

文章编号: 0253-2239(2007)10-1889-7

# YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的基态能级分裂及扬-特勒效应\*

张 雷 殷春浩 黄志敏 焦 杨

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

**摘要:** 应用不可约张量法和群的理论构造了三角对称晶场中  $3d^3/3d^7$  态离子的可完全对角化的 120 阶微扰哈密顿矩阵。矩阵中考虑了自旋-轨道相互作用, 自旋-自旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用, 利用该矩阵计算了 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的基态能级、零场分裂参量, 研究了自旋二重态对基态能级的贡献, 理论计算值与实验值相符合, 证明二重态对基态的贡献是不可忽略的。在此基础上, 进一步研究了自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用对 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的光谱精细结构和零场分裂参量的影响, 发现自旋-自旋和自旋-其他轨道相互作用对 YAG 晶体基态光谱精细结构和零场分裂参量的影响都是不可忽略的。通过理论计算值和实验值的比较, 证实了在 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体光谱中扬-特勒效应的存在。

**关键词:** 光谱学; 基态能级; 晶体场理论; 零场分裂; 扬-特勒效应

中图分类号: O734 文献标识码: A

## Energy Level Splitting of Ground-States and Jahn-Teller Effects in YAG:Cr<sup>3+</sup> Crystal

Zhang Lei Yin Chunhao Huang Zhimin Jiao Yang

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

**Abstract:** The completely diagonalized Hamiltonian matrixes of 120 orders of  $3d^3/3d^7$  ions configuration in the trigonal symmetry were established by irreducible representation method and group theory, taking into account spin-orbit interaction, spin-spin interaction and spin-other-orbit interaction. The ground-state energy levels, the zero-field splitting parameter were calculated with the matrixes. The contributions of spin doublets for the ground-state energy levels were studied. The values of theoretical calculation were consistent with the experimental ones. The results showed that the contributions of doublets could not be neglected. On these bases, the effects of spin-spin interaction and spin-other-orbit interaction on the fine structures of spectra and zero-field splitting parameter of YAG:Cr<sup>3+</sup> crystal were further studied, and we found that the influence of spin-spin interaction and spin-other-orbit interaction on the fine structures of spectra and the zero-field splitting parameter could not be neglected. By comparing the values of theoretical calculation with the experiments, the existence of Jahn-Teller effect in the YAG:Cr<sup>3+</sup> crystal spectra was confirmed.

**Key words:** spectroscopy; ground-state energy levels; crystal-field theory; zero-field splitting; Jahn-Teller effects

### 1 引 言

Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Yttrium aluminum garnet, YAG) 晶体是一种重要的激光基质晶体材料, 由于它在室温可调谐激光器的制造中具有重要的应用, 国内外很多的学者都对其进行了研究<sup>[1~3]</sup>。Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 晶体属

于立方晶系, 其中 Y<sup>3+</sup> 离子占据氧十二面体格位, Al<sup>3+</sup> 离子占据氧八面体和氧四面体格位。Cr<sup>3+</sup> 离子进入晶格替代畸变八面体格位上的 Al<sup>3+</sup> 离子。Al<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> 八面体的实际对称性为  $D_{3d}$ <sup>[4]</sup>。近年来, 学者们对 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的光谱精细结构, 电子顺

\* 教育部留学回国人员实验室建设及科研经费资助项目(教财函 2003. 18 号)和中国矿业大学创新团队项目(2004ZCX012)资助课题。

作者简介: 张 雷(1979-), 男, 江苏徐州人, 助教, 硕士, 主要从事晶体场理论和电子顺磁共振理论方面的研究。

E-mail: cumtztl@126.com

收稿日期: 2007-04-18; 收到修改稿日期: 2007-07-05

磁共振参量等方面的研究做了大量的工作,如 Bai<sup>[5]</sup>与 Burns<sup>[6]</sup>等人测量了该晶体的基态电子顺磁共振(Electron paramagnetic resonance, EPR)参量,陈等测量了该晶体的吸收光谱,魏群等<sup>[7]</sup>研究了 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的精细光谱结构及电子顺磁共振参量,但至今尚未有人讨论自旋二重态对基态能级贡献的大小以及晶体中的扬-特勒(Jahn-Teller, J-T)效应。原因是其基态不固定,在自旋-轨道的相互作用下,基态和激发态之间的耦合关系比较复杂。晶体物质中的扬-特勒效应的存在是近年来有关研究者新发现的一个前沿问题,它反映了电子自旋和它所处的环境发生畸变的结果,对这种过程的理解有利于研究者深刻理解晶体物质的光谱特性。本文首先应用不可约张量方法和群的理论构造了在三角对称晶场中  $3d^3/3d^7$  离子可完全对角化的 120 阶微扰哈密顿矩阵。这个矩阵考虑了自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用,在考虑了自旋-自旋相互作用和 Trees 修正的基础上,按照近年来被广大研究者广泛采用的完全对角化方法<sup>[8~10]</sup>,利用 Matlab 设计了完全对角化的计算程序,计算了 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体基态的能级、零场分裂参量。在此基础上进一步研究了 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体由立方对称晶场向三角对称晶场畸变和自旋-轨道联合作用所引起的扬-特勒效应<sup>[11]</sup>以及自旋二重态对晶体光谱基态精细结构的影响,其理论计算和实验值相符合。

用、自旋-自旋相互作用,在考虑了自旋-自旋相互作用和 Trees 修正的基础上,按照近年来被广大研究者广泛采用的完全对角化方法<sup>[8~10]</sup>,利用 Matlab 设计了完全对角化的计算程序,计算了 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体基态的能级、零场分裂参量。在此基础上进一步研究了 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体由立方对称晶场向三角对称晶场畸变和自旋-轨道联合作用所引起的扬-特勒效应<sup>[11]</sup>以及自旋二重态对晶体光谱基态精细结构的影响,其理论计算和实验值相符合。

## 2 理 论

### 2.1 体系的哈密顿量与矩阵元的计算

Cr<sup>3+</sup> 离子在 YAG 晶体中近似处于 D<sub>3d</sub> 点群对称晶场中,研究 YAG:Cr<sup>3+</sup> 光谱精细结构和基态零场分裂(Zero-field splitting, ZFS)所需要的哈密顿量为

$$H = H_E(B, C) + H_{CF}(B_{20}, B_{40}, B_{43}) + H_{SO}(\xi) + H_{Trees}(\alpha) + H_{SS}(M_0, M_2) + H_{SOO}(M_0, M_2), \quad (1)$$

其中  $H_E$  为静电库仑相互作用哈密顿量,  $H_{CF}$  为周围环境对离子产生的晶场势哈密顿量,  $H_{SO}$  为自旋-轨道相互作用哈密顿量,  $H_{Trees}$  为 Trees 修正哈密顿量,  $H_{SS}$  为自旋-自旋相互作用哈密顿量,  $H_{SOO}$  为自旋-其他轨道相互作用哈密顿量。

采用中间场<sup>[12]</sup>基函数  $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$ , 利用拉卡(Racah)不可约张量算符法,可构造一个 120 阶的可完全对角化的哈密顿矩阵。

其中静电矩阵元表示为<sup>[13~15]</sup>

$$\begin{aligned} \langle d^{3/7} \alpha SLJM_J | H_E | d^{3/7} \alpha' S' L' J' M'_J \rangle &= E(\alpha \alpha' SL) \delta_{SLJM_J, S' L' J' M'_J}, \\ E(\alpha \alpha' SL) &= \sum_{k=0, 2, \dots, 2l} F_{nl}^{(k)} f_k(l^N \alpha \alpha' SL), \end{aligned} \quad (2)$$

积分值  $F_{nl}^{(k)}$  只取决于径向波函数,  $f_k(l^N \alpha \alpha' SL)$  与光谱项有关。对  $d$  电子令  $F^0 = A + (7/5)C$ ,  $F^2 = 49B + C$ ,  $F^4 = (441/35)C$ 。  $A$  参量在计算能级时会被自然消去,  $B$  和  $C$  是拉卡参量。

晶场矩阵元表示为<sup>[13~15]</sup>

$$\begin{aligned} \langle d^{3/7} \alpha SLJM_J | H_{CF} | d^{3/7} \alpha' S' L' J' M'_J \rangle &= \sum_{kq} (-1)^{2J-M_J+S+L+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \\ &\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J' & k & J \\ L & S & L' \end{Bmatrix} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle \langle l^N \alpha SL \| U^{(k)} \| l^N \alpha' S' L' \rangle B_{kq} \delta_{S, S'}, \end{aligned} \quad (3)$$

自旋-轨道相互作用矩阵元表示为<sup>[13~15]</sup>

$$\begin{aligned} \langle d^{3/7} \alpha SLJM_J | H_{SO} | d^{3/7} \alpha' S' L' J' M'_J \rangle &= \xi [l(l+1)(2l+1)]^{1/2} (-1)^{L+S+J} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \times \\ &\langle l^N \alpha SL \| V^{(11)} \| l^N \alpha' S' L' \rangle \delta_{JM_J, J' M'_J}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $\begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix}$  为  $3j$  符号,  $\begin{Bmatrix} \dots \\ \dots \end{Bmatrix}$  为  $6j$  符号,在实际构造矩阵过程中,可以将  $3nj$  符号的计算函数化<sup>[16]</sup>,  $B_{kq}$  为晶场参量,对于三角对称晶场中的  $3d^3/3d^7$  态离子有  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  三个晶场参量,  $\xi$  为自旋-轨道相互作用参量,约化矩阵元  $\langle l^N \alpha SL \| U^{(k)} \| l^N \alpha' S' L' \rangle$  和  $\langle l^N \alpha SL \| V^{(11)} \| l^N \alpha' S' L' \rangle$  可在文献<sup>[13~15]</sup>中查得。

当考虑不同电子轨道的相互作用时,可以在相应的光谱项<sup>2S+1L</sup>的对角静电矩阵元上加上 Trees 修正项<sup>[13~15]</sup>:

$$E(\alpha) = \alpha L(L + 1), \tag{5}$$

其中  $\alpha$  为 Trees 修正参量。

自旋-自旋相互作用矩阵元表示为<sup>[17~18]</sup>

$$\langle d^{3/7} \alpha SLJM_J | H_{SS} | d^{3/7} \alpha' S' L' J' M'_J \rangle = (-1)^{S+L'-J} \mathbf{W}(SLS'L'; J_2) \langle d^{3/7} \alpha SL || T^{(22)} || d^{3/7} \alpha' S' L' \rangle, \tag{6}$$

约化矩阵元  $\langle d^{3/7} \alpha SL || T^{(22)} || d^{3/7} \alpha' S' L' \rangle$  以自旋-自旋相互作用参量  $M_0$  和  $M_2$  的表达式给出<sup>[17,18]</sup>。其中

$$\mathbf{W}(SLS'L'; J_2) = (-1)^{S+L+L'+S'} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ L' & S' & 2 \end{Bmatrix}.$$

自旋-其他轨道相互作用的矩阵元表示为<sup>[17,18]</sup>

$$\langle d^{3/7} \alpha SLJM_J | H_{SO} | d^{3/7} \alpha' S' L' J' M'_J \rangle = (-1)^{S+L'-J} \mathbf{W}(SLS'L'; J_1) \langle d^{3/7} \alpha SL || T^{(11)} || d^{3/7} \alpha' S' L' \rangle, \tag{7}$$

约化矩阵元  $\langle d^{3/7} \alpha SL || T^{(11)} || d^{3/7} \alpha' S' L' \rangle$  以自旋-其他轨道相互作用参量  $M_0$  和  $M_2$  的表达式给出<sup>[17,18]</sup>，其中

$$\mathbf{W}(SLS'L'; J_1) = (-1)^{S+L+L'+S'} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ L' & S' & 1 \end{Bmatrix}.$$

利用(2)式~(7)式可计算出以  $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$  为基函数的  $3d^3/3d^7$  态离子在三角对称晶场中的相应哈密顿量  $H_E, H_{CF}, H_{SO}, H_{Trees}, H_{SS}, H_{SOO}$  的全部矩阵元,由此构造出一个三角对称( $D_{3d}$ )考虑自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用、自旋-其他轨道相互作用的  $3d^3/3d^7$  离子的可完全对角化 120 阶微扰哈密顿矩阵。根据群的理论,该矩阵可约化为两个  $\mathbf{E}$  表示下的 ( $39 \times 39$ ) 阶和一个  $\mathbf{B}$  表示下的 ( $42 \times 42$ ) 阶的矩阵<sup>[15]</sup>。在无外磁场的作用下,两个  $\mathbf{E}$  表示下的 ( $39 \times 39$ ) 的矩阵的本征值是完全简并的。对角化这三个能量矩阵,可获得  $3d^3/3d^7$  态离子在三角对称晶场中的相应能量本征值,即可求出相应的光谱能级的精细结构。

### 2.2 零场分裂参量的计算

对于自由  $Cr^{3+}$  离子,其基态项为  $^4F$ ,在  $O_h$  立方对称晶场的作用下, $^4F$  态分裂为  $^4T_{1g}, ^4T_{2g}, ^4A_{2g}$  三个态,其中  $^4A_{2g}$  是能量最低的基态。在三角对称晶场( $C_{3v}, D_3, D_{3d}$ )作用下,能级发生分裂: $^4A_{2g} \rightarrow ^4A_2$ ,  $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_1 + ^4T_1$ ,  $^4T_{2g} \rightarrow ^4T_2 + ^4T_2$ 。在自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用下,谱线进一步分裂为  $\mathbf{E}, \mathbf{B}$  表示的 14 条谱线,其能级分裂如图 1 所示。其中由  $^4A_{2g}$  分裂得到的  $^4A_2$  是基态。按照微观自旋哈密顿方法,在外磁场  $\mathbf{H} = 0$  时,零场分裂参量  $D$  与  $^4A_2$  态在三角晶场中能级分裂之间具有如下的关系:

$$D = \frac{1}{2}(B - E), \tag{8}$$

其中  $B$  和  $E$  分别是  $\mathbf{B}(42 \times 42)$  与  $\mathbf{E}(39 \times 39)$  ( $E_+$  与  $E_-$  在零场下能级简并) 矩阵对角化后的最低能级,这些值可从对角化能量矩阵中获得<sup>[19]</sup>。

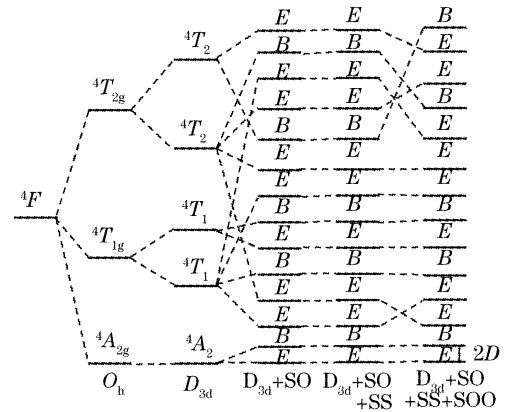


图 1 Cr<sup>3+</sup> 离子在三角对称晶场中基态能级的精细结构  
Fig. 1 Fine structures of ground-state energy levels of Cr<sup>3+</sup> ion in trigonal symmetrical crystal field

## 3 计算结果和讨论

### 3.1 光谱精细结构和零场分裂参量的计算

三角对称  $3d^3/3d^7$  离子的可完全对角化矩阵为两个拉卡参量  $B, C$  和三个晶场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  以及自旋-轨道相互作用参量  $\xi$ 、Trees 修正参量  $\alpha$ 、自旋-自旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用参量  $M_0$  和  $M_2$  的函数。对于 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体,拉卡参量  $B, C$ , Trees 修正参量  $\alpha$ , 自旋-轨道相互作用参量  $\xi$  以及自旋-轨道相互作用和自旋-其他轨道相互作用参量  $M_0$  和  $M_2$  分别为<sup>[4,7]</sup>

$$\begin{aligned} B &= 650 \text{ cm}^{-1}, & C &= 3250 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha &= 63 \text{ cm}^{-1}, & \xi &= 234 \text{ cm}^{-1} \\ M_0 &= 0.1483 \text{ cm}^{-1}, & M_2 &= 0.0117 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

在大量的拟合计算过程中,采用赵的半自洽场  $d$  轨道模型<sup>[20]</sup>,当  $Cr^{3+}$  离子掺入晶体后,由于电子云的伸展,晶体场参量会缩小。按照平均共价键理论,这种效应可用平均共价因子  $N$  描述,即

$$B_{20} = N^2 B'_{20}, \quad B_{40} = N^2 B'_{40}, \quad B_{43} = N^2 B'_{43},$$

通过大量的光谱拟合计算,由

$$\begin{aligned} N &= 0.7951, & B'_{20} &= -755.0, \\ B'_{40} &= -29861.1, & B'_{43} &= -46110.3, \end{aligned}$$

得到晶体场参量值:

$$B_{20} = -477.3 \text{ cm}^{-1}, \quad B_{40} = -18877.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{43} = -29150.2 \text{ cm}^{-1}$$

将这些参量代入可完全对角化哈密顿矩阵中进行对角化计算,分别计算了 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体在三角场对称下的基态光谱能级:1)仅考虑自旋四重态的基态光谱能级,2)考虑自旋四重态的自旋-轨道相互作用的基态光谱能级,3)考虑自旋四重态的自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用的基态光谱能级,4)考虑自旋四重态的自旋-轨道相互作用和自旋-自

旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用的基态光谱能级,5)考虑自旋四重态和二重态和自旋-轨道相互作用的基态光谱能级,6)考虑自旋四重态和二重态和自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用的基态光谱能级,7)考虑自旋四重态和二重态和自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用的基态光谱能级,并将计算结果和文献[21]给出的实验值列于表 1 中,相应的零场分裂参量均由(8)式和能级求出,计算结果和实验值<sup>[5]</sup>列于表 1。

表 1 三角场对称下 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的能级和零场分裂参量  $D/\text{cm}^{-1}$

Table 1 Energy levels and zero-field splitting parameters of crystal YAG:Cr<sup>3+</sup> in trigonal symmetrical crystal field /cm<sup>-1</sup>

	Calculated value 1)	Calculated value 2)	Calculated value 3)	Calculated value 4)	Calculated value 5)	Calculated value 6)	Calculated value 7)	Experimental value
<sup>4</sup> A <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
		0.0704	0.2287	0.4356	0.5577	0.7156	0.5102	0.5102
<sup>4</sup> T <sub>1</sub>	16049	16021	16022	15990	16034	16035	15563	15425
		16039	16038	16031	16067	16067	16000	15600
		16055	16054	16055	16097	16097	16077	15618
		16075	16075	16099	16120	16120	16119	16670
<sup>4</sup> T <sub>1</sub>	16957	16963	16962	16975	16986	16985	16986	16700
		16968	16969	16997	16989	16990	17008	17000
<sup>4</sup> T <sub>2</sub>	22190	22195	22194	22202	22065	22064	22187	21120
		22198	22198	22219	22361	22361	22237	21400
		22200	22200	22229	22546	22546	22300	21680
		22203	22204	22240	22580	22580	22631	21690
<sup>4</sup> T <sub>2</sub>	23719	23725	23724	23738	23745	23746	23747	23200
		23728	23729	23753	23754	23753	23757	23360
$D$	0	0.0352	0.1144	0.2178	0.2789	0.3578	0.2551	0.2551 <sup>[5]</sup>

由计算值 1)和 2)比较可知,在三角场对称自旋-轨道相互作用下,三角晶场中的能级进一步发生劈裂。基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub>-0 cm<sup>-1</sup>分裂为 2 条,激发态<sup>4</sup>T<sub>1</sub>-16049 cm<sup>-1</sup>分裂为 4 条,<sup>4</sup>T<sub>1</sub>-16957 cm<sup>-1</sup>分裂为 2 条,<sup>4</sup>T<sub>2</sub>-22190 cm<sup>-1</sup>分裂为 4 条,<sup>4</sup>T<sub>2</sub>-23719 cm<sup>-1</sup>分裂为 2 条。说明自旋-轨道相互作用是引起晶场中光谱能级进一步分裂的重要原因。计算值 2)与 5)进行比较,可以看到,在计算的基础上,加上自旋轨道二重态作用后,谱线没有发生进一步的分裂,能级仅发生了平移,其最大相对平移为 68.1%。这个值反映的是自旋-轨道相互作用的自旋轨道二重态对基态光谱能级的最大相对贡献。

计算值 5)和 6)比较,即考虑全谱项的含自旋-轨道相互作用与全谱项的含自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用的基态能级比较,其基态能级只是发生了平移,其最大相对平移为 22.1%,这个值

反映的是全谱项自旋-自旋相互作用对基态能级的最大相对贡献,计算值 3)和 6)比较,谱线发生了平移,其最大相对平移为 68%,这个值反映的是自旋二重态的自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用对基态光谱能级的联合贡献。它与自旋-轨道的自旋二重态对基态光谱能级的最大相对贡献相差 0.1%。所以,自旋-自旋相互作用的自旋二重态对基态光谱的能级贡献仅有 0.1%。比较计算值 6)和 7),其最大相对平移为 28.7%,这个值反映的是自旋-其他轨道相互作用全谱项对基态光谱能级的最大相对贡献。比较计算值 4)和 7),其最大相对平移为 10.4%,这个值反映的是自旋-其他轨道相互作用的自旋二重态对基态能级的最大相对贡献。28.7%-10.4%=18.3%为自旋-其他轨道相互作用自旋四重态对基态光谱的贡献。用类似的方法,由表 1 和图 1,可求出自旋-轨道相互作用的自旋二

重态对零场分裂最大相对贡献为 68.1%，自旋-自旋相互作用全谱项对零场分裂参量的最大相对贡献为 22.1%，自旋-自旋相互作用的自旋二重态对零场分裂参量的贡献近似为 0.1%。自旋-其他轨道相互作用的全谱项对零场分裂参量的最大相对贡献为 28.7%，自旋-其他轨道相互作用的自旋二重态对零场分裂参量的最大相对贡献为 18.3%。所有相对变化的分母均取 0.7156。

### 3.2 扬-特勒效应

将三角对称  $3d^3/3d^7$  离子可完全对角化矩阵,应用关系  $B_{20} = 0, B_{40}^{\text{cubic}} = -18877.7 \text{ cm}^{-1}, B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{10/7}B_{40}^{\text{cubic}}$ , 退化为立方( $O_h$ )对称可完全对角化矩阵,不考虑自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用,将 3.1 节得到的参量和  $B = 650 \text{ cm}^{-1}, C = 3250 \text{ cm}^{-1}, \alpha = 63 \text{ cm}^{-1}$  代入立方对称( $O_h$ )的可完全对角化矩阵进行对角化计算得立方对称( $O_h$ )下的三条谱线,即  ${}^4A_{2g}, {}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}$ 。然后,由相同的方法,把考虑到自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用的参量代入立方对称可完全对角化矩阵进行对角化计算,得到由  $T_1$ 、E、B 构成的 11 条谱线,光谱结构如图 2 左边所示。将 3.1 节拟合的  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  的数值代入三角( $D_{3d}$ )对称下可完全对角化矩阵,得到由  ${}^4A_2, {}^4T_1, {}^4T_2$  构成的 5 条谱线,再加上自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用进行完全对角化计算得到由 E、B 构成的 14 条谱线,其光谱结构如图 2 右边所示,并将计算结果和实验值列于表 2。因此,由图 2 可知,对于基态项  ${}^4F$ ,在自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用共同作用及自旋-其他轨道相互作用( $O_h + SO + SS + SOO$ )下的基态光谱条

数为 11 条。经过三角畸变( $D_{3d}$ 畸变),基态项  ${}^4F$ ,在自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用及自旋-其他轨道相互作用共同作用( $D_{3d} + SO + SS + SOO$ )下基态 11 条谱线继续分裂为 14 条,其中,3 条  $T_1$  分裂成 3 组 B、E,其他 B、E 构成了在自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用以及自旋-其他轨道相互作用共同作用下的三角场( $D_{3d} + SO + SS + SOO$ )的 14 条基态光谱线,该结果证实了群的理论的正确性。其中  $T_1$  分裂的光谱能级如图 2 箭头右边所示。由表 2 得到  $T_1$  分裂的计算值和实验值分别列入表 3。自旋-自旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用只会使自旋-轨道相互作用产生的精细能级产生平移,它仅改善光谱能级与实验值的吻合程度,并不会产生新的分裂,故考虑了自旋-自旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用后的理论计算值和实验值更加符合。B 与 E 的分裂不是自旋-自旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用的结果,而这种分裂对晶体结构的畸变非常敏感,它们包含着丰富的晶体内部信息。计算表明,立方对称的晶场不可能使  $T_1$  发生能级分裂,只有在低于立方对称的三角对称晶场与自旋-轨道相互作用共同作用下才会产生这种分裂,二者缺一不可。这表明  $\text{Cr}^{3+}$  络离子局域结构发生了低对称畸变,这种畸变和自旋-轨道相互作用导致了克拉默斯(Kramers)简并的任何电子简并态<sup>[12,13]</sup>,其结构是不稳定的,必将产生电环境畸变,导致其简并态得以解除。 $T_1$  态是轨道和自旋简并态,由于晶体结构发生了三角畸变,再加上自旋-轨道相互作用使得  $T_1$  的简并得到了解除,从而产生了分裂,这就是扬-特勒效应作用的结果。

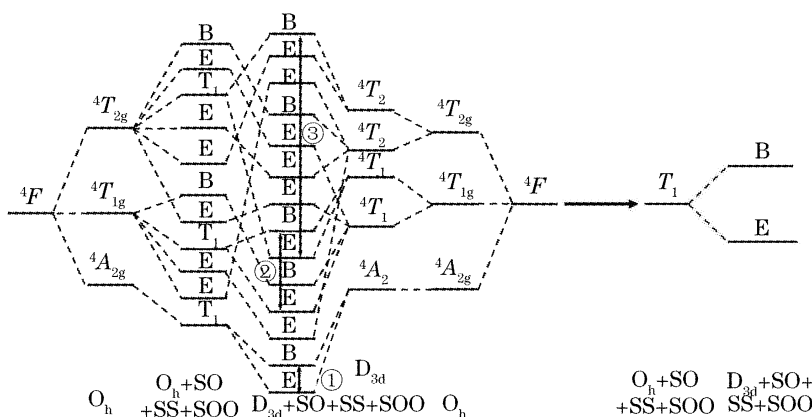


图 2 Cr<sup>3+</sup> 离子在立方对称和三角对称晶场中基态能级的分裂图像

Fig. 2 Splitting of ground-state energy levels of Cr<sup>3+</sup> ion in cubically symmetrical and trigonally symmetrical crystal field

表 2 Cr<sup>3+</sup> 离子在立方对称和三角对称晶场下的基态能级的精细结构 /cm<sup>-1</sup>Table 2 Fine structures of ground-state energy levels of Cr<sup>3+</sup> ion in cubically symmetrical and trigonally symmetrical crystal field /cm<sup>-1</sup>

	O <sub>h</sub>	O <sub>h</sub> +SO+SS+SOO		D <sub>3d</sub>	D <sub>3d</sub> +SO+SS+SOO	Experimental value <sup>[21]</sup>
<sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	0	0	<sup>4</sup> A <sub>2</sub>	0	0	0
					0.5102	0.5102
<sup>4</sup> T <sub>1g</sub>	13484	13316	<sup>4</sup> T <sub>1</sub>	16049	15563	15425
		13426			16000	15600
		13556			16077	15618
					16119	16670
		13607	<sup>4</sup> T <sub>1</sub>	16957	16986	16700
		15435			17008	17000
<sup>4</sup> T <sub>2g</sub>	19370	19304	<sup>4</sup> T <sub>2</sub>	22190	22187	21120
		19343			22237	21400
		19469			22300	21680
					22631	21690
		19506	<sup>4</sup> T <sub>2</sub>	23719	23747	23200
		21459			23757	23360

表 3 YAG:Cr<sup>3+</sup> 的扬-特勒效应 /cm<sup>-1</sup>Table 3 The J--T effects of YAG:Cr<sup>3+</sup> /cm<sup>-1</sup>

T <sub>1</sub> 能级	Calculated value	Experimental value <sup>[2]</sup>
①	0.5102	0.5102
②	986	1100
③	7638	6690

## 4 结 论

1) 采用不可约张量方法和群的理论, 推导了 3d<sup>3</sup>/3d<sup>7</sup> 态离子在三角对称晶场中的 120 阶全谱项哈密顿矩阵。应用推导的可完全对角化矩阵和完全对角化方法对 YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的精细光谱和零场分裂参量进行了计算, 同时定量讨论了自旋二重态对基态光谱能级的影响, 理论计算值与实验值相符合。

2) 自旋-自旋相互作用并不能使自旋-轨道相互作用产生的精细能级发生新的分裂, 只能使这些能级发生移动, 并且能够使基态光谱能级和零场分裂参量更加接近实验值, 自旋-自旋的自旋二重态对基态光谱能级和零场分裂参量 D 贡献较小。

3) YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体的基态光谱结构中存在着扬-特勒效应, 自旋-轨道的自旋二重态对基态光谱能级和零场分裂参量的影响是很显著的, 它能够使基态能级和零场分裂参量更加接近实验值, 而且是不能忽略的。

4) 自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用分别对基态光谱能级和零场分裂的影响程度和方式不一样。

5) 自旋-其他轨道相互作用对基态光谱能级的影响也不能忽略。

## 参 考 文 献

- Leng Jing, Hua Xiaoqing, Yang Heping *et al.*. High-efficiency first-order Stokes conversion in H<sub>2</sub> pumped by a Nd:YAG laser at 355 nm[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 1078~1082 (in Chinese)
- 冷 静, 花晓清, 杨何平等. 355 nm Nd:YAG 激光在 H<sub>2</sub> 中的高效一级斯托克斯转换[J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 1078~1082
- Ji Jianghua, Qi Yunfeng, Zhu Xiaolei *et al.*. High-power quasi-continuous-wave Nd:YAG ceramic laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(3): 415~418 (in Chinese)
- 纪江华, 漆云凤, 朱小磊等. 大功率准连续 Nd:YAG 陶瓷激光器研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(3): 415~418
- Gao Tao, Cheng Jianbo, Rao Haibo *et al.*. Spectra of Cr, Ca:YAG grown by liquid phase epitaxy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(3): 374~378 (in Chinese)
- 高 涛, 成建波, 饶海波等. 液相外延生长 Cr, Ca:YAG 晶体的光谱特性[J]. *光学学报*, 2002, **22**(3): 374~378
- D. L. Wood, J. Ferguson, K. Knox *et al.*. Crystal-field spectra of d<sup>3,7</sup> ions. III. spectrum of Cr<sup>3+</sup> in various octahedral crystal fields[J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**(4): 890~894
- Xiaoming Bai, Lingwen Zeng. Anisotropic broadening of the linewidth in the EPR spectra of Cr<sup>3+</sup> ions in various doped yttrium aluminum garnet single crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**(1): 10~14
- Gerald Burns, E. A. Geiss, B. A. Jenkins *et al.*. Cr<sup>3+</sup> fluorescence in garnets and other crystals[J]. *Phys. Rev.*, 1965, **139**(5A): 1687~1693
- Wei Qun, Yang Ziyuan. Researches on fine spectra structure in YAG:Cr<sup>3+</sup> crystal[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(5): 688~692 (in Chinese)
- 魏 群, 杨子元. YAG:Cr<sup>3+</sup> 晶体精细光谱结构研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(5): 688~692
- Yang Ziyuan. Theoretical studies of the full configuration EPR parameters for a <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(3d<sup>3</sup>) state ion in trigonal crystal field[J]. *Chin. J. Chem. Phys.*, 2000, **13**(2): 190~196 (in Chinese)
- 杨子元. 三角晶场中<sup>4</sup>A<sub>2</sub>(3d<sup>3</sup>)态离子全组态 EPR 理论研究[J].

- 化学物理学报, 2000, **13**(2): 190~196
- 9 Yu Wanlun. Net-charge-compensation effects on the crystal field and the spin Hamiltonian for the Fe<sup>3+</sup> ions at the K<sup>+</sup>-vacancy sites in Fe<sup>3+</sup>:KZnF<sub>3</sub> and Fe<sup>3+</sup>:KMgF<sub>3</sub> crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(6): 4237~4244
- 10 Yang Liu, Yin Chunhao, Jiao Yang *et al.*. Spectrum structure and g factor of electron paramagnetic resonance of LiCoO<sub>2</sub> crystal doped with Ni[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(4): 1991~1996 (in Chinese)  
杨 柳,殷春浩,焦 扬等. 掺入 Ni 元素的 LiCoO<sub>2</sub> 晶体光谱结构及电子顺磁共振 g 因子[J]. 物理学报, 2006, **55**(4): 1991~1996
- 11 Yin Chunhao, Yang Liu, Zhang Lei *et al.*. 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> [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(6): 859~864 (in Chinese)  
殷春浩,杨 柳,张 雷等. ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Fe<sup>2+</sup> 晶体光谱结构的扬-特勒效应和电子顺磁共振 g 因子[J]. 光学学报, 2006, **26**(6): 859~864
- 12 Yang Ziyuan. Investigation of the electron spectra and Jahn-Teller effect of the doublet spectra structure for <sup>2</sup>E state in Co<sup>2+</sup>:ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal[J]. *Acta Photonica Sinica*, 1997, **26**(4): 298~302 (in Chinese)  
杨子元. Co<sup>2+</sup>:ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体电子光谱及其<sup>2</sup>E 态双重谱线结构的 Jahn-Teller 效应研究[J]. 光子学报, 1997, **26**(4): 298~302
- 13 Griffith J S. *Theory of Transition Metal Ions* [M]. Huang Wuhan, Lin Fuchen transl., Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1965. 193~210 (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. 193~210
- 14 Zhao Minguang. *Crystal Field and Electron Paramagnetic Resonance Theory* [M]. Beijing: Science Press, 1991. 241~246 (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. 241~246
- 15 Zhao Minguang, Yu Wanlun. *Crystal Field Theory* [M]. Chengdu: Sichuan Education Publishing House, 1988. 55~57, 92~163, 358~384 (in Chinese)  
赵敏光,余万伦. 晶体场理论[M]. 成都: 四川教育出版社, 1988. 55~57, 92~163, 358~384
- 16 Wang Qun, Han Kui, Yin Chunhao. The calculating functions of 3nj symbols [J]. *J. Xuzhou Normal University (Natural Sciences)*, 2003, **21**(1): 26~28 (in Chinese)  
王 群,韩 奎,殷春浩. 3nj 符号计算的函数化[J]. 徐州师范大学学报(自然科学版), 2003, **21**(1): 26~28
- 17 Hisashi Horie. Spin-spin and spin-other-orbit interaction [J]. *Progress of Theoretical Physics*, 1953, **10**(3): 296~308
- 18 R. E. Trees. Spin-spin interaction[J]. *Phys. Rev.*, 1951, **82**(5): 683~688
- 19 Yang Ziyuan. Microscopic origins of the spin-Hamiltonian parameters for 3d<sup>2</sup> state ions in a crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(6): 1981~1988 (in Chinese)  
杨子元. 晶体材料中 3d<sup>2</sup> 态离子自旋哈密顿参量的微观起源[J]. 物理学报, 2004, **53**(6): 1981~1988
- 20 Zhao Minguang, Du Maolu, Sen Guoyin. A  $\mu k-\alpha$  correlation ligand-field model for the Ni<sup>2+</sup>-6X-cluster[J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1987, **20**(33): 5557~5571
- 21 Chen Qinghan, Du Maolu. Absorption spectra of Cr<sup>3+</sup> in YAG crystal[J]. *J. Synthetic Crystals*, 1989, **18**(2): 130~135 (in Chinese)  
陈庆汉,杜懋陆. YAG 中 Cr<sup>3+</sup> 离子的吸收光谱及其分析[J]. 人工晶体学报, 1989, **18**(2): 130~135