

Eu³⁺ 离子在晶体 KY₃F₁₀、YPO₄ 及 YVO₄ 中的角重迭晶场参数计算*

武志坚 张思远

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

提 要

本文运用角重迭模型首次对 Eu³⁺ 离子在 KY₃F₁₀、YPO₄ 及 YVO₄ 晶体中的四个角重迭参数 e_σ 、 e_π 、 e_δ 、 e_ϕ 进行了计算。结果表明, 所得规律与文献[1]基本相符, 并且 e_δ 和 e_ϕ 两个参数对能级的劈裂和移动也有着不可忽略的作用。

关键词: 晶场, 角重迭模型。

一、引 言

固体中的稀土离子由于受周围环境影响, 电子的能级结构很复杂, 特别是对于 Eu³⁺ 离子, 由于其电子组态为 f^6 , 这样在局部对称性较低的情况下, 光谱结构很难识别和确认, 并且在使用点电荷模型对给参数拟合工作带来一定困难。为此, Urland 于 1975 年将一种新的模型——角重迭模型(Angular Overlap model 简称 AOM)正式应用于 f 电子体系^[2]。这个模型的初始设想是 1963 年由 Jørgensen 等人提出的^[3], 它的基本优点是数学处理简单, 物理思想明确, 且参数较少。它不象点电荷模型那样随着点群对称性降低参数增加以及使用点电荷这一理想化的假定, 在角重迭模型中不论晶体处于何种对称性, 都只需要四个参数, 并且它考虑到了中心离子与配位体之间电子云有重迭, 即呈现出一种弱的共价行为的真实的物理情况(但同时假定配位体之间电子云无重迭)。然后 Urland 在使用此模型时采用了一种简单近似^[4~6], 他只考虑了等键长及 σ 键参数 e_σ 和 π 键参数 e_π 的情况。本文使用此模型时在考虑到其全部四个参数和晶体真实结构的基础上, 对 Eu³⁺ 离子在 KY₃F₁₀, YPO₄ 和 YVO₄ 晶体中的角重迭晶场参数进行了计算, 并对所得结果进行了分析、讨论。

二、理论及公式

晶体中顺磁离子的哈密顿为

$$H = H_{fr} + H_{cr}, \quad (1)$$

式中 H_{fr} 为自由离子的哈密顿, 它包括中心场作用, 电子间库仑相互作用, 组态相互作用及自旋-轨道耦合相互作用等, 具体表达式和计算方法可参考文献[7]。 H_{cr} 是晶场相互作用,

收稿日期: 1990年8月17日

* 国家自然科学基金资助的项目。

若令第 j 个配位体电荷为 $q_j e$, 则可表为

$$H_{cr} = \sum_{i,j} \frac{-q_j e}{|r_i - R_j|}, \quad (2)$$

式中 r_i 和 R_j 分别为第 i 个电子和第 j 个配位体的坐标矢量。若将 (2) 式用球谐函数展开成多极矩形式为

$$\left. \begin{aligned} H_{cr} &= \sum_{K,q} B_{Kq} C_q^K \\ B_{Kq} &= A_{Kq} \langle r^K \rangle, \quad C_q^K = \sum_i C_q^K(\theta_i, \varphi_i), \quad c_q^K(\theta_i, \varphi_i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} Y_{Kq}(\theta_i, \varphi_i), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中 $Y_{Kq}(\theta_i, \varphi_i)$ 是球谐函数, θ_i, φ_i 为第 i 个电子的角坐标, $\langle r^K \rangle$ 为径向积分, 则 A_{Kq} 表达式为

$$A_{Kq} = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} \sum_j \frac{-q_j e^2}{R_j^{K+1}} Y_{Kq}^*(\Theta_j, \Phi_j), \quad (4)$$

式中 Θ_j, Φ_j 是第 j 个配位体的角坐标, R_j 为第 j 个配位体到中心离子之间的距离。于是 H_{cr} 可写为

$$\left. \begin{aligned} H_{cr} &= \sum_{i,j,K,q} w_K \frac{4\pi}{2K+1} Y_{K,q}(\theta_i, \varphi_i) Y_{Kq}^*(\Theta_j, \Phi_j), \\ w_K &= -\frac{q_j e^2 r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中 $r_{<}$ 为 r_i, R_j 中较小的, 而 $r_{>}$ 为 r_i, R_j 中较大的那个量。众所周知, 在点电荷模型中, 是将整个配位体当作参数进行拟合。而在角重迭模型理论中, 参数的拟合是针对晶场相互作用项中的纯径向部分, 即 (5) 式中的 w_K ; 而角度部分可通过量子力学方法计算出来^[8]。在本文中, 将从点电荷模型与角重迭模型两者在数学上等价的观点, 即点电荷晶场参数是角重迭晶场参数的一种线性组合这一基本事实出发, 来推导出角重迭晶场参数的表达式。文中耦合形式的波函数采用 $|l^n \alpha S L J M_J\rangle$, 单电子波函数为 $|nlm\rangle$ 。从量子力学的角动量理论中可以知道, 这两个波函数可以通过耦合系数和重耦合系数联系起来。这样有了单电子波函数形式下的位能矩阵元表达式后就可以得出耦合波函数形式下的位能矩阵元表达式。因此, 若用 U_{PCEM} 表示点电荷模型下单电子晶场位能表达式, 用 U_{AOM} 表示角重迭模型下的单电子晶场位能表达式。则对 $SO(3)$ 群, 有

$$\begin{aligned} \langle nlm | U_{PCEM} | nlm' \rangle &= (-1)^m (2l+1) \sum_{j,k} \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} l & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} I_K(j) \begin{pmatrix} l & K & l \\ -m & m-m' & m' \end{pmatrix} Y_{m-m'}^K(\Theta_j, \Phi_j)^*, \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ 为 Wigner $3j$ 符号, $I_K(j)$ 为第 j 个配位体的阶为 K 的径向积分。将 (5) 式代入 (6) 式得

$$I_K = \langle nl | w_K | nl \rangle. \quad (7)$$

对 U_{AOM} , 在 $O(3) \supset O_{\infty\sigma}$ 群链下, 单电子波函数可表为^[9] $|nl\lambda w\rangle$, 为了与 (5) 式一致, 应将其转化为 $|nlm\rangle$, 此时群链应选为 $O(3) \supset SO(2)$, 这样有

$$\langle nlm | U_{AOM} | nlm' \rangle = \sum_{j,m''} D^l(0, \Theta_j, \Phi_j)_{m''m}^* D^l(0, \Theta_j, \Phi_j)_{m''m'} e_{m''}(j), \quad (8)$$

式中 m'' 取值为 $-l, -(l-1), \dots, l-1, l$, $D^l(\alpha, \beta, \gamma)_{m''m'}$ 是矩阵元。 $e_{m''}(j)$ 是一个可调参数, 它与配位体及壳层 nl 有关。从分子轨道理论知, 参数 $e_{m''}$ 与反键能相联系, 并且当 $m''=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 时分别对应于反键 $\sigma, \pi, \delta, \dots$ 。

有了上述表达式后容易证明, 若两模型在数学上等价, 则要求

$$\begin{pmatrix} l & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} I_K(j) = (-1)^{m''} \frac{2K+1}{2l+1} \begin{pmatrix} l & K & l \\ -m'' & 0 & m'' \end{pmatrix} e_{m''}(j), \quad (9)$$

进而可得

$$\left. \begin{aligned} I_K(j) &= \sum_{m''} a_{Km''}(l) e_{m''}(j), \\ a_{Km''}(l) &= (-1)^{m''} (2K+1) \begin{pmatrix} l & K & l \\ -m'' & 0 & m'' \end{pmatrix} / (2l+1) \begin{pmatrix} l & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} e_{m''}(j) &= \sum_K b_{m''K}(l) I_K(j), \\ b_{m''K}(l) &= (-1)^{m''} (2l+1) \begin{pmatrix} l & K & l \\ -m'' & 0 & m'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

由(3)式、(5)式和(10)式可得

$$B_{Kq} = \sum_{j,m''} a_{Km''}(l) c_q^K(\Theta_j, \Phi_j)^* e_{m''}(j), \quad (12)$$

这就是点电荷模型与角重迭模型之间晶场参数的关系。当然也可由其它方法导出(12)式^[2]。

有了 B_{Kq} 以后, 晶场位能矩阵元中的其它部分可通过下列方法计算出来。具体如下

$$\begin{aligned} &\langle l^n \alpha S L J M_J | H_{cr} | l^n \alpha' S' L' J' M'_J \rangle \\ &= \sum_{Kq} B_{Kq} \langle l^n \alpha S L J M_J | U_{Kq} | l^n \alpha' S' L' J' M'_J \rangle \langle l || O^K || l \rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

且

$$\begin{aligned} &\langle l^n \alpha S L J M_J | U_{Kq} | l^n \alpha' S' L' J' M'_J \rangle \\ &= (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \langle l^n \alpha S L J || U^K || l^n \alpha' S' L' J' \rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\langle l || O^K || l \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (15)$$

式中 U_{Kq} 为单位张量, (14)、(15)式中 $3j$ 符号可查文献[10]。约化矩阵元可按式查表^[11]计算

$$\begin{aligned} \langle l^n \alpha S L J || U^K || l^n \alpha' S' L' J' \rangle &= (-1)^{S+L'+J+K} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \\ &\times \begin{Bmatrix} J & J' & K \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \langle l^n \alpha S L || U^K || l^n \alpha' S' L' \rangle, \end{aligned} \quad (16)$$

式中 $\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix}$ 为 $6j$ 符号。

前面曾指出在角重迭模型中角度部分可以计算出来, 并已有具体计算程序^[8]。但应当指出的是此程序是针对中心离子与配位体之间距离完全相等情况下给出的, 当距离变化较大时此程序与真实的结构相差较大。为此, 重新编制了一个程序来考虑这种距离因素的影响。已经知道, Eu^{3+} 离子在 KY_3F_{10} 中点群对称性为 O_{4v} , 在 YPO_4 和 YVO_4 晶体中为

D_{2d} , 由于这两个群是同构群, 故有相同的晶场哈密顿为

$$H_{cr} = B_{20}C_0^2 + B_{40}C_0^4 + B_{60}C_0^6 + B_{44}(C_4^4 + C_{-4}^4) + B_{64}(C_4^6 + C_{-4}^6), \quad (17)$$

又由(12)式, B_{Kq} 的具体表达式可写为

$$\left. \begin{aligned} B_{20} &= \frac{1}{2} I_2 \sum_{j=1}^N \left(\frac{R_1}{R_j} \right)^3 (3 \cos^2 \theta_j - 1), \\ B_{40} &= \frac{1}{8} I_4 \sum_{j=1}^N \left(\frac{R_1}{R_j} \right)^5 (35 \cos^4 \theta_j - 30 \cos^2 \theta_j + 3) \\ B_{60} &= \frac{1}{16} I_6 \sum_{j=1}^N \left(\frac{R_1}{R_j} \right)^7 (231 \cos^6 \theta_j - 315 \cos^4 \theta_j + 105 \cos^2 \theta_j - 5), \\ B_{44} &= \left(\frac{35}{128} \right)^{1/2} I_4 \sum_{j=1}^N \left(\frac{R_1}{R_j} \right)^5 \sin^4 \theta_j \cos 4\phi_j, \\ B_{64} &= \frac{1}{16} \left(\frac{63}{2} \right)^{1/2} I_6 \sum_{j=1}^N \left(\frac{R_1}{R_j} \right)^7 \sin^4 \theta_j (11 \cos^2 \theta_j - 1) \cos \phi_j. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

采用以上公式针对 Eu³⁺ 离子在 KY₃F₁₀、YPO₄ 和 YVO₄ 三种晶体中的情况, 进行了角重迭晶场参数的拟合。

三、结果与讨论

对 Eu³⁺ 离子在 KY₃F₁₀、YPO₄ 和 YVO₄ 三种不同晶体中进行角重迭参数拟合时, 实验能级选自文献[12~14]。四个角重迭参数用 e_σ 、 e_π 、 e_δ 、 e_φ 来表示。对 Eu³⁺ 离子的 f^6 组

Table 1 The coefficients of angular overlap parameters

	e_σ	e_π	e_δ	e_φ	K	q
KY ₃ F ₁₀	-0.053	-0.080	0.000	0.133	2	0
	-4.629	-1.543	10.801	-4.629	4	0
	3.260	-4.890	1.956	-0.326	6	0
	0.279	0.093	-0.652	0.279	4	4
	-0.242	0.363	-0.145	0.024	6	-4
YPO ₄	0.403	0.605	0.000	-1.009	2	0
	1.016	0.339	-2.370	1.016	4	0
	-4.104	6.156	-2.463	0.410	6	0
	3.295	1.098	-7.689	3.295	4	4
	-0.144	0.216	-0.087	0.014	6	4
YVO ₄	0.138	0.208	0.000	-0.346	2	0
	0.947	0.316	-2.210	0.947	4	0
	-2.469	3.703	-1.481	0.247	6	0
	3.116	1.039	-7.271	3.116	4	4
	-0.269	0.403	-0.161	0.027	6	4

态拟合的谱项为 ${}^7F_J (J=0\sim 6)$ 和 ${}^5D_J (J=0, 1, 2)$ 。这是一个 58×58 的方阵。波函数选自文献[15]给出的中间耦合波函数, 由于考虑了 J 混效应, 所以含包了非对角矩阵元。对角度部分的计算结果如表 1 所列。

表 1 中的数值是角重迭参数的系数, 有了这些值后, 晶场相互作用哈密顿 H_{cf} 可表为 (以 KY_3F_{10} 为例, 余同)。

Table 2 Angular overlap parameters of Eu^{3+}

parameter	KY_3F_{10}	YPO_4	YVO_4
e_{σ}	479	374	372
e_{π}	212	182	30
e_{δ}	20	50	24
e_{φ}	-113	-20	-74
σ	28	31	25

Table 3 The energy-levels of Eu^{3+} ions in KY_3F_{10} crystals

spectral term	Exp. [cm^{-1}]	Ecal. [cm^{-1}]	I.R.	spectral term	Exp. [cm^{-1}]	Ecal. [cm^{-1}]	I.R.
7F_0	0	0.0	A_1	7F_5	3739	3786.4	E
						3924.5	B_1
7F_1	278	354.1	A_2		3929	3929.3	E
	411	368.5	E			3935.5	A_2
7F_2	933	922	E			3937.9	B_2
	1030	1047.2	B_1		4014	4009.0	E
	1148	1074.3	A_1			4100.2	A_1
	1159	1199.2	B_2			4101.3	A_2
7F_3	1858	1891.7	E	7F_6		4984.3	A_2
	1895	1919.3	A_2			4985.2	A_1
	1903	1937.1	E			5023.3	E
	2002	2005.1	B_2			5058.9	E
	2012	2005.8	B_1			5130.4	B_1
7F_4	2748	2742.1	A_1			5143.9	B_2
	2778	2794.4	A_2			5188.4	B_1
	2800	2794.5	A_1			5188.5	B_2
	2845	2857.1	E			5204.4	A_1
	3014	3008.2	E			5218.6	E
		3031.7	B_2				
	3052	3062.6	B_1				

$$\begin{aligned}
 H_{cr} = & (-0.053e_{\sigma} - 0.080e_{\pi} + 0.133e_{\phi})Y_{20} \\
 & + (-4.629e_{\sigma} - 1.543e_{\pi} + 10.801e_{\delta} - 4.629e_{\phi})Y_{40} \\
 & + (3.260e_{\sigma} - 4.890e_{\pi} + 1.956e_{\delta} - 0.326e_{\phi})Y_{60} \\
 & + (0.279e_{\sigma} + 0.093e_{\pi} - 0.652e_{\delta} + 0.279e_{\phi})(Y_{44} + Y_{4,-4}) \\
 & + (-0.242e_{\sigma} + 0.363e_{\pi} - 0.145e_{\delta} + 0.024e_{\phi})(Y_{64} + Y_{6,-4}) \quad (19)
 \end{aligned}$$

拟合的角重迭参数结果如表 2 所列。其中 σ 为方差。从表 2 结果中可以看出, 当 Eu³⁺ 离子在这三种不同晶体中时, σ 键参数 e_{σ} 和 π 键参数 e_{π} 按 KY₃F₁₀, YPO₄ 和 YVO₄ 次序递减, 而后两个键参数 e_{δ} 和 e_{ϕ} 按 YPO₄, YVO₄, KY₃F₁₀ 次序递减, 但数值与前两个参数相比不是很大。这个规律与文献[1]的规律基本相符。从本文的计算结果可以看出, 后两个键参数 e_{δ} 和 e_{ϕ} (其中 e_{ϕ} 为负) 对能级的劈裂和移动也有着不可忽略的作用。只拟合前两个参数肯定会对结果带来偏差。在本文的拟合中方差 σ 较高的原因主要有以下两点:

1. 自由离子能级带来的偏差

由于本文拟合时对自由离子能级采用对实验值平均的方法, 而对于 Eu³⁺ 离子, 光谱结

Table 4 The energy-levels of Eu³⁺ ions in YPO₄ crystals

spectral term	Eexp. (cm ⁻¹)	Ecal. (cm ⁻¹)	I.R.	spectral term	Eexp. (cm ⁻¹)	Ecal. (cm ⁻¹)	I.R.	
⁷ F ₀	0	0.0	A ₁		3865	3874.8	E	
⁷ F ₁	339.4	351.3	E	⁷ F ₆		3901.0	A ₁	
	435.6	405.4	A ₂			3900	3901.4	B ₂
⁷ F ₂	909.6	905.0	B ₂				3956.3	A ₂
	1020.4	1028.6	A ₁			3971	3988.3	E
	1065.2	1042.7	E			4036	4027.5	B ₁
⁷ F ₃	1088.3	1103.1	B ₁			4063	4034.3	E
	1831.8	1858.6	B ₂			4856	4902.2	B ₂
	1880.4	1893.1	A ₂			4875	4909.5	E
	1911.3	1898.1	E				4915.3	A ₁
	1941.1	1953.4	B ₁			5031	5053.1	B ₁
	1960.2	1966.4	E			5043	5069.7	B ₂
⁷ F ₄	2751.8	2729.5	A ₁				5080.9	A ₂
	2801.0	2830.8	E		5061	5082.5	E	
	2810.2	2874.3	B ₁		5077	5110.7	B ₁	
	2847.5	2927.3	B ₂		5126	5132.2	E	
	2910.6	2934.8	A ₂			5134.9	A ₁	
⁷ F ₅	2996.7	3000.7	E					
	3126.7	3009.4	A ₁					
	3842.0	3836.9	A ₂					

Table 5 The energy-levels of Eu^{3+} ions in YVO_4 crystals

spectral term	Eexp. (cm^{-1})	Ecal. (cm^{-1})	I.R.	spectral term	Eexp. (cm^{-1})	Ecal. (cm^{-1})	I.R.				
${}^7\text{F}_0$	0	0.0	A_1		3800	3825.3	A_1				
${}^7\text{F}_1$	333.7	353.4	E		3870	3859.2	E				
					3870	3889.7	A_2				
					3915	3911.2	B_2				
${}^7\text{F}_2$	375.6	371.6	A_2		3928	3953.7	E				
					3949	3987.8	E				
					4065	4012.0	B_1				
${}^7\text{F}_3$	936.4	927.0	B_2	${}^7\text{F}_6$							
					985.4	1009.6	A_1		4867	4959.5	E
									4916	4959.5	E
	4947	4967.6	B_2								
${}^7\text{F}_4$	1038.7	1029.6	B_1			5024.8	A_1				
				1116.1	1094.5	B_2		5050	5040.4	A_2	
									5070.6	B_1	
1854.8	1861.6	A_2					5053	5075.2	E		
			1873	1872.4	E			5103.7	A_1		
						1903	1903.3	B_1		5071	5124.8
		5128.5							B_1		
1904	1921.9	E									
			1957	1957.0	B_1						
						2700	2711.1	E			
2830	2849.6	B_2									
			2867.7	2889.4	A_1						
						2879	2896.3	A_2			
2923	2904.9	E									
			2988.4	2998.5	A_1						
						3063	3007.7	A_2			
3750	3782.4										

构复杂,特别是对于 ${}^7\text{F}_5$ 和 ${}^7\text{F}_6$ 谱项,能级识别很困难。这样实验能级的不准会给拟合带来偏差。

2. 拟合参数少

对能级的拟合结果如表 3, 4, 5 所列。其中不可约表示列是作者的指派,它与实验能级稍有不同。

感谢任金生同志对本工作所给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] 张思远;《科学通报》,1989, 34, No. 24 (May), 1868.
- [2] W. Urland; *Chem. Phys.*, 1976, 14, No. 3 (Jun), 393.
- [3] O. K. Jørgensen *et al.*; *J. Chem Phys.*, 1963, 39, No. 6 (Sep), 1422.
- [4] W. Urland; *Chem. Phys. Lett.*, 1977, 50, No. 3 (Sep), 445.

- [5] W. Urland; *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **53**, No. 2 (Jan), 296.
[6] W. Urland; *Chem. Phys.*, 1979, **38**, No. 3 (May), 407.
[7] 张思远;《发光学报》,1986, **7**, No. 2 (Jun), 139.
[8] H. G. Hecht; *Computers & Chemistry*, 1986, **10**, No. 1 (Sep), 41.
[9] C. E. Schaffer, C. K. Jørgensen; *Mol. Phys.*, 1965, **9**, No. 5 (Sep), 401.
[10] M. Rotenberg *et al.*; «*3j and 6j symbols*», (The M. I. T. press, Cambridge, Massachusetts, 1963).
[11] G. W. Nielson *et al.*; «*Spectroscopic Coefficients for the pⁿ, dⁿ and fⁿ configurations*», (The M. I. T. press, Cambridge, Massachusetts, 1963).
[12] P. Porcher, P. Caro; *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, No. 1 (Jul), 89.
[13] C. Brecher *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, No. 7 (Oct) 3303.
[14] C. Brecher *et al.*; *Phys. Rev.*, 1967, **155**, No. 2 (Mar), 178.
[15] G. S. Ofelt; *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, No. 9 (May), 2171.

Calculations of angular overlap parameters for Eu³⁺ ions in KY₃F₁₀, YPO₄ and YVO₄ crystals

WU ZHIJIAN AND ZHANG SIYUAN

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica Changchun 130022)

(Received 17 August 1990)

Abstract

In this paper the four angular overlap parameters e_{σ} , e_{π} , e_{δ} and e_{ψ} are calculated for Eu³⁺ ions in KY₃F₁₀, YPO₄ and YVO₄ crystals for the first time by using Angular Overlap Model (AOM). The results show that our calculation has the same regularity as reference [1], and the parameters e_{σ} , e_{ψ} give considerable contribution to the energy-levels splitting and shifting.

Key words: crystal lattice field, angular overlap model.