

刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的顺磁共振谱*

王金山 凌君达 邓 和

提 要

本文给出了刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的自旋哈密顿矩阵的普遍形式,并着重研究了当两类 Fe^{3+} 离子不等价时,顺磁共振谱的特性。对于两类离子等价情况,计算了当磁场与晶轴的夹角 $\alpha = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 54.7^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ 时 Fe^{3+} 离子的能级。对于两类离子最不等价情况,计算了当 $\alpha = 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 54.7^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ$ 时 Fe^{3+} 离子的能级。并且给出了当 $\alpha = 0^\circ$ 和 90° 时各能级的波函数和跃迁矩阵元公式。

在室温下,用 ЭПР-2 型波谱仪,在 3 厘米波段,做了蓝宝石的顺磁共振实验。利用使晶体绕两个相互垂直的方向转动的装置,精确地调整晶轴的方向。观察到了分别属于两类 Fe^{3+} 离子的两套顺磁共振谱线。给出了等价及最不等价情况的等频曲线。

前 言

研究各种各样顺磁材料的能级结构是量子电子学领域中最基础性的工作。不久前,曾经有人利用刚玉中的 Fe^{3+} 离子作为工作物质,制成了 3 厘米波段和 10 厘米波段的量子放大器^[1,2]。最近(1963 年),又有人用它制成了零场量子放大器^[3,4]。所以,进一步研究刚玉中 Fe^{3+} 离子的电子顺磁共振谱是具有一定的意义。

在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格中,由于立方晶场的作用, Fe^{3+} 离子的基态子能级在零磁场、低磁场和平行取向情况时就已是混合态了。这一点对于降低量子放大器的磁场数值和研制零场放大器是有利条件。在磁场中, Fe^{3+} 离子的基态 ${}^6S_{5/2}$ 有六个子能级,随着晶轴方向的变化(变 α 角),它们的分布也发生变化。所以,不仅在厘米波段,而且在分米波段也可以找到很多种两次或多次利用激励功率的量子放大工作点(例如推挽工作点)。但是,利用红宝石只能在短于 6 厘米的波段实现这种工作方案。

在一般情况下, Fe^{3+} 离子分别组成两类磁不等价的系统。它们都有自己的一组能级和相应的一套谱线。所以,对于每个 α 角,两类 Fe^{3+} 离子共有 12 条能级,而且还可以在不改变晶轴方向的条件下,改变每一组能级间的相对位置。这些都是研究交叉弛豫效应的有利条件。此时,交叉弛豫可以在下面三种情况下发生: 1) 同一类 Fe^{3+} 离子的自旋能级的跃迁相重合; 2) 不同种类 Fe^{3+} 离子的跃迁相重合; 3) Fe^{3+} 离子的跃迁与掺入同一晶格的其他顺磁离子的跃迁相重合。

在文献[5]中,首次研究了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格中 Fe^{3+} 离子的顺磁共振谱。他们证明了所观察到的谱线,可以用文献[6]的自旋哈密顿来描述。文献[7]给出了平行取向谱线的相对强度理论曲线。在文献[8]和[9]中,先后在较大的温度范围内测量了自旋哈密顿常数,后者的测量精确度较高。在文献[10]中,最详细地研究了蓝宝石的共振谱,给出了两类

* 1964 年 7 月 6 日收到。

Fe^{3+} 离子等价情况下的自旋哈密顿矩陣、平行取向的能級和波函数的表达式。文献[11]给出了两类 Fe^{3+} 离子等价情况下的能級数据, 但他們的矩陣与前一篇文章的矩陣相差一个常数。文献[12]给出了垂直取向时 Fe^{3+} 离子的能級本征函数及跃迁矩陣元表达式。文献[13]测量了刚玉中 Fe^{3+} 离子的弛豫時間。

由前所述, 在所发表的文献中, 只研究了两类离子等价情况下 ($\psi_1 = 0^\circ$) Fe^{3+} 离子的能級和譜綫。本文以等效算符方法导出了刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的自旋哈密頓的普遍形式。利用它可以很容易地写出在任何情况下 (α 及 ψ 角取任何值) 任意一类 Fe^{3+} 离子的自旋哈密頓矩陣。在这里, 利用电子计算机只計算了在两种最具有代表性的情况下——等价 ($\psi_1 = 0^\circ$) 和最不等价情况 ($\psi_1 = 30^\circ$)——两类 Fe^{3+} 离子的能級数值。利用它們, 可以根据給定的信号波段, 选择量子放大器的最佳工作点。本文还给出了在室温下在 3 厘米波段的实验結果。实验証明了上述自旋哈密頓的正确性。

一、理 論 部 分

1. 晶体结构与两类 Fe^{3+} 离子的坐标系

掺有少量鉄 (Fe^{3+}) 与鈦 (Ti^{3+}) 杂质的刚玉单晶 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 呈蓝色或灰蓝色, 所以称为蓝宝石^[14]。它的分子式是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{FeTi})_2\text{O}_3$ ^[15]。相邻三层的九个 O^{2-} 离子及两个 Fe^{3+} 离子的分布情况如图 1 所示。可見, 每个 Fe^{3+} 离子

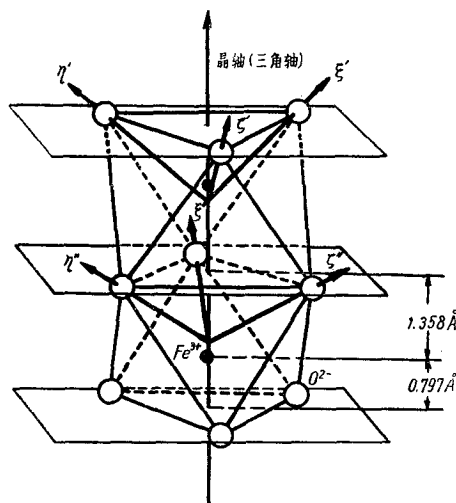


图 1 刚玉中 Fe^{3+} 离子与周围 O^{2-} 离子所形成的两类磁复合体

与周围的六个 O^{2-} 离子形成一个八面体对称的磁复合体。它們代表刚玉中两种不同的八面体。处于这两种八面体空間的順磁离子是不等价的, 它們相应于 Fe^{3+} 离子在刚玉中的两种可能状态。所以在蓝宝石中有两类不等价的 Fe^{3+} 离子系統, 它們的区别仅在于两组立方軸 $\xi'\eta'\zeta'$ 与 $\xi''\eta''\zeta''$ 的取向不同。如果将晶体围绕三角軸旋轉 60° , 則第一类 Fe^{3+} 离子将变成第二类 Fe^{3+} 离子; 而第二类 Fe^{3+} 离子又变成第一类 Fe^{3+} 离子。

晶体順磁共振譜的性质与晶場強度、晶場对称性及两类磁复合体的方位有关, 而且也与直流磁場強度及磁場方向有关。

为了研究刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的順磁共振譜, 設直角坐标系統 XYZ 的 Z 軸与晶体三角軸重合。这时, 两类立方軸在直角坐标系統中的分布取图 2(a) 所示的形式, 图中 OL' 及 OL'' 是 XOY 面分别与 $\xi'O\eta'$ 面及 $\xi''O\eta''$ 面的交綫 (計算欧拉角时将用到它們)。可見, 从 XYZ 轉換到 $\xi'\eta'\zeta'$ 和 $\xi''\eta''\zeta''$ 的欧拉角分别为¹⁾

$$\theta_1 = \theta_2 = 54^\circ 44', \quad \varphi_1 = \varphi_2 = 45^\circ,$$

1) 本文所用欧拉角与文献[11]不同, 所以公式(1.1), (1.3)与文献[11]不同。此外, 公式(1.3)的第一项和第三项系数与文献[11]也不同。

$$\psi_2 = \psi_1 + n \times 60^\circ \quad (n = 1, 3, 5),$$

此处取 $n = 3$, 即 $\psi_1 = 0^\circ$; $\psi_2 = 180^\circ$. 很明显, 两类 Fe^{3+} 离子的区别仅表现为欧拉角 ψ_1 与 ψ_2 不同, 二者永远相差 60° 的奇数倍, 而且 ψ_1 与 ψ_2 角的变化是晶体围绕三角轴旋转的唯一描述.

将晶体围绕 Z 轴旋转 30° , 使 $\psi_1 = 30^\circ$, $\psi_2 = 210^\circ$, 则两类立方轴在 XYZ 中的分布如图 2(b) 所示. 由下面的讨论可以看出, 图 2(a) 描述两类 Fe^{3+} 离子等价的情况; 图 2(b) 描述两类 Fe^{3+} 离子最不等价的情况. 以后只讨论这两种最具有代表性的情况.

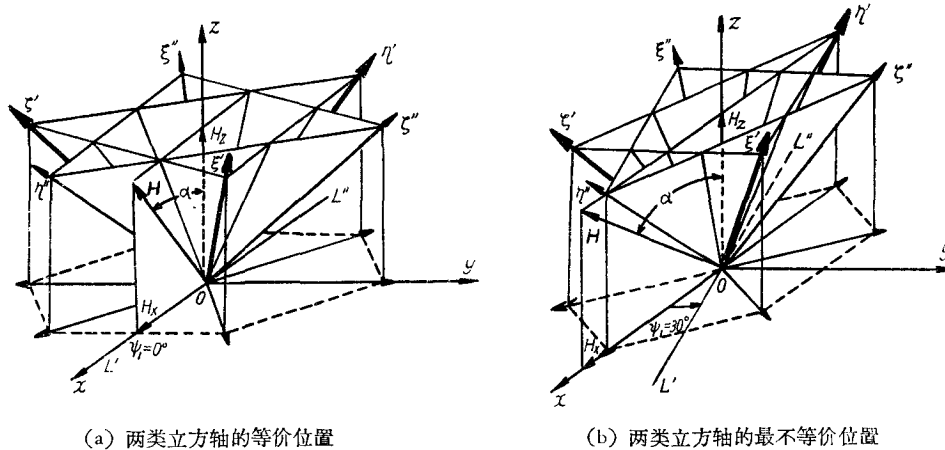


图 2

设磁场矢量只在 XOZ 面上变化(这样并不影响问题讨论的普遍性). 此时, 磁场 $\mathbf{H}$ 与晶轴 C 的相对取向取决于 α 角, 见图 2. 磁场 $\mathbf{H}$ 与两组立方轴的相对取向用 $\mathbf{H}$ 在 $\xi'\eta'\zeta'$ 和 $\xi''\eta''\zeta''$ 上的方向余弦 $l_1m_1n_1$ 和 $l_2m_2n_2$ 来描述. 根据欧拉角的数值可以算出:

$$\left. \begin{aligned} l_{1,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \psi_{1,2} \sin \alpha - \frac{1}{\sqrt{6}} \sin \psi_{1,2} \sin \alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \alpha, \\ m_{1,2} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \psi_{1,2} \sin \alpha - \frac{1}{\sqrt{6}} \sin \psi_{1,2} \sin \alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \alpha, \\ n_{1,2} &= \sqrt{\frac{2}{3}} \sin \psi_{1,2} \sin \alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

蓝宝石顺磁共振谱的性质可用参量

$$P_i(\alpha, \psi_i) = l_i^2 m_i^2 + m_i^2 n_i^2 + l_i^2 n_i^2 \quad (i = 1, 2) \quad (1.2)$$

来描述^[11]. 将式(1.1)代入上式, 可得

$$P_{1,2}(\alpha, \psi_{1,2}) = \frac{1}{4} \sin^4 \alpha + \frac{1}{3} \cos^4 \alpha + \frac{\sqrt{2}}{3} \sin^3 \alpha \cos \alpha \sin 3\psi_{1,2}. \quad (1.3)$$

由此可见, 当 $\alpha = 0^\circ$ 或 90° 时, $P_1(\alpha, \psi_1) = P_2(\alpha, \psi_2)$, 即两类 Fe^{3+} 离子永远完全等价. 如果 α 取任意值, 而 $\psi_1 = 0^\circ + n \times 60^\circ$ [$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, 见图 2(a)], 则两类 Fe^{3+} 离子仍然等价; 但是, 当 $\psi_1 = 30^\circ + n \times 60^\circ$ [$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, 见图 2(b)] 时, 两类 Fe^{3+} 离子不等价的程度最大.

2. 两类 Fe^{3+} 离子的自旋哈密顿及其矩阵

Fe^{3+} 离子有五个 $3d$ 电子, 其基态为 S 态. 导致 S 态能级分裂的机构与分裂过程相当复杂, 很难直接计算它. 所以一般从晶格电场的对称性出发, 利用自旋哈密顿方法来研究 S 态离子的能级分布.

如果只考虑晶场(此处主要是立方场和三角场)及外磁场的作用, 而忽略其他一些较弱的相互作用项, 则刚玉中 Fe^{3+} 离子的哈密顿可以写成

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} + C_2^0 \hat{V}_2^0 + C_4^0 \hat{V}_4^0 + C_4^3 \hat{V}_4^3, \quad (2.1)$$

式中 g ——光谱劈裂因子; β ——玻尔磁子; $\mathbf{H}$ ——磁场强度矢量; $\hat{\mathbf{S}}$ ——自旋算符; $\hat{V}_2^0$, $\hat{V}_4^0$, $\hat{V}_4^3$ ——晶场势函数的等效算符; 常数 g , C_2^0 , C_4^0 和 C_4^3 可根据实验数据来确定.

在已发表的研究刚玉中 Fe^{3+} 离子的文献中, 都采用 Bleaney 和 Tranam 所提出的明矾中 Fe^{3+} 离子的自旋哈密顿^[6]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s = & g\beta\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D \left[\hat{S}_x - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + \\ & + \frac{1}{6}a \left[\hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] + \\ & + \frac{F}{180} [35\hat{S}_x^4 - 30S(S+1)\hat{S}_x^2 + 25\hat{S}_x^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

考虑到离子 S 态只含有自旋矩, 可以证明, 式(2.1)与式(2.2)的本质相同. 为了使这两个哈密顿的常数一致, 比较二式以后, 可以将式(2.1)改写成

$$\mathcal{H}_s = g\beta\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{1}{3}D\hat{V}_2^0 - \frac{a-F}{180}\hat{V}_4^0 - \frac{\sqrt{2}}{9}a\hat{V}_4^3. \quad (2.3)$$

这就是用来计算刚玉中 Fe^{3+} 离子的能级与波函数的自旋哈密顿. 通常 a 称为立方晶场常数; D 和 F 分别为二次和四次三角晶场常数. 常数 g , D , a 和 $(a-F)$ 用实验数据确定. 为简化计算, 下面引入无量纲的系数:

$$\left. \begin{aligned} h_i &= g\beta H_i / D \quad (i = x, z; h_y = 0), \\ \alpha &= a/D, \quad f = F/D, \quad \gamma = \alpha - f, \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

在公式(2.3)中, 各项晶场势函数和相应的等效算符的具体形式可以从有关电子顺磁共振的专著^[16, 17]中找到. 可以看出, 轴对称项 $\hat{V}_2^0$ 和 $\hat{V}_4^0$ 只含有分量算符 $\hat{S}_x$, 所以对于两类 Fe^{3+} 离子系统, $\hat{V}_2^0$ 和 $\hat{V}_4^0$ 项的形式永远相同. 但是, 两组立方轴 $\xi'\eta'\zeta'$ 与 $\xi''\eta''\zeta''$ 在 XOY 面上的投影不会相同 [见图 2(a) 与 2(b)], 所以对于两类 Fe^{3+} 离子系统, $\hat{V}_4^3$ 项具有不同的形式.

1) 两类 Fe^{3+} 离子等价情况的自旋哈密顿

对于图 2(a) 中第一类 Fe^{3+} 离子的晶场势函数 $V_{4\pi(1)}^3$ 项有

$$V_{4\pi(1)}^3 = \sum_i z(y^3 - 3x^2y), \quad (2.5a)$$

其相应的等效算符为

$$\hat{V}_{4\pi(1)}^3 = \frac{1}{4}i\beta\tau^4[\hat{S}_x(\hat{S}_+^3 - \hat{S}_-^3) + (\hat{S}_+^3 - \hat{S}_-^3)\hat{S}_x], \quad (2.5b)$$

根据两类立方轴的相对位置, 如果用旋转 $R(180^\circ, z)$ 作用于 $V_{4\pi(1)}^3$, 即可得到第二类 Fe^{3+}

离子的势函数 $V_{4\Phi(2)}^3$ 。两者的区别仅在于其符号相反, 所以 $\hat{V}_{4\Phi(1)}^3$ 与 $\hat{V}_{4\Phi(2)}^3$ 的区别也仅在于符号相反。将各项等效算符的表达式及归一化系数代入公式(2.3), 得到每一类 Fe^{3+} 离子的自旋哈密顿:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{s\Phi(1),(2)} = & h_x \hat{S}_x + h_z \hat{S}_z + \frac{1}{3} [3\hat{S}_z^2 - S(S+1)] - \\ & - \frac{\alpha - f}{180} [35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] \mp \\ & \mp \frac{\sqrt{2}}{36} i\alpha [\hat{S}_x(\hat{S}_+^3 - \hat{S}_-^3) + (\hat{S}_+^3 - \hat{S}_-^3)\hat{S}_x], \end{aligned} \quad (2.6a)$$

将总自旋量子数 $S = 5/2$ 代入上式, 并且为简化计算, 用 $5/4$ 代替 $\frac{1}{3}[S(S+1)] = \frac{35}{12}$ (这样只能使哈密顿变化一个常数), 结果得到 $\hat{\mathcal{H}}_{s\Phi(1),(2)}$ 在 $\hat{S}_z$ 对角表象中的矩阵:

$$\begin{pmatrix} -\frac{5}{2}h_x + 5 - \frac{1}{3}\gamma & \frac{\sqrt{5}}{2}h_x & 0 & \mp iP & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}}{2}h_x & -\frac{3}{2}h_x + 1 + \gamma & \sqrt{2}h_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}h_x & -\frac{1}{2}h_x - 1 - \frac{2}{3}\gamma & \frac{3}{2}h_x & 0 & \pm iP \\ \pm iP & 0 & \frac{3}{2}h_x & +\frac{1}{2}h_x - 1 - \frac{2}{3}\gamma & \sqrt{2}h_x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}h_x & +\frac{3}{2}h_x + 1 + \gamma & \frac{\sqrt{5}}{2}h_x \\ 0 & 0 & \mp iP & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2}h_x & +\frac{5}{2}h_x + 5 - \frac{1}{3}\gamma \end{pmatrix}, \quad (2.6b)$$

式中 $P = 2\sqrt{5}\alpha/3$ 。这个矩阵元前面有两个符号, 它们分别是 $\hat{V}_{4\Phi(1)}^3$ 与 $\hat{V}_{4\Phi(2)}^3$ 项的矩阵元。上面的符号对应于第一类 Fe^{3+} 离子系统; 下面的符号对应于第二类 Fe^{3+} 离子系统。由此可见, 两类 Fe^{3+} 离子的矩阵互为共轭矩阵, 所以它们对应的能量相同。这就充分证明了在图 2(a) 所示的情况下, 两类 Fe^{3+} 离子的完全等价性。

2) 两类 Fe^{3+} 离子最不等价情况的自旋哈密顿

用旋转 $R(30^\circ, z)$ 及 $R(210^\circ, z)$ 分别作用于 $V_{4\Phi(1)}^3$, 可以得到在图 2(b) 所示的情况下两类 Fe^{3+} 离子的晶场势函数 $V_{4\Phi(1)}^3$ 和 $V_{4\Phi(2)}^3$ 项以及其相应的等效算符, 将它们代入公式(2.3), 同理, 可以得到所述情况下每一类 Fe^{3+} 离子的自旋哈密顿:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{s\Phi(1),(2)} = & h_x \hat{S}_x + h_z \hat{S}_z + \frac{1}{3} [3\hat{S}_z^2 - S(S+1)] - \\ & - \frac{\alpha - f}{180} [35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)] \pm \\ & \pm \frac{\sqrt{2}}{36} \alpha [\hat{S}_x(\hat{S}_+^3 + \hat{S}_-^3) + (\hat{S}_+^3 + \hat{S}_-^3)\hat{S}_x] \end{aligned} \quad (2.7a)$$

以及 $\hat{\mathcal{H}}_{s\Phi(1),(2)}$ 在 $\hat{S}_z$ 对角表象中的矩阵:

$$\begin{pmatrix} -\frac{5}{2}h_x + 5 - \frac{1}{3}\gamma & \frac{\sqrt{5}}{2}h_x & 0 & \mp P & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}}{2}h_x & -\frac{3}{2}h_x + 1 + \gamma & \sqrt{2}h_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}h_x & -\frac{1}{2}h_x - 1 - \frac{2}{3}\gamma & \frac{3}{2}h_x & 0 & \pm P \\ \mp P & 0 & \frac{3}{2}h_x & +\frac{1}{2}h_x - 1 - \frac{2}{3}\gamma & \sqrt{2}h_x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}h_x & +\frac{3}{2}h_x + 1 + \gamma & \frac{\sqrt{5}}{2}h_x \\ 0 & 0 & \pm P & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2}h_x & +\frac{5}{2}h_x + 5 - \frac{1}{3}\gamma \end{pmatrix}, \quad (2.7b)$$

式中 $P = 2\sqrt{5}\alpha/3$ 。矩阵元 P 前面有两种符号，它们分别属于 $\hat{V}_{4\#(1)}^3$ 及 $\hat{V}_{4\#(2)}^3$ 项。上面的符号相应于第一类 Fe^{3+} 离子系统；下面的符号相应于第二类 Fe^{3+} 离子系统。分别展开这两类 Fe^{3+} 离子的久期方程：

$$\sum |H_{pq} - \varepsilon_{(1),(2)}\delta_{pq}| = 0, \quad (2.8)$$

可以得到归一化能量 $\varepsilon_{(1)} = E_{(1)}/D$ 及 $\varepsilon_{(2)} = E_{(2)}/D$ 的两个六次方程。二者的区别仅在于一部分一次项及常数项的符号相反。这部分的形式可以写成

$$\Delta_{(1),(2)} = \pm 20\sqrt{2}\alpha h^4 \sin^3\alpha \cos\alpha (5 + \gamma - 2\varepsilon_{(1),(2)}). \quad (2.9)$$

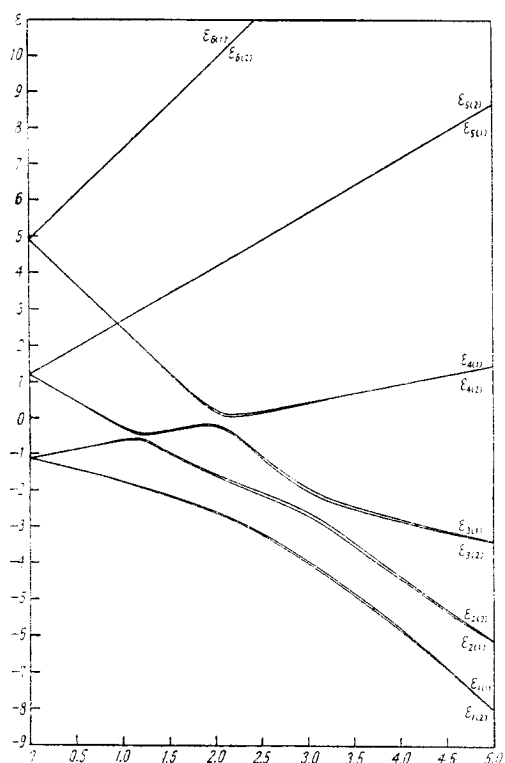


图3 刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的能级
 $\alpha = 10^\circ, \phi_1 = 30^\circ$

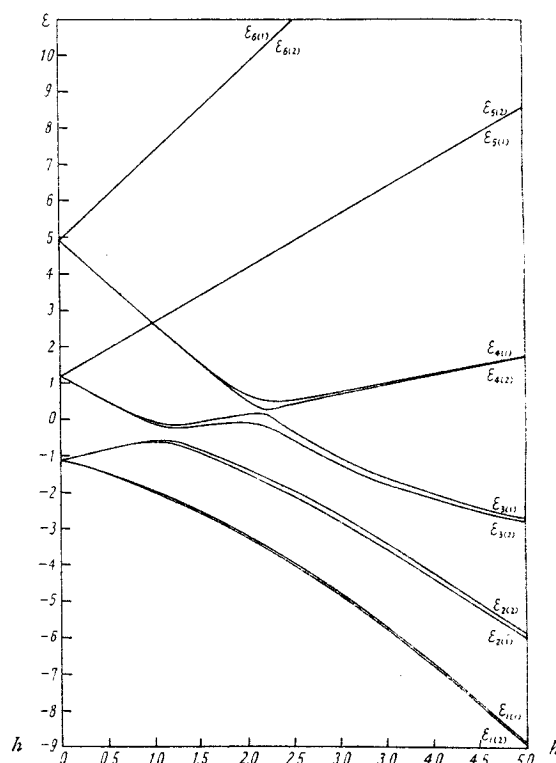


图4 刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的能级
 $\alpha = 20^\circ, \phi_1 = 30^\circ$

所以,在一般情况下,两类 Fe^{3+} 离子的能级 $\varepsilon_{i(1)}$ 与 $\varepsilon_{i(2)}$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 不相等。由式(2.9)可知,对于确定的 ψ 角(此处 $\psi_1 = 30^\circ$), 两类 Fe^{3+} 离子不等价的程度与磁场强度 H 的四次方成正比, 且与 α 角有关。当 $\alpha = 0^\circ, 90^\circ$ 时, 两类 Fe^{3+} 离子永远等价; 当 $\alpha = 60^\circ$ 时, $|\Delta_{(1), (2)}|$ 有最大值, 两类 Fe^{3+} 离子的不等价程度最大。这个结论与参量 $P_{1, 2}(\alpha, \psi_{1, 2})$ 的结论相似, 但 $P_{1, 2}(\alpha, \psi_{1, 2})$ 并不能解释不等价的程度与磁场强度的关系。

根据文献[10]中室温下的常数, 利用电子计算机分别计算了矩阵(2.6b)和(2.7b)的本征值, 得到了当 $\alpha = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 54.7^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ 时刚玉中两类 Fe^{3+} 离子等价情况的能级数据; 也得到了当 $\alpha = 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 54.7^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ$ 时两类 Fe^{3+} 离子最不等价情况的能级数据。归一化磁场 h 每隔 0.2 计算一次。根据这些数据绘出了各种角度的能级图。此处仅给出最不等价情况下的能级图(见图 3—10); 等价情况的能级图与文献[11]的能级图趋势一致, 但相差一个常数。由图可知, 两类 Fe^{3+} 离子能级的趋势与公式(2.9)的结论相符合。不过在 $\alpha = 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$ 附近的能级图中有一些个别的小区域, 在这里两类 Fe^{3+} 离子的能级相距很远。这是由于个别的能级波函数在这个范围内混合最严重所引起。但从总的能级趋势来看, 还是当 $\alpha = 60^\circ$ 时, 两组能级的差别最大。

3) Fe^{3+} 离子自旋哈密顿的普遍形式

用旋转 $R(\psi, \alpha)$ 作用于 $V_{4\pi(1)}^3$ 可以得到 V_4^3 项的普遍形式, 即

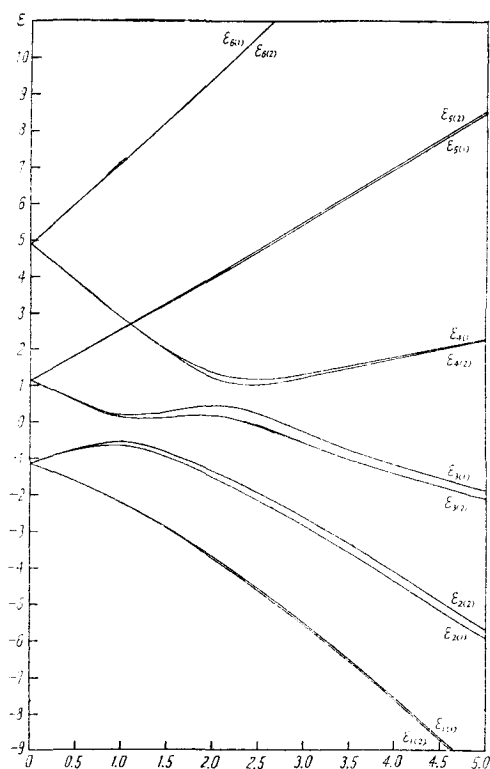


图5 刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的能级
 $\alpha = 30^\circ, \psi_1 = 30^\circ$

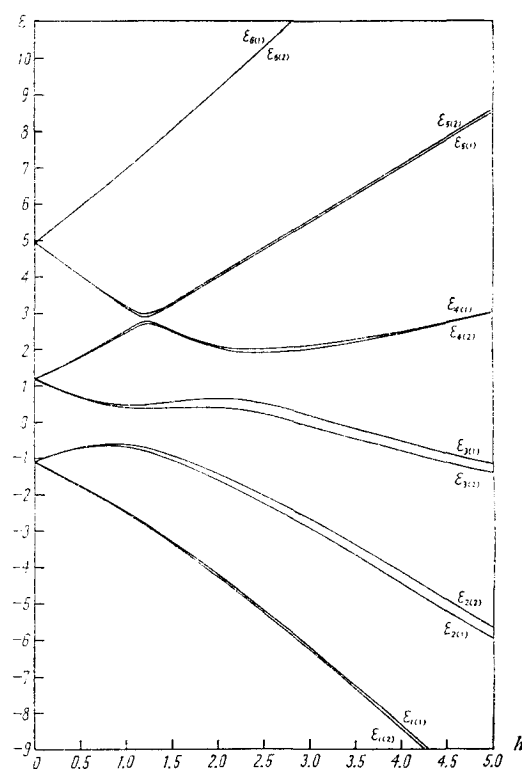


图6 刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的能级
 $\alpha = 40^\circ, \psi_1 = 30^\circ$

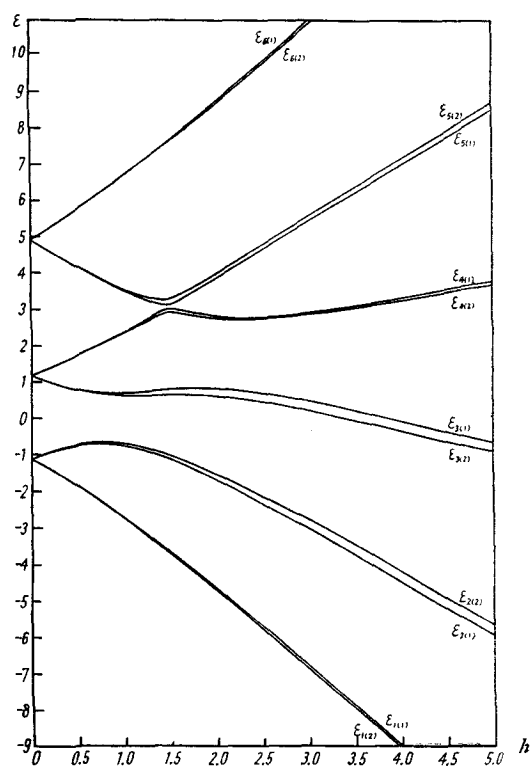


图7 刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的能级
 $\alpha = 50^\circ, \psi_1 = 30^\circ$

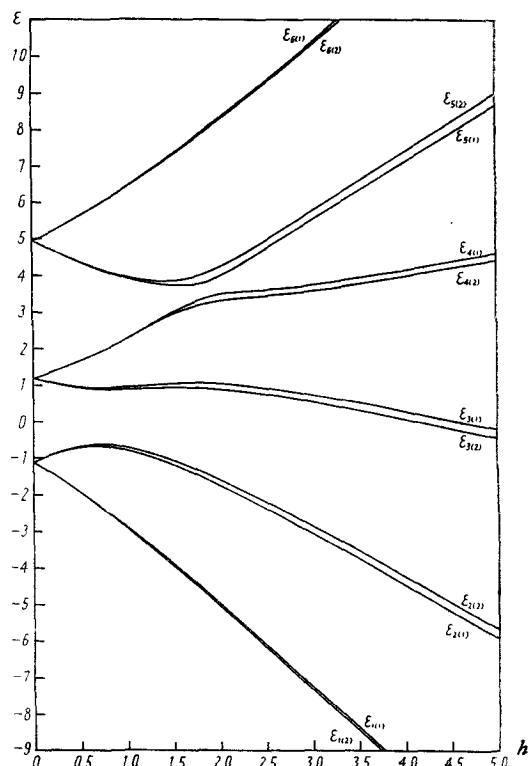


图8 刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的能级
 $\alpha = 60^\circ, \psi_1 = 30^\circ$

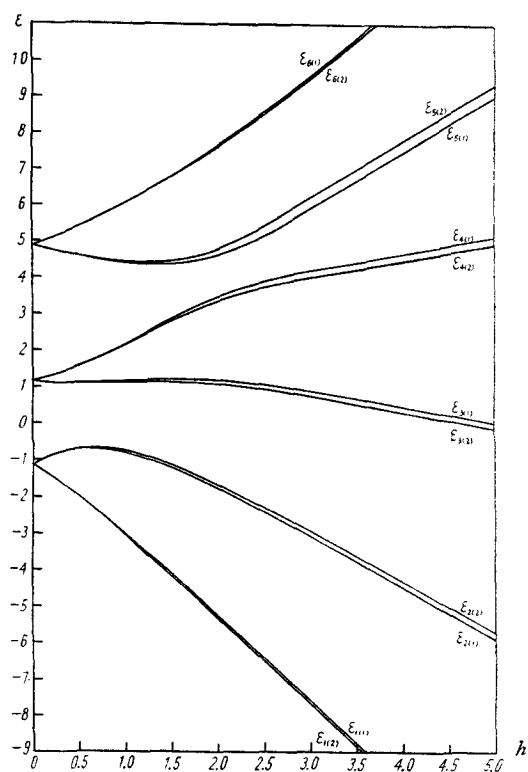


图9 刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的能级
 $\alpha = 70^\circ, \psi_1 = 30^\circ$

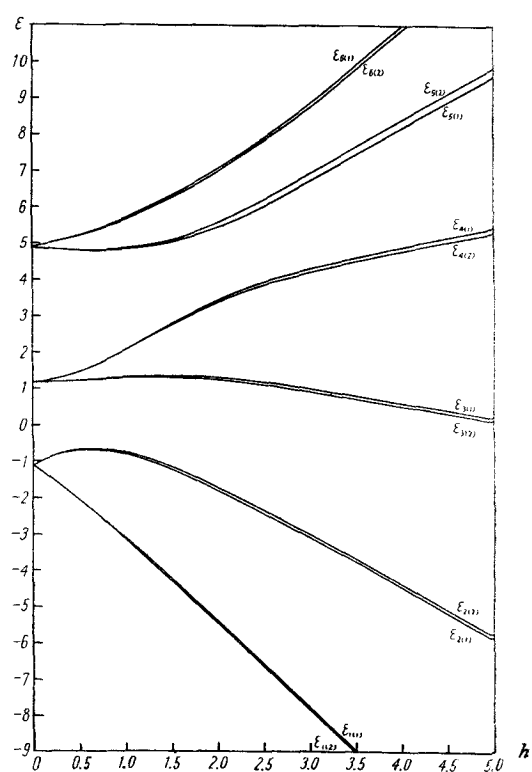


图10 刚玉中两类 Fe^{3+} 离子的能级
 $\alpha = 80^\circ, \psi_1 = 30^\circ$

$$V_{4\pi}^3 = R(\psi, \alpha) \sum_i z(y^3 - 3x^2y) = \sum_i z[(x^3 - 3xy^2)(\sin^3\psi - 3\cos^2\psi \sin\psi) + (y^3 - 3x^2y)(\cos^3\psi - 3\sin^2\psi \cos\psi)]. \quad (2.10)$$

将相应的等效算符代入公式(2.3), 同理, 可以得到刚玉中 Fe^{3+} 离子自旋哈密顿的普遍形式:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{s\pi} = & h_x \hat{S}_x + h_z \hat{S}_z + \frac{1}{3}[3\hat{S}_z^2 - S(S+1)] - \\ & - \frac{\alpha - f}{180} [35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] - \\ & - \frac{\sqrt{2}}{36} \alpha \{ [\hat{S}_x(\hat{S}_+^3 + \hat{S}_-^3) + (\hat{S}_+^3 + \hat{S}_-^3)\hat{S}_x] \cdot (\sin^3\psi - 3\cos^2\psi \sin\psi) + \\ & + i[\hat{S}_x(\hat{S}_+^3 - \hat{S}_-^3) + (\hat{S}_+^3 - \hat{S}_-^3)\hat{S}_x] \cdot (\cos^3\psi - 3\sin^2\psi \cos\psi) \}, \quad (2.11a) \end{aligned}$$

$\mathcal{H}_{s\pi}$ 在 $\hat{S}_z$ 对角化表象中的矩阵可写成

$$\begin{pmatrix} -\frac{5}{2}h_z + 5 - \frac{1}{3}\gamma & \frac{\sqrt{5}}{2}h_x & 0 & (\phi_s - i\phi_c)P & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}}{2}h_x & -\frac{3}{2}h_z + 1 + \gamma & \sqrt{2}h_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}h_x & -\frac{1}{2}h_z - 1 - \frac{2}{3}\gamma & \frac{3}{2}h_x & 0 & (-\phi_s + i\phi_c)P \\ (\phi_s + i\phi_c)P & 0 & \frac{3}{2}h_x & +\frac{1}{2}h_z - 1 - \frac{2}{3}\gamma & \sqrt{2}h_x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}h_x & +\frac{3}{2}h_z + 1 + \gamma & \frac{\sqrt{5}}{2}h_x \\ 0 & 0 & (-\phi_s - i\phi_c)P & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2}h_x & +\frac{5}{2}h_z + 5 - \frac{1}{3}\gamma \end{pmatrix}, \quad (2.11b)$$

式中

$$\phi_s = \sin^3\psi - 3\cos^2\psi \sin\psi, \quad \phi_c = \cos^3\psi - 3\sin^2\psi \cos\psi.$$

可见, 矩阵(2.6b)和(2.7b)是矩阵(2.11b)的两种特殊情况(它们分别相应于 $\phi_s = 0$ 和 $\phi_c = 0$); 而矩阵(2.11b)可以描述任何一类 Fe^{3+} 离子在晶体有任意取向(α 角与 ψ 角取任意值)时的能级分布。

3. $\alpha = 0^\circ, 90^\circ$ 时 Fe^{3+} 离子的能级、本征函数及跃迁矩阵元

对于平行取向情况($\alpha = 0^\circ$), 考虑到 $h_z = h$, $h_x = h_y = 0$, 矩阵(2.6b)与(2.7b)的六次久期方程皆简化为形式相同的两个二次方程和两个线性方程, 它们的根为

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{6,3} &= +h + 2 - \frac{1}{2}\gamma \pm \frac{1}{6}\sqrt{\{9h + [18 + \gamma]\}^2 + 80\alpha^2}, \\ \varepsilon_{5,2} &= \pm \frac{3}{2}h + 1 + \gamma, \\ \varepsilon_{4,1} &= -h + 2 - \frac{1}{2}\gamma \pm \frac{1}{6}\sqrt{\{9h - [18 + \gamma]\}^2 + 80\alpha^2}, \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

能级 ε_i 是在高磁场中按能量递增顺序编号的。

根据矩阵(2.6b), 可以算出在图 2(a) 所示的情况下, 两类 Fe^{3+} 离子的能级本征函数:

$$\left. \begin{aligned}
 \varphi_{2\text{等}(1),(2)} &= \psi_2, \\
 \varphi_{5\text{等}(1),(2)} &= \psi_5, \\
 \varphi_{1\text{等}(1),(2)} &= \frac{P}{\sqrt{P^2 + (a_{11} - \varepsilon_1)^2}} \psi_1 \mp i \frac{(a_{11} - \varepsilon_1)}{\sqrt{P^2 + (a_{11} - \varepsilon_1)^2}} \psi_4, \\
 \varphi_{4\text{等}(1),(2)} &= \pm i \frac{(a_{44} - \varepsilon_4)}{\sqrt{P^2 + (a_{44} - \varepsilon_4)^2}} \psi_1 + \frac{P}{\sqrt{P^2 + (a_{44} - \varepsilon_4)^2}} \psi_4, \\
 \varphi_{3\text{等}(1),(2)} &= \frac{P}{\sqrt{P^2 + (a_{33} - \varepsilon_3)^2}} \psi_3 \pm i \frac{(a_{33} - \varepsilon_3)}{\sqrt{P^2 + (a_{33} - \varepsilon_3)^2}} \psi_6, \\
 \varphi_{6\text{等}(1),(2)} &= \mp i \frac{(a_{66} - \varepsilon_6)}{\sqrt{P^2 + (a_{66} - \varepsilon_6)^2}} \psi_3 + \frac{P}{\sqrt{P^2 + (a_{66} - \varepsilon_6)^2}} \psi_6.
 \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

这些波函数的表达式与文献[10]的结果不同。同理,根据矩阵(2.7b),可以算出在图 2(b)所示的情况下,两类 Fe^{3+} 离子的能级本征函数:

$$\left. \begin{aligned}
 \varphi_{2\text{非}(1),(2)} &= \psi_2, \\
 \varphi_{5\text{非}(1),(2)} &= \psi_5, \\
 \varphi_{1\text{非}(1),(2)} &= \frac{P}{\sqrt{P^2 + (a_{11} - \varepsilon_1)^2}} \psi_1 \pm \frac{(a_{11} - \varepsilon_1)}{\sqrt{P^2 + (a_{11} - \varepsilon_1)^2}} \psi_4, \\
 \varphi_{4\text{非}(1),(2)} &= \pm \frac{(a_{44} - \varepsilon_4)}{\sqrt{P^2 + (a_{44} - \varepsilon_4)^2}} \psi_1 + \frac{P}{\sqrt{P^2 + (a_{44} - \varepsilon_4)^2}} \psi_4, \\
 \varphi_{3\text{非}(1),(2)} &= \frac{P}{\sqrt{P^2 + (a_{33} - \varepsilon_3)^2}} \psi_3 \mp \frac{(a_{33} - \varepsilon_3)}{\sqrt{P^2 + (a_{33} - \varepsilon_3)^2}} \psi_6, \\
 \varphi_{6\text{非}(1),(2)} &= \mp \frac{(a_{66} - \varepsilon_6)}{\sqrt{P^2 + (a_{66} - \varepsilon_6)^2}} \psi_3 + \frac{P}{\sqrt{P^2 + (a_{66} - \varepsilon_6)^2}} \psi_6.
 \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

在上两式中, a_{ii} 为简化以后的对角矩阵元; ψ_k ($k = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 为算符 $\hat{S}_x$ 的本征函数, 所对应的本征值为 $M = -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, +\frac{5}{2}$ 。由上两式可知,

表 1 $\langle m | \hat{S}_x | n \rangle = \langle m | \hat{S}_y | n \rangle$

$\varepsilon_m \backslash \varepsilon_n$	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	ε_5	ε_6
ε_1	0	$\frac{\sqrt{5}}{2} C_{11}^* C_{22}$	$\frac{3}{2} C_{14}^* C_{33}$	0	$\sqrt{2} C_{14}^* C_{53}$	$\frac{3}{2} C_{14}^* C_{63}$
ε_2	$\frac{\sqrt{5}}{2} C_{22}^* C_{11}$	0	$\sqrt{2} C_{23}^* C_{33}$	$\frac{\sqrt{5}}{2} C_{22}^* C_{41}$	0	$\sqrt{2} C_{22}^* C_{63}$
ε_3	$\frac{3}{2} C_{33}^* C_{14}$	$\sqrt{2} C_{33}^* C_{22}$	0	$\frac{3}{2} C_{33}^* C_{44}$	$\frac{\sqrt{5}}{2} C_{33}^* C_{55}$	0
ε_4	0	$\frac{\sqrt{5}}{2} C_{41}^* C_{22}$	$\frac{3}{2} C_{44}^* C_{33}$	0	$\sqrt{2} C_{44}^* C_{55}$	$\frac{3}{2} C_{44}^* C_{63}$
ε_5	$\sqrt{2} C_{53}^* C_{14}$	0	$\frac{\sqrt{5}}{2} C_{55}^* C_{33}$	$\sqrt{2} C_{55}^* C_{41}$	0	$\frac{\sqrt{5}}{2} C_{55}^* C_{63}$
ε_6	$\frac{3}{2} C_{63}^* C_{14}$	$\sqrt{2} C_{63}^* C_{22}$	0	$\frac{3}{2} C_{63}^* C_{44}$	$\frac{\sqrt{5}}{2} C_{66}^* C_{55}$	0

虽然在平行取向时, 两类 Fe^{3+} 离子的能级分布相同, 但它们的本征函数并非一一对等。

设 C_{ik} 表示第 i 个能级本征函数的展开式中 ψ_k 的系数。根据上面所得公式, 可以求得平行取向时, 各能级之间的跃迁矩阵元 (见表 1 和表 2)。如果将波函数 (3.2) 与

表 2 $\langle m | \hat{S}_z | n \rangle$

ε_n	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	ε_5	ε_6
ε_1	$-\frac{5}{2} C_{11}^* C_{11} + \frac{1}{2} C_{14}^* C_{14}$	0	0	$-\frac{5}{2} C_{11}^* C_{41} + \frac{1}{2} C_{14}^* C_{41}$	0	0
ε_2	0	$-\frac{3}{2} C_{22}^* C_{22}$	0	0	0	0
ε_3	0	0	$-\frac{1}{2} C_{33}^* C_{33} + \frac{5}{2} C_{36}^* C_{36}$	0	0	$-\frac{1}{2} C_{33}^* C_{43} + \frac{5}{2} C_{36}^* C_{63}$
ε_4	$-\frac{5}{2} C_{41}^* C_{11} + \frac{1}{2} C_{44}^* C_{14}$	0	0	$-\frac{5}{2} C_{41}^* C_{41} + \frac{1}{2} C_{44}^* C_{44}$	0	0
ε_5	0	0	0	0	$\frac{3}{2} C_{55}^* C_{55}$	0
ε_6	0	0	$-\frac{1}{2} C_{63}^* C_{33} + \frac{5}{2} C_{66}^* C_{36}$	0	0	$-\frac{1}{2} C_{63}^* C_{43} + \frac{5}{2} C_{66}^* C_{63}$

(3.5)

(3.3) 的系数分别代入表中, 可以发现, 两类 Fe^{3+} 离子的跃迁矩阵元的绝对值相同, 区别仅在于符号相反。所以, 虽然两类离子的波函数不同, 但跃迁几率仍然相同。此时谱线强度为两类离子谱线强度之和。

在这一节讨论的公式中, 如果再考虑到 $h = 0$ (没有磁场的情况), 则可得到 $\varepsilon_6 = \varepsilon_4$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_1$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_5$ 以及相应的波函数。可见, 由于立方晶场的作用, 不仅在平行取向时, 而且在零场情况时, 大部分能级就已经不是纯态了。这是研制量子放大器的有利条件。

对于垂直取向情况 ($\alpha = 90^\circ$), $h_x = h$, $h_y = h_z = 0$ 。如果将矩阵 (2.6b) 转换到以下列波函数的线性组合

$$\left. \begin{aligned} \xi_{1,6} &= (\psi_6 \pm \psi_1) / \sqrt{2}, \\ \xi_{2,5} &= (\psi_5 \pm \psi_2) / \sqrt{2}, \\ \xi_{3,4} &= (\psi_4 \pm \psi_3) / \sqrt{2} \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

为基矢系统的表象中, 可以得到准对角化的矩阵:

$$\begin{bmatrix} a_1 & b & \mp iP & 0 & 0 & 0 \\ b & a_2 & c & 0 & 0 & 0 \\ \pm iP & c & a_3+d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_3-d & c & \mp iP \\ 0 & 0 & 0 & c & a_2 & b \\ 0 & 0 & 0 & \pm iP & b & a_1 \end{bmatrix}, \quad (3.7)$$

式中

$$a_1 = 5 - \frac{1}{3}\gamma; \quad a_2 = 1 + \gamma; \quad a_3 = -1 - \frac{2}{3}\gamma;$$

$$b = \frac{\sqrt{5}}{2}h; \quad c = \sqrt{2}h; \quad d = (3/2)h.$$

显然,与此相应的久期方程可简化为两个三次方程:

$$\begin{aligned} \Delta_+ = & +\varepsilon_i^3 - \varepsilon_i^2[a_1 + a_2 + a_3 + d] + \\ & + \varepsilon_i[a_1(a_2 + a_3) + (a_2a_3) - P^2 - b^2 + (a_1 + a_2)d - c] - \\ & - [a_1a_2a_3 - P^2a_2 + a_1a_2d - a_1c - b^2(a_3 + d)] = 0, \end{aligned} \quad (3.8a)$$

$$\begin{aligned} \Delta_- = & +\varepsilon_i^3 - \varepsilon_i^2[a_1 + a_2 + a_3 - d] + \\ & + \varepsilon_i[a_1(a_2 + a_3) + (a_2a_3) - P^2 - b^2 - (a_1 + a_2)d - c] - \\ & - [a_1a_2a_3 - P^2a_2 - a_1a_2d - a_1c - b^2(a_3 - d)] = 0. \end{aligned} \quad (3.8b)$$

解 Δ_+ 可以得到 $\varepsilon_2, \varepsilon_4, \varepsilon_6$; 解 Δ_- 可以得到 $\varepsilon_1, \varepsilon_3, \varepsilon_5$.

各能级的本征函数可以写成

$$\varphi_i = \sum_k C_{ik} \xi_k \quad \begin{array}{ll} \text{对于 } \varepsilon_2, \varepsilon_4, \varepsilon_6, & k = 1, 2, 3; \\ \text{对于 } \varepsilon_1, \varepsilon_3, \varepsilon_5, & k = 4, 5, 6. \end{array} \quad (3.9)$$

应当分别计算两类 Fe^{3+} 离子的本征函数,其展开系数的表达式为

$$\left. \begin{aligned} C_{i1} &= [-b(a_3 + d - \varepsilon_i) + iPc]/R_+, \\ C_{i2} &= \delta_+/R_+, \\ C_{i3} &= [-c(a_1 - \varepsilon_i) - iPb]/R_+, \\ C_{i4} &= [-c(a_1 - \varepsilon_i) - iPb]/R_-, \\ C_{i5} &= \delta_-/R_-, \\ C_{i6} &= [-b(a_3 - d - \varepsilon_i) + iPc]/R_-. \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

但是,对于第一类 Fe^{3+} 离子系统有

$$\left. \begin{aligned} R_{\pm} &= \sqrt{\delta_{\pm}^2 + P_{\pm}^2}, \\ \delta_{\pm} &= (a_1 - \varepsilon_i)(a_3 \pm d - \varepsilon_i) + P^2, \\ P_{\pm}^2 &= b^2(a_3 \pm d - \varepsilon_i)^2 + (a_1 - \varepsilon_i)^2 c^2 + P^2(b^2 + c^2); \end{aligned} \right\} \quad (3.11a)$$

对于第二类 Fe^{3+} 离子系统有

$$\left. \begin{aligned} R_{\pm} &= \sqrt{\delta_{\pm}^2 + P_{\pm}^2}, \\ \delta_{\pm} &= (a_1 - \varepsilon_i)(a_3 \pm d - \varepsilon_i) - P^2, \\ P_{\pm}^2 &= b^2(a_3 \pm d - \varepsilon_i)^2 + c^2(a_1 - \varepsilon_i)^2 c^2 + P^2(b^2 + c^2); \end{aligned} \right\} \quad (3.11b)$$

式中 $P_{\pm}^2$ 的表达式与文献[12]不同,这似乎是由于他们的笔误所引起的。利用矩阵(3.7),

可以算出各能级之间的跃迁矩阵元,其结果与文献[13]的相同。

为了证明自旋哈密顿(2.7a)所描述的两类 Fe^{3+} 离子的能级在垂直取向情况下是等价的,可以利用两个不同的么正矩阵

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

分别作用于式(2.7b)中两类 Fe^{3+} 离子的自旋哈密顿矩阵,结果得到形式相同的矩阵:

$$\begin{pmatrix} a_1 & b & 0 & -p & 0 & 0 \\ b & a_2 & c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c & a_3+d & 0 & 0 & +p \\ -p & 0 & 0 & a_3-d & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c & a_2 & b \\ 0 & 0 & +p & 0 & b & a_1 \end{pmatrix}.$$

这就充分证明,无论 ψ 角取何值,当 $\alpha = 0^\circ$ 或 90° 时,刚玉中两类 Fe^{3+} 离子永远等价。然而,此时属于同一能级的两类 Fe^{3+} 离子的本征函数并不一定相同。

二、实验部分

1. 实验装置

利用 $\Xi\Pi\Pi-2$ 型高频小调场顺磁共振波谱仪进行了实验。为了研究蓝宝石的顺磁共振谱,曾重新设计加工了样品的转动装置与谐振腔的调谐机构,其设计图示于图 11。

将蓝宝石样品用溶解在苯里面的泡沫塑料做成的浆糊贴在样品片 8 上。当旋转转动杆 2 时,转动片 8 可以以样品杆 1 的 Π 形两端为轴承,在传动线 6 的带动下绕水平轴转动。而样品杆 1 又由固定螺丝 3 固定于旋转盘 4 上。当它们在支承筒 5 上旋转时,样品将绕垂直轴旋转;而且还可以按旋转盘上的刻度及支承筒上的游标直接读出所转过的角度。直流磁场的方向沿水平面上的一个方向固定不变。这样,晶轴相对于磁场可以有两个自由度。利用这种装置,可以使晶轴与磁场的方向准确地平行,而且还可以观察蓝宝石中两套顺磁共振谱线重合与分开现象。

当转动调频杆 15 时,腔的下底 12 将沿着垂直方向平行移动,以改变谐振腔的频率。

2. 晶轴方向与谱线位置的测量

为了精确地测量谱线的位置,首先要定准晶轴与磁场的相对取向。通常有两种方法

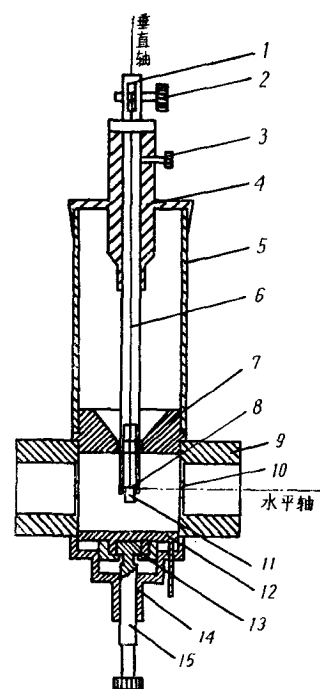


图 11 样品的转动装置及谐振腔的调谐装置

1——样品杆(塑料); 2——转动杆;
3——固定螺丝; 4——旋转盘;
5——支承筒; 6——传动线; 7——
谐振腔的上盖; 8——转动片(塑
料); 9——谐振腔的侧壁; 10——
耦合孔; 11——蓝宝石样品; 12——
腔的下底; 13——固定螺母; 14——
调频架; 15——调频杆

——光学法和顺磁共振法,这里着重谈后者。

利用光学法粗略地定出晶轴的方向以后,将蓝宝石样品置入波谱仪中,并且使晶轴与上述转动装置的水平轴基本垂直。利用蓝宝石的谱线特点总是可以找到 $\alpha = 90^\circ$ 的位置,见图 12(a) 及图 12(b) 中 OC_1 。由于原来晶轴 OC_1 不位于水平面 YOZ , 如果使晶体

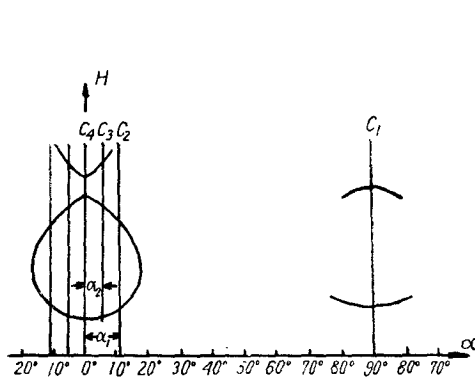


图 12(a) $\alpha = 0^\circ, 90^\circ$ 附近的等频曲线示意图

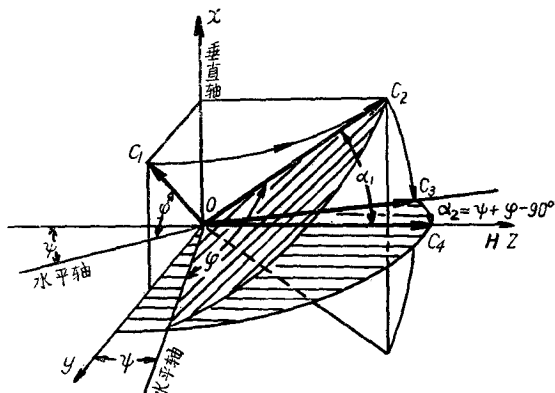


图 12(b) 晶轴与磁场相对取向的精确调整

从这个位置围绕垂直轴转过 90° 以后到 OC_2 , 晶轴将与磁场方向成第一次最小角 α_1 。一般很难使晶轴与水平轴准确地垂直, 设它们的夹角为 φ ($\varphi < 90^\circ$), 此时水平轴与 y 轴的夹角为 ψ 。不难证明, 上述三个角的关系为

$$\cos \varphi = \cos \alpha_1 \sin \psi,$$

为了克服 α_1 , 再使晶体绕水平轴旋转, 于是晶轴将从 OC_2 直到 OC_3 做圆锥运动。这时, 晶轴已落在水平面上, 并且相应于磁场有第二次最小角 α_2 ,

$$\alpha_2 = \psi + \varphi - 90^\circ,$$

为了克服 α_2 , 再使晶体绕垂直轴旋转, 晶轴将从 OC_3 转到 OC_4 与磁场 H 完全重合。所有这些调整过程, 皆根据示波器上谱线移动的情况来监视 [见图 12(a)]。这样定晶轴的结果, 最大误差不超过 $\pm 0.5^\circ$ 。

根据平行取向的能级图可知, 此时存在两个临界频率 ν' 与 ν'' 。如果速调管振荡频率在这两个临界值之间, 则只能观察到一条谱线^[10]。如果频率在这两个临界值以外, 则可以观察到三条谱线。实验上测得的 ν' 与 ν'' 大约为 9245 兆赫和 9560 兆赫。

利用核磁共振测场仪测量了 $\alpha = 0^\circ$ 及 90° 的谱线位置, 其结果如表 3。

表 3 平行取向的谱线位置

频率(兆赫)	各种跃迁的共振磁场值(高斯)			
	$\epsilon_3 \rightarrow \epsilon_2$	$\epsilon_3 \rightarrow \epsilon_1$		$\epsilon_2 \rightarrow \epsilon_4$
9700 $\pm$ 0.65	727.12 $\pm$ 0.45			3420.71 $\pm$ 1.6
拐点线宽	$\Delta H = 8.93$			$\Delta H = 13.58$
9363 $\pm$ 3.3	849.28 $\pm$ 1.23			3661.85 $\pm$ 1.3
拐点线宽	$\Delta H = 8.14$			$\Delta H = 13.48$
9075 $\pm$ 0.7	950.17 $\pm$ 0.88	3384.81	3674.65	
拐点线宽	$\Delta H = 8.94$	$\Delta H = 8.71$	$\Delta H = 9.27$	

3. 等频曲线($H-\alpha$ 曲线)的测量

当测量等频曲线时, 最好使晶轴方向与水平轴方向重合。这样, 当围绕水平轴转动晶体时, 两类立方轴 $\xi'\eta'\zeta'$ 与 $\xi''\eta''\zeta''$ 将同时围绕三角轴旋转, 即改变 ψ_1 与 ψ_2 角。但此时 α 角并不变化。

利用跟踪法, 在三厘米波段的三个

表 4 垂直取向的谱线位置

频率(兆赫)	各种跃迁的共振磁场值(高斯)	
	$\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_2$	$\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_4$
9621	1352.85 ± 0.57	3389.61 ± 1.33
拐点线宽	$\Delta H = 11.28$	$\Delta H = 10.63$
9060	1249.49	3246.07
拐点线宽	$\Delta H = 10.81$	$\Delta H = 11.01$

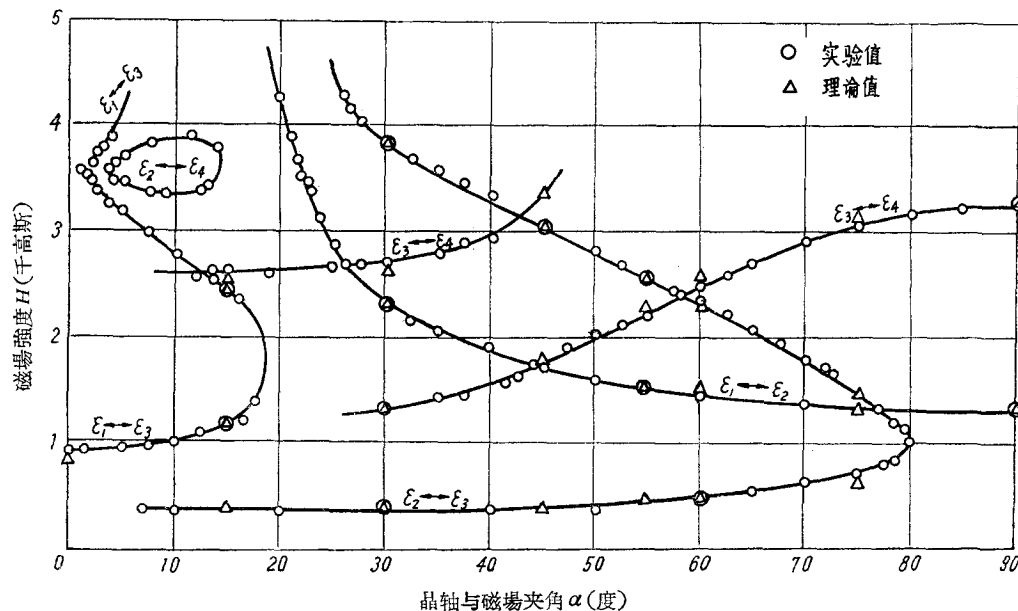


图 13(a) 等价情况的等频曲线($\nu = 9060$ 兆赫)

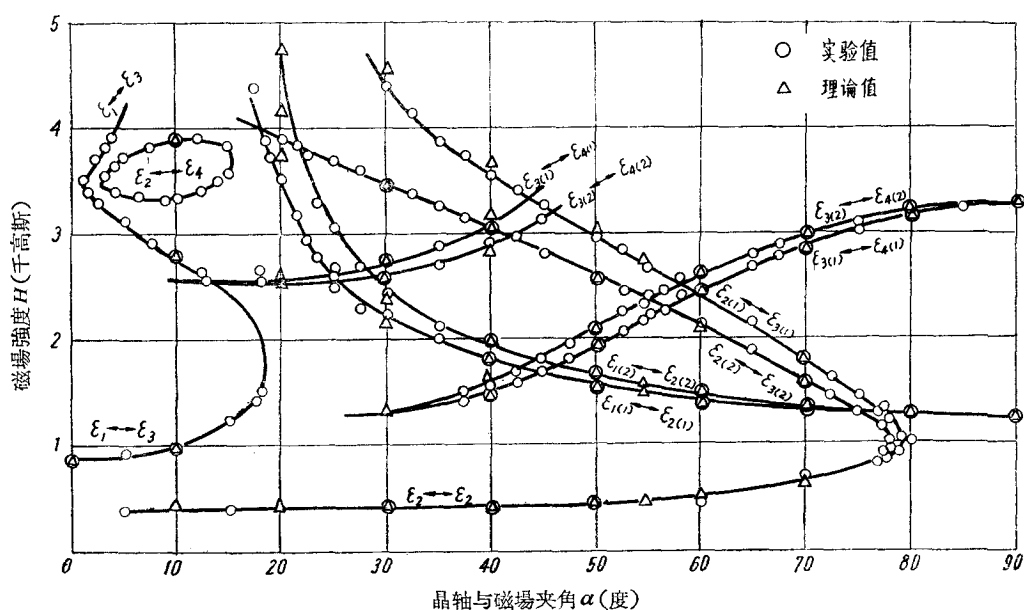


图 13(b) 最不等价情况的等频曲线($\nu = 9060$ 兆赫)

频率上测定了两类 Fe^{3+} 离子等价情况及最不等价情况的等频曲线, 见图 13(a), 13(b); 图 14(a), 14(b); 图 15(a), 15(b). 根据能级数据, 计算了每条谱线的位置, 其结果也绘在图中. 可见, 理论值与实验值符合得很好. 由三幅最不等价情况的等频曲线图可以看出, 它们的趋势与前面的公式(1.3)和(2.9)的预言相符合. 至于在 $H = 3000 \sim 4000$ 高斯、 $\alpha = 30^\circ$ 附近的区域内, 两类 Fe^{3+} 离子的谱线距离异常之大, 这可能是由于个别能级之间的混合很严重所引起, 它并不影响上述两个公式的可靠性.

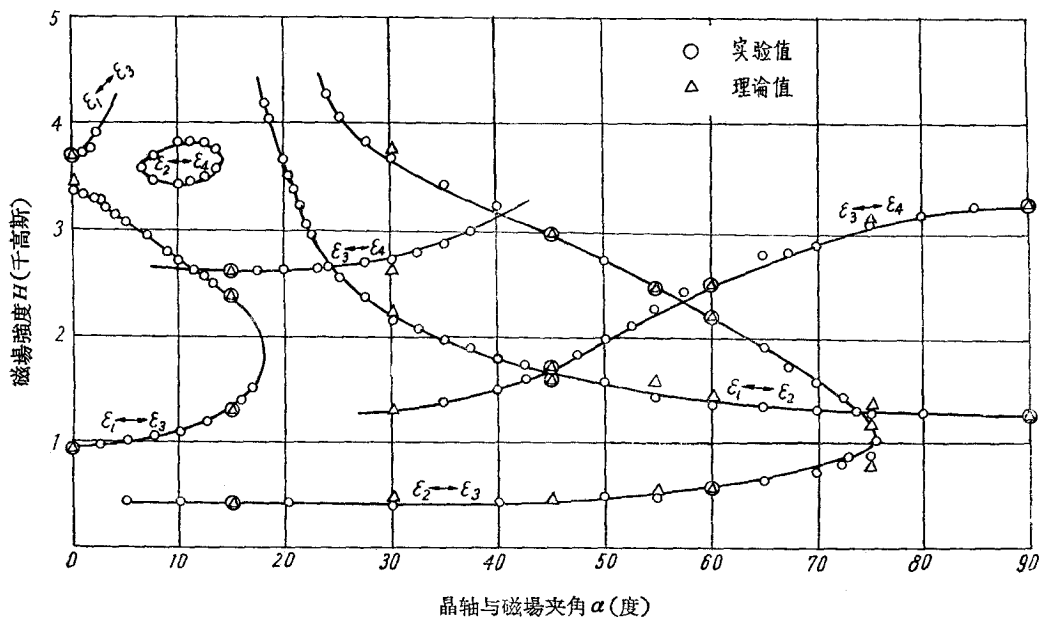


图 14(a) 等价情况的等频曲线($\nu = 9292$ 兆赫)

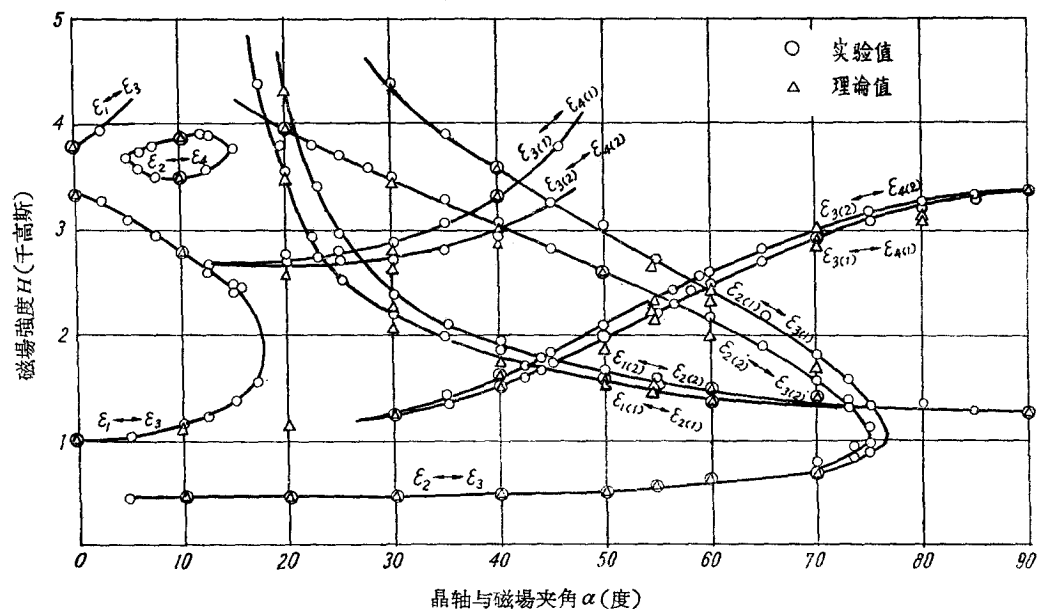
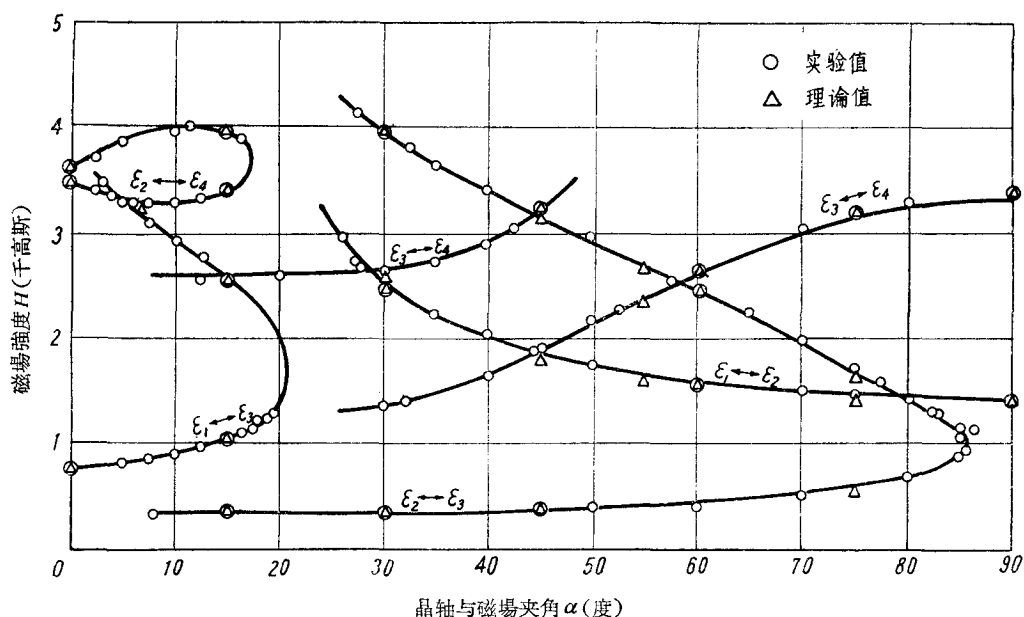
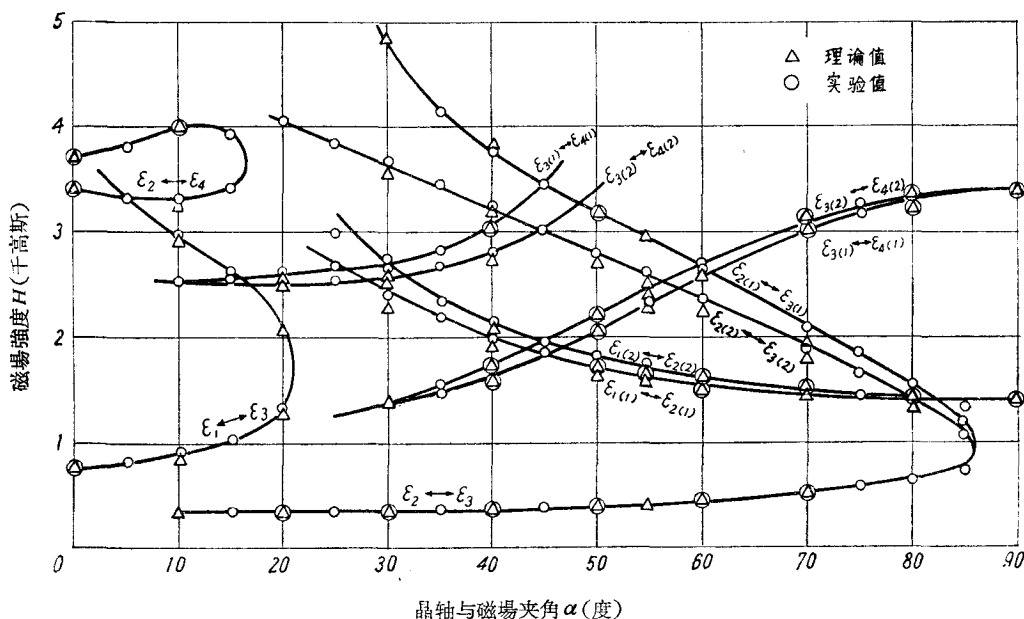


图 14(b) 最不等价情况的等频曲线($\nu = 9292$ 兆赫)

图 15(a) 等价情况的等频曲线($\nu = 9621$ 兆赫)图 15(b) 最不等价情况的等频曲线($\nu = 9621$ 兆赫)

4. 谱线相对强度的测量

在临界频率以外的两个频率上, 用记录仪重复地记录了 $\alpha = 0^\circ$ 及 90° 的五条谱线。谱线的一次微分曲线的相对高度和拐点线宽(皆以毫米为单位)的平均值示于表 5 和表 6。由表中可知, 对于平行取向的谱线相对强度, 理论与实验不符合, 但本文的计算结果与文献[7]中的曲线趋势基本一致, 估计, 上述矛盾可能是由于测量方法所引起的。应当测量谱线的峰值高度及半高度线宽来定义总强度, 但本实验却是以拐点高度及线宽来定义

总强度。实验中样品位于腔的上半部高频磁场的弯曲部分,所以粗略地用 $\langle m|\hat{S}_y|n\rangle^2 + \langle m|\hat{S}_x|n\rangle^2$ 来定义垂直取向谱线总强度。这样,计算结果与实验基本符合。由于这两条线的线型可能相同,所以用同样方法测量并没有引起很大矛盾。

表 5 频率 $\nu = 9060$ 兆赫的谱线相对强度

角 度	跃 迁	共振磁场 H_0 (高斯)	相对强度 I (毫瓦)	拐点线宽 ΔH (毫瓦)	总 强 度 $I_{\Delta H}$	实验比值	理论比值
$\alpha = 0^\circ$	$\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_2$	953.7	127	7	1204	1.824	2.35
	$\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_1$	3375.8	246	8	1968	2.981	2.26
	$\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_4$	3681.2	66	10	660	1	1
$\alpha = 90^\circ$	$\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_2$	1249.4	246	9	2214	1.236	1.25
	$\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_4$	3246.0	179	10	1790	1	1

表 6 频率 $\nu = 9621$ 兆赫的谱线相对强度

角 度	跃 迁	共振磁场 H_0 (高斯)	相对强度 I (毫瓦)	拐点线宽 ΔH (毫瓦)	总 强 度 $I_{\Delta H}$	比 值	理论比值
$\alpha = 0^\circ$	$\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_2$	757.0	117	10	1170	2.867	3.2
	$\varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_4$	3482.3	54	17.5	945	2.316	1.49
	$\varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_1$	3622.0	34	12	408	1	1
$\alpha = 90^\circ$	$\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_2$	1352.8	142	10.5	1419	1.207	
	$\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_4$	3389.6	130	9.5	1235	1	

黄武汉、范果健、何慧娟、刘闾、林福成、潘纯修等同志对本项工作曾给予很大的支持与帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Корниенко, Л. С. и Прохоров, А. М., *ЖЭТФ*, **36** (1959), 919.
- [2] Карлов, Н. В., Пиненков, Ю. П. и Прохоров, А. М., *Радиотехника и электроника*, **6** (1961), 846.
- [3] Friedman, G. E., Nagy, A. W., *Proc. IEEE*, **51** (1963), 361.
- [4] Nagy, A. W., Friedman, G. E., *Proc. IEEE*, **51** (1963), 1037.
- [5] Корниенко, Л. С. и Прохоров, А. М., *ЖЭТФ*, **33** (1957), 805.
- [6] Bleaney, B. and Tranam, R. S., *Proc. Roy. Soc.*, **223** (1954), 1.
- [7] Винокуров, В. М., Запиров, М. М., Яфаев, Н. Н., *ЖЭТФ*, **37** (1959), 312.
- [8] Bogle, G. S. and Symmons, H. F., *Proc. Phys. Soc.*, **73** (1959a), 531.
- [9] Symmons, H. F. and Bogle, G. S., *Proc. Phys. Soc.*, **79** (1962), 468.
- [10] Корниенко, Л. С., Прохоров, А. М., *ЖЭТФ*, **40** (1961), 1594.
- [11] Сиулина, Г. А., Фещенко, Г. А., *Радиотехника и электроника*, **6** (1961), 806.
- [12] Корниенко, Л. С. и Фещенко, Г. А., *Радиотехника и электроника*, **7** (1962), 1241.
- [13] Каск, Н. Е. и Корниенко, Л. С., *ФТТ*, **5** (1963), 1668.
- [14] Рудинская, Е. С., Труды института кристаллографии, АН СССР (1953), вып. 8, 13.
- [15] Грум-Гружимайло, С. В., Записки всесоюзного минерального общества, серия II (1958), вып. 2, 129.
- [16] Альтшулер, С. А., Козырев, Б. М., *Электронный парамагнитный резонанс* (Физматгиз 1961), 46.
- [17] Лоу, В., *Парамагнитный резонанс в твердых телах* (издательство иностранной литературы 1962), 19.

СПЕКТР ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДВУХ ТИПОВ ИОНОВ Fe^{3+} В КОРУНДЕ

Ван Цзинь-шань Лин Диун-да Дэн Хэ

Резюме

В данной работе даётся общий вид матрицы спингамильтониана двух типов ионов Fe^{3+} в корунде и подробно исследуется свойство спектра парамагнитного резонанса при неэквивалентности двух типов ионов Fe^{3+} . Рассчитаны уровни энергии ионов Fe^{3+} при $\alpha = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 54,7^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ для случая эквивалентности двух типов ионов, и при $\alpha = 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 54,7^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ$ для случая полной неэквивалентности двух типов ионов Fe^{3+} (α -угол между осью кристалла и направлением магнитного поля). Даны выражения волновых функций энергетических уровней и матричных элементов переходов между уровнями при $\alpha = 0^\circ, 90^\circ$.

Эксперимент парамагнитного резонанса сапфира выполнен при комнатной температуре радиоспектроскопом ЭПР-2 в диапазоне длины волны 3 см. Направление оси кристалла регулируется с помощью установки, которая вращает кристалл вокруг двух перпендикулярных между собой направлений. Наблюдены два спектра, которые соответствуют двум типам ионов Fe^{3+} отдельно. Даны равночастотные кривые как для эквивалентного, так и для крайне неэквивалентного случаев.