

顺磁性物质 CeF_3 中磁化率和费尔德常数的定量计算*

刘公强 张文康 张彤

(上海交通大学应用物理系, 上海 200030)

提 要

本文首先计及晶场对顺磁性物质 CeF_3 中 Ce^{3+} 离子 $4f$ 基态和 $5d$ 激发态能级的影响, 进而考虑了间接交换作用有效场 H_i 和外磁场 H_e 共同作用下导致的晶场基态能级的进一步分裂, 然后应用基态双能级跃迁模型定量计算了 CeF_3 中的比法拉第旋转 θ_F , 费尔德常数 V 和磁化率 χ 以及它们与温度的依赖关系. 计算表明, CeF_3 中的磁光效应及其温度特性与 Ce^{3+} 离子之间的间接交换作用密切相关, 在 $60 < T \leq 300 \text{ K}$ 范围内 χ^{-1} 、 V^{-1} 与温度 T 成线性关系, $V/\chi = -16032(1 + 68.1/T)$, 与实验结果符合得非常好.

关键词 顺磁性, 磁光效应, 氟化物, 量子理论.

1 引 言

1934年, Van Vleck 实验发现顺磁性稀土化合物中费尔德常数 V 与磁化率 χ 具有相同的温度特性^[1]. 后来关于顺磁性物质磁光效应理论亦证明了这一结论^[2,3]. 但是, 到1984年 Leycuras 发现, 在许多稀土化合物中, V 的温度特性相当复杂. NdF_3 和 PrF_3 的 V/χ 与温度 T 成正比, 但 CeF_3 的 V/χ 却与 $1/T$ 成正比. 这些实验现象无法用现有的磁光理论来解释.

作者认为, 现有磁光理论的不足之处是没有计及顺磁性物质中多种相互作用, 特别是电子自旋之间的(间接)交换作用和晶场作用. 电子之间的(间接)交换作用可以等效于一个有效场, 与外磁场共同作用下可以导致基态能级的分裂, 分裂的两个基态能级上的电子跃迁都将对磁光效应有贡献. 基于这一观点, 文献[5]计算了顺磁性氟化物中的磁光旋转 θ 和费尔德常数 V 的复杂温度特性, 证明了 Leycuras 的实验结果是正确的. 本文在文献[5]的基础上, 进一步对 CeF_3 的几个主要磁光特性进行定量计算. 计算过程中首先考虑了晶场对 Ce^{3+} 离子 $4f$ 基态和 $5d$ 激发态能级分裂的影响, 继而考虑了间接交换作用有效场和外磁场共同作用导致的基态能级分裂, 最后应用文献[5]建立的三能级电子跃迁模型(即基态双能级电子跃迁模型)定量计算了 CeF_3 顺磁晶体的磁化率 χ 、比法拉第旋转 θ_F 和费尔德常数 V 以及它们的温度特性, 计算结果与实验结果作了详细的比较, 指出了(间接)交换作用对磁光效应的重要贡献.

收稿日期: 1992年3月27日

* 本课题得到上海市自然科学基金和磁学国家重点实验室资助.

2 晶场中 Ce³⁺ 离子的能级分裂和波函数

在顺磁性 CeF₃ 晶体中, Ce³⁺ 离子体系的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_c \quad (1)$$

(1) 式中 $\hat{H}_0 + \hat{H}_{LS}$ 为自由 Ce³⁺ 离子的哈密顿量, \hat{H}_{LS} 为自旋-轨道(L-S)相互作用能, \hat{H}_c 为晶场. 考虑到 Ce³⁺ 离子的 4f 或 5d 未充满电子壳层都只有一个电子, 则

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}, & \hat{H}_{LS} &= \zeta(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \\ \hat{H}_c &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k A_{km} r^k Y_{km}(\theta, \varphi), & A_{km} &= \frac{4\pi e}{2k+1} \sum_j \frac{q_j}{R_j^{k+1}} Y_{km}^*(\theta_j, \varphi_j), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中假定被研究的 Ce³⁺ 离子在坐标原点, 电子和第 j 个近邻离子所在位置的坐标分别为 (r, θ, φ) 和 $(r_j, \theta_j, \varphi_j)$, q_j 为第 j 个近邻离子所带的电荷, $Y_{km}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数. 在实际晶体中由于宇称和对称性的限制, 球谐函数只有可数几项起作用, 一般地说, 晶体对称性越高, 项数越少. CeF₃ 中晶场具有 C_{3v} 对称性, 则对于 4f 电子, \hat{H}_c 为

$$\begin{aligned} \hat{H}_c &= B_{0,0} Y_{0,0} + B_{2,0} Y_{2,0} + B_{4,0} Y_{4,0} + B_{4,3} Y_{4,3} + B_{4,-3} Y_{4,-3} \\ &\quad + B_{6,0} Y_{6,0} + B_{6,3} Y_{6,3} + B_{6,-3} Y_{6,-3} + B_{6,6} Y_{6,6} + B_{6,-6} Y_{6,-6} \end{aligned} \quad (3)$$

对于 5d 电子, \hat{H}_c 为

$$\hat{H}_c = B_{0,0} Y_{0,0} + B_{2,0} Y_{2,0} + B_{4,0} Y_{4,0} + B_{4,3} Y_{4,3} + B_{4,-3} Y_{4,-3} \quad (4)$$

式中晶场参数 $B_{k,m}$ 为

$$B_{k,m} = r^k A_{km} \quad (5)$$

在具体计算中, 通常将 r^k 用平均值 $\langle r^k \rangle$ 代替. 在晶场作用下, 各电子能级将发生分裂. 对于稀土离子, $\hat{H}_{LS} \hat{H}_c$, 属强 L-S 耦合情形, 故可将 \hat{H}_c 作微扰处理. Ce³⁺ 离子的 4f 和 5d 能级分裂以及它们的本征函数可由下列久期方程求得

$$\| \langle \varphi_i | \hat{H}_c + \hat{H}_{LS} | \varphi_j \rangle - E^{(0)} \delta_{ij} \| = 0, \quad (6)$$

式中 $|\varphi_i\rangle, |\varphi_j\rangle$ 为 $(\hat{H}_0 + \hat{H}_{LS})$ 的本征函数, $E^{(0)} = E_s^{(0)}$ 时为由 L-S 相互作用和晶场引起的基态能级位移. 若以自由 Ce³⁺ 离子不计 L-S 相互作用时的 4f 能级为零点, 则 $E_s^{(0)}$ 即为晶场中的基态能级 (这里把由晶场分裂后的 4f 能级仍统称为基态能级). $E^{(0)} = E_v^{(0)}$ 时表示由 L-S 相互作用和晶场引起的激发态位移. 设 Δ 为 4f - 5d 之间的能级差, 则

$$E_v^{(0)} = E_s^{(0)} + 49855 \text{ cm}^{-1}, \quad (7)$$

为晶场中激发态能级的能量. 由于 Ce³⁺ 离子的 4f 和 5d 能级都只有一个电子, 由 Kramers 定理知, 在晶场中每个分裂能级都是两重简并的. 由于 L-S 相互作用不破坏哈密顿量的时间反演对称性, 故它不能解除 Kramers 简并.

在解久期方程(6)之前, 必须先求出 $\zeta(r)$ 和 \hat{H}_c 中的晶场参数 $B_{k,m}$; 其中 A_{km} 可用点电荷模型求出, $\langle r^k \rangle$ 和 $\langle \zeta(r) \rangle$ 的数值取自文献[6]. 对于 4f 能级, $\langle \zeta(r) \rangle = 644 \text{ cm}^{-1}$, 对于 5d 能级, $\langle \zeta(r) \rangle = 1000 \text{ cm}^{-1}$. 计及 23 个较近的 F⁻¹ 离子和 12 个其它 Ce³⁺ 离子对 2C 晶座所受晶场的贡献, 算得的晶场参数如表 1 所示.

Table 1 Crystal field parameters of Ce³⁺ ion in paramagnetic CeF₃

parameters	$A_{20}\langle r^2 \rangle$	$A_{40}\langle r^4 \rangle$	$A_{60}\langle r^6 \rangle$	$A_{4\pm 3}\langle r^4 \rangle$	$A_{6\pm 3}\langle r^6 \rangle$	$A_{6\pm 6}\langle r^6 \rangle$
4f	-366.6	912.8	220.7	0	0	193.8
5d	-17614	14585	—	0	—	—

根据方程(6)和表 1 求得的 CeF_3 晶体中 Ce^{3+} 离子的 $4f, 5d$ 能级和波函数分别列于表 2 和表 3

Table 2 Wave functions and energy levels of $4f$ state of Ce^{3+} in paramagnetic CeF_3

No.	$E_a^{(0)}(\text{cm}^{-1})$	ψ_a
1	-1412.7	$0.8360Y_{a,-2} +\rangle - 0.5488Y_{a,-1} -\rangle$
		$0.8360Y_{a,+2} -\rangle - 0.5488Y_{a,+1} +\rangle$
2	-1271.0	$-0.6857Y_{a,0} -\rangle + 0.7279Y_{a,-1} +\rangle$
		$-0.6857Y_{a,0} +\rangle + 0.7292Y_{a,+1} -\rangle$
3	-1191.9	$-0.9431Y_{a,-3} +\rangle + 0.3315Y_{a,-2} -\rangle + 0.0275Y_{a,3} +\rangle$
		$-0.9431Y_{a,3} -\rangle + 0.0275Y_{a,-3} -\rangle + 0.3315Y_{a,2} +\rangle$
4	861.3	$0.9258Y_{a,-2} -\rangle + 0.3780Y_{a,-3} +\rangle + 0.1170Y_{a,3} +\rangle$
		$0.9258Y_{a,2} +\rangle + 0.3780Y_{a,3} -\rangle + 0.1170Y_{a,-3} -\rangle$
5	880.0	$0.5345Y_{a,-2} +\rangle + 0.8452Y_{a,-3} -\rangle$
		$0.5345Y_{a,2} -\rangle + 0.8452Y_{a,3} +\rangle$
6	1018.0	$0.6547Y_{a,-1} +\rangle + 0.7559Y_{a,0} -\rangle$
		$0.6547Y_{a,+1} -\rangle + 0.7559Y_{a,0} +\rangle$
7	1115.9	$0.9928Y_{a,-3} -\rangle - 0.1069Y_{a,2} +\rangle - 0.0437Y_{a,3} -\rangle$
		$0.9928Y_{a,-3} -\rangle - 0.1069Y_{a,2} +\rangle - 0.0437Y_{a,3} -\rangle$

Table 3 Wave functions and energy levels of $5d$ state of Ce^{3+} ion in paramagnetic CeF_3

No.	$E_b^{(0)}(\text{cm}^{-1})$	ψ_b	energy state No.
1	46614	$0.3793Y_{2,-1} +\rangle - 0.9253Y_{2,0} -\rangle$	b_1
		$0.3793Y_{2,+1} -\rangle - 0.9253Y_{2,0} +\rangle$	b_2
2	47418	$-0.9714Y_{2,-2} +\rangle - 0.2376Y_{2,-1} -\rangle$	b_3
		$-0.9714Y_{2,+2} -\rangle - 0.2376Y_{2,+1} +\rangle$	b_4
3	50187	$-0.2376Y_{2,-2} +\rangle + 0.9714Y_{2,-1} -\rangle$	b_5
		$-0.2376Y_{2,+2} -\rangle + 0.9714Y_{2,+1} +\rangle$	b_6
4	51760	$Y_{2,-2} -\rangle$	b_7
		$Y_{2,2} +\rangle$	b_8
5	53296	$0.9253Y_{2,-1} +\rangle + 0.3793Y_{2,0} -\rangle$	b_9
		$0.9253Y_{2,+1} -\rangle + 0.3793Y_{2,0} +\rangle$	b_{10}

3 有效场对基态能级的影响

CeF_3 晶体在 $2\sim 300\text{k}$ 温度范围内属顺磁性, 磁化率 χ 遵守居里-外斯定律^[4]

$$\chi = \frac{c}{T - \theta_p}, \quad (8)$$

这表明各 Ce³⁺ 离子的电子自旋之间存在间接交换作用. 它可等效于一个有效场^[5]

$$H_v = \nu M = \nu \chi H_c, \quad (9)$$

式中 M 为磁化强度. 根据磁性理论, 系数 ν 为

$$\nu = \frac{\theta_F}{c} \quad (10)$$

(8)式还可以写成另一种形式

$$\chi^{-1} = \frac{H_i}{M} \quad (11)$$

式中有有效场 $H_i = H_c + H_v$. H_i/M 即为形式上满足居里定律的磁化率 χ_r 的倒数. 由顺磁性量子理论可得 χ_r 为

$$\chi_r = \frac{N}{kT} \sum_a \langle \psi_a | (L_z + 2S_z) \mu_B | \psi_a \rangle |^2 \beta_a \quad (12)$$

$$\beta_a = \frac{\exp(-E_a^{(0)}/kT)}{\sum_a \exp(-E_a^{(0)}/kT)} \quad (13)$$

式中 β_a 为电子处于基态能级 a 的几率.

由表 2 和表 3 可知, 晶场中 $4f$ 基态和 $5d$ 激发态的每一晶场能级都是两重简并的. 在间接交换作用有效场 H_v 和外磁场 H_c 的共同作用下, 简并能级将发生进一步分裂, 由于这一分裂远小于晶场产生的分裂, 故可以用一个晶场能级的波函数作为基函数来计算这一晶场能级在有效场 H_i 中的分裂. 考虑到间接交换作用有效场 H_v 仅作用于电子自旋, 因此 H_i 作用于 Ce³⁺ 离子引起的微扰哈密顿量 \hat{H}_i 为

$$\hat{H}_i = \mu_B H_c (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \mu_B H_v \cdot 2\hat{S}_z = \mu_B H_c [(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + 2\nu\chi\hat{S}_z] \quad (14)$$

根据简并态微扰理论求解下列久期方程可以求得 Ce³⁺ 离子基态晶场能级在有效场 H_i 中的分裂

$$\| \langle \psi_{a\sigma} | \hat{H}_i | \psi_{a\rho} \rangle - E_a^{(1)} \delta_{\sigma\rho} \| = 0 \quad (15)$$

式中 $|\psi_{a\sigma}\rangle$ 、 $|\psi_{a\rho}\rangle$ 为同一晶场能级的简并波函数, 由解方程(6)获得. 在一级近似下, 不计有效场 H_i 对基态波函数的影响, 基态能级的能量修正为

$$E_a^{(1)} = \mu_B H_c [\langle \psi_a | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | \psi_a \rangle + \nu\chi \langle \psi_a | \hat{S}_z | \psi_a \rangle] \quad (16)$$

式中 $|\psi_a\rangle$ 为表 2 中每个 $4f$ 基态能级的波函数.

在室温条件下, $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$, 显然, 表 2 中第 1、2、3 个基态能级上均会有一些的电子几率分布, 在下面计算比法拉第旋转 θ_F 和费尔德常数 V 时必须计及这三个基态能级的影响. 由于每个基态能级 $E_a^{(0)}$ 都是两重简并的, 故在 H_i 作用下这三个基态能级将分裂成六个非简并能级, 分别用 $a_i (i = 1, 2 \dots 6)$ 表示. 表 4 为由(16)式算得的六个 $4f$ 基态能级和波函数. (16) 式中的磁化率 χ 值由式(11)、(12) 计算得到, ν 值由 $\chi^{-1} \sim T$ 实验曲线拟合得到, $\nu = -0.6 \times 10^6 \mu_B^{-1} \cdot \text{Oe} \cdot \text{mol}$.

由于激发态能级之间的能量差远大于有效场 H_i 所引起的激发态能级分裂能, 加之(间接)交换作用所引起的激发态能级分裂对磁光效应没有贡献, 因此, 可以忽略 H_i 对激发态能级和波函数的影响. 但为了计算电偶极跃迁矩阵元时表达清楚起见, 我们将表 3 中的十个激发态依次用 $b_k (k = 1, 2 \dots 10)$ 表示.

4 比法拉第旋转 θ_F 和费尔德常数 V

顺磁性 CeF₃ 晶体的磁光效应是由 Ce³⁺ 离子内部 4f - 5d 电偶极跃迁所引起. 忽略线宽 Γ_{ab} 对磁光效应的影响, 单位长度 l 上的法拉第旋转 θ , 即比法拉第旋转 θ_F 为^[5,8].

Table 4 Wave function and ground levels of Ce³⁺ taking account of the effective field H_l

a _i	E _{ai} (cm ⁻¹) *	ψ _{ai}
a ₁	-1412.7 + μ _B H _c (-1.30128 + 0.3977v%)	0.8360Y _{3,-2} +⟩ - 0.54881Y _{3,-1} -⟩
a ₂	-1412.7 + μ _B H _c (1.30128 - 0.3977v%)	0.8360 Y _{3,2} -⟩ - 0.54881Y _{3,1} +⟩
a ₃	-1271.0 + μ _B H _c (-0.47014 + 0.05966v%)	0.7279Y _{3,-1} +⟩ - 0.6857Y _{3,0} -⟩
a ₄	-1271.0 + μ _B H _c (0.47014 - 0.05966v%)	0.7279Y _{3,1} -⟩ - 0.6857Y _{3,0} +⟩
a ₅	-1191.9 + μ _B H _c (-2.1054 + 0.7802v%)	-0.9436Y _{3,-3} +⟩ + 0.3315Y _{3,-2} -⟩ + 0.0275Y _{3,3} +⟩
a ₆	-1191.9 + μ _B H _c (2.1054 - 0.7802v%)	-0.9436Y _{3,3} -⟩ + 0.3315Y _{3,2} +⟩ + 0.0275Y _{3,-3} -⟩

* E_{ai} = E_{ai}⁽⁰⁾ + E_{ai}⁽¹⁾

$$\theta_F = \frac{\omega_p^2 \omega^2}{4nc} \sum_{a,b} \frac{\beta_a}{(\omega_{ab}^2 - \omega^2)\omega_{ab}} (f_{ab}^+ - f_{ab}^-) \quad (17)$$

式中 $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m$, N 为单位体积中的离子数, n 为平均折射率, ω 为入射光频率, $\hbar\omega_{ab}$ 为激发态能级 b 与基态能级 a 之间的能级差. 振荡强度

$$f_{ab}^{\pm} = \frac{m\omega_{ab}}{\hbar e^2} |P_{ab}^{\pm}|^2. \quad (18)$$

由左、右圆偏振光激发的、4f - 5d 电偶极跃迁矩阵元为

$$\begin{aligned} P_{ab}^{\pm} &= \langle \psi_{ai} | e(x \pm jy) | \psi_{bk} \rangle \\ &= \langle n', l', s', m'_l, m'_s | + (8\pi/3)^{1/2} er Y_{1,\pm 1} | n, l, s, m_l, m_s \rangle \\ &= \mp (8\pi/3)^{1/2} e \langle n', l', | r | n, l \rangle \langle l', m'_l | Y_{1,\pm 1} | l, m_l \rangle \delta_{s's} \delta_{m'_s m_s} \end{aligned} \quad (19)$$

式中 $\langle n', l' | r | n, l \rangle = \langle r \rangle$ 可由文献[6]查得, $\langle l', m'_l | Y_{1,\pm 1} | l, m_l \rangle$ 根据 Wigner-Echart 定理计算而得. 由算得的全部 120 个跃迁矩阵元(见附录)可知, 在有效场 H_l 导致的每一晶场基态能级的两个分裂能级上, 由左、右圆偏振光激发的电偶极跃迁几率相等. 由方程(17)可知, 在 CeF₃ 中导致法拉第旋转的主要原因是两个基态能级上电子占据几率不同. 表 4 所列六个基态能级(对应于三个晶场基态能级)上的电子占据几率 β_{ai} 为

$$\begin{aligned} \beta_{ai} &= \frac{\exp[-(E_{ai}^{(0)} + E_{ai}^{(1)})/kT]}{\sum_{i=1}^6 \exp(-E_{ai}/kT)} \\ &\approx \frac{\exp(-E_{ai}^{(0)}/kT)}{\sum_{i=1}^6 \exp(-E_{ai}^{(0)}/kT)} [1 - (\mu_B H_c / kT) (\langle \psi_{ai} | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | \psi_{ai} \rangle + v\chi \langle \psi_{ai} | 2\hat{S}_z | \psi_{ai} \rangle)] \end{aligned} \quad (20)$$

设

$$\alpha_i = (\langle \psi_{ai} | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | \psi_{ai} \rangle + v\chi \langle \psi_{ai} | 2\hat{S}_z | \psi_{ai} \rangle) \quad (21)$$

根据表 4 算得的六个基态分裂能级的 β_{ai} 或 α_i 为

$$\alpha_1 = -\alpha_2 = -1.30128 + 0.39770 v\chi \quad (22a)$$

$$\alpha_3 = -\alpha_4 = -0.47014 + 0.05966 v\chi \quad (22b)$$

$$\alpha_5 = -\alpha_6 = -2.10539 + 0.78022 \nu\lambda \quad (22c)$$

将(18)和(20)式的计算值以及有关常数代入(17)式,并根据

$$V = \theta_F/H_e \quad (23)$$

即可算得不同温度 T 下的比法拉第旋转 θ_F 和费尔德常数 V 值,其中各个 $h\omega_{ab}$ 值根据表 3 和表 4 中的数值算出,(17)式中的有关常数由文献[9]查得.表 5 中第 3、5 列分别示出了 CeF_3 晶体中不同温度情况下 χ^{-1} 、 V^{-1} 的计算值,第 2、4 列分别示出了相应的实验值^[4].图 1 和图 2 分别示出了 $\chi^{-1} \sim T$ 和 $V^{-1} \sim T$ 的理论值和实验值.

Table 5 The temperature dependence of the susceptibility χ and the verdet constant V in crystal CeF_3

T (K)	$10^{-6}/\chi$ (experiment) ($\mu_B^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{O}_e$)	10^{-6} (theory) ($\mu_B^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{O}_e$)	$1/V$ (experiment) ($\text{deg}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{O}_e$)	$1/V$ (theory) ($\text{deg}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{O}_e$)
60	1.06	1.16		-26.8
80	1.19	1.35	-39	-37.1
100	1.31	1.54	-49	-47.7
120	1.41	1.72	-59	-58.1
140	1.53	1.89	-69	-68.2
160	1.66	2.05	-79	-78.1
180	1.81	2.21	-88	-87.8
200	1.94	2.36	-98	-97.3
240	2.19	2.66	-118	-116.0
260	2.31	2.81	-127	-125.2
280	2.44	2.96	-137	-134.4
300	2.56	3.10	-147	-143.5

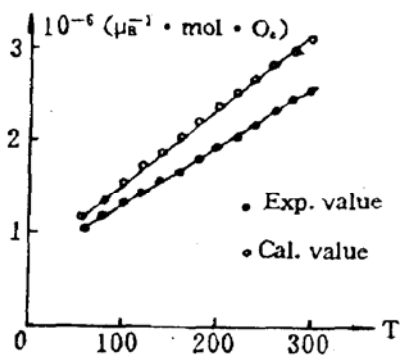


Fig. 1 Temperature dependence of the magnetic susceptibility in the crystal CeF_3

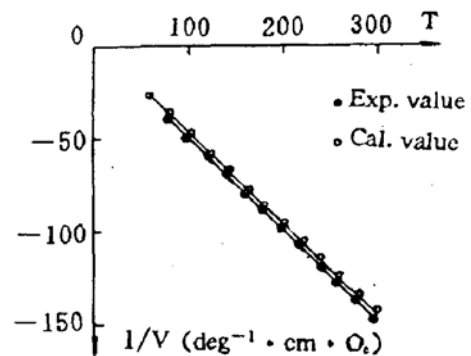


Fig. 2 Temperature dependence of the Verdet constant in the crystal CeF_3

5 讨 论

计算结果表明

1) 在 $60 < T \leq 300\text{K}$ 温度范围内, CeF_3 晶体磁化率的倒数 χ^{-1} 和费尔德常数的倒数 V^{-1} 均与温度 T 成线性关系,与文献[4]报道的实验结果定量地符合.

2) 理论和实验均已证明^[4,5], CeF_3 晶体中 V/χ 的温度特性满足

$$V/\chi = A(1 + B/T) \quad (24)$$

将表 5 中任意两组 χ, V 的计算值, 例如 $T = 180 \text{ K}$ 和 $T = 280 \text{ K}$ 的两组 χ, V 的值代入(24)式, 算得的 $A = -16032, B = 68.1$. 与实验值 $A = -13706, B = 75.9$ 符合得相当好.

3) V 以及 V/χ 的温度特性的计算值与实验符合得如此之好, 这又一次证明了文献[5]提出的三能级电子跃迁模型, 即基态双能级电子跃迁模型是正确的. 这就是说, 由(间接)交换作用有效场和外磁场共同作用下导致的两个基态分裂能级都应对磁光效应有贡献, 这亦是导致顺磁性物质磁光效应具有复杂温度特性的内在原因.

需要特别说明的是, 间接交换作用仅作用于电子自旋而不直接作用于轨道. 如果我们任意假设 CeF_3 晶体中存在一个与外磁场一样, 即作用于电子自旋, 又作用于电子轨道的有效场, 则计算所得 χ, V 和 V/χ 的理论值与实验结果将相差甚远.

4) 分析(17)、(20)和(23)三式可知, 顺磁性物质中(间接)交换作用越大, 电子处于分裂基态下能级的几率 β_{ai} (对于 CeF_3 晶体的 Ce^{3+} 离子情形, $i = 1, 3, 5$)亦越大, 且 θ_F, V 与有效场 H_i 成正比增大^[5]. 但当温度升高时, 电子处于分裂基态上能级的几率 β_{ai} ($i = 2, 4, 6$)随之增大, 而处于下能级上的几率相应减小, 从而导致了 θ_F 和 V 的下降.

对于 CeF_3 顺磁晶体而言, 增加 Ce^{3+} 离子浓度 N , 不仅可以提高 ω_p^2 值, 同时还可以增强 Ce^{3+} 离子间的间接交换作用. 因此适当增加 Ce^{3+} 离子含量是增强 CeF_3 晶体磁光效应的有效手段.

关于(间接)交换作用对铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性物质中磁光效应的影响, 作者曾用量子理论进行了初步探讨^[10,11]. 研究表明, 除了 $L-S$ 相互作用的贡献外, (间接)交换作用对磁光效应及其有关特性的贡献亦是极其明显的. 因此, 深入研究各种磁性的物质中的(间接)交换作用, 以及掺杂对物质(间接)交换作用的影响, 可望是寻找大比法拉第旋转磁光材料的一个重要途径.

附录 The matrix elements (the angle part) of electric-dipole transition P_{a_i, b_k}^+ excited by left-and right-handed circularly polarized light

$\frac{P_{a_i, b_k}^+}{P_{a_i, b_k}^-}$		a_i					
		a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
b_k	b_1	0.219247/0	0	0	0/0.204953	0	0
	b_2	0	0/-0.219247	-0.204953/0	0	0	0
	b_3	0	0	0/0.046419	0	0.321943/0	0
	b_4	0	0	0	-0.046419/0	0	0/-0.321943
	b_5	0	0	0/0.129458	0	-0.014701/0	0
	b_6	0	0	0	-0.129458/0	0	0/0.014701
	b_7	0/0.053558	0	0	0	0	0.010379/0
	b_8	0	-0.053558/0	0	0	0/-0.010379	0
	b_9	0.188949/0	0	0	0/0.041237	0	0
	b_{10}	0	0/-0.188949	-0.041237/0	0	0	0

参 考 文 献

- [1] J. H. Van Vleck, M. H. Hebb, On the paramagnetic rotation of tysonit. *Phys. Rev.*, 1934, **46**:17
- [2] Y. R. Shen, Faraday rotation of rare-earth ions. I. theory. *Phys. Rev.*, 1964, **133**:511
- [3] M. J. Freiser, A survey of magneto-optic effects. *IEEE Trans. Magn.*, 1968, **MAG-4**(2):152
- [4] C. Leycuras, H. Le Gall, M. Guillot *et al.*, Magnetic susceptibility and verdet constant in rare earth trifluorides. *J. Appl. Phys.*, 1984, **55**(6):2161
- [5] Liu Gongqiang, Huang Yanping, Quantum theory of the faraday magneto-optical effect in paramagnetic media. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(1):749
- [6] N. V. Starostin, In *Crystal Spectroscopy*, Электронная структура ионов редких земель. хартриэффовские расчеты $4f^{n-1}5d$ -конфигурации ионов TR^{2+} , н. В. С. таростин, л. ф. груздевое, л. лашнинаюв, а. ганин, (Nauka Moscow 1976)12,216
- [7] W. A. Crossley, R. W. Cooper, J. L. Page, Faraday rotation in rare-earth iron garnets. *Phys. Rev.*, 1969, **181**(2):896
- [8] E. U. Condon and Shortly, *The Theory of Atomic Spectra.*, (Combridge, England: Combridge Univ. Press, 1951)
- [9] Wychoff, *Crystal Structure*, John wiley & sons, Inc., 1964, **2**:61
- [10] Liu Gongqiang, Zuo Wende, Le Zhiqiang, The four-level transition model and the faraday effect in ferromagnetic media. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(3):1591
- [11] Liu Gongqiang, Zuo Wende, Four-level transition model and the faraday effect in ferrimagnetic media. *Phys. Rev. B*, 1991, **44**(2):699

Quantitative Calculation of the Magnetic Susceptibility and the Verdet Constant in the Paramagnetic Medium CeF_3

LIU Gongqiang ZHANG Wenkang ZHANG Xing

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

(revised 27 March 1992)

Abstract

This paper first considers the effect of the crystal field on both of the $4f$ ground state and $5d$ excited state of Ce^{3+} ion in the paramagnetic medium CeF_3 , and further, takes account of the splitting of the ground state in the crystal field caused by the effective superexchange field H_s and applied field H_e , and then using the model of the double transition with ground state splitting, calculates quantitatively the specific Faraday rotation θ_F , Verdet constant V , magnetic susceptibility χ and their temperature dependence in CeF_3 . A theoretical calculation shows that the magneto-optical effect and its temperature dependence in CeF_3 are closely related to the superexchange interaction between Ce^{3+} ions. V^{-1} is linearly dependent on T and $V/\chi = -16032(1 + 68.1/T)$ in the temperature range $60\text{K} < T \leq 300\text{K}$. The theory is in good agreement with the experimental results.

Key words paramagnetism, magneto-optical effect, fluoride, quantum theory.