 SO 耦合的贡献, 即取 $g - g_e = g(\zeta_d) + g(\zeta_p) + g(\zeta_d, \zeta_p)$, 所得结果为 $NaBr:Ni^{2+} < NaCl:Ni^{2+}$, 与实验结果一致. 注意到在计算中未引入任何可调参数, 可以认为数量上与实验数据的符合也是令人满意的.

2) $g(\zeta_d, \zeta_p)$ 的贡献总是很小. 实际上这一结果也可直接从 (13) 式看出: $g(\zeta_d, \zeta_p)$ 中不含二阶项, 且由于 N_t 和 N_e , λ_t 和 λ_e 都只有极小的差别, 故 $(\zeta_d^e \zeta_p^t - \zeta_d^t \zeta_p^e)$ 项极小, $g(\zeta_d, \zeta_p)$ 总是较 $g(\zeta_d)$ 和 $g(\zeta_p)$ 小得多, 因此, 可以略去 $g(\zeta_d, \zeta_p)$ 而不引起大的误差.

3) 对 Cl^- 和 Br^- , $g(\zeta_p)$ 的贡献差别很大. 对 Cl^- , $g(\zeta_p)$ 仅为 $g(\zeta_d)$ 的 8%, 对 Br^- , $g(\zeta_p)$ 达到 $g(\zeta_d)$ 的 37%, 因此, 对 Cl^- , 可以略去 $g(\zeta_p)$, 只计 $g(\zeta_d)$ 而不致引起大的误差, 即经典晶场模型的公式为很好的近似公式, 是可用的; 但对 Br^- , 不能略去 $g(\zeta_p)$, 必须用双 SO 耦合系数模型的公式.

4) $g(\zeta_p)$ 的符号总是与 $g(\zeta_d)$ 相反. 这一点也可从 (11) 和 (12) 式直接看出: $g(\zeta_d)$ 和 $g(\zeta_p)$ 的二阶项有相反的符号, 而二阶项的贡献总是最主要的.

由于 λ_r 和 ζ_p^0 的大小将决定 $g(\zeta_p)$ 的大小, 即共价性和配体离子 SO 耦合系数决定 $g(\zeta_p)$ 的大小, 而随着原子序数的增加, 共价性和 SO 耦合系数都增加:

共价性: $F < Cl < Br < I$;

SO 耦合系数:

$F(220\text{cm}^{-1}) < Cl(587\text{cm}^{-1}) < Br(2460\text{cm}^{-1}) < I(5060\text{cm}^{-1})$, 因而 $g(\zeta_p)$ 必定满足: $F < Cl < Br < I$. 故可知: 对 F^- 配体, $g(\zeta_p)$ 贡献极小, 可以用经典晶场模型的公式. 而对 I^- 配体, $g(\zeta_p)$ 贡献很大, 只能用双 SO 耦合系数模型的公式. 注意到 $g(\zeta_p)$ 的符号总是与 $g(\zeta_d)$ 相反, 可以预言, 对 I^- 配体, $g - g_s$ 将更小.

五、小 结

本文提出了一个计算 $Ni^{2+}-6X^-$ 络合物 g 因子的双 SO 耦合系数模型的理论公式, 并用以计算了 $NaCl:Ni^{2+}$ 和 $NaBr:Ni^{2+}$ 的 g 因子. 在没有引入任何可调参数的情况下, 得到了与实验一致的结果, 解决了对 $NaCl:Ni^{2+}$ 和 $NaBr:Ni^{2+}$ 用经典晶场模型的公式计算得到的 $g - g_s$ 的次序与实验相反的问题. 分析表明: 对 F^- , Cl^- 等共价性较弱、 SO 耦合系数较小的配体, 经典的晶场模型公式还是可用的; 但对 Br^- , I^- 等共价性较强、 SO 耦合系数较大的配体, 配体离子 SO 耦合作用对 g 因子的贡献不可忽略, 因此必须用本文的双 SO 耦合系数模型公式计算 g 因子.

- [1] A. Bouhelal and J. P. Albert, *Sol. Stat. Commun.*, **69**(1989), 713.
- [2] A. Fazzio, M. J. Caldas and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 3430.
- [3] G. A. R. Lima, M. R. Sardela, Jr. and A. Fazzio, *Sol. Stat. Commun.*, **69**(1989), 461.
- [4] C. Delerue and M. Lannoo, *Phys. Scr.*, **T25**(1989), 128.
- [5] Z. Liro, C. Delerue and M. Lannoo, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 17.
- [6] A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 957.
- [7] S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic Press, New York, (1970).
- [8] J. A. Aramburu and M. Moreno, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 6071.
- [9] S. K. Misra and C. Wang, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **154**(1989), 259.
- [10] M. L. Du and M. G. Zhao, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **153**(1989), 249.
- [11] M. L. Du, *Phys. Rev. B*, to be published.
- [12] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions*, Clarendon, Oxford, (1970).
- [13] J. J. Chen and M. G. Zhao, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **143**(1987), 647.
- [14] R. M. Macfarlane, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 989.
- [15] A. A. Missetich and T. Buch, *J. Chem. Phys.*, **41**(1964), 2524.
- [16] G. L. McPherson, R. C. Koch and G. D. Stucky, *J. Chem. Phys.*, **60**(1974), 1424.
- [17] M. Niel *et al.*, *J. Sol. Stat. Chem.*, **20**(1977), 1.
- [18] M. Vanhaelst, P. Matthys and E. Boesman, *Sol. Stat. Commun.*, **23**(1977), 535.
- [19] A. Vermaas, W. L. Groeneveld and J. Reedijk, *Z. Naturforsch A*, **32A**(1977), 632.
- [20] A. A. Missetich and R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **143**(1966), 335.
- [21] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **46**(1944), 497.
- [22] L. L. Lorn, Jr., *J. Chem. Phys.*, **45**(1966), 3611.
- [23] X. R. Ma and M. L. Du, *Sol. Stat. Commun.*, to be published.
- [24] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Oxford, (1961).
- [25] E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 2688.
- [26] E. Clementi, D. L. Raimondi and W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.*, **47**(1967), 1930.
- [27] T. Nasu and Y. Asano, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**(1969), 263.

SPIN-ORBIT COUPLING PARAMETER MODEL OF g FACTOR FOR $\text{Ni}^{2+}-6\text{X}^-$ CLUSTERS

DU MAO-LU

Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University, Chengdu 610066

CHEN JIA-JUN

Department of Physics, Sichuan Teachers College, Nanchong 637002

CHEN KANG-SHENG

Department of Applied Chemistry, Chengdu College of Geology, Chengdu 610051

(Received 8 July 1991)

ABSTRACT

This paper presents a two spin-orbit (SO) coupling parameter model of g factor for $\text{Ni}^{2+}-6\text{X}^-$ clusters. Using this model, the g factors of $\text{NaCl}:\text{Ni}^{2+}$ and $\text{NaBr}:\text{Ni}^{2+}$ are calculated. The molecular orbital coefficients are determined by means of a semiempirical method in calculation of the g factors. The results show that the contribution from the SO coupling of ligand ions to the g shifts can not be neglected for ligand ion possessing large SO coupling constant such as Br^- or I^- . This suggests that the calculation of g factor in some covalent crystals containing transition metal ions should use the two SO coupling parameter model but not the classical crystal field model including only the contribution from the SO coupling of central transition metal ions.

PACC: 7630F; 7170E; 7510D