

重迭发生干涉. 当两路光波的光程差固定时, 用显微镜可以在干涉平面 P_2 处看到平直的干涉条纹. 当两路光波的光程差有一微小变化时, 干涉平面处的干涉条纹就会产生位移. 如果在两路光束的任意一路中插入一块厚度不匀的玻璃时, 两路光束的光程差的空间分布发生变化, 干涉条纹将显著地由平直变成弯曲.

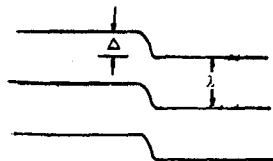


图 4 干涉条纹的位移

曝光和处理后的全息干板放在图 3 装置中的 P_1 处. 由于相邻两级的曝光量不同而转换成厚度和折射率的不同, 使得一束光波经过它调制后光程差产生改变, 从而在 P_2 处原来平直的干涉条纹发生了如图 4 所示的位移. 根据条纹的位移量 Δ , 可以算出相邻两部分的相对相位差的数值, 即 $\Delta\phi = 2\pi\Delta/\lambda$. 图 4 中干涉条纹的弯曲部分, 是由于光波从 P_1 平面到 P_2 平面的衍射造成的.

我们采用读数显微镜观察和测量干涉条纹的变化. 利用读数显微镜可以读出 Δ/λ . 相位差与曝光量关系的实验结果列在表 4 中, 相应的曲线示于图 5.

表 4

曝光量 t (sec)	5	10	15	20	25	35
相位差 $\Delta\phi(\times 2\pi)$	0.04	0.20	0.49	0.74	0.90	1.02

为了得到重复性较好的相位差与曝光量关系曲线, 除了要求照明光强均匀稳定之外, 显影、定影、漂白过程都应在 20°C 的恒温水浴槽中进行, 处理液都应是新鲜的. 当然, 实验时应尽可能挑选乳胶厚度均匀以及乳胶表面没有损伤的全息干板.

根据(7)式给出的调相板的相位分布, 利用已得到的图 5 的干板特性曲线, 对应出制作调相板时所需的曝光量. 例如 $N = 4$, 计算出相位分布值为 $0, \pi/2, 3\pi/2, 2\pi$. 如果采用与制作图 5 特性曲线时的相同光强, 对应的曝光量为 0, 10, 15, 20sec. 实验中, 采用的狭缝宽度为 0.2mm. 狭缝紧贴在全息干板的乳胶面上, 每曝光一次, 把全息干板精确地平移 0.2mm, 直至曝光 4 次为止. 它经过显影、定影、漂白处理后, 就成为一块所需要的调相板.

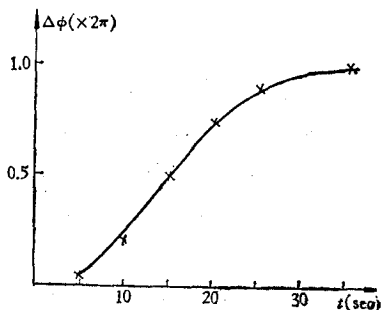


图 5

我们制作了三片调相板, 分别为 $N = 4, \Delta z = 0.2\text{mm}$; $N = 12, \Delta z = 0.1\text{mm}$; $N = 36, \Delta z = 0.1\text{mm}$.

四、模拟实验及调相结果

制作好的调相板是否满足所需要的调相要求? 为此, 我们进行了调相模拟实验. 通过模拟实验测量调相板在输出平面的相位分布, 以检验它是否与设计要求一致. 模拟实验装置仍采用图 3 装置. 先把图 3 中的 S_1R_2 一路光束挡住, 并把调相板垂直于光束放置

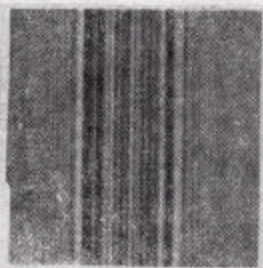


图 6(a) 调相板的衍射图样

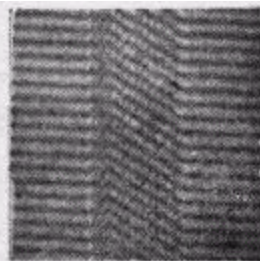


图 6(b) 调相板的调相结果

$N = 12, \Delta z = 0.1\text{mm}, d = 75.80\text{cm}$

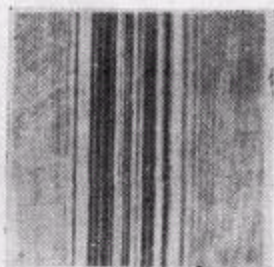


图 7(a) 调相板的衍射图样

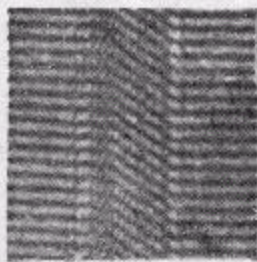


图 7(b) 调相板的调相结果

$N = 36, \Delta z = 0.1\text{mm}, d = 56.89\text{cm}$

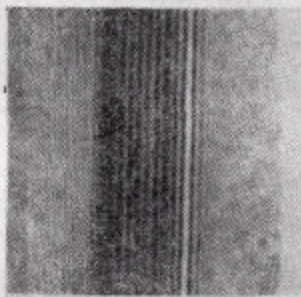


图 8(a) 调相板的衍射图样

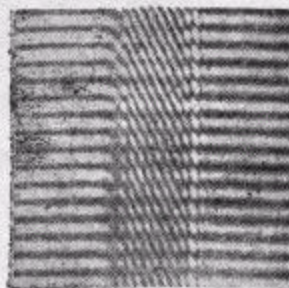


图 8(b) 调相板的调相结果

$N = 12, \Delta z = 0.1\text{mm}, \theta = 45^\circ, d' = 26.79\text{cm}$

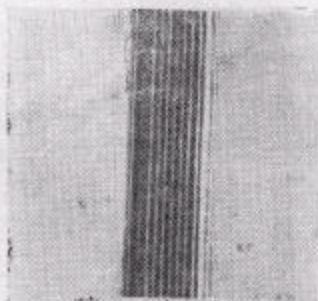


图 9(a) 调相板的衍射图样

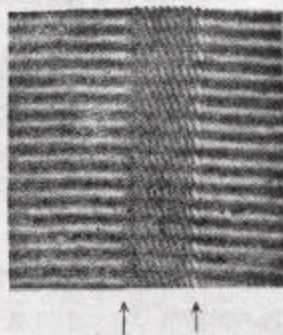


图 9(b) 调相板的调相结果

$N = 36, \Delta z = 0.1\text{mm}, \theta = 45^\circ, d' = 20.08\text{cm}$

注: 图 6, 7 和图 8, 9 的放大倍数不同

在 P_1 处. 于是, 一束光经 R_1S_2 照明调相板后产生衍射; 如果 P_1, P_2 平面之间的距离 d 等于设计的距离时, 在 P_2 平面上的衍射图样就是所要求的调相分布. 由于感光底片只能记录光波的强度, 不能记录它的相位, 我们用感光底片在 P_2 平面记录了衍射图样的强度分布, 放大后如图 6(a), 7(a). 为了测量 P_2 平面处的光波相位, 必须引进一束参考光束与衍射图样进行干涉, 从干涉条纹的变化即可测量衍射光波的相位值大小. 把挡光板去掉, 引进 S_1R_2 光束作为参考光束. P_2 平面的干涉图样可用读数显微镜观察与测量. 通过测量条纹的位移量, 即可得到相位值的大小. 采用感光底片记录了 P_2 平面的干涉条纹, 放大后如图 6(b), 7(b). 图 6(b) 对应于 $N = 12$ 时的调相板的调相实验结果, 从该图中可以看到, 在以 $\uparrow$ 标记的调相区域内, 从左边到右边, 干涉条纹平直地移动了三个波长, 等价于光波相位变化了 6π , 或者说光程变化了三个波长, 这与理论设计是一致的: $\Delta\phi = N\pi/2 = 12\pi/2 = 6\pi$, 即三个波长. 为了便于比较, 在 $\uparrow$ 标记以外的区域是没有经过相位调制的, 所以条纹是平直的. 同样, 图 7(b) 对应 $N = 36$ 的调相板的调相实验结果. 在调相区域内, 它使光波的光程差近于直线地调整了 9 个波长, 即近于线性地调整相位值 18π . 此实验结果与理论计算值是符合的.

对于激光倾斜入射的情况, 只要把调相板与激光束成 θ 角倾斜地放置于 P_1 位置, 同时调相平面 P_2 与光束的夹角也调整成为 θ 角, 并改变距离 $d' = d \cos^3 \theta$, P_2 平面记录的衍射图样就反映出所要求的调相结果. 在本实验中, 取 $\theta = 45^\circ$. 实验结果示于图 8(a), 8(b), 9(a), 9(b) 中. 显然, 倾斜入射情况下实验结果与 (9) 式所示的理论结果是符合的.

五、讨 论

本文具体地讨论了调相聚焦激光加速器的调相模拟实验, 给出了调相板的设计方法, 并进行了模拟实验. 实验结果与理论设计是一致的. 这表明在模拟实验条件下, 调相聚焦激光加速器是能够实现所预计的调相要求.

从图 6(a) 到图 9(a) 可以看到调相区域内的光波不但其相位受到调制, 而且振幅也受到调制. 这是由于在设计调相板时没有考虑取样间隔 Δz 的孔径效应对 P_2 平面的影响. 原则上, 这种影响对调相来说可看作是一种修正, 计算机模拟的结果也证明了这一点. 然而, 进一步考虑到此项修正, 数值计算结果表明, 调相区域内光波振幅并不是常数. 实验结果与此数值结果仍然是一致的. 此外, 调相区域的边缘部分的调相结果不如其中间部分理想, 例如图 7(b), 这也是取样间隔的孔径效应引起的.

最后必须指出, 为了便于实验的进行, 调相模拟实验的设计和真实加速器的调相要求基本上是一致的. 模拟实验采用的数据比真实加速器的要求大两个数量级左右, 这是两者的主要区别. 关于真实加速器调相板的设计问题, 我们将在另文中讨论.

参 考 文 献

- [1] 彭桓武、庄杰佳, 中国科学, 1979 年第 10 期.
- [2] 杨国桢、顾本源, 物理学报, 30(1981), 410.

A SIMULATION EXPERIMENT OF PHASE ADJUSTMENT FOR A PHASE-ADJUSTED FOCUSING LASER ACCELERATOR

DONG BI-ZHEN ZHEN SHI-HAI YANG GUO-ZHEN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this work, a simulation experimental scheme of phase adjustments for a phase-adjusted focusing laser accelerator is discussed, and a method of specific design for the phase plate is given. We have produced the phase plate, and carried out the experiment of phase adjustment. The experimental results are consistent with the theoretical design.

三角畸变立方晶场中 d^2 离子的 零场分裂与劈裂因子

马东平 徐益荪 胡志雄

(成都农学院) (四川师范学院)

1981年9月16日收到

提 要

用不可约张量方法,利用由广义 Wigner-Eckart 定理得出的两个推论及有关结果,对三角畸变立方晶场中的 d^2 离子,考虑到 $\hat{V}_c$ 及 $(\hat{V}_c + \hat{S}_c)$ 产生的所有可能的相互作用,并用缩小因子来计入共价键与 J-T 效应,通过逐级微扰求得基态波函数,从而导出了 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 与 D 的公式.

应用于钒刚玉,通过全面拟合光谱与 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, D 实验值,得到的结果与实验值较好的符合.

对所用模型、方法、结果与考虑所有相互作用的重要性等问题作了讨论.

一、引 言

三角畸变立方晶场中 d^2 离子的重要例子是钒刚玉 ($V^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). 长期以来,人们对它进行了广泛的实验与理论研究^[1],特别是关于其基态的性质(零场分裂与 g 因子),应用各种实验技术作了研究测定,直至最近,这还是人们很感兴趣的课题^[2].

然而,对钒刚玉的零场分裂, g 因子及吸收光谱实验结果的理论计算与解释,尚不能令人满意,已有的理论工作中比较重要和有代表性的是 Pryce 和 Runciman^[3], Macfarlane^[4] 与 Rahman 和 Runciman^[5] 的工作. 文献[5]被认为是迄今较详细、完全的理论研究. 其中,基于“强场方案”,用 Tanabe 与 Kamimura 的不可约张量方法,计算了包括三角场与自旋-轨道耦合在内的相互作用矩阵,从而算出了能级. 但是文献[5]在能级计算中对相互作用的考虑是不完全的(仅考虑了部分自旋-轨道耦合作用);尤其是,对基态 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 的计算,采用了不同的物理模型与方法,即从 T_1 多重态的等效哈密顿出发,并在自旋-轨道耦合远小于三角场分裂的极限条件下,导出 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 公式. 这也就是 Abragam 和 Bleaney 给出的结果^[6]. 用这种过分简化的模型、方法导出的公式不可能对 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 与 D (特别是 D) 的实验结果作出好的拟合与解释(详见后面讨论). 总之,文献[5]的 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, D 及光谱能级计算结果与实验的符合都不够好.

因此,有必要改进物理模型,详细考虑各种相互作用,以便进一步对 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, D 及光谱能级作出好的物理解释与拟合.

我们在改进计算方法的基础上,从改进的物理模型出发,统一处理光谱与 D , $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$

问题.

本文主要讨论 $D, g_{\parallel}, g_{\perp}$, 至于光谱能级的计算见文献[7].

二、基态波函数

讨论在三角畸变八面体场中的 d^2 离子. 其最低光谱项为 3F . 在八面体场 $\hat{V}_o$ 作用下, 产生光谱项的劈裂和谱项相互作用, 得到各八面体场项 (参见文献 [7]), 而其中以 $({}^3F){}^3T_1$ 为最低. $({}^3F){}^3T_1$ 在三角场 $\hat{V}_T$ 作用下分裂为 $({}^3F T_1)_\varepsilon$ 与 $({}^3F T_1)_{\mathcal{A}_2}$, 设后者 (轨道单态) 为基态能级. 在三角场 $\hat{V}_T$ 与自旋-轨道耦合 $\hat{\mathcal{H}}_s$ 的联合作用下, 若不考虑基态与激发态的相互作用, 则基态能级仍与 $({}^3F T_1)_{\mathcal{A}_2}$ 相同, 且保持简并. 但是, 在 $(\hat{V}_T + \hat{\mathcal{H}}_s)$ 作用下, 若再考虑到基态与激发态的相互作用, 则原来简并的基态将分裂为 $E_2(\varepsilon)$ 与 $E_1(\mathcal{A}_1)$ (即“零场分裂”), 参见图 1.

为了得到基态 $g_{\parallel}, g_{\perp}$ 与 D 的解析表达式, 首先必须详细计算 $E_2(\varepsilon)$ 与 $E_1(\mathcal{A}_1)$ 的波函数. 分三步计算如下:

1. $\hat{V}_o$ 产生的谱项相互作用

设限于 $(3d)^2$ 电子组态内讨论, 故仅 $({}^3P){}^3T_1$ 可通过 $\hat{V}_o$ 混入 $({}^3F){}^3T_1$. 由计算有关矩阵元并解久期方程, 可得 $({}^3P){}^3T_1$ 混入 $({}^3F){}^3T_1$ 波函数的系数为 (参见文献[7])

$$\beta = -\frac{3}{4} - \frac{15}{8} \frac{B}{Dq} + \frac{1}{4} \cdot \sqrt{25 + 45 \frac{B}{Dq} + \frac{225}{4} \left(\frac{B}{Dq} \right)^2}. \quad (1)$$

采用三角场中 STP, LPP, τ 方案^[8], 则由 $({}^3P){}^3T_1$ 通过 $\hat{V}_o$ 混入 $({}^3F){}^3T_1$ 而得的 $({}^3F){}^3T_1$ 八面体场项波函数为 (有关符号参见文献[8], 不另说明)

$$\begin{aligned} |1\rangle' &= (1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}} (|d^2 1T_1 \mathcal{A}_2, 3T_1 \mathcal{A}_2, \mathcal{A}_1 a_1\rangle - \beta |d^2 1T_1 \mathcal{A}_2, 1T_1 \mathcal{A}_2, \mathcal{A}_1 a_1\rangle), \\ |2\rangle' &= (1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}} (|d^2 1T_1 \varepsilon, 3T_1 \mathcal{A}_2, \varepsilon \tau\rangle - \beta |d^2 1T_1 \varepsilon, 1T_1 \mathcal{A}_2, \varepsilon \tau\rangle), \\ |3\rangle' &= (1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}} (|d^2 1T_1 \varepsilon, 3T_1 \varepsilon, \varepsilon \tau\rangle - \beta |d^2 1T_1 \varepsilon, 1T_1 \varepsilon, \varepsilon \tau\rangle), \\ |4\rangle' &= (1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}} (|d^2 1T_1 \mathcal{A}_2, 3T_1 \varepsilon, \varepsilon \tau\rangle - \beta |d^2 1T_1 \mathcal{A}_2, 1T_1 \varepsilon, \varepsilon \tau\rangle), \\ |5\rangle' &= (1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}} (|d^2 1T_1 \varepsilon, 3T_1 \varepsilon, \mathcal{A}_2 a_2\rangle - \beta |d^2 1T_1 \varepsilon, 1T_1 \varepsilon, \mathcal{A}_2 a_2\rangle), \\ |6\rangle' &= (1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}} (|d^2 1T_1 \varepsilon, 3T_1 \varepsilon, \mathcal{A}_1 a_1\rangle - \beta |d^2 1T_1 \varepsilon, 1T_1 \varepsilon, \mathcal{A}_1 a_1\rangle). \end{aligned} \quad (2)$$

2. $({}^3F){}^3T_1$ 内 $\hat{V}_T, \hat{\mathcal{H}}_s$ 微扰的联合作用

因 $\hat{V}_o \gg \hat{V}_T, \hat{\mathcal{H}}_s$, 而 $\hat{V}_T$ 与 $\hat{\mathcal{H}}_s$ 可相比较, 故可将它们作为微扰同时考虑. 因此, 就应从计入 $\hat{V}_o$ 产生的谱项相互作用后的混合波函数 (即“八面体场项波函数”) 出发进行计算.

为简化计算, 我们在文献[7]中提出一种方法: 即从广义 Wigner-Eckart 定理^[8]得出两个推论及有关结果 (参见文献[7]附录), 由此, 使本应从混合波函数出发的计算简化为从 (未考虑谱项混合的) 波函数出发的计算.

用这种方法计算八面体场项 $({}^3F){}^3T_1$ 内 $(\hat{V}_T + \hat{\mathcal{H}}_s)$ 的作用, 容易算得与 $|1\rangle', |2\rangle'$ 有关的微扰矩阵为

$$\begin{aligned} |2\rangle' & \begin{pmatrix} \frac{2}{3} \Delta'_{rr} & \frac{3}{4} \zeta' \\ \frac{3}{4} \zeta' & -\frac{1}{3} \Delta'_{rr} \end{pmatrix}, \\ |4\rangle' & \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} |1\rangle' & \begin{pmatrix} \frac{2}{3} \Delta'_{rr} & \frac{3\sqrt{2}}{4} \zeta' \\ \frac{3\sqrt{2}}{4} \zeta' & -\frac{1}{3} \Delta'_{rr} + \frac{3}{4} \zeta' \end{pmatrix}, \\ |6\rangle' & \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $\Delta'_{rr} = \frac{1}{10} (1 + \beta^2)^{-1} \cdot [(9 + 4\beta + 6\beta^2)\delta + 6\sqrt{2} (2 - 3\beta - 2\beta^2)\delta']$,

$$\zeta' = \frac{2}{3} (1 + \beta^2)^{-1} \cdot \left(\frac{3}{2} - \beta^2 \right) \zeta.$$

Δ'_{rr} , ζ' 分别是混合波函数出发算得的 $(^3F)^3T_1$ 八面体场项的三角场分裂与自旋-轨道耦合参量.

将(3), (4)式对角化, 可得最低的一组能级与相应的波函数为(参见图1. 设 $\Delta'_{rr} < 0$, 钒刚玉就属于这种情况)

$$\begin{aligned} E_2(\varepsilon) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta'_{rr}}{3} - S_1 \right), \quad \psi(\varepsilon\tau) = [(1 + \beta^2)(1 + \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [|d^2 1 T_1 \varepsilon, 3 T_1 \mathcal{A}_2, \varepsilon\tau\rangle \\ &\quad - \beta |d^2 1 T_1 \varepsilon, 1 T_1 \mathcal{A}_2, \varepsilon\tau\rangle - \eta (|d^2 1 T_1 \mathcal{A}_2, \\ &\quad 3 T_1 \varepsilon, \varepsilon\tau\rangle - \beta |d^2 1 T_1 \mathcal{A}_2, 1 T_1 \varepsilon, \varepsilon\tau\rangle)], \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_1(\mathcal{A}_1) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta'_{rr}}{3} + \frac{3}{4} \zeta' - S_0 \right), \quad \psi(\mathcal{A}_1 a_1) = [(1 + \beta^2)(1 + \theta^2)]^{-\frac{1}{2}} \\ &\quad \times [(|d^2 1 T_1 \mathcal{A}_2, 3 T_1 \mathcal{A}_2, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\ &\quad - \beta |d^2 1 T_1 \mathcal{A}_2, 1 T_2 \mathcal{A}_2, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\ &\quad - \theta (|d^2 1 T_1 \varepsilon, 3 T_1 \varepsilon, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\ &\quad - \beta |d^2 1 T_1 \varepsilon, 1 T_1 \varepsilon, \mathcal{A}_1 a_1\rangle)], \quad (6) \end{aligned}$$

其中混合系数 $\eta = \frac{2}{3} \frac{(S_1 + \Delta'_{rr})}{\zeta'}$, $\theta = \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{(S_0 + \Delta'_{rr} - \frac{3}{4} \zeta')}{\zeta'}$, 而

$$S_0 = \left(\Delta'^2_{rr} + \frac{81}{16} \zeta'^2 - \frac{3}{2} \zeta' \Delta'_{rr} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad S_1 = \left(\Delta'^2_{rr} + \frac{9}{4} \zeta'^2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

由以上结果(参见图1)可见: 因 $|2\rangle'$ 与 $|4\rangle'$ 的相互作用, 使 $E_2(\varepsilon)$ 比原简并基态能级降低; 同样, 因 $|1\rangle'$ 与 $|6\rangle'$ 的相互作用, 也使 $E_1(\mathcal{A}_1)$ 比原简并基态能级降低, 而 $E_1(\mathcal{A}_1)$ 降低更甚. 于是得到

$$D^{(0)} = E_2(\varepsilon) - E_1(\mathcal{A}_1) = \frac{1}{2} \left(S_0 - S_1 - \frac{3}{4} \zeta' \right), \quad (7)$$

即仅计入基态与 $(^3F)^3T_1$ 内的激发态相互作用时的零场分裂.

应该指出: 由于考虑到 $\hat{V}_{rr}$ 与 $\hat{\mathcal{C}}$ 的联合作用, 同时还必须考虑到简并基态与激发态的相互作用, 而 $|2\rangle'$, $|1\rangle'$ 与激发态的相互作用各不相同, 导致 $E_2(\varepsilon)$, $E_1(\mathcal{A}_1)$ 相对

于原简并基态能级的降低不同,才产生了上述零场分裂. 文献[4, 5]将相应于 $E_2(\varepsilon)$ 的能级画成高于零场分裂前的 $\mathcal{A}_2$ 能级,有誤.

3. $(^3F)^3T_1$ 以外的波函数通过 $(\hat{V}_n + \hat{\mathcal{H}}_s)$ 混入

除上述 $(^3F)^3T_1$ 内的激发态波函数混入基态外, 高于 $(^3F)^3T_1$ 的各八面体场项的波函数还可通过 $\hat{V}_n$ 与 $\hat{\mathcal{H}}_s$ 混入 $\phi(\varepsilon\tau)$ 与 $\phi(\mathcal{A}_1 a_1)$. 将会看到, 进一步详尽考虑这些相互作用是很重要的. 仍用文献[7]提出的方法, 和所得 $(\hat{V}_n + \hat{\mathcal{H}}_s)$ 在 d^2 组态中的全部矩阵元表, 计算所有可能的 $(^3F)^3T_1$ 以外的波函数通过 $(\hat{V}_n + \hat{\mathcal{H}}_s)$ 微扰的混入, 最后得到基态波函数为

$$\Psi(\varepsilon\tau) = N(\varepsilon)\{[(1 + \beta^2)(1 + \eta^2)]^{\frac{1}{2}} \times \phi(\varepsilon\tau) + \phi'(\varepsilon\tau)\}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{其中 } \phi'(\varepsilon\tau) = & e_1|d^21T_1\varepsilon, 3T_2\mathcal{A}_1, \varepsilon\tau\rangle + e_2|d^21T_1\mathcal{A}_2, 3T_2\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle \\ & + e_3|d^21T_1\varepsilon, 3T_2\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle + e_4[(1 + \beta_1^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 2T_2\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle \\ & - \beta_2|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 4T_2\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle)] + e_5[(1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}} \\ & \times (|d^21T_1\varepsilon, 1T_1\mathcal{A}_2, \varepsilon\tau\rangle + \beta|d^21T_1\varepsilon, 3T_1\mathcal{A}_2, \varepsilon\tau\rangle)] \\ & + e_6[(1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^21T_1\mathcal{A}_2, 1T_1\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle + \beta|d^21T_1\mathcal{A}_2, 3T_1\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle)] \\ & + e_7[(1 + \beta_3^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 2E\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle + \beta_3|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 4E\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle)] \\ & + e_8|d^21T_1\varepsilon, 3A_2\mathcal{A}_2, \varepsilon\tau\rangle \\ & + e_9[(1 + \beta_2^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 4T_2\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle + \beta_2|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 2T_2\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle)] \\ & + e_{10}[(1 + \beta_3^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 4E\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle - \beta_3|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 2E\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle)] \\ & + e_{11}|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 4T_1\varepsilon, \varepsilon\tau\rangle; \\ \Psi(\mathcal{A}_1 a_1) = & N(\mathcal{A}_1)\{[(1 + \beta^2)(1 + \theta^2)]^{\frac{1}{2}} \cdot \phi(\mathcal{A}_1 a_1) + \phi'(\mathcal{A}_1 a_1)\}, \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{其中 } \phi'(\mathcal{A}_1 a_1) = & a_1|d^21T_1\varepsilon, 3T_2\varepsilon, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\ & + a_2[(1 + \beta_2^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 2T_2\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\ & - \beta_2|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 4T_2\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_1 a_1\rangle)] \\ & + a_3[(1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^21T_1\mathcal{A}_2, 1T_1\mathcal{A}_2, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\ & + \beta|d^21T_1\mathcal{A}_2, 3T_1\mathcal{A}_2, \mathcal{A}_1 a_1\rangle)] \\ & + a_4[(1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^21T_1\varepsilon, 1T_1\varepsilon, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\ & + \beta|d^21T_1\varepsilon, 3T_1\varepsilon, \mathcal{A}_1 a_1\rangle)] \\ & + a_5|d^21T_1\mathcal{A}_2, 3A_2\mathcal{A}_2, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\ & + a_6[(1 + \beta_2^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 4T_2\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\ & + \beta_2|d^20A_{1\mathcal{A}_1}, 2T_2\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_1 a_1\rangle)] \end{aligned}$$

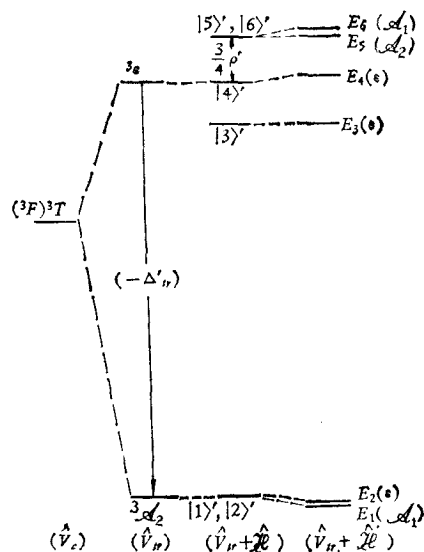


图1 $(^3F)^3T_1$ 在 $\hat{V}_n, \hat{\mathcal{H}}_s$ 作用下的分裂 (设 $\Delta'_n < 0$)

$$\begin{aligned}
& + a_7[(1 + \beta_1^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^2 0 A_{1, \mathcal{A}_1}, 4 A_{1, \mathcal{A}_1}, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\
& - \beta_4 |d^2 0 A_{1, \mathcal{A}_1}, 0 A_{1, \mathcal{A}_1}, \mathcal{A}_1 a_1\rangle)] \\
& + a_8[(1 + \beta_1^2)^{-\frac{1}{2}}(|d^2 0 A_{1, \mathcal{A}_1}, 0 A_{1, \mathcal{A}_1}, \mathcal{A}_1 a_1\rangle \\
& + \beta_4 |d^2 0 A_{1, \mathcal{A}_1}, 4 A_{1, \mathcal{A}_1}, \mathcal{A}_1 a_1\rangle)].
\end{aligned}$$

这里 $N(\varepsilon)$, $N(\mathcal{A}_1)$ 是相应的归一因子; β_2 是 $(^1D)^1T_2$ 与 $(^1G)^1T_2$ 通过 $\hat{V}_c$ 混合的系数; β_3 是 $(^1G)^1E$ 与 $(^1D)^1E$ 通过 $\hat{V}_c$ 混合的系数; β_4 是 $(^1G)^1A_1$ 与 $(^1S)^1A_1$ 通过 $\hat{V}_c$ 混合的系数; $e_1 \sim e_{11}$ 与 $a_1 \sim a_8$ 分别是相应的波函数通过 $(\hat{V}_v + \hat{\mathcal{H}}_v)$ 混入基态的系数. 因上述系数的解析表达式较为繁复, 故不在此处列出.

综上所述, 我们考虑了: $\hat{V}_c$ 使 $(^3P)^3T_1$ 直接混入 $(^3F)^3T_1$, 然后计入 $(^3F)^3T_1$ 内 $(\hat{V}_v + \hat{\mathcal{H}}_v)$ 微扰及基态与激发态间相互作用; $\hat{V}_c$ 造成激发谱项间的混杂, 然后通过 $(\hat{V}_v + \hat{\mathcal{H}}_v)$ 混入基态, 即将看到, 后者对 $D^{(2)}$, $g_{\parallel}^{(2)}$, $g_{\perp}^{(2)}$ 产生修正. 根据对钒刚玉拟合实验结果得到的参量值, 可算出:

$$\begin{aligned}
\beta &= 0.3228, \quad \beta_2 = 0.9085, \quad \beta_3 = 0.9762, \\
\beta_4 &= 0.7348, \quad \eta = 0.1079, \quad \theta = 0.1366;
\end{aligned}$$

而 $e_1 \sim e_{11}$ 与 $a_1 \sim a_8$ 的大小却在 0.00005963 至 0.01122 之间.

由此可见, 上述逐级微扰步骤是合理的.

三、 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 与 D 的公式

由 (8), (9) 式波函数出发, 即可分别求得基态的 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 与 D 如下:

1. $g_{\parallel}$

当外磁场平行于三重轴 (z 轴) 时, 有 (参见文献 [4, 8])

$$g_{\parallel} = |\langle \Psi(\varepsilon 1) | (K_{\parallel} \hat{L}_z + g_{\parallel} \hat{S}_z) | \Psi(\varepsilon 1) \rangle| = |\langle \Psi(\varepsilon \bar{1}) | (K_{\parallel} \hat{L}_z + g_{\parallel} \hat{S}_z) | \Psi(\varepsilon \bar{1}) \rangle|, \quad (10)$$

其中 $g_{\parallel} = 2.0023$, $K_{\parallel}$ 是轨道缩小因子, 它反映了共价键与动态 Jahn-Teller 效应导致的轨道角动量矩阵元的缩小^[9].

根据文献 [8], 可按两式计算有关矩阵元:

$$\begin{aligned}
& \langle l^n \alpha S \Gamma P_i, L \Gamma P, i \tau | \hat{L}_z | l^n \alpha' S' \Gamma' P'_i, L' \Gamma' P', i' \tau' \rangle \\
& = \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{SS'} \delta_{LL'} \delta_{\Gamma \Gamma'} \delta_{P_i P'_i} [-1]^{i-\tau} (-1)^{\mathcal{A}_2 + P'_i + P'_i + i} \theta(P'_i P'_i') \sqrt{\lambda(i) \lambda(i')} \\
& \quad \times \sqrt{L(L+1)(2L+1)} V \begin{pmatrix} i^* & i' & \mathcal{A}_2 \\ \bar{\tau} & \tau' & a_2 \end{pmatrix}^* V \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' & T_1 \\ P & P' & \mathcal{A}_2 \end{pmatrix}^* \\
& \quad \times V \begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^* W \begin{pmatrix} P & P' & \mathcal{A}_2 \\ i' & i & P_i \end{pmatrix}, \\
& \langle l^n \alpha S \Gamma P_i, L \Gamma P, i \tau | \hat{S}_z | l^n \alpha' S' \Gamma' P'_i, L' \Gamma' P', i' \tau' \rangle \\
& = \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{SS'} \delta_{LL'} \delta_{\Gamma \Gamma'} \delta_{P_i P'_i} [-1]^{i-\tau} (-1)^{\mathcal{A}_2 + P + P_i + i'} \theta(P'_i P'_i') \sqrt{\lambda(i) \lambda(i')} \\
& \quad \times \sqrt{S(S+1)(2S+1)} V \begin{pmatrix} i^* & i' & \mathcal{A}_2 \\ \bar{\tau} & \tau' & a_2 \end{pmatrix}^* \sum_1 V \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' & T_1 \\ P_i & P'_i & \mathcal{A}_2 \end{pmatrix}^*
\end{aligned} \quad (11)$$

$$\times V \begin{pmatrix} S & S' & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^* W \begin{pmatrix} t^* & t' & \mathcal{A}_2 \\ P' & P & P \end{pmatrix}. \quad (12)$$

(式中符号参见文献[8], 不另说明).

用(8)式波函数代入(10)式, 通过详细计算, 最后得到

$$g_{\parallel} = g_{\parallel}^{(1)} + g'_{\parallel}, \quad (13)$$

$$\text{其中} \quad g_{\parallel}^{(1)} = [N(\varepsilon)]^2 \cdot \left[g_s(1 + \beta^2) - K_{\parallel} \left(\frac{3}{2} - \beta^2 \right) \eta^2 \right],$$

$$g'_{\parallel} = [N(\varepsilon)]^2 \cdot K_{\parallel} (-2\sqrt{5} J e_1 + \sqrt{5} \eta^* e_2 + 5\beta \eta e_6^*),$$

而 $J = 1 + e_5 \beta (1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}}$, $\eta^* = \eta - e_6^* \beta$, $e_6^* = e_6 (1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}}$. $g_{\parallel}^{(1)}$ 是仅考虑 $\psi(\varepsilon 1)$ (即(5)式)时的结果; 当进一步考虑除 $(^3F)^3T_1$ 外的其它波函数通过 $(\hat{V}_{\text{cr}} + \hat{\mathcal{H}}_s)$ 混入 (即 $\psi'(\varepsilon 1)$) 后, 就有附加的修正项: $g'_{\parallel}$ 是与混入系数 $e_1 \sim e_{11}$ 的一次项有关的修正项. 至于与 $e_1 \sim e_{11}$ 的二次项有关的修正项, 则可略去 (参见后面讨论).

2. $g_{\perp}$

当外磁场垂直于三重轴(z 轴)时, 有 (参见文献[4, 8])

$$\begin{aligned} g_{\perp} &= K \Psi(\mathcal{A}_1 a_1) | (K_{\perp} \hat{L}^+ + g_s \hat{S}^+) | \Psi(\varepsilon \bar{1}) \rangle | / \sqrt{2} \\ &= \sqrt{2} \cdot | \langle \Psi(\mathcal{A}_1 a_1) | (K_{\perp} \hat{L}_x + g_s \hat{S}_x) | \Psi(\varepsilon \bar{1}) \rangle |, \end{aligned} \quad (14)$$

其中 $K_{\perp}$ 是轨道缩小因子^[9].

可按下列两式计算有关矩阵元^[8]:

$$\begin{aligned} &\langle l^n \alpha S \Gamma, P_s, L \Gamma P, t \tau | \hat{L}^+ | l^n \alpha' S' \Gamma', P'_s, L' \Gamma' P', t' \tau' \rangle \\ &= -\delta_{\alpha \alpha'} \delta_{SS'} \delta_{LL'} \delta_{\Gamma \Gamma'} \delta_{P_s P'_s} [-1]^{t-\tau} (-1)^{\varepsilon+P'_s+P'+t} \theta(P'_s P' t') \theta(t' t \varepsilon) \\ &\quad \times \sqrt{2} \sqrt{\lambda(t) \lambda(t')} \cdot \sqrt{L(L+1)(2L+1)} V \begin{pmatrix} t^* & t' & \varepsilon \\ \bar{\tau} & \tau' & 1 \end{pmatrix}^* V \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' & T_1 \\ P & P' & \varepsilon \end{pmatrix}^* \\ &\quad \times V \begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^* W \begin{pmatrix} P & P' & \varepsilon \\ t' & t & P_s \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} &\langle l^n \alpha S \Gamma, P_s, L \Gamma P, t \tau | \hat{S}^+ | l^n \alpha' S' \Gamma', P'_s, L' \Gamma' P', t' \tau' \rangle \\ &= -\delta_{\alpha \alpha'} \delta_{SS'} \delta_{LL'} \delta_{\Gamma \Gamma'} \delta_{P_s P'_s} [-1]^{t-\tau} (-1)^{\varepsilon+P+P'_s+t'} \theta(P_s P t) \theta(t' t \varepsilon) \sqrt{2} \sqrt{\lambda(t) \lambda(t')} \\ &\quad \times \sqrt{S(S+1)(2S+1)} V \begin{pmatrix} t^* & t' & \varepsilon \\ \bar{\tau} & \tau' & 1 \end{pmatrix}^* \sum_{\lambda} V \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' & T_1 \\ P_s & P'_s & \varepsilon \end{pmatrix}_{\lambda}^* \\ &\quad \times V \begin{pmatrix} S & S' & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^* W \begin{pmatrix} P_s & P'_s & \varepsilon \\ t' & t^* & P \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (16)$$

用(8), (9)式波函数代入(14)式, 通过详细计算, 最后得到

$$g_{\perp} = g_{\perp}^{(1)} + g'_{\perp}, \quad (17)$$

$$\text{其中} \quad g_{\perp}^{(1)} = N(\varepsilon) N(\mathcal{A}_1) \cdot \left[g_s(1 + \beta^2) \left(1 + \frac{\theta \eta}{\sqrt{2}} \right) - K_{\perp} \left(\frac{3}{2} - \beta^2 \right) \left(\eta + \frac{\theta}{\sqrt{2}} \right) \right],$$

$$g'_\perp = N(\varepsilon)N(\mathcal{A}_1) \cdot \left[\frac{\sqrt{10}}{4} \theta^* e_1 - \frac{\sqrt{5}}{2} l e_2 + \frac{\sqrt{10}}{2} \theta^* e_3 - \frac{5\sqrt{2}}{4} \theta \beta e_5^* \right. \\ \left. + \frac{5}{2} \beta e_6^* - \frac{\sqrt{10}}{4} J a_1 - \frac{5}{2} \eta \beta a_3^* + \frac{5\sqrt{2}\beta}{4} a_4^* \right] \cdot K_\perp,$$

而 $\theta^* = \theta - \beta a_1^*, a_i^* = a_i(1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}}, l = 1 + \beta a_3^*, a_3^* = a_3(1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}},$
 $e_5^* = e_5(1 + \beta^2)^{-\frac{1}{2}}.$

$g_\perp^{(1)}$ 是仅考虑 $\phi(\mathcal{A}_1 a_1), \phi(\varepsilon \bar{1})$ (即(5)、(6)式)时的结果; 当进一步考虑 $(^3F)^3T_1$ 外的其它波函数通过 $(\hat{V}_{rr} + \hat{\mathcal{C}}_r)$ 混入 (即 $\phi'(\mathcal{A}_1 a_1), \phi'(\varepsilon \bar{1})$) 后, 就有附加修正项, $g'_\perp$ 是与混入系数 $e_1 \sim e_{11}, a_1 \sim a_8$ 的一次项有关的修正项. 至于与 $e_1 \sim e_{11}, a_1 \sim a_8$ 的二次项有关的修正项, 则可略去(参见后面讨论).

3. D

从(8)、(9)式波函数出发, 可由微扰论算得

$$D = D^{(1)} + D', \quad (18)$$

$D^{(1)}$ 是仅考虑 $\phi(\mathcal{A}_1 a_1), \phi(\varepsilon r)$ 时的结果, 即(7)式; D' 则是进一步考虑到 $\phi'(\mathcal{A}_1 a_1), \phi'(\varepsilon r)$ 后的修正项: $D' = [N(\mathcal{A}_1)]^2 \cdot \sum_{i=1}^8 a_i^2 \cdot \Delta E_i - [N(\varepsilon)]^2 \cdot \sum_{i=1}^{11} e_i^2 \cdot \Delta E'_i$, 其中 ΔE_i 是 a_i 相应的能级与 $E_1(\mathcal{A}_1)$ 的间距, $\Delta E'_i$ 是 e_i 相应的能级与 $E_2(\varepsilon)$ 的间距.

至于对 D 的高阶微扰修正, 则可略去.

注意到: 在 $\phi'(\mathcal{A}_1 a_1), \phi'(\varepsilon r)$ 中, 所有各波函数混入都对 D' 有贡献. 由此可见, 详细考虑各种相互作用对零场分裂特别重要.

四、钒刚玉的 $g_\parallel, g_\perp$ 与 D

在钒刚玉中, V^{3+} 所处晶场主要是立方对称的, 并有三角畸变, 其格位对称群为 $C_3^{[5]}$. 考虑到 V^{3+} 自由离子各组态能级的具体情况^[10], 可仅在 $(3d)^2$ 组态内讨论, 其他激发组态混入的效应甚小, 可以略去(参见后面讨论). 因此, 只须考虑晶场的中心对称部分 (即偶宇称晶场势). 于是可作为 D_3 处理^[5].

本文与文献[7], 用统一的模型, 全面计算了三角畸变八面体场中 d^2 离子的光谱能级并导出了 $g_\parallel, g_\perp, D$ 的解析表达式. 由于 $g_\parallel, g_\perp$ 和 D 表达式中包含光谱能级参量, 故我们将零场分裂、顺磁共振和光学光谱数据一起考虑, 确定了所需的参量.

首先, 在研究能级间隔对各参量的依赖关系的基础上, 拟合各光谱能级, 依次初步确定 $Dq, B, C, \delta, \delta', \zeta$ (参见文献[7]). 利用所得能级与参量值, 即可算出系数 $e_1 \sim e_{11}$ 与 $a_1 \sim a_8$ 的初步近似值 (至于系数 $\beta, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \eta, \theta$ 的数值, 则已在拟合光谱中确定), 从而可计算 $D', g'_\parallel, g'_\perp$ 的值. 于是, 就可由改变参量来全面拟合 $D, g_\parallel, g_\perp$ 及光谱能级的实验数据, (在计算 $D, g_\parallel, g_\perp$ 中, 除用到上述六个参量外, 还增加了一个参量 $K_\parallel = K_\perp$). 而利用改善了的能级与参量值, 又可算出一套改进的系数值 $e_1 \sim e_{11}, a_1 \sim a_8$ 等, 并从而再全面拟合 $D, g_\parallel, g_\perp$ 及光谱能级. 如此反复迭代、调整数次, 将参量调整到尽可