

红宝石荧光 R_1 线高压红移的理论解释

徐 济 安 赵 敏 光

(中国科学院物理研究所) (四川师范学院)

摘 要

本文用经验分子轨道理论解释了红宝石荧光 R_1 线的高压红移现象。在 $1 \text{ 巴} \leq P \leq 1.72 \text{ 兆巴}$ 的压力范围内, 理论结果基本上与实验符合。

1973 年, 美国国家标准局 (NBS) 的 Barnett, Block 和 Piermarini^[1], 在金刚石砧高压容器的研究中, 发现许多激光材料的荧光谱线在压力下有明显的移动, 特别是含有 0.5% Cr 的红宝石的 R_1 线的荧光, 具有相对强度高、线宽窄、背景低的优点, 因而被他们用作金刚石砧容器内压力标定的标准。他们定出, 压力使 R_1 线移向红端, 在 300 千巴以内, 红移与压力间有很好的线性关系^[1,2]:

$$\frac{dP}{d\lambda} = 2.740 \pm 0.016 \text{ 千巴}/\text{\AA}. \quad (1)$$

他们的数据只展现一小的线性范围。最近, 毛和光 (H. K. Mao) 和 Bell^[3] 采用他们经过改进设计的金刚石砧达到了 1.72 兆巴的静态压力, 并标定出在低压下 R_1 线的红移与 (1) 式符合较好, 而在更高压力下, 红移关系应为:

$$P = 3.808 \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} + 1 \right)^5 - 1 \right]. \quad (2)$$

这里压力 P 的单位是兆巴, λ_0 是零压下 R_1 荧光线的波长 (6942 \text{\AA}).

尽管高压红移已获得重要应用, 但是这种 R_1 线随压力 P 红移的关系, 却至今未能获得满意的理论解释。例如, Block 和 Piermarini^[4] 写道, “还没有这种移动的适当理论解释”。文献[5]也指出, “不违背现有理论, 很难解释红移的压力关系”。

本文拟用分子轨道理论和 $3d$ -径向波函数^[6], 对上述红移现象作一半定量解释。

一、理论计算和与实验的对比

在红宝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) 中, Cr^{3+} 为六个 O^{2-} 阴离子所包围, 晶体呈红色。晶体场基本上是立方对称的, 但存在一小的三角场成份。Cr—O 的平均距离为: $L = 1.9 \text{\AA}$ 。图 1 展示了 Cr^{3+} 一络离子的立体构型。

在 O_h 对称近似下, 由 $(t_{2g})^3$ 强场组态将得到一电子基态 ${}^4A_{2g}$, 另外出现的态是 ${}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$ 。由其次一个强场组态 $(t_{2g})^2(e_g)$ 可得到四重态 ${}^4T_{2g}$ 和 ${}^4A_{1g}$ 。在配位场近似下, 这些态易算出为^[7,8]:

$$\left. \begin{aligned} E(I_{2g}^3, {}^4A_{1g}) &= 3A - 15B - 12Dq, \\ E(I_{2g}^3, {}^2E_g, {}^2T_{1g}) &= 3A - 6B + 3C - 12Dq, \\ E(I_{2g}^3, {}^2T_{2g}) &= 3A + 5C - 12Dq, \\ E(I_{2g}^3e_g, {}^4T_{2g}) &= 3A - 15B - 2Dq, \\ E(I_{2g}^3e_g, {}^4T_{1g}) &= 3A - 3B - 2Dq, \end{aligned} \right\} (3)$$

其中 A, B, C 为 Racah 静电参量, 而 Dq 为晶场参量。

理论和实验都已证明, 作为一好的近似, Dq 按 L^{-5} 的规律变化^[9]。因此, 当压力增加时, Dq 将随 L 的减小而迅速增加, 正比于 Dq 的跃迁将向高频方向移动(紫移)。但是, R_1 线是 $({}^2E_g, {}^2T_{1g})$ 与 ${}^4A_{2g}$ 之间的跃迁, 其跃迁能量为:

$$\Delta E_R = 3(3B + C). \quad (4)$$

它只与静电参量有关, 而与配位场强度无关。因此, 为了解释 R_1 线压力红移的原因, 就应该解释为什么参量 B 和 C 会随压力的增加而减小。

Griffith^[7] 已经指出, $e-e$ 库仑排斥可用 10 个参量 $a, b, c, \dots, i, j$ 来描写。文献 [10] 用分子轨道近似讨论了静电参量。通过某些近似, 他们把上述 10 个参量用自由离子 Cr^{3+} 的 Racah 参量 A_0, B_0, C_0 和 O^{2-} 的 Slater 静电参量 F_0 和 F_2 来表示, 其中第 10 个参量 j 表为:

$$j = N_\pi^4(3B_0 + C_0) + \frac{3}{8}(N_\pi\beta)^4F_2; \quad (5)$$

其中 β 为 π 键参量, 其值取为 0.2215, N_π 是归一化因子:

$$N_\pi^{-2} = 1 + 4\beta S_\pi + \beta^2. \quad (6)$$

此处 S_π 为 Cr^{3+} 的 $3d$ 轨道与 O^{2-} 的 $2p$ 轨道之间的 π 键重迭积分:

$$S_\pi = \langle d_{yz} | z(2) \rangle. \quad (7)$$

某些重迭积分的数字表见文献[11]。

(5) 式中的第二项远小于第一项, 作为一近似, 可略去。此时(5)式简化为:

$$j = N_\pi^4(3B_0 + C_0). \quad (5')$$

按文献[10]和公式(4), R_1 线的跃迁能量可表为:

$$\Delta E_R = 3N_\pi^4(3B_0 + C_0). \quad (4')$$

自由 Cr^{3+} 的 Racah 参量为^[12]:

$$B_0 = 918 \text{ 厘米}^{-1}, \quad C_0 = 4133 \text{ 厘米}^{-1},$$

因此,

$$\Delta E_R = 3N_\pi^4(6887) \text{ 厘米}^{-1}. \quad (8)$$

为了计算重迭积分, 需要采用适当的波函数。文献 [6] 在处理过渡金属络离子的晶场谱时, 已提出了一种 $3d$ -径向波函数如下:

$$R_d(r) = 170.9r^2\exp(-5.95r) + 0.3936r^2\exp(-1.18r). \quad (9)$$

用这种波函数已比较成功地解释了一系列实验数据。后来, 文献 [13] 又用它解释几种低对称矿物的晶场谱, 因此, 本文也采用(9)式作为 $3d$ -径向波函数来进行计算。

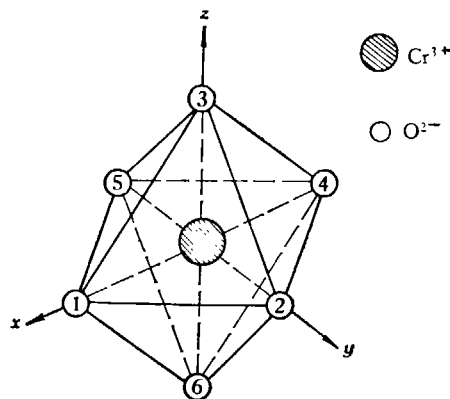
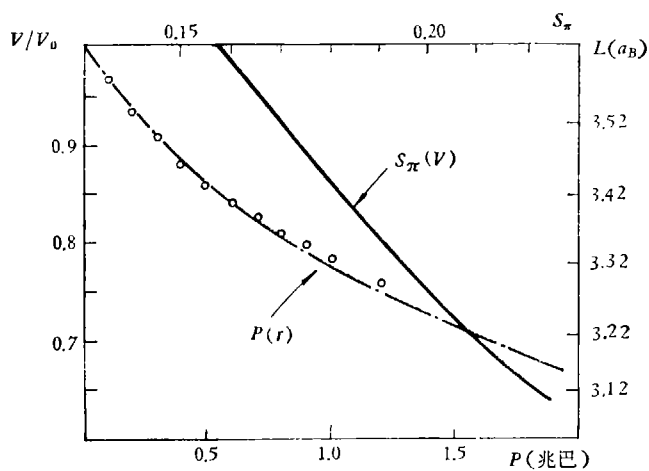
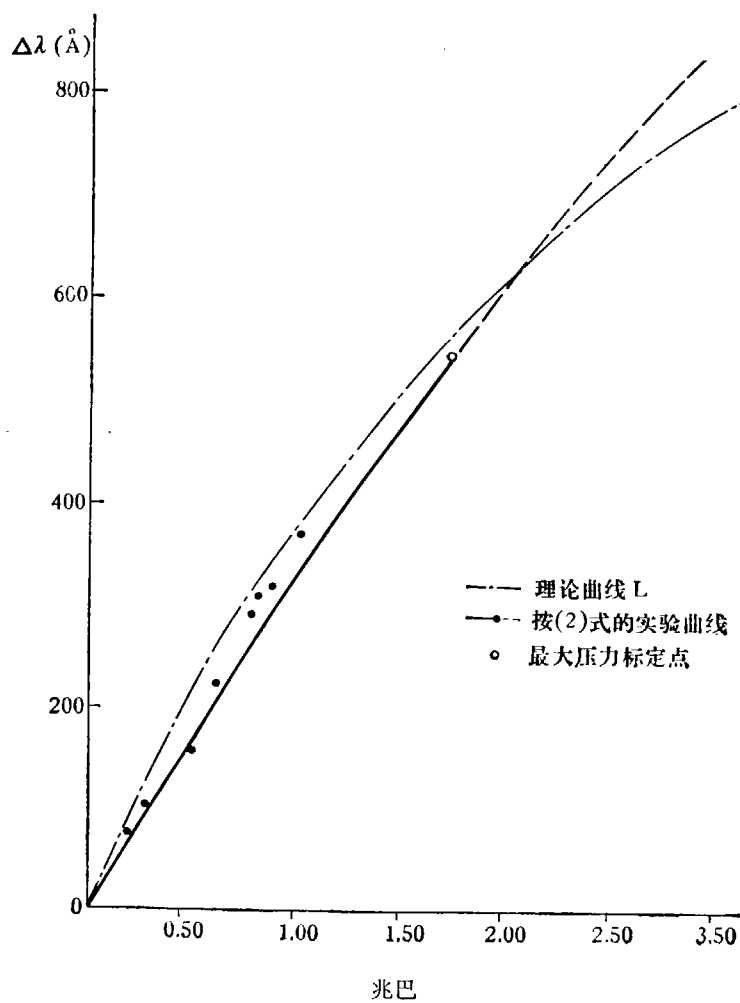


图 1 Cr^{3+} -络离子的立体构型



晶场参量 Dq 为:

$$Dq = e e_{\text{eff}} \langle r^4 \rangle / 6L^5. \quad (10)$$

考虑到 $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 间的共价效应, 应该有 $|e_{\text{eff}}| < 2e$. 在 Van Vleck^[14] 的工作中, 假设有效电荷 e_{eff} 等于电子电荷 e , 而在文献 [10, 12] 中, 发现 O^{2-} 的 $e_{\text{eff}} = 0.6e$ 是更好的近似. 此处我们也用

$$e_{\text{eff}} = 0.6e,$$

则得 $Dq = 1650 \text{ 厘米}^{-1}$, 它与实验值 (17400 厘米^{-1}) 基本符合. 与此相反, 若用 Slater 函数或 Richardson 的哈-福自洽场波函数, 则理论值 $Dq \sim 100 \text{ 厘米}^{-1}$ 比实验值低一个数量级. 这表明 (9) 式比 Slater 或 Richardson 波函数更为合理.

用 (9) 式和 Slater 波函数 $R_{2p}(r) = 3.623r \exp(-1.58r)$, 我们得以下值:

$$\begin{cases} S_{\pi}(1 \text{ 巴}) = 0.1679, \\ N_{\pi}^2(1 \text{ 巴}) = 0.8349, \\ \Delta E_R(1 \text{ 巴}) = 14400 \text{ 厘米}^{-1}. \end{cases}$$

所得 ΔE_R 值与实验值 (14400 厘米^{-1}) 很符合.

实验已经证明, 红宝石的压缩是各向同性的^[18], 因此可根据状态方程确定各种压力下的 V/V_0 和 L 值. 文献 [15] 已给出一较好的估算式:

$$\ln(V_0/V) = 0.3932 \ln(1 + P/1090), \quad (11)$$

其中压力 P 以千巴为单位. 在 500 千巴下, 计算值与实验值^[17] 间的偏离小于 5%, 如图 2 所示. 重迭积分 S_{π} 随 V/V_0 (和 L) 的变化表示于图 2. 由图 2 可见, S_{π} 随 V/V_0 的减小而增加, 因而 (5) 式的 N_{π} 以及 j , ΔE_R 随 V/V_0 的减小而减小. 显然, 这就是 R_1 线压力红移的物理原因.

在图 3 中划出了红宝石 R_1 线的波长随压力的变化, 为了比较, 也划出了实验点和实验曲线. 由图 3 可见, 在 1.72 兆巴压力下, 计算的红移值与实验间的偏差最高达 15%. 考虑到压力 P 是由 (11) 式确定的, 它比实验值可低达 5%, 造成红移值有 10% 左右的误差. 我们认为理论结果是可取的, 或者说, 在实验误差范围内, 理论与实验是符合的.

总结上面的结果, 我们可以作出以下两点结论:

1. 红宝石 R_1 线的高压红移是静电参量 B , C 随压力的增加而减小的结果;
2. 利用近似 $3d$ -波函数 (4) 式, 在 1.72 兆巴压力下, 红宝石 R_1 线的压力红移可在分子轨道理论范围内作出半定量解释. 虽然调整参量起重要作用, 但可以相信我们的半定量理论解释是成功的.

参 考 文 献

- [1] Barnett, J. D., Block, S. & Piermarini, G. J., *Rev. Sci. Instrum.*, **44**(1973), 1.
- [2] Piermarini, G. J., et al., *J. Appl. Phys.*, **46**(1975), 2774.
- [3] Mao, H. K. & Bell, P. M., *Science*, **200**(1978), 1145.
- [4] Block, S. & Piermarini, G. J., *Phys. Today*, 1976, 44.
- [5] Bell, P. M. & Mao, H. K., In *High-Pressure Research: Applications to Geophysics* (Ed. Manghmani, M. H. and Akimoto, S.), Acad. Press, New York, 1977, 509—518.
- [6] 赵敏光等, 地球化学, **1** (1979), 44; 化学学报, **37**(1979), 241.
- [7] Griffith, J. S., *The Theory of Transition-Metal Ions*, Camb Univ. Press, 1965.
- [8] Ballhausen, C. J., *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, London, 1962.

- [9] Driekamer, H. G., *Solid St. Phys.*, **17**(1965), 1.
- [10] 林福成等, 物理学报, **21** (1965), 608.
- [11] Jaffe', H. H., *J. Chem. Phys.*, **21**(1953), 258.
- [12] McClure, D. S., *Solid St. Phys.*, **9**(1959), 399.
- [13] 林传易, 地球化学, **3** (1979), 344.
- [14] Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.*, **7**(1939), 72.
- [15] 徐济安, 物理学报, **27** (1978), 339.
- [16] Mao, H. K., *Science*, **191**(1976), 851.
- [17] Kenney, G. C. & Keeler, R. N., *American Institute of Physics Handbook* (Ed. Gray, D. E.), Third Edition, McGraw-Hill Company, 1975.
- [18] Driekamer, H. G., et al., *Solid St. Phys.*, **19**(1966), 135.