

# 绿宝石晶体中 $(\text{CrO}_6)^{9-}$ 团簇局域极化现象的理论研究\*

王 辉<sup>1)†</sup> 邝小渝<sup>2)</sup> 毛爱杰<sup>2)</sup>

1) (西南交通大学物理科学与技术学院, 成都 610031)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2009 年 9 月 25 日收到; 2009 年 10 月 11 日收到修改稿)

基于配位场理论, 建立  $d^3$  组态离子在三角晶场中的完全能量矩阵, 采用完全能量矩阵的对角化计算方法, 研究了绿宝石晶体  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  的光谱和 EPR 谱, 理论值与实验值符合得很好. 通过分析绿宝石晶体中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇的光谱和 EPR 谱, 研究了配体在络合物中的极化现象. 结果表明由于周围配位环境的影响, 绿宝石晶体中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇内的  $\text{O}^{2-}$  离子存在较强的局域极化效应.

**关键词:**  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  体系, 光谱, EPR 谱, 局域结构极化

**PACC:** 7170C, 7280G, 7510D

## 1. 引 言

绿宝石晶体 (emerald, 分子式  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ), 是一种重要的有着广泛工业用途的晶体材料, 对于  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  体系的研究, 前人已做了大量的工作<sup>[1-8]</sup>. 基质晶体  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  具有六角晶体结构, 空间群为  $P6/mcc$ <sup>[1]</sup>. EPR 实验<sup>[2]</sup> 表明当杂质离子  $\text{Cr}^{3+}$  掺入  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  晶体后, 将取代  $\text{Al}^{3+}$  离子的位置, 被位于接近正八面体顶点上的六个  $\text{O}^{2-}$  配体包围, 形成  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇结构, 具有  $D_3$  点群对称性. 前人关于绿宝石晶体的理论和实验研究大多数只讨论了光谱, 电子顺磁共振谱 (EPR) 等方面的内容<sup>[1-8]</sup>, 尚未看到讨论  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  晶体局域结构的内容. 由于掺杂离子  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  具有不同的半径、电负性, 会引起晶体局域结构的畸变, 而  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇的光谱、EPR 谱对局域结构的畸变非常敏感, 因此可以通过分析其光谱、EPR 谱研究  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇受环境影响而产生微小畸变的程度.

完全对角化计算方法是基于配位场理论研究团簇微观电子结构的有力工具<sup>[9-11]</sup>, 我们利用不可

约张量方法和群的理论, 建立了三角晶场中  $d^3$  组态离子的完全能量矩阵 ( $120 \times 120$ ), 该完全能量矩阵包括了中心金属离子与配体间的主要相互作用机理. 本文采用完全能量矩阵的对角化计算方法, 将通过分析绿宝石晶体中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇的光谱、EPR 谱, 研究配体在络合物中的极化现象.

## 2. 理论方法

基质晶体  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  具有六角晶体结构, 其结构示意图如图 1.

绿宝石晶体  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  中的  $\text{Cr}^{3+}$  离子属  $3d^3$  组态离子, 具有三角对称性<sup>[1-11]</sup>, 根据电子顺磁共振理论, 描述三角晶场中  $d^3$  组态离子 EPR 谱的自旋哈密顿算符可写为<sup>[12]</sup>

$$\hat{H}_s = g\mu_B \hat{H} \cdot \hat{S} + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)], \quad (1)$$

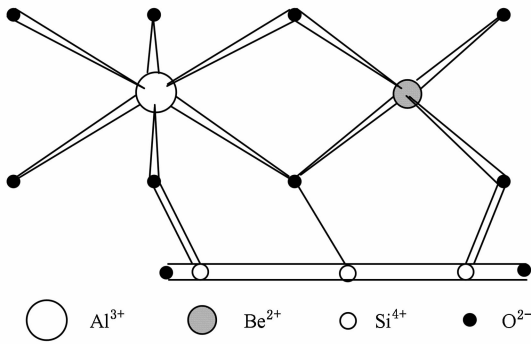
其中  $D$  为 EPR 低对称二阶参量,  $g$  为 Zeeman 因子,  $\mu_B$  为玻尔磁子. 外磁场为零时, 由 (1) 式可求得基态能级  $^4A_2$  的具体表达式为

$$\begin{aligned} E(\pm 1/2) &= -D, \\ E(\pm 3/2) &= D, \end{aligned} \quad (2)$$

进而得到基态零场分裂能  $\Delta E$  与 EPR 参量  $D$  之间

\* 西南交通大学青年教师科研起步项目 (批准号: 2008Q102) 和国家自然科学基金 (批准号: 10774103) 资助的课题.

† E-mail: wanghui@swjtu.edu.cn

图1 基质晶体  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  的局域结构

的函数关系式

$$\Delta E = E(\pm 3/2) - E(\pm 1/2) = 2D. \quad (3)$$

描述三角晶场中  $d^3$  组态离子相互作用的微扰哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{so} + \hat{H}_{CF} \\ &= \sum_{i < j} e^2/r_{i,j} + \zeta \sum_i l_i s_i + \sum_i V_i, \end{aligned} \quad (4)$$

其中第一项表示电子与电子间静电相互作用;第二项表示电子的自旋轨道耦合相互作用;第三项表示电子与配体间相互作用,且  $V_i$  可写为

$$\begin{aligned} V_i &= \gamma_{00} Z_{00} + \gamma_{20} r_i^2 Z_{20}(\theta_i, \phi_i) \\ &+ \gamma_{40} r_i^4 Z_{40}(\theta_i, \phi_i) + \gamma_{43}^c r_i^4 Z_{43}^c(\theta_i, \phi_i) \\ &+ \gamma_{43}^s r_i^4 Z_{43}^s(\theta_i, \phi_i). \end{aligned} \quad (5)$$

根据微扰哈密顿量(4),我们建立了三角晶场中  $d^3$  组态离子的完全能量矩阵,其矩阵元是 Racah 参量  $B$  和  $C$ , Trees 修正参量  $\alpha$ , 旋轨耦合系数  $\zeta$  以及配体场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}^c, B_{43}^s$  的函数<sup>[13]</sup>,

$$\begin{aligned} B_{20} &= (5/4\pi)^{1/2} \gamma_{20} \langle r^2 \rangle, \\ B_{40} &= (9/4\pi)^{1/2} \gamma_{40} \langle r^4 \rangle, \\ B_{43}^c &= (9/8\pi)^{1/2} \gamma_{43}^c \langle r^4 \rangle, \\ B_{43}^s &= i(9/8\pi)^{1/2} \gamma_{43}^s \langle r^2 \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

对于  $\text{Cr}^{3+}$  在  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  晶体中的八面体占位,配体场参量可写为

$$\begin{aligned} B_{20} &= \frac{1}{2} \sum_{\tau} G_2(\tau) (3\cos^2\theta_{\tau} - 1), \\ B_{40} &= \frac{1}{8} \sum_{\tau} G_4(\tau) (35\cos^4\theta_{\tau} - 30\cos^2\theta_{\tau} + 3), \\ B_{43}^c &= \frac{\sqrt{35}}{4} \sum_{\tau} G_4(\tau) (\sin^3\theta_{\tau} \cos\theta_{\tau} \cos 3\phi_{\tau}), \\ B_{43}^s &= i \frac{\sqrt{35}}{4} \sum_{\tau} G_4(\tau) (\sin^3\theta_{\tau} \cos\theta_{\tau} \sin 3\phi_{\tau}). \end{aligned} \quad (7)$$

根据 Van Vleck 关于  $G^k(\tau)$  积分的近似表达式<sup>[14]</sup>, 我们可得以下表达式:

$$G_2(\tau) = \frac{A_2}{R_{\tau}^3}, G_4(\tau) = \frac{A_4}{R_{\tau}^5}, \quad (8)$$

其中

$$A_2 = -eq_{\tau} \langle r^2 \rangle,$$

$$A_4 = -eq_{\tau} \langle r^4 \rangle,$$

$$A_2/A_4 = \langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle.$$

利用  $\text{Cr}^{3+}$  在络合物中的径向波函数<sup>[15]</sup>, 可确定出  $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle = 0.151227$ . 对于包含八面体团簇  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  的不同基质晶体,  $A_4$  的值近似为一常量. 通过分析  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  晶体的光谱<sup>[16,17]</sup>, 我们得到八面体团簇  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  的  $A_4, A_2$  值分别为  $A_4 = 36.53 \text{ a.u.}$ ,  $A_2 = 5.5243 \text{ a.u.}$  只要知道体系的光谱参量  $B, C, \alpha, \zeta$ , 我们便可通过对角化完全能量矩阵, 计算其光谱与 EPR 谱.

在考虑到外磁场作用后, (4) 式应写为以下形式:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{so} + \hat{H}_{CF} + \hat{H}_{zeeman} \\ &= \sum_{i < j} e^2/r_{i,j} + \zeta \sum_i l_i s_i + \sum_i V_i \\ &+ \mu_B \sum_i (kl_i + g_e s_i) \cdot \mathbf{H}, \end{aligned} \quad (9)$$

第四项表示塞曼相互作用,  $k$  是轨道角动量收缩因子. 对于三角晶场中的  $d^3$  组态而言, 塞曼相互作用哈密顿量  $\hat{H}_{zeeman}$  是各向异性的, 即相对于  $C_3$  对称轴,  $\hat{H}_{zeeman}$  应分为垂直和平行两分量:

$$\hat{H}_{\parallel} = \mu_B \sum_i (kl_{iz} + g_e s_{iz}) H_z, \quad (10)$$

$$\hat{H}_{\perp} = \mu_B \sum_i (kl_{ix} + g_e s_{ix}) H_x, \quad (11)$$

考虑到(10)和(11)式, 我们建立了包含塞曼相互作用的完全能量矩阵. 通过完全能量矩阵的对角化计算, 具体研究了绿宝石晶体中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇的光谱结构、EPR 谱, 并在此基础上对其局域结构中  $\text{O}^{2-}$  的极化现象进行了讨论.

### 3. 计算与分析

对于绿宝石晶体  $(\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6)$ , 杂质离子  $\text{Cr}^{3+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  的位置, 形成的  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇具有  $D_3$  对称性. 考虑到  $\text{Cr}^{3+}$  离子的半径 ( $r_{\text{Cr}} = 0.69 \text{ \AA}$ ) 大于  $\text{Al}^{3+}$  离子的半径 ( $r_{\text{Al}} = 0.51 \text{ \AA}$ )<sup>[18]</sup>, 因

此当  $\text{Cr}^{3+}$  离子取代  $\text{Al}^{3+}$  离子后其局域结构应当膨胀. 我们将前人确定的  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  体系的光谱参量  $B = 710 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 2960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 70 \text{ cm}^{-1}$ , 旋轨耦合系数  $\zeta = 233 \text{ cm}^{-1}$  及轨道收缩因子  $k = 0.69$  代入完全能量矩阵<sup>[7]</sup>, 得到  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  体系的光谱结构(见表 1)、EPR 参量(见表 2), 通过分析光谱、EPR 谱确定了  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇 Cr-O 之间的距离(见表 3).

从表 1 和表 2 可以看出, EPR 谱、光谱的理论值与实验值符合得很好. 从表 2 知, 基态零场分裂值  $D$  是一负值, 相应的  $\Delta g$  ( $\Delta g = g_{//} - g_{\perp}$ ) 的值也为负值. 一般而言, 基态零场分裂值  $D$  的正负对应于  $\Delta g$  ( $\Delta g = g_{//} - g_{\perp}$ ) 值的正负.

表 1 绿宝石晶体中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇的光谱(单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

能级	理论值	实验值 <sup>[7]</sup>
${}^2E$	14 351	14 655 14 717
${}^2A_2$	14 865	
${}^2E$	15 369	
${}^4A_1$	15 635	15 700
${}^4E$	16 575	16 800
${}^2E$	21 035	21 037
${}^2A_1$	22 434	
${}^4E$	22 613	22 800
${}^4A_2$	23 607	24 000
${}^2A_1$	28 504	
${}^2E$	30 156	30 700
${}^2A_1$	30 243	
${}^2E$	31 548	31 650
${}^2A_2$	31 984	
${}^2E$	33 185	
${}^2E$	33 247	
${}^2A_2$	35 853	36 300
${}^4A_2$	35 943	
${}^4E$	37 483	37 400
${}^2E$	40 098	39 900
${}^2A_1$	40 584	39 900
${}^2A_2$	41 864	41 800

表 3 给出了绿宝石晶体中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇 Cr-O 距离的理论值和 EXAFS 实验值, 两者分别用  $R_1$  和  $R_0$  表示. 众所周知 EXAFS 实验测定的 Cr-O 距离  $R_0$  表示中心金属离子的核位置与配体核位置之间的距离. 而我们基于配位场理论通过模拟电子能谱计算的 Cr-O 距离  $R_1$  反映的是 Cr 核与配体有效电荷等效位置之间的距离<sup>[19]</sup>, 在一般情况下, 由于周围

次近邻配位环境的影响,  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇中氧配体的电子云可能发生畸变, 形成椭球状, 这使得配体有效电荷的等效位置与配体核位置不重合, 从而导致  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇中  $\text{O}^{2-}$  离子的电子结构出现极化现象; 只有在配体电子云为球对称这种特殊情况下配体有效电荷的等效位置才与配体核位置重合. 因此我们认为基于配位场理论通过模拟电子能谱计算的 Cr-O 距离  $R_1$  与用 EXAFS 方法测定的 Cr 核-O 核之间的距离  $R_0$  的差别  $\Delta R$  ( $\Delta R = R_1 - R_0$ ) 能反映出在配位化合物中氧离子的极化现象.  $\Delta R$  的大小描述配体在络合物中极化的程度,  $\Delta R$  值越大表明配体在络合物中的极化效应越明显.

表 2 绿宝石晶体中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇的 EPR 谱

	理论值	实验值	参考文献
$2D/\text{cm}^{-1}$	-1.741	-1.74	[2,4]
$g_{//}$	1.9710	$1.973 \pm 0.002$	[2,5]
$g_{\perp}$	1.9770	$1.97 \pm 0.01$	

表 3 绿宝石晶体中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇的 Cr-O 距离(单位:  $\text{\AA}$ )

	配位场计算的 Cr 核- $\text{O}^{2-}$ 有效 电荷间距	EXAFS 实验测 出的 Cr 核- $\text{O}^{2-}$ 核间距	
	$R_1 = 2.026$	$R_0 = 1.970$	$\Delta R = 0.056$
参考文献	—	[8]	—

对于  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  体系, García-Lastra 等人<sup>[8]</sup> 通过 EXAFS 实验测出了 Cr-O 核之间的距离

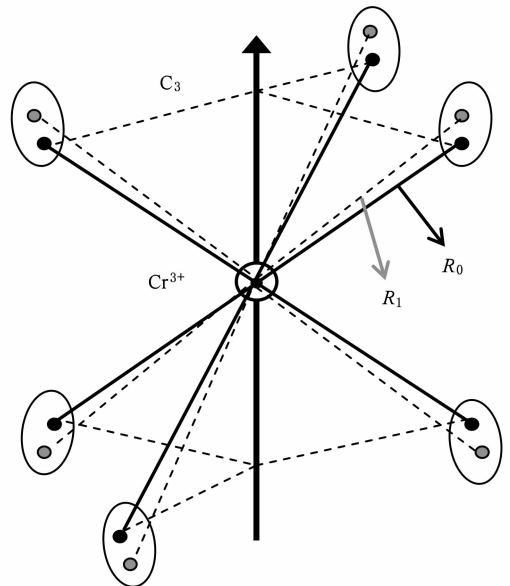


图 2 绿宝石晶体中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇的局域极化示意图(其中●表示氧配体的核位置;●表示氧配体有效电荷的等效位置)

为  $R_0 = 1.97 \text{ \AA}$ ; 我们计算的  $\text{Cr}^{3+}$  核与配体  $\text{O}^{2-}$  有效电荷中心的距离为  $R_1 = 2.026 \text{ \AA}$ , 很明显  $R_1$  大于  $R_0$ , 两者相差为  $\Delta R = 0.056 \text{ \AA}$ , 配体有效电荷的等效位置明显偏离了配体的核位置, 这表明绿宝石晶体中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇的氧配体存在较强的极化效应. 我们认为这种极化现象主要是由于次近邻配位环境的影响产生的, 对于  $\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  体系中的  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇而言, 由于第二层配体  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  对氧配体的影响, 使得配体  $\text{O}^{2-}$  的电子云发生畸变, 形成向外拓展的椭球, 如图 2 所示.

在绿宝石晶体中由于  $\Delta R$  值较大, 因此我们的理论表明绿宝石晶体是一个存在着较强极化效应的系统. 当然, 我们的理论预测还需要更进一步的实验进行验证.

## 4. 结 论

本文通过建立的三角晶体场中  $d^3$  组态离子的

完全能量矩阵, 用完全对角化矩阵的计算方法, 结合分析绿宝石晶体  $(\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6)$  中  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇的光谱、EPR 谱, 确定了  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  团簇 Cr-O 之间的距离, 研究了氧配体在络合物中的极化现象. 我们将基于配位场理论计算的 Cr-O 距离与 EXAFS 实验的测定值进行了对比分析, 得出以下结论:

1. 基于配位场理论通过模拟电子能谱计算的中心金属离子-配体之间的距离反映了中心金属离子核位置与配体基团有效电荷等效位置之间的距离; 而 EXAFS 实验测定的中心金属离子-配体之间的距离对应的是中心金属离子核位置与配体核位置之间的距离.

2. 在一般情况下, 由于配位环境的影响, 配体有效电荷的等效位置与配体的核位置不相重合, 两者偏离量  $\Delta R$  的大小反映了配体在络合物中的极化程度. 我们的研究表明绿宝石晶体中的氧配体存在较强的极化效应.

- [1] Quarles G J, Suchocki A, Powell RC, Lai S 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9996
- [2] Geusic J E, Peter M, Bois E O Schulz-Du 1959 *Bell. System. Technical. Journal* **38** 291
- [3] Yang Z Y 1999 *Chin. J. Quantum. Electron* **16** 243 (in Chinese) [杨子元 1999 量子电子学报 **16** 243]
- [4] Burns G, Geiss E A, Jenkins BA, Nathan MI 1965 *Phys. Rev.* **139A** 1687
- [5] Fonger W H, Struck C W 1975 *Phys. Rev. B* **11** 3251
- [6] Parikh P, Saini N L, Dalela S, Bhardwaj D M, Fernandes S, Gupta R P, Garg K B 2003 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **199** 489
- [7] Fairbank, Jr. W M, Klauminzer G K, Schawlow A L 1975 *Phys. Rev. B* **11** 60
- [8] García-Lastra J M, Aramburu J A, Barriuso M T, Moreno M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 115118
- [9] Wang H, Kuang X Y, Mao A J, Yang X 2007 *Chem. Phys. Lett.* **436** 149
- [10] Wei Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3485 (in Chinese) [魏 群 2009 物理学报 **58** 3485]
- [11] Wei Q, Yang Z Y, Wan C J, Xu Q M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 0507 (in Chinese) [魏 群、杨子元、王参军、许启明 2007 物理学报 **56** 0507]
- [12] Abragam A, Bleaney B 1970 *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (London: Oxford University Press)
- [13] Newman D J, Urban W 1975 *Adv. Phys.* **24** 793
- [14] Van Vleck J H 1932 *Phys. Rev.* **41** 208
- [15] Zhao M G, Xu J A, Bai G R, Xie H S 1983 *Phys. Rev. B* **27** 1516
- [16] McClure D S 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 2289
- [17] Jørgensen C K 1962 *Absorption spectra and chemical bonding in complexes* (Pergamon Press, Oxford. London. NewYork. Paris) p290
- [18] Bravo D, López F J 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 10335
- [19] Wang H Q, Kuang X Y, Li H F, Mao A J 2009 *J. Alloys Compd.* **468** 1

# Theoretical study of local polarization phenomena of $(\text{CrO}_6)^{9-}$ cluster in emerald\*

Wang Hui<sup>1)†</sup> Kuang Xiao-Yu<sup>2)</sup> Mao Ai-Jie<sup>2)</sup>

1) (*School of Physics Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China*)

2) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

(Received 25 September 2009; revised manuscript received 11 October 2009)

## Abstract

By diagonalizing the complete energy matrix for  $d^3$  configuration ion in a trigonal ligand-field based on ligand-field theory, optical and EPR spectra of  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  system are studied, the results of which are in good agreement with experimental facts. By analyzing optical and EPR spectra of  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  cluster, the local polarization of oxygen ligands in  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  cluster are studied. Results show that oxygen ligands in  $(\text{CrO}_6)^{9-}$  cluster exhibit remarkable polarization effect due to the effect of surrounding environment.

**Keywords:**  $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  system, optical spectra, EPR spectra, Local polarization phenomena

**PACC:** 7170C, 7280G, 7510D

\* Project supported by the Research Foundation for Younger Teachers of Southwest Jiaotong University (Grant No. 2008Q102) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774103).

† E-mail: wanghui@swjtu.edu.cn