

自旋-自旋相互作用对红宝石 基态零场分裂的贡献*

楼 祺 洪 黄 武 汉

(中国科学院)

提 要

在弱场(LF 表象)中,考虑了 d^3 组态内自旋-自旋相互作用对红宝石基态零场分裂的影响. 结果表明它对零场分裂的贡献为 0.12 厘米^{-1} .

一、引 言

过渡金属(铁族)离子的晶体能谱,目前已计算得很多. 计算的方法是采用强场耦合图象^[1,5,6]或弱场耦合图象^[2].

其中,红宝石(刚玉 Al_2O_3 中掺入 Cr^{3+} 离子)是计算得较多的一种. 由于激光器发展的要求,实验资料也比其它离子晶体充分. Kaiser, Sugano 和 Wood^[3] 在 77°K 下观察到谱线中,观察到 R_1, R_2 线都对应有两个吸收峰(例如 R_1 线为 14421.12 厘米^{-1} 和 14421.52 厘米^{-1}),从而得到基态有 0.4 厘米^{-1} 的分裂. 更精确的测定这个分裂是用顺磁共振的方法,Маненков^[4] 等人的观察值为 0.38 厘米^{-1} . 在强场表象中的计算值为 0.16 厘米^{-1} ^[5].

在没有外磁场的情况下, Cr^{3+} 在 Al_2O_3 中的哈密顿可以写为

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_V + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{VT} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_N + \mathcal{H}_Q. \quad (1)$$

对于 $3d$ 过渡族元素的离子晶体,它们的数量级估计如下:

\mathcal{H}_F 库仑相互作用能	10^5 厘米^{-1}
\mathcal{H}_V 立方晶场能	10^4 厘米^{-1}
\mathcal{H}_{SO} 自旋-轨道相互作用能	10^2 厘米^{-1}
\mathcal{H}_{VT} 三角对称晶场能	10^2 厘米^{-1}
\mathcal{H}_{SS} 自旋-自旋相互作用能	1 厘米^{-1}
\mathcal{H}_N 核矩-电子相互作用能	$10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ 厘米}^{-1}$
\mathcal{H}_Q 电子-核电四极矩相互作用能	10^{-3} 厘米^{-1}

Cr^{3+} 离子的自由离子的最低光谱项为 4F , 在立方场下,最低的是 O 群(立方群)的 1A_2 表示(Bethe 符号是 Γ_2). 它是一个轨道单态,因而低对称场不能直接引起它分裂.

在弱晶场的耦合图象中,文献[2]用微扰方法计算了

* 1964 年 10 月 15 日收到.

$$\frac{V_{so}V_T V_{so}}{\Delta_1\Delta_2}$$

形的三级微扰 (Δ_1, Δ_2 分别为微扰中的能量差), 在 $K = -300$ 厘米⁻¹ (三角场参量) 和 $\zeta = 250$ 厘米⁻¹ (自旋轨道耦合参量) 时, 得到具有正确符号的零场分裂为 0.11 厘米⁻¹. 这种三阶微扰的计算使我们考虑了自旋-自旋相互作用能高阶项的影响. 由(1)可知

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_{v_T}\mathcal{H}_{so}\mathcal{H}_{so}}{\Delta^2} &\sim \frac{(10^2)^3}{10^8} \sim 10^{-2}, \\ \frac{\mathcal{H}_{v_T}\mathcal{H}_{ss}}{\Delta} &\sim \frac{10^2}{10^4} \sim 10^{-2}, \\ \frac{\mathcal{H}_{so}\mathcal{H}_{ss}}{\Delta} &\sim \frac{10^2}{10^4} \sim 10^{-2}. \end{aligned}$$

因此包含 \mathcal{H}_{ss} 的二级微扰项, 与谭维翰^[2]计算的量估计有相同的数量级.

从物理上考虑, 在接近立方的晶格中, 放置与原来晶格内离子核电荷不同的异种离子时 (红宝石中正是 Cr^{3+} 代替与它核电荷不同的 Al^{3+} 离子), 造成格位的不对称性, 使原来轨道单态的球对称分布的电子云略带椭圆. 相对于椭圆轴而言, 自旋-自旋相互作用会有所不同, 因而会引起能量的分裂. 本文试图在红宝石零场分裂中考虑入自旋-自旋相互作用这一因素. 计算结果为 0.12 厘米⁻¹ (在弱晶场耦合表象中).

二、自旋-自旋相互作用能的算符表示

自旋-自旋相互作用用经典方法得到的表达式为

$$\mathcal{H}_{ss} = \sum_{i>j} -\frac{e^2}{m^2c^2} r_{ij}^{-5} [3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)r_{ij}^2], \quad (2)$$

式中 \mathbf{r}_{ij} 是第 i 个电子与第 j 个电子之间的位置矢量. 根据 Tennes^[8] 的推导, 引入

$$\hat{\mathbf{R}} = \frac{e}{mc} r_{ij}^{-5/2} \mathbf{r}_{ij},$$

可以将 \mathcal{H}_{ss} 表达成如下形式:

$$\mathcal{H}_{ss} = -3 \sum_Q (-1)^Q \{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j\}_Q^{(2)} \{\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{R}}\}_Q^{(2)}. \quad (3)$$

上式对 Q 从 -2 到 $+2$ 求和, $\{\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}\}_Q^{(2)}$ 的具体形式为

$$\left. \begin{aligned} \{\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}\}_0^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (3A_0B_0 - \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}), \\ \{\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}\}_{\pm 1}^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (A_0B_{\pm 1} + A_{\pm 1}B_0), \\ \{\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}\}_{\pm 2}^{(2)} &= A_{\pm 1}B_{\pm 1}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$A_{\pm 1}, B_{\pm 1}, A_0$ 和 B_0 的定义是

$$\begin{aligned} A_{\pm 1} &= \mp (A_x \pm iA_y)/\sqrt{2}, \\ A_0 &= A_z, \\ B_{\pm 1} &= \mp (B_x \pm iB_y)/\sqrt{2}, \\ B_0 &= B_z. \end{aligned}$$

(3)式将自旋-自旋相互作用哈密顿的自旋部分与轨道部分分开,可以给计算带来很大的方便. 自旋部分还可以分解成两个单电子算符,而轨道部分则要求 $\{\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{R}}\}_0^{(2)}$ 用球谐函数展开成为单电子算符,以便进行矩阵元的计算.

三、零场分裂的计算

本节考虑自旋-自旋相互作用,对零场分裂进行具体计算.

一般而言,只要微扰次数足够多,波函数取足够多的项,微扰结果与微扰次序无关.但是有限的微扰项的结果是与微扰次序有关的.我们采用 LT 表象计算,这是因为在自由原子或离子处理中,已经用算符方法处理了自旋-自旋相互作用.而强场还没有这样的一套算符及表格.自旋-自旋相互作用的一阶微扰显然等于零,因而要考虑二阶微扰,即考虑三角场、自旋轨道耦合与它的联合作用. 4A_2 态在 \mathcal{H}_{so} , \mathcal{H}_{vT} 微扰下的一级近似波函数可以写为

$$\begin{aligned} \overline{|{}^4A_2m_s\rangle} &= |{}^4A_2m_s\rangle + \sum_{2S'+1\Gamma} \frac{\langle 2S'+1\Gamma M_\Gamma M'_S | \mathcal{H}_{so} | {}^4A_2m_s \rangle}{E({}^4A_2) - E(2S'+1\Gamma)} |2S'+1\Gamma M_\Gamma M'_S\rangle + \\ &+ \sum_{4T'\Gamma'} \frac{\langle 4T'M_\Gamma | \mathcal{H}_{vT} | {}^4A_2 \rangle}{E({}^4A_2) - E(4T')} |4T'M_\Gamma\rangle, \end{aligned} \quad (5)$$

左方波函数上面的一横代表非纯态.右方第一项以 $|0\rangle$ 表示,第二及第三项以 $|1\rangle$ 表示.微扰矩阵元为

$$\begin{aligned} \overline{\langle {}^4A_2m_s | \mathcal{H}_{ss} | {}^4A_2m'_s \rangle} &= \langle 0 | \mathcal{H}_{ss} | 0 \rangle + \langle 1 | \mathcal{H}_{ss} | 0 \rangle + \\ &+ \langle 0 | \mathcal{H}_{ss} | 1 \rangle + \langle 1 | \mathcal{H}_{ss} | 1 \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

(6)式最后一项属于三阶微扰,因而不计算它.

在 $\langle 0 | \mathcal{H}_{ss} | 1 \rangle$, $\langle 1 | \mathcal{H}_{ss} | 0 \rangle$ 的计算中,由于 $|0\rangle$, $|1\rangle$ 都可以由 Y^m 球谐函数来表达,因此计算中出现的矩阵元形式是

$$Z = \langle LSM_L M_S | \mathcal{H}_{ss} | L'S'M'_L M'_S \rangle. \quad (7)$$

Innes^[8] 在计算自由离子多重性分裂中,给出了自由离子的 $\langle SLJM | \mathcal{H}_{ss} | S'L'JM \rangle$ 矩阵元

$$\langle SLJM | \mathcal{H}_{ss} | S'L'JM \rangle = (-1)^{S+L'-J} W(SLS'L'; J2) (SL \| T^{(22)} \| S'L'), \quad (8)$$

其中 W 是 Racah 系数, $T^{(22)}$ 是一个双张量算符, $(SL \| T^{(22)} \| S'L')$ 为自旋-自旋相互作用的约化矩阵元.第二节曾提到,将 $\{\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{R}}\}_0^{(2)}$ 用球谐函数展开以后,可以由 SL 表示的单电子波函数直接求到 d^2SL 的矩阵元和约化矩阵元

$$\begin{aligned} (l_1 l_2 S_1 S_2 LS \| T^{(22)} \| l'_1 l'_2 S'_1 S'_2 L' S') &= \\ &= -3(S_1 S_2 S \| \{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2\}^{(2)} \| S'_1 S'_2 S') (l_1 l_2 L \| \{\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{R}}\}^{(2)} \| l'_1 l'_2 L'). \end{aligned} \quad (9)$$

红宝石 d^3 组态情况当然也可以将 $4(d^3LS)$ 写成单电子波函数与上面 d^2 一样计算,但这种方法比较麻烦. Trees^[7] 利用“亲态比系数”求得了 d^3 组态的约化矩阵元

$$(d^\nu \nu SL \| T^{(22)} \| d^\nu \nu S' L'),$$

其中 ν 是 Racah 引入的前辈数 (Seniority number), 有性质

$$(d^\nu \nu SL \| T^{(22)} \| d^\nu \nu S' L') = \delta_{\nu\nu'} (d^\nu \nu SL \| T^{(22)} \| d^\nu \nu S' L'). \quad (10)$$

在 d^3 组态中,除了一个 2D 项的 $\nu = 1$ 以外,其余 ν 都等于 3. 表 1 列出与本文计算有关的约化矩阵元,其中 M_0 , M_2 的定义见(16)式.

表 1* ($d^{\nu\nu}SL \parallel T^{(22)} \parallel d^{\nu\nu}S'L'$)

ν	$2S^{+1}L$	$2S'^{+1}L'$	$(d^{\nu\nu}SL \parallel T^{(22)} \parallel d^{\nu\nu}S'L')$
3	2D	4F	$24\sqrt{5}(M_0 - 48M_2)$
3	2F	4F	$-\sqrt{42}(14M_0 - 52M_2)$
3	4F	4F	$-16\sqrt{21}(M_0 + 7M_2)$
3	4F	2G	$-6\sqrt{30}(3M_0 - 74M_2)$
3	4F	2H	$4\sqrt{330}(M_0 - 8M_2)$
3	4F	4P	$-16\sqrt{21}(2M_0 - 11M_2)$

* 引自文献[7].

当 SL 和 $S'L'$ 前后对调时,有对应关系

$$(SL \parallel T^{(22)} \parallel S'L') = (-1)^{L+S-L'-S'} \overline{(L'S' \parallel T^{(22)} \parallel LS)}, \quad (11)$$

(11)式右方约化矩阵元上一横表示复数共轭.

根据文献[9]的(20.40)式进行计算,得

$$Z = (d^3\nu SL \parallel T^{(22)} \parallel d^3\nu S'L') \frac{1}{5} \sum_Q (-1)^{Q+4+L+S+M'_L+M'_S} \times \\ \times \langle LL' - m_L m'_L | 2 - Q \rangle \langle SS' - m_S m'_S | 2Q \rangle \quad (12)$$

$$= (d^3 3SL \parallel T^{(22)} \parallel d^3 3S'L') \times \\ \times \sum_Q (-1)^{Q+L'+S'+m'_L+M'_S} \begin{pmatrix} L & L' & 2 \\ -m_L & m'_L & Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & S' & 2 \\ -m_S & m'_S & -Q \end{pmatrix}. \quad (13)$$

对于 $|{}^4A_2 \frac{3}{2}\rangle, |{}^4A_2 \frac{1}{2}\rangle, |{}^4A_2 - \frac{1}{2}\rangle, |{}^4A_2 - \frac{3}{2}\rangle$ 求(6)式前三项矩阵元,发现三角场与自旋-自旋相互作用联合的二阶微扰不等于零,自旋轨道耦合和自旋-自旋相互作用联合的二阶微扰等于零.计算结果如下:

$$\begin{matrix} 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 \\ 3/2 & \begin{pmatrix} 0 & Ai & Ai & 0 \\ Ai(-i-1) & 0 & 0 & Ai \\ -Ai & 0 & 0 & A(1-i) \\ 0 & -Ai & A(1+i) & 0 \end{pmatrix} \\ 1/2 & \\ -1/2 & \\ -3/2 & \end{matrix}; \quad (14)$$

其中

$$A = \frac{16K(2M_0 - 11M_2)}{\sqrt{5} \Delta({}^4A_2 - {}^4T_1)} \times 1.54. \quad (15)$$

(15)式中

$$K = \langle x^+ | V_T | x^+ \rangle, \\ x^+ = -(\omega\Gamma^+ + \Gamma^0 - i\bar{\omega}\Gamma^-) / \sqrt{3}; \\ \omega = e^{i2\pi/3}, \bar{\omega} = \omega^2.$$

取谭维翰用的数值 -300 厘米 $^{-1}$, 则

$$E({}^4A_2) - E({}^4P^4T_1) = -3.46 \times 10^4 \text{ 厘米}^{-1},$$

计算此值时用了

$$D_q = 1700 \text{ 厘米}^{-1},$$

$$\left. \begin{aligned} M_0 &\equiv \frac{M^0}{7} = \frac{1}{7} \frac{e^2 \hbar^2}{8m^2 c^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{r_1^3} R_1^2(3d) R_2^2(3d) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \\ M_2 &\equiv \frac{M^2}{4q} = \frac{1}{4q} \frac{e^2 \hbar^2}{8m^2 c^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^2}{r_1^5} R_1^2(3d) R_2^2(3d) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2. \end{aligned} \right\} \quad (16)^{11)}$$

$R_1(3d)$, $R_2(3d)$ 分别为第一、第二个电子的径向波函数。 $r_>$, $r_<$ 是 r_1 及 r_2 之中较大者及较小者。 m , e 分别为电子的质量及电荷。由 Blume 和 Watson^[10]得

$$M_0 = 0.20 \text{ 厘米}^{-1},$$

$$M_2 = 0.0158 \text{ 厘米}^{-1}.$$

应用以上数值,求得 $A = 0.0216 \text{ 厘米}^{-1}$.

要判断零场分裂的符号,必须与自旋哈密顿比较。

Low^[11]给出无磁场的自旋哈密顿为

$$D \left[S_z'^2 - \frac{1}{3} S'(S' + 1) \right],$$

这里 S' , S_z' 是指 S_z' 取向是沿红宝的晶轴(三重轴)方向。在上面计算中,我们一直采用了四次轴方向作为 z 方向,因而

$$S_z' = \frac{1}{\sqrt{3}} (S_x + S_y + S_z).$$

对四次轴方向作 z 方向的自旋哈密顿可由上式计算:

$$\begin{aligned} D \left[S_z'^2 - \frac{1}{3} S'(S' + 1) \right] &= \frac{D}{3} [S_x S_y + S_y S_x + S_y S_z + S_z S_y + S_x S_z + S_z S_x] \\ &= \frac{D}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 \\ 0 & 1-i & -i & 0 \\ 1+i & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & i-1 \\ 0 & i & -i-1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (17)$$

比较(14)及(17)式可知

$$2D = -\sqrt{3} A = -0.075 \text{ 厘米}^{-1}. \quad (18)$$

如果进一步考虑光谱项的相互作用,注意到 d^3 组态内 4T_1 光谱项有二个,可分别用 ${}^4F^4T_1$, ${}^4P^4T_1$ 表示。在计算能级的 LI 表象中,立方场 \mathcal{O}_v 在这二个光谱项之间有非对角元

$$\begin{pmatrix} {}^4F^4T_1 & {}^4P^4T_1 \\ 6D_q & 4D_q \\ 4D_q & 0 \end{pmatrix}.$$

取 $E({}^4P) - E({}^4F) = 14200 \text{ 厘米}^{-1}$, $D_q = 1700 \text{ 厘米}^{-1}$,解得光谱项混合以后的本征值及

1) 对等价电子,用此定义。对非等价电子情况, M_0 , M_2 应按 M. Blume and R. E. Watson, *Proc. Roy. Soc.*, **270A** (1962), 127 来定义。

本征波函数为

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= 11.71D_q, \quad \psi_1 = 0.60|{}^4F^4T_1\rangle + 0.80|{}^4P^4T_1\rangle; \\ E_2 &= 2.98D_q, \quad \psi_2 = -0.80|{}^4F^4T_1\rangle + 0.60|{}^4P^4T_1\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

将这样求得的 A 值与自旋哈密顿比较,得零场分裂为

$$2D = -0.12 \text{ 厘米}^{-1}. \quad (20)$$

四、討 論

谭维翰^[2]计算了自旋轨道相互作用与低对称三角场(偶宇称)的联合作用,微扰的阶数是三阶,采用 LI 表象,得到结果是 -0.11 厘米^{-1} 。本文计算的是自旋-自旋相互作用与低对称三角场(偶宇称)的联合作用,微扰的阶数是二阶,采用 LI 表象,得到结果为 -0.12 厘米^{-1} 。由于采用的表象及有关参量都是一致的。因此,这两个结果可以相加,得到 $2D = -0.23 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

另外,本文计算的结果主要受 M_0, M_2 两个参数的影响,曾经用其它波函数尝试计算,发现与 Blume 和 Watson 的波函数的结果差别较大。当然 Blume 和 Watson 的波函数也只是对自由离子的近似波函数,并不与晶体中的情况一致,这种近似波函数的选取也是计算与实验不符合的原因之一。

林福成同志在工作中给了有益的帮助,谭维翰同志阅读了本文的手稿,并提了不少宝贵的意见,在此一起表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Tanabe, R. and Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9** (1954), 753.
- [2] 谭维翰, *物理学报*, **19** (1963), 409.
- [3] Kaiser, W., Sugano, S. and Wood, D. L., *Phys. Rev. Letters*, **6** (1961), 605.
- [4] Маненков, А. А., Прохоров, А. М., *ЖЭТФ*, **28** (1955), 762.
- [5] Sugano, S., and Peter, M., *Phys. Rev.*, **122** (1961), 381.
- [6] 林福成、吴存世、郭景芳、俞瑞金、黄武汉, *物理学报*, **21** (1965), 608.
- [7] Trees, R. E., *Phys. Rev.*, **82** (1951), 683.
- [8] Innes, F. R., *Phys. Rev.*, **91** (1953), 31.
- [9] Heine, V., *Group Theory in Quantum Mechanics* (Pergamon Press, 1960).
- [10] Blume, M. and Watson, R. E., *Proc. Roy. Soc.*, **271A** (1963), 565.
- [11] Low, W., *Solid State Phys.*, Sup. II (Academic Press, 1960).

CONTRIBUTION OF SPIN-SPIN INTERACTION TO THE ZERO-FIELD SPLITTING OF GROUND STATE IN RUBY

LOU CHIE-HUNG HUANG WU-HAN

(Academia Sinica)

ABSTRACT

By utilizing the LI representation and considering the effect of spin-spin interaction in the d^3 configuration, the authors calculated the zero-field splitting of ground state in ruby and obtained a result of $2D = -0.12 \text{ cm}^{-1}$ for the zero-field splitting.