

文章编号: 0253-2239(2008)11-2204-05

# 蓝宝石晶体的光谱精细结构、零场分裂参量及晶体结构

殷春浩 吕海萍 李泽彬 魏雪松 钮应喜 赵 强

(中国矿业大学理学院, 江苏 徐州 221008)

**摘要** 运用不可约张量算法和群理论构造了  $C_{3v}$  对称晶场中  $3d^5$  组态离子的 252 阶可完全对角化的微扰哈密顿矩阵。用此矩阵计算了  $Al_2O_3:Fe^{3+}$  晶体的光谱精细结构、零场分裂参量 ( $D, a-F$ )、晶体结构, 其理论计算值与实验值相符合, 并研究了自旋四重态、自旋二重态分别对基态能级的影响, 证明了自旋四重态对基态能级的贡献是主要的, 自旋二重态对基态能级的贡献虽很小, 但却是不可忽略的。进一步研究了 SO 耦合作用、SS 耦合作用对  $Al_2O_3:Fe^{3+}$  晶体的光谱精细结构和零场分裂参量的影响, 结果发现 SO 耦合作用是最主要的, SS 耦合作用也是不可忽略的。

**关键词** 光学材料; 哈密顿量矩阵; 精细结构; 零场分裂; 晶体结构; 自旋-自旋(SS)耦合

**中图分类号** O641 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082811.2204

## Spectral Fine Structure, Zero-Field Splitting Parameters and Crystal Structure of Sapphire

Yin Chunhao Lü Haiping Li Zebin Wei Xuesong Niu Yingxi Zhao Qiang

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

**Abstract** The spectral fine structure, zero-field splitting parameters ( $D, a-F$ ), crystal structure in  $Al_2O_3:Fe^{3+}$  crystals were studied with the 252 ranks completely diagonalized Hamiltonian matrix of the  $3d^5$  configuration in trigonal symmetry with irreducible algorithm and group theory. The results show that the contribution of spin quartet state on the ground-state energy levels is the most important, and the contribution of spin doublet state is small but cannot be neglected. The calculated results are in good agreement with the experimental results. The influences of spin-orbit interaction and spin-spin interaction on the spectra fine structure and zero-field splitting parameters were further studied, and the influence of spin-orbit interaction is dominant, but the influence of spin-spin interaction cannot be neglected.

**Key words** optical material; Hamiltonian matrix; fine structure; zero-field splitting; crystal structure; spin-spin interaction

## 1 引 言

含过渡金属离子的刚玉 ( $Al_2O_3:M^{n+}$ ,  $M$  为 Fe, Cr, Ti, Cu, Ni, Yb 等) 是一类重要的激光晶体材料, 对这些晶体的研究一直以来受到学者的普遍关注<sup>[1~5]</sup>。  $Al_2O_3:Fe^{3+}$  晶体光谱结构的研究基本上考虑了自旋-轨道(SO)耦合机理, 而忽略了自旋-自

旋(SS)耦合作用的机理; 对于该晶体在考虑了全谱项的基态进行了大量的研究<sup>[6,7]</sup>, 但是, 罕见有关讨论自旋二重态和自旋四重态对基态的影响。对于  $Al_2O_3:Fe^{3+}$  晶体的局域晶体结构也已有大量的研究, 并存在多种不同的观点。其中, Burare 等和 Zheng 利用了局域结构的微小畸变会引起体系电子

收稿日期: 2008-02-18; 收到修改稿日期: 2008-04-21

基金项目: 国家教育部留学回国人员实验室建设科研基金(2003.18)和中国矿业大学优秀创新团队基金(2004ZCX012)资助课题。

作者简介: 殷春浩(1959—), 男, 博士, 教授, 主要从事晶体场理论及磁性物理等方面的研究。

E-mail: chunhaoyin@sohu.com

顺磁共振(EPR)基态零场分裂能级的变化,算出了合理的 EPR 二阶参量  $D$ ,从而确定了局域结构<sup>[7]</sup>。然而  $\text{Fe}^{3+}$  离子的高自旋基态是  ${}^6A_1$  态。描述  ${}^6A_1$  态在三角晶场中的基态零场分裂的 EPR 参量除二阶参量  $D$  外,还应包含四阶立方参量  $a$  和四阶低对称参量  $(a-F)$ 。仅用二阶参量  $D$  来研究晶体的局域微观结构的方法是不完备的。因此, Kuang 等提出在研究  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  体系的局域微观结构时应同时考虑 EPR 低对称二阶参量  $D$  和四阶参量  $(a-F)$ ,为此, Kuang 等<sup>[7]</sup> 提出了一个膨胀模型来研究局域微观结构。Burare、Zheng 以及 Kuang 等研究晶体的微观结构仅仅考虑到基态能级。本文利用全部谱项的实验光谱来拟合晶体场参量,再运用最近邻点电荷模型晶体结构常量公式,来计算该晶体材料的晶体结构常量的方法更加完备,得到的理论值与实验值符合的很好。

## 2 理论方法

### 2.1 三角晶场中的能量矩阵

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  体系的局域晶格结构具有  $C_{3v}$  点群对称,描述三角晶场中  $3d^5$  电子组态离子相互作用的微扰哈密顿量为<sup>[8~14]</sup>

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

式中

$$H_E = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze}{r_i} \right) + \sum_{i>j} e^2 / r_{ij}, \quad (2)$$

$$H_{SO} = \sum_i \xi_d S_i L_i, \quad (3)$$

$$H_{CF} = \sum_{k,q} B_{kq} C_q^{(k)}, \quad (4)$$

$$H_{\text{SS}} = \frac{1}{2} a^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ s_i s_j - \frac{3(s_i r_{ij})(s_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \right], \quad (5)$$

$$H_{\text{Trees}} = \sum_{i \neq j} \alpha L_i L_j, \quad (6)$$

$H_E$  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 SO 耦合作用哈密顿量,  $H_{\text{Trees}}$  为 Trees 修正哈密顿量,  $H_{\text{SS}}$  为 SS 耦合作用哈密顿量。

已利用(1)式~(6)式和 Racah 不可约张量算符法对三角场中的  $3d^5$  电子组态离子按  $C_{3v}$  点群的不可约表示分别构造了三个  $84 \times 84$  阶的微扰能量矩阵公式<sup>[15]</sup>。在无外磁场的作用下,其中有两个不可约表示矩阵的本征值是完全简并的,所以只有两个  $84 \times 84$  阶的矩阵是独立的。该能量矩阵的矩阵

公式中  $B, C$  是 Racah 参量,  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  是晶体场参量,  $\xi$  是 SO 耦合系数,  $a$  是 Trees 修正参量以及  $M_0, M_2$  是 SS 耦合参量的函数。对角化这 2 个能量矩阵,可获得  $3d^5$  组态离子在三角对称晶场中的能量本征值,即可求出相应的光谱精细结构能级。

### 2.2 EPR 零场分裂参量

对于自由离子  $\text{Fe}^{3+}$  离子,其基态项为  ${}^6S$ , 在晶体场的作用下不发生分裂,只有在 SO 耦合作用下,谱线才进一步发生分裂。在三角对称晶场和 SO 耦合作用下,能级进一步发生分裂,分裂为 E, B 表示的 3 条谱线,再加上 SS 耦合作用后谱线没有发生新的分裂,只产生了平移,其能级分裂如图 1 所示。按照微观自旋哈密顿理论,基态 EPR 的零场分裂二阶参量  $D$  和四阶低对称参量  $(a-F)$  由下式计算<sup>[6]</sup>:

$$D \simeq (5\Delta_1 - \Delta_2) / 28, \quad (7)$$

$$a - F \simeq 3(3\Delta_2 - \Delta_1) / 14, \quad (8)$$

$$(|D| \gg |\alpha - F|, |\alpha|)$$

其中

$$\Delta_1 = E(\pm 5/2) - E(\pm 1/2), \quad (9)$$

$$\Delta_2 = E(\pm 3/2) - E(\pm 1/2), \quad (10)$$

能量  $E(\pm 1/2)$  和  $E(\pm 5/2)$  对应于不可约表示  $E, E(\pm 3/2)$  对应于不可约表示  $B$ 。  $E(\pm 1/2), E(\pm 5/2), E(\pm 3/2), \Delta_1$  和  $\Delta_2$  的值都可以通过完全对角化两个  $84 \times 84$  能量矩阵所获得<sup>[6]</sup>。

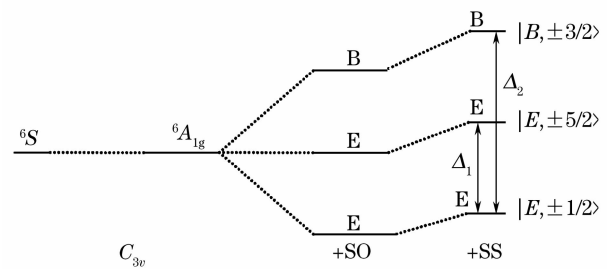


图 1  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的基态能级

Fig. 1 Ground-state energy levels of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  crystals

### 2.3 晶体结构常量

在推导矩阵公式中,中心金属离子和配体之间采用最近邻点电荷模型,其中晶场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  与晶体结构  $R_1, R_2, \theta_1, \theta_2$  满足下列关系<sup>[9~12]</sup>:

$$B_{20} = -\frac{3}{2} eq \left[ \left( \frac{1}{R_1} \right)^3 (3\cos^2\theta_1 - 1) + \left( \frac{1}{R_2} \right)^3 (3\cos^2\theta_2 - 1) \right] \langle r^2 \rangle, \quad (11)$$

$$B_{40} = -\frac{3}{8} eq \left[ \left( \frac{1}{R_1} \right)^5 (35\cos^4\theta_1 - 30\cos^2\theta_1 + 3) + \left( \frac{1}{R_2} \right)^5 (35\cos^4\theta_2 - 30\cos^2\theta_2 + 3) \right] \langle r^4 \rangle, \quad (12)$$

$$B_{43} = \frac{3}{4} \sqrt{35} eq \left[ \left( \frac{1}{R_1} \right)^5 \sin^3 \theta_1 \cos \theta_1 + \left( \frac{1}{R_2} \right)^5 \sin^3 \theta_2 \cos \theta_2 \right] \langle r^4 \rangle, \quad (13)$$

其中  $R, \theta$  为键长和键角,  $eq$  为有效电荷, 利用拟合所获得的晶场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  的值和上式, 可以计算出晶体结构常量, 即键长  $R$  和键角  $\theta$ 。

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 精细结构和零场分裂参量

自由  $\text{Fe}^{3+}$  离子的 Racah 参量  $B_0, C_0$ , SO 耦合参量  $\xi_0$ , Trees 修正参量  $\alpha_0$ , 径向期望值  $\langle r^2 \rangle_0, \langle r^4 \rangle_0$  分别为<sup>[9~11]</sup>

$$\begin{aligned} B_0 &= 1130.22 \text{ cm}^{-1}, \\ C_0 &= 4111.45 \text{ cm}^{-1}, \\ \xi_0 &= 588.946 \text{ cm}^{-1}, \quad \alpha_0 = 40 \text{ cm}^{-1}, \\ \langle r^2 \rangle_0 &= 1.89039 \text{ a. u.}, \\ \langle r^4 \rangle_0 &= 11.46485 \text{ a. u.}, \end{aligned}$$

在大量的拟合计算过程中, 采用 Zhao<sup>[10]</sup> 的半自洽场  $d$  轨道模型, 当  $\text{Fe}^{3+}$  离子掺入晶体后, 由于电子云的伸展, 这些参量会缩小。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

$$\begin{aligned} B &= N^4 B_0, \quad C = N^4 C_0, \quad \xi = N^2 \xi_0, \\ \alpha &= N^4 \alpha_0, \quad \langle r^n \rangle = N^2 \langle r^n \rangle_0. \end{aligned}$$

对于晶体中的离子, 采用近似方法计算  $M_0$  和  $M_2$ <sup>[9]</sup>:  $M_0 = f^2 M_0^0, M_2 = f^2 M_2^0$ 。

$f$  为轨道缩减因子<sup>[16]</sup>, 对于自由离子  $\text{Fe}^{3+}$  离子:  $M_0^0 = 0.2914 \text{ cm}^{-1}, M_2^0 = 0.0229 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup>。通过光谱来拟合所需的参数, 经过大量的拟合计算, 其结果如下:

$$\begin{aligned} N &= 0.864, & f &= 0.83, \\ B &= 629.82 \text{ cm}^{-1}, & C &= 2291.1 \text{ cm}^{-1}, \\ B_{20} &= -491.512 \text{ cm}^{-1}, & \xi &= 439.65 \text{ cm}^{-1}, \\ B_{40} &= -11370.627 \text{ cm}^{-1}, & \alpha &= 22.29 \text{ cm}^{-1}, \\ B_{43} &= -16301.98 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

将上述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  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体在  $C_{3v}$  (三角) 对称晶场中的 1)  $C_{3v}$  对称不考虑 SO 相互作用和 SS 相互作用的光谱能级, 2)  $C_{3v}$  对称考虑自旋二重态、自旋四重态、自旋六重态的 SO 耦合作用的光谱能级, 3)  $C_{3v}$  对称考虑自旋二重态、自旋四重态、自旋六重态的 SO 耦合作用和 SS 耦合作用光谱能级, 4)  $C_{3v}$  对称考虑自旋四重态、自旋六重态的 SO 耦合作用和 SS 耦合作用的光谱能级, 5)  $C_{3v}$  对称仅考虑

自旋六重态的 SO 耦合作用和 SS 耦合作用的光谱能级。并将理论计算值和文献[18~20]给出的实验值列于表 1, 而相应的零场分裂参量均由(7)式、(8)式和相应的光谱能级求出, 其理论计算值和实验值也列于表 1(G, F, D 为光谱项)。

由表 1 看出, 计算值 1) 和计算值 2) 可知, 在 SO 耦合作用下, 三角晶场中的能级进一步发生劈裂, 基态  ${}^6A_1(S)$  分裂为 3 条, 激发态  ${}^4G$  分裂为 18 条、 ${}^2A_2(F)$  分裂为 3 条、 ${}^4D$  分裂为 10 条、 ${}^4P$  分裂为 6 条、 ${}^4A_2(F)$  分裂为 2 条, 理论计算进一步证实了群论的正确性, 同时说明了 SO 耦合作用是引起晶场中能级进一步分裂的主要原因。此外, 无 SO 耦合作用时, 零场分裂二阶参量  $D$  为  $0 \text{ cm}^{-1}$ , 四阶参量 ( $a-F$ ) 为  $0 \text{ cm}^{-1}$ , 有 SO 耦合作用时, 零场分裂二阶参量  $D$  为  $0.17294 \text{ cm}^{-1}$ , 四阶参量  $a-F$  为  $0.03369 \text{ cm}^{-1}$  说明 SO 耦合作用也是引起零场分裂的主要原因。

由计算值 2) 和计算值 3) 可知, SS 耦合作用对由 SO 耦合作用产生的精细结构不会引起新的分裂, 只引起能级的微小移动, 最大相对移动为  $0.02\%$ 。同时, SS 耦合作用对零场分裂的影响也是非常小的, 其最大相对变化量仅为  $0.12\%$ , 这是许多研究者在研究  $3d^5$  组态光谱时忽略 SS 耦合作用贡献的主要原因。

由计算值 3) 和计算值 4) 可知, 自旋二重态对基态能级有一定的影响, 它不会引起基态能级发生新的分裂, 但可以造成基态能级的移动, 其最大相对移动为  $0.3\%$ 。自旋二重态对零场分裂参量也有较小的影响, 其最大贡献为  $3.4\%$ 。同时, 可以看出自旋二重态使自旋四重态的谱线增加 1 条并产生各谱线的平移, 其最大相对移动为  $5.3\%$ 。

由计算值 4) 和计算值 5) 可知, 自旋四重态对基态能级有很大的影响, 它引起了能级发生新的分裂, 基态由一条分裂为三条, 这说明自旋四重态是引起基态能级分裂的主要原因。此外, 无自旋四重态时, 零场分裂参量为  $0 \text{ cm}^{-1}$ , 有自旋四重态作用时, 零场分裂二阶参量  $D$  为  $0.17336 \text{ cm}^{-1}$ , 四阶参量 ( $a-F$ ) 为  $0.03257 \text{ cm}^{-1}$ , 自旋四重态对零场分裂的贡献达  $99\%$ 。说明自旋四重态对零场分裂起主要作用。另外必须指出, 由于基态中不含有 SO 和 SS 矩阵元, 所以当仅考虑自旋六重态的 SO 相互作用和 SS 相互作用时, 其结果与不考虑 SO 和 SS 相互作用的结果相一致。

表 1  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的光谱精细结构和零场分裂参量  $/\text{cm}^{-1}$   
 Table 1 Spectral fine structure and zero-field splitting parameters of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  crystals  $/\text{cm}^{-1}$

	Calculation					Experiment
	1)	2)	3)	4)	5)	
${}^6\text{A}_1(\text{G})$	0	0	0	0	0	0
		0.4020	0.4021	0.4010		0.4014
		1.0488	1.0489	1.0510		1.0451
${}^4\text{A}_2(\text{G})$	10135	10096	10096	10121	10135	9700
${}^4\text{E}(\text{G})$	10507	10145	10145	10127	10507	
		10418	10418	10449		
		10496	10496	10482		
		10551	10551	10516		
		10589	10589	10565		10949
${}^4\text{A}_1(\text{G})$	14241	14272	14273	14250	14241	14155
${}^4\text{E}(\text{G})$	14364	14307	14306	14251	14364	
		14356	14357	14334		14350
		14409	14409	14365		
		14440	14439	14394		
		14442	14442	14419		
${}^4\text{A}_1(\text{G})$	18189	18101	18101	18232	18189	17800
${}^4\text{E}(\text{G})$	18200	18110	18110	18239	18200	
		18179	18179	18245		
		18189	18189	18253		
		18211	18211	18259		
		18221	18221			
${}^2\text{A}_2(\text{F})$	19459	19502	19502			
	19670	19642	19642			19698
		19996	19996			
${}^4\text{E}(\text{D})$	20463	20139	20137	20214	20463	
		20341	20342	20238		
		20518	20520	20362		
		20554	20556	20550		
${}^4\text{E}(\text{D})$	21360	21066	21065	20585	21360	
		21478	21478	20730		21461
		21497	21496	22350		
		22132	22132	22321		22120
${}^4\text{A}_1(\text{D})$	22284	22328	22332	22330	22284	22216
		22484	22483	22345		22570
${}^4\text{A}_1(\text{P})$	25031	24889	24889	25823	25031	
		25152	25152	25899		25180
${}^4\text{E}(\text{P})$	26529	25234	25234	25976		
		26061	26061	26067		26030
		26648	26648	26559		26570
		26658	26658	26577		26660
${}^4\text{A}_2(\text{F})$		30271	30271	30075		29000
		30285	30285	31909		
$D$	0	0.17294	0.17293	0.17336	0	0.1719
$a-F$	0	0.03369	0.03373	0.03257	0	0.0329

### 3.2 晶体的晶体结构参数的计算

将拟合得到的晶场参量  $B_{20} = -491.512 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{40} = -11370.627 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{43} = -16301.98 \text{ cm}^{-1}$  的值代入(11)式、(12)式、(13)式,可以计算出  $\text{Al}_2\text{O}_3:$

$\text{Fe}^{3+}$  晶体的晶体结构常量,即键长  $R$  和键角  $\theta$ ,并将计算结果和文献[21]所获得的实验值列于表 2。由表 2 可见,该种物质晶体结构常量的理论计算值和实验值是相符合的,其最大相对误差仅为 1.8%。

表 2  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的晶体结构常数  
Table 2 Crystal structure constant of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$

	Calculation	Experiment
$R/\text{nm}$	0.19474	0.19115
$\theta_1/(\text{^\circ})$	62.691	62.7
$\theta_2/(\text{^\circ})$	46.7105	46.7

## 4 结 论

本文运用完全对角化方法,计算了  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的光谱精细结构、零场分裂参量及晶体结构常数,其理论计算值与实验值相符合,合理的解释了该晶体物质的光谱性质。

理论计算表明 SO 耦合作用是引起晶场中能级进一步分裂的主要原因,对基态能级和零场分裂参量的贡献是非常明显的,不能忽略。SS 耦合作用并不能使 SO 耦合作用产生的精细能级发生新的分裂,只能使这些能级产生平移,并且对零场分裂的贡献也是不可忽略的。

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体中自旋四重态对基态和零场分裂的贡献起主要作用,自旋二重态对基态零场分裂也有贡献,比四重态的小,但却是不可忽略的。

## 参 考 文 献

- 1 Tan Na, Zhang Qingyu. Photoluminescence performance as function of Ytterbium doping concentration form Er/Yb co-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(2): 284~288  
谭娜,张庆瑜. Yb 掺杂对 Er/Yb 共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜光致荧光性能的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(2): 284~288
- 2 Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coating prepared by laser cladding[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(5): 705~708  
姚建华,张伟. 激光熔覆镍包纳米氧化铝[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5): 705~708
- 3 Zheng Haizhong, Zhang Jian, Xu Zhifeng *et al.*. Effect of laser energy density on densities and microstructures of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ps}$  composites[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(10): 1428~1433  
郑海忠,张坚,徐志峰等. 激光能量密度对纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ps}$  复合材料致密度和显微结构的影响[J]. *中国激光*, 2006, **33**(10): 1428~1433
- 4 Zhuping Liu, Changhong Qi, Shixun Dai *et al.*. Spectra and lasing properties of Er, Yb: phosphate glasses[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(1): 37~40
- 5 Kuang X Y. Analysis of the electron paramagnetic resonance zero-field splitting for  $\text{Fe}^{3+}$  in sapphire[J]. *Phys. Rev. B*, 1987, **36**(1): 712~714
- 6 Zhao M G, Chiu M. Analytical expressions for zero-field splitting of  $3d$  ions in low-symmetry field and their applications[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(14): 10043~10052
- 7 Lu Wei, Kuang Xiaoyu, Die Dong. EPR theoretical study of the local lattice structure in  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  system[J]. *Chin. J. Atomic and Molecular Physics*, 2003, **20**(4): 483~188  
鲁伟,邝小渝,迭东.  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$  体系晶格局域结构的 EPR 理论研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2003, **20**(4): 483~488
- 8 Zhang Lei, Yin Chunhao, Huang Zhimin *et al.*. Energy level splitting of ground-state and Jahn-Teller effects in  $\text{Cr}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystal[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(10): 1893~1898  
张雷,殷春浩,黄志敏等.  $\text{Cr}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  晶体的基态能级分裂及 Jahn-Teller 效应[J]. *光子学报*, 2007, **36**(10): 1893~1898
- 9 Griffith J S. *Theory of Transition Metal Ions* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1995  
格里菲斯 J S. 过渡金属离子理论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995
- 10 Zhao Minguang. *Crystal Field and Electron Paramagnetic Resonance Theory* [M]. Beijing: Science Press, 1991  
赵敏光. 晶体场和电子顺磁共振理论[M]. 北京: 科学出版社, 1991
- 11 Zhao M G. *Crystal Field Theory* [M]. Chengdu: Sichuan Education Publishing House, 1998  
赵敏光. 晶体场理论[M]. 成都: 四川教育出版社, 1998
- 12 Yin Chunhao, Yang Liu, Zhang Lei *et al.*. Jahn-teller effect of spectrum structure and g factor of electron paramagnetic resonance in  $\text{ZnSiF}_6\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}^{2+}$  [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(6): 859~864  
殷春浩,杨柳,张雷等.  $\text{ZnSiF}_6\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}^{2+}$  晶体光谱结构的杨-特勒效应和电子顺磁共振 g 因子[J]. *光学学报*, 2006, **26**(6): 859~864
- 13 Yin Chunhao, Jiao Yang, Song Ning *et al.*. Spectrum hyper-fine structure and zero-field splitting parameters with Jahn-Teller effect of  $\text{CsNiCl}_3$  crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(11): 2087~2093  
殷春浩,焦杨,宋宁等.  $\text{Ni}^{2+}:\text{CsNiCl}_3$  晶体的光谱精细结构、零场分裂参量及 Jahn-Teller 效应[J]. *光子学报*, 2007, **36**(11): 2087~2093
- 14 Yang Ziyuan. Microscopic origins of the spin-Hamiltonian parameters for  $3d^2$  state ions in a crystal[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(6): 1981~1989  
杨子元. 晶体材料中态离子自旋哈密顿参量的微观起源[J]. *物理学报*, 2004, **53**(6): 1981~1989
- 15 Lü Haiping, Yin Chunhao, Wei Xuesong *et al.*. The spectra fine structure, zero-field splitting parameters and Jahn-Teller effect of  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  crystals[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(11): 6608~6616  
吕海萍,殷春浩,魏雪松等.  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的光谱精细结构、零场分裂参量及 Jahn-Teller 效应[J]. *物理学报*, 2007, **56**(11): 6608~6616
- 16 Li Ling, Yu Wanlun. The spin-Hamiltonian parameters and the spectra fine structure of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{3+}$  crystals[J]. *Sichuan Normal University (Natural Science)*, 1997, **20**(3): 57~61  
李玲,余万伦.  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{3+}$  晶体的自旋哈密顿参量和光谱精细结构[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 1997, **20**(3): 57~61
- 17 Yu Wanlun. Microscopic interpretation of the zero-field splitting parameters of transition-metal ion in crystal I: an effective Hamiltonian theory[J]. *Sichuan Normal University (Natural Science)*, 2002, **25**(6): 606~614
- 18 Lee Sook, Brodbeck C M, Yang C C. Dynamic nuclear polarization investigations of ESR and NMR strain-broadening effects in sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) [J]. *Phys. Rev. B*, 1977, **15**(5): 2469~2476
- 19 Krebs J J, Maisch W G. Exchange effects in the optical-absorption spectrum of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Phys. Rev. B*, 1971, **4**(3): 757~770
- 20 Chen Daoqian. Assignment of electron transition absorption bands of  $\text{Fe}^{3+}$  in sapphires from Shandong [J]. *J. Southwest Institute of Technology*, 1995, **10**(4): 98~101  
陈道前. 山东蓝宝石中  $\text{Fe}^{3+}$  电子跃迁谱带的指派[J]. *西南学院学报*, 1995, **10**(4): 98~101
- 21 McClure D S. Comparison of the crystal fields and optical spectra of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and ruby[J]. *Chem. Phys.*, 1963, **38**(9): 2289~2294