

文章编号: 0253-2239(2006)06-0859-6

# ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup> 晶体光谱结构的杨-特勒效应和 电子顺磁共振 *g* 因子\*

殷春浩 杨 柳 张 雷 焦 扬

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

**摘要:** 研究了过渡金属络合物 ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup> 晶体光谱结构的杨-特勒效应和电子顺磁共振 *g* 因子。由单晶的中子衍射方法得到 ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup> 的晶体结构, 这种结构可以用 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 和 Zn(H<sub>2</sub>O)<sup>++</sup>:Fe<sup>2+</sup> 两个离子来描述。而局域三角对称的 Zn(H<sub>2</sub>O)<sup>++</sup>:Fe<sup>2+</sup> 离子反映了这种晶体的主要光谱性质。利用不可约张量的理论构成了晶体场和自旋-轨道相互作用哈密顿矩阵和电子顺磁共振理论公式, 求出了晶体 ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup> 中 Fe<sup>2+</sup> 离子的电子顺磁共振零场分裂参量(*D*, *F* - *a*)及 *g* 因子, 并研究了低自旋<sup>3</sup>*L* 态对电子顺磁共振零场分裂参量的贡献是不能忽略的, 而对 *g* 因子的贡献是非常小的, 并理论计算了它的晶体结构, 证实了杨-特勒效应的存在, 理论计算的结果与实验值是相符的。

**关键词:** 材料; 晶体场; 哈密顿量; 低自旋态; 零场分裂

中图分类号: O641 文献标识码: A

## Jahn-Teller Effect of Spectrum Structure and *g* Factor of Electron Paramagnetic Resonance in ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup>

Yin Chunhao Yang Liu Zhang Lei Jiao Yang

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

**Abstract:** Jahn-Teller effect of spectrum structure and *g* factor of electron paramagnetic resonance in ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup> are explored. The crystal structure of ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O found by the single crystal neutron diffraction method may be described with two ions SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> and Zn(H<sub>2</sub>O)<sup>++</sup>. Zn(H<sub>2</sub>O)<sup>++</sup>:Fe<sup>2+</sup> of locally trigonal (C<sub>3v</sub>) symmetry expresses the main spectral property of the crystal. The crystal-field and spin-orbit interaction Hamiltonian matrixes and the formula of electron paramagnetic resonance have been composed by the irreducible representation method. The zero-field splitting parameters (*D*, *F* - *a*) and *g* factor of the electron paramagnetic resonance of Fe<sup>2+</sup> ions in ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup> crystal are presented by the crystal-field and spin-orbit interaction Hamiltonian matrixes. The contribution of low-spin state <sup>3</sup>*L* to zero-field splitting parameters is studied to be important and strong, whereas the contribution of *g* factor is ignorable. The structure of crystal is calculated which proves the existence of Jahn-Teller effect. The calculated results are in good agreement with the experimental data.

**Key words:** materials; crystal field; Hamiltonian; low-spin state; zero-field splitting

### 1 引 言

对离子或晶体光谱实验与理论的研究一直以来都受到国内外学者的关注<sup>[1~3]</sup>。对晶体的中心金属 3*d*<sup>5</sup> 离子的研究已经成功地建立了两种方法。一种是布鲁姆-阿布拉赫(Blume-Orbach)方法, 它是

晶体场和自旋-轨道作用为基础的; 另一种方法是纽曼(Newman)重叠法。而对晶体中 3*d*<sup>4</sup>/3*d*<sup>6</sup> 离子电子的基态能级和电子顺磁共振零场分裂的研究都是建立在<sup>5</sup>*D* 态近似的基础上, 仅考虑了这些离子的高自旋<sup>5</sup>*D* 态对零场分裂(Zero-field splitting)的贡献,

\* 国家教育部留学回国人员实验室建设科研基金(2003.1.8)和中国矿业大学优秀创新团队项目(2004ZCX012)资助课题。

作者简介: 殷春浩(1959~), 男, 江苏南京人, 中国矿业大学理学院物理系教授, 博士, 主要从事晶体场理论及磁性物理方面的研究。E-mail: chunhaoyin@sohu.com

收稿日期: 2005-07-15; 收到修改稿日期: 2005-11-15

完全忽略了低自旋三重态 $^3L(L=P, D, F, G, H)$ 的贡献。究其原因,主要是基态不固定,在自旋-轨道作用下 $^5D$ 基态和 $^3L$ 三重态之间的耦合关系比较复杂。首先在理论上估算三重态对电子顺磁共振的零场分裂参量 $D$ 和 $F-a$ 有贡献的是晶体场理论的奠基人格里非斯<sup>[4]</sup>,但是当时没有引起理论界的重视。最近的研究再次发现自旋三重态的重要贡献,这个问题已开始引起研究者的兴趣。本文对 $\text{ZnSiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}^{2+}$ 晶体中 $3d^4/3d^6$ 离子进行了研究, $\text{Fe}^{2+}$ 掺进 $\text{ZnSiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体后部分替代了非磁性阳离子 $\text{Zn}^{2+}$ 的位置,掺杂 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{++}$ 构成局域三角体对称。利用完全对角化晶体场矩阵和电子顺磁共振理论,研究了低自旋态 $^3L$ 对电子顺磁共振的零场分裂的贡献。同时,研究了 $\text{ZnSiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}^{2+}$ 晶体中 $\text{Fe}^{2+}$ 离子的基态光谱结构和 $g$ 因子,以及它的晶体结构。理论计算结果与实验符合得很好,证实了在这种晶体的光谱中存在杨-特勒(Jahn-Teller)效应。

## 2 理 论

由拉卡(Racah)参量 $B, C$ ,晶场参量 $B_k$ ,自旋-轨道耦合参量 $\xi$ 及雷斯(Trees)修正常量 $\alpha$ 为参量

的完全哈密顿矩阵用来研究在 $\text{ZnSiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}^{2+}$ 晶体中 $\text{Fe}^{2+}$ 离子的零场分裂参量 $D$ 和 $F-a$ ,在这个矩阵中,晶体场点群是三角对称( $C'_{3v}$ ),因此有

$$(2E+A) * (2E+A) = 5A_1 + 4A_2 + 8E, \quad (1)$$

这里的 $2A_1 + 2A_2 + 3E$ 由 $^5E$ 态, $A_1 + 2E$ 是由 $^5A_1$ 态获得,公式中的 $A_1, A_2, E$ 分别为群的表示。离子的总的哈密顿量是

$$H \equiv H_E + H_{CF} + H_{SO} + \alpha L(L+1), \quad (2)$$

$$H_{CF} + H_{SO} = \sum_{M_S M_L} B_k O_k^q(L_X, L_Y, L_Z) + \lambda L \cdot S \quad (3)$$

其中 $H_E$ 为静电矩阵元哈密顿量, $H_{CF}$ 为晶体场矩阵哈密顿量, $H_{SO}$ 为自旋-轨道耦合矩阵元哈密顿量, $\alpha L(L+1)$ 为雷斯修正矩阵元。由 $3d^4/3d^6$ 离子的波函数 $|l^n S L M_S M_L\rangle$ 利用下面的一般关系, $|l^n S L J M_J\rangle$ 可以表示为

$$|l^n S L J M_J\rangle = \sum_{M_S M_L} C(S L M_S M_L, J M_J) |l^n S L M_S M_L\rangle, \quad (4)$$

$C(S L M_S M_L, J M_J)$ 是CG(Clebsch-Gordan, 克莱布会-戈丹)系数。利用不可约张量方法能够得到一个160阶对角化的哈密顿矩阵,其中晶体场哈密顿矩阵元可以表示为

$$\begin{aligned} \langle l^n \alpha S L J M_J | H_{CF} | l^n \alpha' S' L' J' M_J' \rangle &= \delta_{SS'} \sum_{kq} B_k (-1)^{2J-M_J+S'+L'+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \\ &\langle l || C^{(k)} || l \rangle \begin{bmatrix} J & k' & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & k & J \\ L & S' & L \end{Bmatrix} \times \langle l^n \alpha S L || U^{(k)} || l^n \alpha' S' L' \rangle, \end{aligned} \quad (5)$$

自旋-轨道相互作用哈密顿矩阵元可以表示为

$$\begin{aligned} \langle l^n \alpha S L J M_J | H_{SO} | l^n \alpha' S' L' J' M_J' \rangle &= \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_J'} \xi (-1)^{J+L+S'} [l(l+1)(2l+1)]^{1/2} \times \\ &\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \langle l^n \alpha S L || V^{(11)} || l^n \alpha' S' L' \rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

在(5)式,(6)式中 $\begin{bmatrix} * & * & * \\ * & * & * \end{bmatrix}$ 和 $\begin{Bmatrix} * & * & * \\ * & * & * \end{Bmatrix}$ 分别是 $3-J$ 和 $6-J$ 符号。矩阵 $\langle l^n \alpha S L || U^{(k)} || l^n \alpha' S' L' \rangle$ 和 $\langle l^n \alpha S L || V^{(11)} || l^n \alpha' S' L' \rangle$ 是约化矩阵元<sup>[5,6]</sup>,静电矩阵元可以表示为

$$E(\alpha \alpha' S L) = \sum_{k=0,2,\dots,2l} F_{(k)}^{(k)} f_k(l^n \alpha \alpha' S L), \quad (7)$$

其中积分值 $F_{(k)}^{(k)}$ 只取决于径向波函数, $f_k(l^n \alpha \alpha' S L)$ 与光谱项有关<sup>[5,6]</sup>。对 $d$ 电子通常令 $F^0 = A + (7/5)C, F^2 = 49B + C, F^4 = (441/35)C$ 。其中, $A$ 参量在计算光谱能级时会被自然消去, $B$ 和 $C$ 是拉卡参量, $\alpha$ 是雷斯修正常量, $B_{20}, B_{40}, B_{43}$ 是晶体场参

量, $\xi$ 是自旋-轨道相互作用参量。利用(5)式,(6)式,(7)式能够计算出 $H_{CF}, H_{SO}, H_E$ 的全部矩阵元。同时,由轨道量子数来计算出雷斯修正 $\alpha L(L+1)$ 的矩阵元。由此,就可以构造一个 $3d^4/3d^6$ 离子三角对称的160阶哈密顿矩阵。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 晶体结构和杨-特勒效应

由上述理论方法获得的 160 阶哈密顿矩阵分别是拉卡参量  $B$  和  $C$ , 自旋-轨道相互作用参量  $\xi$ , 雷斯修正量  $\alpha$ , 晶体场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  的函数, 得到  $B = 947 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3375 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 85 \text{ cm}^{-1}$ 。拉卡参量  $B$  和  $C$  实际上与金属离子的电离度和原子序数有关, 雷斯修正项总能改变谱项, 使理论计算结果能更好地与实验相符, 它含有轨道-轨道相互作用的因素。 $B, C$  和  $\alpha$  的取值是长期理论研究积累的结果。经过大量拟

合计算找到  $\xi = -309 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{20} = 2062 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{40} = 13744 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{43} = -16885 \text{ cm}^{-1}$ 。将上述各参量代入上节所述完全对角化哈密顿矩阵进行对角化后, 将求得三角对称含自旋-轨道耦合的基态能级列入表 1 中。同时, 利用(8)式将 160 阶三角对称的哈密顿矩阵退化成立方对称的哈密顿矩阵, 采用完全对角化方法计算了立方对称含自旋-轨道耦合的基态能级, 其计算结果和实验值列入表 1 中。由表 1 看出, 三角对称含自旋-轨道耦合的基态能级与实验值相符。

表 1 ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup> 的能级和晶体结构

Table 1 Energy levels and crystal structure of ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup>

Calculation				Experiment <sup>[16,17]</sup>
$C'_{3v} + \text{SO} / \text{cm}^{-1}$		$O_h + \text{SO} / \text{cm}^{-1}$		
A <sub>1</sub>	10635.241	A <sub>1</sub>	10051.353	
A <sub>2</sub>	10634.726	T <sub>1</sub>	10050.804	
E	10624.026	T <sub>2</sub>	10050.209	
A <sub>1</sub>	10613.916	E	10050.147	
E	10603.930	T <sub>1</sub>	10050.070	
E	10603.878	T <sub>2</sub>	384.299	
A <sub>2</sub>	10593.475	A <sub>2</sub>	372.010	
E	923.589	T <sub>2</sub>	355.165	
E	923.044	E	152.793	
A <sub>1</sub>	879.994	T <sub>1</sub>	144.601	
A <sub>1</sub>	827.128	A <sub>1</sub>	0.000	
E	781.674			
A <sub>1</sub>	735.078			
E	679.460			
E <sub>4</sub>	46.962			47.700
A <sub>2</sub>	11.177			11.020
A <sub>1</sub>	0.000			0.000
Crystal structure				
	Calculation	Experiment <sup>[16,17]</sup>	$\Delta\theta$	$\Delta R$
$\theta / (^\circ)$	55.6	54.8	0.8	
$R / \text{nm}$	0.2132	0.2146		0.0014
Parameters: $\xi(4\lambda) = -309 \text{ cm}^{-1}$ , $B_{20} = 2062 \text{ cm}^{-1}$ , $B_{40} = 13744 \text{ cm}^{-1}$ , $B_{43} = -16885 \text{ cm}^{-1}$ , $B = 947 \text{ cm}^{-1}$ , $C = 3375 \text{ cm}^{-1}$ , $\alpha = 85 \text{ cm}^{-1}$ , $\langle r^2 \rangle = 2.2949$ , $\langle r^4 \rangle = 14$				

$$B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{10/7}B_{40}^{\text{cubic}}, \quad B_{20} = 0, \quad B_{40}^{\text{cubic}} = 13744 \text{ cm}^{-1}, \quad (8)$$

配体和中心金属离子之间采用点电荷模型计算, 晶体场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  与晶体结构参量 ( $R, \theta$ ) 有下面的关系:

$$\begin{cases} B_{20} = -\frac{3}{2}eQ\langle r^2 \rangle [(3\cos^2\theta_1 - 1) + (3\cos^2\theta - 1)] \frac{1}{R^3}, \\ B_{40} = -\frac{3}{8}eQ\langle r^4 \rangle [(35\cos^4\theta_1 - 30\cos^2\theta_1 + 3) + (35\cos^4\theta_2 + 30\cos^2\theta_2 + 3)] \frac{1}{R^5}, \\ B_{43} = \frac{3\sqrt{35}}{4}eQ\langle r^4 \rangle (\sin^3\theta_1 \cos\theta_1 - \sin^3\theta_2 \cos\theta_2) \frac{1}{R^5}, \end{cases} \quad (9)$$

有  $\langle r^2 \rangle = 2.2949 \text{ a. u.}^{[16]}$ ,  $\langle r^4 \rangle = 14 \text{ a. u.}^{[16]}$ ,  $Q$ ,  $R$ ,  $\theta$  分别为有效电荷、键长、键角 ( $\theta_1 = -\theta_2 = \theta$ ), 利用(9)式的关系和 160 阶矩阵, 通过大量的拟合计算, 得到了晶体结构参量 ( $R, \theta$ ) 的理论计算值, 并列入表 1 中。由表 1 看出理论计算结果与实验值是一致的。

利用 160 阶矩阵公式和(8)式, 不考虑自旋-轨道耦合参量计算得到立方对称的 2 条基态光谱 ( ${}^5T_2, {}^5E$ ), 其差值为  $\Delta$ 。然后再加上自旋-轨道耦合参量计算得到, 由  $A_1, A_2, T_1, T_2, E$  构成的 11 条立方 + 自旋-轨道的基态谱线。利用 160 阶矩阵公式不考虑自旋-轨道耦合参量, 计算得到由  ${}^5T$  和  ${}^5E$  构成的三条三角对称基态谱线。由此三条谱线可以计算得  $\Delta_1, \Delta_2$ , 然后再考虑自旋-轨道耦合参量。计算得到由  $A_1, A_2, E$  构成得 17 条三角对称 + 自旋-轨道的基态谱线, 由这 17 条基态谱线可以计算得到 ①, ②, ③ 的理论计算值, 见表 2。由此得到  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}^{2+}$  的光谱结构如图 1 所示。由图 1 可以看出, 由计算得到的光谱结构与点群理论结果相符合。图 1 和表 1 都表明立方 + 自旋-轨道的基

态能级为 11 条, 在三角畸变 ( $C'_{3v}$  畸变) 和自旋-轨道耦合的共同作用下  $T_1$  劈裂成  $A_2, E$ ,  $T_2$  劈裂成  $E, A_1$ 。而  $A_1, A_2, E$  在三角畸变和自旋-轨道耦合的共同作用下发生分裂, 从而构成了基态能级总数为 17 条, 进一步证明了点群理论的正确性。从图 1 和表 1 的数据计算得到基态能级三角畸变的理论值列入表 2, 同时实验值<sup>[16,17]</sup> 也被列入表 2 中。可以看到, 理论与实验值符合得很好。必须指出的是, 当考虑组态的关联效应的时候, 只能提高光谱的精细度, 而不能产生新的劈裂。所以,  $A_2$  和  $E, A_1$  和  $E$  的劈裂对晶体结构的三角畸变非常敏感, 它包含了大量晶体结构的内部信息。计算结果表明  $T_1, T_2$  在立方场对称中不能劈裂, 只有在三角畸变 + 自旋-轨道时发生劈裂, 同时认为, 它是低对称晶体场和自旋-轨道作用的共同结果, 二者缺一不可。这就表明  $\text{Fe}^{2+}$  离子晶体结构发生在低对称畸变的分裂被认为是由杨-特勒效应产生的,  $T_1, T_2$  是轨道和自旋的简并态, 当杨-特勒效应产生时简并解除。理论与实验值符合得很好, 也就是说理论和实验都证明了该晶体的光谱结构中存在杨-特勒效应。

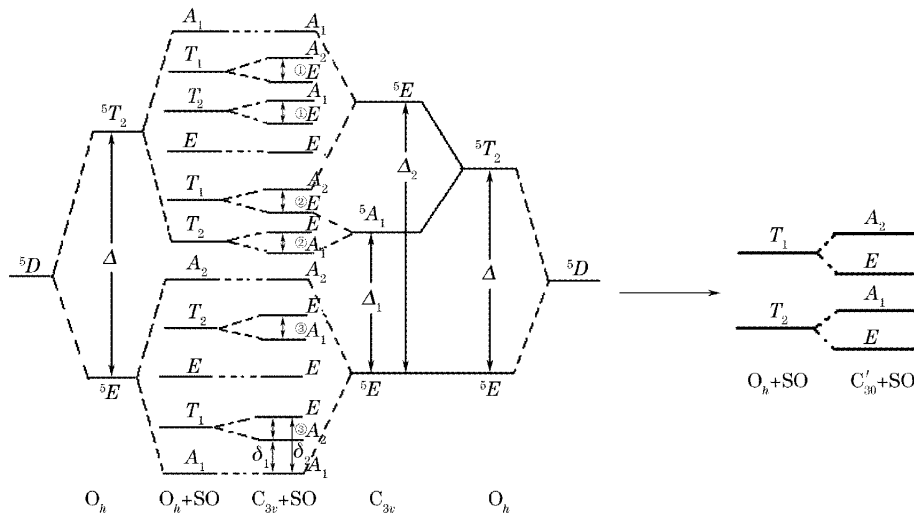


图 1  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}^{2+}$  的光谱结构

Fig. 1 Spectrum structure of  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}^{2+}$

表 2  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}^{2+}$  的杨-特勒效应

Table 2 Jahn-Teller effect of  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}^{2+}$

	Calculation			Experiment <sup>[16,17]</sup>		
	①	②	③	①	②	③
$T_1$	10.700	9669.886	35.785			36.680
$T_2$	9.986	43.050	46.596	9.900	45.000	

### 3.2 晶体基态能级

利用 160 阶完全对角化矩阵将三角对称下完全对角化矩阵退化成立方对称下完全对角化矩阵公式

和关系(8), 以及已确定的拉卡参量  $B, C$ , 雷斯修正因子  $\alpha$ , 晶体场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$ , 得到立方对称的基态能级  ${}^5E$  和  ${}^5T$ , 它们的差值  $\Delta$  是  $9817 \text{ cm}^{-1}$ , 当考

考虑三角对称下的自旋-轨道相互作用时,取已得到的自旋-轨道相互作用参量值,利用三角对称矩阵公式,得到基态能级劈裂  $\delta_1$  和  $\delta_2$  分别是 11.18 cm<sup>-1</sup> 和 46.96 cm<sup>-1</sup>。同样的方法,还计算了仅含高自旋基

态能级的分裂,计算结果列入表 3 中,从表 3 看到含低自旋<sup>3</sup>L 态的三角对称的理论计算结果与实验值符合得很好,研究结果显示,低自旋<sup>3</sup>L 态对基态能级分裂的贡献是不能忽略的。

表 3 ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup> 的零场分裂参量和 *g* 因子Table 3 Zero-field splitting parameters and *g* factor in ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup>

	Zero-field splitting parameters			Ground-states energy levels				<i>g</i> factor	
	<i>D</i>	<i>F</i> - <i>a</i>	$\Delta$	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\delta_1$	$\delta_2$	<i>g</i> <sub>//</sub>	<i>g</i> <sub>⊥</sub>
Calculation*	10.51	1.37	9816			9.75	41.44	2.01	2.06
Calculation**	11.88	1.26	9817	740	10549	11.18	46.96	2.01	2.06
Experiment <sup>[16,17]</sup>	11.88		10 <sup>4</sup>	760		11.02	47.7	2.00	2.14

\* Only <sup>5</sup>D states; \*\* <sup>5</sup>D and <sup>3</sup>L states

### 3.3 电子顺磁共振的零场分裂参量和 *g* 因子

根据电子顺磁共振理论,电子顺磁共振的零场分裂参量 *D* 和 *F*-*a* 可以表示为<sup>[12~15]</sup>

$$D = \frac{5\delta_2 - 4\delta_1}{16}, \quad F - a = \frac{9(\delta_2 - \delta_1)}{16}, \quad (10)$$

其中 *D* 和 *F*-*a* 是电子顺磁共振的零场分裂参量, $\delta_1, \delta_2$  为图 1 所示能级,电子顺磁共振的 *g* 因子表示如下

$$\left\{ \begin{array}{l} g_{//} = 2.0023 - \frac{\xi\Lambda_{//}}{2}, \quad g_{\perp} = 2.0023 - \frac{\xi\Lambda_{\perp}}{2}, \\ \Lambda_{//} = \sum_{n=0} \frac{\langle 0 | L_z | n \rangle \langle n | L_z | 0 \rangle}{E_n - E_0} = \frac{0.7573^2}{E(^5D_{30}) - E(^5D_{40})}, \\ \Lambda_{\perp} = \sum_{n=0} \frac{\langle 0 | L_x | n \rangle \langle n | L_x | 0 \rangle}{E_n - E_0} = \frac{0.4782^2}{E(^5D_{44}) - E(^5D_{40})}, \\ E(^5D_{30}) = 10603.878 \text{ cm}^{-1}, \quad E(^5D_{44}) = 679.460 \text{ cm}^{-1}, \quad E(^5D_{40}) = 0, \end{array} \right. \quad (11)$$

*g*<sub>//</sub> 和 *g*<sub>⊥</sub> 是 *g* 因子的平行和垂直分量,基态能级如图 1 所示。采用得到的拉卡参量 *B*, *C*, 自旋-轨道相互作用参量  $\xi$ , 雷斯修正因子  $\alpha$  以及晶体场参量 *B*<sub>20</sub>, *B*<sub>40</sub>, *B*<sub>43</sub>, 利用对角化哈密顿矩阵公式和公式(10), 能够得到零场分裂参量(*D*, *F*-*a*), 同时, 利用公式(11) 也可以得到 *g*<sub>//</sub> 和 *g*<sub>⊥</sub>。分别计算了包含低自旋<sup>3</sup>L 态和高自旋<sup>5</sup>D 态的零场分裂参量, 以及只包含高自旋<sup>5</sup>D 态的零场分裂参量, 也计算了包含低自旋<sup>3</sup>L 态和高自旋<sup>5</sup>D 态的 *g*<sub>//</sub> 和 *g*<sub>⊥</sub> 值, 以及只包含高自旋<sup>5</sup>D 态的 *g*<sub>//</sub> 和 *g*<sub>⊥</sub> 值。计算结果和实验值均列入表 3, 且二者符合得非常好。不含<sup>3</sup>L 态的零场分裂参量比含<sup>3</sup>L 态的零场分裂参量要小, 这表明低自旋<sup>3</sup>L 态对零场分裂参量 *D* 和 *F*-*a* 的贡献是不能忽略的。如果我们忽略了低自旋<sup>3</sup>L 态的贡献, 计算结果与实验值的相对误差大约是 13%。

## 4 结 论

低自旋<sup>3</sup>L 态对基态能级的贡献是不可忽略的, 其中, 对  $\delta_1$  的贡献为 12.8%, 对  $\delta_2$  的贡献为 11.8%。

晶体基态能级, 电子顺磁共振的零场分裂参量(*D*, *F*-*a*) 和 *g* 因子的理论值与实验值符合得很好。低自旋<sup>3</sup>L 态对零场分裂参量(*D*, *F*-*a*) 的贡献是不能忽略的。

理论和实验的结果都证实了 ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup> 晶体的光谱结构中是存在杨-特勒效应的, 由此很自然地解释了晶体光谱劈裂规律, 并且得到了实验的证实。

## 参 考 文 献

- Jin Wei, Xu Wencheng, Chen Zhaoxi *et al.*. Effects of dispersion characteristics on supercontinuum generation in dispersion flattened-decreasing fiber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 6~10 (in Chinese)  
金 伟, 徐文成, 陈昭喜 等. 色散平坦渐减光纤中色散特性对超连续谱的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 6~10
- Li Xiaoyin, Lin Zhaoxiang, Liu Yuyan *et al.*. Spectroscopic study on the behaviors of the laser-induced air plasma[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1051~1056 (in Chinese)  
李小银, 林兆祥, 刘煜炎 等. 激光大气等离子体光谱特性实验研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1051~1056
- Zhang Xiao'an, Zhao Yongtao, Li Fuli *et al.*. Atomic and ion's light emission spectra induced by the impact of <sup>126</sup>Xe<sup>q+</sup> on Al solid surface[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(5): 713~717 (in

- Chinese)  
 张小安,赵永涛,李福利等.  $^{136}\text{Xe}^{q+}$  轰击 Al 表面产生的原子和离子光谱线[J]. 光学学报, 2004, **24**(5): 713~717
- 4 Griffith J. S. *Theory of Transition Metal Ions* [M]. Hung Wuhan, Lin Fuchen trans., Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House, 1965 (in Chinese)  
 J. S. 格里菲斯. 过渡金属离子理论[M]. 黄武汉,林福成译,上海:上海科学技术出版社, 1965
- 5 Zhao Minguang. *Crystal Field and Electron Paramagnetic Resonance Theory* [M]. Beijing: Science Press, 1991. (in Chinese)  
 赵敏光. 晶体场和电子顺磁共振理论[M]. 北京: 科学出版社, 1991
- 6 Zhao Minguang. *Crystal Field Theory* [M]. Chengdu: Sichuan Education Publishing House, 1988 (in Chinese)  
 赵敏光. 晶体场理论[M]. 成都: 四川教育出版社, 1988
- 7 Yiyang Zhou. Theoretical study of the optical absorption, Mössbauer, and EPR spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  ion in orthopyroxene[J]. *Phys. Stat. Slo.*, 1987, **145**(6): 227~232
- 8 Zhou Yiyang, Zhao Minguang. Theoretical study of phase transformation in ferrous fluosilicate using EPR and optical spectra[J]. *J. Phys.*, 1987, **20**(20): 5097~5103
- 9 Czeslaw Rudowicz, Yiyang Zhou. Zeeman and zero-field splitting of  $3d^4$  and  $3d^6$  ions with orbital singlet ground state at orthorhombic and tetragonal symmetry sites[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1994, **55**(8): 745~757
- 10 Zhou Yiyang, Yin Chunhao. Ground-state splitting of antiferromagnetic[J]. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**(9): 5451~5454
- 11 Czeslaw Rudowicz, Maolu Du, Yau Yuen Yeung *et al.*. Crystal field levels and zero-field splitting parameters of  $\text{Cr}^{2+}$  in the mixed system  $\text{Rb}_2\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Cl}_4$  [J]. *Physica B*, 1993, **191**(3~4): 323~333
- 12 Jiang Deqiong, Li Minhui, Yu Wanlun. An investigation for the zero-field splitting parameters of  $\text{Fe}^{3+}$  ions at the defect sites in the fluoroperovskites  $\text{AMF}_3 \cdot \text{Fe}^{3+}$  [J]. *Acta Physica Sinica*, 1997, **46**(8): 1625~1630 (in Chinese)  
 蒋德琼,李敏惠,余万伦. 氟钙钛矿  $\text{AMF}_3 \cdot \text{Fe}^{3+}$  晶体中  $\text{Fe}^{3+}$  离子的零场分裂参量及晶格缺陷研究[J]. 物理学报, 1997, **46**(8): 1625~1630
- 13 Yin Chunhao, Han Kui, Ye Shiwang. Ground states energy levels and zero-field splitting parameters in  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  crystals[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**(9): 2280~2283 (in Chinese)  
 殷春浩,韩奎,叶世旺.  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  晶体的基态能级和零场分裂参量[J]. 物理学报, 2003, **52**(9): 2280~2283
- 14 Yin Chunhao, Zhang Guoying, Yin Zhao. Ground states energy levels and zero-field splitting parameters in  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  crystal[J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2003, **20**(2): 243~246 (in Chinese)  
 殷春浩,张国营,尹钊.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  晶体的基态能级和零场分裂参量[J]. 原子与分子物理学报, 2003, **20**(2): 243~246
- 15 Yang Ziyuan. Theoretical studies of the full configuration EPR parameters for a  $^4\text{A}_2(3d^3)$  state ion in trigonal crystal field[J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, **13**(2): 190~196 (in Chinese)  
 杨子元. 三角晶场中  $^4\text{A}_2(3d^3)$  态离子全组态 EPR 理论研究[J]. 化学物理学报, 2000, **13**(2): 190~196
- 16 F. Hartmann-Boutron, P. Imbert. Mössbauer study of the electronic and magnetic properties of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in some spinel-type compounds[J]. *J. Appl. Phys.*, 1966, **39**(2): 775~785
- 17 P. M. Champion, A. J. Sievers. Far infrared magnetic resonance in  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}(\text{SPh})_4^-$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**(5): 1819~1825