

Cr³⁺ : MgAl₂O₄ 晶体的基态能级分裂及 Jahn-Teller 效应*

张雷, 殷春浩, 黄志敏, 焦杨

(中国矿业大学 理学院, 江苏 徐州 221008)

摘 要:构造了 3d³/3d⁷ 离子在三角对称晶场中考虑自旋-轨道相互作用, 自旋-自旋相互作用和自旋-其它轨道相互作用的 120 阶微扰哈密顿矩阵. 利用完全对角化该矩阵的方法计算了 Cr³⁺ : MgAl₂O₄ 晶体的基态能级、零场分裂参量, 理论计算值与实验值相符合. 定量研究了自旋二重态对基态能级的贡献, 证明该贡献是不可忽略的. 定量研究了自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用和自旋-其它轨道相互作用对 Cr³⁺ : MgAl₂O₄ 晶体的光谱精细结构和零场分裂参量的影响, 发现自旋-轨道和自旋-自旋相互作用对基态能级和零场分裂参量的影响的程度和方式是不同的, 自旋-其它轨道相互作用的影响也是不可忽略的. 通过理论计算值和实验值的比较, 证实了在 Cr³⁺ : MgAl₂O₄ 晶体中 Jahn-Teller 效应的存在, 解释了该晶体的光谱精细结构的成因.

关键词:分子光谱学; 基态能级; 晶体场理论; 精细结构; 零场分裂; Jahn-Teller 效应

中图分类号: O734

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2007)10-1893-6

0 引言

Cr³⁺ : MgAl₂O₄ 晶体是一种重要的晶体材料, 国内外很多的学者都对其进行了研究. MgAl₂O₄ 晶体中有两个正离子晶位, 其中一个为 Mg 位, 它处于具有 T_d 点群对称的四面体晶位; 另一个为 Al 位, 它处于 D_{3d} 点群对称的畸变八面体晶位^[1].

多年来, 学者们对 Cr³⁺ : MgAl₂O₄ 晶体的光谱精细结构, 电子顺磁共振参量等方面的研究做了大量的实验和理论分析工作^[1-4], 如 WOOD^[2] 等人观测了 Cr³⁺ : MgAl₂O₄ 晶体的 EPR 谱及电子光谱, 杨^[1]、魏^[4] 等人研究了该晶体的晶格畸变、精细光谱结构及 EPR 参量, 但是至今尚未见到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 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

3d³/3d⁷ 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^[4-10], 利用国际上较为流行的科学计算软件 Matlab 编写了完全对角化的计算程序, 计算了 Cr³⁺ : MgAl₂O₄ 晶体基态的能级、零场分裂参量. 在此基础上进一步研究了 Cr³⁺ : MgAl₂O₄ 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 J-T 效应^[8-10] 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

1.1 体系的哈密顿量与矩阵元的计算

Cr³⁺ 离子在 MgAl₂O₄ 晶体中近似处于 D_{3d} 点群对称晶场中, 研究 Cr³⁺ : MgAl₂O₄ 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

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

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.

采用中间场^[11]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.

*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)

Tel: 0516-83995445 Email: cumtzt@126.com

收稿日期: 2007-04-17

静电矩阵元表示为^[12-14]

$$\langle d^{3/7} \alpha SLJM_J | H_E | d^{3/7} \alpha' S' L' J' M' J \rangle = E(\alpha \alpha' SL) \delta_{SLJM_J, S' L' J' M' J} \quad (2)$$

$$E(\alpha \alpha' SL) = \sum_{k=0,2,\dots,2l} F_{(nl)}^{(k)} f_k(l^n \alpha \alpha' SL)$$

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^[12-14]

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

自旋-轨道相互作用矩阵元表示为^[12-14]

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

式中 $\begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix}$ 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^[15], 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^[12-14] 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+1}L 的对角静电矩阵元上加上 Trees 修正项^[12-14]

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

式中, α 为 Trees 修正参量.

自旋-自旋相互作用矩阵元表示为^[16-17]

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

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^[16-17]. 式中

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

自旋-其它轨道相互作用的矩阵元表示为^[16-17]

$$\langle d^{3/7} \alpha SLJM_J | H_{SOO} | d^{3/7} \alpha' S' L' J' M' J \rangle = (-1)^{S+L'-J} W(SLS'L'; J1) \times \langle d^{3/7} \alpha SL \| T^{(11)} \| d^{3/7} \alpha' S' L' \rangle \quad (7)$$

约化矩阵元 $\langle d^{3/7} \alpha SL \| T^{(11)} \| d^{3/7} \alpha' S' L' \rangle$ 以自旋-其它轨道相互作用参量 M_0 和 M_2 的表达式给出^[16-17], 式中

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

利用式(2)~(7)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. 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^[14]. 在无外磁场的作用下, 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相应能量本征值, 即可求出相应的光谱能级的精细结构.

1.2 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 E、B 表示的 14 条谱线, 其能级分裂如图 1.

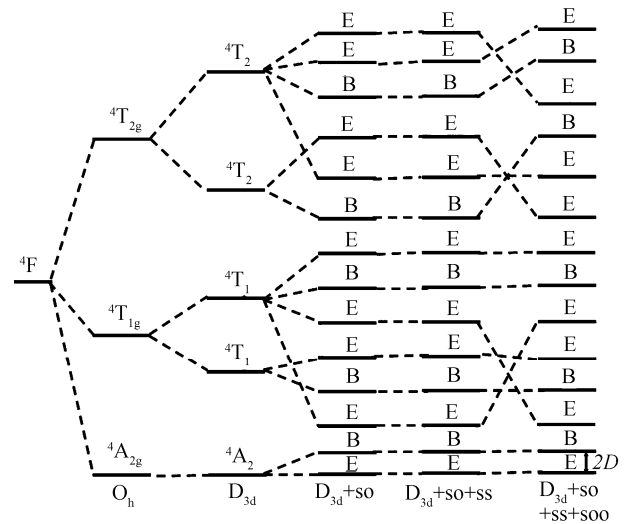


图 1 Cr^{3+} 离子在三角对称晶场中基态能级的精细结构

Fig. 1 Fine structure of ground-state energy levels of Cr^{3+} ion in trigonal symmetry crystal field

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 $H=0$ 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

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

式中B和E分别是B(42×42)与E(39×39)(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^[18].

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

上述构造的三角对称3d³/3d⁷离子的可完全对角化矩阵为两个Racah参量B、C和三个晶场参量B₂₀,B₄₀,B₄₃以及自旋-轨道相互作用参量ξ、Trees修正参量α、自旋-自旋相互作用和自旋-其它轨道相互作用参量M₀和M₂的函数.由前人的工作可以得到,对于Cr³⁺:MgAl₂O₄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^[2]:B=700 cm⁻¹,C=3 200 cm⁻¹,α=70 cm⁻¹,ξ=250 cm⁻¹.

在大量拟合计算过程中,采用赵的半自洽场d轨道模型^[19],当Cr³⁺离子掺入晶体后,由于电子云的伸展,晶场参量会缩小.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

$B_{20} = N^2 B'_{20}, B_{40} = N^2 B'_{40}, B_{43} = N^2 B'_{43}$,对于晶体中的离子,采用近似方法计算M₀和M₂^[21]: $M_0 = f^2 M_0^0, M_2 = f^2 M_2^0$,f为轨道缩减因子^[18,20],计算中用了f=0.63^[21].

对于自由离子Cr³⁺:M₀⁰=0.202 1 cm⁻¹,M₂⁰=

0.015 9 cm⁻¹^[4],由此可得M₀=0.080 2 cm⁻¹,M₂=0.006 3 cm⁻¹.通过大量的光谱拟合计算,由N=0.768 6,B'₂₀=-7 891.7,B'₄₀=-43 874.5,B'₄₃=-51 433.1得到如下晶场参量值

$$B_{20} = -4 662.0 \text{ cm}^{-1}, B_{40} = -25 918.7 \text{ cm}^{-1}, B_{43} = -30 383.9 \text{ cm}^{-1}.$$

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Cr³⁺:MgAl₂O₄晶体在三角场对称下的,a)仅考虑自旋四重态的基态光谱能级;b)考虑自旋四重态的自旋-轨道相互作用的基态光谱能级;c)考虑自旋四重态的自旋-轨道相互作用+自旋-自旋相互作用的基态光谱能级;d)考虑自旋四重态的自旋-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;e)考虑自旋四重态和二重态+自旋-轨道相互作用的基态光谱能级;f)考虑自旋四重态和二重态+自旋-轨道相互作用+自旋-自旋相互作用的基态光谱能级;g)考虑自旋四重态和二重态+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[2]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^[2]列于表1中.

表1 三角场对称下Cr³⁺:MgAl₂O₄晶体的能级和零场分裂参量D(cm⁻¹)

	计算值 ^{a)}	计算值 ^{b)}	计算值 ^{c)}	计算值 ^{d)}	计算值 ^{e)}	计算值 ^{f)}	计算值 ^{g)}	实验值 ^[2]
⁴ A ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
		0.435 1	0.534 0	1.777 5	0.973 9	1.071 8	1.83	1.83
⁴ T ₁	17 594	17 591	17 592	17 586	17 608	17 609	17 593	17 400
		17 594	17 594	17 597	17 617	17 617	17 603	
⁴ T ₁	18 526	18 454	18 455	18 400	18 452	18 452	18 400	
		18 504	18 504	18 488	18 516	18 516	18 494	
		18 554	18 553	18 581	18 572	18 572	18 588	18 500
		18 604	18 605	18 680	18 626	18 627	18 689	
⁴ T ₂	24 912	24 918	24 918	24 935	24 933	24 933	22 687	22 100
		24 922	24 922	24 949	24 942	24 942	24 943	24 100
⁴ T ₂	25 161	25 117	25 117	25 094	25 141	25 141	24 954	
		25 154	25 155	25 170	25 174	25 174	25 104	
		25 188	25 189	25 232	25 205	25 204	25 177	
		25 220	25 220	25 285	25 229	25 229	25 286	25 800
D	0	0.217 6	0.267 0	0.888 8	0.487 0	0.535 9	0.915 0	0.915 ^[2]

由计算值a)和计算值b)比较可知,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⁴A₂-0 cm⁻¹分裂为二条,激发态⁴T₁-17 594 cm⁻¹分裂为二条,⁴T₁-18 526 cm⁻¹分裂为四条,⁴T₂-24 912 cm⁻¹分裂为二条,⁴T₂-25 161 cm⁻¹分裂为四条.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b)与计算值e)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29.4%.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e)和计算值f)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5.3%,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 c) 和 f) 比较, 谱线发生了平移, 其最大相对平移为 29.4%, 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 f), g), 其最大相对平移为 41.4%, 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 d), g), 其最大相对平移为 2.9%, 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. $41.4\% - 2.9\% = 38.5\%$ 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 29.4%, 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 5.3%, 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零. 自旋-其它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 41.4%, 自旋-其它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 38.5%. 必须指出, 其相对移动的分母均取 1.83.

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

$B_{20} = 0, B_{40}^{cubic} = -25\ 918.7\text{ cm}^{-1}, B_{43}^{cubic} = -\sqrt{10/7}B_{40}^{cubic}$, 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 $B = 700\text{ cm}^{-1}, C = 3\ 200\text{ cm}^{-1}, \alpha = 70\text{ cm}^{-1}$, 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-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 9 条谱线, 光谱结构如图 2 左边所示.

将 2.1 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 左边所示, 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 ,

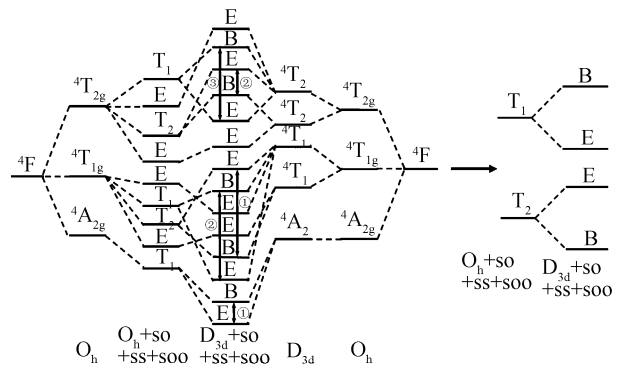


图 2 Cr^{3+} 离子在立方对称和三角对称晶场中基态能级的分裂图像

Fig. 2 The splitting of ground-state energy levels of Cr^{3+} ion in cubic symmetry and trigonal symmetry crystal field

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 9 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-其它轨道相互作用的共同作用 ($D_{3d} + SO + SS + SOO$) 下基态 9 条谱线继续分裂为 14 条, 其中, 3 条 T_1 分裂成 3 组 B, E, 2 条 T_2 分裂为 2 组 E, B, 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 ($D_{3d} + SO + SS + SOO$) 的 14 条基态光谱线, 其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 箭头右边所示. 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.

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	$O_h + SO + SS + SOO$	D_{3d}	$D_{3d} + SO + SS + SOO$	实验值 ^[2]
$^4A_{2g}$	0	0	4A_2	0	0
				1.829	1.83
$^4T_{1g}$	18 513	18 324	4T_1	17 594	17 400
		18 450		17 603	
			4T_1	18 526	18 400
		18 630		18 494	18 500
		18 660		18 588	
				18 689	
$^4T_{2g}$	25 236	25 239	4T_2	24 912	22 100
		25 256		22 687	24 100
				24 943	
				24 954	
			4T_2	25 161	
		25 291		25 104	
		25 296		25 177	
				25 286	25 800

表 3 Cr³⁺:MgAl₂O₄ 的 J-T 效应(cm⁻¹)

	计算值			实验值 ^[2]		
	①	②	③	①	②	③
计 T ₁	1.83	995	234	1.83	1 100	—
算 T ₂	1.086	150	—	—	—	—

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,它使考虑了自旋-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,B与E的分裂,E与B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,立方对称的晶场不可能使 T₁,T₂ 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 Cr³⁺ 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 J-T 效应的存在. J-T 效应是对于非线性分子, Kramers 简并的任何电子简并态^[12-14],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. T₁,T₂ 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 T₁,T₂ 的简并得到解除,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 3d³/3d⁷ 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 Cr³⁺:MgAl₂O₄ 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能级的影响,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,并且能够使基态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 没有贡献.

3) Cr³⁺:MgAl₂O₄ 晶体的基态光谱结构存在着 J-T 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是不一样的.

5) 自旋-其它轨道相互作用对基态光谱和零场分裂的影响也是不可忽略的.

参考文献

- [1] YANG Zi-yuan, WANG Jun-zhong, DUAN Xu-chao. Theoretical investigation for the crystal lattice distortion and the SH parameters of the ground state in Cr³⁺:MgAl₂O₄ [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1999, **28**(3):239-243.
杨子元,王俊忠,段绪朝.掺杂晶体 Cr³⁺:MgAl₂O₄ 晶格畸变及基态自旋哈密顿参量的理论研究[J].人工晶体学报,1999, **28**(3):239-243.
- [2] WOOD D L, IMBUSCH G F, MACFARLANE R M, et al. Optical spectrum of Cr³⁺ ions in spinels [J]. *J Chem Phys*, 1968, **48**(11):5255-5263.
- [3] DERENP J, MALINOWSKI M, STREK W. Site selection spectroscopy of Cr³⁺ in MgAl₂O₄ green spinel [J]. *Journal of Luminescence*, 1996, **68**(2-4):91-103.
- [4] WEI Qun, YANG Zi-yuan. EPR parameters of Cr³⁺:MgAl₂O₄ crystal and its hyper-fine electronic spectra [J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 2004, **21**(1):25-32.
魏群,杨子元. Cr³⁺:MgAl₂O₄ 晶体 EPR 参量及其电子精细光谱的研究 [J]. 波谱学杂志, 2004, **21**(1):25-32.
- [5] YIN Chun-hao, WU Yu-xi, JIAO Yang. Bound states energy levels and zero-field splitting parameters in FeSiF₆·6H₂O crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(3):382-384.
殷春浩,吴玉喜,焦扬. FeSiF₆·6H₂O 晶体的基态能级和零场分裂参量 [J]. 光子学报, 2003, **32**(3):382-384.
- [6] WEI Qun, YANG Zi-yuan. Researches on fine spectra structure in YAG:Cr³⁺ crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(5):688-692.
魏群,杨子元. YAG:Cr³⁺ 晶体精细光谱结构研究 [J]. 光子学报, 2006, **35**(5):688-692.
- [7] CUI Yuan-shun, HU Jie, ZHOU Huai-ling. The quantum effect of the mesoscopic circuit with capacitive coupling under the excited states of squeezed vacuum states [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(12):1500-1503.
崔元顺,胡洁,周淮玲. 压缩真空态的激发态下介观耦合电路的量子效应 [J]. 光子学报, 2001, **30**(12):1500-1503.
- [8] YANG Zi-yuan. Investigation of the electron spectra and Jahn-Teller effect of the doublet spectra structure for ²E state in Co²⁺:ZnAl₂O₄ crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 1997, **26**(4):298-302.
杨子元. Co²⁺:ZnAl₂O₄ 晶体电子光谱及其 2E 态双重谱线结构的 Jahn-Teller 效应研究 [J]. 光子学报, 1997, **26**(4):298-302.
- [9] YIN Chun-hao, ZHANG Lei, ZHAO Ji-ping, et al. Effects of spin doublets on the ground-state energy levels and Jahn-Teller effects in emerald crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(12):1954-1959.
殷春浩,张雷,赵纪平,等. 绿宝石晶体自旋二重态对基态能级的影响及 Jahn-Teller 效应 [J]. 光子学报, 2006, **35**(12):1954-1959.
- [10] ZHOU Yi-yang. Study of the dynamic Jahn-Teller effect and the far-infrared spectra in ZnSe:Fe²⁺ [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2002, **15**(6):401-404.
周一阳. ZnSe:Fe²⁺ 中的动态 Jahn-Teller 效应和远红外光谱的研究 [J]. 化学物理学报, 2002, **15**(6):401-404.

- [11] YANG Zi-yuan, LI Zong-hong, ZHANG Lin. Three crystal-field coupling schemes in the crystal-field theory[J]. *Journal of Baoji College of Arts and Science (Natural Science)*, 1997, **17**(3):28-31.
杨子元, 李宗红, 张林. 晶体场理论中的三种耦合图象[J]. 宝鸡文理学院学报(自然科学版), 1997, **17**(3):28-31.
- [12] GRIFFITH J S. Theory of transition metal ions[M]. HUANG Wu-han, LIN Fu-cheng, trans. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1965:193-210.
格里菲斯 J S. 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.
- [13] ZHAO Min-guang. Crystal field and electron paramagnetic resonance theory[M]. Beijing: Science Press, 1991:241-246.
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.
- [14] ZHAO Min-guang. Crystal field theory[M]. Chengdu: Sichuan Education Publishing House, 1988:55-57, 92-163, 358-384.
赵敏光. 晶体场理论[M]. 成都: 四川教育出版社, 1988: 55-57, 92-163, 358-384.
- [15] WANG Qun, HAN Kui, YIN Chun-hao. The calculating functions of $3n_j$ symbols [J]. *J of Xuzhou Normal Univ (Natural Sciences)*, 2003, **21**(1):26-28.
王群, 韩奎, 殷春浩. $3n_j$ 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.
- [16] HORIE H. Spin-spin and spin-other-orbit interaction [J]. *Progress of Theoretical Physics*, 1953, **10**(3):296-308.
- [17] TREES R E. Spin-spin interaction [J]. *Physical Review*, 1951, **82**(5):683-688.
- [18] YANG Zi-yuan. Microscopic origins of the spin-hamiltonian parameters for $3d^2$ state ions in a crystal[J]. *Acta Phys Sin*, 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.
- [19] ZHAO Min-guang, DU Mao-lu, SEN Guo-yin. A μ -k- α correlation ligand-field model for the Ni^{2+} -6X-cluster [J]. *Journal of Physics C (Solid State Physics)*, 1987, **20**(33):5557-5571.
- [20] LI Ling, YU Wan-lun. Spin hamiltonian parameters and optical fine structure of Ni^{2+} ions in Al_2O_3 crystals[J]. *J Sichuan Normal Univ (Natural Science)*, 1997, **20**(3):57-61.
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[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 1997, **20**(3):57-61.
- [21] YU Wan-lun, ZHANG Xin-min, YANG La-xun, et al. Spectroscopic properties of Cr^{3+} ions at the defect sites in cubic fluoroperovskite crystals[J]. *Phys Rev B*, 1994, **50**(10):6756-6764.

Energy Level Splitting of Ground-state and Jahn-Teller Effects in $Cr^{3+} : MgAl_2O_4$ Crystal

ZHANG Lei, YIN Chun-hao, HUANG Zhi-min, JIAO Yang

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

Received date: 2007-04-17

Abstract: The Hamiltonian matrixes of order 120 of $3d^3/3d^7$ ions configuration in the trigonal symmetry have been established, taking into account spin-orbit interaction, spin-spin interaction and spin-other-orbit interaction. Ground-state energy levels, zero-field splitting parameter of $Cr^{3+} : MgAl_2O_4$ crystal were calculated by using completely diagonalized the matrixes method, the values of theoretical calculation conform with the experiments. The contributions of spin doublets for the ground-state energy levels were studied. The results show that the contributions can not be neglected. The influences of spin-orbit interaction, spin-spin interaction and spin-other-orbit interaction on the fine structure of spectra and zero-field splitting parameter of $Cr^{3+} : MgAl_2O_4$ crystal were studied quantitatively. It is found that the influences of spin-orbit interaction and spin-spin interaction on the ground-state energy levels and the zero-field splitting parameter are different in degree and mode, and the influence of spin-other-orbit interaction can not be neglected too. By comparing the values of theoretical calculation with the experiments, the existence of Jahn-Teller effects in the $Cr^{3+} : MgAl_2O_4$ crystal is confirmed and this can give more reasonable explain on the genesis of fine structure of spectra.

Key words: Molecular spectroscopy; Ground-state energy levels; Crystal field theory; Fine structure; Zero-field splitting; Jahn-Teller effects



ZHANG Lei was born in 1979. He graduated from Xuzhou Normal University in 2001 and received his M. S. degree from China University of Mining and Technology in 2006. Now he is a lecturer at Physics Department of China University of Mining and Technology. His research works focus on crystal field theory.