

蓝宝石 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}^{3+}$) 体系基态分裂与局域晶格畸变的研究*

武志燕 邝小渝† 李辉 毛爱杰 王振华

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2013年9月23日收到; 2013年10月11日收到修改稿)

2002年 Scholz 和 Buzaré 对蓝宝石晶体中 Fe^{3+} 离子的基态分裂重新进行了 EPR 实验测量和研究, 他们的初步分析表明在蓝宝石晶体中 Fe^{3+} 离子的 6A_1 基态分裂有可能同时与两个方向的畸变角 ($\Delta\theta$ 和 $\Delta\varphi$) 有关. 本文采用对角化 d^5 组态在 C_3 点群对称下的 252×252 完全能量矩阵的方法, 对蓝宝石晶体中 Fe^{3+} 离子的光谱和 EPR 谱进行了系统的研究. 计算结果表明蓝宝石体系中 Fe^{3+} 离子的 6A_1 基态分裂确实将明显依赖于两个方向的畸变角 $\Delta\theta$ 和 $\Delta\varphi$, 这一理论结果与 Scholz 和 Buzaré 等的实验相符合. 同时, 通过拟合 Fe^{3+} 离子在蓝宝石体系中的实验光谱和 EPR 参量, 确定了蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇局域晶格畸变角 $\Delta\theta_i$ 的范围.

关键词: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}^{3+}$ 体系, 6A_1 基态分裂, 局域晶格畸变, 电子顺磁共振谱

PACS: 71.70.Ch, 72.80.Ga, 75.10.Dg, 76.30.Fc **DOI:** 10.7498/aps.63.017102

1 引言

蓝宝石晶体的光学特性以及与之相关的发光点的微观结构一直是人们普遍关注的问题^[1-4]. 实验和理论已证实蓝宝石晶体的光谱线起源于该晶体 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}^{3+}$) 中 Fe^{3+} 离子的 d 轨道电子从激发态到基态的跃迁^[5-17]. 这种 d-d 跃迁光谱与 Fe^{3+} 离子以及其周围最近邻的六个 O^{2-} 配体所形成的 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇密切相关. 这个 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇具有八面体结构, 且沿 C_3 轴方向存在畸变. 针对这个体系的前期理论分析中通常采用了 C_{3V} 近似, 即用两个 $\Delta\theta_i$ ($i = 1, 2$) 角分别描述上三棱锥和下三棱锥在 Fe^{3+} 取代 Al^{3+} 位置后所导致的局域晶格结构的畸变^[9-17]. 然而, 2002 年, Scholz 和 Buzaré 等对蓝宝石晶体中 Fe^{3+} 离子基态进行 EPR 谱的重新测量得出了新的信息, 他们注意到蓝宝石晶体中 Fe^{3+} 离子的 6A_1 基态分裂更像是同时依赖于

Fe-O 键与 C_3 轴的夹角 $\Delta\theta_i$ 以及上、下两个三棱锥的相对旋转畸变角 $\Delta\varphi$ ^[18,19]. 同时, 他们认为蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的真实结构具有 C_3 点群对称性. 为系统研究蓝宝石晶体中 Fe^{3+} 离子的光谱和 EPR 谱, 我们建立了 d^5 组态在任意低点群对称下的 252×252 完全能量矩阵. 通过对角化完全能量矩阵的计算, 我们分析了蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的光谱和 EPR 谱, 并研究了 Fe^{3+} 离子的 6A_1 基态分裂与局域晶格结构畸变角 $\Delta\theta$ 和 $\Delta\varphi$ 之间的关系. 我们的理论结果支持 Scholz 和 Buzaré 等的观点^[18,19], 即在蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇沿 C_3 轴方向同时存在斜畸变角 $\Delta\theta$ 和旋转畸变角 $\Delta\varphi$ 两种变化, 正是这两种畸变共同导致了蓝宝石晶体中 Fe^{3+} 离子的基态分裂. 我们的工作不仅能解释蓝宝石晶体中 Fe^{3+} 离子的光谱与 EPR 谱, 同时, 我们还确定出了蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇局域晶格畸变角 $\Delta\theta_i$ 的范围.

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11104190)、国家自然科学基金 (批准号: 11274235) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20100181110086, 20110181120112) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: scu_kxy@163.com

2 理论方法

2.1 d^5 电子组态的完全能量矩阵

Fe^{3+} 离子属于 d^5 电子组态, 在晶体中其高自旋基态光谱项为 ${}^6A_1(S = 5/2)$. 在蓝宝石晶体中, Fe^{3+} 离子占据晶格中 Al^{3+} 离子位置并与周围最近的 6 个 O^{2-} 离子配体形成畸变的 $(FeO_6)^{9-}$ 八面体团簇结构. 描述 d^5 电子组态离子在晶体场中的相互作用哈密顿量如下 [14,20,21]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (1)$$

$$\hat{H}' = \hat{H}_{ee}(B, C) + \hat{H}_{so}(\zeta) + \hat{H}_{Trees}(\alpha) + \hat{H}_{Racah}(\beta) + \hat{H}_{CF}(B_{kq}), \quad (2)$$

这里, $\hat{H}_0$ 表示总哈密顿量中球对称部分相互作用的贡献, 其物理效果是确定过渡金属离子能谱的中心位置; 而 $\hat{H}'$ 代表总哈密顿量中的微扰部分, 它涉及到电子与电子相互作用 $\hat{H}_{ee}$, 电子的自旋-轨道耦合相互作用 $\hat{H}_{so}$ 和电子与晶体场相互作用 $\hat{H}_{CF}$ 的非球对称部分的贡献, 以及与轨道-轨道耦合相关的 Trees 修正和 Racah 修正等相互作用的贡献. $\hat{H}'$ 将决定 d^5 组态离子在晶体场中的能谱结构和基态分裂的精细结构. 本文采用 Slater 行列式算法并结合不可约张量算符方法, 在 $|JM_J\rangle$ 基矢的基础上, 针对 d^5 电子组态的 252 维空间构建了 252×252 阶的完全能量矩阵. 该矩阵的矩阵元是 Racah 参量 B 和 C 、自旋-轨道耦合系数 ζ , Trees 修正 α , Racah 修正 β [22] 和晶体场参量 B_{kq} 的函数.

蓝宝石晶体中 $(FeO_6)^{9-}$ 团簇的局域晶格具有 C_3 点群对称性. 由对称性限制可知, 在这种对称性下的晶体场仅有四个非零的晶体场参量 B_{20}, B_{40}, B_{43}^c 和 B_{43}^s , 其中 B_{20}, B_{40} 和 B_{43}^c 是实数, 而 B_{43}^s 为复数, 这时的完全能量矩阵为厄米矩阵. C_3 点群对称下的晶体场参量 B_{20}, B_{40}, B_{43}^c 和 B_{43}^s 可写为 [23,24]

$$B_{20} = \frac{1}{2} \sum_{\tau=1}^6 G_2(\tau) (3 \cos^2 \theta_{\tau} - 1),$$

$$B_{40} = \frac{1}{8} \sum_{\tau=1}^6 G_4(\tau) (35 \cos^4 \theta_{\tau} - 30 \cos^2 \theta_{\tau} + 3),$$

$$B_{43}^c = \frac{\sqrt{35}}{4} \sum_{\tau=1}^6 G_4(\tau) \cos \theta_{\tau} \sin^3 \theta_{\tau} \cos 3\varphi_{\tau},$$

$$B_{43}^s = i \frac{\sqrt{35}}{4} \sum_{\tau=1}^6 G_4(\tau) \cos \theta_{\tau} \sin^3 \theta_{\tau} \sin 3\varphi_{\tau}, \quad (3)$$

其中 θ_{τ} 和 φ_{τ} 表示第 τ 个配体的角度坐标; 而 $G_2(\tau)$ 和 $G_4(\tau)$ 是第 τ 个配体的晶体场强度量, 它们通常由实验的光谱数据确定.

2.2 三角场中 d^5 组态离子 6A_1 基态的 EPR 参量

在具有 C_3 点群对称性的晶体场中, Fe^{3+} 离子 d^5 电子组态的 6A_1 基态将分裂成三个 Kramers 态, 对应于 $S = 5/2$, M_S 分别为 $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ 和 $\pm 5/2$. 这种分裂的大小在 $0-10 \text{ cm}^{-1}$ 范围, 它导致 6A_1 基态产生精细结构, 通常人们采用电子顺磁共振谱 (EPR) 实验对 6A_1 基态分裂进行测量, 并用如下的自旋哈密顿量对 6A_1 基态分裂进行描述 [25,26]:

$$\hat{H}_s = \mu_B g \hat{H} \cdot \hat{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^3 O_4^3 + b_4^{-3} O_4^{-3}), \quad (4)$$

这里, 第一项代表外磁场与电子自旋磁矩间的相互作用, 后两项反映外磁场为零时 6A_1 基态的初始分裂. 其中 b_2^0, b_4^0, b_4^3 和 b_4^{-3} 通常称为零场分裂参量或 EPR 参量. 在外磁场为零的情况下, 对于 $S = 5/2$ 的三个 Kramers 态 $|5/2, \pm 1/2\rangle, |5/2, \pm 3/2\rangle, |5/2, \pm 5/2\rangle$ 所构成的基矢空间, 我们可求得自旋哈密顿量 (4) 所对应的一个 3×3 矩阵, 并求出这三个 Kramers 能级

$$E\left(\pm \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{3} b_2^0 + \frac{3}{2} b_4^0 \mp \frac{1}{2} \left[(6b_2^0 - b_4^0)^2 + \frac{1}{10} (b_4^3)^2 + \frac{1}{10} (b_4^{-3})^2 \right]^{1/2},$$

$$E\left(\pm \frac{3}{2}\right) = -\frac{2}{3} b_2^0 - 3b_4^0,$$

$$E\left(\pm \frac{5}{2}\right) = \frac{1}{3} b_2^0 + \frac{3}{2} b_4^0 \pm \frac{1}{2} \left[(6b_2^0 - b_4^0)^2 + \frac{1}{10} (b_4^3)^2 + \frac{1}{10} (b_4^{-3})^2 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

这样在零磁场下 6A_1 基态的分裂能 ΔE_1 和 ΔE_2 可以写为

$$\Delta E_1 = \pm \left[(6b_2^0 - b_4^0)^2 + \frac{1}{10} \left((b_4^3)^2 + (b_4^{-3})^2 \right) \right]^{1/2},$$

$$\Delta E_2 = -b_2^0 - \frac{9}{2} b_4^0 \pm \frac{1}{2} \left[(6b_2^0 - b_4^0)^2 + \frac{1}{10} \left((b_4^3)^2 + (b_4^{-3})^2 \right) \right]^{1/2}. \quad (6)$$

在(5), (6)式中的“+”和“-”分别对应于 $b_2^0 \geq 0$ 和 $b_2^0 < 0$ 的情况. 在我们的计算中 $\Delta E_1, \Delta E_2$ 可由对角化 d^5 电子组态的完全能量矩阵求出, 而完全能量矩阵的晶场矩阵元则通过晶体场参量表达式(3)表示成了晶格结构参量 θ_i 和 φ_i 的函数. 因此, 通过模拟蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的光谱和EPR谱, 我们将能够从 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的能谱实验数据中提取出该团簇局域结构畸变的信息. 本文将采用这一方法具体分析蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的畸变角 $\Delta\theta, \Delta\varphi$ 等与EPR参量之间的关系, 并通过理论计算验证Scholz和Buzaré等的观点.

3 计算与分析

3.1 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇 6A_1 基态分裂随局域结构的变化

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中 Al^{3+} 离子与最近邻的六个 O^{2-} 配体构成的八面体 $(\text{AlO}_6)^{9-}$ 团簇具有 C_3 点群对称性[27]. 在掺入 Fe^{3+} 离子后形成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ 体系中 Fe^{3+} 离子将取代 Al^{3+} 离子在晶格中的位置形成局域的沿 C_3 轴方向畸变的 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 八面体团簇, 这种畸变源于 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的差异[19], 畸变前后的结构变化绘于图1(a), (b), (c)中. 2002年Scholz和Buzaré等在重新测定蓝宝石晶体中 Fe^{3+} 离子基态分裂的EPR谱后指出, 在蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的局域晶格结构有可能同时产生沿两个角度方向的畸变, 即描述该团簇内的畸变需同时引入斜畸变角 $\Delta\theta_i$ ($i=1, 2$)和旋转畸变角

$\Delta\varphi$. 这里 $\Delta\theta_i$ 和 $\Delta\varphi$ 的定义如下:

$$\begin{aligned}\Delta\theta_1 &= \theta_1 - \theta_{10}, \\ \Delta\theta_2 &= \theta_2 - \theta_{20}, \\ \Delta\varphi &= \left| \varphi_2 - \varphi_1 - \frac{\pi}{3} \right|,\end{aligned}\quad (7)$$

其中 θ_{10} 与 θ_{20} 表示母晶格 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中Al-O键与 C_3 轴之间的初始夹角, θ_1, θ_2 与 φ_1, φ_2 分别是蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的上三棱锥配体与下三棱锥配体的Fe—O键分别与 C_3 轴之间的夹角以及Fe—O键在 XY 平面内的投影与 X 轴之间的夹角. $\Delta\theta_i$ 代表斜畸变量, 而 $\Delta\varphi$ 代表旋转畸变量(见图1).

在本文的计算中我们采用Curie等的平均共价因子理论的近似关系 $B = N^4 B_0, C = N^4 C_0, \alpha = N^4 \alpha_0, \beta = N^4 \beta_0$ [22] ($B_0 = 1106 \text{ cm}^{-1}, C_0 = 3922 \text{ cm}^{-1}, \alpha_0 = 81 \text{ cm}^{-1}, \beta_0 = -29 \text{ cm}^{-1}$ 是 Fe^{3+} 的自由离子参量[14,20]), 并结合实验已观测到的 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ 体系中的光谱[7–10], 通过模拟光谱并结合拟合自旋哈密顿中的立方场参量的实验值[28], 我们得出了 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的平均共价因子 N 、晶体场强度参量 $G_4(\tau), G_2(\tau)$ 以及自旋-轨道耦合系数 ζ 的变化范围: $N = 0.909\text{—}0.912, G_4 = 9666\text{—}9840 \text{ cm}^{-1}, G_2 = 3403\text{—}3465 \text{ cm}^{-1}, \zeta = 350\text{—}352 \text{ cm}^{-1}$. 其中 G_2 的估值采用了点电荷模型以及由 Fe^{3+} 半经验 d 轨道径向波函数给出的 $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle$ 比值[29]. 我们将理论计算结果和实验光谱的对比列于表1中.

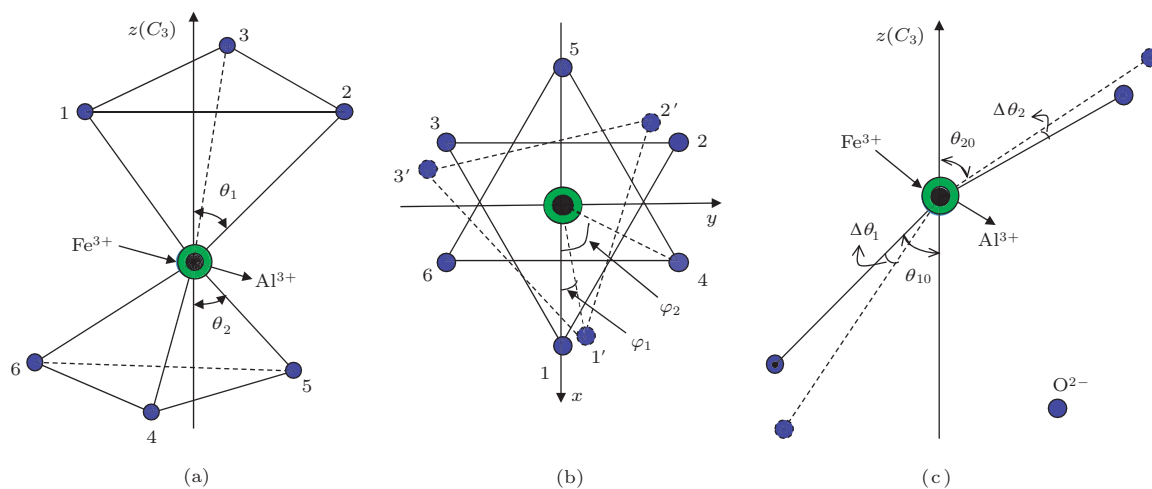


图1 蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 八面体 6A_1 基态分裂随局域结构的变化 (a) 局域晶体结构; (b) 和 (c) 微观结构畸变

表 1 蓝宝石光谱的理论模拟计算值和实验光谱值 (单位: cm^{-1})

state	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{: Fe}^{3+}$			
	obsd [10]	calc [15]	calc ^{a)}	obsd [10]	calc ^{b)}	obsd [8,9]	calc ^{c)}
${}^4T_1({}^4G)$	11600	11602.7	11600.8	9450	9449.8	9450	9450.1
${}^4T_2({}^4G)$		17029.2	17028.3	14350	14669.0	14350	14629.4
${}^4E, {}^4A_1({}^4G)$	23800	23803.3	23803.3	22270	22269.7	22120	22123.4
${}^4T_2({}^4D)$		25039.1	26274.9	25510	24515.7	25680	24357.3
${}^4E({}^4D)$	26700	26274.9	28674.5	26800	26827.0	26570	26650.8
${}^4T_1({}^4P)$	31800	31461.3	34248.8	32500	32410.8	29000	32183.6
${}^4A_2({}^4F)$		34248.2	38849.0		36346.0		36107.2

a) $N = 0.9266$, $Dq = 1393.8 \text{ cm}^{-1}$; b) $N_1 = 0.9113$, $Dq_1 = 1448.0 \text{ cm}^{-1}$; c) $N_2 = 0.9098$, $Dq_2 = 1432.1 \text{ cm}^{-1}$.

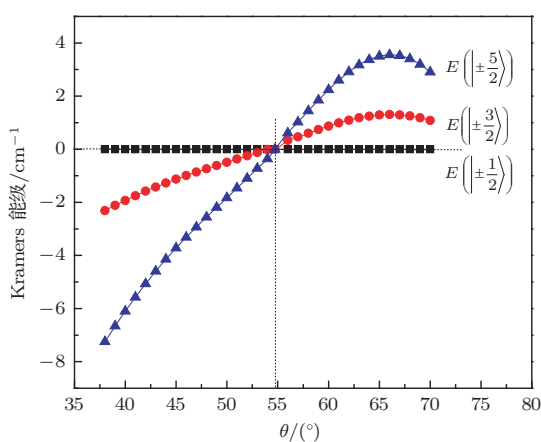


图 2 在 D_{3d} 点群对称下, 蓝宝石体系中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 在基态分裂的三个 Kramers 能级随 θ 角的变化曲线

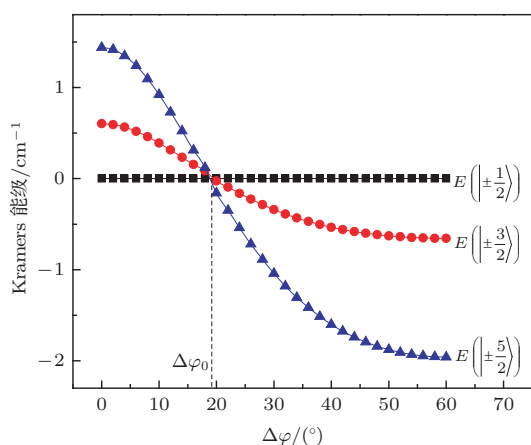


图 3 当 $\theta = 58^\circ$ 时, 蓝宝石体系中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 在基态分裂的三个 Kramers 能级随 $\Delta\varphi$ 角的变化曲线

在下面的计算中, 我们将固定上述从光谱分析中得到的参量, 并重点研究 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的 6A_1 基态分裂随两种畸变角 $\Delta\theta_i$, $\Delta\varphi$ 的变化规律. 为得到普遍性的结论, 我们首先在

D_{3d} 点群对称下计算 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇 6A_1 基态分裂随斜畸变角 θ 的变化. D_{3d} 点群对称相应于 $\Delta\varphi = 0$, $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ 的情况. 我们以 θ 为自变量通过对角化 252×252 的完全能量矩阵求得 6A_1 基态的三个 Kramers 态 $|5/2, \pm 1/2\rangle$, $|5/2, \pm 3/2\rangle$, $|5/2, \pm 5/2\rangle$ 的分裂随 θ 角的变化数值解, 并将结果绘于图 2. 从图 2 我们可以看到, 当 $\theta > \theta_{oh}$ 时 (这里, $\theta_{oh} = \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) = 54.73561^\circ$ 是 O_h 点群对称下 Fe—O 键与 C_3 轴间的夹角), 在 6A_1 基态中三个 Kramers 能级的顺序为 $E\left(\pm\frac{1}{2}\right) < E\left(\pm\frac{3}{2}\right) < E\left(\pm\frac{5}{2}\right)$, 这种情况对应于 EPR 参量 $b_2^0 > 0$; 而在 $\theta < \theta_{oh}$ 的区域内, Kramers 能级的顺序刚好相反为 $E\left(\pm\frac{5}{2}\right) < E\left(\pm\frac{3}{2}\right) < E\left(\pm\frac{1}{2}\right)$, 这时相应于 EPR 参量 $b_2^0 < 0$ 的情况. 由此我们得出结论: 相应于正八面体 O_h 点群对称, $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇沿 C_3 轴的伸长畸变对应于 EPR 实验参量 $b_2^0 > 0$ 的情况, 而沿 C_3 轴的压缩畸变则对应于 EPR 实验参量 $b_2^0 < 0$ 的情况. 即 EPR 参量 b_2^0 的符号反映出了晶格畸变的方向. 为显示 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇 6A_1 基态分裂随旋转畸变角 $\Delta\varphi$ 的变化规律, 我们固定 $\theta_1 = \theta_2 = 58^\circ$, 同样采用对角化完全能量矩阵的方法计算了以 $\Delta\varphi$ 为自变量情况下 6A_1 基态的三个 Kramers 能级间的分裂值, 理论曲线绘于图 3 中. 从图 3 中我们可以看到 6A_1 基态的分裂将随 $\Delta\varphi$ 变化. 当 $0 \leq \Delta\varphi < \Delta\varphi_0$ ($\Delta\varphi_0 \approx 19^\circ$) 时, Kramers 能级 $E\left(\pm\frac{5}{2}\right)$ 高于 Kramers 能级 $E\left(\pm\frac{3}{2}\right)$; 而当 $\Delta\varphi_0 < \Delta\varphi \leq 60^\circ$ 时, Kramers 能

级 $E\left(\pm\frac{5}{2}\right)$ 将低于 Kramers 能级 $E\left(\pm\frac{3}{2}\right)$. 上述理论结果共同说明在 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇中 6A_1 基态的分裂将同时依赖于两个方向的畸变. 即在一般情况下, $\Delta\theta$ 和 $\Delta\varphi$ 的贡献需要同时考虑. 我们的这个结论支持 Scholz 和 Buzaré 等的观点, 同时也说明对于蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的 EPR 谱进行研究时, 我们需要同时考虑局域晶格结构沿两个方向的畸变.

3.2 蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇局域晶格结构参数的计算

蓝宝石晶体中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}^{3+}$ 体系的局域晶格结构具有 C_3 点群对称性. 前人在对蓝宝石晶体的光谱和 EPR 谱进行分析时通常采用 C_{3v} 点群对称来近似描述蓝宝石 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的局域晶格结构. 在这种近似下, 人们仅能研究 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}^{3+}$ 体系中 6A_1 基态分裂随 Fe—O 键与 C_3 轴夹角 θ 的变化

规律. 然而, 2002 年 Scholz 和 Buzaré 等对蓝宝石 EPR 谱的重新测定显示出蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的局域结构畸变有可能同时依赖于斜畸变角 $\Delta\theta_i$ 和旋转畸变角 $\Delta\varphi$. 在本文 3.1 节中, 我们已经通过对角化 252×252 完全能量矩阵的方法证实了 $\Delta\theta$ 和 $\Delta\varphi$ 都将对 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇 6A_1 基态的分裂产生影响. Scholz 和 Buzaré 等利用 EPR 实验给出了描述蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇局域晶格畸变的旋转畸变角 $\Delta\varphi$ 的范围, $\Delta\varphi = 3.2^\circ\text{—}3.8^\circ$ [18,19]. 我们分别取 $\Delta\varphi = 3.2^\circ$ 和 $\Delta\varphi = 3.76^\circ$ 两个值, 通过对角化完全能量矩阵求出 6A_1 基态分裂 ΔE_1 , ΔE_2 , 并与自旋哈密顿量在零外磁场下的本征解相拟合的方法, 我们确定出斜畸变角 $\Delta\theta_1$ 与 $\Delta\theta_2$ 的变化范围, 相关的计算结果列于表 2. 从表 2 我们可以发现 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇中上三棱锥的斜畸变角 $\Delta\theta_1 = -3.85^\circ \pm 0.45^\circ$ 要明显大于下三棱锥的斜畸变角 $\Delta\theta_2 = -1.72^\circ \pm 0.04^\circ$.

表 2 蓝宝石体系的基态分裂 ΔE_1 , ΔE_2 和零场分裂参量值, 其中 $10^4\nu_4^3=2225.0\text{cm}^{-1}$, $\theta_{10}=47.7^\circ$, $\theta_{20}=63.1^\circ$. $\Delta\theta_1$ 和 $\Delta\theta_2$ 单位是 $(^\circ)$, 其他量的单位是 cm^{-1} .

G_4	$\Delta\theta_1$	$\Delta\theta_2$	$10^4\Delta E_1$	$10^4\Delta E_2$	$10^4b_2^0$	$10^4b_4^0$
9840.3 ^{a)}	-4.330	-1.7120	10450.8	4014.5	1719.0	-112.9
9815.8 ^{a)}	-3.995	-1.6860	10451.2	4014.2	1719.1	-112.8
9791.5 ^{a)}	-3.640	-1.6640	10451.3	4014.5	1719.1	-112.9
9718.9 ^{b)}	-4.050	-1.6615	10451.2	4014.4	1719.1	-112.9
9694.9 ^{b)}	-3.695	-1.6411	10450.4	4014.5	1719.0	-112.9
9670.9 ^{b)}	-3.365	-1.6200	10451.2	4014.0	1719.1	-112.8
9823.1 ^{c)}	-4.260	-1.8160	10451.7	4014.2	1719.2	-112.8
9811.0 ^{c)}	-4.065	-1.8046	10450.8	4014.6	1719.0	-112.9
9786.8 ^{c)}	-3.710	-1.7800	10451.2	4014.6	1719.1	-112.9
9714.5 ^{d)}	-4.152	-1.7790	10451.5	4014.1	1719.2	-112.8
9690.6 ^{d)}	-3.805	-1.7550	10451.3	4013.7	1719.2	-112.7
9666.7 ^{d)}	-3.438	-1.7350	10451.3	4014.0	1719.1	-112.8
Expt. [7]			10451	4014	1719	-113

a) $N = 0.9113$, $\Delta\varphi = 3.2^\circ$ [18]; b) $N = 0.9098$, $\Delta\varphi = 3.2^\circ$ [18]; c) $N = 0.9113$, $\Delta\varphi = 3.76^\circ$ [19];

d) $N = 0.9098$, $\Delta\varphi = 3.76^\circ$ [19].

为进一步研究旋转畸变角 $\Delta\varphi$ 对斜畸变角 $\Delta\theta_1$, $\Delta\theta_2$ 取值的影响, 通过模拟蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的 EPR 参量 b_k^q 和基态分裂能 ΔE_1 和 ΔE_2 , 在图 4 中我们绘出了斜畸变角 $\Delta\theta_1$, $\Delta\theta_2$ 随旋转畸变角 $\Delta\varphi$ 的变化曲线. 从图 4 中, 我们能看到 $\Delta\theta_1$ 与 $\Delta\theta_2$ 都随 $\Delta\varphi$ 增大呈单调增大趋势, 且

$\Delta\theta_1$ 角随 $\Delta\varphi$ 角的变化较为明显. 通过对比 $\Delta\varphi = 0$ (即 C_{3v} 点群对称近似) 和 $\Delta\varphi = 3.2^\circ$ (C_3 点群对称) 两种情况下的斜畸变角 $\Delta\theta_1$ 与 $\Delta\theta_2$ 的计算值, 我们发现这两种情况下 $\Delta\theta_1$ 与 $\Delta\theta_2$ 的理论值都存在着差异, 其中 $\Delta\theta_1$ 的相对偏差约为 10%—17%, 而 $\Delta\theta_2$ 的相对偏差约为 5%—7%. 由于蓝宝石晶体

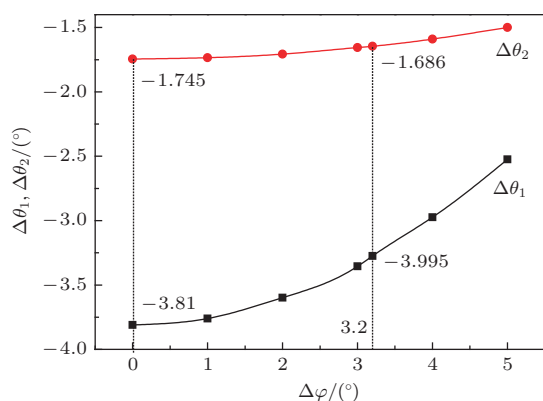


图4 当 $N = 0.9113$, $G_4 = 9767.3 \text{ cm}^{-1}$ 时, 蓝宝石体系中畸变参量 $\Delta\theta_1$ 与 $\Delta\theta_2$ 随 $\Delta\varphi$ 的变化曲线

中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的真实局域晶格结构是 C_3 点群对称, 因此, 我们的计算不仅证实了旋转畸变角 $\Delta\varphi$ 将对 6A_1 基态分裂产生重要的影响. 同时还得出结论: 在确定蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇局域晶格结构和分析其 EPR 谱时, 需要同时考虑斜畸变角和旋转畸变角的贡献, 这个结果也证实了 Scholz 和 Buzaré 等的观点和推测.

4 结 论

通过对角化 d^5 组态在 C_3 点群对称下的 252×252 完全能量矩阵的方法, 我们系统研究了蓝宝石 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}^{3+}$ 体系的光谱、EPR 谱、局域晶格畸变以及 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的 6A_1 基态分裂随两种畸变角 $\Delta\theta_i$, $\Delta\varphi$ 的变化规律. 我们发现对于蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的局域结构在 C_{3V} 点群对称近似和 C_3 点群对称下计算出的斜畸变角 $\Delta\theta_i$ 存在一定的差异, 这表明畸变角 $\Delta\theta_i$, $\Delta\varphi$ 的确都对 6A_1 基态分裂有着不可忽略的贡献, 此结果与 Scholz 和 Buzaré 等的观点相一致. 通过详细的计算, 我们确定出了蓝宝石晶体中 $(\text{FeO}_6)^{9-}$ 团簇的斜畸变角 $\Delta\theta_i$ 的变化范围.

参考文献

[1] Creedon D L, Benmessai K, Bowen W P, Tobar M E 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 093902

[2] Oh S H, Kauffmann Y, Scheu C, Kaplan W D, Rü hle M 2005 *Science* **310** 661

[3] Akseilrod M S, Bruni F J 2012 *J. Cryst. Growth* **360** 134

[4] Zhang N C, Liu F S, Peng X J, Chen Y F, Wang J G, Zhang M J, Xue X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 226501 [张宁超, 刘福生, 彭小娟, 陈源福, 王军国, 张明建, 薛学东 2012 物理学报 **61** 226501]

[5] Krebsand J J, Maisch W G 1971 *Phys. Rev. B* **4** 757

[6] Bramley R, McCool M B 1976 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** 1793

[7] Lee S, Brodbeck C M, Yuang C C 1977 *Phys. Rev. B* **15** 2469

[8] Eigenmann K, Kurtz K, Gü nthard Hs H 1972 *Chem. Phys. Letters* **13** 54

[9] Yu W L, Wang J Z 1993 *Phys. Stat. Sol. (b)* **176** 433

[10] Sherman D M 1985 *Phys. Chem. Miner* **12** 161

[11] McClure D S 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 2289

[12] Zheng W C 1998 *Phys. B* **245** 119

[13] Zheng W C, Wu S Y 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 5081

[14] Kuang X Y 1987 *Phys. Rev. B* **36** 712

[15] Kuang X Y, Lu C 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 11353

[16] Açikgöz M 2012 *Opt. Mater.* **34** 1128

[17] Zhao M G 1998 *Chem. Phys.* **109** 8003

[18] Scholz G, Stö sser R, Klein J, Silly G, Buzaré J Y, Lali-gant Y, Ziemer B 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2101

[19] Buzaré J Y, Silly G, Klein J, Scholz G, Stö sser R, Nofz M 2002 *J. Phys. C* **14** 10331

[20] Kuang X Y 988 *Phys. Rev. B* **37** 9719

[21] Wang L X, Kuang X Y, Li H F, Chai R P, Wang H Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6501 (in Chinese)[王利霞, 邝小渝, 李慧芳, 柴瑞鹏, 王怀谦 2010 物理学报 **59** 6501]

[22] Curie D, Barthion C, Canny B 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 3048

[23] Newman D J, Urban W 1975 *Adv. Phys.* **24** 793

[24] Wang H, Kuang X Y, Mao A J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3450 (in Chinese)[王辉, 邝小渝, 毛爱杰 2010 物理学报 **59** 3450]

[25] Abragam A, Bleany B 1970 *Electron Paramagnetic Reaonance of Transition Ions* (London; Oxford University Press)

[26] Rudowicz C, Chung C Y 2004 *J. Phys. : Condens. Mat-ter* **16** 5825

[27] Artman J O, Murphy J C 1964 *Phys. Rev.* **135** A1622

[28] Kuang X Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 8104

[29] Kuang X Y, Gou Q Q, Zhou K W 2002 *Phys. Lett. A* **293**

Study on the ground-state splitting and the local lattice distortion of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}^{3+}$ system*

Wu Zhi-Yan Kuang Xiao-Yu[†] Li Hui Mao Ai-Jie Wang Zhen-Hua

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

(Received 23 September 2013; revised manuscript received 11 October 2013)

Abstract

Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra for Fe^{3+} in sapphire were measured and studied by Scholz and Buzaré in 2002. Their analysis shows that the ground-state splitting for Fe^{3+} in sapphire may be associated with two distortion angles $\Delta\theta$ and $\Delta\varphi$. By diagonalizing 252×252 complete energy matrix for the d^5 configuration ion in C_3 symmetry ligand-field, in this paper a systematic investigation about the ground-state splitting for Fe^{3+} in sapphire is given. Our results indicate that the 6A_1 ground-state splitting are sensitively dependent on the local lattice distortion along the two directions, respectively, which supports the Scholz and Buzaré's opinion. Meanwhile, by simulating the optical spectra and the EPR spectra for Fe^{3+} in sapphire, the local lattice distortion parameter $\Delta\theta_i$ can be obtained.

Keywords: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}^{3+}$ system, 6A_1 ground-state splitting, local lattice distortion, electron paramagnetic resonance spectra

PACS: 71.70.Ch, 72.80.Ga, 75.10.Dg, 76.30.Fc

DOI: 10.7498/aps.63.017102

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104190), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274235), and the Doctoral Education Fund of Education Ministry of China (Grant Nos. 20100181110086, 20110181120112).

[†] Corresponding author. E-mail: scu_kxy@163.com