

doi:10.3788/gzxb20174606.0616007

晶体 $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 的自旋哈密顿参数及局域结构

王宁, 谢林华

(四川师范大学 物理与电子工程学院, 成都 610101)

摘 要:在晶体场理论(CF 机制)和电荷转移机制(CT 机制)的基础上,结合双自旋-轨道耦合参量模型、自旋哈密顿量的高阶微扰公式及晶场能量公式计算得到 $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 晶体的自旋哈密顿量(EPR 参量)和吸收光谱,及电荷转移跃迁能级.对比只采用 CF 机制和采用双重机制下的计算结果,发现高价钒离子(V^{4+})掺杂在 $C_3H_7NO_2$ 晶体中的 CT 机制对于其 EPR 参量的影响不能忽略.

关键词:超精细结构;EPR 参量;晶体场理论;CT 机制; $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$

中图分类号:O737

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)06-0616007-6

Spin Hamiltonian Parameters and Local Structure of $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ Crystals

WANG Ning, XIE Lin-hua

(School of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610101, China)

Abstract: Based on the crystal field theory (CF mechanism) and the charge transfer mechanism (CT mechanism), the spin Hamiltonian parameters (EPR parameters), the optical absorption spectrum and the charge transfer transition energy levels of $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ crystal are calculated by the double spin orbit coupling parameter model, the high-order perturbation formulas of spin Hamiltonian parameters and the crystal field energy formulas. The results calculated by using the CF mechanism and the results calculated by using the double mechanism are compared. It is found that the contribution of the CT mechanism to the $C_3H_7NO_2$ crystal doped with high valence vanadium ion (V^{4+}) could not be ignored, when calculating EPR parameters of this crystal.

Key words: Hyperfine structure; Spin Hamiltonian parameters; Crystal field theory; CT mechanism; $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$

OCIS Codes: 160.0160; 160.2750; 020.2930

0 引言

VO^{2+} (V^{4+}), Fe^{3+} , Cr^{3+} 等离子在各种晶体材料中的掺杂^[1-3],改变了基质晶体的局部结构,产生与原晶体不同的物理性质,在光学和磁学方面有广阔的应用前景^[4-5].研究这类杂质晶体的自旋哈密顿参量(g 因子 g_{\parallel} , g_{\perp} 和超精细结构 A 值 A_{\parallel} , A_{\perp})和吸收光谱对人类认识杂质晶体、掌握晶体的性质和应用有着深远的意义. BIYIK R^[6]实验测得 $C_3H_7 : VO^{2+}$ 晶体的自旋哈密顿量 g 因子 $g_{\parallel} = 1.932$ 和 $g_{\perp} = 1.999$,而电子纯自旋时的 g 因子 $g_e = 2.0023$,满足 $g_{\parallel} < g_{\perp} < g_e$ 关系.根据晶体场理论, $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 晶体能够近似地处理为以 V^{4+} 离子为中心,邻近的 6 个 O^{2-} 离子为顶点的沿 C_4 轴压缩的八面体,是 D_{4h} 点群的对称结构.魏青^[7]基于 CF 机制,对 $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 晶体的 g 因子和 A 值进行了计算.晶体的吸收光谱是晶体场机制、电荷转移机制、姜-泰勒效应等机制共同作用的结果,其中晶体场机制对结果的影响是主要部分,因此魏青^[7]计算 EPR 参量时忽略了其他机制,只考虑 CF 机制,但是这样的近似比较粗犷.因此,有必要结合多个机制进一步

基金项目:国家自然科学基金(No.11074179)资助

第一作者:王宁(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为凝聚态物质的光学和磁学. Email: 410137474@qq.com

导师(通讯作者):谢林华(1974-),男,教授,博士,主要研究方向为凝聚态物质的光学和磁学. Email: xielh1974@163.com

收稿日期:2016-12-15;录用日期:2017-03-20

<http://www.photon.ac.cn>

分析该杂质晶体的局域结构、计算其自旋哈密顿参量和吸收光谱。

在三阶微扰公式^[8-9]和完全对角化方法的基础上^[10-11],同时考虑 CF 机制来计算杂质晶体的 g 因子和 A 值,不仅使得计算结果更加接近实验值,也让对 EPR 参量和光谱的物理理解变得更加合理,表明 CT 机制对于高价掺杂离子(如 Cr^{5+})材料的电子顺磁共振谱的影响不能忽略^[12-14]. 本文进一步分析 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 : \text{VO}^{2+}$ 晶体对应的局域结构,使用双机制计算其吸收光谱、 g 因子和 A 值,并将模拟计算结果与实验结果进行对比。

1 理论和计算

根据晶体场理论,在 D_{4h} 对称下的 $3d^1$ 电子,立方态时较高的轨道双重态 2E 将进一步分裂为两个单重态 2B_1 和 2A_1 ,较低的轨道三重态 2T_2 将分裂为一个双重态 2E 和一个单重态 2B_2 ,在 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 : \text{VO}^{2+}$ 晶体中 2B_2 的能量最低,因此以 $^2B_2(|d_{xy}\rangle)$ 为基态,能级差表示为

$$\begin{cases} E_1^{\text{CF}} = E(^2B_1) - E(^2B_2) \approx 10D_q \\ E_2^{\text{CF}} = E(^2E) - E(^2B_2) \approx 5D_t - 3D_s \\ E_3^{\text{CF}} = E(^2A_1) - E(^2B_2) \approx 10D_q - 4D_s - 5D_t \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中, E_1^{CF} 、 E_2^{CF} 和 E_3^{CF} 分别表示激发态 2B_1 、 2E 和 2A_1 与基态 2B_2 之间的能级差。

根据电荷转移机制理论,电荷转移跃迁能级差为^[15-16]

$$E_1^{\text{CT}} \approx 30000[\chi(O) - \chi(V)], E_2^{\text{CT}} \approx E_1^{\text{CT}} + 10D_q \quad (2)$$

式中, E_1^{CT} 和 E_2^{CT} 表示电荷转移跃迁能级差, $\chi(O)$ 和 $\chi(V)$ 为氧离子和钒离子的电负性,式(1)和式(2)中的立方场参量 D_q 和四角晶体场参量 D_t 和 D_s 可由重叠模型给出^[10,17-18],即

$$\begin{cases} D_s = -4/7 \overline{A}_2(R_0) [(R_0/R_{\parallel})^{t_2} - (R_0/R_{\perp})^{t_2}] \\ D_t = 16/21 \overline{A}_4(R_0) [(R_0/R_{\parallel})^{t_4} - (R_0/R_{\perp})^{t_4}] \\ D_q = 4/3 \overline{A}_4(R_0) \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中,指数律系数 $t_2 \approx 3$, $t_4 \approx 5$ ^[17-19], R_{\perp} 和 R_{\parallel} 表示 V^{4+} 离子与配体 O^{2-} 离子在垂直和平行于 C_4 轴方向的键长; R_0 为参考距离, $R_{\perp} \approx R_0 \approx 0.195 \text{ nm}$ ^[20-22], R_0 的本征参量 $\overline{A}_2(R_0)$ 和 $\overline{A}_4(R_0)$ 在掺有 $3d^1$ 离子的晶体中广泛采用的关系为^[17-18] $\overline{A}_2(R_0) \approx (9-12)\overline{A}_4(R_0)$.

以分子轨道理论(MO)为基础,单电子晶体的轨道波函数可以由一个 d 轨道的波函数 $|\varphi_d\rangle$ 和 p 轨道的波函数 $|\varphi_p\rangle$ 的线性组合表示^[15]

$$|\Psi\rangle_{\gamma} = (n_{\gamma}^m)^{1/2} (|\varphi_d\rangle - \lambda_{\gamma}^m |\varphi_p\rangle) \quad (4)$$

式(4)中, n_{γ}^m 是归一化常数; λ_{γ}^m 是轨道混合系数;上标 m 取 a 和 b 是反成键轨道和成键轨道,分别表示 CF 机制和 CT 机制;下标 γ 取 t 和 e 表示不可约张量;轨道混合系数 λ_{γ}^m 和归一化常数 n_{γ}^m 可表示为^[15]

$$\lambda_{\gamma}^b = [1 - \lambda_{\gamma}^a S_{\text{dp}}(\gamma)] / [-\lambda_{\gamma}^a + S_{\text{dp}}(\gamma)], n_{\gamma}^m = 1 / [1 - 2\lambda_{\gamma}^m S_{\text{dp}}(\gamma) + (\lambda_{\gamma}^m)^2] \quad (5)$$

根据 CF 机制和 CT 机制以及双旋-轨耦合参量模型, g 因子和超精细结构常数 A 值的三阶微扰公式表示为

$$\begin{cases} g_{\parallel} = g_e + \Delta g_{\parallel}^{\text{CF}} + \Delta g_{\parallel}^{\text{CT}} \\ \Delta g_{\parallel}^{\text{CF}} = \Delta g_{\parallel}^{\text{CF}(2)} + \Delta g_{\parallel}^{\text{CF}(3)} \\ \Delta g_{\parallel}^{\text{CF}(2)} = -\frac{8\kappa'_{\text{CF}} \zeta'_{\text{CF}}}{E_1^{\text{CF}}} \\ \Delta g_{\parallel}^{\text{CF}(3)} = -\frac{\kappa_{\text{CF}} \zeta_{\text{CF}}^2}{(E_2^{\text{CF}})^2} - \frac{4\kappa'_{\text{CF}} \zeta_{\text{CF}} \zeta'_{\text{CF}}}{E_1^{\text{CF}} E_2^{\text{CF}}} - \frac{g_e \zeta_{\text{CF}}^2}{(E_2^{\text{CF}})^2} \\ \Delta g_{\parallel}^{\text{CT}} = \frac{8\kappa_{\text{CT}} \zeta_{\text{CT}}}{E_1^{\text{CT}}} g_{\perp} = g_e + \Delta g_{\perp}^{\text{CF}} + \Delta g_{\perp}^{\text{CT}} \\ \Delta g_{\perp}^{\text{CF}} = \Delta g_{\perp}^{\text{CF}(2)} + \Delta g_{\perp}^{\text{CF}(3)} \\ \Delta g_{\perp}^{\text{CF}(2)} = -\frac{2\kappa_{\text{CF}} \zeta_{\text{CF}}}{E_2^{\text{CF}}} \\ \Delta g_{\perp}^{\text{CF}(3)} = +\frac{\kappa_{\text{CF}} \zeta_{\text{CF}}^2}{(E_2^{\text{CF}})^2} - \frac{2\kappa_{\text{CF}} (\zeta'_{\text{CF}})^2}{E_1^{\text{CF}} E_2^{\text{CF}}} + \frac{2\kappa'_{\text{CF}} \zeta_{\text{CF}} \zeta'_{\text{CF}}}{E_1^{\text{CF}} E_2^{\text{CF}}} - \frac{2g_e (\zeta'_{\text{CF}})^2}{(E_1^{\text{CF}})^2} - \frac{g_e \zeta_{\text{CF}}^2}{2(E_2^{\text{CF}})^2} \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \Delta g_{\perp}^{CT} = \frac{2\kappa_{CT}\zeta_{CT}}{E_2^{CT}} \\
 A_{\parallel} = \Delta A_{\parallel}^{(1)} + \Delta A_{\parallel}^{CF} + \Delta A_{\parallel}^{CT} \\
 \Delta A_{\parallel}^{(1)} = P_{CF} \times \left(-\kappa - \frac{4}{7} \right) \\
 \Delta A_{\parallel}^{CF} = \Delta A_{\parallel}^{CF(2)} + \Delta A_{\parallel}^{CF(3)} \\
 \Delta A_{\parallel}^{CF(2)} = P'_{CF} \times \left[-\frac{8\kappa'_{CF}\zeta'_{CF}}{E_1^{CF}} - \frac{6\kappa_{CF}\zeta_{CF}}{7E_2^{CF}} \right] \\
 \Delta A_{\parallel}^{CF(3)} = P'_{CF} \times \left[-\frac{4\kappa_{CF}\zeta_{CF}^2}{7(E_2^{CF})^2} - \frac{6\kappa_{CF}(\zeta_{CF}^2)}{7E_1^{CF}E_2^{CF}} - \frac{22\kappa'_{CF}\zeta_{CF}\zeta'_{CF}}{7E_1^{CF}E_2^{CF}} - \frac{6g_e\zeta'_{CF}}{7(E_1^{CF})^2} - \frac{17g_e\zeta_{CF}^2}{14(E_2^{CF})^2} \right] \\
 \Delta A_{\parallel}^{CT} = P_{CT} \times \frac{8\zeta_{CT}\kappa_{CT}}{E_1^{CT}} \\
 A_{\perp} = \Delta A_{\perp}^{(1)} + \Delta A_{\perp}^{CF} + \Delta A_{\perp}^{CT} \\
 \Delta A_{\perp}^{(1)} = P_{CF} \times \left(-\kappa + \frac{2}{7} \right) \\
 \Delta A_{\perp}^{CF} = \Delta A_{\perp}^{CF(2)} + \Delta A_{\perp}^{CF(3)} \\
 \Delta A_{\perp}^{CF(2)} = P_{CF} \times \left[-\frac{11\kappa_{CF}\zeta_{CF}}{7E_2^{CF}} \right] \\
 \Delta A_{\perp}^{CF(3)} = P_{CF} \times \left[\frac{11\kappa_{CF}\zeta_{CF}^2}{14(E_2^{CF})^2} - \frac{11g_e\zeta_{CF}^2}{7(E_1^{CF})^2} - \frac{11g_e\zeta_{CF}^2}{28(E_2^{CF})^2} \right] \\
 \Delta A_{\perp}^{CT} = P_{CT} \times \frac{2\zeta_{CT}\kappa_{CT}}{E_2^{CT}}
 \end{array} \right. \quad (6)$$

式中, $\Delta g_{\parallel}^{CF}$ 、 Δg_{\perp}^{CF} 、 $\Delta g_{\parallel}^{CT}$ 和 Δg_{\perp}^{CT} 分别表示晶场机制和电荷转移机制对 Δg_{\parallel} 和 Δg_{\perp} 的贡献值, $\Delta g_{\parallel}^{CF(2)}$ 、 $\Delta g_{\parallel}^{CF(3)}$ 、 $\Delta g_{\perp}^{CF(2)}$ 和 $\Delta g_{\perp}^{CF(3)}$ 分别表示 $\Delta g_{\parallel}^{CF}$ 和 Δg_{\perp}^{CF} 的二阶和三阶微扰项; $\Delta A_{\parallel}^{(1)}$ 和 $\Delta A_{\perp}^{(1)}$ 表示基态对 ΔA_{\parallel} 和 ΔA_{\perp} 的贡献值, $\Delta A_{\parallel}^{CF}$ 、 ΔA_{\perp}^{CF} 、 $\Delta A_{\parallel}^{CT}$ 和 ΔA_{\perp}^{CT} 分别表示晶场机制和电荷转移机制对 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 的贡献值, $\Delta A_{\parallel}^{CF(2)}$ 、 $\Delta A_{\parallel}^{CF(3)}$ 、 $\Delta A_{\perp}^{CF(2)}$ 和 $\Delta A_{\perp}^{CF(3)}$ 分别表示 $\Delta A_{\parallel}^{CF}$ 和 ΔA_{\perp}^{CF} 的二阶和三阶微扰项; κ 是芯极化常数; 轨道缩减因子 κ_{CF} 、 κ'_{CF} 、 κ_{CT} 、 κ'_{CT} 和旋轨耦合系数 ζ_{CF} 、 ζ'_{CF} 、 ζ_{CT} 、 ζ'_{CT} 及偶极超精细参量 P_{CF} 、 P'_{CF} 、 P_{CT} 、 P'_{CT} 的计算公式为

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \kappa_{CF} = n_t^a [1 + (1/2)(\lambda_t^a)^2 - 2\lambda_t^a S_{dp}(t)] \\
 \kappa'_{CF} = (n_t^a n_e^a)^{1/2} [1 - (1/2)\lambda_t^a \lambda_e^a - \lambda_t^a S_{dp}(t) - \lambda_e^a S_{dp}(e)] \\
 \kappa_{CT} = (n_t^a n_t^b)^{1/2} [1 + (1/2)\lambda_t^a \lambda_t^b - \lambda_t^a S_{dp}(t) - \lambda_t^b S_{dp}(t)] \\
 \kappa'_{CT} = (n_t^a n_e^b)^{1/2} [1 - (1/2)\lambda_t^a \lambda_e^b - \lambda_t^a S_{dp}(t) - \lambda_e^b S_{dp}(e)] \\
 \zeta_{CF} = n_t^a [\zeta_d^0 + (1/2)(\lambda_t^a)^2 \zeta_p^0] \\
 \zeta'_{CF} = (n_t^a n_e^a)^{1/2} [\zeta_d^0 - (1/2)\lambda_t^a \lambda_e^a \zeta_p^0] \\
 \zeta_{CT} = (n_t^a n_t^b)^{1/2} [\zeta_d^0 + (1/2)\lambda_t^a \lambda_t^b \zeta_p^0] \\
 \zeta'_{CT} = (n_t^a n_e^b)^{1/2} [\zeta_d^0 - (1/2)\lambda_t^a \lambda_e^b \zeta_p^0] \\
 P_{CF} = n_t^a P_0 \\
 P'_{CF} = (n_t^a n_e^a)^{1/2} P_0 \\
 P_{CT} = (n_t^a n_t^b)^{1/2} P_0 \\
 P'_{CT} = (n_e^b n_t^b)^{1/2} P_0
 \end{array} \right. \quad (7)$$

式中, ζ_d^0 和 ζ_p^0 是自由的 $3d^1$ 离子和配位离子的旋轨耦合参数, V^{4+} 离子和 O^{2-} 离子对应值为 248 cm^{-1} ^[23] 和 150 cm^{-1} ^[24]; 偶极超精细参量 $P_0(V^{4+}) = 172 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ^[25].

取 $\overline{A_2}(R_0) \approx 11 \overline{A_4}(R_0)$, 以 R_{\parallel} 为可调参数, 通过拟合 $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 晶体的吸收光谱与实验值相符, 其取值为 0.17414 nm , 并得出: $D_s \approx -2804 \text{ cm}^{-1}$, $D_t \approx 637 \text{ cm}^{-1}$, $D_q \approx 1466 \text{ cm}^{-1}$. 根据参考距离 R_0 , 通过 Slater 型 SCF 函数, 即可得出群重叠积分^[26-27]: $S_{dp}(e) \approx 0.1297$ 和 $S_{dp}(t) \approx 0.0508$. 根据以上数据, 将 λ_t^a 、 λ_e^a 和 κ 作为可调参数, 调节 λ_t^a 和 λ_e^a 使所得 g 因子的结果与实验值吻合, 再调节 κ 可使计算所得的 A 值与实验

值吻合,即可得出计算结果.

2 计算结果

所得计算结果如表 1~5.

表 1 $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 的 κ 值、轨道混合系数和归一化因子的值

Table 1 The value of κ , the orbital mixing coefficients and the normalization coefficients of $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$

κ	λ_t^a	λ_t^b	λ_e^a	λ_e^b	n_t^a	n_t^b	n_e^a	n_e^b
0.847 5	0.681 6	-1.530 4	0.331 4	-4.744 8	0.716 7	0.285 9	0.976 7	0.040 4

表 2 $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 的旋轨耦合系数和轨道缩减因子的值

Table 2 The spin-orbit parameters ζ , ζ' and the orbital reduction factors k , k' of $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$

ζ_{CF}/cm^{-1}	ζ'_{CF}/cm^{-1}	ζ_{CT}/cm^{-1}	ζ'_{CT}/cm^{-1}	κ_{CF}	κ'_{CF}	κ_{CT}	κ'_{CT}
202.707 5	193.314 3	76.847 1	83.486 5	0.833 5	0.677 2	0.236 1	0.544 2

表 3 $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 的能级差

Table 3 The optical absorption spectroscopy values of $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$

Energy Levels	Calc. / cm^{-1}	Expt. / cm^{-1}
E_1^{CF}	14 660	14 658 ^[6]
E_2^{CF}	11 597	11 595 ^[6]
E_3^{CF}	22 691	22 696 ^[6]
E_1^{CT}	54 300	>37 000 ^[16]
E_2^{CT}	68 960	>37 000 ^[16]

表 4 $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 的 g 因子和 A 值

Table 4 The g factors and A value for $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$

EPR	Δ^{CF}	$\Delta^{CF(2)}$	$\Delta^{CF(3)}$	Δ^{CT}	Calc. ^a	Calc. ^b	Exp ^[6]
g_{\parallel}	-0.072 9	-0.071 4	-0.001 5	0.002 7	1.929 4	1.932 0	1.932
g_{\perp}	-0.023 4	-0.022 6	-0.000 8	0.000 5	1.978 9	1.979 4	1.999
$A_{\parallel}/(10^{-4} cm^{-1})$	-12.342	-12.078	-0.264 0	0.243 0	-187.25	-187.00	187.0
$A_{\perp}/(10^{-4} cm^{-1})$	-2.901 3	-2.822 2	-0.079 1	0.047 9	-72.15	-72.10	72.1

注:上标 a 表示只考虑 CF 机制的值,上标 b 表示同时考虑双机制的值, Δ^{CF} 和 Δ^{CT} 分别表示 CF 机制和 CT 机制对 g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} 和 A_{\perp} 的贡献值. $\Delta^{CF(2)}$ 和 $\Delta^{CF(3)}$ 分别表示 g^{CF} 和 A^{CF} 对应的二阶和三阶微扰项.

表 5 $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 的 CT 机制与 CF 机制对 g 因子和 A 值的相对重要性

Table 5 The relative importance of the CT mechanism and the CF mechanism to the g factor and the A value of $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$

$ \Delta g_{\parallel}^{CT}/\Delta g_{\parallel}^{CF} $	$ \Delta g_{\perp}^{CT}/\Delta g_{\perp}^{CF} $	$ \Delta A_{\parallel}^{CT}/\Delta A_{\parallel}^{CF} $	$ \Delta A_{\perp}^{CT}/\Delta A_{\perp}^{CF} $	$ \Delta g_{\parallel}^{CT}/\Delta g_{\parallel}^{CF(3)} $	$ \Delta g_{\perp}^{CT}/\Delta g_{\perp}^{CF(3)} $	$ \Delta A_{\parallel}^{CT}/\Delta A_{\parallel}^{CF(3)} $	$ \Delta A_{\perp}^{CT}/\Delta A_{\perp}^{CF(3)} $
3.67%	2.42%	1.97%	1.65%	179%	66%	92%	60%

3 讨论

1) 计算所得的 CF 机制和 CT 机制对 g 因子、 A 值的贡献以及 CF 机制 g 因子和 A 值的二阶和三阶微扰项贡献见表 4, 进行比较计算的结果见表 5. 目前计算 g 因子和 A 值普遍采用三阶微扰公式, 大量的研究已经表明其中的三阶微扰项的贡献不可忽略, 而 CT 机制对 CF 机制的三阶微扰项贡献值的比值为: 179%, 66%, 92% 和 60%, 上述结果说明 CT 机制对 g 因子和 A 值的贡献值与 CF 机制的三阶微扰项的贡献值具有相同的数量级, 因此在计算时也不可忽略. 从表 4 中可以看出: CT 机制对结果的贡献值为正, CF 机制的贡献值为负, CT 机制与 CF 机制对 g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} 和 A_{\perp} 的相对重要性比值分别为: 3.67%, 2.42%, 1.97% 和 1.65%, 这个结果也肯定了 CT 机制在计算 g 因子和 A 值的结果中有一定的占比, 不应忽略;

2) 计算所得的 VO^{2+} 离子的芯极化常数为 0.8475 (见表 1), 而大量研究表明 VO^{2+} 离子的芯极化常数的范围为 0.6 : 1.0 (参考文献 1, 3-5), 因此也能说明本文使用的计算方法是合理的;

3) 从表 4 中也可以看出, CT 机制对于 g_{\parallel} 的影响比对于 g_{\perp} 的影响大, 从电子的转移运动分析, 可以理解为: 水平方向中心和配体离子的电子云之间的叠加比垂直方向的大, 有利于水平方向的电荷之间发生转移, 因此 CT 机制对于水平方向的影响比垂直方向大;

4) 根据理论计算, 得出了电荷转移跃迁能级 $E_1^{CT} \approx 54\ 300\ cm^{-1}$ 和 $E_2^{CT} \approx 68\ 960\ cm^{-1}$ (见表 3), 与参考文

献 16 中给出的 CT 机制能级值范围符合,说明得到的能级是正确的;

5) 本文使用的计算方法,可以用来计算 $3d^1$ 电子且基态为 $|d_{xy}\rangle$ 的杂质晶体的 EPR 参量和吸收光谱,文献 16 中已经证实中心离子的价态越高 E_1^{CT} 和 E_2^{CT} 的取值越小,从式(6)中可以看出: E_1^{CT} 和 E_2^{CT} 的取值越小,CT 机制对 EPR 参量的贡献值越大,因此 CT 机制对高价掺杂离子材料(V^{4+} , Cr^{5+} , Mn^{6+})的 EPR 参量的影响尤为明显,这也体现了使用双机制来解释这类晶体的 EPR 参量和吸收光谱的必要性和优点.由于忽略了姜-泰勒效应等其他机制,因此本文的计算方法依然存在不足,在接下来的工作中我们会努力改进计算方法,使所得结果更加合理.

4 结论

本文同时考虑了 CF 机制和 CT 机制,计算得出了 $C_3H_7NO_2 : VO^{2+}$ 晶体的 g 因子和 A 值,所得结果比只考虑 CF 机制的计算结果更接近实验值,不仅在理论上解释了该晶体的自旋哈密顿量,也说明 CT 机制对于有 V^{4+} 掺杂离子材料中的自旋哈密顿量的影响不能忽略,证明了所做工作的正确性.

参考文献

- [1] FENG Wen-lin, WU Ying, CHEN Jia-jun. Theoretical investigation of EPR spectra and optical absorption spectra for Zn (antipyrine)₂(NO₃)₂ : VO²⁺ crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(6):1067-1070.
冯文林,吴英,谌家军. 晶体 Zn(antipyrine)₂(NO₃)₂ : VO²⁺ 的 EPR 谱及吸收光谱的理论研究[J]. 光学学报, 2007, **27**(6): 1067-1070.
- [2] FU Wen-biao, ZHAO Xiang-sun, JIANG Zhong-hong. Study on EPR of Fe³⁺ and Cr³⁺ ions in aluminum-silica glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 1984, **4**(11):1029-1034.
傅文标,赵祥书,姜中宏. 铝硅玻璃中 Fe³⁺、Cr³⁺ 的 EPR 研究[J]. 光学学报, 1984, **4**(11):1029-1034.
- [3] WANG Lin-juan, CAI Da-feng, WU Ying. Theoretical studies on absorption spectra and EPR parameters of ZPPH: VO²⁺ crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, **38**(5):1207-1210.
王利娟,蔡达锋,吴英. ZPPH 晶体中掺杂 VO²⁺ 的吸收光谱与 EPR 参量的理论研究[J]. 人工晶体学报, 2009, **38**(5): 1207- 1210.
- [4] FENG Wen-lin, WU Ying, DENG Li-cheng, *et al.* Investigation of EPR spectra and local structure for VO²⁺ in (NH₄)₂C₄O₆ : VO²⁺ crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, **35**(6):1368-1371.
冯文林,谌家军,邓丽城,等. 晶体 (NH₄)₂C₄O₆ : VO²⁺ 的 EPR 参量及局域结构的研究[J]. 人工晶体学报, 2006, **35**(6):1368- 1371.
- [5] YANG ZI-yuan. An investigation for the EPR parameters and the substitution site of Cr³⁺ impurities in LiTaO₃ : VO²⁺ crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1998, **27**(4):315-59.
杨子元. LiTaO₃ : Cr³⁺ 晶体中 Cr³⁺ 离子占位及其 EPR 参量的理论研究[J]. 人工晶体学报, 1998, **27**(4):315-59.
- [6] BIYIK R. EPR and optical absorption studies of VO²⁺ doped l-alanine (C₃H₇NO₂) single crystals[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2009, **404**(20):3483-3486.
- [7] WEI Qing. Investigations of the EPR and optical spectra for VO²⁺ in C₃H₇NO₂ powders[J]. *Acta Physica Polonica*, 2010, **117**(6):962-964.
- [8] XIE Lin-hua, ZHAO Guo-ping, MIN Qiu, *et al.* Study of the electron paramagnetic resonance spectra of vanadyl doped zinc phosphate glass[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2010, **405**(405):2213-2215.
- [9] XIE Lin-hua. Ligand-field treatment for the optical and electron paramagnetic resonance spectra of ZnO: V³⁺ [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2008, **71**(3):993-995.
- [10] XIE Lin-hua, ZHAO Guo-ping, MIN Qiu, *et al.* Study of the electron paramagnetic resonance spectra of Zn (antipyrine)₂(NO₃)₂ : VO²⁺ [J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2010, **322**(15): 2184-2186.
- [11] XIE Lin-hua, YEUNG Yau-yuen. Study of the defect structure and crystal-field parameters of α -Al₂O₃ : Yb³⁺ [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2013, **44**(8): 917-925.
- [12] ZHENG Wen-chen, YANG Wei-qing, MEI Yang, *et al.* Theoretical calculations of the spin-hamiltonian parameters from a two-mechanism model for Cr⁵⁺ ions in MVO₃ (M=Li, Na, K, Rb) crystals[J]. *Molecular Physics*, 2009, **107**(21):2245-2249.
- [13] MEI Yang, WU Xiao-xuan, ZHENG Wen-chen, *et al.* Investigations of the g factors and optical spectral band positions for Cr⁵⁺, in Sr₂(VO₄)Cl crystal[J]. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 2013, **124**(22): 5851-5853.
- [14] MEI Yang, PENG Ren-ming, WEI Cheng-fu, *et al.* Calculations of the optical and EPR spectral data for Cr³⁺ ion in Y₃GaO₂ crystal from the complete diagonalisation method[J]. *Molecular Physics*, 2015, **113**(12):1-4.
- [15] ZHU Lian-xuan, WANG Ming-jie. Investigations of g -Factor for Ti³⁺, V⁴⁺ and Cr⁵⁺ in anatase [J]. *Dalton Transactions*, 2013, **42**(46):16289-16292.

- [16] ATANASOV M, BRUNOLD T C, GUDEL H U, *et al.* Charge-transfer spectra and bonding in tetrahedral Mn^{vi} , Cr^{v} , and V^{IV} and Mn^{vii} , Cr^{vi} , and $V^V O^{xo}$ anions[J]. *Inorganic Chemistry*, 1998,**37**(18):4589-4602.
- [17] ZHENG Wen-chen, WU Shao-yi. Local structure and local compressibilities around Co^{2+} impurity in $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ crystal determined from electron paramagnetic resonance data [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2001,**57**(6):1177-1182.
- [18] RUDOWICZ C, ZHOU Yi-yang Microscopic study of Cr^{2+} ion in the quasi-2D Mixed System $Rb_2Mn_xCr_{1-x}Cl_4$ [J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 1992,**111**(s1-2):153-163.
- [19] ZHENG Wen-chen, WU Shao-yi, ZI Jian, *et al.* Defect structures for Fe^{3+} , Mn^{2+} , and Ni^{3+} impurities in wurtzite gan crystals[J]. *Naturforsch A*, 2001,**56**(6-7):473-477.
- [20] BAZLEY N, ZWAHLEN B. Estimation of the bifurcation coefficient for nonlinear eigenvalue problems[J]. *Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Physik Zamp*, 1969,**20**(3):281-288.
- [21] HIDAKA M, MAEDA S, STOREY J S, *et al.* Structural phase transitions of $RbCaF_3$ [J]. *Phase Transitions*, 1985,**5**(3):219-232.
- [22] OKAZAKI A, SOEJIMA Y, OHAMA N, *et al.* High-resolution X-ray diffraction study of structural phase transition in $SrTiO_3$ [J]. *X-RAYS*, 1985,**26**(24):130-137.
- [23] GRIFFITH J S, ROBERTS L D. The theory of the transition-metal ions[J]. *Physics Today*, 1962,**15**(10):70-70.
- [24] MAOLU D, RUDOWICZ C. Gyromagnetic factors and zero-field splitting of $t_{2g}^3 \uparrow$ terms of cr^{3+} clusters with trigonal symmetry: Al_2O_3 , $CsMgCl_3$, and $CsMgBr_3$. [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1992,**46**(14):8974-8977.
- [25] MCGARVEY B R. The isotropic hyperfine interaction[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1967,**96**(1):51-66.
- [26] CLEMENTI E, RAIMONDI D L. Atomic screening constants from SCF functions[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004,**38**(11):2686-2689.
- [27] CLEMENTI E, RAIMONDI D L, REINHARDT W P, *et al.* Atomic screening constants from SCF functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1967,**47**(4):1300-1307.
- [28] ZHAO Min-guang, XU Ji-an, BAI Gui-ru, *et al.* Erratum: d-orbital theory and high-pressure effects upon the EPR spectrum of ruby[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1983,**27**(3):1516-1522.
- [29] YU Wan-lun, ZHANG Xin-min, YANG La-xun. Spectroscopic properties of Cr^{3+} ions at the defect sites in cubic fluoroperovskite crystals[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1994,**50**(10):6756-6764.
- [30] WEI Qun, XU Qi-ming. Zero-field splitting of term for 3d ions in tetragonal symmetry[J]. *Pramana*, 2009,**72**(4):735-742.