

玻璃中 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 的电子顺磁共振和格位对称度

林 福 成

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

摘 要

从玻璃中观察到窄的电子顺磁共振的条件是共振谱各向同性。计算了在弱磁场近似下对于 $3d^5$ 离子能得到的各向同性 g 因子,它们只能等于 2, 10/3 和 30/7, 和实验值很好地相合。对应于每一个 g 因子, 只能有某些点群对称度。文中还讨论了相应的自旋哈密顿的形式, 得到的一些结论和以往工作的结论有很大的不同。

一、引 言

研究玻璃中过渡金属离子的电子顺磁共振,可以得到这个离子最近邻的环境的信息,因此是研究玻璃结构的方法之一。对于大多数的情况,过渡金属离子的电子顺磁共振谱是各向异性的。玻璃结构本身又是远程无序的,所以共振谱线变得很宽。可以用某些统计的方法去处理结构的无序性对自旋哈密顿量和共振线型的影响,通过和实验得到的线型的拟合,得到哈密顿量中参数的分布^[1,2]。

例外的是,在许多含有 $3d^5$ 电子壳层的离子 (Fe^{3+} 和 Mn^{2+}) 的玻璃中,却能观察到很窄的电子顺磁共振谱线^[3,4],它们的 g 值为 2.0, 3.3 和 4.3。窄谱线的出现表明顺磁共振谱是各向同性的,因而不受到玻璃结构无序性的影响。Castner 等人^[5]用形式为:

$$\mathcal{H} = g_s \beta H \cdot S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

的自旋哈密顿来描述 Fe^{3+} 的电子顺磁共振,当磁场能量远小于晶场分裂和

$$D = 0 \quad (2)$$

时,可以得到 $g = 4.3$ 的谱线。Loveridge 等人^[6]指出,经过适当的坐标变换,(2)式和

$$\lambda \equiv E/D = 1/3 \quad (3)$$

等价,此外,他们还给出满足(3)式的可能的结构配置。对于 g 等于 2.0 和 3.3 谱线的起因,目前似无很合理的解释。例如,文献[6]中指出,当 D 和 E 都等于零时,可以得到 $g = 2.0$ 。但是, $3d^5$ 离子的 D 和 E 同时等于零是极不合理的。

即使是文献[5]和[6],对 $g = 4.3$ 谱线的解释,也是相当勉强的。根据理论^[7], $3d^5$ 离子正交或单斜对称环境中的自旋哈密顿为:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_s \beta H \cdot S + C_{20} \left(S_z^2 - \frac{35}{12} \right) + C_{22} (S_+^2 + S_-^2) + C_{40} \left(7S_z^4 - \frac{95}{2} S_z^2 + \frac{567}{12} \right) \\ & + C_{42} \left[\left(7S_z^2 - \frac{55}{4} \right) (S_+^2 + S_-^2) + (S_+^4 + S_-^4) \left(7S_z^2 - \frac{55}{4} \right) \right] + C_{44} (S_+^4 + S_-^4), \quad (4) \end{aligned}$$

其中 $g_s = 2$, $S = 5/2$,

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y. \quad (5)$$

因此, (1), (2) 式或 (3) 式实际上假定了

$$\left. \begin{aligned} C_{20} = 0 \text{ (或 } C_{20} \text{ 与 } C_{22} \text{ 有一定比例),} \\ C_{40} = C_{42} = C_{44} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

但是, 因晶体中顺磁共振的大量数据可知^[8], 四阶的 C 系数和二阶的 C 系数是同数量级的, 所以 (6) 式不甚合理。此外, $g = 4.3$ 的谱线不但在多种玻璃中观察到, 也在单晶^[9]和多晶中^[10]观察到。很难相信, $3d^5$ 离子在这样多的样品中的环境会如此相同, 以致于都同时满足 (6) 式的四个限制性条件。

下面, 我们将从另一个角度来解决这个问题。假定 $3d^5$ 离子处在某一点群对称度的环境, 并且塞曼能量远小于零场分裂(大多数的 X 波段的实验看来满足这个条件)。我们证明, $3d^5$ 离子的各向同性的 g 因子只有三个数值: 2.0, 10/3 和 30/7, 和实验很好地符合。对应于上述的每一个 g 因子, 只可能有某些点群对称环境。此外, 还证明, 文献 [5] 和 [6] 的解释只是我们得到的各种情况中一种可能性很小的情况。

二、各向同性的 g 因子

$3d^5$ 离子最低能态的轨道量子数 $L = 0$ (S 态离子), 自旋量子数 $S = 5/2$ 。由于时间反演对称性, 外磁场等于零时所有能级至少都是二重简并的 (Kramers 简并)。其中, 立方场还存在着四重简并的 U' 不可约表示^[11]。如果只考虑 Kramers 双态, 波函数可写成满足时间反演对称性的形式:

$$\left. \begin{aligned} |+\rangle &= a \left| \frac{5}{2} \right\rangle + b \left| \frac{3}{2} \right\rangle + c \left| \frac{1}{2} \right\rangle + d \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + e \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + f \left| -\frac{5}{2} \right\rangle, \\ |-\rangle &= -f \left| \frac{5}{2} \right\rangle + e \left| \frac{3}{2} \right\rangle - d \left| \frac{1}{2} \right\rangle + c \left| -\frac{1}{2} \right\rangle - b \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + a \left| -\frac{5}{2} \right\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

如果 (7) 式在格位对称群作用之下的变换性质和 $S' = 1/2$ 的 $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ 波函数变换性质相同, 则在弱磁场的近似下(塞曼能远小于零场分裂), 可用等效的自旋哈密顿^[12]:

$$\mathcal{H}' = \beta H \cdot g \cdot S' \quad (8)$$

来描述。如果 (7) 式的变换性质与 $S' = 1/2$ 的 $\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ 变换性质不相同, 能否用 (8) 式来描述是不清楚的。我们可以具体计算一下, 对于点群中含有二重旋转轴的情况, (7) 式的一种可能的简化为:

$$\left. \begin{aligned} |+\rangle &= a \left| \frac{5}{2} \right\rangle + c \left| \frac{1}{2} \right\rangle + e \left| -\frac{3}{2} \right\rangle, \\ |-\rangle &= e \left| \frac{3}{2} \right\rangle + c \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + a \left| -\frac{5}{2} \right\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

塞曼能

$$\mathcal{H} = g_s \beta H \cdot S \quad (10)$$

在(9)式中的矩阵元, 对角元素只含 H_z , 非对角元素只含 H_x 和 H_y , 所以可以用(8)式在 $S' = 1/2$ 中的矩阵来表示. 同理可证明, 点群中含有三重轴时, (7)式中 (a, d) 不等于零的 Kramers 双态可用等效 $S' = 1/2$ 的双态来表示. 但是, 另一组 (b, e) 不等于零的双态, (10)式的矩阵元无论对角部分或非对角部分都只含有 H_z , 所以不能用(8)式在 $S' = 1/2$ 中的矩阵来表示. 但能级的分裂, 总可以(8)式在 $S' = 1/2$ 的矩阵的两个本征值的差来表示:

$$h\nu = \beta(H_x^2 g_x^2 + H_y^2 g_y^2 + H_z^2 g_z^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (11)$$

对于不含有二次以上旋转轴的情况, 最后这个结论总是对的. 对于含有四重旋转轴的情况, 总可以用等式矩阵来表示.

下面的讨论局限于能够写成等价矩阵的情况. 由对角元和非对角元分别相等, 可求出(8)式中 g 张量的主值为:

$$\left. \begin{aligned} g_{x,y} &= 4 \left[\sqrt{5}(ae \mp bf) - 2\sqrt{2}(bd \mp ce) + \frac{3}{2}(c^2 \mp d^2) \right], \\ g_z &= 4 \left[\frac{5}{2}(a^2 - f^2) + \frac{3}{2}(b^2 - e^2) + \frac{1}{2}(c^2 - d^2) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

上式中等式右边的绝对值是有意义的, 符号是没有意义的, 因为根据(11)式, 只有 g 分量的平方才是可测量的物理量.

现在分别讨论各种对称度的情况.

1. 立方对称

不讨论四重简并的 U' 不可约表示. E'' 的波函数为:

$$\left. \begin{aligned} |+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \begin{matrix} 5 \\ 2 \end{matrix} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle, \\ |-\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

代入(12)式, 得

$$\left. \begin{aligned} g_x &= g_y = \frac{10}{3}, \\ g_z &= -\frac{10}{3}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

2. 四方对称

共有三对 Kramers 双态, 其中一对为:

$$|+\rangle = \left| \frac{1}{2} \right\rangle, \quad |-\rangle = \left| -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (15)$$

得

$$g_x = g_y = g_z = 2. \quad (16)$$

另外的两对, 都可以写成

$$\left. \begin{aligned} |+\rangle &= a \left| \frac{5}{2} \right\rangle + e \left| -\frac{3}{2} \right\rangle, \\ |-\rangle &= e \left| \frac{3}{2} \right\rangle + a \left| -\frac{5}{2} \right\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

如果要求 $|g_{x,y}| = |g_z|$, 则由 (12) 式得

$$\frac{5}{2} a^2 - \frac{3}{2} e^2 = \pm \sqrt{5} a e. \quad (18)$$

再由波函数归一化条件, 得到

$$(a, \pm e) = \left(\sqrt{\frac{9}{14}}, \pm \sqrt{\frac{5}{14}} \right), |g| = \frac{30}{7}. \quad (19)$$

或者再一次得到立方对称的情况

$$(a, e) = \left(\sqrt{\frac{1}{6}}, -\sqrt{\frac{5}{6}} \right), |g| = \frac{10}{3}. \quad (20)$$

另一组 Kramers 双态与 (19) 或 (20) 式正交, 它们的 g 因子是各向异性的.

3. 三方或六方对称

一对 Kramers 双态为:

$$\left. \begin{aligned} |+\rangle &= b \left| \frac{3}{2} \right\rangle + e \left| -\frac{3}{2} \right\rangle, \\ |-\rangle &= e \left| \frac{3}{2} \right\rangle - b \left| -\frac{3}{2} \right\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

上面已经指出, 塞曼能的各矩阵元都只含有 H_z . 如果化成 (11) 式, 相当于

$$g_{x,y} = 0. \quad (22)$$

如果要求 g_z 也等于零, 则有

$$(b, e) = \left(\sqrt{\frac{1}{2}}, \sqrt{\frac{1}{2}} \right). \quad (23)$$

g 因子等于零意味着固定磁场下的低频共振线, 或者固定频率下的高场共振线. 在实验上是难观察到的. 另外两组 Kramers 双态都可写成

$$\left. \begin{aligned} |+\rangle &= a \left| \frac{5}{2} \right\rangle + d \left| -\frac{1}{2} \right\rangle, \\ |-\rangle &= -d \left| \frac{1}{2} \right\rangle + a \left| -\frac{5}{2} \right\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

的形式. g 因子各向同性得到

$$(a, d) = \left(\frac{2}{3}, \sqrt{\frac{5}{9}} \right), |g| = \frac{10}{3}. \quad (25)$$

4. 正交和单斜对称

对称操作中含有二重旋转轴, 波函数为 (9) 式的形式. 波函数中有 a, c, e 三个未知量. 由 g 因子三个主值的绝对值相等得到两个方程, 波函数归一化提供另一方程, 所以可唯一地确定 a, c, e . 共有四组解: 两组为 (19) 和 (20) 式, 另外两组为:

$$(a, c) = \left(\sqrt{\frac{2}{7}}, \pm \sqrt{\frac{5}{7}} \right), |g| = \frac{30}{7}. \quad (26)$$

$$(a, c, e) = \left(\sqrt{\frac{9}{24}}, -\sqrt{\frac{10}{24}}, -\sqrt{\frac{5}{24}} \right), |g| = \frac{10}{3}. \quad (27)$$

5. 三斜对称

波函数(7)式的全部系数一般不为零。我们不知道弱磁场下塞曼能的矩阵是否可以用(8)式的矩阵来表示。即使可以这样做,由三个方程也不足以确定六个未知数。

三、自旋哈密顿的形式和配位体结构

(8)式是描述某一对 Kramers 双态的等效自旋哈密顿,为了要和晶体中顺磁共振相比较,或者为了要研究其他的宽谱线,还要知道同时描述三对 Kramers 双态的自旋哈密顿。

对于立方对称, $3d^5$ 离子的自旋哈密顿为:

$$\mathcal{H} = g_s \beta H \cdot S + \frac{a}{6} \left(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{707}{16} \right), \quad (28)$$

其中 $S = 5/2$ 。

对于其他的点群对称度,为了要得到各向同性的 g 因子,总是对波函数加了一些限制性的条件。这些条件,也要反映到自旋哈密顿量中各个参数之间的相互关系上来。例如波函数(19), (4)式在其中的矩阵表达式为

$$M_s = \begin{matrix} 5/2 & 1/2 & -3/2 & -5/2 & -1/2 & 3/2 \end{matrix}$$

$$\mathcal{H} = \begin{matrix} \left[\begin{array}{ccc|ccc} A & B & C & & & \\ & D & E & & 0 & \\ \text{c.c.} & & F & & & \\ & & & A & B & C \\ & 0 & & & D & E \\ & & & \text{c.c.} & & F \end{array} \right] \begin{matrix} 5/2 \\ 1/2 \\ -3/2 \\ -5/2 \\ -1/2 \\ 3/2 \end{matrix} \end{matrix}, \quad (29)$$

式中 A, B, C, D, F 与(4)式中各 C 系数的关系为:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{10}{3} C_{20} + 12 C_{40}, \\ B &= 2 \sqrt{10} C_{22} + 36 \sqrt{10} C_{42}, \\ C &= 24 \sqrt{5} C_{44}, \\ D &= -\frac{8}{3} C_{20} + 24 C_{40}, \\ E &= 6 \sqrt{2} C_{22} - 60 \sqrt{2} C_{42}, \\ F &= -\frac{2}{3} C_{20} - 36 C_{44}. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

由于(19)是(29)式的本征函数,故有

$$\begin{pmatrix} A & B & C \\ B & D & E \\ C & E & F \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ \pm e \end{pmatrix} = W_{\pm} \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ \pm e \end{pmatrix}. \quad (31)$$

由此得到 C 系数的关系为

$$W_+: \left. \begin{aligned} C_{22} &= -4C_{42}, \\ C_{20} + 12C_{40} - 8C_{44} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

$$W_-: \left. \begin{aligned} C_{42} &= 0, \\ C_{20} + 12C_{40} + 8C_{44} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

(32) 和 (33) 两式是对 C 系数的两个限制条件, 它反映了对 g 因子的两个限制条件:

$$|g_x| = |g_y| = |g_z|. \quad (34)$$

必需指出, Castner 等人^[5]所用的自旋哈密顿(1)和(2)式是(33)式的一个十分特殊的情况: 代替(33)式的第二个等式, 他们用了三个等式

$$C_{20} = C_{40} = C_{44} = 0. \quad (35)$$

如果考虑四方对称, 则(32)或(33)式中第一个等式自动满足, 对 C 系数只有一个约束条件即(32)或(33)式中的第二个等式。这反映了对 g 因子的一个约束条件

$$|g_{x,y}| = |g_z|, \quad (36)$$

因为 $|g_x| = |g_y|$ 已经隐含在对称度的约束之内了。

一个十分重要的问题是: 什么样的配位体结构可以得到所需要的 C 系数之间的约束关系? 回答是十分令人不能满意的。根据现有的知识, 还不能从已知配位体的结构中准确地求出 C 系数的大小, 因而也无法定出他们之间的相对数值。例如, 对红宝石中 Cr^{3+} 的 C_{20} 的计算, 理论值和实验值有很大的出入^[3]。反过来, 也无法从 C 系数之间的关系推定配位体的结构。现在所能做到的, 只能从得到的 g 的数值推出点群对称性, 然后由具体的玻璃系统中推测组成这种点群的可能结构。

四、结 论

在弱磁场近似中能观测到玻璃的窄顺磁共振谱线, 对应于各向同性的 g 值。对于 $3d^5$ 离子, 它们只能取 2, 10/3 和 30/7 三个值。对应的点群对称性如下表所示

	立方	四方	三方或六方	正交或单斜
$g = 2$		•		
10/3	•	•	•	•
30/7		•		•

对于某一个各向同性的 g 值, 配位体的点群对称性越低, 晶场各分量之间的额外的约束条件越多。如果某一 g 值的共振线在多种材料被观察到(如 $g = 4.3$ 的谱线), 很可能是点群对称度较高, 而 C 系数额外的约束条件较少的情况, 否则难以说明为什么在这么多种材料中, C 系数之间的复杂关系会到处成立。

参 考 文 献

- [1] Griscom, D. L., *J. Non-Cryst. Solids*, **13** (1973), 251.
- [2] Peterson, G. E., Kurkjian, C. R. & Carnevale, A., *Phys. Chem. Glasses*, **15** (1974), 52.
- [3] Sands, R. H., *Phys. Rev.*, **99** (1955), 1222; Griscom, D. L. & Bray, P. J., *Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II*, **11** (1966), 719.

- Griscom, D. L. & Griscom, R. E., *J. Chem. Phys.*, **47** (1967), 2711; Taylor, P. C. & Bray, P. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **33** (1972), 43.
- [4] 关于1976年之前玻璃中 EPR 的综述, 参见
Wong, J. & Angell, C. A., *Glass: Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1976.
- [5] Caster, T. Jr., Newell, G. S., et al., *J. Chem. Phys.*, **32** (1960), 668.
- [6] Loveridge, D. & Parke, S., *Phys. Chem. Glasses*, **12** (1971), 19.
- [7] 例如, 参见 Bleaney, B. & Stevens, K. W. H., *Repts. Progr. in Phys.*, **16** (1953), 108.
- [8] 例如, 参见 Альшулер, С. А. и Козырев, Б. М., *Электронный Парамагнитный резонанс*, 1961.
- [9] Kedzie, R. W., Lyons, D. H. & Kestigian, M., *Phys. Rev.*, **138A** (1965), 918.
- [10] Wickman, H. H., Klein, M. P. & Shirley, D. A., *J. Chem. Phys.*, **42** (1965), 2113.
- [11] Bleaney, B., *Proc. Phys. Soc.*, **73** (1959), 939.
- [12] 林福成、祝继康、黄武汉, *物理学报*, **20**(1964), 1114.
- [13] 林福成、吴存恺、郭景芳、俞瑶金、黄武汉, 同上, **21**(1965), 608.