

PrP₅O₁₄ 晶体中 Pr³⁺ 离子的 晶场参数和能级

张思远 任金生

(中国科学院长春应用化学研究所)

提 要

本文在 C_{2v} 群近似下,以点群的不可约表示基矢为波函数,计算了 PrP₅O₁₄ 晶体中 Pr³⁺ 的晶场参数, Racah 参数, 组态相互作用参数, 自旋-轨道相互作用参数。计算中考虑了 J 混淆和 J 不混淆两种情况, 计算了 J 混淆情况的能级, 并指派了不可约表示, 计算和实验能级符合较好。

一、引 言

稀土五磷酸盐晶体的结构已经进行了 X 光测定^[1], 稀土离子所处的局部对称性可近似为 C_{2v}, 有人利用这个近似的点对称性计算了 EuP₅O₁₄ 晶体的晶场参数和能级得到和实验相符合的结果^[2]。PrP₅O₁₄ 晶体的光谱性质和能级测定已经进行了若干研究^[3,4], 有足够的实验能级可提供晶场参数和其它能量参数的计算。我们采用点群不可约表示的基矢为波函数, 直接与晶体中 Pr³⁺ 离子的能级相应起来, 这时体系的本征态表为 |f²αSLJaΓγ>, S、L 和 J 分别为自旋、轨道和总角动量量子数, α 为与 R₂ 群和 G₂ 群有关的量子数, a、Γ 和 γ 分别为点群 G₀, G_r 和 G_γ 的不可约表示, 这三个点群和三维旋转群有如下的群链关系, O₃ ⊃ G₀ ⊃ G_r ⊃ G_γ。这种本征态和自由离子球谐函数型的本征态有如下关系^[5]

$$|f^2\alpha SLJa\Gamma\gamma\rangle = \sum_M \langle f^2\alpha SLJM | f^2\alpha SLJa\Gamma\gamma \rangle |f^2\alpha SLJM\rangle. \quad (1)$$

对于 PrP₅O₁₄ 晶体, 局部点对称性我们近似取为 C_{2v} 点群, 这样具体的群链可选, G₀ ≡ C_{∞v}, G_r ≡ C_{2v}, G_γ ≡ C_s。根据群论知道, C_{2v} 群有四个不可约表示: A₁, A₂, B₁ 和 B₂。利用(1)式, 我们得到下面本征函数的关系式。

$$\left. \begin{aligned} |JA_1A_1A'\rangle &= |J, 0\rangle, & J=0, 2, 4, \dots, \\ |JA_2A_2A''\rangle &= |J, 0\rangle, & J=1, 3, 5, \dots, \\ |JE_\lambda A_1A'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, \lambda\rangle + (-1)^J |J, -\lambda\rangle), \\ |JE_\lambda A_2A''\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, \lambda\rangle - (-1)^J |J, -\lambda\rangle), \\ |JE_\lambda B_1A'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, \lambda\rangle - (-1)^J |J, -\lambda\rangle), \\ |JE_\lambda B_2A''\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, \lambda\rangle + (-1)^J |J, -\lambda\rangle), \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \lambda = \text{偶数} \\ \lambda = \text{奇数} \end{array} \quad (2)$$

上面各式中为简略起见省去了量子数 $f^2\alpha SL$, 利用这些本征函数可计算体系的任何力学量, 但是在这个表象中使用的不可约张量和球谐张量有如下关系,

$$T_{\gamma}^{Kq} = \sum_q \langle K, q | K a \Gamma \gamma \rangle | K, q \rangle. \quad (3)$$

二、哈密顿量矩阵元

体系总的哈密顿量应为

$$H = H_0 + H_e + H_{\alpha} + H_{so} + H_{\sigma}, \quad (4)$$

其中, H_0 为中心场部分, H_e 为电子间库伦作用, H_{α} 为组态相互作用, H_{so} 为自旋-轨道相互作用, H_{σ} 为晶场部分。中心场部分不影响能级间的距离, 在组态能级计算中可以不计算。 H_0 和 H_{so} 的矩阵元为

$$\begin{aligned} & \langle f^2\alpha SL a \Gamma \gamma | H_0 | f^2\alpha' S' L' J' a' \Gamma' \gamma' \rangle \\ & = \delta(SS') \delta(LL') \delta(JJ') \delta(aa') \delta(\Gamma\Gamma') \delta(\gamma\gamma') \langle f^2\alpha SL | H_0 | f^2\alpha' SL \rangle, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & \langle f^2\alpha SL a \Gamma \gamma | H_{so} | f^2\alpha' S' L' J' a' \Gamma' \gamma' \rangle \\ & = \delta(JJ') \delta(aa') \delta(\Gamma\Gamma') \delta(\gamma\gamma') \langle f^2\alpha SL J | H_{so} | f^2\alpha' S' L' J \rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

(5) 式和 (6) 式中右边的矩阵元只与量子数有关, 和自由离子相同, 这类矩阵元已被计算^[6]。 H_{α} 的表达式为

$$H_{\alpha} = \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7), \quad (7)$$

其中, α, β, γ 为参数, $G(G_2)$ 和 $G(R_7)$ 分别为 G_2 和 R_7 群的卡什米(Casimir)算符的本征值, 可被计算^[7]。晶场部分可表达如下^[5]

$$H_{\sigma} = \sum_{K,b} A_{Kb} T_{\gamma}^{Kb}, = \sum_{K,b} D(Kb) U_{\gamma}^{Kb}, \quad (8)$$

$$D(Kb) = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (nl | r^K | nl) A_{Kb}, \quad (9)$$

U_{γ}^{Kb} 为单位张量, 晶场矩阵元为

$$\begin{aligned} & \langle f^2\alpha SL J a \Gamma \gamma | H_{\sigma} | f^2\alpha' S' L' J' a' \Gamma' \gamma' \rangle \\ & = \delta(SS') \delta(\Gamma\Gamma') \delta(\gamma\gamma') (-1)^{S+L+J'} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \\ & \quad \times \sum_{Kb} \begin{Bmatrix} L' & K & L \\ J & S & J' \end{Bmatrix} \langle f^2\alpha SL || U^K || f^2\alpha' SL \rangle D(Kb) f \begin{pmatrix} J & J' & K \\ a\Gamma & a'\Gamma & b\Gamma_0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (10)$$

式中, f 系数的定义^[8]

$$f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu_3 \end{pmatrix} = \sum_{m_1, m_2, m_3} (-1)^{j_1 - m_1} \langle j_1 \mu_1 | j_2 m_2 \rangle \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \langle j_2 m_2 | j_3 \mu_3 \rangle \langle j_1 m_1 | j_3 \mu_3 \rangle, \quad (11)$$

其中, j 为角动量量子数, m 为磁量子数, $\mu \equiv (a\Gamma\gamma)$ 。对于 PrP₅O₁₄ 晶体, O_{2v} 群晶场位能的具体表达式为

$$\begin{aligned} H_{\sigma} = & D(2A_1) U_{\Delta}^{2A_1, 4A_1} + D(4A_1) U_{\Delta}^{4A_1, 4A_1} + D(6A_1) U_{\Delta}^{6A_1, 4A_1} \\ & + D(2E_2) U_{\Delta}^{2E_2, 4A_1} + D(4E_2) U_{\Delta}^{4E_2, 4A_1} + D(6E_2) U_{\Delta}^{6E_2, 4A_1} \\ & + D(4E_4) U_{\Delta}^{4E_4, 4A_1} + D(6E_4) U_{\Delta}^{6E_4, 4A_1} + D(6E_6) U_{\Delta}^{6E_6, 4A_1}. \end{aligned} \quad (12)$$

根据(2)式和(8)式,我们可以导出参数 $D(Kb)$ 和通常晶场参数 B_{Kq} 的关系

$$\left. \begin{aligned} D(2A_1) &= -2\sqrt{\frac{7}{15}} B_{30}, & D(4A_1) &= \sqrt{\frac{14}{11}} B_{40}, \\ D(6A_1) &= -10\sqrt{\frac{7}{429}} B_{60}, & D(2E_2) &= -2\sqrt{\frac{14}{15}} B_{22}, \\ D(4E_2) &= 2\sqrt{\frac{7}{11}} B_{42}, & D(6E_2) &= -10\sqrt{\frac{14}{429}} B_{62}, \\ D(4E_4) &= 2\sqrt{\frac{7}{11}} B_{44}, & D(6E_4) &= -10\sqrt{\frac{14}{429}} B_{64}, \\ D(6E_6) &= -10\sqrt{\frac{14}{429}} B_{66}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

利用(10)式计算晶场矩阵元时,除了已经知道计算方法的约化矩阵元和 $6j$ 符号外,还要计算 f 系数。 f 系数可根据定义计算,对于 O_{2v} 群,与晶场有关的 f 系数的计算结果为

$$\left. \begin{aligned} f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda_1 A_1} & E_{\lambda_2 A_1} & E_{\lambda_1+\lambda_2 A_1} \end{pmatrix} &= -f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda_1 A_2} & E_{\lambda_2 A_2} & E_{\lambda_1+\lambda_2 A_1} \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{j_1+j_2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_2 \\ -\lambda_1 & \lambda_1+\lambda_2 & -\lambda_2 \end{pmatrix}, \\ f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda_1 A_1} & E_{\lambda_2 A_1} & E_{\lambda_1-\lambda_2 A_1} \end{pmatrix} &= f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda_1 A_2} & E_{\lambda_2 A_2} & E_{\lambda_1-\lambda_2 A_1} \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{j_2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_2 \\ -\lambda_1 & \lambda_1-\lambda_2 & \lambda_2 \end{pmatrix}, \\ f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda_1 B_1} & E_{\lambda_2 B_1} & E_{\lambda_1+\lambda_2 A_1} \end{pmatrix} &= -f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda_1 B_2} & E_{\lambda_2 B_2} & E_{\lambda_1+\lambda_2 A_1} \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{j_1+j_2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_2 \\ -\lambda_1 & \lambda_1+\lambda_2 & -\lambda_2 \end{pmatrix}, \\ f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda_1 B_1} & E_{\lambda_2 B_1} & E_{\lambda_1-\lambda_2 A_1} \end{pmatrix} &= f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda_1 B_2} & E_{\lambda_2 B_2} & E_{\lambda_1-\lambda_2 A_1} \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{j_1+1} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_2 \\ -\lambda_1 & \lambda_1-\lambda_2 & \lambda_2 \end{pmatrix}, \\ f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda A_1} & E_{\lambda A_1} & A_1 A_1 \end{pmatrix} &= f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda A_2} & E_{\lambda A_2} & A_1 A_1 \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{j_1} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_2 \\ -\lambda & 0 & \lambda \end{pmatrix}, \\ f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda B_1} & E_{\lambda B_1} & A_1 A_1 \end{pmatrix} &= f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ E_{\lambda B_2} & E_{\lambda B_2} & A_1 A_1 \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{j_1+1} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_2 \\ -\lambda & 0 & \lambda \end{pmatrix}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

显然, f 系数只与 $3j$ 符号有关,因此计算起来是很容易的。

三、参数和能级计算

根据选择的相互作用哈密顿量, 我们选定 16 个拟合参数, 静电库伦作用的 Racah 参数 (E^1, E^2, E^3), 组态相互作用参数 (α, β, γ), 自旋-轨道相互作用参数 (ζ), 和晶场参数 ($D(2A_1), D(4A_1), D(6A_1), D(2E_2), D(4E_2), D(6E_2), D(4E_4), D(6E_4), D(6E_6)$)。对 Pr³⁺ 离子的 f^2 组态的全部谱项及在 O_{2v} 场中劈裂的能级进行统一计算, 需解 91×91 维矩阵, 并且, 分别考虑了包括 J 混淆效应和不包括 J 混淆效应的情况, 用最小二乘法原理和实验观测能级进行拟合, 所得参数见表 1, 包括 J 混淆效应的能级计算结果见表 2。

Table 1 The energy-level parameters of Pr³⁺ in PrP₅O₁₄ crystals

parameter	calculated value (cm ⁻¹)		parameter	calculated value (cm ⁻¹)	
	no- J mixing	J mixing		no- J mixing	J mixing
E^1	4784	4792	$D(4A_1)$	953	993
E^2	22	22	$D(6A_1)$	22	202
E^3	468	468	$D(2E_2)$	665	597
α	21	21	$D(4E_2)$	-205	-289
β	620.8	568.8	$D(6E_2)$	1029	949
γ	-747.2	-679.2	$D(4E_4)$	-1376	-1448
ζ	741.2	741.2	$D(6E_4)$	-139	-95
$D(2A_1)$	76	-36	$D(6E_6)$	-741	-637

Table 2 The energy-levels of Pr³⁺ ions in PrP₅O₁₄ crystals

spectral term	experiment ^[8] $E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$	calculation $E_{\text{cal}}(\text{cm}^{-1})$	I. R.	spectral term	experiment ^[8] $E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$	calculation $E_{\text{cal}}(\text{cm}^{-1})$	I. R.
³ H ₄	0	0	B ₂	³ H ₅	—	2149.5	B ₂
	20	0.04	A ₁		2175	2162.0	B ₁
	46	91.7	A ₂		—	2213.3	B ₂
	100	113.1	A ₁		2288	2300.8	B ₂
	140	133.4	A ₂		—	2341.0	A ₂
	164	152.7	B ₁		—	2345.9	A ₁
	232	243.6	B ₂		—	2440.8	A ₂
	250	419.2	B ₁		2644	2503.4	B ₁
³ H ₅	531	501.8	A ₁	³ H ₆	—	4203.1	B ₂
	2049	2075.6	A ₂		—	4230.7	A ₂
	—	2086.8	A ₁		—	4233.4	A ₁
	—	2107.3	B ₁		4326	4299.2	B ₁

continued

spectral term	experiment ^[8] $E_{exp}(cm^{-1})$	calculation $E_{cal}(cm^{-1})$	I. R	spectral term	experiment ^[8] $E_{exp}(cm^{-1})$	calculation $E_{cal}(cm^{-1})$	I. R	
3H_6	4335	4328.1	A_1	1G_4	10000	9950.3	A_1	
	4368	4338.6	A_2		10022	9991.4	A_2	
	4385	4387.0	B_1		10039	10039.6	B_2	
	4409	4396.3	A_1		10170	10204.2	A_1	
	4498	4513.8	B_2		—	10237.9	B_1	
	4582	4563.1	A_2	1D_2	16751	16767.3	A_1	
	—	4628.4	B_1		16863	16842.2	B_2	
	—	4702.7	B_2		16889	16943.9	B_1	
	—	4762.7	A_1		17214	17156.2	A_1	
3F_2	5056	5035.9	A_1	17257	17209.4	A_2		
	—	5039.7	B_2	3P_0	20804	20745.2	A_1	
	—	5053.7	A_2		3P_1	21168	21271.2	B_2
	5114	5148.5	A_1	21292		21352.5	A_2	
3F_3	5218	5159.2	B_1	21400	21419.7	B_1		
	—	6385.8	A_2	1I_6	—	21234.1	A_1	
	6431	6422.9	B_1		—	21258.9	B_1	
	6453	6456.7	A_1		—	21480.8	A_2	
	6461	6458.7	B_1		—	21485.1	B_2	
	6483	6460.2	B_2		—	21534.2	B_1	
	6501	6510.4	B_2		—	21589.3	A_1	
	6567	6545.2	A_2		—	21623.2	B_2	
	3F_4	6852	6839.8		A_1	—	21812.2	A_2
		6859	6877.8		A_2	—	21820.1	A_1
6865		6879.2	B_1		—	21944.5	A_2	
6874		6929.4	B_2	—	21961.1	B_1		
—		6959.4	A_2	—	22019.5	B_2		
7001		6980.4	A_1	—	22039.4	A_1		
7041		7059.5	B_2	3P_2	—	22484.7	B_2	
7103		7117.7	A_1		—	22490.6	A_1	
—		7131.9	B_1		—	22625.9	B_1	
—		—	—		—	22626.9	A_2	
1G_4	9710	9715.1	A_1	—	—	22663.1	A_1	
	9748	9731.2	B_1	—	—	—	—	
	9875	9738.5	A_2	1S_0	—	49702.1	A_1	
	9956	9884.8	B_2		—	—	—	—

四、讨 论

本工作对 Pr³⁺ 的全部斯塔克(Stark)能级进行计算, 计算结果和实验能级比较, 除个别能级相差 100 cm⁻¹ 左右外, 其余能级符合都较好, 产生这种偏差的原因分析有两点, 一是我们拟合的能量范围较大, 约 22000 cm⁻¹, 较高的激发态能级和较低的基态能级之间, 一般用相同的参数统一起来是比较困难的。另外, 由实验来确定较密集的能级, 也常常会带几十个波数的误差, 这些情况导致了偏差的产生, 详细情况有待进一步研究。

在本文中, 我们采用点群不可约表示的基矢为波函数, 在拟合计算中很容易确定斯塔克能级和它所对应的不可约表示, 这样为能级间的跃迁研究提供了方便条件。同时, 用这种方法, 在计算较高对称性时, 会大大减少矩阵维数, 使运算简化。

参 考 文 献

- [1] 林永华等;《物理学报》, 1981, **30**, No. 6 (Jul), 709.
- [2] C. Brecher *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, No. 6 (Sep), 2297.
- [3] M. Szymański; *J. Lumin.*, 1983, **28**, No. 1 (Mar), 87.
- [4] M. Szymański; *J. Lumin.*, 1984, **29**, No. 4 (Jul), 433.
- [5] 张思远;《分子科学与化学研究》, 1984, **4**, No. 2 (Jun), 273.
- [6] C. W. Nielson *et al.*;《Spectroscopic Coefficients for the pⁿ, dⁿ, fⁿ configurations》, (The M. I. T. Press, Cambridge Massachusetts, 1963).
- [7] B. G. Wybourne;《Spectroscopic Properties of Rare Earths》, (John Wiley & Sons, Inc., 1965), 73.
- [8] M. B. Kibler; *J. Mol. Spectrosc.*, 1976, **62**, No. 2 (Aug), 247.

Calculations of crystal field parameters and energy levels of Pr³⁺ ion in PrP₅O₁₄ crystals

ZHANG SIYUAN AND REN JINSHENG

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

(Received 26 January 1986; revised 27 March 1986)

Abstract

By using basic vector of point group irreducible representation as the wave function, the crystal field parameters, Racah parameters, spin-orbit interaction parameter and configuration parameters of Pr³⁺ ion in PrP₅O₁₄ crystals are calculated in this paper. Both *J* mixing and no-*J* mixing cases are considered. The energy levels of *J* mixing case are given and assigned for corresponding irreducible representations. The calculated result is in agreement with experiment.