

# LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> 晶体的光谱精细结构、零场分裂参量及 Jahn-Teller 效应\*

吕海萍 殷春浩<sup>†</sup> 魏雪松 钮应喜 宋 宁 茹瑞鹏

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2007 年 3 月 10 日收到, 2007 年 4 月 12 日收到修改稿)

应用不可约张量方法和群的理论构造了三角对称晶场中 3d<sup>5</sup> 组态离子的 252 阶可完全对角化的微扰哈密顿矩阵, 利用该矩阵计算了 LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> 晶体的光谱精细结构、零场分裂、晶体结构、Jahn-Teller (J-T) 效应, 其理论计算值与实验值相符合, 并研究了自旋四重态、自旋二重态分别对基态能级的影响, 证明了自旋四重态对基态能级的贡献是主要的, 自旋二重态对基态能级的贡献虽很小, 但却是不可忽略的. 在此基础上, 进一步研究了自旋-轨道耦合作用、自旋-自旋耦合作用对 LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> 晶体的光谱精细结构和零场分裂参量的影响, 发现自旋-轨道耦合作用是最主要的, 自旋-自旋耦合作用也是不可忽略的. 研究表明, 该种物质的四重态光谱结构中含有 J-T 效应. 其产生原因是自旋-轨道耦合及三角畸变的共同作用的结果, 两者缺一不可.

关键词: 基态能级, 精细结构, 零场分裂, 自旋-自旋耦合

PACC: 7170C, 7630F

## 1. 引 言

铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)晶体是一类具有多用途的功能材料, 广泛用作压电、铁电、电光、非线性光学及表面波基质材料. 晶体中掺入过渡金属离子  $M$  (Fe, Cu, Mn, Cr 和 Ni 等) 之后构成的晶体 LiNbO<sub>3</sub>: $M$  是一类对某种特性特别敏感的功能材料. 其中 LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> 具有较高的光折变灵敏度和较宽的光谱响应范围, 是目前公认的优质光折变材料和重要的三维全息光学存储材料之一, 备受人们的关注<sup>[1-4]</sup>. 在 LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> 体系中, 当 Fe<sup>3+</sup> 掺入基质晶体后, 它将代替基质中的 Nb<sup>5+</sup>, 其局域结构具有三角对称<sup>[5,6]</sup>. 多年来, 学者们对晶体的光谱精细结构和自旋哈密顿参量等方面的研究做了大量的工作, 基本上是基于自旋-轨道耦合作用机理<sup>[7-9]</sup>, 而忽略了自旋-自旋耦合作用机理; 同时对于 3d<sup>5</sup> 组态三角对称络合物晶体在考虑了全谱项的基态进行了大量的研究<sup>[7,8]</sup>, 尽管有少量工作者考虑了立方对称下的自旋二重态

和自旋四重态对基态的影响<sup>[10]</sup>, 但是在三角对称下至今尚未见有关讨论自旋二重态和自旋四重态对基态能级的影响以及该晶体中的 Jahn-Teller 效应. 究其原因, 是其基态不固定, 在自旋-轨道的相互作用下, 基态和激发态之间的耦合关系比较复杂造成的. 本文利用不可约张量算符方法和群的理论构造了一个在三角对称晶体场中考虑自旋-轨道相互作用、自旋-自旋相互作用的 3d<sup>5</sup> 组态离子的可完全对角化的 252 阶微扰哈密顿矩阵. 由一个 84 阶的  $B$  表示的矩阵和两个完全相同的 84 阶的  $E$  表示(在零场下两个  $E$  表示能级简并)的矩阵构成这个准对角化的 252 阶矩阵, 并利用这个矩阵计算了 LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> 晶体的光谱精细结构和基态零场分裂参量. 进一步利用最近邻点电荷模型晶体结构常量公式, 计算了该晶体材料的晶体结构常量. 同时研究了立方对称晶场向三角对称晶场畸变和自旋-轨道相互作用共同作用而引起的 J-T 效应<sup>[11-13]</sup>以及自旋二重态和自旋四重态对晶体光谱基态能级的影响, 其理论计算值和实验值相符合.

\* 国家教育部留学回国人员实验室建设科研基金(批准号: 2003.18)和中国矿业大学优秀创新团队基金(批准号: 2004ZCX012)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: chunhaoyin@sohu.com

## 2. 理论方法

### 2.1. 体系的哈密顿量和矩阵元的计算

在晶体场理论中,  $\text{Fe}^{3+}$  离子在  $\text{LiNbO}_3$  晶体中的哈密顿量可写为

$$H = H_E(B, C) + H_{CF}(B_{20}, B_{40}, B_{43}) + H_{SO}(\xi) + H_{\text{Trees}}(\alpha) + H_{SS}(M_0, M_2), \quad (1)$$

其中  $H_E$  为静电库仑相互作用哈密顿量,  $H_{CF}$  为周围环境对离子产生的晶场势哈密顿量,  $H_{SO}$  为自旋-轨道耦合作用哈密顿量,  $H_{\text{Trees}}$  为 Trees 修正哈密顿量,  $H_{SS}$  为自旋-自旋耦合作用哈密顿量.

以  $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$  为基函数, 利用 Racah 不可约张量算符法, 可构造一个 252 阶的可完全对角化的哈密顿矩阵. 其中静电矩阵元表示为<sup>[14-16]</sup>

$$\langle d^5 \alpha SLJM_J | H_E | d^5 \alpha' S' L' J' M'_{J'} \rangle = E(\alpha \alpha' SL) \delta_{SLJM_J, S' L' J' M'_{J'}}$$

$$E(\alpha \alpha' SL) = \sum_{k=0, 2, \dots, 2l} F_{nl}^{(k)} f_k(l^N \alpha \alpha' SL). \quad (2)$$

积分值  $F_{nl}^{(k)}$  只取决于径向波函数,  $f_k(l^N \alpha \alpha' SL)$  与光谱项有关. 对 d 电子通常令  $F^0 = A + (7/5)C$ ,  $F^2 = 49B + C$ ,  $F^4 = (441/35)C$ .  $A$  参量在计算能级时会被自然消去,  $B$  和  $C$  是 Racah 参量.

晶体场矩阵元表示为<sup>[14-16]</sup>

$$\begin{aligned} & \langle d^5 \alpha SLJM_J | H_{CF} | d^5 \alpha' S' L' J' M'_{J'} \rangle \\ &= \sum_{kq} (-1)^{J-M_J+S+L+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \\ & \times \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M'_{J'} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J' & k & J \\ L & S & L' \end{Bmatrix} l \| C^{(k)} \| l \\ & \times l^N \alpha SL \| U^{(k)} \| l^N \alpha' S' L' B_{kq} \delta_{SS'}. \end{aligned} \quad (3)$$

自旋-轨道耦合作用矩阵元表示为<sup>[14-16]</sup>

$$\begin{aligned} & \langle d^5 \alpha SLJM_J | H_{SO} | d^5 \alpha' S' L' J' M'_{J'} \rangle \\ &= \xi [(l+1)(2l+1)]^{1/2} (-1)^{l+S+J} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \\ & \times l^N \alpha SL \| V^{(1)} \| l^N \alpha' S' L' \delta_{J_1, J'_1}. \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $(\dots)$  为  $3j$  符号,  $\left\{ \dots \right\}$  为  $6j$  符号,  $B_{kq}$  为晶体场参量, 对于三角对称晶场中的  $3d^5$  组态离子有  $B_{20}$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{43}$  三个晶场参量,  $\xi$  为自旋-轨道耦合参量, 约化矩阵元  $l^N \alpha SL \| U^{(k)} \| l^N \alpha' S' L'$ ,  $l \| C^{(k)} \| l$ ,  $l^N \alpha SL \| V^{(1)} \| l^N \alpha' S' L'$  可在文献 [14-16] 中查得.

当考虑了不同电子的轨道相互作用, 在相应的

光谱项  $^{2S+1}L$  的对角静电矩阵元上加上 Trees 修正项<sup>[14-16]</sup>

$$E(\alpha) = \alpha I(L+1), \quad (5)$$

$\alpha$  为 Trees 修正参量.

在基函数  $|l^N \alpha SLM_S M_L\rangle$  上, 自旋-自旋耦合作用矩阵元表示为<sup>[17, 18]</sup>

$$\begin{aligned} & \langle d^5 \alpha SLM_S M_L | H_{SS} | d^5 \alpha' S' L' M'_S M'_L \rangle \\ &= \sum_{q=-2}^2 (-1)^{S+L-M_S-M_L+q} \\ & \times \begin{pmatrix} S & 2 & S' \\ -M_S & q & M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & 2 & L' \\ -M_L & -q & M'_L \end{pmatrix} \\ & \times l^N \alpha SL \| H_{SS} \| l^N \alpha' S' L'. \end{aligned} \quad (6)$$

约化矩阵元  $l^N \alpha SL \| H_{SS} \| l^N \alpha' S' L'$  以自旋-自旋耦合参量由  $M_0$  和  $M_2$  表达式给出<sup>[17, 18]</sup>.

利用

$$|l^N \alpha SLJM_J\rangle = \sum_{M_S M_L} C(SLM_S M_L, JM_J) |l^N \alpha SLM_S M_L\rangle$$

式可将基函数  $|l^N \alpha SLM_S M_L\rangle$  转化为基函数  $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$ , 从而得到以  $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$  为基函数的自旋-自旋耦合作用矩阵元, 其中  $C(SLM_S M_L, JM_J)$  是 Clebscg-Gordan 系数<sup>[14-16]</sup>.

利用 (2)-(6) 式可计算出以  $|l^N \alpha SLJM_J\rangle$  为基函数的  $3d^5$  组态离子在三角对称晶场中相应哈密顿量  $H_E, H_{CF}, H_{SO}, H_{\text{Trees}}, H_{SS}$  的全部矩阵元, 由此构造出一个可完全对角化的 252 阶微扰哈密顿矩阵, 根据群理论, 该矩阵可约化为 3 个 84 阶矩阵. 在无外磁场的作用下, 其中有两个矩阵的本征值是完全简并的, 对角化这 3 个能量矩阵, 可获得  $3d^5$  组态离子在三角对称晶场中的能量本征值, 即可求出相应的光谱精细结构能级.

### 2.2. 零场分裂参量的计算

对于自由离子  $\text{Fe}^{3+}$  离子, 其基态项为  $^6S$ , 在晶体的作用下不发生分裂, 只有在自旋-轨道耦合作用下, 谱线才进一步发生分裂. 在三角对称晶场和自旋-轨道耦合作用下, 能级进一步发生分裂, 分裂为 E, B 表示的 3 条谱线, 再加上自旋-自旋耦合作用后, 谱线没有发生新的分裂, 只产生了平移, 其能级分裂如图 1 所示. 按照微观自旋哈密顿理论, 基态的零场分裂参量  $D$  由下式计算<sup>[19]</sup>

$$D \approx (5\Delta_1 - \Delta_2)/28, \quad (7)$$

$$|D| \gg |\alpha - F|, |\alpha|,$$

其中

$$\Delta_1 = E(\pm 5/2) - E(\pm 1/2), \quad (8)$$

$$\Delta_2 = E(\pm 3/2) - E(\pm 1/2), \quad (9)$$

$E(\pm 1/2)$ 和  $E(\pm 5/2)$ 对应于不可约表示 E,

$E(\pm 3/2)$ 对应于不可约表示 B.  $E(\pm 1/2), E(\pm 5/2), E(\pm 3/2), \Delta_1$  和  $\Delta_2$  的值都可以通过完全对角化两个  $84 \times 84$  能量矩阵所获得<sup>[19]</sup>.

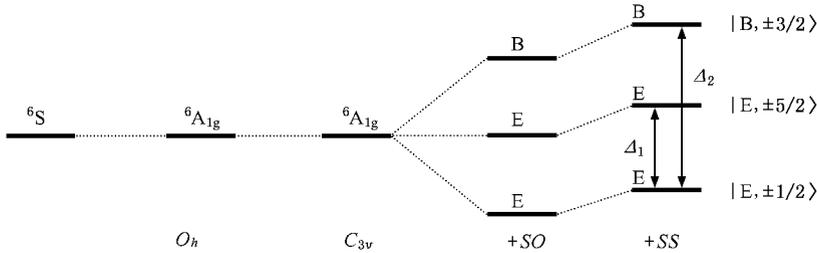


图1 LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup>晶体的基态能级

### 3. 计算结果与讨论

#### 3.1. 光谱精细结构和零场分裂参量的计算

上述构造的可完全对角化矩阵为两个 Racah 参量  $B, C$  和三个晶场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  以及自旋-轨道耦合参量  $\xi$ , Trees 修正参量  $\alpha$ 、自旋-自旋耦合参量  $M_0$  和  $M_2$  的函数. 自由 Fe<sup>3+</sup> 离子的 Racah 参量  $B_0, C_0$ , 自旋-轨道耦合参量  $\xi_0$ , Trees 修正参量  $\alpha_0$ , 径向期望值  $r^2, r^4_0$  分别为<sup>[14-16]</sup>

$$B_0 = 1130.22 \text{ cm}^{-1}, C_0 = 4111.45 \text{ cm}^{-1},$$

$$\xi_0 = 588.946 \text{ cm}^{-1}, \alpha_0 = 40 \text{ cm}^{-1},$$

$$r^2_0 = 1.89039 \text{ a.u.}, r^4_0 = 11.46485 \text{ a.u.}$$

在大量的拟合计算过程中,采用 Zhao 的半自洽场 d 轨道模型<sup>[20]</sup>,当 Fe<sup>3+</sup> 离子掺入晶体后,由于电子云的伸展,这些参量会缩小.按照平均共价键理论,这种效应可用平均共价因子  $N$  描述,即

$$B = N^4 B_0, C = N^4 C_0, \xi = N^2 \xi_0,$$

$$\alpha = N^4 \alpha_0, r^n = N^2 r^n_0.$$

对于晶体中的离子,采用近似方法计算  $M_0$  和  $M_2$ <sup>[21]</sup>:  $M_0 = f^2 M_0^0, M_2 = f^2 M_2^0, f$  为轨道缩减因子<sup>[22]</sup>.对于自由离子 Fe<sup>3+</sup> 离子:  $M_0^0 = 0.2914 \text{ cm}^{-1}, M_2^0 = 0.0229 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[23]</sup>.通过光谱来拟和所需的参数,经过大量的拟合计算,其结果如下:

$$N = 0.887, f = 0.81, B_{20} = -2553.3 \text{ cm}^{-1},$$

$$B_{40} = -10477 \text{ cm}^{-1}, B_{43} = 16159 \text{ cm}^{-1},$$

将上述参量代入上节所述的可完全对角化哈密顿矩阵中进行对角化计算,分别计算了 LiNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> 晶体在  $C_{3v}$  三角对称晶场中的 1)  $C_{3v}$  对称不考虑自旋-轨

道相互作用和自旋-自旋相互作用的光谱能级, 2)  $C_{3v}$  对称考虑自旋二重态、自旋四重态、自旋六重态的自旋-轨道耦合作用的光谱能级, 3)  $C_{3v}$  对称考虑自旋二重态、自旋四重态、自旋六重态的自旋-轨道耦合作用和自旋-自旋耦合作用光谱能级, 4)  $C_{3v}$  对称考虑自旋四重态、自旋六重态的自旋-轨道耦合作用和自旋-自旋耦合作用的光谱能级, 5)  $C_{3v}$  对称仅考虑自旋六重态的自旋-轨道耦合作用和自旋-自旋耦合作用基态和激发态(<sup>4</sup>G)的光谱能级.并将理论计算值和文献 24 给出的实验值列于表 1,而相应的零场分裂参量均由(7)式和相应的光谱能级求出,其理论计算值和实验值也列于表 1.

由计算值<sup>1)</sup>和计算值<sup>2)</sup>可知,在自旋-轨道耦合作用下,三角晶场中的能级进一步发生劈裂,基态<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S)  $0 \text{ cm}^{-1}$  分裂为三条,激发态<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(G)  $12407 \text{ cm}^{-1}$  分裂为四条,<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(G)  $12740 \text{ cm}^{-1}$  分裂为二条,<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(G)  $16668 \text{ cm}^{-1}$  分裂为四条,<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(G)  $16931 \text{ cm}^{-1}$  分裂为二条,<sup>4</sup>A<sub>1</sub>(G)  $20215 \text{ cm}^{-1}$  分裂为为四条,<sup>4</sup>E(G)  $20216 \text{ cm}^{-1}$  分裂为二条.说明自旋-轨道耦合作用是引起晶场中能级进一步分裂的主要原因.此外,无自旋-轨道耦合作用时,零场分裂参量  $D$  为  $0 \text{ cm}^{-1}$ ,有自旋-轨道耦合作用时,零场分裂参量  $D$  为  $0.1724 \text{ cm}^{-1}$ ,说明自旋-轨道耦合作用也是引起零场分裂的主要原因.

由计算值<sup>2)</sup>和计算值<sup>3)</sup>可知,自旋-自旋耦合作用对由自旋-轨道耦合作用产生的精细结构不会引起新的分裂,只引起能级的微小移动,最大相对移动为  $0.01\%$ .同时,自旋-自旋耦合作用对零场分裂的影响也是非常小的,其相对变化量仅为  $0.06\%$ ,这是许多研究者在研究  $3d^5$  组态光谱时忽略自旋-自旋耦合作用贡献的主要原因.

由计算值<sup>3)</sup>和计算值<sup>4)</sup>可知,自旋二重态对基态和 $^4\text{G}$ 能级有一定的影响,它不会引起基态能级发生新的分裂,但可以造成基态能级的移动,其最大相对移动为 5%。自旋二重态对零场分裂参量也有较小的影响,其贡献为 0.2%。同时,可以看出自旋二重态对自旋四重态( $^4\text{G}$ )有一定的影响,其谱线增加 3 条,其最大相对移动为 4.6%。

由计算值<sup>4)</sup>和计算值<sup>5)</sup>可知,自旋四重态对基态能级有很大的影响,它引起了能级发生新的分裂,基态由一条分裂为三条,这说明自旋四重态是引起基

态能级分裂的主要原因。此外,无自旋四重态时,零场分裂参量  $D$  为  $0 \text{ cm}^{-1}$ ,有自旋四重态作用时,零场分裂参量  $D$  为  $0.172 \text{ cm}^{-1}$ ,自旋四重态对零场分裂的贡献达 99.8%。说明自旋四重态对零场分裂起主要作用。另外必须指出,由于基态中不含有自旋-轨道和自旋-自旋矩阵元,所以当仅考虑自旋六重态的自旋-轨道相互作用和自旋-自旋相互作用时,其结果与不考虑自旋-轨道和自旋-自旋相互作用的结果相一致。

表 1  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的基态、激发态( $^4\text{G}$ )能级和零场分裂参量( $\text{cm}^{-1}$ )

跃迁 $^6\text{A}_1(\text{S})\rightarrow$	计算值 <sup>1)</sup>	计算值 <sup>2)</sup>	计算值 <sup>3)</sup>	计算值 <sup>4)</sup>	计算值 <sup>5)</sup>	实验值 <sup>6) [2,4]</sup>
	0	0	0	0	0	0
$^6\text{A}_1(\text{S})$		0.35878	0.35875	0.34155		0.3579
		1.037	1.0369	1.029		1.0069
$^4\text{T}_1(\text{G})$	12407	12376	12376	12447	12407	
		12411	12411	12448		12121
		12640	12640	12758		12225
		12737	12737	12779		13021
$^4\text{T}_1(\text{G})$	12740	12773	12773	12797	12740	
		12810	12810	12838		
$^4\text{T}_2(\text{G})$	16668	16505	16506	16650	16668	
		16539	16539	16692		
		16737	16737	16730		
		16853	16852	16767		
$^4\text{T}_2(\text{G})$	16931	16872	16871	16975	16931	
		17182	17181	16978		18450
$^4\text{A}_1(\text{G})$	20215	20172	20172	20262	20215	
		20180	20180	20267		
		20219	20219			20325
		20226	20226			
$^4\text{E}_1(\text{G})$	20216	20237	20237	20272	20216	20661
		20241	20241			21318
$D$	0	0.1724	0.1723	0.172	0	0.167

### 3.2. 晶体结构常量的计算

在推导矩阵公式中,中心金属离子和配体之间采用最近邻点电荷模型,其中晶场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  与晶体结构  $R_1, R_2, \theta_1, \theta_2$  满足下列关系<sup>[14-16]</sup>:

$$B_{20} = -\frac{3}{2} eq \left[ \left( \frac{1}{R_1} \right)^3 (3\cos^2\theta_1 - 1) + \left( \frac{1}{R_2} \right)^3 (3\cos^2\theta_2 - 1) \right] r^2,$$

$$B_{20} = -\frac{3}{8} eq \left[ \left( \frac{1}{R_1} \right)^5 (35\cos^4\theta_1 - 30\cos^2\theta_1 + 3) + \left( \frac{1}{R_2} \right)^5 (35\cos^4\theta_2 - 30\cos^2\theta_2 + 1) \right] r^4,$$

$$B_{43} = \frac{3}{4} \sqrt{35} eq \left[ \left( \frac{1}{R_1} \right)^5 \sin^3\theta_1 \cos\theta_1 + \left( \frac{1}{R_2} \right)^5 \sin^3\theta_2 \cos\theta_2 \right] r^4,$$

其中  $R, \theta$  为键长和键角,  $eq$  为有效电荷,根据群理论,当  $R_1 = R_2, \theta_1 = \theta_2$  时,  $C_{3v}$  对称退化为  $D_{3d}$  对称。利用拟合所获得的晶场参量  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  的值和上式,可以计算出  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的晶体结构常量,即键长  $R$  和键角  $\theta$ ,并将计算结果和文献 [24] 所获

得的实验值列于表 2,由表 2 可见,该种物质晶体结构常量的理论计算值和实验值是相符合的.

表 2  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}^{3+}$  晶体的晶体结构常数

	计算值	实验值 <sup>[24]</sup>
$R/\text{nm}$	0.2032	0.2005
$\theta(\text{K}^\circ)$	56.24	54.82

### 3.3. J-T 效应

将上述三角对称  $3d^5$  组态离子可完全对角化矩阵,应用关系

$$B_{20} = 0 \text{ cm}^{-1}, B_{40}^{\text{cubic}} = -10477 \text{ cm}^{-1},$$

$$B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{\frac{10}{7}} B_{40},$$

退化立方 ( $O_h$ ) 对称可完全对角化矩阵,得到立方对称下激发态 ( ${}^4G$ ) 的三条谱线,即 2 条  ${}^4T$ , 1 条  ${}^4E$ . 考虑到自旋-轨道耦合作用,将  $\xi = 463.36 \text{ cm}^{-1}$  代入  $O_h$  对称下可完全对角化哈密顿矩阵,再加上自旋-自旋耦合作用,得到由  $T_1, T_2, E$  构成的 12 条谱线,光谱结构如图 2 左边所示. 将 3.1 节拟合  $B_{20}, B_{40}, B_{43}$  的数值代入三角 ( $C_{3v}$ ) 对称下可完全对角化矩阵,得到由  ${}^4T_1, {}^4T_2, {}^4E, {}^4A_1$  构成的 6 条谱线,再加上自旋-轨道耦合作用和自旋-自旋耦合作用进行完全对角化计算得到由  $E, B$  构成的 18 条谱线,光谱结

构如图 2 右边所示,并将全部计算结果和实验值列于表 3. 因此,由图 2 可知,对于激发态项  ${}^4G$ ,在自旋-轨道耦合作用和自旋-自旋耦合作用共同作用下的立方场 ( $O_h + SO + SS$ ) 的光谱条数为 12 条,经过三角畸变 ( $C_{3v}$  畸变),12 条谱线继续分裂,其中 3 条  $T_1$  分裂成三组  $E, B, 3$  条  $T_2$  分裂成三组  $B, E$  及其他由  $E$  构成的在自旋-轨道耦合作用和自旋-自旋耦合作用共同作用下的三角场 ( $C_{3v} + SO + SS$ ) 的 18 条谱线. 该结果证实了群的理论的正确性. 其中  $T_1, T_2$  分裂的光谱能级如图 2 箭头右边所示. 由表 3 和图 2 可得到 J-T 效应分裂的理论计算值和实验值分别被列于表 4 中,其理论计算值和实验值是相符的. 必须指出,自旋-自旋耦合作用会使自旋-轨道耦合作用产生的精细能级发生平移,并不产生新的分裂. 显然,  $T_1$  的  $E$  和  $B$  的分裂,  $T_2$  的  $B$  和  $E$  的分裂不是自旋-自旋耦合作用的结果,而且这种分裂对晶体结构的畸变非常敏感,它们包含着丰富的晶体内部信息. 计算表明,立方对称的晶场不可能使  $T_1, T_2$  发生能级分裂,只有在低于立方对称的三角对称晶场与自旋-轨道耦合作用共同作用下才会发生这种分裂,二者缺一不可. 这表明  $\text{Fe}^{3+}$  络离子局域结构发生了低对称畸变,这种畸变和自旋-轨道耦合作用导致了 J-T 效应的存在. J-T 效应是对于非线性分子, Kramers 简并的任何电子简并态,其结构是不稳定

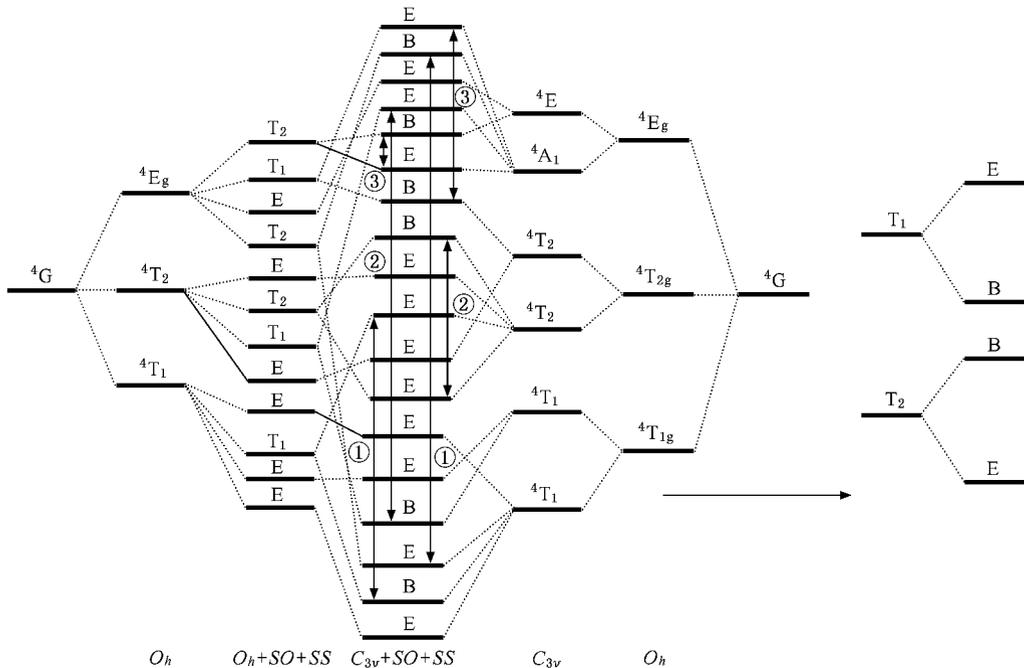


图 2  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}^{3+}$  晶体激发态 ( ${}^4G$ ) 能级的精细结构

的,必将产生电环境畸变,导致其简并态得以解除。 $T_1, T_2$  态是轨道-自旋简并态,由于晶体结构发生了三角畸变,再加上自旋-轨道相互作用使得  $T_1, T_2$  的

简并得到了解除,从而产生了分裂,这就是 J-T 效应的结果。另外必须指出:由理论计算得知该晶体基态中不存在 J-T 效应,如图 1 所示。

表 3  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的激发态( ${}^4G$ )能级的精细结构( $\text{cm}^{-1}$ )

	$O_h$	$O_h + SO + SS$		$C_{3v}$	$C_{3v} + SO + SS$	实验值 <sup>[4]</sup>	
${}^4T_{1g}$	14258	14175	${}^4T_1$	12407	12376		
		14211				12411	12121
			14295			12640	12225
			14370	${}^4T_1$		12737	13021
${}^4T_{2g}$	17699	17843	${}^4T_2$	16668	16506		
		17899				16737	
			18032			16852	
			18049	${}^4T_2$	16931	16539	
${}^4E_g$	20216	20208	${}^4A_1$	20215	17181	18450	
						20172	
			20232			20180	
			20254			20219	20325
			20261	${}^4E$	20216	20237	20661
				20241	21318		

表 4  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的 J-T 效应( $\text{cm}^{-1}$ )

	计算值			实验值 <sup>[4]</sup>		
	①	②	③	①	②	③
$T_1$	4182	7482	3060		7304	2868
$T_2$	7597	365	8	8436		

## 4. 结 论

1. 本文推导了  $3d^5$  组态离子在三角对称晶场中的 252 阶全谱项哈密顿矩阵。对  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的精细光谱、零场分裂参量及晶体结构常量进行了计算,其理论计算值与实验值相符合,合理地解释了该晶体物质的光谱性质。

2. 理论计算表明自旋-轨道耦合作用是引起晶场中能级进一步分裂的主要原因,它对基态能级和零场分裂参量的贡献是很大的,而且这种贡献是不

能忽略的。自旋-自旋耦合作用并不能使自旋-轨道耦合作用产生的精细能级发生新的分裂,只能使这些能级发生移动,并且对零场分裂的贡献也是不可忽略的。

3. 在  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体中自旋四重态对基态和零场分裂的贡献起主要作用,自旋二重态对基态零场分裂也有贡献,比四重态的小,但却是不可忽略的。

4.  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的激发态( ${}^4G$ )光谱结构中存在着 J-T 效应,基态不存在 J-T 效应。

5. 掺杂后的  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  晶体的结构常量大小不同于  $\text{LiNbO}_3$  晶体的结构常量大小,说明掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  离子后,晶体的局域结构发生了变化,这必将引起光谱能级、零场分裂参量发生变化,与基质晶体  $\text{LiNbO}_3$  相比,究竟发生了怎样变化,这有待于进一步的研究。

- [ 1 ] Berben D , Sturman B , Freschi A A , Buse K 2003 *J. Phys. Rev. B* **68** 35120
- [ 2 ] Towner H H , Kim Y M 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 3676
- [ 3 ] Gog T 1989 *J. Phys. C* **1** 6971
- [ 4 ] Yan Q L , Zeng X L 1996 *Solid State Communications* **98** 347
- [ 5 ] Keune W , Date S K , Gonsler U , Bunzel H 1976 *Ferroelectrics* **13** 443
- [ 6 ] Bausa D F , Boboule A V , Fiz Tverd Tela ( Leningrad ) 1985 *Sov. Phys. Solid State* **27** 511
- [ 7 ] Zhou Y Y 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 122 ( in Chinese ) [ 周一阳 1995 物理学报 **44** 122 ]
- [ 8 ] Zhao M G , Chiu M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 12556
- [ 9 ] Zheng B X , Die D , Zhang P 2005 *Journal of Sichuan University ( Natural Science )* **24** 69 ( in Chinese ) [ 郑本霞、迭东、张萍 2005 四川大学 **24** 69 ]
- [ 10 ] Peng L C , Chen Z G , Zhou K W 1996 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **13** 145 ( in Chinese ) [ 彭隆才、陈照光、周康巍 1996 原子与分子物理学报 **13** 145 ]
- [ 11 ] Yin C H , Han K , Ye S W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2280 ( in Chinese ) [ 殷春浩、韩奎、叶世旺 2003 物理学报 **52** 2280 ]
- [ 12 ] Yin C H , Zhang L , Zhao J P , Jiao Y , Song N , Ru R P , Yang L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6055 ( in Chinese ) [ 殷春浩、张雷、赵纪平、焦扬、宋宁、茹瑞鹏、杨柳 2006 物理学报 **55** 6055 ]
- [ 13 ] Yin C H , Jiao Y , Zhang L , Song N , Ru R P , Yang L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6047 ( in Chinese ) [ 殷春浩、焦杨、张雷、宋宁、茹瑞鹏、杨柳 2006 物理学报 **55** 6047 ]
- [ 14 ] Griffith J S 1965 *Theory of Transition Metal Ions* ( Shanghai : Shanghai Science and Technology Publishers ) ( in Chinese ) [ 格里菲斯 J S 1965 过渡金属离子理论 ( 上海 : 上海科学技术出版社 ) ]
- [ 15 ] Zhao M G 1991 *Crystal Field and Electron Paramagnetic Resonance Theory* ( Beijing : Science Press ) ( in Chinese ) [ 赵敏光 1991 晶体场和电子顺磁共振理论 ( 北京 : 科学出版社 ) ]
- [ 16 ] Zhao M G 1988 *Crystal Field Theory* ( Chengdu : Sichuan Education Publishing House ) ( in Chinese ) [ 赵敏光 1988 晶体场理论 ( 成都 : 四川教育出版社 ) ]
- [ 17 ] Horie H Prog 1953 *Thero. Phys.* **10** 296
- [ 18 ] Trees R E 1951 *Phys. Rev.* **82** 683
- [ 19 ] Zhao M G , Chiu M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 10043
- [ 20 ] Zhao M G , Du M L , Shen G Y 1987 *J. Phys. C* **20** 5557
- [ 21 ] Yang Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1981 ( in Chinese ) [ 杨子元 2004 物理学报 **53** 1981 ]
- [ 22 ] Li L , Yu W L 1997 *J. Sichuan Normal Univ. ( Natural Science )* **20** 57 ( in Chinese ) [ 李玲、余万伦 1997 四川师范大学学报 ( 自然科学版 ) **20** 57 ]
- [ 23 ] Yu W L 2002 *J. Sichuan Normal Univ. ( Natural Science )* **25** 608 ( in Chinese ) [ 余万伦 2002 四川师范大学学报 ( 自然科学版 ) **25** 608 ]
- [ 24 ] Zheng W C 1995 *J. Phys. Chem. Solids* **56** 61

# The spectral fine structure , zero-field splitting parameters and Jahn-Teller effect of $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ crystals \*

Lü Hai-Ping Yin Chun-Hao<sup>†</sup> Wei Xue-Song Niu Ying-Xi Song Ning Ru Rui-Peng

( *China University of Mining and Technology , Xuzhou 221008 , China* )

( Received 10 March 2007 ; revised manuscript received 12 April 2007 )

## Abstract

The 252 rank completely diagonalized Hamiltonian matrix of the  $3d^5$  configuration with trigonal symmetry have been established by group theory , crystal field theory and irreducible tensor operator method. The spectral fine structure , zero-field splitting parameters , and Jahn-Teller effect , as well s the influence of spin doublet state and spin quartet state on the ground-state energy levels in  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  crystals were studied with this matrix. The results show that the contribution of spin quartet state on the ground- state energy levels is the most important , the contribution of spin doublet state is weak but can not be neglected. The calculated results are in good agreement with the experiments. On their basis , the influence of spin-orbit interaction and spin-spin interaction on the spectra fine structure and zero-field splitting parameters were further studied , and we found that the influence of spin-orbit interaction is dominant , but the influence of spin-spin interaction can not be neglected. The research shows this substance has J-T effect in the spectral structure of spin quartet state. The reason is the combined action of spin-orbit interaction and trigonal distortion.

**Keywords** : ground- state energy , spectral structure , zero-field splitting , spin-spin interaction

**PACC** : 7170C , 7630F

\* Project supported by the Laboratory Set-up Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars from the Ministry of Education of China ( Grant No. 2003.18 ) and the Foundation for Excellent Innovative Team of China University of Mining and Technology ( Grant No.2004ZCX012 ).

<sup>†</sup> E-mail : chunhaoyin@sohu.com