第21卷 第10期　　物 理 学 报　　Vol. 21, No. 10
1965年10月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Oct., 1965

研究簡报

关于紅宝石 U 带和 R 綫的自发輻射系数的計算*

凌君达　尹可能　戴葆簪
（中 国 科 学 院）

有一系列工作[1,2]曾对红宝石的吸收光谱进行了详细的理论分析，本文进一步根据红宝石中作用在铬离子上奇晶场的绝对大小，定量地计算了 U 带和 R 线的自发辐射系数和荧光寿命，获得了与实验值相近的结果.

一、奇 晶 场

在红宝石中，由于 Cr^{3+} 离子并不是位于其最近邻六个 O^{2-} 离子的正中心，组成一个畸变颇为严重的正八面体，体系的格位对称性是 C_3，因此作用在 Cr^{3+} 离子上有奇晶场. 如果假设 Cr^{3+} 离子的 d 电子轨道不与 O^{2-} 离子的电子云重迭，则奇晶场可按球谐函数展开：

$$\mathbf{V}_{\text{hem}} = \sum_{n,m} B_n^m r^n Y_n^m(\theta, \varphi), \tag{1}$$

其中 n 取奇数. 假定奇激发态只取 d^2p 组态，则在展开式(1)中只需保留 $n \leqslant 4$ 的项. 用立方谐函数展开上式得到

$$\begin{aligned}\mathbf{V}_{\text{hem}} = {} & B_1^0 r Y_1^0(\theta, \varphi) + B_3^0 r^3 Y_3^0(\theta, \varphi) + \\ & + \alpha r^3[Y_3^{-3}(\theta, \varphi) - Y_3^3(\theta, \varphi)] + \beta r^3[Y_3^{-3}(\theta, \varphi) + Y_3^3(\theta, \varphi)],\end{aligned} \tag{2}$$

式中

$$\alpha = \frac{1}{2}(B_3^3 - B_3^{-3}), \qquad \beta = \frac{1}{2}(B_3^3 + B_3^{-3}),$$

$$B_1^0 = B_1^{0*}, \qquad B_3^0 = B_3^{0*}, \qquad B_3^3 = -B_3^{-3*}.$$

从式(2)我们看到，一阶奇晶场是 T_{1u} 型对称，三阶奇晶场包括三种对称性：A_{2u}，T_{1u} 和 T_{2u}. 用 O_h 羣的子羣 C_3 进一步约化三阶奇晶场部分，得到 $\beta r^3[Y_3^{-3}(\theta, \varphi)+Y_3^3(\theta, \varphi)]$ 是 T_{2u} 型的张量算符，而其他两项是 T_{1u} 和 A_{2u} 之和. 对红宝石，Cr^{3+} 离子的格位对称性近似保持 C_{3v}，因此 $B_3^3 \approx -B_3^{-3}$，故 β 数值相当小，T_{2u} 型三阶奇晶场可以忽略不计. 从而，在红宝石中引起电偶极跃迁的奇晶场是一阶奇晶场 T_{1u} 和三阶奇晶场 T_{1u}，A_{2u}. 进一步考虑表明，对 U 带和 R 线的电偶极跃迁，三阶奇晶场 A_{2u} 的贡献为零.

为求得奇晶场的绝对大小，倘需计算式(2)中的晶场系数 B_n^m. 在晶场模型下，晶场系数的表达式为

$$B_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{i=1}^{\infty} (-)^m \frac{g_i e^2}{R_i^{n+1}} Y_n^{-m}(\theta_i, \varphi_i), \tag{3}$$

* 1964年10月15日收到；1965年3月18日收到修改稿.

这里 g_i 是第 i 个离子的电荷数，R_i 是中心离子与第 i 个离子的距离．式(3)必须对晶体的所有离子求和．但很容易看出，最近邻的贡献是最主要的，考虑 Cr^{3+} 离子的最邻近的六个 O^{2-} 离子的贡献，由式(3)求得奇晶场系数

$$\left.\begin{aligned} B_1^0 &= -13.5 \times 10^{-12}\ \text{尔格/埃}^3, \\ B_3^0 &= -4.48 \times 10^{-12}\ \text{尔格/埃}^3, \\ B_3^{\pm 3} &= \mp 4.0 \times 10^{-12}\ \text{尔格/埃}^3. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

严格计算 B_n^m 是不现实的，只能作近似数值计算．McClure[3] 用计算机直接对点陣求和计算 $B_n^m(n = 2, 3, 4)$，所得结果比只考虑最近邻离子的贡献求得的值略有减少，但差别不大．为方便起见，以下计算采用式(4)的值．

二、U 带与 R 綫自发輻射系数和荧光寿命的計算

不难导出[4]，红宝石 U 带的电偶极强度正比于下式绝对值的平方：

$$\langle t_2^2(^3T_1)e^4T_2M|\mathbf{P}|t_2^{3\,4}A_2e\rangle = \frac{2}{\overline{\Delta W}}\langle t_2^2(^3T_1)e^4T_2M|\mathbf{PV}_{\text{hem}}|t_2^{3\,4}A_2e\rangle, \tag{5}$$

式中 $\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{r}_i$，$\mathbf{V}_{\text{hem}}$ 是奇晶场算符，$\overline{\Delta W}$ 是奇激发态到 d^3 组态能量差的一个适当平均值．

R 线是相应于不同多重态之间的跃迁，因此必须通过自旋轨道耦合作用的微扰，其強度是通过自旋轨道耦合从邻近的 U 带输送的，故 R 线的电偶极强度是正比于下式绝对值的平方：

$$\langle t_2^{3\,2}E|\mathbf{P}|t_2^{3\,4}A_2\rangle = \frac{2}{\overline{\Delta W}}\sum_M \frac{\langle t_2^{3\,2}E|\mathscr{H}_{s0}|^4T_2M\rangle\langle ^4T_2M|\mathbf{PV}_{\text{hem}}|t_2^{3\,4}A_2\rangle}{W(^4T_2) - W(^2E)} + \\ + \frac{2}{\overline{\Delta W}}\sum_M \frac{\langle t_2^{3\,2}E|\mathbf{PV}_{\text{hem}}|^2kM\rangle\langle ^2kM|\mathscr{H}_{s0}|t_2^{3\,4}A_2\rangle}{W(^2k) - W(^4A_2)}. \tag{6}$$

由于在 d^3 组态中，上式第二项比第一项的贡献要小得多，以致可以忽略不计，故式(6)变为

$$\langle t_2^{3\,2}E|\mathbf{P}|t_2^{3\,4}A_2\rangle = \frac{2}{\overline{\Delta W}}\sum_M \frac{\langle t_2^{3\,2}E|\mathscr{H}_{s0}|^4T_2M\rangle\langle ^4T_2M|\mathbf{PV}_{\text{hem}}|t_2^{3\,4}A_2\rangle}{W(^4T_2) - W(^2E)}, \tag{7}$$

式中 $\mathscr{H}_{s0} = \sum_i (v_{s0})_i$ 是自旋轨道耦合算符．从而，我们把电偶极跃迁跃陣元的计算简化为在 d^n 组态中矩陣元

$$\langle t_2^2(^3T_1)e^4T_2M|\mathbf{PV}_{\text{hem}}|t_2^{3\,4}A_2e\rangle$$
$$\langle t_2^{3\,2}E|\mathscr{H}_{s0}|t_2^2e^4T_2M\rangle$$

等的计算．

用羣论方法不难决定 $\mathbf{PV}_{\text{hem}}$ 所包含的对称类型，而对 U 带和 R 线的电偶极跃迁有贡献的是其中 T_{1g} 部分．根据 Wigner-Eckart 定理，式(5)和(7)中的矩陣元可以按照下式展开[5]：

$$\langle t_2^m(S_1\Gamma_1)e^n(S_2\Gamma_2)S\Gamma M_sM_\Gamma|\mathbf{PV}_{\text{hem}}(T_1)|t_2^{m'}(S_1'\Gamma_1')e^{n'}(S_2'\Gamma_2')S'\Gamma'M_s'M_\Gamma'\rangle = \\ = \langle t_2^m(S_1\Gamma_1)e^n(S_2\Gamma_2)S\Gamma\|\mathbf{PV}_{\text{hem}}(T_1)\|t_2^{m'}(S_1'\Gamma_1')e^{n'}(S_2'\Gamma_2')S'\Gamma'\rangle \times \\ \times \frac{1}{\sqrt{\lambda(\Gamma)}}\langle \Gamma M_\Gamma|\Gamma' M_\Gamma' T_1 M\rangle, \tag{8}$$

式中 $\lambda(\Gamma)$ 是不可约表示 Γ 的维数，$\langle \Gamma M_\Gamma | \Gamma' M'_\Gamma T_1 M \rangle$ 是耦合系数. 在立方场下复三角系统中的耦合系数已由 Tanabe[6] 给出.

式(8)中约化矩陣元 $\langle t_2^m e^n S\Gamma \| \mathbf{PV}_{\text{hem}}(T_1) \| t_2^{m'} e^{n'} S'\Gamma' \rangle$ 可以利用复三角系统中 d^3 组态的不可约表示的波函数来展开，最后化为只依赖参量 p', q' 的表达式. 参量 p' 和 q' 的定义如下:

$$p' = -\frac{1}{\sqrt{2}} \langle t_2 x_- | \mathbf{PV}_{\text{hem}}(1) | e u_+ \rangle, \tag{9}$$

$$q' = -\frac{1}{\sqrt{2}} \langle t_2 x_- | \mathbf{PV}_{\text{hem}}(3) | e u_+ \rangle; \tag{10}$$

其中 $\mathbf{PV}_{\text{hem}}(1)$ 及 $\mathbf{PV}_{\text{hem}}(3)$ 分别表示一阶奇晶场 T_{1u} 和三阶奇晶场 T_{1u}.

这里给出计算中有用的二个约化矩陣元

$$\left.\begin{aligned} \langle t_2^2({}^3T_1)e^4T_2 \| \mathbf{PV}_{\text{hem}}(1) \| t_2^3\,{}^4A_2 \rangle &= 2\sqrt{3}\, i p', \\ \langle t_2^2({}^3T_1)e^4T_2 \| \mathbf{PV}_{\text{hem}}(3) \| t_2^3\,{}^4A_2 \rangle &= 2\sqrt{3}\, i q'. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

这样，计算 $\mathbf{PV}_{\text{hem}}$ 的矩陣元归结为计算参量 p' 和 q'. 在晶场模型下，根据 p', q' 的定义，很容易求得

$$\left.\begin{aligned} p' &= -\frac{B_1^0}{14\sqrt{6\pi}} \langle r^2 \rangle, \\ q' &= -\frac{B_3^0}{12\sqrt{14\pi}} \langle r^4 \rangle; \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

式中 $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ 是晶体中 Cr^{3+} 离子 d 电子轨道的径向积分. 我们采用了 Slater 型矢径波函数来计算 Cr^{3+} 的 $\langle r^k \rangle$，得到

$$\langle r^k \rangle = \frac{1}{6!} \left(\frac{3a_0}{2Z_{\text{eff}}} \right)^k \Gamma(k+6), \tag{13}$$

其中 a_0 是玻尔半径 ($a_0 = 0.528$ 埃)，Z_{eff} 是有效核电荷. 在晶体中，由于 $3d$ 电子除了受 Cr^{3+} 核电荷的作用之外，还受周围离子的作用，其效果相当于减少 Cr^{3+} 离子的有效核电荷，使 Cr^{3+} 离子的电子云发生扩散. 为求得红宝石中 Cr^{3+} 离子的 $3d$ 电子的 Z_{eff}，我们利用立方场强度 D_q 的实验值 ($D_q = 1800$ 厘米$^{-1}$)，求得 $\langle r^4 \rangle = 2.80$ 埃^4，所以由式(13)导出 $Z_{\text{eff}} = 5.10$，故 $\langle r^2 \rangle = 1.36$ 埃^2. 因而算出

$$\left.\begin{aligned} p' &= 1.52 \times 10^{-5}, \\ q' &= 0.79 \times 10^{-5}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

式(5)和(2)中的 $\overline{\Delta W}$ 值可以先取自由 Cr^{3+} 离子的光谱数据，再考虑晶场效应的修正. 红宝石的 B 值 (Racah 参量) 比自由 Cr^{3+} 离子的 B 值要小(自由 Cr^{3+} 离子 B 值为 1030 厘米$^{-1}$，而红宝石中的 B 值为 740 厘米$^{-1}$)，故我们取 $\overline{\Delta W} = 155{,}000$ 厘米$^{-1}$.

计算得到 U 带的电偶极矩陣平方

$$U^{\perp}: |\langle t_2^2({}^3T_1)e^4T_2 x_\pm | \mathbf{P} | t_2^3\,{}^4A_2 e \rangle|^2 = 3.55 \times 10^{-19}\ \text{厘米}^2,$$

$$U^{\parallel}: |\langle t_2^2({}^3T_1)e^4T_2 x_0 | \mathbf{P} | t_2^3\,{}^4A_2 e \rangle|^2 = 0.$$

从这里看到，奇晶场对 $U^{\parallel}$ 带的强度沒有贡献. 从而可以计算自发辐射系数

$$A_{ij} = \frac{6\pi^4 \nu_{ij}^3 e^2 \chi}{3h} |\mathbf{P}_{ij}|^2; \tag{15}$$

式中 ν_{ij} 是以波数表示的发生跃迁的状态之间能级差，χ 是考虑了晶体的折射率 n 所引入的因子，对电偶极跃迁[7]

$$\chi = \frac{(n^2+2)^2}{9n};$$

对红宝石，$\chi = 1.64(n = 1.76)$. 于是得到 U 带的自发辐射系数

$$A_{31} = 2.45 \times 10^5 \text{ 秒}^{-1}.$$

鉴于 R 线是通过自旋轨道耦合从 U 带输送的，故 R 线电偶极跃迁矩阵元的计算必须知道自旋轨道耦合作用矩阵元

$$\langle t_2^m(S_1\Gamma_1)e^n(S_2\Gamma_2)S\Gamma M_sM_\Gamma|\mathscr{H}_{s0}|t_2^{m'}(S_1'\Gamma_1')e^{n'}(S_2'\Gamma_2')S'\Gamma'M_s'M_\Gamma'\rangle =$$
$$= (-1)^{M_s-M_s'}\langle t_2^m(S_1\Gamma_1)e^n(S_2\Gamma_2)S\Gamma\|\mathscr{H}_{s0}\|t_2^{m'}(S_1\Gamma_1)e^{n'}(S_2'\Gamma_2')S'\Gamma'\rangle \times$$
$$\times \frac{1}{\sqrt{\lambda(\Gamma)(2S+1)}}\langle SM_s|S'M_s'1M_s-M_s'\rangle\langle\Gamma M_\Gamma|\Gamma'M_\Gamma'T_1M_\Gamma'-M_\Gamma\rangle, \tag{16}$$

其中 $\mathscr{H}_{s0} = \sum\limits_i (v_{s0})_i$ 是自旋轨道耦合作用算符，$\langle SM_s|S'M_s'1M_s-M_s'\rangle$ 是自旋耦合系数. 与前面相似，求式(16)中的约化矩阵元. 这里引用了能谱计算中所定义的参量 ρ' 及其所定出的数值

$$\rho' = -\sqrt{2}\left\langle t_2\frac{1}{2}x_+|v_{s0}|e\frac{1}{2}u_+\right\rangle = 230 \text{ 厘米}^{-1}.$$

Tanabe 已给出了 $\mathscr{H}_{s0}$ 的约化矩阵元的表，将 ρ' 的值代入，便可以很快地求出矩阵元式(7)的大小.

得到 R 线的电偶极跃迁矩阵元的平方

$$|\langle t_2^3\,{}^2E|\mathbf{P}|t_2^3\,{}^4A_2\rangle|^2 = 6.9 \times 10^{-22} \text{ 厘米}^2,$$

最后得到

$$A_{21} = 246 \text{ 秒}^{-1},$$

所以 R 线的荧光寿命

$$\tau = 4.06 \times 10^{-3} \text{ 秒}.$$

计算结果与实验结果比较，基本上是一致的，参看表 1.

表 1　奇晶場引起的电偶极跃迁几率与实验值的比较

	A_{31} (秒$^{-1}$)	R 线的荧光寿命 τ (秒)	参考文献
实验值	3×10^5	$3-5\times10^{-3}$	[8]
奇晶场的贡献	2.45×10^5	4.06×10^{-3}	本工作

参考文献

[1] Sugano, S. and Tanabe, Y., *J. Phys. Soc. Japan*, **13** (1958), 880.
[2] 黃錫毅，物理学报，**20** (1964), 241.
[3] McClure, D. S., *J. Chem. Phys.*, **36** (1962), 2757.
[4] Tanabe, Y., *Progr. Theoret. Phys.* (Kyoto), Suppl. **14** (1960), 66.
[5] Tanabe, Y. and Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9** (1954), 753.
[6] Sugano, S., *Progr. Theoret. Phys.* (Kyoto), Suppl. **14** (1960), 17.
[7] Broer, L. J. F. Goeter, C. J. and Hoegochagen, J., *Physica*, **11** (1945), 23.
[8] Maiman, T. H., *Phys. Rev. Letters*, **4** (1960), 564.