

紅宝石吸收光譜中銳綫能級与分裂計算*

譚 維 翰
(中国科学院)

提 要

本文采用 LF 表象, 考虑到不同組态間的相互作用(立方場, 三角場与自旋軌道作用), 計算了紅宝石中銳綫 B , S 与 R 綫的能級及其分裂和基态的分裂。

所得結果是 B 綫与 R 綫跟实验較符合, 基态的分裂較实验值小, 这可能是更高能級的三角場与自旋軌道的微扰作用所引起的。

一、引 言

关于 d 电子的吸收光譜, Tanabe 与 Sugano (以下簡称 T-S) 进行过系統的研究^[1-4,10], 并将其理論应用于解决紅宝石中鉻离子的吸收光譜問題, 对 R 綫的分裂与塞曼效应得到了与实验符合較好的結果。至于 B 、 S 綫的計算結果, 由 W. Low^[5] 用来与实验作了比較, 还有些距离。T-S 的 d 电子光譜理論的基本思想是考虑到晶場作用比自旋軌道作用大得多, 由是采用了晶場表象 ($3F$) 来代替原子光譜中的 (LS) 表象; 并将 (LS) 表象中 Racah 所建立的张量算子理論引到 ($3F$) 表象中来, 建立相应的算子理論。在此理論应用于紅宝石中的吸收光譜时, 又假定不同組态間的相互作用很小, 可以略去不計。如果計及組态間相互作用, 計算就很复杂^[10], 但最近也已經被 Sugano 和 Peter^[10] 利用电子計算机計算过了。

下面我們采取 Finkelstein 与 Van Vleck 所建立的 LF 表象, 并計及組态間的相互作用, 确定了 R , S , B 綫的能級与分裂, 以及基态的分裂。相互作用包括立方場, 三角場与自旋軌道的作用。

二、 LS 表象中的本征值問題

因为 LS 表象中位能算符 V 的矩陣元可以按 LM 来編碼, 在沒有外加电場与磁場作用下, V 可以表示为

$$V = d \text{ 电子的庫仑能 } Q + \text{立方場能 } V_{cu} + \text{三角場能 } V_T + \text{自旋軌道耦合能 } \zeta L \cdot S.$$

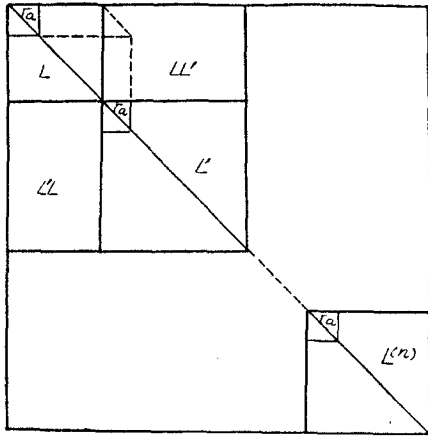
在 (LS) 表象中, 庫仑能 Q 是对角化的, 即 (LS) 是 Q 的本征表象。如采用 (LF) 表象, 則庫仑能 Q 与立方場能 V_{cu} 是分別对角化的, 即

$$Q_{LL'} = Q_{LL} \delta_{LL'}, \quad V_{cu rr'} = V_{cu rr} \delta_{rr'}.$$

为明显起見, 用如下的方块表示这个矩陣:

* 1962年3月15日收到, 1962年7月27日收到第一次修改稿; 1963年2月27日收到第二次修改稿。

大方块 L 与 L' 經立方場作用后分裂为許多小方块 $\Gamma_a, \Gamma_b, \dots$ [6, 14], 立方場在不同小方块內取不同的本征值。在同一个大方块 L 內, 立方場 V_{cu} 是对角化的, 但在两大方块 LL' 相連



接的非对角方块 LL' 中, 立方場 V_{cu} 不是对角化的, 而只是在相同小方块(如图中 Γ_a)相应分量(設 Γ_a 由分量 $\Gamma_a^+, \Gamma_a^0, \Gamma_a^-$ 所組成, 相应分量是指 L 中的 Γ_a^+ 与 L' 中的 Γ_a^+, Γ_a^0 与 Γ_a^0, Γ_a^- 与 Γ_a^- 等)間存在着相等的非对角矩陣元。因而这非对角矩陣元可按 L 编号。这就是 Finkelstein 与 Van Vleck 进一步对角化确定鉻矾中 R 綫的能級的方法。我們就是用同一方法来确定 B 綫 (Γ_5) 与 S 綫 (Γ_4) 的能級的。为了进一步計算由于三角場与自旋軌道作用 B, S 綫发生的分裂, 下面将重新写出 P, D, F, G 与 H 分裂后的波函数(分別用球諧函数与 d^3 电子波函数表出, d^3 电子波函数由 $M_L=2$ 至 $M_L=$

5 各分量取自 Condon and Shortley: The Theory of Atomic Spectra), 驗算了立方場矩陣元的数值 [6], 并利用这些波函数計算了三角場的矩陣元与自旋軌道作用的矩陣元。

表 1 經立方場分裂后 $^2P, ^2D, \dots$ 波函数之球諧函数表示

$$\begin{aligned}
 ^2P \quad & \begin{cases} \Gamma_4^0 & -Y_1^0 \\ \Gamma_4^+ & \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) \\ \Gamma_4^- & \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}); \end{cases} \\
 ^2D \quad & \begin{cases} \Gamma_5^0 & Y_2^0 \\ \Gamma_5^1 & \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}), \\ \Gamma_5^0 & \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) \\ \Gamma_5^+ & -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) \\ \Gamma_5^- & \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^1 - Y_2^{-1}); \end{cases} \\
 ^2F \quad & \begin{cases} \Gamma_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^2 - Y_3^{-2}), \\ \Gamma_4^0 & Y_3^0 \\ \Gamma_4^+ & -\sqrt{\frac{5}{16}}(Y_3^3 - Y_3^{-3}) + \sqrt{\frac{3}{16}}(Y_3^1 - Y_3^{-1}) \\ \Gamma_4^- & \sqrt{\frac{5}{16}}(Y_3^3 + Y_3^{-3}) + \sqrt{\frac{3}{16}}(Y_3^1 + Y_3^{-1}), \\ \Gamma_5^0 & \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^2 + Y_3^{-2}) \\ \Gamma_5^+ & \sqrt{\frac{3}{16}}(Y_3^3 - Y_3^{-3}) + \sqrt{\frac{5}{16}}(Y_3^1 - Y_3^{-1}) \\ \Gamma_5^- & \sqrt{\frac{3}{16}}(Y_3^3 + Y_3^{-3}) - \sqrt{\frac{5}{16}}(Y_3^1 + Y_3^{-1}); \end{cases}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^2G \quad \Gamma_1 \quad & \sqrt{\frac{7}{12}} Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{24}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}), \\
\begin{cases} \Gamma_3^0 & -\sqrt{\frac{5}{12}} Y_4^0 + \sqrt{\frac{7}{24}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \\ \Gamma_3^1 & \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^3 + Y_4^{-3}), \end{cases} \\
\begin{cases} \Gamma_4^0 & \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^4 - Y_4^{-4}) \\ \Gamma_4^+ & \sqrt{\frac{7}{16}} (Y_4^1 + Y_4^{-1}) + \sqrt{\frac{1}{16}} (Y_4^3 + Y_4^{-3}) \\ \Gamma_4^- & \sqrt{\frac{7}{16}} (Y_4^1 - Y_4^{-1}) - \sqrt{\frac{1}{16}} (Y_4^3 - Y_4^{-3}), \end{cases} \\
\begin{cases} \Gamma_5^0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^3 - Y_4^{-3}) \\ \Gamma_5^+ & -\frac{1}{\sqrt{16}} (Y_4^1 + Y_4^{-1}) + \sqrt{\frac{7}{16}} (Y_4^3 + Y_4^{-3}) \\ \Gamma_5^- & +\frac{1}{\sqrt{16}} (Y_4^1 - Y_4^{-1}) + \sqrt{\frac{7}{16}} (Y_4^3 - Y_4^{-3}); \end{cases} \\
{}^2H \quad \begin{cases} \Gamma_3^0 & \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_5^4 - Y_5^{-4}) \\ \Gamma_3^1 & -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_5^3 - Y_5^{-3}), \end{cases} \\
\begin{cases} {}^1\Gamma_4^0 & -0.343Y_5^0 + 0.663 (Y_5^4 + Y_5^{-4}) \\ {}^1\Gamma_4^+ & \frac{0.06}{\sqrt{2}} (Y_5^3 - Y_5^{-3}) - \frac{0.373}{\sqrt{2}} (Y_5^1 - Y_5^{-1}) - \frac{0.926}{\sqrt{2}} (Y_5^3 - Y_5^{-3}) \\ {}^1\Gamma_4^- & \frac{0.06}{\sqrt{2}} (Y_5^3 + Y_5^{-3}) - \frac{0.373}{\sqrt{2}} (Y_5^1 + Y_5^{-1}) + \frac{0.926}{\sqrt{2}} (Y_5^3 + Y_5^{-3}), \end{cases} \\
\begin{cases} {}^3\Gamma_4^0 & 0.940Y_5^0 + 0.243 (Y_5^4 + Y_5^{-4}) \\ {}^3\Gamma_4^+ & -\frac{0.723}{\sqrt{2}} (Y_5^3 - Y_5^{-3}) - \frac{0.654}{\sqrt{2}} (Y_5^1 - Y_5^{-1}) + \frac{0.217}{\sqrt{2}} (Y_5^3 - Y_5^{-3}) \\ {}^3\Gamma_4^- & -\frac{0.723}{\sqrt{2}} (Y_5^3 + Y_5^{-3}) - \frac{0.654}{\sqrt{2}} (Y_5^1 + Y_5^{-1}) - \frac{0.217}{\sqrt{2}} (Y_5^3 + Y_5^{-3}), \end{cases} \\
\begin{cases} \Gamma_5^0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_5^3 + Y_5^{-3}) \\ \Gamma_5^+ & -\frac{0.685}{\sqrt{2}} (Y_5^3 - Y_5^{-3}) + \frac{0.663}{\sqrt{2}} (Y_5^1 - Y_5^{-1}) - \frac{0.305}{\sqrt{2}} (Y_5^3 - Y_5^{-3}) \\ \Gamma_5^- & \frac{0.685}{\sqrt{2}} (Y_5^3 + Y_5^{-3}) - \frac{0.663}{\sqrt{2}} (Y_5^1 + Y_5^{-1}) - \frac{0.305}{\sqrt{2}} (Y_5^3 + Y_5^{-3}). \end{cases}
\end{aligned}$$

表 2 ${}^2P, {}^2D, \dots$ 之 d^3 电子波函数表示

$$({}^2P, \frac{1}{2}, 1) = \frac{1}{\sqrt{420}} [2\sqrt{6}P - 4\sqrt{6}Q + 2\sqrt{6}R + 2S + 8T - 10U - 3\sqrt{6}V + 3\sqrt{6}W],$$

$$({}^2P, \frac{1}{2}, 0) = \frac{1}{\sqrt{210}} [8P' - 4Q' - 4R' - 3\sqrt{6}S' + 3\sqrt{6}T' + 2U' - V' - W'];$$

$$\left({}^2D, \frac{1}{2}, 2\right) = \frac{1}{2} [-J - K + L + N],$$

$$\left({}^2D, \frac{1}{2}, 1\right) = \frac{1}{2} [Q - R - V + W];$$

$$\left({}^2D, \frac{1}{2}, 0\right) = \frac{1}{2} [Q' - R' - V' + W'],$$

$$\left({}^2D, \frac{1}{2}, 2\right) = \frac{1}{\sqrt{84}} [-5J + 3K + L - 4M - 3N - 2\sqrt{6}O],$$

$$\left({}^2D, \frac{1}{2}, 1\right) = \frac{1}{\sqrt{84}} [4P - 3Q - R - 2\sqrt{6}S + 2\sqrt{6}U + V + 3W],$$

$$\left({}^2D, \frac{1}{2}, 0\right) = \frac{1}{\sqrt{56}} [-\sqrt{6}Q' + \sqrt{6}R' - 4S' - 4T' - \sqrt{6}V' + \sqrt{6}W'];$$

$$\left({}^2F, \frac{1}{2}, 3\right) = \frac{1}{\sqrt{12}} [-\sqrt{6}E + F + G - 2H],$$

$$\left({}^2F, \frac{1}{2}, 2\right) = \frac{1}{\sqrt{12}} [-2J + K - L + \sqrt{6}O],$$

$$\left({}^2F, \frac{1}{2}, 1\right) = \frac{1}{\sqrt{120}} [6P - 2Q - 4R + \sqrt{6}S - \sqrt{6}T - 4V - 6W],$$

$$\left({}^2F, \frac{1}{2}, 0\right) = \frac{1}{\sqrt{90}} [\sqrt{6}(2P' - 2Q' - R') + 3(S' - T') - 2\sqrt{6}U' + \sqrt{6}V' + \sqrt{6}W'];$$

$$\left({}^2G, \frac{1}{2}, 4\right) = \frac{1}{\sqrt{10}} [2B + \sqrt{6}C],$$

$$\left({}^2G, \frac{1}{2}, 3\right) = \frac{1}{\sqrt{20}} [\sqrt{6}E + 3F - G - 2H],$$

$$\left({}^2G, \frac{1}{2}, 2\right) = \sqrt{\frac{3}{140}} \left[2J + 3K + L - 4M + 4N + \sqrt{\frac{2}{3}}O \right],$$

$$\left({}^2G, \frac{1}{2}, 1\right) = \sqrt{\frac{1}{840}} [-6P - 6Q + 12R + 3\sqrt{6}S - 7\sqrt{6}T + 4\sqrt{6}U - 12V + 6W],$$

$$\left({}^2G, \frac{1}{2}, 0\right) = \sqrt{\frac{1}{42}} [-\sqrt{6}Q' + \sqrt{6}R' + 3S' + 3T' - \sqrt{6}V' + \sqrt{6}W'];$$

$$\left({}^2H, \frac{1}{2}, 5\right) = A,$$

$$\left({}^2H, \frac{1}{2}, 4\right) = \frac{1}{\sqrt{10}} (\sqrt{6}B - 2C),$$

$$\left({}^2H, \frac{1}{2}, 3\right) = \frac{1}{\sqrt{30}} [\sqrt{6}E - 2F + 4G - 2H],$$

$$\left({}^2H, \frac{1}{2}, 2\right) = \frac{1}{\sqrt{30}} [J - K + 3L - 2M - 3N + \sqrt{6}O],$$

$$\left({}^2H, \frac{1}{2}, 1\right) = \frac{1}{\sqrt{210}} [-4P + Q + 3R - 3\sqrt{6}S + 2\sqrt{6}T + \sqrt{6}U - 8V - 6W],$$

$$\left({}^2H, \frac{1}{2}, 0\right) = \frac{1}{\sqrt{252}} [-2\sqrt{6}P' + \sqrt{6}Q' + \sqrt{6}R' - 6S' + 6T' - 4\sqrt{6}U' + 2\sqrt{6}V' + 2\sqrt{6}W'].$$

表 3 d^3 电子組态波函数

M_S	M_L	波 函 数	矩陣元 $\langle R Y_4^0 R \rangle$ $\times 21 / \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{1}{2\pi}}$	矩陣元 $\langle R Y_4^0 R \rangle$ $\times 7 / \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{1}{2\pi}}$
1/2	5	$A(2^+ 2^- 1^+)$	- 2	- 3
1/2	4	$B(2^+ 2^- 0^+)$	8	- 2
		$C(2^+ 1^+ 1^-)$	- 7	0
1/2	3	$E(2^+ 2^- - 1^+)$	- 2	- 3
		$F(2^+ 1^+ 0^-)$	3	1
		$G(2^+ 1^- 0^+)$	3	1
		$H(2^- 1^+ 0^+)$	3	1
1/2	2	$J(2^+ 2^- - 2^+)$	3	- 6
		$K(2^+ 1^+ - 1^-)$	- 7	0
		$L(2^+ 1^- - 1^+)$	- 7	0
		$M(2^- 1^+ - 1^+)$	- 7	0
		$N(2^+ 0^+ 0^-)$	13	- 2
		$O(1^+ 1^- 0^+)$	- 2	4
1/2	1	$P(2^+ - 2^+ 1^-)$	- 2	- 3
		$Q(2^+ - 2^- 1^+)$	- 2	- 3
		$R(2^- - 2^+ 1^+)$	- 2	- 3
		$S(2^+ - 1^+ 0^-)$	3	1
		$T(2^+ - 1^- 0^+)$	3	1
		$U(2^- - 1^+ 0^+)$	3	1
		$V(1^+ - 1^+ 1^-)$	-12	3
		$W(1^+ 0^+ 0^-)$	8	5
1/2	0	$P'(2^+ - 2^+ 0^-)$	8	- 2
		$Q'(2^+ - 2^- 0^+)$	8	- 2
		$R'(2^- - 2^+ 0^+)$	8	- 2
		$S'(2^+ - 1^+ - 1^-)$	- 7	0
		$T'(-2^+ 1^+ 1^-)$	- 7	0
		$U'(1^+ - 1^+ 0^-)$	- 2	4
		$V'(1^+ - 1^- 0^+)$	- 2	4
		$W'(1^- - 1^+ 0^+)$	- 2	4

表 4 三角場能 F 值 (单位为 K)

$\langle \Gamma_5 V_T \Gamma_5 \rangle$ 波 函 数	F	$\langle \Gamma_4 V_T \Gamma_4 \rangle$ 波 函 数	F
aD_aD	0.5063	PP	-0.5210
aD_bD	1.4363	PF	-0.6627
bD_bD	0.4091	FF	-0.2025
aDF	-0.1465	FG	0.7017
bDF	-0.0635	FH^1	0.6444
aDG	0.8168	FH^2	1.0737
bDG	0.3868	GG	-0.0576
aDH	-0.1853	GH^1	0.1211
bDH	0.0405	GH^2	-0.5072
FF	-0.6753	H^1H^1	1.0261

續表 4

$\langle \Gamma_3 V_T \Gamma_3 \rangle$ 波 函 数	F	$\langle \Gamma_4 V_T \Gamma_4 \rangle$ 波 函 数	F
FG	-0.5135	H^3H^3	0.4190
FH	0.7468	PG	0.0706
GG	-0.1385	PH^1	0.2385
GH	0.3256	PH^2	0.0196
HH	0.0325	H^3H^1	0.6064
dd	1.000		

表 5 自旋軌道作用 $\zeta L \cdot S$ 矩陣元(单位 ζ_a)

$a \langle \Gamma_3 \zeta L \cdot S \Gamma_3 \rangle$		$b \langle \Gamma_4 \zeta L \cdot S \Gamma_4 \rangle$	
波函数 $\langle AB \rangle$	λ 值	波函数 $\langle AB \rangle$	λ 值
aD_aD	0.2500	PP	-0.3333
bD_bD	-0.0833	FF	0.1250
aD_bD	-0.3819	GG	-0.0750
FF	0.0416	H^3H^1	0.2417
GG	-0.3750	H^3H^2	-0.2900
HH	0.2500	H^1H^2	-0.0640
dd	0.5000		

表 6(a) Γ_3 的三角場矩陣元(单位 K)

$\begin{aligned} &\langle \Gamma_3 V_T \Gamma_4 \rangle \\ &^{(B)} \quad \Gamma_4^+ \quad \Gamma_4^- \quad \Gamma_4^0 \\ &^{(A)} \Gamma_3^0 \begin{pmatrix} -g\sqrt{3}i & -g\sqrt{3} \\ -gi & g \quad 2gi \end{pmatrix}, \\ &\Gamma_3^1 \end{aligned}$			
波 函 数 $\langle A B \rangle$	g	波 函 数 $\langle A B \rangle$	g
aDP	1.0895	GP	0.0526
bDP	-0.2368	GF	-0.6300
aDF	-0.4526	GG	0.0574
bDF	-0.6422	GH^1	-0.1565
aDG	-0.7845	GH^2	-0.3947
bDG	-0.2563	HP	0.1328
aDH^1	-0.1964	HF	-0.5374
aDH^2	0.0721	HG	-0.2151
bDH^1	0.0428	HH^1	-0.7064
bDH^2	-0.0157	HH^2	0.7421

表 6(b) $\langle \Gamma_3 | V_T | \Gamma_5 \rangle$

$$\begin{matrix} (B) & \Gamma_5^+ & \Gamma_5^- & \Gamma_5^0 \\ (A) \Gamma_3^0 & \begin{pmatrix} -gi & g & 2gi \\ g\sqrt{3}i & g\sqrt{3} & \end{pmatrix}, \end{matrix}$$

波 函 数 $\langle AB \rangle$	g	波 函 数 $\langle AB \rangle$	g
aD_aD	0.4386	G_bD	0.3364
aD_bD	0.6699	GF	0.0744
bD_bD	0.1041	GG	0.2212
aDF	-0.5062	GH	0.0485
bDF	-1.2158	H_aD	0.1600
aDG	0.5997	H_bD	-0.0349
bDG	0.0554	HF	0.7391
aDH	-0.1600	HG	-0.2812
bDH	0.0349	HH	0.4092
G_aD	0.5983	bD_aD	0.6699

表 7 Γ_3 之自旋軌道作用矩陣元 (單位 ζ_d)

$$\begin{matrix} (B) \Gamma_{3\pm 1/2}^+ & \Gamma_{3\pm 1/2}^- & \Gamma_{3\pm 1/2}^0 \\ (A) \Gamma_{3\pm 1/2}^0 & \begin{pmatrix} -g\sqrt{3} & \pm g\sqrt{3} \\ -g & \mp g & \pm 2g \end{pmatrix}, \\ \Gamma_{3\pm 1/2}^1 & \end{matrix} \\ (B) \Gamma_{3\pm 1/2}^+ & \Gamma_{3\pm 1/2}^- & \Gamma_{3\pm 1/2}^0 \\ (A) \Gamma_{3\pm 1/2}^0 & \begin{pmatrix} -f & \mp f & \pm 2f \\ f\sqrt{3} & \mp f\sqrt{3} \end{pmatrix}; \end{matrix}$$

波 函 数 $\langle AB \rangle$	g 值	f 值
aD_aD	0.250	
bD_bD	-0.0834	
aD_bD	-0.382	
GG	-0.150	0.229
HH	0.100	
HH^1		0.187
HH^2		0.0684

表 8 4F 之自旋軌道作用矩陣元 ${}^4F^2D$

$$\begin{matrix} {}^2\Gamma_5^0 \ 1/2 & {}^2\Gamma_5^+ \ 1/2 & {}^2\Gamma_5^- \ 1/2 & {}^2\Gamma_5^0 \ -1/2 & {}^2\Gamma_5^+ \ -1/2 & {}^2\Gamma_5^- \ -1/2 \\ {}^4\Gamma_{2 \ 1/2} \begin{pmatrix} \sqrt{10} & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{\frac{15}{2}} & -\sqrt{\frac{15}{2}} \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{4 \ 1/2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{\frac{10}{4}} & -\sqrt{\frac{10}{4}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ {}^4\Gamma_{2 \ 3/2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{\frac{15}{2}} & -\sqrt{\frac{15}{2}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{4 \ 3/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ {}^2\Gamma_5^0 \ 1/2 & {}^2\Gamma_5^+ \ 1/2 & {}^2\Gamma_5^- \ 1/2 & {}^2\Gamma_5^0 \ -1/2 & {}^2\Gamma_5^+ \ -1/2 & {}^2\Gamma_5^- \ -1/2 \\ {}^4\Gamma_{2 \ -1/2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\frac{10}{4}} & -\sqrt{\frac{10}{4}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2 \ -3/2} \begin{pmatrix} \sqrt{10} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{15}{2}} & -\sqrt{\frac{15}{2}} \end{pmatrix}; \\ {}^4\Gamma_{2 \ -3/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2 \ -5/2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\frac{15}{2}} & -\sqrt{\frac{15}{2}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \end{matrix}$$

${}^4F^2G$

$$\begin{aligned}
& \begin{matrix} {}^2\Gamma_5^0{}_{1/2} & {}^2\Gamma_5^+{}_{1/2} & {}^2\Gamma_5^-{}_{1/2} \\ {}^4\Gamma_{2\ 1/2} \begin{pmatrix} -2\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3\sqrt{2}}{2} & \frac{3\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ 1/2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{6} & \sqrt{6} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ {}^4\Gamma_{2\ 3/2} \begin{pmatrix} 0 & \frac{3\sqrt{2}}{2} & \frac{3\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ 3/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{matrix} \\
& \begin{matrix} {}^2\Gamma_5^0{}_{1/2} & {}^2\Gamma_5^+{}_{1/2} & {}^2\Gamma_5^-{}_{1/2} \\ {}^4\Gamma_{2\ -1/2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{6} & \sqrt{6} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ -1/2} \begin{pmatrix} -2\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-3\sqrt{2}}{2} & \frac{3\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}; \\ {}^4\Gamma_{2\ -3/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ -3/2} \begin{pmatrix} 0 & \frac{-3\sqrt{2}}{2} & \frac{3\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}; \end{matrix}
\end{aligned}$$

 ${}^4F^2F$

$$\begin{aligned}
& \begin{matrix} {}^2\Gamma_5^0{}_{1/2} & {}^2\Gamma_5^+{}_{1/2} & {}^2\Gamma_5^-{}_{1/2} \\ {}^4\Gamma_{2\ 1/2} \begin{pmatrix} 2\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{6} & -\sqrt{6} \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ 1/2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{2} & -\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ {}^4\Gamma_{2\ 3/2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{6} & -\sqrt{6} \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ 3/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{matrix} \\
& \begin{matrix} {}^2\Gamma_5^0{}_{1/2} & {}^2\Gamma_5^+{}_{1/2} & {}^2\Gamma_5^-{}_{1/2} \\ {}^4\Gamma_{2\ -1/2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{2} & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ -1/2} \begin{pmatrix} 2\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{6} & \sqrt{6} \end{pmatrix}; \\ {}^4\Gamma_{2\ -3/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ -3/2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{6} & \sqrt{6} \end{pmatrix}; \end{matrix}
\end{aligned}$$

 ${}^4F^4F$

$$\begin{aligned}
& \begin{matrix} {}^4\Gamma_5^0{}_{1/2} & {}^4\Gamma_5^+{}_{1/2} & {}^4\Gamma_5^-{}_{1/2} \\ {}^4\Gamma_{2\ 1/2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & \sqrt{3} \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ 1/2} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ {}^4\Gamma_{2\ 3/2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & \sqrt{3} \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ 3/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{matrix} \\
& \begin{matrix} {}^4\Gamma_5^0{}_{3/2} & {}^4\Gamma_5^+{}_{3/2} & {}^4\Gamma_5^-{}_{3/2} \\ {}^4\Gamma_{2\ 1/2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & \sqrt{3} \\ 3 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ 1/2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & \sqrt{3} \\ 3 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ {}^4\Gamma_{2\ 3/2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ 3/2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{matrix} \\
& \begin{matrix} {}^4\Gamma_5^0{}_{1/2} & {}^4\Gamma_5^+{}_{1/2} & {}^4\Gamma_5^-{}_{1/2} \\ {}^4\Gamma_{2\ -1/2} \begin{pmatrix} 0 & -2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ -1/2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & \sqrt{3} \end{pmatrix}, \\ {}^4\Gamma_{2\ -3/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ -3/2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & \sqrt{3} \end{pmatrix}, \end{matrix} \\
& \begin{matrix} {}^4\Gamma_5^0{}_{-3/2} & {}^4\Gamma_5^+{}_{-3/2} & {}^4\Gamma_5^-{}_{-3/2} \\ {}^4\Gamma_{2\ -1/2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & \sqrt{3} \\ -3 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ -1/2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & \sqrt{3} \\ -3 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ {}^4\Gamma_{2\ -3/2} \begin{pmatrix} -3 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & {}^4\Gamma_{2\ -3/2} \begin{pmatrix} -3 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{matrix}
\end{aligned}$$

三、鉻离子能級在晶場中的分裂与相互影响

我們首先討論 B , R , S 綫的能級。按 Finkelstein 与 Van Vleck (以下簡稱 F-V) 同样方法解 ($L\Gamma$) 表象中立方場与庫仑場的长期方程 Γ_4 , Γ_5 及 Γ_3 。这些方程的获得只要

Γ_4 , Γ_5 及 Γ_3 的立方場矩陣元^[6] 加上庫仑能矩陣元, 立方場参数为 $D_q = 1700 \text{ cm}^{-1}$, 庫仑能参数取为 $C = 4B$, $B = 700 \text{ cm}^{-1}$ ^[10] (B , C 为 Racah 参数). 于是有 (矩陣元的单位为 D_q):

$$\Gamma_5: \begin{vmatrix} {}^2H & {}^2G & {}^2F & {}^2D & {}^2D \\ 7.313-E & -1.60 & -1.053 & 7.31 & -1.593 \\ -1.60 & 8.445-E & 2.534 & -2.93 & 3.832 \\ -1.053 & 2.534 & 14.490-E & 5.77 & 2.52 \\ 7.31 & -2.93 & 5.77 & 18.588-E & 7.841 \\ -1.593 & 3.832 & 2.52 & 7.841 & 14.163-E \end{vmatrix} = 0; \quad (1)$$

$$\Gamma_4: \begin{vmatrix} {}^2H^1 & {}^2H^2 & {}^2G & {}^2F & {}^2P \\ 11.26-E & 0 & 6.18 & 1.72 & 0.585 \\ 0 & 6.037-E & 4.46 & -0.63 & 4.98 \\ 6.18 & 4.46 & 5.588-E & -1.73 & -2.77 \\ 1.72 & -0.63 & -1.73 & 15.82-E & -5.88 \\ 0.585 & 4.98 & -2.77 & -5.88 & 8.647-E \end{vmatrix} = 0; \quad (2)$$

$$\Gamma_3: \begin{vmatrix} {}^2H & {}^2G & {}^2D & {}^2D \\ 10.647-E & 9.64 & 5.48 & -1.195 \\ 9.64 & 6.302-E & 5.86 & -7.66 \\ 5.48 & 5.86 & 23.588-E & 2.391 \\ -1.195 & -7.66 & 2.391 & 9.638-E \end{vmatrix} = 0. \quad (3)$$

解方程(1), (2), (3), 得最低根及相应的本征函数为:

$$E_{\Gamma_5} = 0.043D_q, \quad E_{\Gamma_4} = -3.645D_q, \quad E_{\Gamma_3} = -4.05D_q,$$

$$\varphi_{\Gamma_5} = 0.597H_{\Gamma_5} - 0.340G_{\Gamma_5} + 0.247F_{\Gamma_5} - 0.542{}_aD_{\Gamma_5} + 0.416{}_bD_{\Gamma_5}; \quad (4)$$

$$\varphi_{\Gamma_4} = 0.301H_{\Gamma_4}^1 + 0.512H_{\Gamma_4}^2 - 0.626G_{\Gamma_4} - 0.205F_{\Gamma_4} - 0.461P_{\Gamma_4}; \quad (5)$$

$$\varphi_{\Gamma_3} = 0.438H_{\Gamma_3} - 0.785G_{\Gamma_3} + 0.116{}_aD_{\Gamma_3} - 0.422{}_bD_{\Gamma_3}. \quad (6)$$

应该指出, 自由 Cr^{3+} 离子能级的实验值相当于参量 $B = 918 \text{ cm}^{-1}$ ^[11], 比上面取的 $B = 700 \text{ cm}^{-1}$ 为高. 若按自由铬离子的实验值^[7] 解上面的长期方程, 使得 E_{Γ_5} , E_{Γ_4} , E_{Γ_3} 分别为 26800 cm^{-1} , 18200 cm^{-1} , 18300 cm^{-1} , 比上面的解 20500 cm^{-1} , 14200 cm^{-1} , 13500 cm^{-1} (由特征根 E_{Γ_5} , E_{Γ_4} , E_{Γ_3} 的数值, 并考虑到基态分裂后的 Γ_2 为 $-12D_q$ 算得) 高. 根据已有的分析^[4], 已经肯定了 Γ_3 , Γ_5 两个能级就是实验中所观察到的 R 綫, B 綫 (14400 cm^{-1} , 21000 cm^{-1}). 这表示 $B = 700 \text{ cm}^{-1}$ 的解与实验值更符合. 可能在晶场作用下, 电子相互間的庫仑作用是減弱了.

至于 Γ_4 , W. Low^[5] 认为就是 S 綫 (15100 cm^{-1}), 从能级来看是相近的.

现在进一步讨论由于自旋轨道、三角场作用而引起的 B , S , R 綫的分裂. S-P^[10] 在他的文章中谈到: “这里假定三角场具有对称 T_2 , 具有对称 A_2 与 T_1 的三角场被认为是弱的, 因为它们分别起始于电子坐标展开式的六次与四次项.” 这里没有指出是否考虑了具有 T_2 (即我們的 Γ_5) 的四级三角场. 不过可以注意, S-P 的 K , K' 定义以及用 d 电子

波函数而得的 $K = K'$ 。实际计算表明,只有二级三角场才满足这个关系式。

Schawlow, Piksis, Sugano^[10-13] 等在研究 MgO 中 Cr^{3+} 的吸收线由于压强而引起分裂的一文中曾谈到:“应注意到情形 iii 的三角场参数 K 符号是正的,与红宝石中的情形反号。正如所预期的,因为这里氧离子的八面体是沿着 $[1, 1, 1]$ 方向被压缩,而在红宝石中则是被拉长。”因而红宝石中的三角场形变以及由此而引起的三角场 V_T 应具有上文中三角场的同样表示式。参照 Kanamori^[15], 这表式也可以写为

$$V_T \propto C_1 r^2 \left(\frac{xy + yz + zx}{r^2} \right) + H_1 r^4 \left(\frac{x^3 y + yx^3 + y^3 z + zy^3 + z^3 x + xz^3}{r^4} - 6 \frac{(x + y + z)xyz}{r^4} \right),$$

式中 $C_1 = 11.93R^{-3}$; $H_1 = 10.21R^{-5}$; $r^2/R^2 = 0.0918^{[10,16]}$; $r^4/R^4 = 0.0179$; 上面括号内的齐次式,可分别用 D 与 G 的 Γ , 各分量表出。

这样,三角场 V_T 只有一个待确定的参数,即 d 电子的三角场分裂参数 K 。三角场与自旋轨道作用的一般形式为

$$V_T: \quad \begin{matrix} \Gamma^+ & \Gamma^0 & \Gamma^- \\ \begin{pmatrix} 0 & -F & -iF \\ -F & 0 & -iF \\ iF & iF & 0 \end{pmatrix}, \end{matrix} \quad V_S: \quad \begin{matrix} \Gamma_{\pm 1/2}^+ & \Gamma_{\mp 1/2}^0 & \Gamma_{\pm 1/2}^- \\ \begin{pmatrix} 0 & \mp \lambda & \mp \lambda \\ \mp \lambda & 0 & \lambda \\ \mp \lambda & \lambda & 0 \end{pmatrix}; \end{matrix}$$

表 4 中给出了 d 电子与 $3d^3$ 电子能级的三角场 F 值(单位为 K)。表 5 中给出了自旋轨道作用的 λ 值(单位为 d 电子的自旋轨道作用参量 δ_d)。

现在用正交变换

$$\begin{aligned} X^- &= (\bar{\omega}\Gamma^+ + \Gamma^0 - i\omega\Gamma^-)/\sqrt{3}, \\ X^0 &= (\Gamma^+ + \Gamma^0 - i\Gamma^-)/\sqrt{3}, \\ X^+ &= -(\omega\Gamma^+ + \Gamma^0 - i\bar{\omega}\Gamma^-)/\sqrt{3}, \quad \omega = e^{i\frac{2\pi}{3}}, \end{aligned}$$

于是得到以 X^+ , X^0 , X^- 为底的三角场及自旋轨道矩阵元 $V_T + V_S$:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} X^- & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & X^0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & X^+ & -\frac{1}{2} \\ \sqrt{3}\lambda + F & \sqrt{3}(1+i)\lambda & -\sqrt{3}\lambda & \frac{3+\sqrt{3}}{2}(1+i)\lambda & & & & \\ & -\sqrt{3}\lambda + F & \frac{-3+\sqrt{3}}{2}(1-i)\lambda & \sqrt{3}\lambda & & & & \\ & & -2F & & -\sqrt{3}\lambda & \frac{+3+\sqrt{3}}{2}(1+i)\lambda & & \\ & & & -2F & \frac{-3+\sqrt{3}}{2}(1-i)\lambda & +\sqrt{3}\lambda & & \\ & & & & -\sqrt{3}\lambda + F & -\sqrt{3}(1+i) & \sqrt{3}\lambda + F & \end{pmatrix},$$

对自旋分量 $\pm \frac{1}{2}$ 作么正变换:

$$\begin{array}{cc} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1'}{2} \left(\begin{array}{cc} \frac{1+\sqrt{3}}{\sqrt{6+2\sqrt{3}}} & \frac{1+i}{\sqrt{6+2\sqrt{3}}} \\ \frac{1-\sqrt{3}}{\sqrt{6-2\sqrt{3}}} & \frac{1+i}{\sqrt{6-2\sqrt{3}}} \end{array} \right) & \\ -\frac{1'}{2} \left(\begin{array}{cc} \frac{1+\sqrt{3}}{\sqrt{6+2\sqrt{3}}} & \frac{1+i}{\sqrt{6+2\sqrt{3}}} \\ \frac{1-\sqrt{3}}{\sqrt{6-2\sqrt{3}}} & \frac{1+i}{\sqrt{6-2\sqrt{3}}} \end{array} \right) & \end{array}$$

$V_T + V_S$ 矩陣便成为可約的了。

$$\begin{pmatrix} \frac{1'}{2} & X^- & -\frac{1'}{2} & \frac{1'}{2} & X^0 & -\frac{1'}{2} & \frac{1'}{2} & X^+ & -\frac{1'}{2} \\ F + \lambda & & & & \sqrt{2}\lambda & & & & \\ & F - \lambda & & & & & & & \\ & & -2F & & & & & & \sqrt{2}\lambda \\ \sqrt{2}\lambda & & & & -2F & & & & \\ & & & & & F - \lambda & & & \\ & & \sqrt{2}\lambda & & & & & & F + \lambda \end{pmatrix}.$$

对自旋进行么正变换的物理意义是使自旋量子化的方向由立方場方向轉至三角場方向;

$\pm \frac{1'}{2}$ 表沿三角場方向的自旋投影 S_z 值。

解上面长期方程,得

$$X = F - \lambda; \quad \frac{-F + \lambda \pm \sqrt{(3F + \lambda)^2 + 8\lambda^2}}{2}. \quad (8)$$

由表 4、表 5 得一个 d 电子之 F 与 λ 值为 K 及 $\delta_{d/2}$, 由上面矩陣得

$$\langle X_{\frac{1}{2}}^+, |V_T| X_{\frac{1}{2}}^+ \rangle = K, \quad (9)$$

$$\langle X_{\frac{1}{2}}^+, |\zeta L \cdot S| X_{\frac{1}{2}}^+ \rangle = -\delta_{d/2}; \quad (10)$$

利用(8)式可求得 B 与 S 綫的分裂。

应用表 4 及表 5 可計算得三角場能 F 及自旋軌道作用能 λ :

$$F_{T_5} = \langle \varphi_{T_5^0} | V_T | \varphi_{T_5^+} \rangle = 0.057 K, \quad (11)$$

$$F_{T_4} = \langle \varphi_{T_4^0} | V_T | \varphi_{T_4^+} \rangle = 0.308 K,$$

$$-\lambda_{T_5} = \langle \varphi_{T_5^+} | \zeta L \cdot S | \varphi_{T_5^+} \rangle = -0.2856 \delta_d, \quad (12)$$

$$-\lambda_{T_4} = \langle \varphi_{T_4^+} | \zeta L \cdot S | \varphi_{T_4^+} \rangle = 0.1556 \delta_d;$$

参照 S-T 取定 $K = -300$ 及 $\delta_d = 250$ (单位 cm^{-1}).

将上面参数值代入(8)式,便可解得 B 綫与 S 綫的能級分裂值(单位 cm^{-1}):

$$B \text{ 綫: } F_{T_5} = -17.1, \quad \lambda_{T_5} = 71.5,$$

$$B_1(\pm \frac{1}{2} X^\pm) = -88, \quad B_2(\pm \frac{1}{2} X^\mp) = -58, \quad B_3(\pm \frac{1}{2} X^0) = +146;$$

$$S \text{ 綫: } F_{\Gamma_4} = -92.3, \quad \lambda_{\Gamma_4} = -38.8, \\ S_1(\pm \frac{1}{2} X^\mp) = -140, \quad S_2(\pm \frac{1}{2} X^\pm) = -54, \quad S_3(\pm \frac{1}{2} X^0) = 195,$$

四、 R 綫的分裂

T-S^[3] 认为 R 綫的分裂是由于 Γ_3 波函数在三角場与自旋軌道同时作用时所引起的, 并由 Spin-Hamilton 方法求得 Γ_3 之本征分裂. 現从二級微扰理論来探討这个問題^[8,9]. 按 Van Vleck, 形状为如下的矩陣:

$$\begin{matrix} & m & k & n & l & \cdots \\ m & \begin{pmatrix} -E & & H'_{mn} & H'_{ml} & \cdots \\ & -E & H'_{kn} & H'_{kl} & \cdots \\ H'_{nm} & H'_{nk} & E_n - E_m - E & H'_{nl} & \cdots \\ H'_{lm} & H'_{lk} & H'_{ln} & E_l - E_m - E & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \end{matrix}, \quad (13)$$

經過二級微扰后, 上面第 m, k 行列的矩陣元便成为

$$\begin{pmatrix} \sum \frac{H'_{ml} H'_{lm}}{E_m - E_l} - E & \sum \frac{H'_{ml} H'_{lk}}{E_m - E_l} \\ \sum \frac{H'_{kl} H'_{lm}}{E_m - E_l} & \sum \frac{H'_{kl} H'_{lk}}{E_m - E_l} - E \end{pmatrix}. \quad (14)$$

由于微扰能量 H' 是由于三角場 V_T 与自旋軌道作用 $\zeta L \cdot S$ 的同时作用所引起, 故可将 H' 表示成:

$$H' = V_T + \zeta L \cdot S = V_T + V_S \quad (15)$$

及

$$\bar{H}' = \bar{V}_T + \bar{V}_S.$$

由矩陣(14)不难看出, 在二級微扰下, 微扰能量是以 $H' \cdot \bar{H}'$ 的形式出現的, 而

$$H' \cdot \bar{H}' = V_T \bar{V}_T + V_S \bar{V}_S + V_S \bar{V}_T + V_T \bar{V}_S. \quad (16)$$

由表 6 及表 7 可以得出 Γ_3 与 Γ_4 在立方場表象中(除一参数因子外)三角場与自旋軌道作用矩陣有如下形式:

$$\begin{matrix} V_T & \xi & \eta & \zeta \\ u \begin{pmatrix} -\sqrt{3}i & -\sqrt{3} \\ -i & 1 & 2i \end{pmatrix}, \\ v \end{matrix} \quad (17)$$

$$\begin{matrix} V_S & \xi^- & \eta^- & \zeta^+ & \xi^+ & \eta^+ & \zeta^- \\ u^+ \begin{pmatrix} -1 & -1 & 2 \\ \sqrt{3} & -\sqrt{3} \end{pmatrix}, & u^- \begin{pmatrix} -1 & 1 & -2 \\ \sqrt{3} & \sqrt{3} \end{pmatrix}; \\ v^+ & v^- \end{matrix}$$

式中 ξ, η, ζ 为 Γ_4 之三个分量 $\Gamma_4^+, \Gamma_4^-, \Gamma_4^0$; “+”, “-”代表自旋 $\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$; u 与 v 代表 Γ_3 之分量 Γ_3^0 及 Γ_3^1 , 即相当于(14)式中的 m, k . 由(17)式中可求得純粹三角場与純粹自旋軌道作用之矩陣元:

$$\begin{array}{ccccc} \underline{V_T V_T} & u & v & \underline{V_S V_S} & u & v \\ & u \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}, & & & u \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}; & \end{array} \quad (18)$$

由是知純粹三角場与自旋軌道作用皆不能引起 R 綫之分裂, 若三角場与自旋軌道同时作用, 須計及(16)式最后两个矩陣元。以 Γ_4 作中間态得 $(V_S V_T + V_T V_S)$ 之矩陣是

$$\begin{array}{cccc} & u^+ & u^- & iv^+ & iv^- \\ \begin{array}{c} u^+ \\ u^- \\ iv^+ \\ iv^- \end{array} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 4 & 4(1-i) \\ 0 & 0 & 4(1+i) & -4 \\ 4 & 4(1-i) & 0 & 0 \\ 4(1+i) & -4 & 0 & 0 \end{pmatrix} & & & \end{array} \quad (19)$$

同理亦可求得以 Γ_5 为中間态的 $(V_S \bar{V}_T + V_T \bar{V}_S)$ 之二級微扰矩陣, 其結果与(19)相同, 但符号相反。解长期方程(19), 得特征根为

$$E = \pm 4\sqrt{3}. \quad (20)$$

为了求出实际能級分裂数值, 还得将(20)的特征根乘一参数。下面我們从波函数(3), (4), (5)及表 6、表 7 来計算这个数值。

令

$$\rho' = \frac{\langle \varphi_{\Gamma_3^0} | V_S \bar{V}_T + V_T \bar{V}_S | \varphi'_{\Gamma_3} \rangle}{\langle u^+ | V_S \bar{V}_T + V_T \bar{V}_S | v^+ \rangle}. \quad (21)$$

对于以 Γ_5, Γ_4 为中間态的 $\rho'_{\Gamma_4}, \rho'_{\Gamma_5}$ 分别为

$$\begin{aligned} \rho'_{\Gamma_5} &= -0.071 K \delta_d, \\ \rho'_{\Gamma_4} &= -0.0199 K \delta_d; \end{aligned} \quad (22)$$

应用 K, ρ_d 的数值及(22), 可求得参数 ρ 的值为

$$\rho = \frac{\rho'_{\Gamma_4}}{E_{\Gamma_4} - E_{\Gamma_5}} + \frac{\rho'_{\Gamma_5}}{E_{\Gamma_5} - E_{\Gamma_3}} = 2.88 \text{ cm}^{-1},$$

将 ρ 的值与特征值(20)相乘, 便得能級分裂为 40 cm^{-1} 。比实验值 29 cm^{-1} 显得大些, 但若参照 $S-P^{[10]}$ 在取三角場与自旋軌道作用参数时, 引进共价因子 $1 - \epsilon = 0.81$, 則分裂值为 $(1 - \epsilon) \times 40 = 32 \text{ cm}^{-1}$, 与实验值符合得較好。

五、基态的分裂

自由离子的基态 4F 分裂后, 便得 $^4T_2, ^4T_4, ^4T_5$, 而 4T_2 为在晶場作用下的基态。計算証明, 4T_2 与 $^4T_4, ^2T_4$ 的自旋作用为零。因此在 4T_2 与 $^4T_4, ^2T_4$ 間不存在着微扰作用, 但 4T_2 与 $^4T_5, ^2T_5$ 之間可能存在着以 Γ_5 为中間态的二級微扰 $V_S \bar{V}_S$ 的作用。这种微扰作用可以利用表 8 所給出的矩陣元进行計算。若略去分量 $E_{\Gamma_5^+}, E_{\Gamma_5^0}, E_{\Gamma_5^-}$ 的微小差异, 令它們具有同样能量 E_{Γ_5} , 則得 4T_2 以 4T_5 或 2T_5 作中間态的二級微扰矩陣为

$$\begin{pmatrix} \pm \frac{1}{2} & \pm \frac{3}{2} \\ \frac{15}{E_{\Gamma_2} - E_{\Gamma_5}} & 0 \\ 0 & \frac{15}{E_{\Gamma_2} - E_{\Gamma_5}} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \pm \frac{1}{2} & \pm \frac{3}{2} \\ \frac{12}{E_{\Gamma_2} - E_{\Gamma_5}} & 0 \\ 0 & \frac{12}{E_{\Gamma_2} - E_{\Gamma_5}} \end{pmatrix}.$$

由此看到二級微扰 $V_S \bar{V}_S$ 也不能使 $\pm \frac{1}{2}$ 与 $\pm \frac{3}{2}$ 分裂, 那么实验上观察到的 0.38 cm^{-1} 的分裂究竟是如何产生的呢?

有可能是由于下面原因: 即由于三角场与自旋轨道的作用, Γ_5 的三个分量实际上具有不同的能量. 设能级 m 与 n 的波函数为 φ_m 与 φ_n , 经三角场 $(V_T)_{mn}$ 微扰后, 新的波函数便是

$$\varphi_m + \frac{(V_T)_{mn}}{E_m - E_n} \varphi_n, \quad \varphi_n + \frac{(V_T)_{nm}}{E_n - E_m} \varphi_m.$$

又设基态 $^4\Gamma_2$ 与 φ_m, φ_n 间的自旋轨道作用矩阵元为 $(V_S)_m, (V_S)_n$, 于是新的波函数与基态间的 V_S 矩阵元为

$$(V_S)_m + \frac{(V_T)_{mn}}{E_m - E_n} (V_S)_n, \quad (V_S)_n + \frac{(V_T)_{nm}}{E_n - E_m} (V_S)_m.$$

对二級微扰的增量便是

$$\begin{aligned} & \left[(V_S)_m + \frac{(V_T)_{mn}}{E_m - E_n} (V_S)_n \right]^2 \frac{1}{E_{\Gamma_2} - E_m} - \frac{(V_S)_m^2}{E_{\Gamma_2} - E_m} + \\ & + \left[(V_S)_n + \frac{(V_T)_{nm}}{E_n - E_m} (V_S)_m \right]^2 \frac{1}{E_{\Gamma_2} - E_n} - \frac{(V_S)_n^2}{E_{\Gamma_2} - E_n} = \\ & = \frac{2(V_T)_{mn}(V_S)_m(V_S)_n}{(E_{\Gamma_2} - E_m)(E_{\Gamma_2} - E_n)}, \end{aligned} \quad (23)$$

式中

$$(V_S)_m = \langle \varphi_{\Gamma_2} | V_S | \varphi_{\Gamma_5} \rangle,$$

$$(V_T)_{mn} = \langle \varphi_{\Gamma_5} | V_T | \varphi_{\Gamma_5} \rangle;$$

可以利用表 8 求得 $V_S V_T V_S$ 之微扰矩阵元(除一常数因子 ρ 外)为

$$\begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & -1+i & i & \\ \frac{1}{2} & -1-i & & i \\ -\frac{1}{2} & -i & & 1-i \\ -\frac{3}{2} & & -i & 1+i \end{pmatrix} \cdot 4\sqrt{3}.$$

这矩阵与用 Spin-Hamilton 方法 $D[S_z'^2 - S'(S' + 1)]^{[17]}$ 所算得的形式一样. 这矩阵的特征根为

$$x = \pm 12.$$

現在求常数因子 ρ , 以 2T_5 为中間态时貢獻很小, 可略去, 以 4T_5 为中間态时, 算出

$$\rho_{4T_5} = 0.00466,$$

能級分裂为 0.112 cm^{-1} .

为了决定分裂的符号, 只要将 Spin-Hamilton $D[3S_z^2 - S'(S' + 1)]^{[17]}$ 的矩陣元与上面的矩陣元进行比较, 便得 $D = -0.112 \text{ cm}^{-1}$.

最后, 列出本文計算結果、S-P 計算結果与实验值如下:

能 級 分 裂	S-P 計算結果	本文計算值	实 驗 值
$B_3 - B_2$	304	204	289 ^[18]
$B_2 - B_1$	127	30	75 ^[4]
$S_3 - S_2$	-123	249	—
$S_2 - S_1$	-33	94	—
$R_2 - R_1$	32	32	29 ^[4]
$E_{\pm\frac{1}{2}} - E_{\pm\frac{3}{2}}$	0.24	0.11	0.38 ^[18]

在工作进行中, 与呂大元先生、刘順福同志进行了有益的討論; 王潤文同志协助了本文的計算与整理工作, 作者表示感謝.

本文定稿过程中, 李蔭远先生提了許多很宝贵的意見, 对作者帮助很大, 謹表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] Tanabe, Y. and Sugano, S., *J. Phys. Soc., Japan*, **9** (1954), 753 766.
- [2] Tanabe, Y. and Kamimura, H., *J. Phys. Soc., Japan*, **13** (1958), 394.
- [3] Sugano, S. and Tanabe, Y., *J. Phys. Soc., Japan*, **13** (1958), 880.
- [4] Sugano, S. and Tsujikawa I., *J. Phys. Soc., Japan*, **13** (1958), 899.
- [5] Low, W., *J. Chem. Phys.*, **33** (1960), 1162.
- [6] Finkelstein, R. and Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.*, **8** (1940), 790.
- [7] Moore, C. E., *Atomic Energy Levels*, Vol. I. II (1949).
- [8] Schiff, L. I., *Quantum Mechanics* (1955), 157.
- [9] Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.*, **33** Sec. 4 (1929), 467.
- [10] Sugano, S. and Peter, M., *Phys. Rev.*, **122** (1961), No. 2, 381.
- [11] Condon, E. U. and Shortley, G. H., *The Theory of Atomic Spectra* (1935), 63.
- [12] Schawlow, A. L., Piskis, A. H., Sugano, S., *Phys. Rev.*, **122** (1961), 1469.
- [13] Коплянский, А. А., Москвин, Н. А., Прежевуский, А. К., *Опт. и спектр.*, **10** (1961), 368. Коплянский, А. А., *Опт. и спектр.*, **10** (1961), 165.
- [14] Bethe, H., *Ann. Phys.*, **3** (1929), 133.
- [15] Kanamori, J., *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)*, **17** (1957), 197.
- [16] Watson, R. E., *Mass. Inst. Technol. Solid-State and Molecular Theory Group Tech. Report*, No. 12 (June 15, 1959) (unpublished).
- [17] Low, W., *Paramagnetic Resonance in Solids*.
- [18] Deutschbein, E. O., *Ann Physik*, **14** (1932), 729.
- [19] Маненков, А. А., Прохоров, А. М., *ЖЭТФ*, **28** (1955), 762; *Soviet. Phys. — JETP*, **1** (1955), 611.

CALCULATION OF THE ENERGY LEVELS AND THE SPLITTINGS OF THE SHARP LINES IN THE ABSORPTION SPECTRUM OF RUBY

TAN WEI-HAN

(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

By means of the LI representation the author calculated the energy levels and the splittings of sharp lines in ruby. The interaction between various configurations has been taken into account. The splittings of energy levels of R and B lines so obtained agree well with experimental results. But the splitting of ground state comes out too small to be compared with experiment. It may be attributed to the perturbation of the higher energy levels.