

KX(X=Cl, Br, I)晶体中 Eu^{2+} 离子的 $4f^65d$ 态能级计算

张思远 任金生

(中国科学院长春应用化学研究所无机材料研究室, 长春 130022)

提 要

按着 $4f^6(^7F_J)$ 和 $5d\Gamma_1$ 耦合模型, 提出了计算 KX(X=Cl, Br, I) 晶体中 Eu^{2+} 离子 $4f^65d$ 能级的方法, 导出了能级的参数表达式, 并进行了数值计算, 计算结果和实验符合较好.

关键词 晶体, 能级, 数值计算

1 引 言

晶体中 Eu^{2+} 离子的光谱已经进行过很多研究, 一般在吸收光谱中呈现两个宽的吸收带^[1~5], 它们被归结为从基态 $4f^7(^8S_{7/2})$ 到 $4f^65d$ 组态的两个晶场分量 e_g 和 t_{2g} 的跃迁. 在精细光谱中还发现在较低能级的宽带出现若干小峰的梯形结构, 为了解释这个现象, 人们用法拉弟效应, 圆二色性和塞曼效应等物理方法进行观察, 认为它们是由于 $4f^6(^7F_J)$ 和 e_g, t_{2g} 耦合而成的能级梯形结构相应于 $J = 0, 1, 2, \dots, 6$ 的能级结构, 理论上应有 7 个小峰, 但是在实验中很难观察到全部的峰位, 甚至在高能带还看不到这种结构. 近年来, 碱金属卤化物晶体中 Eu^{2+} 的光谱工作做得比较精细, 测出了两个宽带吸收中 7 个小峰的位置^[6,7], 从而更加证明了这种耦合模型的正确性.

长期以来, 由于这种跃迁过程复杂, 相互作用较多, 又加上耦合机制不甚清楚, 在理论方面的研究和计算工作都是很有限的^[8~10], 多数文章只限于群论分析和计算方案分析, 计算一些参数值等, 并没有具体能级进行数值计算. 本文按着 $4f^6(^7F_J)$ 和 $d\Gamma_1$ 的耦合机制, 提出了 Eu^{2+} 离子 $4f^65d$ 组态能级的计算方案, 导出了体系的波函数和能级的参数表达式, 具体计算了钾的卤化物晶体中 Eu^{2+} 离子的 $4f^65d$ 组态的能级, 计算结果和实验值符合很好, 最后, 对结果和规律进行了分析和讨论.

2 哈密顿量和波函数

在 $4f^6(^7F_J)$ 和 $d\Gamma_1$ 耦合的方案下, 体系的哈密顿量应包括下面几类相互作用

$$H = H_0 + H_c(ff) + H_{so}(f) + H_c(fd) + H_{cr}(d) \quad (1)$$

式中 H_0 是中心场作用, $H_c(ff)$ 是 $4f$ 电子间的库仑作用, $H_{so}(f)$ 是 f 电子的自旋-轨道相互作用

收稿日期: 1992年6月1日; 收到修改稿日期: 1992年7月23日

* 国家自然科学基金资助项目.

$H_c(fd)$ 是 $4f$ 电子和 $5d$ 电子间的库伦作用, $H_c(d)$ 晶场对 $5d$ 电子作用. 除上述相互作用外, 还应有 $4f$ 电子的晶场作用项和 $5d$ 电子的自旋-轨道耦合项, 由于考虑的是 $4f^6$ 组态的最低的几个 J 态和 $5d$ 的晶场态耦合后的状态和能级, 与这两种相互作用关系不大, 所以(1)式中忽略掉这两项. 为计算方便, 体系的波函数表为 $|4f^6({}^7F_J), 5d\Gamma_i\rangle$ 形式, 以及其他等价表示

$$\begin{aligned} |4f^6({}^7F_J), 5d\Gamma_i\rangle &= |4f^6(sL)JM, 5d\Gamma_i, \frac{1}{2}m_s\rangle \\ &= \sum_{M_L, M_s, m} \langle LM_L, SM_s | JM \rangle \langle l_m | a\Gamma_i, \gamma \rangle \times |LM_L, SM_s\rangle |l_m, \frac{1}{2}m_s\rangle \\ &= \sum_{\substack{M_L, M_s, m \\ L', M'_L, S', M'_s}} \langle LM_L, SM_s | JM \rangle \langle LM_L, l_m | L' M'_L \rangle \langle SM_s, \frac{1}{2}m_s | S' M'_s \rangle \\ &\quad \langle l_m, a\Gamma_i, \gamma \rangle |L' M'_L\rangle |S' M'_s\rangle \end{aligned} \quad (2)$$

为了简单方便地计算出能级, 利用物理原理进行简化, 库伦作用和自旋-轨道作用是和 M 无关的, 并且矩阵元的非零项是对角项. 又如, $4f^65d$ 组态可以形成八重态和六重态, 根据 Hund 规则, 八重态能量低, 而实验观察到的光谱一般是这种谱项和基态间的跃迁. (2)式中 $\langle l_m | a\Gamma_i, \gamma \rangle$ 是 $5d$ 电子晶场的不可约表示的基矢和球谐函数基矢的变换系数, 在立方对称下, 两种基矢的变换关系如下

$$|5d, e_g\rangle \sim \begin{cases} |5d, 0\rangle \\ \sqrt{\frac{1}{2}}(|5d, 2\rangle + |5d, -2\rangle) \end{cases} \quad (3)$$

$$|5d, t_{2g}\rangle \sim \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{2}}(|5d, 2\rangle - |5d, -2\rangle) \\ |5d, 1\rangle \\ |5d, -1\rangle \end{cases} \quad (4)$$

式中 e_g 为二重简并态, t_{2g} 为三重简并态, 不可表示包含的状态中任何一个态的波函数所计算的能级位置都应是不可约, 表示所相应的能级位置. 根据以上讨论, 把波函数进一步简化, 如取 $M = 0, S' = 7/2, m_s = 1/2, t_{2g} = |5d, 1\rangle, e_g = |5d, 0\rangle$. 这种选法不影响能级计算, 却简化了计算项和计算过程, 具体波函数形式为

$$\begin{aligned} |4f^6({}^7F_J), 5d, t_{2g}\rangle &= |4f^6, 33J0, 5d, t_{2g}, 1/2, 1/2\rangle \\ &= \sum_{\substack{M_L, M_s \\ L', M'_L \\ M'_s}} \langle 3M_L, 3M_s | J0 \rangle \langle 3M_L, 21 | L' M' \rangle \\ &\quad \langle 3M_s, 1/2, 1/2 | 7/2 M'_s \rangle |L' M'_L\rangle |7/2 M'_s\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} |4f^6({}^7F_J), 5d, e_g\rangle &= |4f^6, 33J0, 5d, e_g, 1/2, 1/2\rangle \\ &= \sum_{\substack{M_L, M_s \\ L', M'_L \\ M'_s}} \langle 3M_L, 3M_s | J0 \rangle \langle 3M_L, 20 | L' M' \rangle \\ &\quad \langle 3M_s, 1/2, 1/2 | 7/2 M'_s \rangle |L' M'_L\rangle |7/2 M'_s\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

3 能级表达式

哈密顿量中 $H_c(ff), H_{so}(f)$ 和 $H_c(d)$ 用 $|4f^6({}^7F_J), 5d\Gamma_i\rangle$ 形式波函数计算能量比较方便, 对于 $H_c(fd)$ 则用(5)式和(6)式的展开形式计算比较方便, 这种形式是 $|L' M'_L\rangle |7/2 M'_s\rangle$ 的

线性组合, $|4f^6(^7F_J), 5d t_{2g} \rangle$ 中每个 J 的波函数包含 28 项 $|L' M_L \rangle |7/2 M_s \rangle$ 型函数, $|4f^6(^7F_J), 5d e_g \rangle$ 中每个 J 的波函数包含 29 项 $|L' M_L, 7/2 M_s \rangle$ 型函数, 计算过程中要用 $|L', M_L \rangle$ 的谱项能, 为了和实验结果比较, 只列出八重态的谱项能^[11]

$$\begin{aligned} E(^8H) &= -10F_2 - 3F_4 - 21G_1 - 84G_3 - 252G_5 \\ E(^8G) &= 15F_2 - 22F_4 - 21G_1 - 84G_3 - 462G_5 \\ E(^8G) &= 11F_2 - 66F_4 - 21G_1 - 24G_3 - 252G_5 \\ E(^8D) &= -6F_2 - 99F_4 - 21G_1 - 84G_3 - 462G_5 \\ E(^8P) &= -24F_2 - 66F_4 - 14G_1 - 84G_3 - 462G_5 \end{aligned} \quad (7)$$

用 $4f^6$ 组态的中间耦合波函数计算 $H_{so}(f)$ 的矩阵元, 只有对角项是非零矩阵元, 对于 $J = 0, 1, 2, \dots, 6$, 其结果分别为 $-3.901\zeta_f, -3.482\zeta_f, -2.787\zeta_f, -2.013\zeta_f, -1.087\zeta_f, -0.469\zeta_f$ 和 $0.19\zeta_f$, ζ_f 是自旋-轨道耦合常数, 晶场使 $5d$ 电子的能级分裂为 e_g 和 t_{2g} , 两个能级的能量间隔为 $10 D_q$, e_g 分量偏离能级重心为 $6D_q$, t_{2g} 为 $4D_q$, D_q 是立方晶场参数.

利用上面结果求得的 $|4f^6(^7F_J), 5d, \Gamma_i \rangle$ 和基态 $|f^7(^8S_{7/2}) \rangle$ 的能级差的表达式列于表 1, 表中 $A = 6F_2 + 198F_4 + 1716F_6$, 各参数为 Slater 积分, 其中 $F_k = F_k(ff)$, $F'_k = F_k(fd)$, $G_k = G_k(fd)$, A 表示 $4f^6$ 和 $4f^7$ 组态基态间的能级差.

Table 1. Energy difference between $|f^6(^7F_J)d\Gamma_i \rangle$ and $|f^7(^8S_{7/2}) \rangle$ states.

7F_J	$d\Gamma_i$	f^6-f^7	ζ_f	f^65d					D_q
				F_2	F_4	G_1	G_3	G_5	
0	t_{2g}		-3.901	0.003	0.01	-10.31	-41.19	-226.5	-4
1	t_{2g}		-3.482	3.43	0.02	-11.77	-38.46	-239.8	
2	t_{2g}		-2.787	1.79	-10.76	-10.27	-36.61	-232.3	
3	t_{2g}	A	-2.014	0.75	3.45	-10.85	-41.54	-229.5	
4	t_{2g}		-1.087	-0.44	9.22	-10.75	-44.10	-225.1	
5	t_{2g}		-0.469	-1.91	6.10	-9.96	-44.62	-219.3	
6	t_{2g}		0.190	-3.63	-8.72	-8.10	-40.10	-211.0	
0	e_g		-3.901	0.02	0.03	-9.71	-40.20	-235.0	6
1	e_g		-3.482	1.71	0.03	-10.28	-36.00	-247.6	
2	e_g		-2.787	0.88	7.14	-11.05	-39.00	-240.7	
3	e_g	A	-2.014	0.38	-2.28	-9.63	-39.00	-238.9	
4	e_g		-1.087	-0.58	-0.27	-10.04	-44.65	-261.0	
5	e_g		-0.469	-0.94	-4.51	-8.65	-41.46	-229.3	
6	e_g		0.190	-1.79	5.69	-9.50	-44.56	-221.5	

3 计算结果

根据耦合模型, 新状态为 $|4f^6(^7F_J)$ 和 $|5d\Gamma_i \rangle$ 耦合而成, 那么每个 J 都应分裂为 t_{2g} 和 e_g , $10 D_q$ 不应是两个宽带吸收峰重心间的能量间隔, 应是每个 J 的 t_{2g} 和 e_g 间的能量间隔, 在计算中, 把 $10 D_q$ 取为 $J = 0, 1, \dots, 6$, 的 t_{2g} 和 e_g 能量间隔的平均值, 它可由实验能级确定, f 和 d 耦合的参数按着 McClure 和 Kiss 方法取值^[12], 对 Eu^{2+} , $F_2 = 149.4 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 = 11.39 \text{ cm}^{-1}$, $G_1 = 154.5 \text{ cm}^{-1}$, $G_3 = 19.69 \text{ cm}^{-1}$, $G_5 = 3.29 \text{ cm}^{-1}$, 自旋-轨道耦合常数 $\zeta_f = 1326 \text{ cm}^{-1}$ ^[13], 根据光谱实验能级, 求得的各晶体的 $10 D_q$ 和 F_2 值列于表 2, 晶体能级的计算值和实验值比较情况列

于表 3,从表 3 的结果可以看出,能级的计算值和实验值符合很好,说明了计算方案和表 1 能级表达式的可信性.

Table 2. The values of F_2 and $10 D_q$ of Eu^{2+} ion in various crystals (cm^{-1})

	KCl (300°K)	KBr (77°K)	KI (77°K)	KI (300°K)
$10 D_q$	13400	12920	10100	9100
F_2	342	336	329	326

Table 3 Calculated and experimental values of energy (KK)

7F_J	$d\Gamma_i$	KCl (300°K)		KBr (77°K)		KI (77°K)		KI (300°K)	
		E_{cal}	E_{exp}	E_{cal}	E_{exp}	E_{cal}	E_{exp}	E_{cal}	E_{exp}
0	t_{2g}	25.01	25.12	24.52	25.00	24.86	25.01	24.92	24.90
1	t_{2g}	25.86	25.97	25.37	25.85	25.71	25.84	25.77	25.77
2	t_{2g}	26.71	26.81	26.22	26.43	26.56	26.49	26.62	26.63
3	t_{2g}	27.56	27.62	27.07	26.96	27.41	27.28	27.47	27.51
4	t_{2g}	28.66	28.57	28.17	27.24	28.51	28.28	28.57	28.42
5	t_{2g}	29.36	29.24	28.87	28.64	29.21	29.20	29.27	29.25
6	t_{2g}	30.20	30.12	29.71	29.85	30.05	29.96	30.11	30.01
0	e_g	38.50	37.45	37.53	37.45	35.05	35.26	34.11	34.47
1	e_g	39.25	38.91	38.28	38.64	35.81	35.98	34.87	35.05
2	e_g	39.98	40.16	39.01	39.65	36.53	36.52	35.59	35.74
3	e_g	40.05	40.98	40.08	40.36	37.60	37.31	36.66	36.40
4	e_g	41.91	42.02	40.94	40.90	38.46	38.26	37.52	37.22
5	e_g	43.02	43.10	42.05	41.47	39.57	39.34	37.63	38.02
6	e_g	43.70	44.64	42.73	42.00	40.25	—	39.31	38.97

5 讨 论

计算的四种晶体的实验能级比较完整,方便于计算结果和实验值的对比,利用本文提出的计算 $10 D_q$ 值的方法,获得的四种 $10 D_q$ 值(见表 2)和文献[6,7]的值不同,但其次序完全符合光谱化学系列的次序,即 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$,而且 KI 晶体中的低温时值比室温时要大.

另外,由于在自由离子状态下, $A = 60F_2 + 198F_4 + 1716F_6$, 其值为 40430 cm^{-1} [12],利用类氢波函数计算的 Slater 积分的关系,求出 $F_2^0 = 357 \text{ cm}^{-1}$,从表 2 的结果可以发现晶体中的 F_2 值比 F_2^0 要小,若令 $\Delta F = F_2^0 - F_2$,则各晶体的 ΔF_2 值有如下关系

$$15(\text{Cl}, 300^\circ\text{K}) < 21(\text{Br}, 77^\circ\text{K}) < 28(\text{I}, 77^\circ\text{K}) < 31(\text{I}, 300^\circ\text{K})$$

这个顺序和电子云扩大效应系列相一致[14].

上述的规律性和结果的准确性进一步说明计算方法的可行性,它也可推广到其他稀土离子或类似情况的 $5d$ 能级的计算.

参 考 文 献

- [1] A. A. Kaplyanskii, P. P. Feofilov, Spectra of divalent rare earth ions in crystals of alkali-earth fluorides. *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 1962, 13(2): 235~241
- [2] M. V. Eremin, The $4f^{-1}5d$ configuration of ions crystals. *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 1969, 26(4): 578~586

- [3] P. Kisliuk, H. H. Tippins, C. A. Moore, Optical spectrum and Zeeman effect of $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$. *Phys. Rev*, 1968, **171**(2):336~342
- [4] E. Loh, $4f^n - 4f^{n-1}5d$ spectra of rare-earth ions in crystals. *Phys. Rev*, 1968, **175**(2):533~536
- [5] T. Kobayasi, S. Mroczkowski, L. F. Owen, Fluorescence lifetime and quantum efficiency for $5d-4f$ transitions in Eu^{2+} doped chloride and fluoride crystals. *J. Lumin*, 1980, **21**(3):247~257
- [6] F. J. Lopez, S. H. Murrieta, J. A. Hernandez *et al.*, Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phase of Eu^{2+} in NaCl and KCl single crystals. *Phys. Rev*, 1980, **B22**(12):6428~6439
- [7] J. A. Hernandez, W. K. Cory, J. O. Rubio, Optical investigation of divalent europium in the alkali chlorides and bromides. *J. Chem. Phys*, 1980, **72**(1):198~205
- [8] M. J. Freiser, S. Methfessel, F. Holtzberg, Multiplet structure in the absorption spectrum of Eu^{2+} . *J. Appl. Phys*, 1968, **39**(2):900~902
- [9] H. A. Weakliem, Electronic interactions in the $4f^65d$ configuration of Eu^{2+} in crystals. *Phys. Rev*, 1972, **B6**(7):2743~2748
- [10] A. Yanase, T. Kasuya, Magneto-optical effect due to Eu^{2+} ion. *Progr. Theoret. Phys* (Kyoto), 1970, Suppl, No. 46, 388~410
- [11] 张思远, Eu^{2+} 离子的激发态能级. 分子科学与化学研究, 1985, **5**(1):69~77
- [12] D. S. McClure, Z. Kiss, Survey of the spectra of the divalent rare earth ions in cubic crystals. *J. Chem. Phys*, 1963, **39**(12):3251~3257
- [13] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. Eu^{3+} . *J. Chem. Phys*, 1968, **49**(10):4450~4455
- [14] 张思远, 固体中配位体对稀土离子光谱参数的影响规律和机理. 化学物理学报, 1990, **3**(2):113~117

Calculation of $4f^65d$ energy levels of Eu^{2+} ion in KX(X=Cl,Br,I) crystals

ZHANG Siyuan REN Jinsheng

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

(Received 1 June 1992; revised 3 July 1992)

Abstract

According to the coupling model of $4f^6(^7F_J)$ and $5d$, a calculating method for $4f^65d$ energy levels of Eu^{2+} ion in KX(X=Cl,Br,I) crystals was proposed. The parameter expressions of energy levels were obtained and the numerical calculations were carried out. The calculated results agree with the experimental values.

Key words crystal, energy level, numerical calculation