

离散变分 x_α 的双电子计算及 $\text{MgF}_2 \text{Ni}^{2+}$ 的晶场能级*

张 冰 路扶群 祝继康

(中国科学院安徽光学精密机械研究所) (上海计算软件开发中心)

提 要

使用离散变分 x_α 双电子计算方法计算了激光晶体 $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ 的部分双电子积分, 并由此获得晶体的单态和三重态分裂值。结合离散变分 x_α 自旋计算, 获得了 $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ 的晶场能级。
关键词: 双电子积分, 能级。

一、引 言

离散变分 x_α 方法是研究物质电子结构的有力手段^[1~3], 计算精度高, 是研究大分子和固体的一种有效的量子化学方法^[4, 5]。离散变分 x_α 法的基础是 x_α 理论^[6], 该理论从哈特里-福克(Hartree-Fock)方程出发, 对交换势能作统计平均, 从而获得 x_α 方程。具体求解 x_α 方程产生了多重散射 x_α 方法^[7]、原子轨道线性组合 x_α 法^[8] 和离散变分 x_α 法^[9]。其中离散变分 x_α 方法是针对多重散射 x_α 方法的 muffin-tin 近似所提出来的。此法通过多维数值积分解决多中心积分的困难, 因而可以直接计算有效哈密顿的矩阵元, 而无须进行原子或分子积分的中间步骤。在离散变分 x_α 法中计算哈密顿矩阵元和重选矩阵元时, 均采用离散点求和来代替求积分, 这就提高了 x_α 方法的计算精度, 是目前应用较广的量子化学方法。

作者曾提出了一种利用离散变分 x_α 方法计算分子双电子性质的方法^[10]。本文将这种方法应用于激光晶体 $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ 的晶场能级计算。

二、计算方法

离散变分 x_α 法是以斯莱特(Slater)的 x_α 方程^[6]

$$(H_1 + V_o + V_{e_e})\varphi_i = \varepsilon\varphi_i, \quad (1)$$

为基础, 将分子轨道表达为原子轨道 x_j 的线性组合

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^n C_{ij}x_j, \quad (2)$$

基函数 x_j 不采用解析式, 而采用对应于一系列取样点的数字表达式。

利用变分法, 获得久期方程

收稿日期: 1988年9月9日

* 国家自然科学基金会资助的课题。

$$(H + \varepsilon S)C = 0, \quad (3)$$

式中矩阵元 H_{ij} 和 S_{ij} 是在一组随机取样点上的权重和

$$H_{ij} = \sum_k w(\mathbf{r}_k) x_i^*(\mathbf{r}_k) H x_j(\mathbf{r}_k), \quad (4)$$

$$S_{ij} = \sum_k w(\mathbf{r}_k) x_i^*(\mathbf{r}_k) x_j(\mathbf{r}_k), \quad (5)$$

式中 $w(\mathbf{r}_k)$ 表示取样点 \mathbf{r}_k 对应的权重。利用离散变分 x_α 程序可求出 (3) 式中的系数 C_{ij} , 然后利用哈特里-福克方程中哈密顿量中的双电子算符 $(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)^{-1}$ 来计算库仑积分和交换积分

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi_i \varphi_j \right\rangle \\ &= \sum_k \sum_l \sum_m \sum_n \sum_p \sum_q C_{ki} C_{lj} C_{mi} C_{nj} w(\mathbf{r}_p) x_k(\mathbf{r}_p) x_m(\mathbf{r}_p) \\ &\quad \times \frac{1}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|} w(\mathbf{r}_q) x_l(\mathbf{r}_q) x_n(\mathbf{r}_q), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi_j \varphi_i \right\rangle \\ &= \sum_k \sum_l \sum_m \sum_n \sum_p \sum_q C_{ki} C_{lj} C_{mj} C_{ni} w(\mathbf{r}_p) x_k(\mathbf{r}_p) x_m(\mathbf{r}_p) \\ &\quad \times \frac{1}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|} w(\mathbf{r}_q) x_l(\mathbf{r}_q) x_n(\mathbf{r}_q), \end{aligned} \quad (7)$$

假设轨道的弛豫或相关性在多重态之间没有差别, 从哈特里-福克近似中产生的多重态的能量差表示的基态轨道上的几个排斥积分。对于一组基态构型, 假设只有两个轨道是单一占据的, 其余轨道都是填充的。这种组态形成两个光谱项, 一个是三重态, 另一个是单态。这两个态的能量差为

$$E(^1\psi_{ij}) - E(^3\psi_{ij}) = 2K_{ij}, \quad (8)$$

这就是同一组态的单态-三重态分裂值。对于三重态能量, 可以直接从自旋极化的离散变分 x_α 计算中获得

$$E(^3\psi_{ij}) = E(\varphi_i^\alpha \varphi_j^\alpha). \quad (9)$$

$\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ 晶体是以掺杂离子 Ni^{2+} 作为发光中心, Ni^{2+} 共有 8 个 d 电子, 其 $d-d$ 跃迁的光谱只有三重态和单态, Ni^{2+} 处于晶体中的 D_{2h} 格位。在一级近邻近似下, 从晶体中选出 $(\text{NiF}_6)^{4-}$ 作为研究对象, 其中 F_6 是最邻近 Ni^{2+} 的六个氟离子, 作为晶场的影响。 $(\text{NiF}_6)^{4-}$ 是畸变的八面体, 满足 D_{2h} 对称性。

三、结果与讨论

首先对 $(\text{NiF}_6)^{4-}$ 进行自旋极化的离散变分 x_α 计算, 通过 X 光衍射测量获得其几何构型^[11], α 值取为 0.7, 取样点数为 1800。表 1 给出了 $(\text{NiF}_6)^{4-}$ 轨道的单电子本征值。五个 d 轨道在 O_h 群下为 $2t_{2g}$ 和 $3e_g$ 。在低对称晶场 D_{2h} 下, $2t_{2g}$ 分裂为 $6a_g$ 、 $2b_{2g}$ 和 $2b_{3g}$, $3e_g$ 分裂为 $4b_{1g}$ 和 $7a_g$ 。

用同样的参数, 对 $(\text{NiF}_6)^{4-}$ 作自旋非极化的离散变分 x_α 计算, 根据 (6) 和 (7) 式计算了这五个轨道的部分双电子积分列于表 2。从表 2 中可以看出, 库仑积分 J 都在几十电子伏

Table 1 One-electron eigenvalues of crystal-field orbitals for $(\text{NiF}_6)^{4-}$

Orbit (O_h)	Orbit (D_{2h})	Energy (eV)
$3e_g \downarrow$	$7a_g \downarrow$	-0.542
	$4b_{1g} \downarrow$	-0.878
$2t_{2g} \downarrow$	$2b_{3g} \downarrow$	-1.782
	$2b_{2g} \downarrow$	-1.793
	$6a_g \downarrow$	-1.832
$3e_g \uparrow$	$7a_g \uparrow$	-2.553
	$4b_{1g} \uparrow$	-2.598
$2t_{2g} \uparrow$	$2b_{3g} \uparrow$	-3.487
	$2b_{2g} \uparrow$	-3.576
	$6a_g \uparrow$	-3.683

Table 2 Two-electron integrals of crystal-field energy levels for $(\text{NiF}_6)^{4-}$

	$6a_g 4b_{1g}$	$2b_{2g} 4b_{1g}$	$2b_{3g} 4b_{1g}$	$6a_g 7a_g$	$2b_{2g} 7a_g$	$2b_{3g} 7a_g$	$3b_{1g} 5a_g$
J	22.80	22.39	21.65	22.77	23.45	22.20	21.01
K	0.673	0.514	0.634	0.710	0.639	0.684	0.979

Table 3 Crystal-field energy levels of $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ crystal

O_h	D_{2h}	Energy	Exp. Val. ^[15]
$3A_{2g}$	$3B_{1g}$	0.0	
$3T_{2g}$	$3B_{3g}$	7290	7407
	$3B_{2g}$	7379	
	$3A_{2g}$	7694	
$3T_{1g}$	$3B_{2g}$	10000	12902
	$3B_{3g}$	10089	
	$3B_{1g}$	10403	
$1A_g$	$1A_g$	15430	
$1E_g$	$1B_{1g}$	15289	15700
	$1A_g$	16581	
$1T_{2g}$	$1B_{2g}$	18014	20533
	$1B_{3g}$	18319	
	$1A_g$	19416	
$1T_{1g}$	$1B_{3g}$	18386	24000
	$1B_{2g}$	20219	
	$1B_{1g}$	21260	

的数量级,交换积分 K 都小于一个电子伏。

$(\text{NiF}_6)^{4-}$ 的 d 电子有 8 个,基态组态是 $(t_{2g}^6 e_g^2)$, 构成光谱项 ${}^1A_{1g}$ 、 ${}^3A_{2g}$ 和 1E_g 在 D_{2h} 群下,分别分裂或变为 1A_g 、 ${}^3B_{1g}$ 、 ${}^1B_{1g}$ 及 1A_g 。其中只有 1E_g 分裂为 ${}^1B_{1g}$ 和 1A_g 。基态光谱项为 ${}^3B_{1g}$ (群下为 ${}^3A_{2g}$)。基态组态在 D_{2h} 群下也分裂为 $(a_g^2 b_{1g}^0)$ 、 $(a_g^1 b_{1g}^1)$ 和 $(a_g^0 b_{1g}^2)$, 其中第一个分裂组态产生光谱项 1A_g , 第二个产生两个光谱项 ${}^3B_{1g}$ 和 ${}^1B_{1g}$, 第三个产生 1A_g 。基态光谱项 ${}^3B_{1g}$ 能量最低,令其为零。通过 $4b_g$ 和 $7a_g$ 的交换积分可以求出 ${}^1B_{1g}$ 的能量为 1.94 eV; 通过 $7a_g \uparrow \rightarrow 4b_{1g} \downarrow$ 跃迁,可以得到 1A_g 能量为 1.67, 而 $4b_{1g} \uparrow \rightarrow 7a_g \downarrow$ 跃迁得到另一 1A_g 能量为 2.05 eV, 后面这个 1A_g 与 ${}^1B_{1g}$ 构成 1E_g 。

同理,组态 $(t_{2g}^5 e_g^3)$ 构成光谱项 ${}^3T_{2g}$ 、 ${}^3T_{1g}$ 、 ${}^1T_{2g}$ 和 ${}^1T_{1g}$, 在 D_{2h} 群下, T_{2g} 和 T_{1g} 分别分解为 A_g 、 B_{2g} 和 B_{3g} 以及 B_{1g} 、 B_{2g} 和 B_{3g} 。可以先根据自旋极化计算求出三重态 ${}^3T_{2g}$ 和 ${}^3T_{1g}$ 的光谱,然后根据双电子交换积分求出相应的单重态 ${}^1T_{2g}$ 和 ${}^1T_{1g}$ 。

计算的晶场能级列表 3, 计算值分别与实验吸收谱^[12]进行了比较。在吸收谱中,由于振动宽带的覆盖,所以无法获得光谱的分裂值,本文的计算值只能与实验吸收峰进行比较。可以看出 ${}^3T_{2g}$ 、 ${}^3T_{1g}$ 和 1E_g 与实验峰值比较接近,在 高能部分的 ${}^1T_{2g}$ 和 ${}^1T_{1g}$, 计算值偏小,这说明对于激发态能量较大的值,双电子计算存在一些误差。不过从总的来看,计算结果与实验的符合还是相当满意的。从表 3 的能级可以求出晶场的 $10D_0$ 值为 7453 cm^{-1} 与实验值 7300 cm^{-1} ^[13] 较一致。另外,有一个很重要的量 Δ , 它表示 ${}^3T_{2g}$ 和 1E_g 之间的间距,计算的 $\Delta = -8751 \text{ cm}^{-1}$, 与实验测出的 -8526 cm^{-1} ^[14] 相当符合。

四、结 论

本文将离散变分 x_α 双电子计算方法应用于激光晶体 $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ 光谱的研究,在不依赖于任何实验参数的前题下,计算了晶体的晶场能级,并与实验值较好一致。这证明了离散变分 x_α 双电子计算方法可以扩大离散变分 x_α 方法的应用范围。

参 考 文 献

- [1] William C. Trogier *et al.*; *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, No. 4 (Apr), 980.
- [2] Mary J. Ondrechen *et al.*; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, **103**, No. 7 (Apr), 165.
- [3] Garp F. Holland *et al.*; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, **105**, No. 8 (Apr), 2308.
- [4] Ziva Berkovitch-Yellin, D. E. Ellis; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, **103**, No. 20 (Oct), 6066.
- [5] P. F. Walch, D. E. Ellis; *Phys. Rev. (B)*, 1978, **B8**, No. 12 (Dec), 5920.
- [6] J. C. Slater; *Phys. Rev.*, 1951, **81**, No. 3 (Feb), 385.
- [7] K. A. Johnson, F. C. Smith Jr.; *Phys. Rev. (B)*, 1972, **B5**, No. 2 (Feb), 831.
- [8] H. Sambe, R. H. Felton; *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, No. 9 (Nov), 3862.
- [9] A. Rosen, D. E. Ellis; *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, No. 9 (Nov), 3629.
- [10] 张冰, 祝继康; 《化学物理学报》(待发表)。
- [11] W. H. Bauer; *Acta Cryst.*, 1956, **9C**, No. 6 (Jun), 515.
- [12] W. V. Iverson, W. A. Sibley; *J. Lumin.*, 1979, **20**, No. 20 (Jul), 311.
- [13] R. D. Brown, K. R. Roby; *Theoret. Chim. Acta*, 1976, **16**, 175.
- [14] K. Knox *et al.*; *Phys. Rev.*, 1963, **130**, No. 1 (Apr), 512.

Two-electron properties of DV x_α and energy levels of $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$

ZHANG BING AND LU YIQUN

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

ZHU JIKANG

(Shanghai Development Center of Computer Software)

(Received 9 September 1988)

Abstract

Two-electron calculating method of DV x_α is used to calculate two-electron integrals and singlet-triplet splittings of $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ crystal. The energy levels of crystal field are obtained.

Key words: two-electron integral; energy level.