

研究简报

CaWO₄ 中三价钨离子四角晶场分裂的计算*†

吴存愷 楼祺洪

钨酸钙晶格具有空间群 I4₁/a 对称性, 点群对称性为 S₄. 每个钙离子被八个氧离子包围, 氧离子成畸变的四面体分布包围 W 离子^[1]. 这样, 在钨酸钙晶体中, Nd 离子四角格位的晶场可写为

$$V = A_2^0 V_2 + A_4^0 V_4 + A_4^4 V_4 + A_6^0 V_6^0 + A_6^4 V_6^4$$

或

$$V = B_0^2 U_0^2 + B_0^4 U_0^4 + B_4^4 (U_4^4 + U_{-4}^4) + B_4^6 (U_4^6 + U_{-4}^6).$$

在第一个表达式中, V_q^k 是单电子函数之和, 此单电子函数是球谐函数 r^k 倍. 在晶场分裂计算中将 $A_q^k \langle r^k \rangle$ 作为参量. 在第二个表达式中, U_q^k 是张量算符, 此时的参量是 B_q^k . 这两组参量间的关系容易导出, 列于表 1 中.

表 1 参量 B_q^k 和 $A_q^k \langle r^k \rangle$ 间的关系

kq	20	40	44	60	64
$B_q^k / A_q^k \langle r^k \rangle$	$-4(7/15)^{1/2}$	$8(14/11)^{1/2}$	$8(1/55)^{1/2}$	$-160(7/429)^{1/2}$	$-32/3(2/429)^{1/2}$

为了计算晶场矩阵元, 我们采用晶场的第二种表达式, 用 Racah-Judd 的不可约张量算符法¹⁾. 此时不可约张量算符 U_q^k 的矩阵元可以表示为

$$\begin{aligned} & \langle f^n \alpha S L J J_z | U_q^k | f^n \alpha' S' L' J' J'_z \rangle \\ &= \delta(S, S') (-1)^{J-J_z} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \langle f^n \alpha S L J || U^k || f^n \alpha' S' L' J' \rangle \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} & \langle f^n \alpha S L J || U^k || f^n \alpha' S' L' J' \rangle \\ &= (-1)^{S+k+J+L'} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} (\phi || U^k || \phi'). \end{aligned}$$

因子 $(\phi || U^k || \phi')$ 可进一步写为对亲态比系数求和, 对于 f^3 组态 Judd 已经给出^[2]. 计算所采用的波函数是 Wybourne 所给出的中等耦合近似波函数^[3].

$$|J, J_z\rangle = \sum_{SL} \rho_{JSL} |SLJJ_z\rangle$$

对于 f^3 组态, 共有 364 个态, 在晶场作用下每个态只保留 Kramers 二重简并, 故此时应有 182 个 Kramers 二重态. 对于四角对称的晶场, 晶场对 J_z 的选择定则为

$$J_z = J'_z \pm 4n;$$

* 1965 年 11 月 30 日收到.

† 本文曾在 1965 年光谱与波谱学专业会议上宣读.

1) 最近唐敦庆等人建立起一套相平行的计算张量算符矩阵元方法(见吉林大学学报, 3(1964), 79).

其中 n 为整数, 因此态又分为两组: $(\pm\frac{1}{2}, \mp\frac{7}{2}, \dots)$ 和 $(\mp\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}, \dots)$, 即每一类相应于四角对称群的一个不可约表示, 因此严格处理此问题应当求解两个 91×91 久期方程, 如果不考虑由于晶场引起的 J 混合可使问题大大简化.

为了确定晶场参量, 首先不考虑 J 混合及其它态所引起的微扰之影响, 由 ${}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ 的实验值所确定的晶场参量为 $B_0^2 = 580\text{cm}^{-1}$, $B_0^4 = 1980\text{cm}^{-1}$, $B_0^6 = -1080\text{cm}^{-1}$, $B_4^4 = 1010\text{cm}^{-1}$, $B_4^6 = -670\text{cm}^{-1}$. 由此参量计算的能级位置在表 2 的第 5 列中给出. 用此晶场参量考虑了 4I 项内 J 混合的影响, 为了求解久期方程, 我们推广了 Van Vleck 方法^[4], 将不同 J 态所引起的一级和二级微扰同时考虑, 然后对角化此 J 能级的久期行列

表 2 计算的晶场分裂与实验值的比较(单位是 cm^{-1})

项 J	能级中心位置			晶 场 分 裂					晶场量子数 $ 2\mu $	
	Wybourne 计算值	本文 计算值	实验值	本 文 计算值	偏 差	J 混合 结果	偏 差	实验值*	计 算	实验**
${}^4I_{10} 9/2$	0	0	0	-192.6	0.2	-201.4	9.0	-192.4	1	1
				-98.9	1.5	-110.2	12.8	-97.4	3	3
				-15.3	12.1	-25.0	2.4	-27.4	3	3
				49.0	11.4	36.0	1.6	37.6	1	1
				257.8	21.8	234.1	45.4	279.6	1	1
11/2	1928.0	1860.3	1891.4	-106.4	12.6	-116.4	2.6	-119.0	3	1
				-99.9	20.9	-91.3	12.3	-79.0	1	1
				-29.0	10.0	-42.4	3.4	-39.0	3	3
				16.5		14.6			3	
				79.8	14.2	80.4	13.6	94.0	1	
139.3	6.3	136.8	5.8	131.0	1	1				
13/2	3976.4	3839.4	3842.7	-130.7	13.7	-129.7	12.7	-117.0	3	3
				-108.8	15.8	-97.1	4.1	-93.0	1	1
				-91.2	24.2	-87.4	20.4	-67.0	3	
				-3.5	34.5	-17.7	20.3	-38.0	3	1
				37.5	(3.5)	16.6	(24.4)	(41.0)***	1	
				122.6	7.6	134.9	19.9	115.0	1	3
174.1	15.1	183.7	24.7	159.0	3	3				
15/2	6099.2	5892.5	5859.5	-267.4	25.4	-242.5	0.5	-242.0	1	
				-153.1	33.9	-144.2	42.8	-187.0	3	
				-117.7	37.3	-111.8	43.2	-155.0	3	
				-93.1		-94.5			1	
				-14.4		-11.2			1	
				84.6	(102.4)	105.5	(81.5)	(187.0)	1	
250.7	35.7	260.9	45.9	215.0	3					
310.6	23.6	330.7	43.7	287.0	3					
${}^4F_{10} 3/2$	11525.2	11246.7	11236.0	-32.2	0.7			-31.5	3	3
				32.2	0.7			31.5	1	1

* 取自于文献[6], 实验未得到的分量用理论值代入而求中心.

** 取自于文献[4,5].

*** 列入括号的实验值是不可靠的.

式。其计算结果列于表 2 的第 7 列中。计算表明,其它中等耦合态的影响不超过 2cm^{-1} ,因此我们忽略了它的影响。

在确定晶场参量时所用的实验资料是 Johnson^[5,6] 和 Феофилов 等人^[7]所报导的荧光谱和吸收谱资料、极化资料及顺磁共振资料。在调节参量过程中所遇到的矛盾情况,使我们无法得到很满意的结果。

我们也计算了 ${}^4F_{10}$, ${}^2D_{20}$, ${}^2G_{20}$, ${}^4G_{20}$, ${}^3H_{21}$ 项中一些低能级的晶场分裂,结果列于表 3 中。

计算表明, J 混合的影响是不显著的。这也是可预期的,因为对于三价钕离子不同 J 能级间的距离较大,因而它们通过晶场的相互作用较弱。这与顺磁共振的结果一致。在表中也给出了晶场量子数 μ 值。

实验和理论计算的晶场分裂的比较在图 1 中给出。对于所观察到的 25 个晶场能级平均偏差约为 17cm^{-1} 。实验和理论间较严重的矛盾可能来自于 Nd^{3+} 格位处晶场严重的畸变。

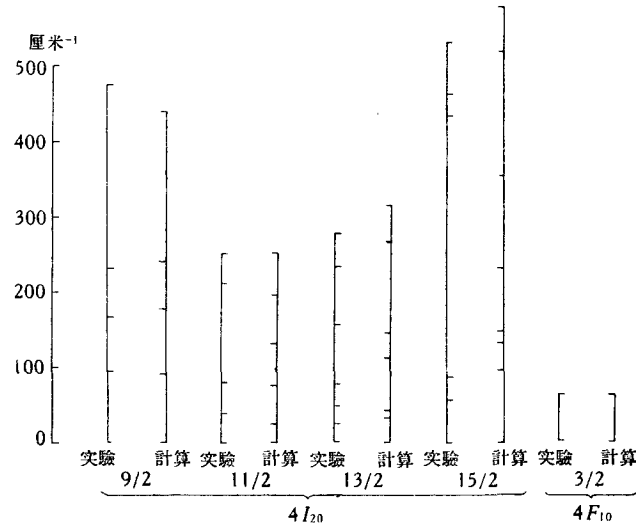


图 1 ${}^4I_{20}$ 态和 ${}^4F_{10}(3/2)$ 态晶场分裂实验与理论 (J 混合)值的比较

为了能得到实验能级,我们必须进一步调整静电参量和自旋轨道耦合参量。Wong 指出^[8],假如参量改变的足够小,能级可以通过本征值的 Taylor 级数展开计算出,即能级 j 的能量可表示为

$$E_j = E_{0j} + \sum_{i=1}^4 (\partial E_j / \partial p_i) \Delta p_i$$

其中 E_{0j} 为 Wybourne 所给出的中等耦合近似能级, p_i 为参量; 式中的偏导数对各个能级的值已由 Wong 给出。由于实验资料的缺少,我们只采用 ${}^4F_{3/2}$ 和 4I 项的准确实验值及 ${}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{7/2}$ 等十个能级粗糙的实验值。这时 Wybourne 参量值的改变量分别为 $\Delta F_2 = -0.36$, $\Delta F_4 = -2.96$, $\Delta F_6 = 0.20$, $\Delta \zeta = -30.5$, 用此参量计算的能级位置也都列于表 2 和表 3 中。

表 3 高激发能级中心位置及晶场分裂(单位是 cm^{-1})

项 J	Wybourne 计算值	本文计算值	晶 场 分 裂	$ 2\mu $
${}^2H_{21}$ 9/2	12613.3	12257.8	-106.7	1
			- 66.2	1
			30.0	3
			52.7	1
			90.2	3
${}^4F_{10}$ 5/2	12607.9	11272.4	-69.3	3
			- 9.0	3
			60.3	1
${}^4S_{00}$ 3/2	13455.9	13100.7	-3.22	3
			3.22	1
${}^4F_{10}$ 7/2	13612.7	13230.7	-74.6	1
			-66.5	3
			20.3	3
			120.8	1
${}^4F_{10}$ 9/2	14904.6	14491.6	-132.9	1
			- 43.6	1
			- 18.1	3
			92.3	1
			102.3	3
${}^2H_{21}$ 11/2	15986.4	15540.1	-42.5	3
			-11.3	3
			- 0.5	1
			7.1	1
			9.4	3
			37.8	1
${}^2G_{20}$ 7/2	17356.2	16791.3	-17.1	1
			-12.8	3
			- 2.0	1
			31.9	3
${}^4G_{20}$ 7/2	19232.6	18666.6	-110.8	3
			3.9	1
			53.1	3
			53.8	1
${}^4G_{20}$ 11/2	21828.3	21213.0	-245.3	1
			-208.0	3
			-108.1	1
			149.7	3
			168.6	3
			243.1	1
${}^2D_{20}$ 5/2	23882.2	23214.2	-74.9	3
			- 8.9	3
			83.8	1

顺磁共振的测量指出,对于 CaWO_4 中 Nd^{3+} 之主共振线的 g 因子为 $g_{\parallel}=2.034$, $g_{\perp}=2.528$, 此 g 因子适合于波函数 $0.5407|\pm 1/2\rangle+0.4916|\mp 7/2\rangle+0.6828|\pm 9/2\rangle$ 。另外还有四条辅线,其强度为主线的五分之一, g 因子为 $g_z=3.11$, $g_x=2.36$, $g_y=1.34$ 。计算指出基 Kramers 二重态波函数为

$$0.6807|\pm 1/2\rangle + 0.1219|\mp 7/2\rangle + 0.7224|\pm 9/2\rangle.$$

用 Elliott 和 Stevens 理论^[9],计算的 g 因子为

$$g_{\parallel} = 3.678, \quad g_{\perp} = 2.069,$$

与实验值明显的偏差是由于波函数不准确。

本工作是在黄武汉先生的热情指导下完成的,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Kay, M. I., Frager, B. C., Almodovar, I., *J. Chem. Phys.*, **40** (1964), 504.
- [2] Judd, B. R., *Proc. Roy. Soc.*, **250** (1959), 562.
- [3] Wybourne, B. G., *J. Chem. Phys.*, **34** (1961), 279.
- [4] Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.*, **33** (1929), 467.
- [5] Johnson, L. F., Thomas, R. A., *Phys. Rev.*, **131** (1963), 2038.
- [6] Johnson, L. F., *Quantum Electronics III*, **2** (1964), 1021.
- [7] Караче, Я. Э., Морозов, А. М., Феофилов, П. П., *Отт. и Спект.*, **17** (1964), 887.
- [8] Wong, E. Y., *J. Chem. Phys.*, **35** (1961), 544.
- [9] Elliott, R. J., Stevens, K. W. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A218** (1953), 533.