

三角畸变立方晶场中 d^2 离子的吸收光谱¹⁾

马东平 胡志雄²⁾ 徐益荪

(成都农机学院)

1982 年 3 月 15 日收到

提 要

用不可约张量方法,由广义 Wigner-Eckart 定理得出两个推论及有关结果.对三角畸变立方晶场中的 d^2 离子,提出了从统一模型出发,计入 V_c 及 $(V_{tr} + H_s)$ 产生的所有可能的相互作用,全面处理光谱与 $D, g_{||}, g_{\perp}$ 问题的有效方法.

应用于钒刚玉,通过全面拟合光谱与 $D, g_{||}, g_{\perp}$ 实验值,得到的结果与实验值满意地符合.

对所用的模型、方法等问题进行了讨论.

一、引 言

从五十年代至今,人们对钒刚玉 ($V^{3+}:\alpha-Al_2O_3$) 的吸收光谱、零场分裂 D 和 g 因子 ($g_{||}, g_{\perp}$) 进行了广泛的研究^[1-4].文献[3]被认为是迄今较详尽的理论工作.文献[5]已经指出,文献[3]在光谱能级计算中对相互作用的考虑不完全;特别是在计算 $D, g_{||}, g_{\perp}$ 时,采用了过于简化的物理模型,并存在某些混淆.而解决这些问题很有必要.

为此,本文与文献[5]采用了一种简便有效的计算方法,用改进的物理模型,详尽考虑 V_c 及 $(V_{tr} + H_s)$ 产生的相互作用,统一处理吸收光谱与 $D, g_{||}, g_{\perp}$ 问题.

$D, g_{||}, g_{\perp}$ 见文献[5],本文主要讨论光谱能级计算.

二、八面体晶场能级

讨论三角畸变八面体场中的 d^2 离子.因 V_c (八面体场势能) $\gg V_{tr}$ (三角场势能), H_s (自旋-轨道耦合能),作为零级近似,先考虑 V_c 产生的光谱项劈裂和谱项相互作用.

采用文献[6]的正八面体场中 $SLTM, r^3$ 方案,将 V_c 表示为不可约张量算符

$$V_c = V_{A_1, A_1}^4.$$

由下式算得 V_c 在 d^2 组态中的全部矩阵元:

$$\langle d^n \alpha SLTM, \gamma | V_{A_1, A_1}^4 | d^n \alpha' S' L' T' M', \gamma' \rangle = \delta_{ss'} \delta_{M_s M'_s} \delta_{TT'} \delta_{\gamma \gamma'} \lambda(\Gamma)^{-\frac{1}{2}} V \begin{pmatrix} L & L' & 4 \\ \Gamma & \Gamma & A_1 \end{pmatrix}^*$$

1) 本文与文献[5]曾以“晶体中过渡金属离子的能谱”为题,于1981年12月在武汉召开的“全国统计物理与凝聚态理论学术会议”上宣读.

2) 现在四川师范学院.

3) 本文采用文献[6]的符号,不另加说明.

$$\cdot \langle d^n \alpha S L \| U^4 \| d^n \alpha' S' L' \rangle \cdot 3 \cdot \sqrt{\frac{6}{5}} \Delta, \quad (1)$$

式中约化矩阵元可查阅文献[7]的表。

由(1)式可见, V_c 使光谱项劈裂, 并使 L 混杂(谱项混合)。这样得到的八面体晶场能级中, 一个能级相应于 $(2S+1) \cdot \lambda(\Gamma)$ 个混合态波函数 [$(2S+1) \cdot \lambda(\Gamma)$ 为简并度, $\lambda(\Gamma)$ 为 Γ 的维数], 可称为一个“八面体场项”。

由所得矩阵元建立、求解久期方程, 算出了全部“八面体场项”的能级和相应的混合态波函数。

三、 V_{tr} , H_t 的联合微扰

进一步考虑 V_{tr} , H_t 的微扰作用, 将使能级分裂与移位(参见图 1)。因 V_{tr} , H_t 可相比较, 故应同时考虑。

为了计算 V_{tr} , H_t 联合微扰, 采用三角场中 $STP_s LTP_t \tau$ 方案^[6] 是很合理、简便的。[此方案意即: 相应于 S , L (即 $D^{(S)}$, $D^{(L)}$) 分别逐步分解到 D_3 群的不可约表示 P_s , P , 将波函数的自旋、轨道部分分别变换到属于 P_s , P ; 然后作偶合波函数属于不可约表示 t , τ 为其行标。]微扰的零级近似波函数即上述因 V_c 使谱项混合而得到的混合态波函数(每个“八面体场项”共有 $(2S+1) \cdot \lambda(\Gamma)$ 个简并波函数, 形如附录(A. 1)式)。应由此出发进行计算。

为了简化计算, 我们应用广义 Wigner-Eckart 定理^[6] 得出了两个推论及有关结果(参见附录一)。

推论 1 在给定的一对八面体场项间, H_t 关于(因 V_c 使谱项混合而得的)混合态波函数的非零矩阵元与 H_t 关于对应的未混态波函数的非零矩阵元之比, 是一个随八面体场项而确定的常数。

推论 2 在给定的一对八面体场项间, V_{tr} 关于混合态波函数的非零矩阵元与 V_{tr} 关于对应的未混态波函数的非零矩阵元之比, 是一个随八面体场项而确定的常数。

利用这些结果, 由混合态波函数出发进行的计算可简化为由未混态波函数出发进行的计算。使详细考虑各种相互作用的计算大为简化。

于是, 只需由未混态波函数 $|d^2 STP_s, LTP, t\tau\rangle$ 出发, 用下述公式求出 $(V_{tr} + H_t)$ 在 d^2 组态中的全部矩阵元。

$$\begin{aligned} & \langle d^n \alpha STP_s, LTP, t\tau | V_{tr} | d^n \alpha' S' T'_s P'_s, L' T' P', t' \tau' \rangle \\ &= \delta_{SS'} \delta_{\Gamma_s \Gamma'_s} \delta_{P_s P'_s} \delta_{P P'} \delta_{t t'} \delta_{\tau \tau'} \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda(P)}} V \\ & \quad \cdot \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' & T_2 \\ P & P & \mathcal{A}_1 \end{pmatrix}^* \cdot \left[V \begin{pmatrix} L & L' & 2 \\ \Gamma & \Gamma' & T_2 \end{pmatrix}^* \cdot \langle d^n \alpha S L \| U^2 \| d^n \alpha' S' L' \rangle \right. \\ & \quad \left. \cdot \left(\sqrt{\frac{10}{7}} \delta - 4 \sqrt{\frac{5}{7}} \delta' \right) \right] \end{aligned}$$

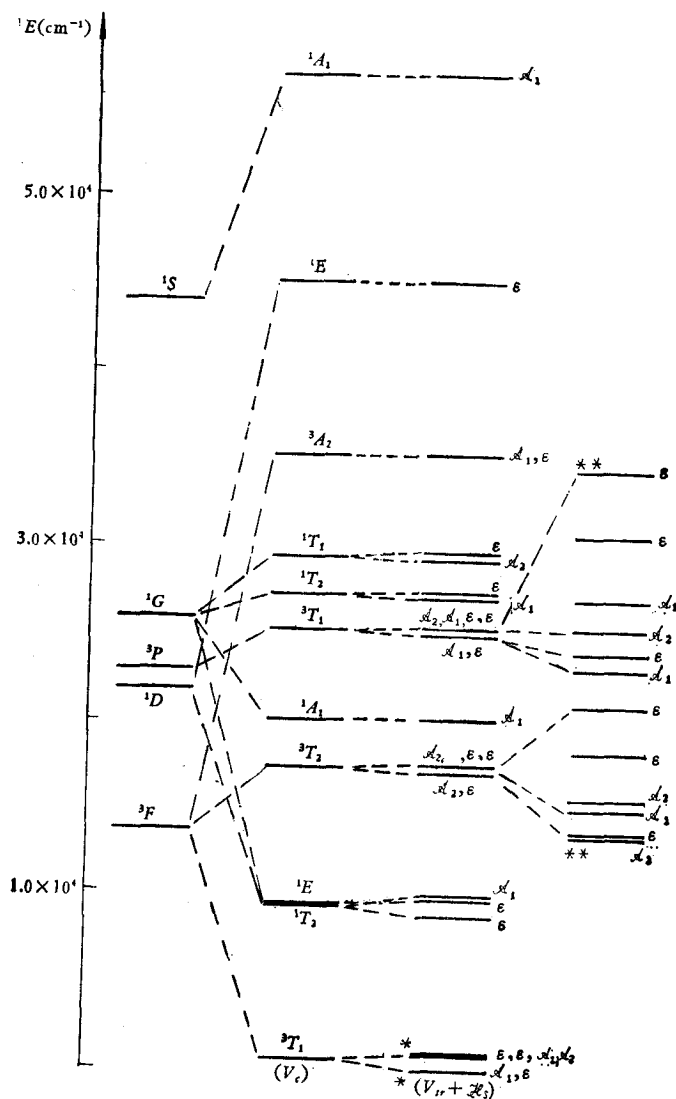


图1 钇刚玉能级图(数据见表1)

* 详见文献[5]; ** 将四组能级分别放大

$$\begin{aligned}
 & + V \begin{pmatrix} L & L' & 4 \\ \Gamma & \Gamma' & T_2 \end{pmatrix}^* \cdot \langle d^n \alpha S L \| U^4 \| d^n \alpha' S L' \rangle \\
 & \cdot \left(-2 \sqrt{\frac{6}{7}} \delta - 6 \sqrt{\frac{3}{7}} \delta' \right) \quad (2)
 \end{aligned}$$

以及

$$\begin{aligned}
 & \langle d^n \alpha S \Gamma, P_s, L \Gamma P, i \tau | H_s | d^n \alpha' S' \Gamma' P'_s, L' \Gamma' P', i' \tau' \rangle \\
 & = -\sqrt{30} \delta_{ii'} \delta_{\tau\tau'} V \begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^* \sum_{gi} V \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' & T_1 \\ P & P' & g \end{pmatrix}^* V \begin{pmatrix} \Gamma_s & \Gamma'_s & T_1 \\ P_s^* & P'_s & g \end{pmatrix}^*
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \cdot V \begin{pmatrix} S & S' & 1 \\ \Gamma_s & \Gamma'_s & T_1 \end{pmatrix}_i^* \theta(PP_s t) \theta(P_s P'_s g) (-1)^{P'_s + P + t + s} W \begin{pmatrix} P & P' & g \\ P'_s & P_s & t \end{pmatrix} \\ & \cdot \langle d^n \alpha S L \| V'' \| d^n \alpha' S' L' \rangle \zeta. \end{aligned} \quad (3)$$

结果见附录二.

用上述计算方法及所得矩阵元,可逐级考虑 V_{ir} , H_s 的联合微扰.

1. 一级微扰

对大多数八面体场项(已计入 V_c 产生的谱项混合),可在项内考虑 $(V_{ir} + H_s)$ 微扰作用,建立久期方程并求解,得到一级能量修正.

而对少数紧邻八面体场项,其能级间隔 $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ 较小,即 $|H'_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ 的条件不能满足(H'_{mn} 为 $(V_{ir} + H_s)$ 在项间的非对角元),则应同时考虑这些项,求解久期问题.

以钒刚玉为例,根据算得的各八面体场项结果,发现仅有两对八面体场项(即 $(^1D)^1T_2$ 和 $(^1G)^1E$ 项, $(^1G)^1T_2$ 和 $(^1G)^1T_1$ 项)属于这一情况.

2. 二级微扰

进一步计入所有相隔较远 ($|H'_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$) 的八面体场项间通过 $(V_{ir} + H_s)$ 的相互作用,可直接应用微扰论公式计算.

四、钒刚玉的吸收光谱

在钒刚玉中, V^{3+} 的格位对称群为 C_3 , 因仅限于 d^2 组态内计算,故可作 D_3 处理^[3,8](参见文献[5]).

我们算出了所有能级的一级近似解析表达式,并据此研究了能级间隔对各参量的依赖关系,导出了能级间隔在所取参量值附近的线性表达式.利用这些结果与文献[5] D , $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 公式,同时拟合钒刚玉光谱能级, D , $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 的全部实验数据^[5],最后得到如下参量值(单位均为 cm^{-1}):

$$\begin{aligned} \Delta &= 17940, & B &= 610, & C &= 2416, \\ \delta &= -870, & \delta' &= -123, & \zeta &= 162. \end{aligned}$$

而相应的能级计算结果见表 1.

五、讨 论

1. 为了详尽考虑 V_c 及 $(V_{ir} + H_s)$ 产生的相互作用,统一处理吸收光谱与 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, D 问题,须采用有效的方法,以简化繁复的计算.为此,我们应用文献[6]的不可约张量方法,由广义 Wigner-Eckart 定理计算矩阵元,使计算系统化、标准化;我们还得到了两个推论及有关结果,利用它们使计算大为简化.

本文与文献[5]的方法尚可推广用于三角或四角畸变立方晶场中各种 d^n 离子的类似

表 1 钒刚玉 ($V^{3+}:\alpha-Al_2O_3$) 的能级

能 级		能 量 (cm^{-1})					能 量 间 隔 (cm^{-1})		
		计 算 值		实验值	计算值与实验值之差		计 算 值		实验值
0	D_3	本文	文献[3]		本文	文献[3]	本文	文献[3]	
$(^3F)^3T_1$	A_1	0	0						
	ϵ	[注]	8.16	8.296 ^[9]					
	ϵ	855	894	850 ^[10]	+5	+44			
	ϵ	969	996	960 ^[11,12]	+9	+36	114	102	110
	A_2	1060	1081						
	A_1	1080	1094						
$(^1D)^1T_2$	ϵ	8878	9013	8770 ^[13]	+108	+243			
$(^1G)^1E$	ϵ	9830	9816	9748 ^[1,3,13]	+82	+68	952	803	978
$(^1D)^1T_2$	A_1	10033	9909						
$(^3F)^3T_2$	A_2	17016	17117						
	ϵ	17020	17121						
	A_1	17418	17479	17420 ^[11,12]	-2	+59			
	A_2	17427	17530						
	ϵ	17463	17571				81	102	90
	ϵ	17499	17581	17510 ^[11,12]	-11	+71			
$(^1G)^1A_1$	A_1	20137	20243	21025 ^[13]	-888	-782			
$(^3P)^3T_1$	A_1	24924	25006	24930 ^[11,12]	-6	+76			
	ϵ	24937	25015						
	A_2	25252	25277				400	324	380
	A_1	25276	25293						
	ϵ	25324	25330	25310 ^[11,12]	+14	+20			
	ϵ	25376	25370						
$(^1G)^1T_2$	A_1	26979	27146						
$(^1G)^1T_2$	ϵ	27354	27380						
$(^1G)^1T_1$	A_2	29175	29248	29300 ^[14]	-125	-52			
	ϵ	29686	29750	30150 ^[43]	-464	-400	511	502	850
$(^3F)^3A_2$	A_1	35253	35396	34500 ^[14]	+753	+896			
	ϵ	35253	35396						
$(^1D)^1E$	ϵ	45092	45235						
$(^1S)^1A$	A_1	56975	57135						

[注]: 关于零场分裂的精确计算参见文献[5], 当仅考虑一级近似时, $D^{(1)} = 8.732$; 而详细考虑所有可能的相互作用后, 则得 $D = 8.295$.

研究.

2. 从表 1 及文献[5]可见, 我们的理论计算与广泛的吸收光谱及 $D, g_{\parallel}, g_{\perp}$ 实验数据之间的符合较好, 与前人结果相比均有改善, 这就表明所用的模型、方法是恰当的.

3. 对钒刚玉光谱能级所作的计算, 通过零级近似与一级近似两步, 即可达到与实验值较好的符合. 至于二级微扰修正, 以 $(^1D)^1T_2$ 的 $E(d^20A_1, \epsilon_1, 2T_2\epsilon, \epsilon)$ 为例, 算得仅为 $-7cm^{-1}$, 与光谱实验误差相比已不必考虑. 于是即可省去二级微扰, 而使计算更为简便.

李荫远教授热情指导并阅读了本文的手稿, 唐敖庆教授也给予热情关怀, 陈忠厚同志曾参与本文部分计算工作, 谨此一并致谢.

附录一 由广义 Wigner-Eckart 定理导出的两个推论

推论 1 证明:

由(1)式可见,八面体晶场 V_c 使光谱项劈裂,并使 L 混杂(谱项混合). 设 $(SL_6)^{2s+1}\Gamma$ 混入 $(SL_6)^{2s+1}\Gamma$, 得到一个“八面体场项”. 它共有 $(2s+1) \cdot \lambda(\Gamma)$ 个简并的形如 $|\Psi_i\rangle$ 的混合态波函数.(为进一步计及 H_s 与 V_c 起见,采用三角场中 $SL_3P_sL\Gamma Pt\tau$ 方案.)

$$|\Psi_i\rangle \equiv N(|d^n SL_3P_s, L_a\Gamma P, t\tau\rangle - \beta|d^n SL_3P_s, L_b\Gamma P, t\tau\rangle), \quad (A. 1)$$

其中 β 为混合系数; $N(=(1+\beta^2)^{-1/2})$ 为归一因子; $|\Phi_i\rangle \equiv |d^n SL_3P_s, L_a\Gamma P, t\tau\rangle$ 为未混态波函数. ($|\Phi_i\rangle$ 也有 $(2s+1) \cdot \lambda(\Gamma)$ 个,与 $|\Psi_i\rangle$ 一一对应.)

注意到 $|\Psi_i\rangle$ 有下述特点: 因 $|\Psi_i\rangle$ 是 V_c 使 L 混杂而得到的混合态,所以,即使向低对称点群分解,每一个 $|\Psi_i\rangle$ 的两部分的差别也仅在于 L_a, L_b 不同;对于给定的八面体场项, S, Γ, L_a, L_b 亦给定. 其 $(2S+1) \cdot \lambda(\Gamma)$ 个 $|\Psi_i\rangle$ 之间的差别,在于 $\Gamma_s, P_s, P, t, \tau$ 不全相同.

又设, $(S'L'_b)^{2s'+1}\Gamma'$ 因 V_c 而混入 $(S'L'_a)^{2s'+1}\Gamma'$, 得到另一八面体场项,它有 $(2S'+1) \cdot \lambda(\Gamma')$ 个形如 $|\Psi'_j\rangle$ 的混合态波函数:

$$|\Psi'_j\rangle \equiv N'(|d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_a\Gamma'P', t'\tau'\rangle - \beta'|d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_b\Gamma'P', t'\tau'\rangle). \quad (A. 2)$$

相似地,其中 $|\Phi'_j\rangle \equiv |d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_a\Gamma'P', t'\tau'\rangle$ 亦为未混态波函数, β', N' 有类似意义,而 $|\Psi'_j\rangle$ 亦有类似上述的特点.

$$\begin{aligned} \text{计算 } H_s \text{ 关于混合态的矩阵元 } \langle\Psi_i|H_s|\Psi'_j\rangle &= NN'\{\langle d^n SL_3P_s, L_a\Gamma P, t\tau|H_s|d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_a\Gamma'P', t'\tau'\rangle \\ &\quad - \beta\langle d^n SL_3P_s, L_b\Gamma P, t\tau|H_s|d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_a\Gamma'P', t'\tau'\rangle \\ &\quad - \beta'\langle d^n SL_3P_s, L_a\Gamma P, t\tau|H_s|d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_b\Gamma'P', t'\tau'\rangle \\ &\quad + \beta\beta'\langle d^n SL_3P_s, L_b\Gamma P, t\tau|H_s|d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_b\Gamma'P', t'\tau'\rangle\}. \end{aligned} \quad (A. 3)$$

$\langle d^n SL_3P_s, L_a\Gamma P, t\tau|H_s|d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_a\Gamma'P', t'\tau'\rangle \equiv \langle\Phi_i|H_s|\Phi'_j\rangle$ 即 H_s 关于对应的未混态的矩阵元.

利用由广义 Wigner-Eckart 定理写出的(3)式,可算得花括号中后三个矩阵元

$$\begin{aligned} &\frac{\langle d^n SL_3P_s, L_b\Gamma P, t\tau|H_s|d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_a\Gamma'P', t'\tau'\rangle}{\langle\Phi_i|H_s|\Phi'_j\rangle} \\ &= \frac{V \begin{pmatrix} L_b & L'_a & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^*}{V \begin{pmatrix} L_a & L'_a & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^*} \cdot \frac{\langle d^n SL_b \| V^{11} \| d^n S' L'_a \rangle}{\langle d^n SL_a \| V^{11} \| d^n S' L'_a \rangle} = C_1, \end{aligned} \quad (A. 4)$$

$$\begin{aligned} &\frac{\langle d^n SL_3P_s, L_a\Gamma P, t\tau|H_s|d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_b\Gamma'P', t'\tau'\rangle}{\langle\Phi_i|H_s|\Phi'_j\rangle} \\ &= \frac{V \begin{pmatrix} L_a & L'_b & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^*}{V \begin{pmatrix} L_a & L'_a & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^*} \cdot \frac{\langle d^n SL_a \| V^{11} \| d^n S' L'_b \rangle}{\langle d^n SL_a \| V^{11} \| d^n S' L'_a \rangle} = C_2, \end{aligned} \quad (A. 5)$$

$$\begin{aligned} &\frac{\langle d^n SL_3P_s, L_b\Gamma P, t\tau|H_s|d^n S'\Gamma'_sP'_s, L'_b\Gamma'P', t'\tau'\rangle}{\langle\Phi_i|H_s|\Phi'_j\rangle} \\ &= \frac{V \begin{pmatrix} L_b & L'_b & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^*}{V \begin{pmatrix} L_a & L'_a & 1 \\ \Gamma & \Gamma' & T_1 \end{pmatrix}^*} \cdot \frac{\langle d^n SL_b \| V^{11} \| d^n S' L'_b \rangle}{\langle d^n SL_a \| V^{11} \| d^n S' L'_a \rangle} = C_3. \end{aligned} \quad (A. 6)$$

于是得到(设都讨论非零矩阵元)

$$\frac{\langle\Psi_i|H_s|\Psi'_j\rangle}{\langle\Phi_i|H_s|\Phi'_j\rangle} = C = NN'\{1 - C_1\beta - C_2\beta' + C_3\beta\beta'\}. \quad (A. 7)$$

注意到 C_1, C_2, C_3 中已消去了与 $\Gamma_s, P_s, P, t, \tau, \Gamma'_s, P'_s, P', t', \tau'$ 有关的部分,结果只含 $S, \Gamma, L_a, L_b, S', \Gamma', L'_a, L'_b$, 而对于给定的一对八面体场项,它们即已给定,于是 C_1, C_2, C_3 就完全确定;同时, β, β' (及 N, N') 亦随给定八面体场项而完全确定. 因此, C 就完全确定.

这就证明了: 在给定的一对八面体场项间, (即 $(2S+1) \cdot \lambda(\Gamma)$ 个 $|\Psi_i\rangle$ 和 $(2S'+1) \cdot \lambda(\Gamma')$ 个 $|\Psi'_j\rangle$ 之间) H_c 关于混合态波函数的矩阵元与 H_c 关于对应的未混态波函数的矩阵元之比, 是一个随八面体场项而确定的常数. (与 $\Gamma_i, P_i, P, t, \tau, \Gamma'_i, P'_i, P', t', \tau'$ 无关.)

推论 2 注意到上述混合态波函数的特点, 并利用由广义 Wigner-Eckart 定理写出的(2)式, 即可与推论 1 相似地证明, 不再赘述.

显然, 上述两个推论对三角畸变立方晶场中的 d^n 离子都普遍成立. 而且, 应用文献[6]四角场中 $5E_g, L\Gamma P t \tau$ 方案的类似公式, 不难证明, 上述两个推论对四角畸变立方晶场中的 d^n 离子也都成立 (只须将推论 2 表述中的三角场 V_{tr} 换成四角场 V_T 即可).

利用上述两个推论, 使本应由混合态波函数出发的计算简化为由未混态波函数出发的计算. (只须先求出一些常数比例因子.)

我们还进一步研究了上述常数比例因子的性质及其间的关系, 并发现: 一些相关的八面体场项的常数因子, 可十分简便而统一地进行计算. 这样, 又可使计算进一步简化.

因此, 由上述两个推论及有关结果, 就给详细考虑各种相互作用的计算带来很大方便和简化. 显然, 考虑的八面体场项愈多, 八面体场项包含的简并波函数愈多 (简并度愈高), 上述方法显示的优点就愈加突出.

附录二 d^n 组态三角场 $5E_g, L\Gamma P t \tau$ 方案的 $(V_{tr} + H_c)$ 矩阵元表

在下表中我们以 “ $i-j$ ” 表示矩阵元

$$\langle d^n 5E_g, L\Gamma P, t\tau | V_{tr} + H_c | d^n 5E_g, L\Gamma P', t'\tau' \rangle,$$

i 和 j 代表三角场 $5E_g, L\Gamma P t \tau$ 方案中的波函数. 为简化书写, 只列出非零矩阵元, 并略去行标 τ 和 τ' , 而规定表中所给矩阵元均属 $\tau = \tau'$ 的情况.

1. $t = A_1$

波函数号	波 函 数	波函数号	波 函 数	波函数号	波 函 数
1	$ d^2 1T_{1A_1}, 3T_{1A_1}, A_1\rangle$	2	$ d^2 1T_{1E}, 3T_{1E}, A_1\rangle$	3	$ d^2 1T_{1E}, 3T_{2E}, A_1\rangle$
4	$ d^2 1T_{1A_1}, 3A_{2A_1}, A_1\rangle$	5	$ d^2 0A_{1A_1}, 2T_{2A_1}, A_1\rangle$	6	$ d^2 0A_{1A_1}, 4A_{1A_1}, A_1\rangle$
7	$ d^2 0A_{1A_1}, 4T_{2A_1}, A_1\rangle$	8	$ d^2 1T_{1E}, 1T_{1E}, A_1\rangle$	9	$ d^2 1T_{1A_1}, 1T_{1A_1}, A_1\rangle$
10	$ d^2 0A_{1A_1}, 0A_{1A_1}, A_1\rangle$				

矩阵元

$$1-1 \quad \frac{3}{5}\delta + \frac{4\sqrt{2}}{5}\delta'$$

$$1-4 \quad \sqrt{\frac{2}{5}}\delta'$$

$$1-7 \quad \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{21}}\xi$$

$$2-3 \quad -\frac{1}{2\sqrt{5}}\delta - \sqrt{\frac{2}{5}}\delta' + \frac{\sqrt{5}}{4}\xi$$

$$2-7 \quad -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{42}}\xi$$

$$3-5 \quad 2\sqrt{\frac{2}{7}}\xi$$

$$4-5 \quad \frac{2}{\sqrt{7}}\xi$$

$$5-5 \quad -\frac{2}{21}\delta - \frac{4\sqrt{2}}{7}\delta'$$

$$5-8 \quad \sqrt{\frac{7}{10}}\xi$$

矩阵元

$$1-2 \quad \frac{3}{4}\sqrt{2}\xi$$

$$1-5 \quad \frac{4}{\sqrt{35}}\xi$$

$$1-9 \quad -\frac{2}{15}\delta + \frac{3\sqrt{2}}{5}\delta'$$

$$2-5 \quad -2\sqrt{\frac{2}{35}}\xi$$

$$2-8 \quad \frac{1}{15}\delta - \frac{3\sqrt{2}}{10}\delta'$$

$$3-7 \quad -\frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{14}}\xi$$

$$4-7 \quad \sqrt{\frac{3}{7}}\xi$$

$$5-6 \quad -\frac{4}{\sqrt{105}}\delta - 2\sqrt{\frac{2}{105}}\delta'$$

$$5-9 \quad -\sqrt{\frac{7}{5}}\xi$$

矩阵元

$$1-3 \quad -\frac{1}{4}\sqrt{10}\xi$$

$$1-6 \quad -\frac{1}{\sqrt{3}}\xi$$

$$2-2 \quad -\frac{3}{10}\delta - \frac{2\sqrt{2}}{5}\delta' + \frac{3}{4}\xi$$

$$2-6 \quad -\sqrt{\frac{2}{3}}\xi$$

$$3-3 \quad -\frac{1}{6}\delta$$

$$3-8 \quad -\frac{1}{\sqrt{5}}\delta + \frac{1}{\sqrt{10}}\delta'$$

$$4-9 \quad 2\sqrt{\frac{2}{5}}\delta'$$

$$5-7 \quad \frac{2\sqrt{3}}{7}\delta + \frac{1}{7}\sqrt{\frac{2}{3}}\delta'$$

$$5-10 \quad 2\sqrt{\frac{2}{35}}\delta - 8\sqrt{\frac{1}{35}}\delta'$$

矩阵元

$$6-7 \quad \frac{8}{3}\sqrt{\frac{1}{35}}\delta - \sqrt{\frac{2}{35}}\delta'$$

矩阵元

$$7-7 \quad -\frac{5}{21}\delta + \frac{4\sqrt{2}}{7}\delta'$$

矩阵元

$$7-10 \quad -4\sqrt{\frac{2}{105}}\delta - 4\sqrt{\frac{3}{35}}\delta'$$

$$8-8 \quad -\frac{1}{5}\delta + \frac{2}{5}\sqrt{2}\delta' - \frac{1}{2}\xi$$

8-9

$$-\frac{1}{\sqrt{2}}\xi$$

8-10

$$-2\xi$$

$$9-9 \quad \frac{2}{5}\delta - \frac{4}{5}\sqrt{2}\delta'$$

9-10

$$-\sqrt{2}\xi$$

2. $t = \mathcal{A}_2$

波函数号	波 函 数	波函数号	波 函 数	波函数号	波 函 数
1	$ d^21T_1\mathcal{E}, 3T_1\mathcal{E}, \mathcal{A}_2\rangle$	2	$ d^21T_1\mathcal{E}, 3T_2\mathcal{E}, \mathcal{A}_2\rangle$	3	$ d^21T_1\mathcal{A}_2, 3T_2\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2\rangle$
4	$ d^21T_1\mathcal{E}, 1T_1\mathcal{E}, \mathcal{A}_2\rangle$	5	$ d^20A_1\mathcal{A}_1, 4T_1\mathcal{A}_2, \mathcal{A}_2\rangle$		

矩阵元

$$1-1 \quad -\frac{3}{10}\delta - \frac{2\sqrt{2}}{5}\delta' + \frac{3}{4}\xi$$

矩阵元

$$1-2 \quad -\frac{1}{2\sqrt{5}}\delta - \sqrt{\frac{2}{5}}\delta' + \frac{\sqrt{5}}{4}\xi$$

矩阵元

$$1-3 \quad \frac{\sqrt{10}}{4}\xi$$

$$1-4 \quad -\frac{1}{15}\delta - \frac{3\sqrt{2}}{10}\delta'$$

1-5

$$\frac{\sqrt{10}}{4}\xi$$

2-2

$$-\frac{1}{6}\delta - \frac{1}{4}\xi$$

$$2-3 \quad \frac{\sqrt{2}}{4}\xi$$

2-4

$$-\frac{1}{\sqrt{5}}\delta + \frac{1}{\sqrt{10}}\delta'$$

2-5

$$\frac{\sqrt{2}}{4}\xi$$

$$3-3 \quad \frac{1}{3}\delta$$

3-5

$$\frac{1}{2}\xi$$

4-4

$$-\frac{1}{5}\delta + \frac{2\sqrt{2}}{5}\delta' - \frac{1}{2}\xi$$

$$5-5 \quad \frac{1}{3}\delta$$

3. $t = \mathcal{E}$

波函数号	波 函 数	波函数号	波 函 数	波函数号	波 函 数
1	$ d^21T_1\mathcal{E}, 3T_1\mathcal{A}_2, \mathcal{E}\rangle$	2	$ d^21T_1\mathcal{E}, 3T_1\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$	3	$ d^21T_1\mathcal{A}_2, 3T_1\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$
4	$ d^21T_1\mathcal{E}, 3T_2\mathcal{A}_1, \mathcal{E}\rangle$	5	$ d^21T_1\mathcal{E}, 3T_2\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$	6	$ d^21T_1\mathcal{A}_2, 3T_2\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$
7	$ d^21T_1\mathcal{E}, 3A_2\mathcal{A}_2, \mathcal{E}\rangle$	8	$ d^20A_1\mathcal{A}_1, 2T_2\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$	9	$ d^20A_1\mathcal{A}_1, 2E\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$
10	$ d^20A_1\mathcal{A}_1, 4T_2\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$	11	$ d^20A_1\mathcal{A}_1, 4T_1\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$	12	$ d^20A_1\mathcal{A}_1, 4E\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$
13	$ d^21T_1\mathcal{E}, 1T_1\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$	14	$ d^21T_1\mathcal{A}_2, 1T_1\mathcal{E}, \mathcal{E}\rangle$	15	$ d^21T_1\mathcal{E}, 1T_1\mathcal{A}_2, \mathcal{E}\rangle$

矩阵元

$$1-1 \quad \frac{3}{5}\delta + \frac{4\sqrt{2}}{5}\delta'$$

矩阵元

1-3

$$\frac{3}{4}\xi$$

矩阵元

1-4

$$-\frac{\sqrt{5}}{2}\xi$$

$$1-6 \quad -\frac{\sqrt{5}}{4}\xi$$

1-7

$$\sqrt{\frac{2}{5}}\delta'$$

1-8

$$-2\sqrt{\frac{1}{35}}\xi$$

$$1-9 \quad 3\sqrt{\frac{2}{35}}\xi$$

1-10

$$-\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{21}}\xi$$

1-11

$$\frac{\sqrt{5}}{4}\xi$$

$$1-12 \quad -\sqrt{\frac{5}{42}}\xi$$

1-15

$$-\frac{2}{15}\delta + \frac{3\sqrt{2}}{5}\delta'$$

2-2

$$-\frac{3}{10}\delta - \frac{2\sqrt{2}}{5}\delta' - \frac{3}{4}\xi$$

$$2-5 \quad -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{5}}\delta - \sqrt{\frac{2}{5}}\delta' - \frac{\sqrt{5}}{4}\xi$$

2-6

$$\frac{\sqrt{5}}{2}\xi$$

2-8

$$-\frac{4}{\sqrt{35}}\xi$$

$$2-9 \quad -3\sqrt{\frac{2}{35}}\xi$$

2-10

$$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{21}}\xi$$

2-12

$$\sqrt{\frac{5}{42}}\xi$$

$$2-13 \quad \frac{1}{15}\delta - \frac{3\sqrt{2}}{10}\delta'$$

3-3

$$-\frac{3}{10}\delta - \frac{2\sqrt{2}}{5}\delta'$$

3-4

$$\frac{\sqrt{5}}{4}\xi$$

矩阵元	矩阵元	矩阵元
3-5 $-\frac{\sqrt{5}}{2}\xi$	3-6 $-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{5}}\delta - \sqrt{\frac{2}{5}}\delta'$	3-8 $\frac{2}{\sqrt{35}}\xi$
3-9 $-3\sqrt{\frac{2}{35}}\xi$	3-10 $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{21}}\xi$	3-11 $\frac{\sqrt{5}}{4}\xi$
3-12 $\sqrt{\frac{5}{42}}\xi$	3-14 $\frac{1}{15}\delta - \frac{3\sqrt{2}}{10}\delta'$	4-4 $\frac{1}{3}\delta$
4-6 $\frac{1}{4}\xi$	4-7 ξ	4-8 $-\frac{2}{\sqrt{7}}\xi$
4-9 $\sqrt{\frac{2}{7}}\xi$	4-10 $\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3}{7}}\xi$	4-11 $-\frac{1}{4}\xi$
4-12 $\sqrt{\frac{3}{14}}\xi$	5-5 $-\frac{1}{6}\delta$	5-9 $-\sqrt{\frac{2}{7}}\xi$
5-11 $-\frac{1}{2}\xi$	5-12 $-\sqrt{\frac{3}{14}}\xi$	5-13 $-\frac{1}{\sqrt{5}}\delta + \frac{1}{\sqrt{10}}\delta'$
6-6 $-\frac{1}{6}\delta$	6-7 $-\xi$	6-8 $\frac{2}{\sqrt{7}}\xi$
6-9 $\sqrt{\frac{2}{7}}\xi$	6-10 $-\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3}{7}}\xi$	6-11 $-\frac{1}{4}\xi$
6-12 $\sqrt{\frac{3}{14}}\xi$	6-14 $-\frac{1}{\sqrt{5}}\delta + \frac{1}{\sqrt{10}}\delta'$	7-8 $2\sqrt{\frac{1}{7}}\xi$
7-10 $\sqrt{\frac{3}{7}}\xi$	7-15 $2\sqrt{\frac{2}{5}}\delta'$	8-8 $\frac{1}{21}\delta + \frac{2\sqrt{2}}{7}\delta'$
8-9 $\frac{\sqrt{2}}{7}\delta$	8-10 $-\frac{\sqrt{3}}{7}\delta - \frac{\sqrt{6}}{42}\delta'$	8-11 $-\frac{1}{\sqrt{7}}\delta - \frac{3}{\sqrt{14}}\delta'$
8-12 $-\frac{2\sqrt{6}}{21}\delta - \frac{2}{\sqrt{3}}\delta'$	8-13 $\sqrt{\frac{7}{5}}\xi$	8-14 $-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{5}}\xi$
8-15 $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{5}}\xi$	9-10 $-\frac{2}{21}\sqrt{6}\delta$	9-11 $\frac{2}{\sqrt{7}}\delta'$
9-13 $-\sqrt{\frac{7}{10}}\xi$	9-14 $-\sqrt{\frac{7}{10}}\xi$	9-15 $\sqrt{\frac{7}{10}}\xi$
10-10 $\frac{5}{42}\delta - \frac{2\sqrt{2}}{7}\delta'$	10-11 $-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{7}}\delta + \sqrt{\frac{6}{7}}\delta'$	10-12 $\frac{4\sqrt{2}}{21}\delta - \delta'$
11-11 $-\frac{1}{6}\delta$	11-12 $\sqrt{\frac{3}{7}}\delta'$	13-13 $-\frac{1}{5}\delta + \frac{2\sqrt{2}}{5}\delta' + \frac{1}{2}\xi$
14-14 $-\frac{1}{5}\delta + \frac{2\sqrt{2}}{5}\delta'$	14-15 $-\frac{1}{2}\xi$	15-15 $\frac{2}{5}\delta - \frac{4\sqrt{2}}{5}\delta'$

参 考 文 献

- [1] M. H. L. Pryce and W. A. Runciman, *Discussion Faraday Soc.*, **26**(1958), 34.
- [2] R. M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.*, **40**(1964), 373.
- [3] H. U. Rahman and W. A. Runciman, *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **4**(1971), 1576.
- [4] M. Abou-Ghantous, C. A. Bates and L. C. Goodfellow, *J. Phys. Chem. Solids*, **37**(1976), 1059.
- [5] 马东平等, 物理学报, **31** (1982), 904.
- [6] 唐敖庆等, 配位场理论方法, 科学出版社, (1979).
- [7] Nielson, C. W. and Koster, G. F., *Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n and f^n Configurations*,

- M. I. T. Press, (1963).
- [8] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystal*, Academic Press, N. Y. (1970).
- [9] J. Pontnau and R. A. de, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**(1975), 1023.
- [10] S. Foner and W. Low, *Phys. Rev.*, **120**(1960), 1585.
- [11] D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **36**(1962), 2757.
- [12] W. C. Scott and M. D. Sturge, *Phys. Rev.*, **146**(1966), 262.
- [13] G. D. Jones and W. A. Runciman, *Proc. Phys. Soc.*, **76**(1960), 996.
- [14] W. Low, *Z. Physik Chem., Frankfurt*, **13**(1957), 107.

THE ABSORPTION SPECTRUM OF d^2 IONS IN A TRIGONALLY DISTORTED CUBIC CRYSTAL FIELD

MA DONG-PING HU ZHI-XIONG* XU YI-SUN

(Chengdu Institute of Agricultural Machinery, Pi Xian, Sichuan)

ABSTRACT

By using the irreducible tensor operator method, two corollaries have been derived from generalized Wigner-Eckart theorem and the results associated with the corollaries are obtained. For the d^2 ions in a trigonally distorted cubic crystal field, the effective method dealing with overall problems of D , $g_{||}$, $g_{\perp}$ and absorption spectrum has been suggested on the basis of unified model, in which all possible interaction of V_c and $(V_{tr} + H_s)$ have been considered.

In application to vanadium corundum, successful results in agreement with the experiments are obtained by overall fitting of the theoretical values to the observed values of D , $g_{||}$, $g_{\perp}$ and absorption spectrum.

The problems concerned in our model and methods have been discussed.

* (Sichuan Teacher's College, Chengdu, Sichuan)