

Cr:Mg₂SiO₄ 晶体中络离子(CrO₄)⁴⁻的 自旋极化 MS-X_α 计算*

祝生祥

(同济大学测试中心, 200092)

祝继康

(上海软件开发中心)

杨宝成 林远齐

(华东师范大学物理系, 200062)

潘佩聪 邓佩珍 颜声辉

(中国科学院上海光机所, 201800)

摘要: 本文采用自旋极化 MS-X_α 方法计算了 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体中络离子(CrO₄)⁴⁻ 的电子结构, 给出了 T_{2g} 群和 E_g 群下的单电子能量本征值、本征函数和自旋极化分裂值。用过渡态理论计算了部分光学跃迁和电荷转移跃迁的能量。采用 Case-Karplus 电荷分配法计算得到自旋-轨道耦合常数 ζ₀。讨论了配位体的距离对单电子轨道和基态组态的影响, 也讨论了对称性变化的影响。

关键词: Mg₂SiO₄ 晶体, 电子结构, (CrO₄)⁴⁻

Spin-polarized MS-X_α calculation of complex ion (CrO₄)⁴⁻ in Cr:Mg₂SiO₄ crystal

Zhu Shengxiang

(Test center, Tongji University, Shanghai)

Yang Baocheng, Lin Yuanqi

(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai)

Zhu Jikang

(Shanghai Software Development Center, Shanghai)

Pan Peicong, Deng Peizhen, Yan Shenhui

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract: In this paper the electronic structures of the complex ion (CrO₄)⁴⁻ in the crystal Cr:Mg₂SiO₄ are calculated with the spin-polarized MS(X_α) method the one-electron eigenvalues and eigenfunctions and the spin polarization splitting under the symmetry T_{2g} and E_g are given. Energies of some optical transitions and the charge transfer transition are calculated based on the transition state theory. The spin orbital coupling constants are calculated with the Case-Karplus charge partition method. The influence of the distance from the ligands on the one-electron energy levels are discussed. The influence of symmetry changes is also discussed.

Key words: Mg₂SiO₄ crystal, electronic structure, (CrO₄)⁴⁻

收稿日期: 1990年11月12日。

*本课题获“上海高等学校青年教师基金”资助。

一、引 言

在许多掺铬的晶体中, 铬离子一般都以 Cr³⁺ 形式存在。它的能级结构、光谱特性和激光输出已为人们所熟知^[1]。Cr³⁺ 一般处于 O²⁻ 六配位中, 在可见光区有两个特征吸收峰, 并有一个电-声耦合的辐射带, 在适当的条件下, 可实现调谐激光输出。新的激光晶体 Cr:Mg₂SiO₄ 的实验研究揭示, 其荧光发射光谱范围远大于其它基质材料里的 Cr³⁺ 发射谱。国外^[2]已在 Cr:Mg₂SiO₄ 晶体中实现 ~1.34 μm 的激光输出。我们在实验中发现该晶体在 1.0 μm 和 1.3 μm 附近有一强荧光发射带。这个光谱带若用已知的 Cr³⁺ 能级结构就难以解释它的产生。

有人猜测^[3]Cr:Mg₂SiO₄ 晶体中可能存在不同于 Cr³⁺ 离子的另一发光中心, 它可能是 Cr⁴⁺。我们也认为在 Mg₂SiO₄ 晶体中铬离子能以一定的几率替换四面体中的 Si⁴⁺, 处于 O²⁻ 四配位的四面体中心, 从而在晶体中形成 (CrO₄)⁴⁻ 络离子。这个模型可以解释 1.0 μm 和 1.3 μm 附近荧光产生的机理。

我们采用自旋极化 MS-X_α 方法计算了络离子 (CrO₄)⁴⁻ 的电子结构, 给出了 T_d 群和 O_{3v} 群下的单电子能量本征值、本征函数和自旋极化分裂值, 得到了部分光谱项的能量, 给出了电荷转移跃迁能量, 采用 Case-Karplus 电荷分配法计算了自旋-轨道耦合常数 ζ, 讨论了配位体距离对能级结构的影响和对称性变化的影响。

二、计算方法

在镁橄榄石 Mg₂SiO₄ 结构中, 孤岛状的 SiO₄ 四面体由金属正离子 Mg²⁺ 连接起来, 氧离子近似成六方最紧密堆积, 八面体空隙被二价正离子 Mg²⁺ 占据。晶胞常数为 a=0.4758 nm, b=1.0207 nm, c=0.5988 nm, z=4, 空间群为 D_{2h}¹⁶-P_{6mm}。晶体的发光特性可以通过计算 Cr⁴⁺ 与其配位的四个 O²⁻ 形成的离子簇 (CrO₄)⁴⁻ 得到。在最普遍的情形中, 取发光中心的格位对称性为 T_d 群。

各原子坐标列于表 1。计算中坐标值 R 取三个不同值: R(1)=1.5910(a. u.), R(2)=1.7772(a. u.), R(3)=2.0000(a. u.), 其中 R(2) 相应于晶体 Mg₂SiO₄ 的实际平均值。各原子球的交换参数 α 值取 Schwarz 的表^[4], 球间区和球外区的 α 值采用各原子价电子数的权重平均。原子球半径依照 Norman 规则选取, 并乘以缩减因子 0.88。这时各原子球球间稍有重叠, 外球与距中心最远的原子球的重迭为 0.20(a. u.)。外部原子对离子簇的影响用 Watson 球模拟。球谐函数展开的最大求和指数 L_{max} 对于 Cr⁴⁺、O²⁻ 和外球分别取为 2、1、3。

为了比较, 同时计算了低对称性 O_{3v} 群的情形。各原子坐标列于表 2。其它数值的处理与 T_d 群相同, 外球距中心最远原子球的重迭也约为 0.20(a. u.)。

MS-X_α 方法计算分子的单电子性质时必须先处理球间区电荷。我们采用 Case-Karplus 电荷分配法^[5], 将球间区电荷分配到各原子球, 从而得到扩展的单电子波函数, 由此计算 Cr⁴⁺ 的自旋-轨道耦合常数 ζ。

Table 1 A atomic coordinates of
(CrO₄)⁴⁻ under T_d (a. u.)

	x	y	z
Cr	0	0	0
O ₁	-R(i)	-R(i)	-R(i)
O ₂	+R(i)	+R(i)	-R(i)
O ₃	+R(i)	-R(i)	+R(i)
O ₄	-R(i)	+R(i)	+R(i)

Table 2 A atomic coordinates of
(CrO₄)⁴⁻ under C_{3v} (a. u.)

	x	y	z
Cr	0	0	0.1117
O ₁	0	0	3.1998
O ₂	-2.8059	0	-1.1783
O ₃	1.4030	-2.4300	-1.1783
O ₄	1.4030	2.4300	-1.1783

$$\zeta = -\frac{z'e^2\hbar^2}{2m^2c^2} \langle r^{-3} \rangle_{3d} \quad (1)$$

式中 z' 为有效核电荷。

计算程序采用 X_a-VAXIBM 程序,全部运算在华东师范大学 Facom M-340 机上完成。

三、计算结果

3.1 单电子能级和波函数

表 3 给出 T_d 群下络离子 (CrO₄)⁴⁻ 的单电子本征值和本征函数的计算结果。表 4 为 C_{3v} 群下的计算结果。T_d 群和 C_{3v} 群的不可约表示之间的约化关系为

Table 3 One-electron energy levels of the complex ion (CrO₄)⁴⁻
under T_d site symmetry

-ε(eV)						
R(1)			R(2)		R(3)	
T _d	spin↑	spin↓	spin↑	spin↓	spin↑	spin↓
3a ₁	2.457	2.457	2.137	1.376		
2e	2.570	2.570	2.489	1.518	1.818	
t ₁	9.219	9.219	7.042	6.981	4.829	4.856
3t ₂	10.241	10.241	8.196	8.050	5.834	5.773
2a ₁	9.700	9.700	8.245	8.119	6.249	6.109
1e	12.721	12.721	9.515	9.232	6.498	6.178
2t ₂	12.992	12.992	9.753	9.408	6.738	6.185
1t ₂	24.504	24.504	22.120	22.060	19.576	19.643
1a ₁	24.922	24.922	22.463	22.422	19.796	19.782

$$t_1 = a_2 + e \quad t_2 = a_1 + e$$

$$a_1 = a_1 \quad a_2 = a_2 \quad e = e$$

这些轨道一般可分为 5 部分: (1) O²⁻ 的 2s 非键轨道; (2) O²⁻ 的 2p 非键轨道; (3) Cr⁴⁺ 的 3d 或 4s 和 O²⁻ 的 2p 形成的成键轨道; (4) Cr⁴⁺ 的 3d 形成的晶场轨道; (5) Cr⁴⁺ 的 4s 和 O²⁻ 的 2p 形成的反键轨道。

表 5 给出 T_d 群下单电子轨道 1t₂、3t₂ 和 2e[↑] 的电荷分布。

Table 4 One-electron energy levels of the complex ion (CrO₄)⁴⁻ under C_{3v} site symmetry

<i>T_d</i>	<i>C_{3v}</i>	-ε(eV)	
		<i>R</i> (2)	
		spin↑	spin↓
<i>a</i> ₁	6 <i>a</i> ₁	2.015	1.323
<i>e</i>	6 <i>e</i>	2.430	1.537
<i>t</i> ₁	<i>a</i> ₂	6.834	6.742
	5 <i>e</i>	6.943	6.856
<i>a</i> ₁	5 <i>a</i> ₁	7.993	7.825
	4 <i>e</i>	8.049	7.895
<i>t</i> ₂	4 <i>a</i> ₁	8.150	8.003
	3 <i>e</i>	9.339	9.057
<i>t</i> ₂	2 <i>e</i>	9.598	9.256
	3 <i>a</i> ₁	9.698	9.378
<i>a</i> ₁	2 <i>a</i> ₁	21.946	21.067
<i>t</i> ₂	1 <i>e</i>	22.005	21.909
	1 <i>a</i> ₁	22.353	22.275

Table 5 One-electron eigenfunctions of the crystal field orbitals 1*t*₂, 3*t*₂ and 2*e*↑

Orbital	Charge distribution		
	<i>R</i> (1)	<i>R</i> (2)	<i>R</i> (3)
3 <i>t</i> ₂ ↓	0.089Cr+0.0172 0	0.062Cr+0.182 0	0.056Cr+0.186 0
3 <i>t</i> ₂ ↑	0.089Cr+0.0172 0	0.058Cr+0.177 0	0.057Cr+0.182 0
1 <i>t</i> ₂ ↓	0.103Cr+0.202 0	0.063Cr+0.217 0	0.036Cr+0.227 0
1 <i>t</i> ₂ ↑	0.103Cr+0.202 0	0.065Cr+0.216 0	0.039Cr+0.227 0
2 <i>e</i> ↑	0.680Cr+0.032 0	0.710Cr+0.037 0	0.730Cr+0.042 0

3.2 光学跃迁和电荷转移跃迁

我们用过渡态理论计算了络离子(CrO₄)⁴⁻ 的部分激发态组态的激发能, 并得到其能级位置和谱场, 结果列表如下。表 6 为 *T_d* 群下的计算结果, 表 7 为 *C_{3v}* 群下的结果。表中打*的光谱项应为几个谱项的平均值, 只取其一代表。表 6 中 *e*→*e* 和 *e*→*t*₂ 跃迁是 *d*-*d* 跃迁, 其余都不属于 *d*-*d* 跃迁。可以预期, 在某些条件下络离子(CrO₄)⁴⁻ 中非 *d*-*d* 跃迁会有重要作用。

由配位体 O²⁻ 的 2s 非键轨道向 Cr⁴⁺ 的 3*d* 晶场轨道的电荷转移跃迁位于紫外和真空紫外波段。用过渡态理论计算络离子(CrO₄)⁴⁻ 的部分允许的电荷转移跃迁能量, 当 *R*=*R*(2) 时, 结果为: 40197 cm⁻¹(2*e*↑←*t*₁↓), 40866 cm⁻¹(2*e*↑←*t*₁↑), 47385 cm⁻¹(2*e*↓←*t*₁↓), 47604 cm⁻¹(2*e*↑←3*t*₂↓), 47670 cm⁻¹(2*e*↓←*t*₁↑), 49601 cm⁻¹(2*e*↑←3*t*₂↑), 54682 cm⁻¹(4*t*₂↑←*t*₁↓),

Table 6 Energies of the terms of $(\text{CrO}_4)^{4-}$ under T_d - symmetry calculated by the transition-state theory (cm^{-1})

Configurations	Terms	R(1)		R(2)		R(3)	
		Electron transition	Energy	Electron transition	Energy	Electron transition	Energy
a_1^2	1A_1		0	$3a_1\downarrow\leftarrow 2e\uparrow$	13409		
ea_1	3E	$2e\uparrow\leftarrow 3a_1\downarrow$	5760		0	$3a_1\uparrow\leftarrow e2\uparrow$	10612
	1E	$2e\uparrow\leftarrow 3a_1\uparrow$	6749	$2e\downarrow\leftarrow 2e\uparrow$	505	$3a_1\downarrow\leftarrow 2e\uparrow$	10372
e^2	3A_2			$2e\uparrow\leftarrow 3a_1\uparrow$	3641		0
	$^1E^*$			$2e\downarrow\leftarrow 3a_1\uparrow$	10257	$2e\downarrow\leftarrow 2e\downarrow$	8132
et	3T_2	$4t_2\uparrow\leftarrow 3a_2\downarrow$	7950	$4t_2\uparrow\leftarrow e2\uparrow$	17985		
	1T_2	$4t_2\uparrow\leftarrow 3a_1\uparrow$	11319	$4t_2\downarrow\leftarrow 2e\uparrow$	19117		
et	3T_2			$4t_2\uparrow\rightarrow 3a_1\uparrow$	9327	$4t_2\uparrow\leftarrow 2e\uparrow$	17013
	$^3T_1^*$			$4t_2\downarrow 3a_1\uparrow$	9817	$4t_2\downarrow\leftarrow 2e\uparrow$	18107

Table 7 Energies of the terms of $(\text{CrO}_4)^{4-}$ under C_{3v} symmetry calculated by the transition-state theory (cm^{-1})

T_d	C_{3v}	Electron transition	Energy	Configurations
3E	3E		0	ea_1
1E	1E	$6e\downarrow\leftarrow 6e\uparrow$	538	
3A_2	3A_2	$6e\uparrow\leftarrow 6a_1\uparrow$	3647	e^2
$^3T_2^*$	3A_2	$7e\uparrow\leftarrow 6a_1\uparrow$	9119	
	$^3E^{2*}$	$7a_1\uparrow\leftarrow 6a_1\uparrow$	9396	ea_1
$^3T_1^*$	$^3A_2^{2*}$	$7e\downarrow\leftarrow 6a_1\uparrow$	9478	e^2
	$^3E^{2*}$	$7a_1\downarrow\leftarrow 6a_1\uparrow$	10170	ea_1
1E	1E	$6e\downarrow\leftarrow 6a_1\uparrow$	9547	e^2
1A_1	1A_1	$6a_1\downarrow\leftarrow 6e\uparrow$	12395	a_1^2
3T_2	3A_1	$7a_1\downarrow\leftarrow 6e\uparrow$	15720	
	3E	$7e\uparrow\leftarrow 6e\uparrow$	17601	ea_1
1T_2	1A_1	$7a_1\leftarrow 6e\uparrow$	17701	a_1^2
	1E	$7e\downarrow\leftarrow 6e\uparrow$	19861	ea_1

Table 8 Spin polarization splitting of the one-electron energy (eV)

$(\text{CrO}_4)^{4-}$	Molecular orbital		MS-X α Calculated values	Empirical values
	$2e\uparrow$	$2e\uparrow$	0.97(0.89)	1.19
	$3a_1\uparrow$	$3a_1\downarrow$	0.76(0.69)	

55344 cm⁻¹(2e↓←3t₂↓), 55962 cm⁻¹(2e↓←3t₂↑), 55933 cm⁻¹(4t₂↑←t₁↑)。

3.3 自旋极化分裂和自旋-轨道耦合常数

单电子自旋向上轨道和向下轨道的裂距可代表自旋极化效应的强弱。表 8 列出了络离子(CrO₄)⁴⁻ 的单电子能级自旋极化分裂的计算值和用经验公式 $\Delta s = n(3.5B + 1.4C)$ 算出的经验值, 式中 n 为非成对电子数, B 和 C 为中心离子的 Racah 参量。计算时取 Cr⁴⁺ 的 $B = 1039$ cm⁻¹, $C = 4238$ cm⁻¹。由表看出两者相当符合。

由 Case-Karplus 电荷分配法, 将球间区电荷分配到各原子球, 从而得到扩展的单电子波函数, 再计算出 Cr⁴⁺ 的 $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$, 由(1)式得到自旋-轨道耦合常数 $\zeta = 159$ cm⁻¹, 比实验值 437 cm⁻¹ 略低, 说明计算还是合理的。

四、讨 论

4.1 Cr-O 距离对单电子轨道的影响

由表 3 看出, 在 T_d 群下 Cr-O 距离的变化对单电子轨道和离子状态影响较大。当配位体向 Cr⁴⁺ 靠近时, 单电子轨道的能量一般呈现下降趋势, 其中以 1t₂ 和 3t₂ 轨道最甚。当 R 从 $R(3)$ 降至 $R(1)$ 时, 3t₂ 轨道的能级位置由位于 2a₁ 轨道之上降到其下。这是由于两个轨道的成键状态发生了变化。表 5 说明了这些轨道的电荷分布随 R 的变化, 它们在 $R(3)$ 时基本上表现为非键轨道, 而在 $R(1)$ 时都已表现为成键或弱成键轨道。1t₂ 轨道是 O²⁻ 的 1s 形成的, 虽然受 R 的影响相对较小, 但也体现出这种趋势。按照晶体场理论, 配位体向中心离子靠近的影响, 并非增加其成键性, 只使其电荷分布越来越多地向球间区和外球区弥散, 即越来越退局域化。

4.2 Cr-O 距离对基态组态的影响

由表 3 可知, 络离子(CrO₄)⁴⁻ 的基态组态与配位体的远近有很大关系。Cr⁴⁺ 的 4s 和 O²⁻ 的 2p 组成的反键轨道的能量与最低晶场轨道的能量很接近。因此, 价电子也可能占据轨道而处于最低能量状态。基态的组态必须通过能态跃迁的计算才能确定。

当原子间的距离取 Mg₂SiO₄ 晶格参数的平均值, 即 $R(2)$ 时, 尽管晶场轨道 2e↑ 的能量低于反键轨道 3a₁↑, 络离子(CrO₄)⁴⁻ 的基态组态并不是 (2e↑)², 而是 (2e↑)(3a₁↑), 它们相应于 Cr⁴⁺ 离子的 3d4s 组态。这说明当配位体靠近中心离子时, 由 3d 形成的轨道受到的影响要大于用晶体场理论得到的结果。X_α 方法使配位体的轨道一起参与自洽场运算, 因而计算结果能更准确地体现其影响。概括地说, 络离子的基态组态应该与配位体的距离有关。当配位体远离中心离子时, 其基本组态一般和晶体场的结果一致。当配位体逼近时, 晶场轨道受的影响变大。在络离子(CrO₄)⁴⁻ 的情形中, 当 $R = R(3)$ 时, 基态是 (2e↑)², 这相当于 Cr⁴⁺ 处于 d² 组态; 当 $R = R(1)$ 时, 基态是 (3a₁↑)(3a₁↑), 这相当于 Cr⁴⁺ 处于 s² 组态。

此外, 由表 6 可以清楚地看出配位体的远近对激发能级的位置和次序的影响也较大。

4.3 对称性变化的影响

比较表 3 和 4, 当对称性由 T_d 群降低至 O_{3v} 群时, 除了简并的轨道 t₁ 和 t₂ 发生规则的分裂外, 其余轨道的能量值未显著改变。这与晶体场理论预言的结果一致。这说明在 X_α 方法的计算中, 用提高对称性的办法计算络离子的轨道和能级, 结果相当满意, 计算却可大大简化。

当保持各原子间的平均距离大致不变,降低对称性仅仅使得能级分裂,基态组态基本不受影响。当 $R=R(2)$ 时,络离子 $(\text{CrO}_4)^{4-}$ 在 O_{3v} 群下的基态为 $(6e\uparrow)(6a_1\uparrow)$ 和 T_d 群下的结果相同。

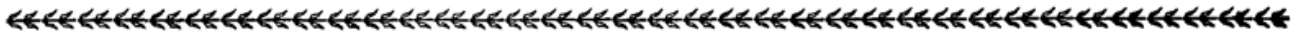
虽然对称性的降低会造成部分能级发生较小的分裂,并使原来比较靠近的能级略有支叉,但分裂后能级群的重心与原来的还很接近。由表 6 和表 7 可知,在氧四配位的情形中,络离子 $(\text{CrO}_4)^{4-}$ 分别在紫光区和近红外区(700~1000 nm)有特征吸收带。这与 Cr^{3+} 在六配位的情形类似。

五、结 束 语

在研究掺杂晶体的发光中心时,在一定条件下才能按晶体场理论将配位体对中心离子的影响作为微扰处理。我们的研究表明,仅当配位体距离较远时($R \geq 0.2 \text{ nm}$),晶体场理论的结果才是正确的。当配位体距离逐渐逼近中心离子时($R < 0.2 \text{ nm}$),就不能将其影响作为微扰处理。MS-X_a 方法将配位体的轨道一起参与自洽场运算,弥补了晶体场理论的不足,计算结果更能反映掺杂晶体的光谱特性。

参 考 文 献

- 1 S. Sugano *et al.*, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (New York Academic 1970)
- 2 V. Petricevic *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1040(1988)
- 3 R. Verdun *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2593(1988)
- 4 K. Schwarz, *Phys. Rev.*, **B5**, (7) 2466(1972)
- 5 D. A. Case and M. Karplus, *Chem. Phys. Lett.*, **39**, 33(1976)



(上接第 822 页)

参 考 文 献

- 1 J. T. Winthrop, C. R. Worthington; *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 373~381(1965)
- 2 J. R. Leger *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1771~1773(1988)
- 3 J. Z. Wilcox *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1848~1850(1989)
- 4 F. X. D'Amato *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 816~818(1989)
- 5 L. J. Mawst *et al.*; *Electr. Lett.*, **25**, 365~368(1989)
- 6 A. A. Golubentsev *et al.*; *Sov. Phys. JETP*, **66**, 676~682(1987)
- 7 F. X. D'Amato *et al.*; CLEO'89/QELS'89, FL3
- 8 J. R. Leger, G. J. Swanson; OLEO/IQEO'90, OFQ1
- 9 L. Liu, L. Zhao, *Chin. Phys.*, **9**, 810~814(1989)
- 10 C. Pan, L. Liu, *Opt. Commun.*, **77**, 210~214(1990)
- 11 J. Jahns, A. W. Lohmann; *Opt. Commun.*, **28**, 263~267(1979)
- 12 L. Liu, *Opt. Lett.*, **14**, 1312~1314(1989)
- 13 L. Liu, *Appl. Opt.*, **28**, 4668~4678(1989)
- 14 A. G. Fox, T. Li, *Bell. Syst. Tech. J.*, **40**, 453~488(1961)