

紅宝石吸收寬帶的強度*

黃 錫 毅
(中 国 科 学 院)

提 要

紅宝石晶体中 Cr^{3+} 与六个近邻 O^{2-} 組成一个有严重畸变的正八面体,因而高阶奇晶場与一阶奇晶場有相同的数量級。由于紅宝石中 Cr^{3+} 的格位近似保持 C_{3v} 对称, T_{2u} 型的高阶晶場非常小,可以忽略。但 T_{1u} , A_{2u} 型高阶晶場对紅宝石吸收譜强度則原則上不能予以忽視。对于 Y 带和 U^\perp 带,高阶晶場有显著貢獻,但对 U^\parallel 带,所产生的强度非常小。

本文考虑了格点奇对称振动对 U , Y 带强度的貢獻,发现 U^\parallel 带主要是奇振动与电子耦合产生的吸收譜。由此出发,討論了紅宝石寬带振子强度、带形等問題,得到了与实验相符合的結果。

一、引 言

紅宝石吸收光譜的理論近年来已取得了很大的进展, Y. Tanabe 和 S. Sugano (后面簡称 T-S) 于 1954 年在“強場表象” $S\Gamma$ 的基础上,曾对过渡族順磁离子的 d^2-d^0 組态在立方場下的分裂譜項进行計算,得到了一些很有价值的能級图^[1],使晶体离子的許多譜綫可以在晶場理論的基础上得到解释^[2,5]。 S. Sugano 和 Y. Tanabe 在 1958 年^[8], S. Sugano 和 M. Peter 在 1961 年^[4] 进一步考虑了較弱的三角場和自旋軌道作用,对紅宝石吸收綫进行了比較系統和全面的分析,从而使光譜范围内的紅宝石吸收譜如 U 带 ($\sim 18,000 \text{ cm}^{-1}$), Y 带 ($\sim 25,000 \text{ cm}^{-1}$), $R_1(14418 \text{ cm}^{-1})$, $R_2(14447 \text{ cm}^{-1})$, $B_1(20993 \text{ cm}^{-1})$, $B_2(21068 \text{ cm}^{-1})$, $B_3(21357 \text{ cm}^{-1})$ 得到滿意的証認。但在 T-S 的工作里,对于紅宝石吸收寬带 U , Y 的理論相当粗糙,有許多明显的实验現象不能解释。依据他們的理論, U 带与 Y 带的二色性分別为

$$\left. \begin{aligned} \omega(U^\parallel) : \omega(U^\perp) &= 0 : 1, \\ \omega(Y^\parallel) : \omega(Y^\perp) &= 4 : 1, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

而实验观察值为^[8]

$$\omega(U^\parallel) : \omega(U^\perp) : \omega(Y^\parallel) : \omega(Y^\perp) = 1 : 3 : 6 : 3. \quad (2)$$

因此它只定性地解释了实验現象。

他們的三角場裂距的理論值对 U , Y , X 带分別为 $\frac{3}{2}K$, $\frac{3}{2}K$, $3K$ ^[8] (K 为三角場参数),但实验值分別給出的是: 450 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ^[9],因而理論与实验也不符合。

紅宝石的銳綫是由自旋禁戒的电偶极跃迁所产生,它的強度必須經由自旋軌道耦合

* 1963年3月18日收到。

从邻近的宽带输送。因而宽带的强度和位置对锐线的性质具有决定性的意义，T-S 关于锐线相对强度的计算最终依赖于取用实验值(2)，否则与实验对比是较困难的。不言而喻，对于红宝石宽带需要一个更全面的理论，才能得到与实验符合的结果。

本文第二到第四节讨论高阶奇晶场类型及其对宽带强度的贡献。第五节讨论奇振动与电子耦合产生的电偶极跃迁对红宝石宽带强度的影响，指出 U^{II} 带主要是奇振动与电子耦合产生的吸收谱，并满意地解释了 U, Y 带的实验带形。第六节对磁偶极强度进行了计算，指出这种跃迁对红宝石并不重要。

二、红宝石 Cr^{3+} 离子的格位对称

红宝石是刚玉晶体 (Al_2O_3) 掺入少量的 Cr^{3+} 杂质， Cr^{3+} 近似地替代了 Al^{3+} 原来在晶

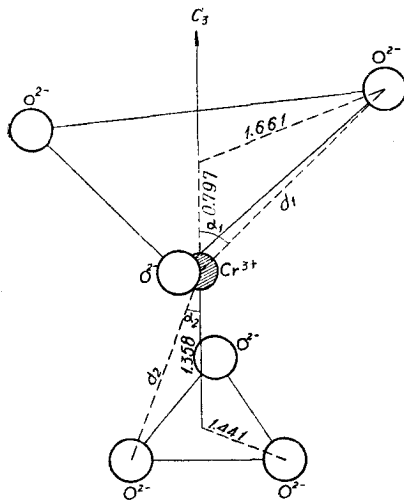


图1 红宝石 Cr^{3+} 近邻六个 O^{2-} 的排列 (设 Cr^{3+} 杂质在 Al^{3+} 的原位上)

体中的位置。 Al^{3+} 的最近邻有六个 O^{2-} 离子。 $Cr^{3+}-6O^{2-}$ 系统构成畸变颇显著的正八面体，如图1所示。这个八面体的两个相对的等边三角形的大小并不相等。大的三角形边长为 2.87 \AA ，小的三角形边长为 2.48 \AA 。并且 Al^{3+} 离子也不在两个三角形平面之间的中点上， Al^{3+} 距大三角形平面为 0.797 \AA ，距小三角形平面为 1.358 \AA [4] 体系的对称性严格说来只剩下 C_3 对称。但在大多数情况下，可以认为阳离子在 Al_2O_3 中的格位具有 C_{3v} 对称，因为大、小两个三角形相对于近似镜面只偏转了 $2^\circ 8.5'$ 的角度 [13]。

Cr^{3+} 替代 Al_2O_3 晶体中的 Al^{3+} 后，并不一定仍在 Al^{3+} 原来的位置上，但仍保持 Al^{3+} 的格位对称 [13]。

三、高阶奇晶场及其对称类型

红宝石 U, Y 带已被证明为由基态 $t_2^3 e^1 A_2$ 分别至激发态 $t_2^2 e^2 T_2, t_2^2 e^2 T_1$ 的电偶极跃迁，跃迁过程中改变了“晶场组态” $t^n e^{N-n}$ ，因而引起较大的带宽 [5] (约 2000 cm^{-1})，电偶极跃迁在 d^3 组态间是严格禁戒的，但在晶体中，由于晶格奇对称振动与电子的耦合或奇对称晶场的出现(下面简称奇振动与奇晶场)，使 Cr^{3+} 离子的基态和激发态都可以混进奇宇称的高激发态，而使禁戒得到部分解除。红宝石晶体存在奇晶场，并且用奇晶场作为跃迁机构计算得到的谱线相对强度和 Zeeman 花样能够解释基本的实验事实，观察到的强度与温度的关系亦颇类似允许跃迁的形式 [6]，一般都认为奇晶场引起的电偶极强度是主要的。

红宝石的电偶极强度正比于下面矩阵元的绝对值平方：

$$\begin{aligned} \langle {}^4A_{2g} | \mathbf{P} | {}^4T_g M \rangle &= \sum_{\Gamma'_u M'} \frac{\langle {}^4A_{2g} | \mathbf{P} | {}^4\Gamma'_u M' \rangle \langle {}^4\Gamma'_u M' | V_{hem} | {}^4T_g M \rangle}{W({}^4T_g) - W({}^4\Gamma'_u)} + \\ &+ \sum_{\Gamma'_u M'} \frac{\langle {}^4A_{2g} | V_{hem} | {}^4\Gamma'_u M' \rangle \langle {}^4\Gamma'_u M' | \mathbf{P} | {}^4T_g M \rangle}{W({}^4A_{2g}) - W({}^4\Gamma'_u)}. \end{aligned} \quad (3)$$

其中 \mathbf{P} 是体系的电偶极矢量 $\sum_i e_i \mathbf{r}_i$; $|^4T_g\rangle$ 是末态 4T_2 或 4T_1 ; $|^4T'_u\rangle$ 是奇宇称的高激发态; W 是各能级的能量; V_{hem} 是奇晶场算符.

如果假设 d 电子轨道不与 O^{2-} 相迭交, 晶场是 Laplace 方程的解, 一般可以用球谐函数展开:

$$V_{hem} = \sum_{n,m} A_n^m r^n Y_n^m(\theta, \varphi), \quad (4)$$

n 取奇数.

考虑到 C_3 对称性, 并假定 $|^4T_u\rangle$ 只取 d^2p 组态, 则(4)的展开式只需保留以下四项, 其他高次项的矩阵元都等于零:

$$V_{hem} = A_1^0 r Y_1^0(\theta, \varphi) + A_3^0 r^3 Y_3^0(\theta, \varphi) + A_3^{-3} r^3 Y_3^{-3}(\theta, \varphi) + A_3^3 r^3 Y_3^3(\theta, \varphi). \quad (5)$$

V_{hem} 是实函数, 故有 $A_1^0 = A_1^{0*}$, $A_3^0 = A_3^{0*}$, $A_3^{-3} = -A_3^{3*}$.

T-S 认为展式(5)中头一项的数量级最大, 其他高次项都较小. 第一项的对称性是 T_{1u} , 他们因而把奇晶场 V_{hem} 取为 $V_0(T_{1u})$ ^[8] 这种判断是缺乏根据的, 由此得到的宽带二色性不能正确解释实验. 红宝石中 Cr^{3+} 和近邻六个 O^{2-} 组成畸变严重的体系, (5)中各项的大小显然与这个八面体的形变有密切联系, 下面我们用简单的点电荷模型说明这个论断:

用点电荷模型(每个 O^{2-} 的电荷为 $-2e$)得到的 A_n^m 的表达式为

$$A_n^m = \sum_{i=1}^6 \frac{8\pi e^2}{2n+1} \frac{(-1)^m}{R_i^{n+1}} Y_n^{-m}(\theta_i, \varphi_i). \quad (6)$$

$(R_i, \theta_i, \varphi_i)$: 第 i 个 O^{2-} 的坐标

为确定起见, 坐标系用下面的取法: 原点取在 Cr^{3+} 的位置, z 轴(极轴)指向较大的三角形一面, x 轴与大三角形的一个中綫平行, 则

$$\left. \begin{aligned} A_1^0 &= 4\pi e^2 \sqrt{\frac{3}{\pi}} \left[\frac{\cos \alpha_1}{d_1^2} - \frac{\cos \alpha_2}{d_2^2} \right], \\ A_3^0 &= \frac{6\pi e^2}{\sqrt{7\pi}} \left[\frac{2\cos^3 \alpha_1 - 3\cos \alpha_1 \sin^2 \alpha_1}{d_1^3} - \frac{2\cos^3 \alpha_2 - 3\cos \alpha_2 \sin^2 \alpha_2}{d_2^3} \right], \\ A_3^{\pm 3} &= \mp \frac{3}{7} \sqrt{35} \sqrt{\pi} e^2 \left[\frac{\sin^3 \alpha_1}{d_1^3} - \frac{\sin^3 \alpha_2}{d_2^3} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$d_1, d_2, \alpha_1, \alpha_2$ 的意义参看图 1. 用第二节的数据, 得到

$$\left. \begin{aligned} d_1 &= 1.84 \text{ \AA}, \quad d_2 = 1.98 \text{ \AA}, \\ \alpha_1 &= 64^\circ 20', \quad \alpha_2 = 46^\circ 40'. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

由(7)不难看出, 奇晶场系数 $A_1^0, A_3^0, A_3^{\pm 3}$ 是由 Cr^{3+} 的上、下三角形大小的差异及 Cr^{3+} 与两个三角形平面距离不等的程度决定的. 如果 $\alpha_1 \cong \alpha_2, d_1 \cong d_2$, 则 $A_1^0 \cong A_3^0 \cong A_3^{\pm 3} \cong 0$, 所以 $Cr^{3+}-6O^{2-}$ 体系的畸变在很大程度上决定了各阶晶场的大小. 用实验上的(8)得到晶场项各系数的数值:

$$\left. \begin{aligned} A_1^0 &= -0.332\sqrt{\pi e^2} = -13.5 \times 10^{-12} \text{ 尔格/}\text{\AA}, \\ A_3^0 &= -0.110\sqrt{\pi e^2} = -4.48 \times 10^{-12} \text{ 尔格/}\text{\AA}^3, \\ A_3^3 &= \mp 0.098\sqrt{\pi e^2} = \mp 4.0 \times 10^{-12} \text{ 尔格/}\text{\AA}^3. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

由此看出, A_3^0 与 A_3^3 的数量级与 A_1^0 是可以相比的. 电子坐标 r (以下 r 以 \AA 为单位) 的 n 次幂 r^n 的期待值 \bar{r}^n 一般随 n 的增加而增大. 例如用氫原子 $3d$ 波函数算出的 $\bar{r} = 5.55 \text{\AA}$, $\bar{r}^3 = 895 \text{\AA}^3$ [7], 在晶体中, \bar{r}^n 的期待值可能有变化, 对奇晶场没有经验参数可做比较; 但不妨碍我们做数量级上的结论: 由于红宝石晶体中 Cr^{3+} 与六个近邻 O^{2-} 组成的八面体形变比较严重, 三阶奇晶场的大小具有与一阶奇晶场相当的数量级, 因此原则上必须考虑三阶场产生的电偶极强度.

用“立方张量” [3] 可以分类展开 (5) 各项, 把 (5) 写成

$$V_{hem}(r, \theta, \varphi) = A_1^0 r Y_1^0(\theta, \varphi) + A_3^0 r Y_3^0(\theta, \varphi) + \alpha r^3 [Y_3^{-3}(\theta, \varphi) - Y_3^3(\theta, \varphi)] + \beta r^3 [Y_3^{-3}(\theta, \varphi) + Y_3^3(\theta, \varphi)], \quad (10)$$

其中

$$\alpha = \frac{1}{2} (A_3^3 - A_3^{-3}), \quad \beta = \frac{1}{2} (A_3^3 + A_3^{-3}). \quad (11)$$

一阶场显然是 T_{1u} 型张量算符, 三阶场包含三种对称性: A_{2u} , T_{1u} , T_{2u} , 可以用 O_h 的子群 C_{3v} 进一步约化这三种张量算符的办法去进一步分类三阶场. 结果是 (10) 的最末项 $\beta r^3 [Y_3^{-3}(\theta, \varphi) + Y_3^3(\theta, \varphi)]$ 属于 T_{2u} 型张量算符, 其余两项是 A_{2u} 型晶场与 T_{1u} 型晶场之和.

在严格具有 C_{3v} 对称的体系中, 由镜面反射下晶场的不变性得知: $A_3^3 = -A_3^{-3}$, 因而 $\beta = 0$, 即晶场中不包含 T_{2u} -对称的成分. 红宝石的 Cr^{3+} 的格位对称近似保持 C_{3v} (第二节), β 的数值可以肯定相当小, 即使近邻六个 O^{2-} 构成的两个三角形有 5° 偏转, β 也只有一个 $i0.0027\sqrt{\pi e}$. 因此红宝石的高阶晶场中, T_{2u} 型晶场成分完全可以予以舍弃. 它不会对电子跃迁有显著贡献, 因而能够对跃迁强度起贡献的高阶场只有 T_{1u} 和 A_{2u} 型的对称性.

四、高阶奇晶场对于宽带强度的影响

考虑到三阶晶场的大小不能忽略, 奇晶场 V_{hem} 的正确表达式应为

$$V_{hem} = V_0(T_{1u}) + V_0(A_{2u}). \quad (12)$$

这里的足码 0 表示晶场对 C_{3v} 对称操作具有不变性. (12) 中第一项表示对称类型为 T_{1u} 的一阶和三阶晶场, 它决定的宽带二色性即为 (1) 式; T_{1u} 型的三阶场可以贡献宽带绝对强度, 但不改变 T-S 在只考虑一阶晶场时得到的二色性. 第二项是 A_{2u} 型的三阶晶场. 为了考查它的贡献, 我们近似忽略 (12) 中两项产生强度之间可能存在的相干效应. 把总强度归之于二者产生的强度之和. 由跃迁几率公式 (3) 得到 $V_0(A_{2u})$ 产生的电偶极强度:

$$\left. \begin{aligned} \omega(U^{\parallel}) &= \omega(U^{\perp}) = 0, \\ \omega(Y^{\perp}) &= \omega(Y^{\parallel}) = \gamma^2 ({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

其中 γ 是由约化矩阵元 [3] 和能量因子来决定的:

$$\gamma(^4A_2 \rightarrow ^4T_1) = \frac{1}{3} \left[\frac{\langle ^4A_2 \| P \| ^4T_{2u} \rangle \langle ^4T_{2u} \| V(A_{2u}) \| ^4T_1 \rangle}{W(^4T_{1g}) - W(^4T_{2u})} - \frac{\langle ^4A_2 \| V(A_{2u}) \| ^4A_{1u} \rangle \langle ^4A_{1u} \| P \| ^4T_1 \rangle}{W(^4A_{2g}) - W(^4A_{1u})} \right]. \quad (14)$$

(13) 指出 A_{2u} 型晶場對 U 帶沒有任何影響, 但對 Y 帶貢獻了絕對強度。單獨的 $V_0(A_{2u})$ 雖然不引起 Y 帶的二色性, 但它可以与 $V_0(T_{1u})$ 晶場一起較大地影響 Y 帶的二色性如下:

$$\begin{aligned} \omega(Y^{\parallel}) : \omega(Y^{\perp}) &= \left[\omega(Y^{\parallel}(T_{1u})) + \omega(Y^{\parallel}(A_{2u})) \right] : \left[\omega(Y^{\perp}(T_{1u})) + \omega(Y^{\perp}(A_{2u})) \right] = \\ &= \left[\frac{2}{3} \alpha^2(^4A_2 \rightarrow ^4T_1) + \gamma^2(^4A_2 \rightarrow ^4T_1) \right] : \left[\frac{1}{6} \alpha^2(^4A_2 \rightarrow ^4T_1) + \right. \\ &\quad \left. + \gamma^2(^4A_2 \rightarrow ^4T_1) \right], \end{aligned} \quad (15)$$

这里 α 为

$$\alpha(^4A_2 \rightarrow ^4T_2) = \frac{1}{3} \left[\frac{\langle ^4A_2 \| P \| ^4T_{2u} \rangle \langle ^4T_{2u} \| V_0(T_{1u}) \| ^4T_2 \rangle}{W(^4T_2) - W(^4T_{2u})} + \frac{\langle ^4A_2 \| V(T_{1u}) \| ^4T_{2u} \rangle \langle ^4T_{2u} \| P \| ^4T_2 \rangle}{W(^4A_2) - W(^4T_{2u})} \right], \quad (16)$$

$$\alpha(^4A_2 \rightarrow ^4T_1) = \frac{1}{3} \left[\frac{\langle ^4A_2 \| P \| ^4T_{2u} \rangle \langle ^4T_{2u} \| V(T_{1u}) \| ^4T_1 \rangle}{W(^4T_2) - W(^4T_{2u})} + \frac{\langle ^4A_2 \| V(T_{1u}) \| ^4T_{2u} \rangle \langle ^4T_{2u} \| P \| ^4T_1 \rangle}{W(^4A_2) - W(^4T_{2u})} \right]. \quad (17)$$

理論上計算常數 γ 与 α 是复杂的: 奇宇称高激发态的具体波函数、能量、奇晶場大小和精确形式都較难确定。由 Y 帶二色性的实验值(2)知道, α 与 γ 要求的比例約为 $\frac{\alpha^2}{\gamma^2} \doteq 3$ 。进一步的分析必須在理論上近似得到这个比值。由于三阶奇晶場对強度的貢獻不能忽略, A_{2u} 型晶場的引入是改进 Y 帶二色性理論的途径。

总结本节的結論如下:

1. 高阶場對 Y 帶相当重要, 它不仅貢獻絕對強度, 而且改变了 $T-S$ 的 Y 帶二色性。
2. 高阶場對 U 只貢獻上譜強度, 但和一阶場一样, 三阶場产生的 U^{\parallel} 譜強度为零。

实验上观察到不小的 U^{\parallel} 譜強度 $f = 1.3 \times 10^{-4[9]}$ ($\approx U^{\perp}$ 譜強度的三分之一), 显然与上述靜場的討論完全不符合。本文将証实(第五节) U^{\parallel} 帶是奇振动与电子耦合产生的譜。

工作进行中讀到 McClure^[9] 的新作, 他用点电荷模型和 $d-p$ 原子波函数的混合分析紅寶石吸收譜的相对強度問題。認為三阶晶場产生的电偶极跃迁具有决定性的意义, 远較一阶晶場重要。他的这个結論我們表示怀疑: 一、对于刚玉晶体順磁杂质吸收譜的計算, McClure 用了过大的晶場系数 $C_3^3 = 0.19$ 。他的 C_3^3 表示晶場偏离 C_{3v} 对称的程度, 与本文第三节引进的 β 有关系式 $C_3^3 = \frac{-i}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} (A_3^{-3} + A_3^3) \approx 0.03$, 比他本人用格点求和精确算得的 $C_3^3 = 0.038$ 大了五倍之多。McClure 本人也怀疑这个数值太大, 可惜他沒有

在得到精确的晶场参数计算值之后,相应地改进自己对实验的分析(见文献[9]表IV作者附注6)。过大的 C_3^3 , 违背了 Al_2O_3 晶体中杂质格位近似保持 C_{3v} 对称的事实,使 T_{2u} 型晶场不真实地增大,原来受晶场禁戒的 U^{II} 获得了不小的强度,但完全不能令人信服。二、McClure 用一阶场考虑的红宝石 U 带二色性与 T-S 的结果不一致。值得注意的是后者的计算基于对称分析的方法,没有对波函数做过任何近似假设。

如果把 C_3^3 系数取得合理,例如取 $C_3^3 = 0.04$, 用 McClure 自己的强度公式^[9],得到红宝石的相对强度如下:

	实 验	三阶晶场 贡 献	T-S 结果 (一阶场贡献)
T_{2A}	0.27	0.03	$\omega(T_{2A}):\omega(T_{2E}) = 0:1$
T_{2E}	1	1	
T_{1A}	2.3	6.0	$\omega(T_{1A}):\omega(T_{1E}) = 4:1$
T_{1E}	1.2	0.95	

(表中前二列数值取 T_{2E} 的 $f = 1$ 得到.)

三阶场贡献的宽带二色性为

$$\left. \begin{aligned} \omega(U^{II}):\omega(U^+) &= 0:1, \\ \omega(Y^{II}):\omega(Y^+) &= 6.3:1. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

比一阶晶场产生的二色性偏离实验更严重,三阶晶场产生的 U^{II} 带的强度也近乎为零。由表可以看出,一阶晶场和三阶晶场决定的 U 带二色性是近似相同的,但三阶场对 Y 带二色性有较大的改变,因而完全与本节的结论一致。

五、奇振动与电子耦合产生的吸收谱

1. 红宝石的奇振动

红宝石的晶格热振动能够产生新的作用在 d 电子上的奇对称场,这种振动-电子耦合导致出现新的电偶极跃迁强度。本节讨论这个机构对于吸收宽带的的影响。

d 电子在红宝石晶体中所受的奇对称场可写作

$$V^{(hem)}(r) = V_0^{(hem)}(r) + \sum_j V_j(r)Q_j, \quad (19)$$

$$V_j = \left(\frac{\partial V}{\partial Q_j} \right)_{Q=0}.$$

第一项为格点在平衡位置时产生的奇晶场,前面已讨论过。第二项是晶格热振动引起的振动-电子耦合作用。 Q_j 代表红宝石晶体奇对称(以 Cr^{3+} 为中心)的正则振动模,它包括刚玉晶体的格波和 Cr^{3+} 杂质附近可能出现的局域模。由于近邻格点贡献的晶场最重要,这些振动实际上主要通过近邻格点的运动来影响 d 电子的行为。本文暂时把红宝石格波和局域模的复杂计算留待以后解决。这里为了对红宝石奇振动-电子耦合对强度的影响作定性讨论,暂且考虑 $XY_6(Cr^{3+}-6O^{2-})$ 集团(Cluster)^[17,10,6,15] 的振动,即用 $Cr^{3+}-6O^{2-}$ 八面体的正则坐标作为(19)式中的 Q_j 。显然,嵌入实际晶体中的复合离子 $[Cr-6O]^{3+}$ 并不孤

立, 它可能受到整個晶格中其他組成離子的較大干擾, Q_i 應該是一定頻帶內格波和局域模的組合¹⁾. 在這裡, 我們認為 $\text{Cr}^{3+}-6\text{O}^{2-}$ 體系的本征頻率 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$ 是紅寶石聲子頻帶中對激發寬帶躍遷最有效的頻段的中心²⁾.

$\text{Cr}^{3+}-6\text{O}^{2-}$ 作為正八面體, 有三個奇振動模, 對稱性分別為 T_{1u}, T_{1u}, T_{2u} , 用 ν_3, ν_4, ν_6 ($\nu_3 < \nu_4$) 分別表示其頻率. 採用 Koide-Pryce 的近似¹⁰⁾, 中心力模型給出的頻率為³⁾

$$M\lambda_3 = \frac{9}{2} g'', \quad (20)$$

$$M\lambda_4 = \frac{5}{3} f'' + \frac{5}{3} g'', \quad (21)$$

$$M\lambda_6 = \frac{3}{4} g'', \quad (22)$$

其中 $\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2$ 為八面體的角頻率之平方, $f(r), g(r)$ 分別是 $\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}, \text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$ 之間的位能, $f' = \left(\frac{df}{dr}\right)_{r=R}, f'' = \left(\frac{d^2f}{dr^2}\right)_{r=R}, g'' = \left(\frac{d^2g}{dr^2}\right)_{r=\sqrt{2}R}$ 為它們的微分; $R: \text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 距離, $M: \text{O}^{2-}$ 離子質量.

由此得到紅寶石 $\text{Cr}^{3+}-6\text{O}^{2-}$ 體系的奇振動頻率為:

$$\nu_3 = 670 \text{ cm}^{-1}, \quad (23)$$

$$\nu_4 = 750 \text{ cm}^{-1}, \quad (24)$$

$$\nu_6 = 273 \text{ cm}^{-1}. \quad (25)$$

計算中考慮到 $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$ 的距離大於 O^{2-} 離子的直徑, 可近似忽略交換排斥勢, 而把 $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$ 的位能取為 $g(r) = \frac{4e^2}{r}$, 得(23), (25). 假定 $\text{Cr}^{3+}-6\text{O}^{2-}$ 體系的完全對稱振動的頻率 ν_1

接近 Al_2O_3 晶體的 A_{1g} 模頻率⁴⁾, 所以 $\nu_1 \approx 580 \text{ cm}^{-1}$, 由 $\nu_4 \approx \left(\frac{5}{3}\right)^{1/2} \nu_1^{10)}$ 得到(24).

奇振動產生的振子強度與溫度的關係較好地服從:

$$f = f_0 \coth \frac{h\nu}{2kT}. \quad (26)$$

紅寶石 $\text{Cr}^{3+}-6\text{O}^{2-}$ 頻率(23)–(25)比 $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的頻率 ($\nu_3 \approx 170 \text{ cm}^{-1}, \nu_4 \approx 350 \text{ cm}^{-1}, \nu_6 \approx 85 \text{ cm}^{-1}$) 高很多 (M 代表過渡族離子), 因此紅寶石中由奇振動貢獻的強度隨溫度的變化可想而知是相當平緩的, 使之在外觀上與奇晶場產生的譜幾乎沒有區別.

2. 奇振動引起的振子強度

晶格奇振動使電偶極矩躍遷的禁戒部分解除, 一般用 d^2p 的原子波函數為奇宇稱的虛中間態. 但由於它處於相當高的能量, 波函數很是擴展, 實際上已轉化為電荷轉移態. 電荷轉移的幾率很大 ($f \approx 1$), 對寬帶影響頗強. Englman¹²⁾ 最近建議直接取電荷轉移

1) 紅寶石和水化物不同, 後者的光譜細結構實驗已確認 $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+, 3+}$ 是結合緊密的單元, 在整個晶體的頻譜里可以區分出屬於 $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+, 3+}$ 集團的頻率來¹¹⁾.

2) Sugano, Schawlow¹³⁾ 等人在証認 $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ 的 R 綫機構的工作中, 採用過 XY_6 振動的類似處理, 似應也在這個基礎上了解其意義.

3) 與 Koide-Pryce 原公式有些不同, 這裡由於取 $g(r) \approx \frac{4e^2}{r}$, 因而平衡條件變為 $f'' = 2Rg''$.

4) 吸收譜的細結構表明, 剛玉晶體雜質附近的一些頻率與母體的頻率相近¹⁰⁾.

态为跃迁中的虚中间态,这时,由跃迁矩阵元的大小可以证明 $T_{1u,b}$ 型的振动模产生的电偶极强度最大, T_{1u}, T_{2u} 型的振动贡献可以忽略。这时电偶极跃迁的矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle {}^4A_2:n' | P | {}^4T_2:n \rangle &= \sum_C \frac{\langle A_2:n' | H_v | C:n \rangle \langle C:n | P | T_2:n \rangle}{E_{A_2} - E_C} + \\ &+ \sum_C \frac{\langle A_2:n' | P | C:n' \rangle \langle C:n' | H_v | T_2:n \rangle}{E_{T_2} - E_C} \end{aligned} \quad (27)$$

(T_1 的矩阵元类似)。| C ⟩为奇宇称的电荷转移态; n', n 为基态与激发态的振动量子数; H_v 为奇振动-电子耦合的哈密顿。

奇振动与电子耦合产生的振子强度为

$$f = \left\{ \frac{2m}{3\hbar^2} \cdot \frac{10}{12} \cdot \frac{n+1}{4\pi M\nu} Q^2 I^2 \right\} \frac{E_f - E_i}{(E_f - E_c)^2} N, \quad (28)$$

其中 E_c 为电荷转移谱的边沿。对于红宝石 $E_c \sim 36,500 \text{ cm}^{-1}$, ν 为 $T_{1u,b}$ 振动频率, N 为整数; 对 $A_2 \rightarrow T_2$, $N = 18$; 对 $A_2 \rightarrow T_1$, $N = 6$ 。

$$Q^2 = |\langle \alpha_x | y | \zeta \rangle|^2, \quad I^2 = |\langle \alpha_x | \frac{\partial}{\partial x} (V_1 + V_4) | u \rangle|^2.$$

用近似的电荷转移波函数 α_x 和偶极子模型, Englman 计算过 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 $Q^2, I^{2[12]}$ 。在红宝石晶体中, 晶场主要是点电荷 O^{2-} 的贡献, 但不难算出它的等效偶极子为 $\mu = 9 \times 10^{-18} \text{ e. s. u.}$, 它使 $\frac{\partial}{\partial x} (V_1 + V_4)$ 在 $|\alpha_x\rangle, |u\rangle$ 的重迭部分(即在 Cr^{3+} 附近)的数值与实际红宝石等同。红宝石的 Q^2, I^2 遂为

$$Q^2 = 0.008 R_0^2, \quad (29)$$

$$I^2 = 1.35 \times 10^{-22} R_0^{-2} \quad (30)$$

(R_0 为 Cr-O 距离)。

由(28),(29)及(30), 并进一步注意红宝石的三角晶场分裂, 算得红宝石由奇振动引起的振子强度如下:

$$U^{\parallel}: {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2\epsilon \quad f = 1.3 \times 10^{-4}, \quad (31)$$

$$U^{\perp}: \begin{cases} {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2a & f = 0.65 \times 10^{-4}, \\ {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2\epsilon & f = 0.65 \times 10^{-4}, \end{cases} \quad (32)$$

$$Y^{\parallel}: \begin{cases} {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1a & f = 1 \times 10^{-4}, \\ {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1\epsilon & f = 0.6 \times 10^{-4}, \end{cases} \quad (33)$$

$$Y^{\perp}: \begin{cases} {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1a & f = 0.26 \times 10^{-4}, \\ {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1\epsilon & f = 1.3 \times 10^{-4}. \end{cases} \quad (34)$$

实验上观察到的红宝石宽带振子强度为^[9]

$$U^{\parallel}: f = 1.30 \times 10^{-4}, \quad (35)$$

$$U^{\perp}: f = 4.80 \times 10^{-4}, \quad (36)$$

$$Y^{\parallel}: f = 10.16 \times 10^{-4}, \quad (37)$$

$$Y^{\perp}: f = 5.88 \times 10^{-4}. \quad (38)$$

比較(31)—(38), 不难看出: 由靜場討論不能解釋的 U^{\parallel} 帶強度問題, 用奇振動與電子耦合理論可以滿意的解決。(31) 與 (35) 在數值上的完全吻合可能有些偶然性, 因為用於計算的理論畢竟是近似的, 但顯然有理由相信, 奇振動貢獻的 U^{\parallel} 帶強度確實給出與實驗接近的數值。另外還可以看出, 奇振動貢獻的 U^{\perp} , Y^{\parallel} , Y^{\perp} 譜的強度 ($f \approx 0.5-1.5 \times 10^{-4}$) 比實驗值 ($f \approx 5-10 \times 10^{-4}$) 小得多, 從而証實了這些譜帶主要是奇晶場引起的電偶極躍遷, 奇振動在強度上的貢獻可以忽略。

T-S 把 $U^{\parallel}-U^{\perp}$ 的裂距歸結為三角場引起的能級分裂。但根據以上的分析, U^{\parallel} 帶在本質上是奇振動與電子耦合產生的吸收譜, 因而對於 U^{\parallel} 與 U^{\perp} 裂距應當提出以下不同的解釋: 用(31)—(34)給出的奇振動產生的 f 數(用 $f_{\text{振}}$ 表示)和(35)—(38)給出的實驗上的 f (用 $f_{\text{實}}$ 表示)畫出奇晶場和奇振動的強度圖(圖 2, 設 $f_{\text{實}} = f_{\text{振}} + f_{\text{晶}}$, 並暫取三角場分裂 $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$), U^{\parallel} 帶在不考慮聲子能量時, 與奇晶場的 U^{\perp} 在同一個波數上 ($A_2 \rightarrow T_2 e$)。但 0°K 時 U^{\parallel} 帶躍遷必須伴隨一個聲子的產生, 使 U^{\parallel} 的峯頂藍移 $\nu_4 (\approx 750 \text{ cm}^{-1})$, 因此 $U^{\parallel}-U^{\perp}$ 分裂在本質上起源於奇振動而不是三角晶場。實驗上觀察到的 U 帶分裂為 $450 \text{ cm}^{-1[9]}$, 比 ν_4 的估計值小一些。但溫度效應——由聲子消滅過程產生的躍遷強度隨溫度升高逐漸增大, 使 U^{\parallel} 峯紅移, 及 U^{\perp} 譜短波一側奇振動產生的吸收(圖 2), 都使理論上的 $U^{\parallel}-U^{\perp}$ 裂距減少, 使之更接近於實驗情況。

T-S 理論得到的 U , Y , X 帶的分裂分別為 $\frac{3}{2}K$, $\frac{3}{2}K$, $3K$ (K 為三角場參數), 與實

驗規律: 450 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , $\approx 500 \text{ cm}^{-1[9]}$ 完全不一致。除了沒有考慮自旋-軌道耦合和組態混合對寬帶裂距的影響外, 這個理論完

全採用“靜場討論”可能是很大的弱點, 如果根據以上我們的分析, U 帶的裂距就有着完全不同的解釋。 Y 帶分裂亦可能受振動影響^[9], 因此紅寶石三角晶場參數的正確決定 (T-S 把 U , Y 帶分裂取為 500 cm^{-1} , 定出 $K = 350 \text{ cm}^{-1}$) 似有重新討論的必要。

3. 寬帶帶形

實驗上紅寶石吸收寬帶的形狀有明顯的規律性: \parallel 譜很好地保持高斯曲線的對稱, 但 \perp 譜中 U , Y 帶的兩肩頗不對稱, 長波一側吸收的下降比短波一側快^[2], 過去一直沒有理論解釋。

考慮了奇振動-電子耦合譜之後(圖 2), 可以滿意地解釋這個現象: 如圖 2 所示, 奇振動產生的強度比奇晶場的譜弱得多, 而帶寬 ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) 比 ν_4 大得多, 如果每個躍遷都對應一個高斯曲線, 則奇振動產生的弱峯實際上觀察不到, 而與奇晶場的吸收曲線融合在一起形成實驗上看到的平滑吸收曲線。對於 \perp 譜, 奇振動產生的譜綫都在奇晶場譜的短

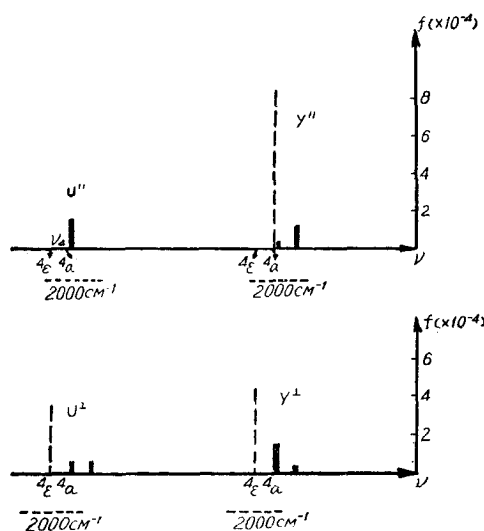


圖 2 紅寶石寬帶強度
實綫為奇振動產生的譜, 虛綫為奇晶場產生的譜, 橫虛綫為帶寬, $4a$, $4e$ 為三角場能級標志, 三角場裂距取為 500 cm^{-1} , 奇振動頻率 ν_4 取為 700 cm^{-1}

波一側,而增強了每个带短波一側的吸收,使吸收曲綫偏离高斯对称性。而对于 \parallel 譜,它是由一个跃迁,或者一个跃迁的強度远大于其他跃迁的过程形成的(图 2),因此較好地保持了吸收曲綫的高斯对称性¹⁾。

本文沒有涉及 U^\perp 带上的振动細綫問題,它是与 T_2 能級使晶格畸变相对应的多声子过程, McClure 已做过討論^[9]。

值得指出:刚玉晶体中其他順磁杂质的吸收譜也有相似于紅宝石的情况:如 V^{3+} 的 ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_{2g}$ 跃迁, Co^{3+} 的 ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_{1g}$ 跃迁在靜場条件下都受严格禁戒,实验上观察到的強度很可能也是奇振动的貢獻。实验上也看到奇振动的效应引起 V^{3+} : Al_2O_3 的 \perp 带偏离高斯对称,这方面的分析工作正在进行中。

六、紅宝石的磁偶极跃迁强度

用 Tanabe-Sugano 的強場波函数,計算了紅宝石磁偶极跃迁几率。磁偶极跃迁可以直接在 d^3 組态之間产生而不受禁戒,因而不必涉及奇宇称高激发态的近似。它的振子強度的計算值是

$$\left. \begin{array}{l} U^\parallel \text{ 带:} \quad f^{mag}({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{2g}) = 1.19k'^2 \times 10^{-5}, \\ U^\perp \text{ 带:} \quad f^{mag}({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{2g}) = 1.17k'^2 \times 10^{-5}, \\ Y \text{ 带:} \quad f^{mag}({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1) = 0. \end{array} \right\} \quad (39)$$

其中

$$k' = \frac{-1}{\sqrt{2}} \langle t_{2x+} | l_x | e u_+ \rangle = \frac{-i}{2\sqrt{3}} \langle t_2 | l_x | e \rangle.$$

如果波函数是純粹的 d 态, $k' = 1$ 。在有共价鍵时, $k' \approx 0.6$ ^[3,4]。

因而不同于 $MgO: Cr^{3+}$ 晶体(它的 R 綫被証認是磁偶极跃迁,但比紅宝石弱^[15]),紅宝石的磁偶极跃迁強度相当小,在吸收光譜的理論里是沒有任何重要地位的。

李蔭远先生仔細閱讀手稿,提出了許多珍貴的意見。褚克弘、楊順华同志参加过討論。謹此致謝。

参 考 文 献

- [1] Tanabe, Y. and Sugano, S., *J. Phys. Soc., Japan*, **9** (1954), 753.
- [2] McClure, D. S., *Solid State Physics*, **9** (1959), 399.
- [3] Tanabe, Y. and Sugano, S., *J. Phys. Soc., Japan*, **13** (1958), 395.
- [4] Sugano, S. and Peter, M., *Phys. Rev.*, **122** (1961), 381.
- [5] Tanabe, Y. and Sugano, S., *J. Phys. Soc., Japan*, **9** (1954), 766.
- [6] Sugano, S., *Suppl. Progr. Theoret. Phys.* (Kyoto), **14** (1960), 66.
- [7] Bethe, H. A. and Salpeter, E. E., *Quantum Mechanics of One-and Two-Electron Atoms* (1957).
- [8] Tanabe, Y. and Kamimura, H., *J. Phys. Soc., Japan*, **13** (1958), 880.
- [9] McClure, D. S., *J. Chem. Phys.*, **36**, No. 10, (1962), 2757.
- [10] Koide, S. and Pryce, M. H. L., *Phil. Mag.*, **3** (1958), 607.
- [11] Schultz, M. L., *J. Chem. Phys.*, **10** (1942), 194.

1) 由于 Born-Oppenheimer 的电子波函数依赖于声子坐标,故电子的跃迁矩陣元 $\langle f|P|i \rangle$ 依赖于 Q_j 。本节分析中奇振动引起的 U^\perp, Y 带短波一側的增强实际上相当于对 Condon 近似 ($\langle f|P|i \rangle = \text{const}$) 进行一級修正的結果(即 $\langle f|P|i \rangle$ 展至 Q_j 的綫性項)。

- [12] Englman, R., *Mol. Phys.*, **3** (1960), 48.
[13] Weakliem, H. A. and McClure, D. S., *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 347.
[14] Geschwind, S. and Remeika, J. P., *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 370.
[15] Sugano, S., Schawlow, A. L. and Varsanyi, F., *Phys. Rev.*, **120** (1960), 2045.
[16] Holmes, O. and McClure, D. S., *J. Chem. Phys.*, **26** (1957), 1686.
[17] Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.*, **7** (1939), 72.

ON THE INTENSITY OF THE ABSORPTION BANDS OF RUBY

HUANG HSI-YI

(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

In ruby a Cr^{3+} ion and its six nearest neighbouring O^{2-} ions form a heavily distorted octahedron. Consequently, the magnitude of odd crystal field of the higher order is comparable with the first-order odd field. Because of the site group of Cr^{3+} ion in ruby approximately retains C_{3v} symmetry, the higher-order crystal field component of T_{2u} type is very small and can be neglected, but those of T_{1u} type and A_{2u} type must be taken into account. The higher-order odd field components make appreciable contribution to Y band and U^{\perp} band, but their contribution to U^{\parallel} band is negligible.

The intensities of U band and Y band are discussed with proper attention paid to the odd vibrations of ions. It has been concluded that the U^{\parallel} band absorption is mainly produced through the coupling of odd vibrations with electrons. With this point of view, the oscillator strength, the dichroism, the band shape, etc., of the absorption bands of ruby are analysed. The results are in good agreement with experimental data.