

绿宝石晶体自旋二重态对基态能级的影响及 Jahn-Teller 效应*

殷春浩¹ 张雷¹ 赵纪平² 焦杨¹ 茹瑞鹏¹ 宋宁¹ 杨柳¹

(1 中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2 徐州师范大学物理系, 徐州 221009)

摘要 应用不可约张量方法和群的理论构造了三角对称晶场中考虑自旋-轨道相互作用, 自旋-自旋相互作用和自旋-其它轨道相互作用的 $3d^3/3d^7$ 态离子的可完全对角化的 120 阶微扰哈密顿矩阵. 利用该矩阵计算了绿宝石晶体的基态能级、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-自旋相互作用、自旋-其它轨道相互作用和自旋-轨道相互作用对绿宝石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-其它轨道相互作用对绿宝石晶体基态能级和零场分裂参量的影响都是不可忽略的. 从而通过理论计算值和实验值的比较, 证实了在绿宝石晶体中 Jahn-Teller 效应的存在, 它能够对光谱精细结构的分裂提出一些更加合理的解释.

关键词 基态能级; 精细结构; 自旋-轨道相互作用; 零场分裂; 自旋-自旋相互作用; 自旋-其它轨道相互作用

中图分类号 O734 文献标识码 A

0 引言

绿宝石($\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$)晶体是一种重要的有着广泛用途的晶体材料, 可用于制取纯净的铍, 晶体 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 具有六角晶体结构, 其空间群为 $P6/mcc$. 现有的研究表明当杂质离子 Cr^{3+} 掺入 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 晶体后, 将取代 Al^{3+} 离子, 占据 Al^{3+} 格位, 因此, 在绿宝石晶体中, 杂质离子被位于接近正八面体顶点上的六个 O^{2-} 配体包围, 而受到 C_{3v} 点群对称晶场的作用^[1]. 近年来, 关于绿宝石晶体的实验和理论分析的文章^[1~5] 大多数只是讨论了光谱的精细结构, 电子顺磁共振参量等方面的内容, 尚未看到有讨论自旋二重态对基态能级贡献的大小以及晶体中的 Jahn-Teller 效应. 主要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造成的. 晶体物质中的 J-T 效应的存在是近年来有关研究者新发现的一个前沿问题, 它反映了电子自旋共振和它所处的环境发生畸变的复杂过程的结果, 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一个在三角对称晶场中考虑自旋-轨道相互作用、自旋-自

旋相互作用、自旋-其它轨道相互作用的 $3d^3/3d^7$ 离子的可完全对角化的 120 阶微扰哈密顿矩阵. 在考虑了自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用、自旋-其它轨道相互作用和 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^[6~9], 利用国际上较为流行的科学计算软件 Matlab 设计了完全对角化的计算程序, 计算了绿宝石晶体基态的能级、零场分裂参量, 在此基础上进一步研究了 $\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 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 Jahn-Teller 效应^[10] (J-T 效应) 以及自旋二重态对晶体光谱基态能级的影响, 其理论计算和实验值相符合.

1 理论

Cr^{3+} 离子在 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 晶体中近似处于 C_{3v} 点群对称晶场, 研究 $\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 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

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

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_{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-其它轨道相互作用哈密顿量.

* 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
Tel: 0516-83995860 Email: chunhaoyin@sohu.com
收稿日期: 2006-03-24

采用中间场基函数 $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$, 利用 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^[11~13]

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

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 电子通常令 $F^0 = A + (7/5)C$, $F^2 = 49B + C$, $F^4 = (441/35)C$. A 参量在计算能级时会被自然消去, B 和 C 是 Racah 参量.

晶场矩阵元表示为^[11~13]

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

自旋-轨道相互作用矩阵元表示为^[11~13]

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

式中 $\begin{Bmatrix} \dots \\ \dots \end{Bmatrix}$ 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^[14], 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, ξ 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^[11~13]中查得.

当考虑不同电子的轨道的相互作用时, 可以在相应的光谱项^{2S+1L}的对角静电矩阵元上加上 Trees 修正项^[11~13]

$$E(\alpha) = \alpha L(L+1) \quad (5)$$

式中, α 为 Trees 修正参量.

自旋-自旋相互作用矩阵元表示为^[15]

$$\begin{aligned} \langle d^{3/7} \alpha SLJM_J | H_{SS} | d^{3/7} \alpha' S' L' J' M'_J \rangle = & (-1)^{S+L'-J} W(SLS'L'; J2) \langle d^{3/7} \alpha SL \cdot \\ & || T^{(22)} || d^{3/7} \alpha' S' L' \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

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^[15]. 其中

$$W(SLS'L'; J2) = (-1)^{S+L+L'+S'} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ L' & S' & 2 \end{Bmatrix}$$

自旋-其它轨道相互作用的矩阵元表示为^[16]

$$\langle d^{3/7} \alpha SLJM_J | H_{SOO} | d^{3/7} \alpha' S' L' J' M'_J \rangle =$$

$$(-1)^{S+L'-J} W(SLS'L'; J1) \langle d^{3/7} \alpha SL \cdot$$

$$|| T^{(11)} || d^{3/7} \alpha' S' L' \rangle \quad (7)$$

约化矩阵元 $\langle d^{3/7} \alpha SL || T^{(11)} || d^{3/7} \alpha' S' L' \rangle$ 以自旋-其它轨道相互参量 M_0^0 和 M_2^0 , 其中

$$W(SLS'L'; J1) = (-1)^{S+L+L'+S'} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ L' & S' & 1 \end{Bmatrix}$$

利用式(2)~(6)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 $3d^3/3d^7$ 离子的可完全对角化的 120 阶微扰哈密顿矩阵, 根据群的理论, 该矩阵可约化为两个 E 表示下的 (39×39) 阶和一个 B 表示下的 (42×42) 阶的矩阵^[13]. 在无外磁场的的作用下, 两个 E 表示下的 (39×39) 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能量本征值, 即可求出相应的光谱精细结构的能级.

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-自旋相互作用以及自旋-其它轨道相互作用的共同作用下, 谱线进一步分裂为 E, B 表示的 14 条谱线, 其能级分裂如图 1. 其中由 $^4A_{2g}$

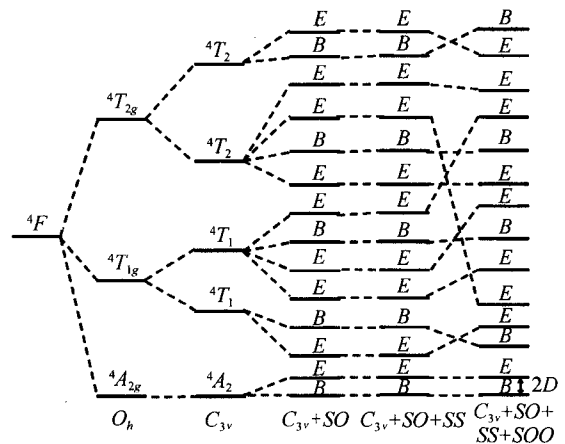


图 1 Cr^{3+} 离子在三角对称晶场中基态能级的精细结构
Fig. 1 Fine structures of ground-state energy levels of Cr^{3+} ion in trigonal symmetry crystal field

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 $H=0$ 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的关系为

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

式中 B 和 E 分别是 $B(42 \times 42)$ 与 $E(39 \times 39)$ (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^[17].

2 计算结果和讨论

2.1 光谱精细结构和零场分裂参量的计算

上述构造的可完全对角化矩阵为两个 Racah 参量 B, C 和三个晶场参量 B_{20}, B_{40}, B_{43} 以及自旋-轨道相互作用参量 ξ 、Trees 修正参量 α 、自旋-自旋相互作用参量 M_0 和 M_2 的函数. 根据 Macfarlane 的工作, 对于 $\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 晶体, Racah 参量 B, C , Trees 修正参量 α , 自旋-轨道相互作用参量 ξ 分别为^[18]

$$B=780 \text{ cm}^{-1}, C=2960 \text{ cm}^{-1},$$

$$\alpha=70 \text{ cm}^{-1}, \xi=225 \text{ cm}^{-1}$$

在大量的拟合计算过程中, 采用赵的半自洽场 d 轨道模型^[19], 当 Cr^{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

$$N=0.9132, B'_{20}=-7233.2 \text{ cm}^{-1},$$

$$B'_{40}=-26611.2 \text{ cm}^{-1}, B'_{43}=-33292.4 \text{ cm}^{-1}$$

得到

$$B_{20}=-6032.0 \text{ cm}^{-1}, B_{40}=-22192.0 \text{ cm}^{-1},$$

$$B_{43}=-27736.7 \text{ cm}^{-1}$$

对于晶体中的自旋-自旋相互作用参量, 采用近

似方法计算并稍做调整, 得 $M_0=0.2376 \text{ cm}^{-1}, M_2=0.01872 \text{ cm}^{-1}$, 对于自旋-其它轨道参量用关系

$M_0^0=f^2 M_0, M_2^0=f^2 M_2$ 计算, f 为轨道因子^[17,20], 计算中用了 $f=2.09$. 由此得到自旋-其它轨道参量为

$$M_0^0=1.0415 \text{ cm}^{-1}, M_2^0=0.0821 \text{ cm}^{-1}$$

将上述参量代入上节所述的可完全对角化哈密顿矩阵中进行对角化计算, 分别计算了 $\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 晶体在三角场对称下, 1) 仅考虑自旋四重态的基态光谱能级; 2) 考虑自旋四重态+自旋-轨道相互作用的基态光谱能级; 3) 考虑自旋四重态+自旋-轨道相互作用+自旋-自旋相互作用的基态光谱能级; 4) 考虑自旋四重态+自旋-轨道相互作用+自旋-自旋相互作用+自旋-其它轨道相互作用的基态光谱能级; 5) 考虑自旋四重态+二重态+自旋-轨道相互作用的基态光谱能级; 6) 考虑自旋四重态+二重态+自旋-轨道相互作用+自旋-自旋相互作用的基态光谱能级; 7) 考虑自旋四重态+二重态+自旋-轨道相互作用+自旋-自旋相互作用+自旋-其它轨道相互作用的基态光谱能级, 并将计算结果和参考文献[4,21]给出的实验值列于表 1 中, 而相应的零场分裂参量均由式(8)和能级求出, 计算结果和实验值^[4,21]列于表 1.

表 1 三角场对称下绿宝石晶体的能级和零场分裂参量 $D/(\text{cm}^{-1})$

	计算值 ¹⁾	计算值 ²⁾	计算值 ³⁾	计算值 ⁴⁾	计算值 ⁵⁾	计算值 ⁶⁾	计算值 ⁷⁾	实验值 ^[4,21]
4A_2	0	0	0	0	0	0	0	0
		0.5449	0.9949	1.7179	1.2615	1.7079	1.7757	1.78
4T_1	15794	15793	15794	15793	15906	15907	15715	15700
		15796	15794	15797	15931	15931	15792	15860
4T_1	16775	16716	16716	16690	16716	16716	16691	
		16757	16757	16749	16783	16783	16761	
		16798	16798	16812	16832	16332	16824	16750
		16841	16841	16877	16372	16873	16892	16300
4T_2	23497	23435	23434	23432	21611	21812	23443	22800
		23483	23484	23493	23505	23505	23500	23000
		23529	23530	23545	23551	23551	23553	
		23574	23574	23594	23590	23589	23597	
4T_2	24083	24089	24088	24092	24101	24103	24102	24000
		24091	24093	24102	24116	24114	24106	
D	0	-0.2725	-0.4974	-0.8590	-0.6308	-0.8510	-0.8879	-0.89 ^[4]

由计算值 1) 和计算值 2) 可知, 在三角场对称下, 在自旋-轨道相互作用下, 三角晶场中的能级进一步发生劈裂. 基态 ${}^4A_2-0 \text{ cm}^{-1}$ 分裂为二条, 激发态 ${}^4T_1-15794 \text{ cm}^{-1}$ 分裂为二条, ${}^4T_1-16775 \text{ cm}^{-1}$ 分裂为四条, ${}^4T_2-23497 \text{ cm}^{-1}$ 分裂为四条, ${}^4T_2-24083 \text{ cm}^{-1}$ 分裂为二条, 说明自旋-轨道相互作用是引起晶场中能级进一步分裂的重要原因. 计算值 2) 与计算值 5) 进行比较, 可以看到, 在上述计算的基础上, 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 40%. 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) 和计算值 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 25%, 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 40%,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同. 所以,自旋-自旋相互作用的自旋二重态对基态光谱的能级没有贡献. 比较计算值 6),7),其最大相对平移为 3.8%,这个值反映的是自旋-其它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),7),其最大相对平移为 3.3%,这个值反映的是自旋-其它轨道相互作用的自旋二重态对基态能级的最大相对贡献. $3.8\% - 3.3\% = 0.5\%$ 为自旋-其它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,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 40%,自旋-自旋相互作用全谱项对零场分裂参数的最大相对贡献为 25%,自旋-自旋相互作用的自旋二重态对零场分裂参数的贡献近似为零. 自旋-其它轨道相互作用的全谱项对零场分裂参数的最大相对贡献为 3.8%,自旋-其它轨道相互作用的自旋二重态对零场分裂参数的最大相对贡献为 0.5%.

2.2 Jahn-Teller 效应

将上述三角对称 $3d^3/3d^7$ 离子可完全对角化矩阵,应用关系

$B_{20} = 0, B_{40}^{\text{cubic}} = -22192.0 \text{ cm}^{-1}, B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{10/7} B_{40}^{\text{cubic}}$,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,将上述得到的参量和

$B=780 \text{ cm}^{-1}, C=2960 \text{ cm}^{-1}, \alpha=70 \text{ cm}^{-1}$ 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-自旋相互作用和自旋-其它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, T_2, E, B 构成的 10 条谱线,光谱结构如图 2 左边. 将 2.1 节拟合的 B_{20}, B_{40}, B_{43} 的数值代入三角(C_{3v})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-其它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,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-其它轨道相互作用($O_h + SO + SS + SOO$)下的基态光谱条数为 10 条. 经过三角畸变(C_{3v} 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-其它轨道相互作用的共同作用

($C_{3v} + SO + SS + SOO$)下基态 10 条谱线继续分裂为 14 条,其中,3 条 T_1 分裂成 3 组 $E, B, 1$ 条 T_2 分裂为 1 组 B, E ,及其它 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-其它轨道相互作用共同作用下的三角场($C_{3v} + SO + SS + SOO$)的 14 条基态光谱线,证实了群的理论的正确性. 其中 T_1, T_2 分裂的光谱能级如图 2 箭头右边. 由表 2 得到 T_1, T_2 分裂的计算值和实验值分别列入表 3. 必须指出,自旋-自旋相互作用和自旋-其它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,并不产生新的分裂,故考虑了自旋-自旋相互作用和自旋-其它轨道相互作用后的理论计算值和实验值更加符合. 显然, E 与 B 的分裂, B 与 E 的分裂不是自旋-自旋相互作用和自旋-其它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

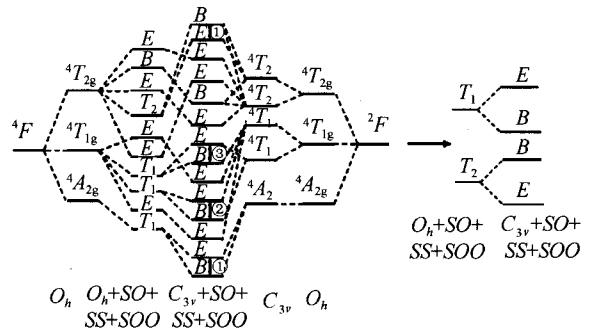


图 2 Cr^{3+} 离子在立方对称和三角对称晶场中基态能级的分裂
Fig. 2 The splitting of ground-state energy levels of Cr^{3+} ion in cubic symmetry and trigonal symmetry crystal field

表 2 Cr^{3+} 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^{-1})

	O_h	$O_h + SO + SS + SOO$	C_{3v}	$C_{3v} + SO + SS + SOO$	实验值 ^[4,21]
${}^4A_{2g}$	00	4A_2	0	0	1.7757
${}^4T_{1g}$	15851	14922 15816	4T_1	15794 15715 15792	15700 15860
			4T_1	16775 16691	
				15975 16761 16824 16800	16750 16800
		16030		16892	
${}^4T_{2g}$	22893	21814 22890	4T_2	23497 23443	22800 23000
				23500 23553	
				22892 23597	
		22945	4T_1	24083 24102	24000
		22955		24106	

表 3 $\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 的 J-T 效应 (cm^{-1})

	计算值			实验值 ^[4,21]		
	①	②	③	①	②	③
计算 T_1	1.78	899	68	1.78		50
T_2	4					

的晶场不可能使 T_1, T_2 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 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 Jahn-Teller 效应的存在. Jahn-Teller 效应是对于非线性分子, Kramers 简并的任何电子简并态^[12,13],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, T_2 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, T_2 的简并得到了解除,从而产生了分裂,这就是 J-T 效应作用的结果.

3 结论

1) 本文采用不可约张量方法和群的理论,推导了 $3d^3/3d^7$ 态离子在三角对称晶场中考虑自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用以及自旋-其它轨道相互作用的 120 阶全谱项哈密顿矩阵公式,用完全对角化方法对 $\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 晶体的精细光谱和零场分裂参量进行了计算,理论与实验相符合.

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,它的自旋二重态对基态光谱能级和零场分裂参量的贡献为零,它的自旋四重态对基态光谱能级和零场分裂参量的贡献是不可忽略的.

3) $\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 晶体的基态光谱结构中存在着 Jahn-Teller 效应,自旋-轨道相互作用能使三角对称晶场光谱能级进一步分裂,它的自旋二重态对基态光谱能级和零场分裂参量的贡献是不可忽略的.

4) 自旋-其它轨道相互作用不能使光谱能级进一步分裂,只能使光谱能级发生跳变并且它对基态光谱能级和零场分裂参量的贡献较小.

参考文献

- 1 杨子元. 绿宝石晶体电子精细光谱及其基态 4A_2 的 EPR 参量研究. 量子电子学报, 1999, **16**(3): 243~248
Yang Z Y. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 1999, **16**(3): 243~248
- 2 杨子元, 魏群. 三角对称晶场中 $^4A_23d^3$ 态离子 EPR 参量的 SS 和 SOO 机制. 化学物理学报, 2004, **17**(4): 401~406
Yang Z Y, Wei Q. *Chin J Chem Phys*, 2004, **17**(4): 401

~406

- 3 陈振强, 沈鸿元, 张戈, 等. 水热法祖母绿激光晶体的光谱性质研究. 光子学报, 2004, **33**(3): 382~384
Chen Z Q, Shen H Y, Zhang G, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(3): 382~384
- 4 Wood D L. Absorption, Fluorescence, and Zeeman Effect in Emerald. *The Journal of Chemical Physics*, 1965, **42**(10): 3404~3410
- 5 Antsiferov V V. Free-running emerald laser. *Technical Physics*, 2000, **45**(8): 1085~1087
- 6 杨子元. 三角晶场中 $^4A_23d^3$ 态离子全组态 EPR 理论研究. 化学物理学报, 2000, **13**(2): 190~196
Yang Z Y. *Chin J Chem Phys*, 2000, **13**(2): 190~196
- 7 夏上达, 刘世宇. 低对称下 d^N 组态晶场能级的二参量拟合. 中国科学, 1989, **A**(11): 1152~1158
Xia S D, Liu S Y. *Chinese Science*, 1989, **A**(11): 1152~1158
- 8 殷春浩, 吴玉喜, 焦扬. $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体的基态能级和零场分裂参量. 光子学报, 2003, **32**(3): 382~384
Yin C H, Wu Y X, Jiao Y. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(3): 382~384
- 9 Yu W L. Net-charge-compensation effects on the crystal field and the spin Hamiltonian for the Fe^{3+} ions at the K^+ -vacancy sites in $\text{Fe}^{3+} : \text{KZnF}_3$ and $\text{Fe}^{3+} : \text{KMgF}_3$ crystals. *Phys Rev B*, 1995, **52**(6): 4237~4244
- 10 杨子元. $\text{Co}^{2+} : \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 晶体电子光谱及其 2E 态双重谱线结构的 Jahn-Teller 效应研究. 光子学报, 1997, **26**(4): 298~302
Yang Z Y. *Acta Photonica Sinica*, 1997, **26**(4): 298~302
- 11 J. S. 格里菲斯. 过渡金属离子理论. 上海: 上海科学技术出版社, 1965. 193~210
Griffith J S. *Theory of Transition Metal Ions*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1965. 193~210
- 12 赵敏光. 晶体场和电子顺磁共振理论. 北京: 科学出版社, 1991. 44, 241~246
Zhao M G. *Crystal Field and Electron Paramagnetic Resonance Theory*. Beijing: Science Press, 1991. 44, 241~246
- 13 赵敏光. 晶体场理论. 成都: 四川教育出版社, 1988. 92~163, 358~384, 55~57
Zhao M G. *Crystal Field Theory*. Chengdu: Sichuan Education Publishing House, 1988. 92~163, 358~384, 55~57
- 14 王群, 韩奎, 殷春浩. $3nj$ 符号计算的函数化. 徐州师范大学学报(自然科学版), 2003, **21**(1): 26~28
Wang Q, Han K, Yin C H. *J of Xuzhou Normal Uni (Natural Sciences)*, 2003, **21**(1): 26~28
- 15 Trees R E. Spin-Spin Interaction. *Phys Rev*, 1951, **82**(5): 683~688

- 16 Horie H. Spin-spin and spin-other-orbit interaction. *Progress of Theoretical Physics*, 1953, **10**(3): 296~308
- 17 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. *物理学报*, 2004, **53**(6): 1981~1988
Yang Z Y. *Acta Phys Sin*, 2004, **53**(6): 1981~1988
- 18 Macfarlane R M. Perturbation methods in the calculation of Zeeman interactions and magnetic dipole line strengths for d^3 trigonal-crystal spectra. *Phys Rev*, 1970, **B1**(3): 989~1004
- 19 Zhao M G, Du M L, Shen G Y. $A\mu-\kappa$ -correlation Ligand-field, model for the $Ni^{2+}-6X^-$ cluster. *Journal of Physics*, 1987, **C**(20): 5557~5571
- 20 李玲, 余万伦. $Al_2O_3: Ni^{2+}$ 晶体的自旋哈密顿参量和光谱精细结构. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 1997, **20**(3): 57~61
Li L, Yu W L. *J Sichuan Normal Univ (Natural Science)*, 1997, **20**(3): 57~61
- 21 Fairbank W M, Klauminzer G K, Schawlow A L. Excited-state absorption in ruby, emerald, and $MgO: Cr^{3+}$. *Phys Rev B*, 1975, **11**(1): 60~75

Effects of Spin Doublets on the Ground-state Energy Levels and Jahn-Teller Effects in Emerald crystal

Yin Chunhao¹, Zhang Lei¹, Zhao Jiping², Jiao Yang¹, Ru Ruipeng¹, Song Ning¹, Yang Liu¹

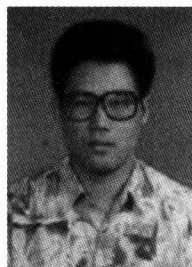
¹ College of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008

² Department of Physics, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221008

Received date: 2006-03-24

Abstract The complete diagonalized Hamiltonian matrixes of order 120 of $3d^3/3d^7$ ions configuration in the trigonal symmetry have been established by irreducible representation method and group theory, taking spin-orbit interaction, spin-spin interaction and spin-other-orbit interaction into account. Ground-state energy levels and zero-field splitting parameter were calculated by the matrixes, and the effects of spin doublets on the ground-state energy levels were studied. The calculated values were conformed with the experimental values. The results show that the contributions of doublets cannot be omitted. 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 emerald crystal were studied further. It was found that the effects of spin-spin interaction and spin-other-orbit interaction on the ground-state energy levels and the zero-field splitting parameter cannot be omitted. By comparing the values of theoretical calculation with the experimental values, the existence of Jahn-Teller effects in emerald crystal is confirmed and this can give more reasonable explain on the splitting of fine structures of spectra.

Keywords Ground-state energy levels; Fine structures; Spin-orbit interaction; Zero-field splitting; Spin-spin interaction; Spin-other-orbit interaction



Yin Chunhao was born in Jiangsu Province, and in 1959. He graduated from Xuzhou Normal University in 1981 and received his doctor's degree in magnetic physics from Okayama University, Japan in 2000. Now he is a teacher in Physics Department of China University of Mining and Technology. His research interests are magnetic physics and crystal field theory.