

奇宇称晶场对 Ce^{3+} 离子能级劈裂的影响

杨桂林 徐 游 初大平¹⁾ 薛登平 翟宏如

(南京大学物理系)

1982年3月30日收到

提 要

本文定量地计算了奇宇称晶场所导致的 $5d-4f$ 混合对 CaF_2 , SrF_2 中 Ce^{3+} 离子能级劈裂的影响, 结果指出这种影响是相当严重的, 低能级排列的次序甚至可以颠倒. 并指出组态混合是晶体中离子径向波函数延伸效应的一种可能原因.

一、引 言

在静电的配位场理论中, 配位离子对中心离子未满壳层电子的作用可用以下静电势表示:

$$V(\mathbf{r}_i) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\kappa=-\lambda}^{\lambda} A_{\lambda\kappa} r_i^{\lambda} Y_{\lambda\kappa}(\theta_i, \varphi_i), \quad (1)$$

式中 $\mathbf{r}_i$, θ_i , φ_i 为第 i 个电子的坐标, $Y_{\lambda\kappa}(\theta_i, \varphi_i)$ 为球谐函数. 对于 $3d$ 电子, $\lambda \leq 4$; 对于 $4f$ 电子, $\lambda \leq 6$. 当 1) 配位子系统相对于中心离子具有空间反演对称性时, 2) 仅考虑晶场对同一电子组态的作用或仅考虑具有相同宇称组态的混合时, (1) 式中 λ 为偶数的项 (称为偶宇称晶场) 才有贡献, 而 λ 为奇数的项 (称为奇宇称晶场) 没有贡献. 但是, 当配位子系统不具有空间反演对称性时, 奇宇称晶场可以导致不同宇称组态的混合. 这种混合对离子能级的劈裂是有贡献的. Artman 等人曾推测这种贡献是不可忽略的^[1], Newman 指出这种贡献是二级修正^[2]. 但是, 就我们所知, 这种贡献至今尚未被人从理论上定量地计算过. 作为例子, 本文研究了奇宇称晶场所导致的 $5d-4f$ 组态混合对 CaF_2 , SrF_2 晶体中位于四角对称中心的 Ce^{3+} 离子能级劈裂的影响.

Ce^{3+} 离子基态电子组态为 $[\text{Xe}]4f^1$, 第一激发态组态为 $[\text{Xe}]5d^1$, 其能级差为^[3] $\Delta E = 49855 \text{ cm}^{-1}$, 进入 CaF_2 (或 SrF_2) 晶体的 Ce^{3+} 离子取代 Ca^{2+} (或 Sr^{2+}). 由于电中性要求出现间隙离子 F^- , 使得 Ca^{2+} (或 Sr^{2+}) 中心的对称性降低. 实验上观测到 Ce^{3+} 可以位于两种对称中心: 一个是具有 C_{4v} 群对称性的四角对称中心, 一个是具有 C_{3v} 群对称性的三角对称中心. 四角对称中心的近邻环境可参看文献[4].

Starostin 等人对四角对称中心 Ce^{3+} 离子的晶场能级劈裂曾作过计算^[5]. 他们只考虑偶宇称晶场的贡献, 将四角晶场看成是立方晶场与单轴晶场之和. 先计算 $L-S$ 耦合一级

1) 现在南京 898 厂.

修正,再考虑立方晶场一级修正,最后计算单轴晶场的一级修正. 对于较高的能级他们的结果较好地符合实验,对于较低的能级符合较差. 在 CaF_2 情况甚至出现明显的矛盾. 另一方面,这个简单的理论所给出的晶场基态和第一激发态的能级差为 $\Delta=600-800\text{cm}^{-1}$. 如果奇宇称晶场强度等于或大于偶宇称晶场,则可望奇宇称晶场会引起 $5d-4f$ 组态的强烈混合. 本文的计算结果证实了这一点. 通过 $5d-4f$ 混合与非混合的 Ce^{3+} 离子晶场能级以及相应的波函数的比较,结果明确指出奇宇称晶场的贡献是不可忽略的. 与实验观测到的 Ce^{3+} 能级劈裂比较,考虑 $5d-4f$ 混合在较大程度上更为合理.

晶体中离子径向波函数有延伸现象,这点长期以来已被人们所熟知. 本文对考虑 $5d-4f$ 混合的晶场基态和激发态 r^n 的平均值 $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ 进行了计算,所得到的值略大于 Ce^{3+} 自由态 $4f$ 的相应值. 这表明组态混合也是导致晶体中离子径向波函数出现延伸现象的一种可能的原因.

二、能级与波函数

Ce^{3+} 离子系统的哈密顿量为

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_g^e + \mathcal{H}_u^e, \quad (2)$$

式中 $\mathcal{H}_0$ 为与自旋无关的自由离子哈密顿量(不包括 $\mathcal{H}_{so}$), $\mathcal{H}_{so}$ 为自旋-轨道耦合哈密顿量, $\mathcal{H}_g^e$ 与 $\mathcal{H}_u^e$ 分别为满足 C_{4v} 群对称性的偶宇称晶场和奇宇称晶场. (2) 式各项的具体形式可以表示为

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{z^* e^2}{r}, \quad (3a)$$

$$\mathcal{H}_{so} = \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad (3b)$$

$$\mathcal{H}_g^e = \sum_{\lambda=2,4,6} A_{\lambda 0} r^\lambda Y_{\lambda 0} + \sum_{\lambda=4,6} (A_{\lambda 4} Y_{\lambda 4} + A_{\lambda, -4} Y_{\lambda, -4}), \quad (3c)$$

$$\mathcal{H}_u^e = \sum_{\lambda=1,3,5} A_{\lambda 0} r^\lambda Y_{\lambda 0} + A_{54} Y_{54} + Y_{5, -4}, \quad (3d)$$

式中 z^* 为有效核电荷. 在点电荷近似下,

$$A_{\lambda k} = -\frac{4\pi e q}{2\lambda + 1} \sum_i \frac{Y_{\lambda k}^*(\Theta_i, \Phi_i)}{R_i^{\lambda+1}}, \quad (4)$$

式中 Θ_i, Φ_i, R_i 为第 i 个配位子的球坐标, q 为该配位子的电荷. 假设间隙原子不产生晶格畸变, 对于 CaF_2 与 SrF_2 , 晶格常数分别取 $a = 5.447 \text{ \AA}$ 与 $a = 5.80 \text{ \AA}$. 同时, 为与 Starostin 的计算作比较, 我们也只考虑近邻配位子 (F^-) 的贡献. 由(4)式算得的 $A_{\lambda k}$ 值列于表 1 中.

Ce^{3+} 离子系统的能级与波函数由下列定态薛定谔方程确定:

$$\mathcal{H} \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (5)$$

若仅考虑 $4f-5d$ 混合, 可取

$$\Psi_n = \sum_{\mu} a_{\mu} \Psi_{4f, \mu} + \sum_{\nu} b_{\nu} \Psi_{5d, \nu}, \quad (6)$$

式中 $\Psi_{4f, \mu}$ 和 $\Psi_{5d, \nu}$ 分别为 $4f$ 和 $5d$ 组态波函数, 它们可由哈特利-福克自洽场方法得到.

表1 CaF_2 及 SrF_2 四角对称中心的 A_{ik} 值¹⁾

A_{10}	7.727×10^{-2} 6.815×10^{-2}	A_{30}	5.751×10^{-3} 3.946×10^{-3}
A_{20}	1.163×10^{-1} 9.632×10^{-3}	A_{60}	6.030×10^{-3} 3.885×10^{-3}
A_{30}	1.910×10^{-3} 1.485×10^{-3}	A_{44}	-1.249×10^{-3} -9.124×10^{-4}
A_{40}	-1.763×10^{-3} -1.288×10^{-3}	A_{64}	-9.357×10^{-5} -6.029×10^{-5}

1) A_{ik} 值的单位为 a. u.; 每栏中上行的数值对应于 CaF_2 , 下行数值对应于 SrF_2 ; $A_{6,-4} = A_{6,4}$, $A_{4,-4} = A_{4,4}$, $A_{3,4} = A_{3,-4} = 0$.

将(6)式代入(5)式,应用变分原理,可以得到确定系统能级与波函数的久期方程式

$$\|\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle - E \delta_{ij} \| = 0, \quad (7)$$

式中 Ψ_i 代表 $\Psi_{4f,\mu}$ 或 $\Psi_{5d,\nu}$. 由于组态能级的简并度为 $(2l+1)(2s+1)$, 上式为 24×24 的久期方程式.

(2) 式中 $\mathcal{H}_0$, $\mathcal{H}_{s,0}$ 和 $\mathcal{H}_s^c$ 等项不引起 $5d-4f$ 组态混合, 即它们在 $\Psi_{4f,\mu}$ 与 $\Psi_{5d,\nu}$ 之间的矩阵元等于零. 相反, 奇宇称晶场 $\mathcal{H}_u^c$ 在同一组态之间的矩阵元为零, 而在 $5d$ 与 $4f$ 态之间的矩阵元不为零. 因此, 只有奇宇称晶场引起 $4f-5d$ 的混合, $4f-5d$ 混合对能级劈裂的影响, 应反映奇宇称晶场的贡献.

采用表 2 中列出的参数使用计算机解 (7) 式, 得到 Ce^{3+} 离子位于四角对称中心的能级与波函数. 共得 12 个能级 24 个波函数. 由于 Ce^{3+} 未满壳层中电子的数目是奇数, 每

表2 本文计算中使用的参数¹⁾

	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^3 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^5 \rangle$	$\langle r^6 \rangle$	$\langle \xi(r) \rangle$	Δ
$4f-4f$	—	1.173	—	3.083	—	15.555	644	
$4f-5d$	0.741	—	3.670	—	25.904	—	—	49855
$5d-5d$	—	5.636	—	49.26	—	—	1000	

1) 本表所列数值取自文献[6], $\langle r^n \rangle$ 的单位为 a. u., $\Delta = E_{5d} - E_{4f}$, $\langle \xi(r) \rangle$ 均为实验值, 单位为 cm^{-1} .

个能级为二重简并, 符合 Kramers 定理. 在表 5 和表 6 中列出以 $4f$ 态为主的能量较低的七个能级数值与相应的波函数.

为了明显地看出奇宇称晶场 $\mathcal{H}_u^c$ 对能级劈裂的影响, 令

$$\langle \Psi_{4f,\mu} | \mathcal{H}_u^c | \Psi_{5d,\nu} \rangle = 0,$$

即不考虑 $4f-5d$ 混合, 重新计算(7)式, 所得结果列在表 7 和表 8 中.

三、结果与讨论

由于 Ce^{3+} 离子未满 $4f$ 壳层中只有一个电子, 所以 $4f-5d$ 混合完全是由奇宇称晶场引起的, $4f-5d$ 混合对能级劈裂的影响应反映奇宇称晶场的贡献. 当然, 奇宇称晶场尚可引

起 $4f-6s$ 等组态混合. 但第二激发组态 $6s$ 比基态能量高 $86602\text{cm}^{-1[6]}$, 影响应当比 $5d$ 能级小得多.

为了便于比较,我们将 $4f-5d$ 混合(表 5 和表 6)、非混合(表 7 和表 8)、Starostin 的结果以及实验值列在表 3 中. 从表 3 中可以看出奇宇称晶场的贡献是不可忽略的,它影响到能级数值的第一或第二位有效数字. 对于 CaF_2 , 奇宇称晶场对高能级的贡献约占 5—6%, 对低能级的贡献约占 15—30%. 如果以 $4f-5d$ 混合理论所给出的能级与相应的波函数为准,则 Starostin 理论给出的第一激发态数值远大于第二激发态的数值. 即使考虑同一组态中项间的混合(即上述非混合理论),也不能改变这种能级次序不合理的情况. 对于 SrF_2 , 奇宇称晶场的贡献显得略小,高能级约占 3—5%, 低能级约占 10—15%. 而且在 Starostin 和非混合等理论中也不出现能级次序颠倒的情况. 这些可能是由于 SrF_2 晶格常数 ($a = 5.80 \text{ \AA}$) 大于 CaF_2 ($a = 5.447 \text{ \AA}$), 使得晶场强度变弱的缘故. 另一方面, 当与实验值比较时,考虑 $4f-5d$ 混合的结果在相同程度上与实验符合. 由 CaF_2 情况,我们可以得出这样的结论: 由较简单的晶场理论得到的与实验较符合的结果在某些情况下未必是十分可靠的.

表 3 Ce^{3+} 能级的各种理论值与实验值的比较¹⁾

次 序	$4f-5d$ 混 合	非 混 合	Starostin	实 验 值
7	3171	3278	3395	3559
	2977	3068	3196	3380
6	3036	3239	3258	2438
	2913	3067	3090	2393
5	2842	2943	2770	2304
	2730	2804	2655	2280
4	2176	2169	2182	2189
	2187	2180	2190	2215
3	782	882	759	576
	655	801	821	1085
2	779	969	984	110
	631	709	632	39
1	0	0	0	0
	0	0	0	0

1) 每栏中上行数值对应于 CaF_2 , 下行数值对应于 SrF_2 . CaF_2 的实验值取自文献[4], SrF_2 的实验值取自文献[7]. 能量单位为 cm^{-1} .

晶体中离子径向波函数的延伸效应可以用 r^n 的平均值 $\langle r^n \rangle$ 来说明. 表 4 中列出自由 Ce^{3+} 离子 $4f$ 态的 $\langle r^2 \rangle$ 和 $\langle r^4 \rangle$ 值, 同时也列出在 CaF_2 中考虑 $4f-5d$ 混合时算得的基态和第七激发态的相应值. 从表 4 可以看出 $4f-5d$ 混合可以导致晶体中 Ce^{3+} 离子径向波函数的延伸. 最近 Gerasyuk 等人^[8] 将晶场简化为一个带电的球壳, 壳层半径由晶体马德隆势所确定, 定量地计算了稀土离子径向波函数的延伸效应. 算得的 $\langle r^n \rangle$ 的增量与我们用 $4f-5d$ 混合第七激发态算得的结果近似相等. 但是 Gerasyuk 模型给出的结果与

表 4 $\langle r^2 \rangle$ 及 $\langle r^4 \rangle$ 值的比较

	$\langle r^2 \rangle$ (a.u.)	$\langle r^4 \rangle$ (a.u.)
$Ce^{3+} 4f^1$ 组态	1.173	3.083
$4f-5d$ 混合基态	1.174	3.093
$4f-5d$ 混合第七激发态	1.182	3.182

同一组态中的项无关, 不能解释稀土离子晶场参数 $A_{\lambda k} \langle r^{\lambda} \rangle$ 与项有关的事实. 而 $4f-5d$ 混合给出的 $\langle r^n \rangle$ 值则定性地符合这一实验事实.

四、结 论

从 Ce^{3+} 离子能级劈裂情况可以看出奇宇称晶场的贡献是不可忽略的. 在有些情况如 CaF_2 晶体中 Ce^{3+} 离子, 奇宇称晶场对低能级的贡献不是二级修正. 考虑组态混合可能会使第一性的计算结果在较大程度上更加合理. 另一方面, 组态混合是晶体中离子径

表 5 位于 CaF_2 晶体中四角对称中心 Ce^{3+} 离子的能级与波函数¹⁾ (考虑 $4f-5d$ 混合)

	$E_n(\text{cm}^{-1})$	ψ_n
1	-1935.06	$-0.113\phi_{-2}^{-1} + \rangle + 0.081\phi_{-1}^{-1} - \rangle - 0.286\phi_{-1}^0 + \rangle + 0.948\phi_{-1}^1 - \rangle + 0.006\phi_{-1}^2 + \rangle - 0.004\phi_{-1}^3 - \rangle + 0.012\phi_{-1}^4 + \rangle$ $0.948\phi_{-1}^3 + \rangle - 0.286\phi_{-1}^2 - \rangle + 0.081\phi_{-1}^1 + \rangle - 0.113\phi_{-1}^0 - \rangle + 0.012\phi_{-1}^{-1} - \rangle - 0.004\phi_{-1}^{-2} + \rangle + 0.006\phi_{-1}^{-3} - \rangle$
2	-1156.32	$0.046\phi_{-3}^{-1} - \rangle - 0.656\phi_{-2}^0 + \rangle + 0.751\phi_{-1}^1 - \rangle + 0.047\phi_{-1}^2 + \rangle - 0.042\phi_{-1}^3 - \rangle$ $0.751\phi_{-1}^3 + \rangle - 0.656\phi_{-2}^0 - \rangle + 0.046\phi_{-3}^{-1} + \rangle - 0.042\phi_{-1}^{-1} + \rangle + 0.047\phi_{-1}^{-2} - \rangle$
3	-1153.27	$0.161\phi_{-3}^{-1} + \rangle + 0.053\phi_{-2}^{-1} - \rangle - 0.517\phi_{-1}^0 + \rangle + 0.838\phi_{-1}^1 - \rangle - 0.006\phi_{-1}^2 - \rangle + 0.028\phi_{-1}^3 + \rangle - 0.038\phi_{-1}^4 - \rangle$ $0.838\phi_{-1}^4 + \rangle - 0.517\phi_{-1}^0 - \rangle + 0.053\phi_{-2}^{-1} + \rangle + 0.161\phi_{-3}^{-1} - \rangle - 0.038\phi_{-1}^{-1} + \rangle + 0.028\phi_{-1}^{-2} - \rangle - 0.006\phi_{-1}^{-3} + \rangle$
4	241.58	$0.997\phi_{-3}^{-1} - \rangle + 0.079\phi_{-2}^0 + \rangle + 0.009\phi_{-1}^1 - \rangle - 0.006\phi_{-1}^2 + \rangle$ $+ \rangle - 0.0003\phi_{-1}^3 - \rangle$ $0.009\phi_{-3}^{-1} + \rangle + 0.079\phi_{-2}^0 - \rangle + 0.997\phi_{-1}^1 + \rangle - 0.0003\phi_{-1}^{-1} + \rangle - 0.006\phi_{-1}^{-2} + \rangle$
5	906.95	$0.260\phi_{-3}^{-1} + \rangle + 0.564\phi_{-2}^{-1} - \rangle + 0.753\phi_{-1}^0 + \rangle + 0.210\phi_{-1}^1 - \rangle - 0.015\phi_{-1}^2 + \rangle + 0.031\phi_{-1}^3 - \rangle - 0.035\phi_{-1}^4 + \rangle$ $0.210\phi_{-1}^4 + \rangle + 0.753\phi_{-2}^{-1} - \rangle + 0.564\phi_{-3}^{-1} + \rangle + 0.260\phi_{-1}^1 - \rangle - 0.035\phi_{-1}^{-1} - \rangle - 0.031\phi_{-1}^{-2} + \rangle - 0.015\phi_{-1}^{-3} - \rangle$
6	1101.12	$0.658\phi_{-3}^{-1} + \rangle + 0.747\phi_{-2}^0 - \rangle - 0.066\phi_{-1}^1 + \rangle - 0.036\phi_{-1}^2 - \rangle$ $+ \rangle - 0.054\phi_{-1}^3 - \rangle$ $-0.066\phi_{-3}^{-1} - \rangle + 0.747\phi_{-2}^0 + \rangle + 0.658\phi_{-1}^1 - \rangle - 0.054\phi_{-1}^2 + \rangle - 0.036\phi_{-1}^{-1} + \rangle$
7	1236.22	$0.465\phi_{-3}^{-1} + \rangle + 0.636\phi_{-2}^{-1} - \rangle - 0.588\phi_{-1}^0 + \rangle - 0.177\phi_{-1}^1 - \rangle - 0.018\phi_{-1}^2 + \rangle + 0.035\phi_{-1}^3 - \rangle + 0.024\phi_{-1}^4 + \rangle$ $0.177\phi_{-3}^{-1} + \rangle + 0.588\phi_{-2}^{-1} - \rangle - 0.636\phi_{-1}^0 + \rangle - 0.465\phi_{-1}^1 - \rangle - 0.024\phi_{-1}^{-1} - \rangle + 0.035\phi_{-1}^{-2} + \rangle + 0.018\phi_{-1}^{-3} - \rangle$

1) 在本表及表 6—8 中, 仅写出波函数的角度部分和自旋部分, 略去径向部分.

表 6 位于 SrF_2 晶体中四角对称中心 Ce^{3+} 离子的能级与波函数(考虑 $4f-5d$ 混合)

	$E_n(\text{cm}^{-1})$	ψ_n
1	-1811.68	$-0.107\psi_3^{-2} + \rangle + 0.076\psi_3^{-1} - \rangle - 0.300\psi_3^0 + \rangle + 0.945\psi_3^1 $ $- \rangle + 0.004\psi_3^{-2} + \rangle - 0.004\psi_3^{-1} - \rangle + 0.011\psi_3^0 + \rangle$ $0.945\psi_3^{-1} + \rangle - 0.300\psi_3^{-2} - \rangle + 0.076\psi_3^0 + \rangle - 0.107\psi_3^1 $ $- \rangle + 0.011\psi_3^{-1} - \rangle - 0.004\psi_3^0 + \rangle + 0.004\psi_3^1 - \rangle$
2	-1180.89	$0.145\psi_3^{-1} + \rangle + 0.025\psi_3^{-2} - \rangle - 0.517\psi_3^0 + \rangle + 0.842\psi_3^1 $ $- \rangle - 0.003\psi_3^{-2} - \rangle + 0.025\psi_3^{-1} + \rangle - 0.034\psi_3^0 - \rangle$ $0.842\psi_3^{-2} + \rangle - 0.517\psi_3^{-1} - \rangle + 0.025\psi_3^0 + \rangle + 0.145\psi_3^1 $ $- \rangle - 0.034\psi_3^{-1} + \rangle + 0.025\psi_3^{-2} - \rangle - 0.003\psi_3^0 + \rangle$
3	-1156.53	$0.033\psi_3^{-1} - \rangle - 0.654\psi_3^0 + \rangle + 0.754\psi_3^1 - \rangle + 0.040\psi_3^2 $ $+ \rangle - 0.038\psi_3^1 - \rangle$ $0.754\psi_3^{-1} + \rangle - 0.654\psi_3^0 - \rangle + 0.033\psi_3^1 + \rangle - 0.038\psi_3^{-1} $ $+ \rangle + 0.040\psi_3^1 - \rangle$
4	374.99	$0.998\psi_3^{-1} - \rangle + 0.067\psi_3^0 + \rangle + 0.015\psi_3^1 - \rangle - 0.004\psi_3^2 + \rangle$ $- 0.0006\psi_3^1 - \rangle$ $0.015\psi_3^{-1} + \rangle + 0.067\psi_3^0 - \rangle + 0.998\psi_3^1 + \rangle - 0.0006\psi_3^{-1} $ $+ \rangle - 0.004\psi_3^1 - \rangle$
5	918.68	$0.241\psi_3^{-1} + \rangle + 0.798\psi_3^{-2} - \rangle + 0.496\psi_3^0 + \rangle + 0.239\psi_3^1 $ $- \rangle - 0.032\psi_3^{-2} - \rangle - 0.024\psi_3^0 + \rangle - 0.011\psi_3^1 - \rangle$ $0.239\psi_3^{-2} + \rangle + 0.496\psi_3^{-1} - \rangle + 0.798\psi_3^0 + \rangle + 0.241\psi_3^1 $ $- \rangle - 0.011\psi_3^{-1} + \rangle - 0.024\psi_3^{-2} - \rangle - 0.032\psi_3^0 + \rangle$
6	1101.20	$0.655\psi_3^{-1} + \rangle + 0.751\psi_3^0 - \rangle - 0.061\psi_3^1 + \rangle - 0.032\psi_3^{-1} $ $+ \rangle - 0.047\psi_3^0 - \rangle$ $- 0.061\psi_3^{-1} - \rangle + 0.751\psi_3^0 + \rangle + 0.655\psi_3^1 - \rangle - 0.047\psi_3^0 $ $+ \rangle - 0.032\psi_3^1 - \rangle$
7	1165.68	$0.469\psi_3^{-2} + \rangle + 0.692\psi_3^{-1} - \rangle - 0.521\psi_3^0 + \rangle - 0.168\psi_3^1 $ $- \rangle - 0.017\psi_3^{-1} + \rangle - 0.034\psi_3^{-2} - \rangle + 0.019\psi_3^0 + \rangle$ $- 0.168\psi_3^{-1} + \rangle - 0.521\psi_3^{-2} - \rangle + 0.692\psi_3^0 + \rangle + 0.469\psi_3^1 $ $- \rangle + 0.019\psi_3^{-2} - \rangle - 0.034\psi_3^{-1} + \rangle - 0.017\psi_3^0 - \rangle$

表 7 位于 CaF_2 晶体中四角对称中心 Ce^{3+} 离子的能级与波函数(不考虑 $4f-5d$ 混合)

	$E_n(\text{cm}^{-1})$	ψ_n
1	-1925.85	$0.953\psi_3^{-1} + \rangle - 0.278\psi_3^{-2} - \rangle + 0.070\psi_3^0 + \rangle - 0.096\psi_3^1 - \rangle$ $- 0.096\psi_3^{-2} + \rangle + 0.070\psi_3^{-1} - \rangle - 0.278\psi_3^0 + \rangle + 0.953\psi_3^1 - \rangle$
2	-1043.95	$0.848\psi_3^{-2} + \rangle - 0.508\psi_3^{-1} - \rangle + 0.060\psi_3^0 + \rangle + 0.141\psi_3^1 - \rangle$ $0.141\psi_3^{-1} + \rangle + 0.060\psi_3^{-2} - \rangle - 0.508\psi_3^0 + \rangle + 0.848\psi_3^1 - \rangle$
3	-956.42	$0.764\psi_3^{-1} + \rangle + 0.762\psi_3^0 - \rangle - 0.052\psi_3^1 + \rangle$ $0.055\psi_3^{-1} - \rangle - 0.643\psi_3^0 + \rangle + 0.764\psi_3^1 - \rangle$
4	243.05	$0.997\psi_3^{-1} - \rangle + 0.075\psi_3^0 + \rangle - 0.008\psi_3^1 - \rangle$ $- 0.008\psi_3^{-1} + \rangle + 0.075\psi_3^0 - \rangle + 0.997\psi_3^1 + \rangle$
5	1017.58	$0.219\psi_3^{-1} + \rangle + 0.807\psi_3^{-2} - \rangle + 0.507\psi_3^0 + \rangle + 0.210\psi_3^1 - \rangle$ $0.210\psi_3^{-2} + \rangle + 0.507\psi_3^{-1} - \rangle + 0.807\psi_3^0 + \rangle + 0.219\psi_3^1 - \rangle$
6	1313.07	$0.645\psi_3^{-1} + \rangle + 0.762\psi_3^0 - \rangle - 0.052\psi_3^1 + \rangle$ $- 0.052\psi_3^{-1} - \rangle + 0.762\psi_3^0 + \rangle + 0.645\psi_3^1 - \rangle$
7	1352.52	$0.477\psi_3^{-1} + \rangle + 0.693\psi_3^{-2} - \rangle - 0.518\psi_3^0 + \rangle - 0.154\psi_3^1 - \rangle$ $- 0.154\psi_3^{-2} + \rangle - 0.518\psi_3^{-1} - \rangle + 0.693\psi_3^0 + \rangle + 0.477\psi_3^1 - \rangle$

表 8 位于 SrF_2 晶体中四角对称中心 Ce^{3+} 离子的能级与波函数(不考虑 $4f-5d$ 混合)

	$E_n(\text{cm}^{-1})$	Ψ_n
1	-1804.12	$-0.092\phi_3^{-2} + \rangle + 0.066\phi_3^{-1} - \rangle - 0.293\phi_3^0 + \rangle + 0.949\phi_3^1 - \rangle$ $0.949\phi_3^{-3} + \rangle - 0.293\phi_3^{-2} - \rangle + 0.066\phi_3^1 + \rangle - 0.092\phi_3^0 - \rangle$
2	-1094.72	$0.851\phi_3^{-2} + \rangle - 0.509\phi_3^{-1} - \rangle + 0.031\phi_3^0 + \rangle + 0.127\phi_3^1 - \rangle$ $0.127\phi_3^{-3} - \rangle + 0.031\phi_3^{-2} - \rangle - 0.509\phi_3^1 + \rangle + 0.851\phi_3^0 - \rangle$
3	-1002.85	$0.037\phi_3^{-3} - \rangle - 0.646\phi_3^0 + \rangle + 0.763\phi_3^1 - \rangle$ $0.763\phi_3^{-1} + \rangle - 0.646\phi_3^0 - \rangle + 0.037\phi_3^1 + \rangle$
4	375.77	$0.998\phi_3^{-3} - \rangle + 0.061\phi_3^0 + \rangle + 0.003\phi_3^1 - \rangle$ $0.003\phi_3^{-1} + \rangle + 0.061\phi_3^0 - \rangle + 0.998\phi_3^1 + \rangle$
5	1000.14	$0.249\phi_3^{-3} + \rangle + 0.845\phi_3^{-2} - \rangle + 0.433\phi_3^0 + \rangle + 0.191\phi_3^1 - \rangle$ $0.194\phi_3^{-2} + \rangle + 0.433\phi_3^{-1} - \rangle + 0.845\phi_3^0 + \rangle + 0.249\phi_3^1 - \rangle$
6	1262.49	$0.647\phi_3^{-1} + \rangle + 0.761\phi_3^0 - \rangle - 0.049\phi_3^1 + \rangle$ $-0.049\phi_3^{-3} - \rangle + 0.761\phi_3^0 + \rangle + 0.647\phi_3^1 - \rangle$
7	1263.30	$0.481\phi_3^{-2} + \rangle + 0.741\phi_3^{-1} - \rangle - 0.447\phi_3^0 + \rangle - 0.143\phi_3^1 - \rangle$ $-0.143\phi_3^{-3} + \rangle - 0.447\phi_3^{-2} - \rangle + 0.741\phi_3^0 + \rangle + 0.481\phi_3^1 - \rangle$

向波函数延伸效应的一种可能原因。当然,以上结论还有待于对更多不同晶体,不同离子能级劈裂的计算结果来证实。

参 考 文 献

- [1] J. O. Artman, and J. Marphy, Proceedings of the International Conference on Paramagnetic Resonance, p. 614 (1963), edited by W. Low.
- [2] D. J. Newman, *Adv. Phys.*, **20** (1971), 197.
- [3] R. Lang, *Canad. J. of Research*, **13A** (1955), 1; **14A** (1956), 27.
- [4] W. J. Manthey, *Phys. Rev. B*, **8** (1973), 4086.
- [5] N. V. Starostin *et al.*, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **35** (1973), 277.
- [6] N. V. Starostin, in *Crystal Spectroscopy*, (Nauka Moscow 1976), 12.
- [7] G. L. Walker, and R. W. Mives, *Phys. Rev. B*, **21** (1980), 1876.
- [8] A. K. Gerasyuk, and N. V. Starostin, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **48** (1980), 416.

INFLUENCE OF ODD PARITY CRYSTAL FIELD ON LEVEL SPLITTING OF Ce^{3+} IONS

YANG GUI-LIN XU YOU CHU DA-PING XUE DENG-PING ZHAI HONG-RU

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

In this paper, we calculated the influence of $5d-4f$ mixing caused by odd parity crystal field on level splitting of Ce^{3+} ions in CaF_2 and SrF_2 lattices. Results indicated that odd parity crystal field effect on level splitting may be fairly large. For lower levels in CaF_2 , the contribution of odd parity crystal field may amount to 15—30%. The order of 1st and 2nd excited states even reverses. On the other hand, it has been shown that configuration mixing is one of the possible mechanisms causing the extension of radial wave functions of ions in crystal.