

激光晶体 $Y_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ 的 MS-X α 计算

文根旺 王麓雅

(湖南师范大学物理系)

刘颂豪

(华南师范大学物理系)

摘要: 本文报道了具有 D_{3d} 格位对称性的过渡金属络合离子团 $[CrO_6]^{9-}$ 的自旋非限制 MS-X α 计算结果。给出了单电子本征值与本征函数。讨论了激光晶体 $Y_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ 的电子结构。用 Slater 过渡态方法计算了晶场分裂参数 $10D_q$ 及晶场低对称畸变引起的电子能级分裂值及一些反映局域电子结构的参数。计算结果与实验符合较好。

Study of $Y_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ laser crystal by means of MS-X α method

Wen Genwang, Wang Luyi

(Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha)

Liu Songhao

(Institute of Quantum Electronics, South China Normal University, Guangzhou)

Abstract: This paper reports the calculation results of $(CrO_6)^{9-}$ transition metal cluster on D_{3d} symmetry site by means of spin unrestricted MS-X α method. It gives out the single electronic eigenvalues and wave function, discusses the electronic structure of $Y_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ laser crystal and calculates the $10D_q$ crystal field parameter and the energy splitting due to low symmetry distortion of the lattice site by Slater transition state concept. The calculation results are in good agreement with the experimental results.

一、引言

$Y_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ 晶体 (简记为 YGG: Cr^{3+}) 用作可调谐终端声子激光材料所显示出的优点已为众多的研究者所重视。由于其成分无毒, 适合于用简单的溶盐工艺生长成性能良好的大块单晶, YGG: Cr^{3+} 晶体可望成为一种具有很强竞争优势的可调谐激光材料。最近几年, YGG: Cr^{3+} 晶体的生长工艺、

光谱及发光性质都受到了比较广泛的研究^[1~6]。

为深入研究 YGG: Cr^{3+} 晶体的发光动力学与激光特性, 对它的发光中心电子能级的结构与性质的研究是很重要的。Wood^[7] 等人运用晶体场理论在 O_h 群对称近似下分析过晶体的吸收光谱, 得出了光谱参数为 $D_q=1650\text{ cm}^{-1}$ 、 $B=570\text{ cm}^{-1}$ 与 $C=3392\text{ cm}^{-1}$ 。最近, 文献[2]作者重新分析了 YGG:

收稿日期: 1987年2月23日。

Cr³⁺ 晶体的吸收光谱, 仍不考虑晶场的低对称畸变, 得出 O_h 群近似下的光谱参数为 $D_q = 1626 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B = 645 \text{ cm}^{-1}$ 与 $C = 2950 \text{ cm}^{-1}$ 。这些用晶体场理论的研究没有讨论有关能级的电子结构, 对能级位置的计算也没有考虑低对称性晶场畸变的影响。为了深入细致研究 YGG:Cr³⁺ 晶体的发光与光谱, 对于它在低对称畸变晶场里的电子性质的研究是十分必要的。

在 YGG:Cr³⁺ 晶体里, 可见光辐射对应于 Cr³⁺ 离子局域电子态间跃迁。使用原子簇展开法, 通过计算原子簇的电子结构可研究这种局域电子态的性质^[8]。本文采用 MS-X α 方法研究了发光中心原子簇 [CrO₆]⁹⁻, 求出了单电子轨道构成, $10D_q$ 值, 低对称畸变分裂值及一些反映局域电子结构的参量。

二、MS-X α 计算方法及其程序实现

多重散射 X α 方法 (简记为 MS-X α 方法) 是在 Slater 的 X α 方程^[9] 的基础上对具有点群对称的体系的势场分布引入 Muffin-Tin 近似而发展的, 它把体系的空间分为三类 (如图 1 所示)。I 区为原子内区, 即以原子簇中各原子核为中心的球形区域; II 区称为原子间区, 即外球球面以内各原子球之间的区域; III 区为原子外区, 即一个与

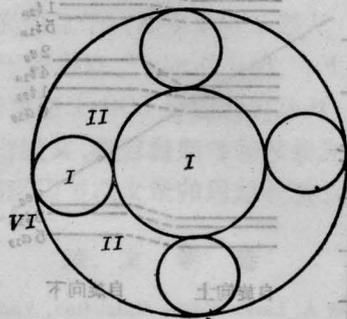


图 1 原子簇中势场的 Muffin-Tin 近似示意图

所有外层原子球相切或相割的球面以外区域。在三个区域里分别对势能分布按球面平均 (I 区与 III 区) 或体积平均 (II 区) 的方法作近似化为局部球对称的形式, 即:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ii}|) & \text{I 区 (原子球 } i \text{ 内)} \\ V'(|\mathbf{r}|) & \text{III 区 (原子外球区)} \\ V_0 & \text{II 区 (原子间区)} \end{cases} \quad (1)$$

在三个区域分别求解 X α 方程: $[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]u(\mathbf{r}) = \epsilon u(\mathbf{r})$ (2) 再利用各区域间的边界连接条件 (波函数及其一阶导数连续) 即可求出单电子能级的能量和波函数。

在计算 I 区的交换作用势时 α 值取自 Schwartze 给出的优化值^[10]。II 区与 III 区的 α 值用各原子的 α 值按价电子数加权平均, 整个计算过程采用自洽迭代的方式, 以分子中所有原子的电荷密度分布按对称性构成 Muffin-Tin 势出发, 通过反复迭代, 使体系的势场分布与电荷密度分布同时满足自洽条件, 求出单电子能级和波函数, 然后运用 Slater 过渡态理论方法求出各个激发组态的激发能谱。

三、YGG:Cr³⁺ 晶体的结构

Y₃Ga₅O₁₂ 晶体属于立方晶系, 其空间群为: Ia $\bar{3}d$, 一个单胞由八个分子单位所构成。每个单胞中有三种类型的正离子格位, 分别与四、六或八个氧离子为邻, 形成了二十四个四面体对称的 d 格位, 16 个八面体对称的 a 格位和 24 个六面体对称的 c 格位。正三价的铬离子处于 a 、 d 两种格位, Y 离子处于 c 格位^[11]。掺入的铬离子主要选择取代 a 格位的 Ga 离子, 形成的分子式为 Y₃(Cr _{x} Ga_{3- x})Ga₅O₁₂ 的形式^[12]。

石榴石晶体的正离子格位由晶胞参数的一些确定分数所确定, 但确定氧离子的位置则需要用三个座标参数 x 、 y 与 z ^[13]。完整

YGG 晶体的晶格常数为 $a_0=1.2277\text{ nm}^{[4]}$ 。根据 Espinosa 等人对于非完整 YGG 晶体的结晶化学性质的研究^[15], 掺入铬离子的浓度对于 YGG 的晶格常数无显著影响。因此, 可用完整的 YGG 晶体的晶格常数来计算掺杂晶体中各离子的位置。氧离子座标的参数为 $x=0.0272$, $y=0.0558$ 与 $z=0.1501$ ^[10], 氧离子的这种择位使各个正离子格位都不具有标准的正多面体对称, a 、 d 与 e 分别畸变为 $S_6(C_{3i})S_4$ 与 D_2 点群对称^[17]。铬离子取代 a 格位的 Ga 离子后, 其最近邻是六个负氧离子, 与中心离子间的距离为 0.1998 nm , 并对中心离子形成两种不同的夹角 ($O^{2-}-Cr^{3+}-O^{2-}$, 两种夹角分别为 87.2° 和 96.6°)。按文献[16]的座标参数, 可以求出以铬离子为原点时一级近邻的各氧离子的座标(见表1)。显然, 一级近邻近似下 a 格位的对称点群为 D_{3d} , 而不是文献[17]所认为的 C_{3i} 群。在考虑到二级近邻的二个 Y^{3+} 离子和六个 d 格位的 Ga^{3+} 离子时, 对称性才可能降低到 C_{3i} 。考虑到氧离子的屏蔽作用, 二级近邻离子对 Cr^{3+} 离子的电子性质的影响远小于氧离子, 我们可依照惯例采用一级近邻近似来研究电子性质。

表1 点群中原子的座标(原子单位)

原子	X	Y	Z
Cr	0.0	0.0	0.0
O	-0.6125	1.2899	3.3592
O	3.3592	-0.6125	1.2899
O	1.2899	3.3592	-0.6125
O	0.6125	-1.2899	3.3592
O	-3.3592	0.6125	-1.2899
O	-1.2899	-3.3592	0.6125

四、YGG:Cr³⁺晶体的单电子性质和激发能谱的低对称晶场分裂值的计算

采用重球模型, 用自旋极化的 MS-X α

法计算 $[Cr^{3+}O_6^{2-}]^{9-}$ Cluster 的单电子能级和波函数。原子球半径的选择遵循 Norman 规则^[18], 以球内包含的电子数来确定各球半径的比例, 再乘以一适当的缩减因子, 外球球面与 Cluster 边缘的原子球相割, 割面与切面的距离在电荷密度与势场的自治过程中调整。使用一个带电的球面(称为 WATSON 球)模拟 Cluster 之外的其它离子对于局域电子性质的影响, WATSON 球面与外球重合, 带正 9 价的电荷(以保持整个体系的电中性)。以下是计算结果及其讨论。

4.1 单电子轨道性质

使用冻结原子实近似, 按 D_{3d} 群的对称性计算了 $[CrO_6]^{9-}$ 络离子的单电子轨道性质。按 D_{3d} 群与 O_h 群的轨道连接关系:

$$\begin{cases} a_{2u} + e_u \rightleftharpoons t_{1u}, \\ a_{1g} \rightleftharpoons a_{1g}, a_{1u} + e_u \rightleftharpoons t_{2u} \\ a_{2g} + e_g \rightleftharpoons t_{1g}, \\ e_g \rightleftharpoons e_g, a_{1g} + e_g \rightleftharpoons t_{1g} \end{cases} \quad (3)$$

以 D_{3d} 轨道能量带权平均得出 O_h 群近似下的单电子轨道能量(图2)。按轨道的电荷构成可将 Cluster 的电子轨道分为四个部分。在 -21 eV 附近($-1.6 \sim -1.5 Ry$)的轨道

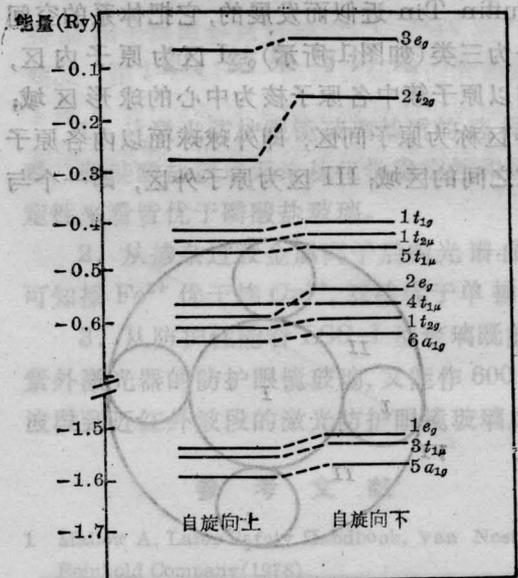


图2 $[CrO_6]^{9-}$ Cluster 的单电子轨道能量

表 2 晶场轨道的单电子本征函数与本征值

轨道 (O_h)	轨道 (D_{3d})	能量 (eV)	电荷分布
$e_g \downarrow$	$2e_{1g} \downarrow$	-0.27642	0.47038(Cr 3d) + 0.0112(O2p) + 0.0072(O2s)
$t_{2g} \downarrow$	$a_{1g} \downarrow$	-1.5915046	0.520417(Cr 3d) + 0.055539(Cr 4s) + 0.012574(O2p) + 0.00370(O2s)
	$1e_{g'} \downarrow$	-1.610783	0.71025(Cr 3d) + 0.01347(O2p) + 0.0092(O2s)
$e_g \uparrow$	$2e_g \uparrow$	-0.537812	0.642287(Cr 3d) + 0.030209(O2p) + 0.004236(O2s)
$t_{2g} \uparrow$	$a_{1g} \uparrow$	-2.8573192	0.845473(Cr 3d) + 0.008073(Cr 4s) + 0.016654(O2p) + 0.00136(O2s)
	$1e_{g'} \uparrow$	-2.905172	0.853907(Cr 3d) + 0.01716(O2p) + 0.000008(O2s)

表 3 $[\text{CrO}_6]^{9-}$ 在 YGG 晶体中的一些单电子性质

	X	Y	Z
电偶极矩(Au)	-2.91×10^{-6}	0.0	-258.7446
Hellmann-Feymann (Mdyn)	$-1.1271392 \times 10^{-14}$	$-2.5183424 \times 10^{-14}$	2.45122×10^{-15}
抗磁极化率张量 (尔格/高斯 ²)	XX 8.694962×10^{-14}	YY -8.69492×10^{-3}	ZZ 7.925×10^{-4}
电偶极张量 (Au)	XX 1.097865×10^{20}	YY -1.097865×10^{20}	ZZ 7.169329×10^1
抗磁屏蔽因子		1.86943×10^3 ppm	
精细耦合张量(Au) (电子相互作用)	$-1.8416575 \times 10^{-1}$ -5.20989×10^{-19} $+6.2138384 \times 10^{-11}$	-5.20989×10^{-19} $-1.8416575 \times 10^{-1}$ 2.800318×10^{-18}	$-6.213838 \times 10^{-11}$ 2.800318×10^{-18} 3.6833149×10^{-1}

($5a_{1g}, 3t_{1u}, 1e_g$) 主要是氧的 2s 反键轨道, 只有少量的 Cr^{3+} 离子电荷掺入。 $6a_{1g}, 1t_{2g}, 4t_{1u}$ 和 $2e_g$ 是体系的主要的键轨道, 具有明显的铬和氧的轨道杂化。 $5t_{1u}, 1t_{2u}$ 与 $1t_{1g}$ 是氧的 2p 反键轨道。 $2t_{2g}$ 与 e_g 便是通常所谓的晶场轨道, 它们主要由铬离子的 3d 电子构成, 但也包含不少配体氧离子与外球的轨道分量。晶场轨道的电荷构成如表 2 所示。在晶场轨道之上还有两个空轨道, 由于它们不参加迭代运算, 在这里我们不加讨论。

4.2 自旋-轨道耦合常数与单电子性质的计算

利用 Case-Karplus 电荷分配法^[19]处理

好球间电荷后, 我们可得到包含球间区影响的单电子波函数。据此, 计算铬离子团的单电子性质与旋轨耦合常数, 其中旋轨耦合常数 ζ 可定义为^[20]:

$$\zeta = -\frac{z'e^2\hbar^2}{2m^2c^2}(r^{-3})3d \quad (4)$$

或用 λ 描述:

$$\lambda = \zeta/2s \quad (4')$$

其中 z' 为有效电荷数, 对于 YGG: Cr^{3+} 晶体取 $z' = 19.6$ 。根据 (4) 式, 计算旋-轨耦合常数需要确定 r^{-3} 的平均值。在低对称场下, 3d 轨道的不同分量对应的 ζ 值略有不同, 取其平均值为 $\zeta = 194 \text{ cm}^{-1}$, 从而四重态的

$\lambda = 65 \text{ cm}^{-1}$, 与自由离子 Cr^{3+} 的 λ 值比较, 我们的 MS-X α 计算值略为偏小, 这说明经过 Case-Karplus 电荷分配法处理的 MS-X α 所得的单电子波函数计算 λ 值是可行的。

采用已得的单电子波函数。我们还计算了 $[\text{CrO}_6]^{9-}$ 络离子团的一些单电子算符的期待值(见表 3), 这为进一步研究 YGG:Cr $^{3+}$ 晶体的光学性质和磁学性质提供了重要的参考数据。

4.3 晶场参数的过渡态方法计算

为了得出晶场分裂参数 $10D_q$ 的理论值, 需要进行 $t_{2g} \rightarrow t_{2g}^2 e_g$ 跃迁能的过渡态计算, 亦即求谱项 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 的跃迁能。采用自旋极化的计算方案, 基态 ${}^4A_{2g}$ 属于电子组态 t_{2g}^3 , 计算其中一个电子从 $t_{2g} \uparrow$ 向上面 $e_g \uparrow$ 跃迁所需的能量, 即为理论的 $10D_q$ 值。由于 $t_{2g} \uparrow$ 在格位对称的畸变为 D_{3d} 时分裂成 $1e_g \uparrow$ 与 $a_{1g} \uparrow$ 两条能级, 基态电子组态变为 $1e_g \uparrow^{2.0} a_{1g} \uparrow^{1.0}$ 。将电子分别从 $1e_g \uparrow$ 与 $a_{1g} \uparrow$ 向上面的 $2e_g \uparrow$ 能级作过渡态运算, 可得出激发能分别为 17330 cm^{-1} 与 16970 cm^{-1} , 加权平均后可求出理论 $10D_q$ 值为 17090 cm^{-1} , 与文献[2]报道的实验值 16260 cm^{-1} 相比, 计算的相对误差约为 5%。两个激发能值正好反映了晶场畸变对于电子能级的影响, 因此低对称畸变引起 ${}^4T_{2g}$ 与 ${}^4T_{1g}$ 态的分裂值为 360 cm^{-1} 。

五、结 论

本文报道了 YGG:Cr $^{3+}$ 晶体的自旋非

限制 MS-X α 方法计算结果, 采用 Slater 过渡态方法得到了晶场分裂参数 $10D_q$ 和晶场低对称畸变能量的大小。我们还利用 Case-Karplus 电荷分配法处理了球间区电荷。从而得到了扩展的单电子波函数, 然后计算了自旋-轨道耦合常数、络离子的电偶极矩、电四极距与磁极化率张量等单电子性质, 这些计算值至今尚未见有文献报道, 对于进一步研究 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 晶体的光学性质和磁学性质有重要的参考作用。

祝继康、龚新高、张冰与陈继锋同志提供了计算程序并给予了热情的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 Struve B, Huber G, Capter V V *et al. Appl. Phys.*, 1983; **B30** (1): 117
- 2 汤洪高, 李运奎 *et al. 光学学报*, 1986; **6** (2): 155
- 3 Struve B, Huber G. *J. Appl. Phys.*, 1985 **57** (1): 45
- 4 Struve B, Huber G. *Appl. Phys.*, 1985; **B36**: 195
- 5 文根旺, 高文斌 *et al. 物理学报*, 1987; **36** (5): 584
- 6 文根旺 *et al. 中国激光*, 1987; **14** (8): 476
- 7 Wood D L *et al. J. Chem. Phys.*, 1963; **39**: 890
- 8 Freeman A J. *物理学进展*, 1981; **1** (2): 195
- 9 Slater J. C. *Phys. Rev.*, 1951; **81**: 385
- 10 Schwartz K. *Phys. Rev.*, 1972; **B5**: 2466
- 11 Keith M L, Roy R. *Amer. Mineral.*, 1954; **39**: 1
- 12 Gilileo M A, Geller S. *J. Appl. Phys.*, 1957; **29**: 380
- 13 "International Table for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry", Ed. by Hahn T. Reidal D, Publ. Comp., 1983
- 14 Swanson S *et al.; Natl. Bur. Std. Mono.*, 1962; **25**: 1
- 15 Espinosa G P. *Inorg. Chem.*, 1964; **3**: 848
- 16 Euler F, Bruce J A. *Acta Cryst.*, 1965; **19**: 971
- 17 Geller S. Z. *Krystall.*, 1976; **125**: 1
- 18 Norman J G Jr. *Mol. Phys.* 1976; **31**: 1191
- 19 Cook M, Karplus M. *J. Chem. Phys.*, 1980; **72**: 7
- 20 Case D A *et al. J. Amer. Chem. Soc.*, 1977; **99**: 6182