

文章编号: 0253-2239(2010)12-3649-06

# LiNbO<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup> 晶体的精细光谱和扬-特勒效应

焦 杨 殷春浩 白秋飞 梁 宁

(中国矿业大学理学院, 江苏 徐州 221008)

**摘要** 应用晶体场理论和不可约张量算符方法构造了 3d<sup>8</sup> 态离子在 C<sub>3v</sub> 对称晶场中包含自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用、自旋-轨道相互作用和其它轨道-其它轨道相互作用 4 种微观磁效应的 45 阶可完全对角化的能量哈密顿矩阵。研究表明 LiNbO<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup> 晶体中存在扬-特勒(Jahn-Teller)效应;自旋-轨道相互作用对晶体光谱和零场分裂参量的贡献是最主要的,考虑其他 3 种微观磁效应后计算值更加接近实验值。

**关键词** 光谱学;LiNbO<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup> 晶体;微观磁效应;零场分裂参量;光谱精细结构;扬-特勒效应

中图分类号 O734 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103012.3649

## Spectral Fine Structure and Jahn-Teller Effect of LiNbO<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup> Crystals

Jiao Yang Yin Chunhao Bai Qiufei Liang Ning

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

**Abstract** Applying crystal field theory and irreducible representation method, the completely diagonalized Hamiltonian matrices of 3d<sup>8</sup> ion configurations in the trigonal symmetry sites have been established, which include four kinds of microscopic magnetic interactions: spin-orbit interaction, spin-spin interaction, spin-other-orbit interaction and orbit-orbit interaction. Based on the matrices, spectral fine structure and zero-field splitting parameters of LiNbO<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup> crystal are calculated. Jahn-Teller effect, and effects of four microscopic magnetic interactions on crystal spectral and zero-field splitting parameter are investigated. The results show that Jahn-Teller effect exists in this crystal and spin-orbit interaction makes uppermost contribution to energy level and zero-field splitting parameters while calculated values will be closer to the experimental values when the other three interactions are taken into account.

**Key words** spectroscopy; LiNbO<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup> crystal; microscopic magnetic interactions; zero-field splitting parameters; spectral fine structure; Jahn-Teller effect

## 1 引 言

铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)是一种重要的多功能晶体材料,具有优良的压电、电光和非线性光学等性能。掺杂技术在提高 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的光折变和全息存储性能方面有广泛应用和广阔前景<sup>[1]</sup>。掺杂离子大多选用过渡金属离子,如 Fe, Cu, Mn, Ni, Ru 以及稀土离子 Ce 等。由于掺杂离子与晶体中心离子在半径、质量、电负性和电子云分布等方面存在着差异,掺入

到 LiNbO<sub>3</sub> 晶体后,使得晶体的局域结构发生改变,从而影响晶体的光磁性质<sup>[2]</sup>。掺杂离子的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体光谱与其所处的晶体场环境密切相关,研究其光谱能提供晶体材料的光学、磁学和微观结构等大量信息。关于 LiNbO<sub>3</sub> 晶体光谱的理论分析的文章,大多数只是基于自旋-轨道(SO)相互作用机理讨论光谱的精细结构、电子顺磁共振参量等方面的内容,并未讨论晶体中的扬-特勒(Jahn-Teller)效

收稿日期: 2010-03-07; 收到修改稿日期: 2010-07-09

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: 焦 杨(1977—),女,博士研究生,讲师,主要从事光谱分析和电子核磁共振测试等方面的研究。

E-mail: jiaoyangcumt@126.com

导师简介: 殷春浩(1959—),男,博士,教授,主要从事光谱分析和电磁测量等方面的研究。

应<sup>[3~7]</sup>。然而晶体中心离子结构中的微观磁效应除了自旋-轨道的磁相互作用外,还有自旋-自旋(SS)相互作用、自旋-其它轨道(SOO)相互作用和以及轨道-轨道(OO)相互作用等。随着实验设备和技术的提高,获得光谱学数据越来越精确,有必要研究更多的微观效应来完善光谱理论研究方法,从而使研究更加深入,更加精细。

本文在考虑了 SO 相互作用基础上,进一步考虑了前人忽略的 SS 相互作用、SOO 相互作用和 OO 相互作用,计算了 LiNbO<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup> 晶体的精细光谱和零场分裂(ZFS)参量,得到的理论计算值和实验值相符。物质中的扬-特勒效应是近年来研究者新发现的一个前沿问题,它反映了电子自旋共振和它所处的环境发生畸变的复杂过程的结果<sup>[8,9]</sup>。本文利用立方场和三角对称晶场下光谱能级分裂图研究了扬-特勒效应。研究表明 LiNbO<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup> 晶体光谱中存在着扬-特勒效应,这是由立方对称晶场向三角对称晶场畸变和 SO 联合作用所引起的,SS、SOO 和 OO 相互作用对扬-特勒效应没有影响。

## 2 理 论

LiNbO<sub>3</sub> 晶体由氧八面体以共面的形式堆积而成,沿 C<sub>3</sub> 轴相同间隔依次排列着-Li<sup>+</sup>-Nb<sup>5+</sup>-□-Li<sup>+</sup>-Nb<sup>5+</sup>-□-,□代表结构中的空位<sup>[10]</sup>。掺杂 Ni<sup>2+</sup> 后,Ni<sup>2+</sup> 将取代 Li<sup>+</sup> 或 Nb<sup>5+</sup>,处于三角畸变的氧八面体晶场中,Ni<sup>2+</sup> 的格位对称点群近似为 C<sub>3v</sub> 对称<sup>[11]</sup>。如图 1 所示。

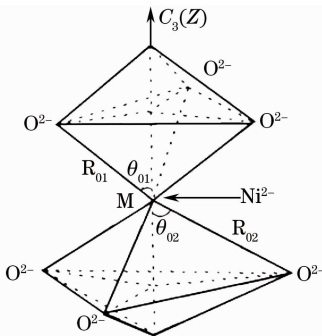


图 1 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的局域结构, M 为中心离子 Li<sup>+</sup> 或 Nb<sup>5+</sup>

Fig. 1 Local structure of LiNbO<sub>3</sub> crystal. M represents the central ion Li<sup>+</sup> or Nb<sup>5+</sup>

Ni<sup>2+</sup> 离子属于 3d<sup>8</sup> 电子组态,处于 C<sub>3v</sub> 对称的晶场中。根据晶体场理论,3d<sup>8</sup> 态离子的哈密顿量可表示为<sup>[12]</sup>

$$H = H_E(B, C) + H_{CF}(B_{20}, B_{40}, B_{43}) +$$

$$H_{SO}(\xi) + H_{Trees}(\alpha) + H_{SS}(M_0, M_2) + H_{SOO}(M_0, M_2) + H_{OO}(M_0, M_2), \quad (1)$$

式中  $H_E$  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,  $H_{Trees}$  为 Trees 修正哈密顿量。  $H_{SO}, H_{SS}, H_{SOO}, H_{OO}$  分别为 SO 相互作用 SS 相互作用 SOO 相互作用和 OO 相互作用的哈密顿量。上述哈密顿量作用到中间场基函数  $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$  上可得相应哈密顿量矩阵元。其中  $H_E, H_{CF}, H_{SO}, H_{Trees}, H_{SS}$  的矩阵元计算公式见文献<sup>[13]</sup>。

$H_{SOO}$  的矩阵元表示为<sup>[14]</sup>

$$\begin{aligned} \langle d^N v SLJM_J | H_{SOO} | d^N v' S' L' J' M' J' \rangle = \\ (-1)^{S+L'-J} W(SLS'L'; J1) \times \\ \langle d^N \alpha SL || T^{(11)} || d^N \alpha' S' L' \rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $\langle d^N \alpha SL || T^{(11)} || d^N \alpha' S' L' \rangle$  为约化矩阵元,  $W(SLS'L'; J1) = (-1)^{S+L+L'+S'} \begin{bmatrix} S & L & J \\ L' & S' & 1 \end{bmatrix}$ ,  $\begin{bmatrix} \dots \\ \dots \end{bmatrix}$  为 6j 符号。

$H_{OO}$  的矩阵元表示为<sup>[15]</sup>

$$\begin{aligned} \langle d^N v LSM_L M_S | H_{OO} | d^N v' L' S' M'_L M'_S \rangle = \\ \{ \alpha L(L+1) + \beta G(R_5) + N \delta \} \delta_{v'v} \delta_{L'L} \delta_{S'S} \delta_{M_S M'_S} \delta_{M_L M'_L}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中  $\alpha = -14M_0 + 12M_2, \beta = -360M_2, \delta = 84M_0 + 168M_2, G(R_5) = [v(12-v)/2 - 2S(S+1)]/6, v$  为高辈数,其数值如表 1<sup>[16]</sup> 所示。

表 1 d<sup>8</sup> 电子组态的高辈数

Table 1 Seniority numbers of d<sup>8</sup> electron configuration

<sup>2S+1</sup> L	<sup>3</sup> F	<sup>3</sup> P	<sup>1</sup> S	<sup>1</sup> D	<sup>1</sup> G
v	2	2	0	2	2

利用  $\langle l^N \alpha SLJM_J | = \sum_{M_S M_L} C(SLM_S M_L, JM_J) | l^N \alpha SLM_S M_L \rangle$  可将基函数  $| l^N \alpha SLM_S M_L \rangle$  转化为  $| l^N \alpha SLJM_J \rangle$ , 即得以  $| l^N \alpha SLJM_L \rangle$  为基函数的  $H_{OO}$  相互作用矩阵元。其中  $C(SLM_S M_L, JM_J)$  为 Clebsch-Gordan 系数<sup>[12]</sup>。

利用上述矩阵元计算公式可得到的 3d<sup>2</sup>/3d<sup>8</sup> 态离子在三角对称晶场中相应哈密顿量的全部矩阵元,构造出一个可完全对角化的 45 阶微扰哈密顿矩阵。根据群理论,该矩阵可约化为 3 个 15 阶矩阵。在无外磁场的作用下,其中有两个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<sup>8</sup> 态离子在三角对称晶场中的能量本征值,求出相应的光谱精细结构的能级。

### 3 计算过程及讨论

#### 3.1 $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$ 晶体的光谱精细结构和 ZFS 参量

上述构造的哈密顿矩阵为两个 Racah 参量  $B$ ,  $C$  和三个晶场参量  $B_{20}$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{43}$  以及 SO 相互作用参

量  $\xi$ , Trees 修正参量  $\alpha$ , 磁作用参量  $M_0$  和  $M_2$  的这 9 个参量的函数。中心金属离子和配体之间采用最近邻点电荷模型, 则晶场参量  $B_{20}$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{43}$  与晶体结构  $R_{10}$ ,  $R_{20}$ ,  $\theta_{10}$ ,  $\theta_{20}$  满足下列关系<sup>[12]</sup>:

$$\begin{aligned} B_{20} &= -\frac{3}{2}q_e \left[ \left( \frac{1}{R_{10}} \right)^3 (3\cos^3\theta_{10} - 1) + \left( \frac{1}{R_{20}} \right)^3 (3\cos^3\theta_{20} - 1) \right] \langle r^2 \rangle, \\ B_{40} &= -\frac{3}{8}q_e \left[ \left( \frac{1}{R_{10}} \right)^5 (35\cos^4\theta_{10} - 30\cos^2\theta_{10} + 3) + \left( \frac{1}{R_{20}} \right)^5 (35\cos^4\theta_{20} - 30\cos^2\theta_{20} + 3) \right] \langle r^4 \rangle, \\ B_{43} &= \frac{3}{4} \sqrt{35}q_e \left[ \left( \frac{1}{R_{10}} \right)^5 \sin^3\theta_{10} \cos\theta_{10} + \left( \frac{1}{R_{20}} \right)^5 \sin^3\theta_{20} \cos\theta_{20} \right] \langle r^4 \rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

式中  $R, \theta$  为键长和键角,  $q_e$  为有效电荷数。  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$  分别为  $\text{Ni}^{2+}$  的径向期待值。

在大量的拟合计算过程中, 常采用赵敏光<sup>[12,17]</sup> 的半自洽场 d 轨道模型。当杂质离子掺入晶体后, 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

$$\begin{aligned} B &= N^4 B_0, \quad C = N^4 C_0, \quad \alpha = N^4 \alpha_0, \\ \langle r^2 \rangle &= N^2 \langle r^2 \rangle_0, \quad \langle r^4 \rangle = N^2 \langle r^4 \rangle_0. \end{aligned} \quad (5)$$

式中  $B_0, C_0, \alpha_0, \langle r^2 \rangle_0, \langle r^4 \rangle_0$  分别为自由离子的 Racah 参量、Trees 修正参量和径向期待值, 其数值如表 2<sup>[12,18-19]</sup> 所示。  $N$  为平均共价因子, 需拟合。

表 2 自由离子态的  $\text{Ni}^{2+}$  参量值

Table 2 Parameters of  $\text{Ni}^{2+}$  in free-ion state

Free ion	$B_0/\text{cm}^{-1}$	$C_0/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_0/\text{cm}^{-1}$	$\langle r^2 \rangle_0$ (a. u.)	$\langle r^4 \rangle_0$ (a. u.)	$M_0^0/\text{cm}^{-1}$	$M_2^0/\text{cm}^{-1}$
$\text{Ni}^{2+}$	1208	4459	140	1.8904	13.4043	0.3393	0.0264

表 3  $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  晶体的光谱精细结构和 ZFS 参量

Table 3 Fine structures of energy levels and ZFS parameters of  $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  crystal

Split $^3A_2(F) \rightarrow$	$\text{Cal}^{\text{a)}/\text{cm}^{-1}}$	$\text{Cal}^{\text{b)}/\text{cm}^{-1}}$	$\text{Cal}^{\text{c)}/\text{cm}^{-1}}$	$\text{Cal}^{\text{d)}/\text{cm}^{-1}}$	$\text{Cal}^{\text{e)}/\text{cm}^{-1}}$	Observed <sup>[22,23]/\text{cm}^{-1}</sup>
$E(^3F \downarrow ^3A_2 \downarrow ^3A)$	0	0	0	0	0	0
$A(^3F \downarrow ^3A_2 \downarrow ^3A)$	4.6145	4.817	4.8997	4.5742	5.0613	5.06
$E(^3F \downarrow ^3T_2 \downarrow ^3A)$	7230.2	7228.9	7225.8	7230.3	7224.5	
$A(^3F \downarrow ^3T_2 \downarrow ^3A)$	7341.1	7342.2	7337.3	7340.5	7337.8	
$E(^3F \downarrow ^3T_2 \downarrow ^3E)$	7459.1	7460.5	7457.4	7458.6	7458.2	
$E(^3F \downarrow ^3T_2 \downarrow ^3E)$	7757.1	7756	7765.3	7757.8	7764.8	
$A(^3F \downarrow ^3T_2 \downarrow ^3E)$	7808.4	7807.1	7818.5	7809.2	7818	7810
$A(^3F \downarrow ^3T_2 \downarrow ^3E)$	7947.5	7951.2	7958.7	7946.9	7961.7	7970
$E(^1D \downarrow ^1E \downarrow ^1E)$	11172	11172	11178	11178	11184	
$A(^3F \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3E)$	11510	11508	11505	11515	11506	
$A(^3F \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3E)$	11778	11781	11781	11783	11788	
$E(^3F \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3A)$	12105	12106	12109	12110	12115	12120
$E(^3F \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3E)$	12646	12646	12656	12652	12662	12990
$A(^3F \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3A)$	13630	13630	13640	13637	13647	13770
$E(^3F \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3E)$	13789	13789	13800	13796	13806	13773

(续表 3)

$A(^1G \downarrow ^1A_1 \downarrow ^1A)$	17772	17771	17777	17787	17792	
$A(^1D \downarrow ^1T_2 \downarrow ^1E)$	18527	18527	18532	18533	18538	
$E(^1D \downarrow ^1T_2 \downarrow ^1A)$	20271	20271	20272	20280	20281	19420
$E(^3P \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3E)$	20314	20317	20316	20349	20352	20450
$A(^3P \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3A)$	20539	20535	20541	20567	20565	20620
$E(^3P \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3E)$	21839	21840	21832	21874	21867	
$A(^3P \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3E)$	21989	21991	21988	22023	22026	
$E(^3P \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3A)$	22083	22090	22108	22120	22153	
$A(^3P \downarrow ^3T_1 \downarrow ^3E)$	22170	22159	22200	22206	22225	22220
$A(^1G \downarrow ^1T_1 \downarrow ^1A)$	23742	23742	23745	23742	23745	
$E(^1G \downarrow ^1E \downarrow ^1E)$	23745	23745	23748	23745	23748	23260
$E(^1G \downarrow ^1T_1 \downarrow ^1A)$	28919	28919	28923	28921	28925	
$E(^1G \downarrow ^1T_2 \downarrow ^1E)$	29670	29670	29674	29669	29673	
$A(^1G \downarrow ^1T_2 \downarrow ^1A)$	30021	30021	30025	30022	30026	
$A(^1S \downarrow ^1A \downarrow ^1A)$	48191	48191	48195	48246	48249	
ZFS	-4.6145	-4.817	-4.8997	-4.5742	-5.0613	-5.06

注:a)只考虑 SO 相互作用;b)考虑 SO+SS 相互作用;c)考虑 SO+SOO 相互作用;d)考虑 SO+OO 相互作用;e)考虑 SO+SS+SOO+OO 相互作用。

比较计算值  $Cal^a)$  和  $Cal^e)$  可见,4 种微观磁效应中,SO 相互作用对光谱的贡献大于 90%,其他 3 种磁效应对光谱贡献的总和不超过 10%。计算值  $Cal^a)$  接近于  $Cal^e)$ ,而考虑了其他三种磁效应后的计算值  $Cal^e)$  更加接近实验值。对比计算值  $Cal^a)$ 、 $Cal^b)$ 、 $Cal^c)$  和  $Cal^d)$  可见,考虑了 SO 相互作用后再分别考虑 SS 相互作用、SOO 相互作用以及 SOO 相互作用,光谱都只产生平移。其中考虑到 SS 相互作用后光谱发生的最大平移量为  $11 \text{ cm}^{-1}$ ,平均平移量为  $1.50 \text{ cm}^{-1}$ ;考虑到 SOO 相互作用后光谱发生的最大平移量为  $30 \text{ cm}^{-1}$ ,平均平移量为  $6.29 \text{ cm}^{-1}$ ,考虑到前人忽略的 OO 相互作用后光谱发生的最大平移量为  $55 \text{ cm}^{-1}$ ,平均平移量为  $11.33 \text{ cm}^{-1}$ 。因此,这 4 种微观磁效应对光谱贡献由大到小依次为,SO 相互作用,OO 相互作用,SOO 相互作用,SS 相互作用。由表 3 亦可见,在  $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  晶体中,这 4 种微观磁效应对零场分裂参量的贡献由大到小依次为 SO 相互作用,SOO 相互作用,SS 相互作用,OO 相互作用。

考虑了前人忽略的 SOO 相互作用、SS 相互作用和 OO 相互作用后,使光谱值发生了微弱的平移,而由光谱值计算得到的跃迁强度、顺磁磁化率等都因光谱的平移而发生微弱变化,反映出微观效应对晶体光磁性质的影响,其影响程度有待进一步研究。

### 3.2 $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$ 晶体的扬-特勒效应

令晶场参量  $B_{20} = 0, B_{40} = -14D_q, B_{43} = -\sqrt{10/7}B_{40}$ ,可将  $C_{3v}$  对称下能量哈密顿矩阵退化

成  $O_h$  对称下能量哈密顿矩阵<sup>[12]</sup>,其中  $D_q$  为立方晶场参量。将上述三角晶场参量  $B_{20}$ 、 $B_{40}$ 、 $B_{43}$ 、SO 相互作用参量  $\xi$ 、磁作用参量  $M_0$  和  $M_2$  的数值代入  $C_{3v}$  对称下能量哈密顿矩阵,将立方晶场参量  $D_q = -792$ <sup>[22,23]</sup> 代入  $O_h$  对称下能量哈密顿矩阵中可得各能级的计算值,列于表 4。

其中  $O_h^{(1)}$ :只有  $O_h$  晶场作用,无磁效应作用。 $C_{3v}^{(1)}$ :只有  $C_{3v}$  晶场作用,无磁效应作用。 $O_h^{(2)}$ : $O_h$  晶场加 SO 相互作用。 $C_{3v}^{(2)}$ : $C_{3v}$  晶场加 SO 相互作用。 $O_h^{(3)}$ : $O_h$  晶场加 SO,SS,SOO,OO 相互作用。 $C_{3v}^{(3)}$ : $C_{3v}$  晶场加 SO,SS,SOO,OO 相互作用。对于自由  $\text{Ni}^{2+}$  离子,基态项为  $^3F$ ,不考虑磁效应时在  $O_h$  立方对称晶场的作用下, $^3F$  态分裂为  $^3T_{1g}$ 、 $^3T_{2g}$ 、 $^3A_{2g}$  三个态,其中  $^3A_{2g}$  是能量最低的基态。考虑到 SO 相互作用后分裂成由  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $E$  构成的 9 条能级,再考虑 SS、SOO 和 OO 相互作用后能级没有发生新的分裂,只产生了平移。无磁效应时  $O_h$  对称下的三条能级  $^3T_{1g}$ 、 $^3T_{2g}$ 、 $^3A_{2g}$  在三角对称晶场 ( $C_{3v}$ 、 $D_3$ 、 $D_{3d}$ ) 作用下分裂为 5 条: $^3A_{2g} \rightarrow ^3A_2$ 、 $^3T_{1g} \rightarrow ^3A_2 + ^3E$ 、 $^3T_{2g} \rightarrow ^3A_1 + ^3E$ 。在 SO 相互作用下,又进一步分裂为  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $E$  表示的 14 条能级,再加上 SS、SOO 和 OO 相互作用后能级也没有发生新的分裂,只产生了平移。能级分裂如图 2 所示。 $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  晶体的基态项  $^3F$  在  $O_h$  加 SO,SS,SOO,OO 相互作用下的能级为 9 条,经过三角畸变后,分裂成在  $C_{3v}$  加 SO,SS,SOO,OO 相互作用下的 14 条能级,其中增加的能级是由简并能级  $T_1$  分裂

成 A<sub>2</sub> 与 E, T<sub>2</sub> 分裂成 A<sub>1</sub> 与 E 造成的, 如图 2 所示。

表 4 Ni<sup>2+</sup> 离子在立方对称晶场和三角对称晶场中的基态能级

Table 4 Ground-state energy levels of Ni<sup>2+</sup> ion in cubic symmetrical and trigonally symmetrical crystal field

O <sub>h</sub> symmetry				C <sub>3v</sub> symmetry				
Term	O <sub>h</sub> <sup>(1)</sup> /cm <sup>-1</sup>	O <sub>h</sub> <sup>(2)</sup> /cm <sup>-1</sup>	O <sub>h</sub> <sup>(3)</sup> /cm <sup>-1</sup>	Term	C <sub>3v</sub> <sup>(1)</sup> /cm <sup>-1</sup>	C <sub>3v</sub> <sup>(2)</sup> /cm <sup>-1</sup>	C <sub>3v</sub> <sup>(3)</sup> /cm <sup>-1</sup>	Observed/cm <sup>-1</sup>
<sup>3</sup> A <sub>2g</sub>	0	0	0	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	0	0	0	0
	0	0	0		0	4.6145	5.0613	
	7920	7612.3	7606.9	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	7497	7230.2	7224.5	7970
	7920	7800.1	7798.4		7497	7947.5	7961.7	
<sup>3</sup> T <sub>2g</sub>	7920	7800.1	7798.4	<sup>3</sup> E	7552.3	7341.1	7337.8	7810
	7920	8172.7	8181.4		7552.3	7459.1	7458.2	
	7920	8172.7	8181.4	<sup>3</sup> E	7552.3	7757.1	7764.8	7810
	7920	8330.1	8344.1		7552.3	7808.4	7818	
	12926	12260	12253	<sup>3</sup> E	11922	11510	11506	12120
	12926	12732	12740		11922	11778	11788	
<sup>3</sup> T <sub>1g</sub>	12926	12732	12740	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	11922	12105	12115	12990
	12926	13414	13433		11922	12646	12662	
	12926	13414	13433	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	13352	11172	11184	13770
	12926	13823	13841		13352	13640	13647	

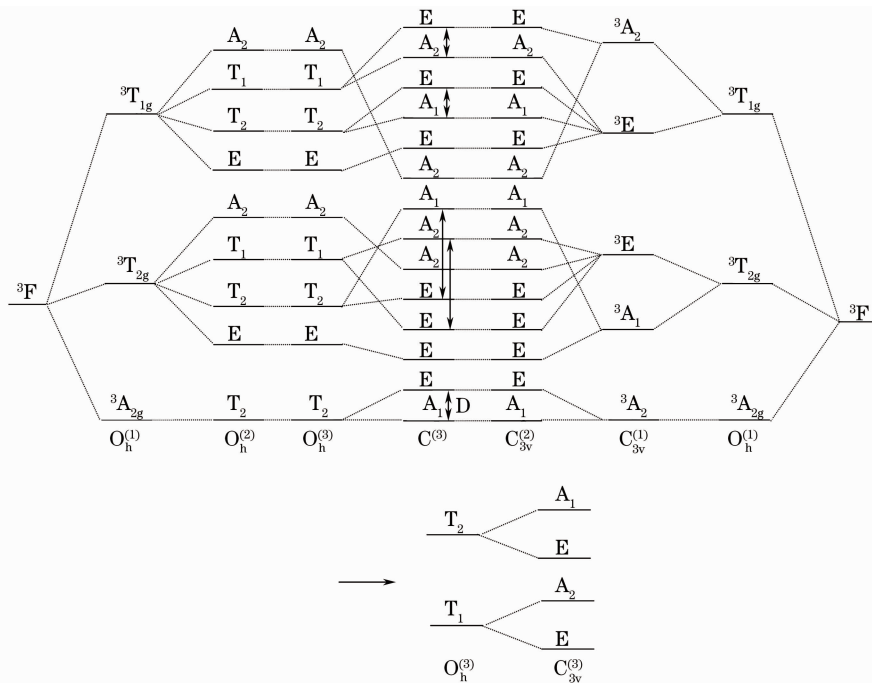


图 2 Ni<sup>2+</sup> 离子基态能级在立方对称和三角对称晶场中的分裂图

Fig. 2 Splitting diagram of ground-state energy levels of Ni<sup>2+</sup> ion in cubic symmetry and trigonal symmetry crystal field

扬-特勒效应是指对于非线性分子, 克拉默斯 (Kramers) 简并的任何电子简并态, 其结构是不稳定的, 必将产生电环境畸变, 导致其简并态解除<sup>[12]</sup>。T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> 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 SO 相互作用导致了 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> 的简并得到解除而产生了分裂。T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> 的分裂表明晶体的局域结构发生了低对称畸变, 这种畸变和 SO 相互作用导致了扬-特勒效应的存在。表 2 显示: 立

方晶场不可能使 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> 发生能级分裂, 单独的三角晶场作用也不会产生这种分裂, 只有在低于立方对称的三角晶场与 SO 相互作用共同作用下才能使 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> 发生分裂, 二者缺一不可。由表 2 可见, 考虑了 SO 相互作用后, 无论在立方晶场还是三角晶场下, 再考虑 SS 相互作用、OO 相互作用和 SOO 相互作用都没有引起能级新的分裂, 故而对扬-特勒效应没有影响。

由于扬-特勒效应与晶体局域结构的低对称畸变有关,研究光谱的分裂特别是  $T_1, T_2$  的分裂(扬-特勒效应)可定性地判断晶体局域结构由高对称性向低对称性的退化情况。

## 4 结 论

本文考虑了前人忽略的 SS 相互作用、SOO 相互作用和 OO 相互作用,构造了  $C_{3v}$  对称晶场中  $3d^2/3d^8$  态离子的 45 阶可完全对角化的能量哈密顿矩阵,计算了  $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  晶体的光谱精细结构和零场分裂参量值,计算值与实验值相符合。SO 相互作用对光谱和零场分裂参量的贡献是最主要的,但考虑了其他 3 种磁效应后的计算值更加接近实验值。考虑了 SO 相互作用后再分别考虑 SS 相互作用、OO 相互作用以及 SOO 相互作用,光谱没有产生新的分裂,都只产生平移。 $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  晶体存在着扬-特勒效应,是由低于立方对称的三角晶场与 SO 相互作用共同作用导致的。SS 相互作用、OO 相互作用和 SOO 相互作用对扬-特勒效应没有影响。

## 参 考 文 献

- Yang Xudong, Xu Xingguang, Shao Yaopeng *et al.*. Photovoltaic effect in doped photorefractive  $\text{LiNbO}_3$  crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 398~401  
杨旭东, 许春光, 邵耀鹏 等. 掺杂光折变  $\text{LiNbO}_3$  晶体光伏效应特性[J]. 光学学报, 2003, **23**(4): 398~401
- Chai Zhifang, Liu Dean, Zhi Yanan *et al.* Photorefractive characteristics investigation in  $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$  crystals[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1246~1248  
柴志方, 刘德安, 职亚楠 等.  $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$  晶体的光折变特性研究[J]. 光学学报, 2006, **26**(8): 1246~1248
- Zhang Tingrong, Li Ling, Yu Wanlun. An investigation for the substitutional sites of  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  crystals[J]. *J. Sichuan Normal University*, 1997, **20**(4): 73~77  
张廷蓉, 李玲, 余万伦.  $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  晶体中  $\text{Ni}^{2+}$  离子的占位研究[J]. 四川师范大学学报, 1997, **20**(4): 73~77
- Xu Changtan, Zhou Zhiming. An investigation of the optical spectra and the ESR spectrum of  $\text{Ni}^{2+}:\text{LiNbO}_3$ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, **21**(3): 298~300  
许长谭, 周志明.  $\text{Ni}^{2+}:\text{LiNbO}_3$  的光学吸收谱和 EPR 的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, **21**(3): 298~300
- Ruipeng Chai, Xiaoyu Kuang, Caixie Zhang *et al.*. Theoretical study of EPR spectra and local structure for  $(\text{NiO}_6)^{10-}$  cluster in  $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{2+}$  systems[J]. *Phys. Chem. Sol.*, 2008, **69**(7): 1848~1855
- Zhang Hongmei, Ma Dongping, Liu De. Energy spectrum and g factor for  $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  [J]. *Acta. Physica. Sinica.*, 2002, **51**(7): 1553~1557  
张红梅, 马东平, 刘德.  $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  的常压能谱和 g 因子[J]. 物理学报, 2002, **51**(7): 1553~1557
- Ziyuan Yang, Czeslaw Rudowicz, Yauyuen Yeung. Microscopic spin-Hamiltonian parameters and crystal field energy levels for the low  $C_3$  symmetry  $\text{Ni}^{2+}$  centre in  $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$  crystals[J]. *Physica B.*, 2004, **348**(2): 151~159
- Zhang Lei, Yin Chunhao, Huang Zhiming *et al.*. Energy level splitting of ground-states and Jahn-Teller effects in YAG: $\text{Cr}^{3+}$  crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(10): 1889~1895  
张雷, 殷春浩, 黄志敏 等. YAG: $\text{Cr}^{3+}$  晶体的基态能级分裂及扬特勒效应[J]. 光学学报, 2007, **27**(10): 1889~1895
- Yin Chunhao, Yang Liu, Zhang Lei *et al.*. Jahn-Teller effect of spectrum structure and g factor of electron paramagnetic resonance in  $\text{ZnSiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}^{2+}$  [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(6): 859~864  
殷春浩, 杨柳, 张雷 等.  $\text{ZnSiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}^{2+}$  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
- Dongfeng Xue, Xiangke He. Dopant occupancy and structural stability of doped lithium niobate crystals[J]. *Phys. Rev. B.*, 2006, **73**(6): 1131~1136
- T. H. Yeom, Y. M. Chang, S. H. Choh *et al.*. Experimental and theoretical investigation of Spin-Hamiltonian parameters for the low symmetry  $\text{Fe}^{3+}$  centre in  $\text{LiNbO}_3$  [J]. *Phys. Status. Solid B.*, 1994, **185**(2): 417~424
- Zhao Minguang. Crystal Field Theory[M]. Chengdu: Sichuan Education Publishing House, 1988, 139 ~ 161, 16, 229, 234~238, 168  
赵敏光. 晶体场理论[M]. 成都: 四川教育出版社, 1988, 139~161, 16, 229, 234~238, 168
- Yin Chunhao, Jiao Yang, Zhang Lei. Spectral hyper-fine structure and zero-field splitting parameters with Jahn-Teller effect of  $\text{CsNiCl}_3$  crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(11): 6047~6054  
殷春浩, 焦杨, 张雷.  $\text{CsNiCl}_3$  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, 2006, **55**(11): 6047~6054
- Czeslaw Rudowicz, Ziyuan Yang, Yauyuen Yeung *et al.*. Crystal field and microscopic spin Hamiltonians approach including spin-spin and spin-other-orbit interactions for  $d^2$  and  $d^8$  ions at low symmetry  $C_3$  symmetry sites:  $\text{V}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Phys. Chem. Solid.*, 2003, **64**(7): 1419~1428
- Hao Yue, Yang Ziyuan. Magnetic interactions and microscopic spin Hamiltonian approaches for  $3d^3$  ions at trigonal symmetry sites[J]. *J. Magn. Mag. Mater.*, 2006, **299**(2): 445~457
- C. W. Neilson, G. F. Koster. Spectroscopic coefficients for the pn, dn, fn configurations[M]. Cambridge, MIT Press, 1963: 6~10
- Zhao Minguang, Du Maolu, Sen Guoyin. A  $\mu$ -k- $\alpha$  correlation ligand-field model for the  $\text{Ni}^{2+}$ -6X-cluster[J]. *J. Phys. C (Solid State Physics)*, 1987, **20**(33): 5557~5571
- J. S. Griffith. Theory of Transition Metal Ions[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1965, 554~655  
J. S. 格里菲斯. 过渡金属离子理论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1965, 554~655
- R. E. Waston, Blume M. Spin-spin interaction in paramagnetic ions[J]. *Phys. Rev.*, 1965, **139**(8): 1209~1210
- S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C [J]. *Phys. Chem. Solid.*, 1966, **27**(7): 997~1006
- Yang Z. Y. Microscopic origins of the spin-Hamiltonian parameters for  $3d^2$  state ions in a crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(6): 1981~1988  
杨子元. 晶体材料中  $3d^2$  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
- L. Arizmendi, J. M. Cabrera, F. Agullo-Lopez. X-ray induced luminescence of  $\text{LiNbO}_3$  [J]. *Ferroelectrics*, 1980, **26**(6): 823~825
- A. K. Petrosyan, A. A. Mirzakhanyan. Zero-field splitting and g-Values of  $d^8$  ions in a trigonal crystal field[J]. *Phys. Status Solid*, 1986, **133**(2): 315~322