

$\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ 能级晶场分裂链的计算

夏上达 黄复华 徐彭寿

(中国科学技术大学)

1983年10月10日收到

提 要

本文首次在稀土离子晶场光谱拟合中引进了唐敖庆等人的张量算符方法^[1],从而获得了激光和上转换材料 $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ 对应于晶场群链 ($R_3 \supset T_d \supset D_{2d} \supset S_4$) 的能级分裂链,逐级晶场参量值和逐级近似波函数.这就为分析其有关空间电荷分布构形,讨论其光谱强度和其它光学、磁学、热力学性质等提供了逐级近似的依据.

一、引 言

关于稀土离子的晶场拟合,国际上一直采用 B_k^q 参量、 R_3 群表示基和 μ 量子数分类的方法.

本文采用文献[1]的张量算符方法,诸晶场参量直接指示逐级晶场的真正强度,因而可方便的得到能级分裂链(即能确定各晶场能级在晶场群链的诸高对称群中所属的表示),判断各级晶场的相对重要性,并可在任意一级近似下讨论能级分裂、状态量子数混合、量子跃迁等问题.特别是,根据各级晶场的重要程度及该级晶场的选择定则,通过简单的定性讨论,就可对这些问题作出重要的判断.另一方面,本文采用的是晶场点群表象,对状态和能量矩阵的划分是准确的.

$\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ 是重要的激光和上转换材料,且有较可靠的实验能级数据^[2].但文献[2]在用 B_k^q 拟合它的能级时,抛弃了五个难以拟合的能级,其中也包括我们将在后续两文中要计算和讨论其辐射、无辐射寿命的 1D_2 晶场能级.所以,既作为新方法的例子,又为了后续两文的需要,我们在本文中用新法拟合了它的晶场能级.

二、哈密顿量

系统的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}_f + \hat{H}_c = \hat{H}_f + (\hat{H}_T + \hat{H}_D + \hat{H}_S), \quad (1)$$

其中, $\hat{H}_f$ 是准自由离子哈密顿量,它含 $E^1, E^2, E^3, \xi_{4f}, \alpha, \beta, \gamma$ 七个常用参量. $\hat{H}_c$ 是晶场哈密顿量,它所包含的三项哈密顿算符均按其作为 R_3 和 T_d 群不可约表示基的变换性标出如下(和文献[1]稍有不同):

T_d 晶场:

(也即每个晶场矩阵元所含项数)也较少, 逐级的计算它们, 最终就可做出 S_4 的晶场能量矩阵.

四、矩阵对角化和参量拟合

1. 拟合目标和调节的参量

如前所述, 文献[2]用参量 B_q^k 所作的拟合使某些能级符合很差. 例如

实验值	1G_4			1D_2	
	10112	10217	10313	16740	16810
		(逆序)	$\wedge$	(逆序)	
文献[2]拟合值	10170	10140	10592	16868	16817

其中特别是 1D_2 最低的两个晶场能级出现了严重的逆序 (-51cm^{-1}). 它又是要着重讨论的发光能级. 所以, 我们在拟合目标中不再抛弃任何已观测到的晶场能级 (共测到 46 个).

我们将七个晶场参量均作为可调的. 而关于自由离子参量, 不象文献[2]中那样照搬水溶液中 Pr^{3+} 的参量值和中间耦合系数, 而是稍微调节了 $E^1, E^3, \xi_{4f}, \alpha$ 四个参量以更接近于 Pr^{3+} 所处的 LiYF_4 基质中的有效中心场环境, 从而使文献[2]等在自由离子能量矩阵中所引入的补充对角元 (弥补七参量之不足, 以保证后继晶场拟合能得到较正确的参量值) 较小一些, 并且一次选定它们即不再调节.

2. 反复拟合

首先, 据文献[2]中数据尝试指定各能级的 T_d 对称性和能级数据 (可能性不唯一), 从而算出它们在逐级对称群中的实验“重心能级”. 把它们作为最初的“逐级拟合目标”——即下级晶场参量为 0 时的拟合目标. 编制了 Fortran 程序, 先在微型机、后在 IBM-4331 型机上逐级进行矩阵对角化拟合计算. 由此选定定性的能级分裂链 (主要是各能级的 T_d 对称性)、逐级晶场参量初值, 并可分析出逐级晶场微扰所造成的逐级“重心移动”的大小. 然后从前述各级实验“重心能级”中逐级扣除这些“移动”, 就得到新的“各级拟合目标”, 再进行逐级拟合. 这样的过程要反复进行.

五、计算结果和讨论

1. 拟合参量值和拟合误差

1) 所选出的一组较好参量值为 (单位为 cm^{-1})

$$\begin{aligned}
 E^1 &= 4630.0, & E^2 &= 21.9, & E^3 &= 469.2, & \xi_{4f} &= 730.8, \\
 \alpha &= 21.1, & \beta &= -799.9, & \gamma &= 1342.9, \\
 T^{(4)} &= -2018.0, & T^{(6)} &= -1670.0, & D^{(2)} &= -350.0, & D^{(4)} &= -600.0, \\
 D^{(6)} &= 830.0, & S^{(4)} &= -100.0, & S^{(6)} &= -300.0.
 \end{aligned}$$

从这些数据可以看出各级晶场的强度.

表 1 $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ 能级晶场分裂链的计算结果

R_3 准自由离子能级	$T^{(4)}, T_d, T^{(6)}$	$D^{(2)}, D_{2d}^{(4)}, D^{(6)}$	$S^{(4)}, S_4, S^{(6)}$	实验能级
$^3\text{H}_4$ —336	T_2 —92	Γ_4 —19	Γ_2 —19	0
		Γ_5 —114	$\Gamma_{3,4}$ —114	79
		Γ_2 —298	Γ_1 —264	220
	A_1 —380	Γ_1 —302	Γ_1 —335	...
	T_1 —412	Γ_5 —470	$\Gamma_{3,4}$ —470	496
	E —459	Γ_3 —487	Γ_2 —487	...
		Γ_1 —489	Γ_1 —488	...
		Γ_2 —2297	Γ_1 —2295	2253
	T_{1b} —2293	Γ_5 —2298	$\Gamma_{3,4}$ —2296	2272
		Γ_3 —2284	Γ_2 —2284	2280
$^3\text{H}_5$ —2383	E —2305	Γ_1 —2329	Γ_1 —2329	2297
	T_{1a} —2509	Γ_5 —2405	$\Gamma_{3,4}$ —2407	2341
	T_2 —2521	Γ_4 —2537	Γ_2 —2536	2549
		Γ_2 —2565	Γ_1 —2567	
		Γ_5 —2574	$\Gamma_{3,4}$ —2574	
		Γ_4 —4358	Γ_2 —4353	4314
	T_{2a} —4432	Γ_5 —4411	$\Gamma_{3,4}$ —4409	4394
	A_1 —4441	Γ_1 —4440	Γ_1 —4439	
		Γ_5 —4478	$\Gamma_{3,4}$ —4477	4454
	T_1 —4490	Γ_2 —4511	Γ_1 —4511	4486
$^3\text{H}_6$ —4534	E —4719	Γ_3 —4548	Γ_2 —4539	
	T_{2b} —4766	Γ_4 —4607	Γ_2 —4616	4557
		Γ_1 —4840	Γ_1 —4840	
		Γ_5 —4890	$\Gamma_{3,4}$ —4890	4907
	A_2 —4863	Γ_3 —4879	Γ_2 —4879	4945
		Γ_1 —5198	Γ_1 —5199	
	T_2 —5198	Γ_4 —5209	Γ_2 —5207	5201
		Γ_5 —5184	$\Gamma_{3,4}$ —5186	5221
	E —5216	Γ_3 —5282	Γ_2 —5285	5342
	T_2 —6490	Γ_5 —6488	$\Gamma_{3,4}$ —6488	6481
$^3\text{F}_3$ —6623		Γ_4 —6510	Γ_2 —6516	6521
		Γ_2 —6555	Γ_1 —6556	6586
	T_1 —6603	Γ_5 —6632	$\Gamma_{3,4}$ —6632	6671
	A_2 —6674	Γ_3 —6673	Γ_2 —6673	6686

表 1 (续)

R_3 准自由离子能级	$T^{(4)}, T_d, T^{(6)}$	$D^{(2)}, D^{(4)}, D^{(6)}$	$S^{(4)}, S_4, S^{(6)}$	实验能级
3F_4 —7109		Γ_1 —6947	Γ_1 —6947	6920
	T_2 —6941	Γ_3 —6927	$\Gamma_{3,4}$ —6927	6942
	E —7027	Γ_4 —6958	Γ_2 —6958	6983
	T_1 —7105	Γ_2 —7114	Γ_1 —7114	7105
		Γ_3 —7097	Γ_2 —7098	7116
		Γ_5 —7114	$\Gamma_{3,4}$ —7115	7142
	A_1 —7198	Γ_1 —7214	Γ_1 —7215	7220
		Γ_1 —9721	Γ_1 —9720	9699
	T_2 —9824	Γ_5 —9763	$\Gamma_{3,4}$ —9763	9832
		Γ_4 —9911	Γ_2 —9900	9930
1G_4 —10038	E —9862	Γ_3 —9995	Γ_2 —10005	10011
	T_1 —10121	Γ_5 —10127	$\Gamma_{3,4}$ —10129	10112
		Γ_2 —10109	Γ_1 —10108	10217
	A_1 —10498	Γ_1 —10506	Γ_1 —10508	10313
	E —16850	Γ_3 —16838	Γ_2 —16836	16740
		Γ_1 —16851	Γ_1 —16851	16810
	T_2 —17178	Γ_5 —17104	$\Gamma_{3,4}$ —17103	17083
		Γ_4 —17323	Γ_2 —17323	17406
	A_1 —20862	Γ_1 —20860	Γ_1 —20860	20860
		Γ_3 —21237	Γ_2 —21234	
3P_0 —20588		Γ_4 —21245	Γ_2 —21247	
	A_2 —21309	Γ_3 —21353	Γ_2 —21354	
	E —21330	Γ_1 —21372	Γ_1 —21371	
	T_{2b} —21333	Γ_5 —21373	$\Gamma_{3,4}$ —21372	
	T_1 —21509	Γ_5 —21480	$\Gamma_{3,4}$ —21480	
		Γ_2 —21564	Γ_1 —21564	
	T_{2a} —21787	Γ_5 —21675	$\Gamma_{3,4}$ —21675	
	T_1 —21844	Γ_2 —21763	Γ_1 —21764	
		Γ_5 —21935	$\Gamma_{3,4}$ —21935	
		Γ_4 —21942	Γ_2 —21943	
1I_6 —21748	A_1 —21938	Γ_1 —21966	Γ_1 —21966	
	E —22590	Γ_1 —22550	Γ_1 —22550	22498
		Γ_5 —22638	$\Gamma_{3,4}$ —22639	22645
		Γ_3 —22640	Γ_2 —22641	
	T_2 —22659	Γ_4 —22717	Γ_2 —22717	
		Γ_1 —48820	Γ_1 —48820	
3P_2 —22821				
1S_0 —47699	A_1 —48819			

2) 可引入如下两量描述拟合误差

$$(1) \quad \varepsilon_1 = \sqrt{\sum_{i=1}^{46} \Delta E_i^2} \quad \text{描述总的拟合误差. 其中 } \Delta E = E_{\text{计}} - E_{\text{实}}.$$

$$(2) \quad \varepsilon_2 = \sqrt{\sum_i (\delta E_{\text{实}} - \delta E_{\text{计}})^2} \quad \text{定量描述总的逆序程度. 其中 } \delta E \text{ 为拟合出现“逆序”的一对能级值之差. 求和指标 } i \text{ 遍及所有“逆序对”}.$$

上述参数组的拟合和文献[2]的拟合比较如下:

	ε_1	逆序对数	ε_2
文献[2]	338cm^{-1}	4	193cm^{-1}
本文	332cm^{-1}	7	154cm^{-1}

本文逆序对的 $\delta E_{\text{计}}$ 总不大于 20cm^{-1} , 故 ε_2 小得多. 特别是, 1D_2 的最低两能级的拟合值之差已成为 $+15\text{cm}^{-1}$, 不逆序了.

2. 晶场分裂链

在最后选定的七个晶场参量中, 特别令 $S^{(k)} = 0$ 或及 $D^{(k)} = 0$, 或及 $T^{(k)} = 0$, 利用 S_4 群复矩阵对角化程序就可方便地得到 70 个能级的分裂链, 见表 1. 其中, 关于未观测到的 24 个能级的预言, 和文献[2]有相当大的不同.

3. 逐级近似有效定态波函数

本文得到了 $R_3 \supset T_d \supset D_{2d} \supset S_4$ 逐级近似下的定态波函数. 利用它们可在任何一级近似下讨论各种光学、磁学、热力学性质. 我们已在 D_{2d} 近似下用它拟合了谱强的 Judd-Ofelt 全参量, 计算了发光能级 3P_0 , 1D_2 等的辐射跃迁几率, 并结合其实验寿命讨论了其无辐射跃迁几率等问题^[5,6].

4. 通过一定晶场模型, 根据本文所给的晶场参量值可获得有关空间电荷分布构形的逐级近似概念, 从而可为从头计算晶场参量、特别是奇宇称晶场参量和 J-O 全参量提供逐级近似的依据.

5. D_{2d} 近似是一种较好的近似

这由表 1 可明显看出 (其 $\varepsilon_1 = 337\text{cm}^{-1}$, $\varepsilon_2 = 159\text{cm}^{-1}$, 逆序对数为 8). 这除了因为 $S^{(4)}$ 和 $S^{(6)}$ 都不很大外, 还因为它们只是作为虚部成份影响非对角矩阵元的模.

刘世宇同志帮助完善了程序, 并参加了部分工作, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] 唐敖庆等, 配位场理论方法, 科学出版社, 北京, (1979).
- [2] L. Esterowitz, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **19** (1979), 6442.
- [3] M. R. Rotenberg, *et al.*, The 3-j and 6-j symbols, M. I. T. Press, Cambridge, Mass. (1959).
- [4] C. W. Nielson, *et al.*, Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n , and f^n Configurations, M. I. T. Press, Cambridge, Mass. (1964).
- [5] 徐彭寿等, 待发表.
- [6] 夏上达等, 待发表.

CALCULATION FOR THE SPLITTING CHAIN OF CRYSTAL-FIELD ENERGY LEVELS OF Pr^{3+} -DOPED LiYF_4 CRYSTAL

XIU SHANG-DA HUANG FU-HUA XU PENG-SHOU

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

In this paper, Tang's tensor operator method is applied to a fitting calculation of crystal-field energy levels of the rare earth ions. The splitting chain of energy levels of $\text{LiYF}_4: \text{Pr}^{3+}$, crystal-field parameters and approximate wave functions corresponding to the crystal-field group chain $R_3 \supset T_d \supset D_{2d} \supset S_4$ are obtained. These results can be used to analyse various problems, such as space charge distribution, spectral line intensity and other optical, magnetic and thermodynamic properties in cases with different approximate symmetry.