

稀土化合物 RX 的晶场参数分析

杨桂林 徐 游 卢德林 翟宏如

(南京大学物理系)

1985 年 10 月 12 日收到

提 要

本文对 NaCl 型结构的稀土化合物 RX ($X = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 的晶场参数 $\bar{B}_q^0$ 的实验值进行了分析。在此基础上我们提出一个新的利用简单点电荷模型计算 RX 晶场参数 $\bar{B}_q^0$ 值的关系式: $\bar{B}_q^0 = k_1(\bar{B}_q^0)_0 + c_0$ 。用此关系式我们确定了一系列 RX 的晶场参数 $\bar{B}_q^0$ 值, 结果与实验值符合很好。对关系式的含义本文也作了充分讨论。

一、引 言

稀土化合物晶场参数 (CFP) 的确定是固体物理学中一个十分有兴趣的课题。实验上, 对于透明物质 CFP 可以从光谱或红外谱的分析导出; 对于非透明化合物中子非弹性散射技术则是唯一的有力工具。在这两种情况下拟合程序照例是不可缺少的。为使拟合程序很快地收敛, 并且有较小的误差, 作为输入参数, 一组最佳 CFP 值便是十分需要的。

至今, 计算 CFP 值的理论方法有两种: 一种是根据简单的点电荷模型^[1]。在此模型中点阵格点被看作是点电荷, 晶场来自静电的相互作用; 另一种是涉及到更复杂的量子力学计算, 晶场来自各种量子力学效应, 例如共价键效应, 交换作用, 电荷渗透效应, 波函数重叠等^[2]。上述两种方法都各有不能令人满意的弱点。前者计算简便, 但结果往往与实验值相差甚远; 后者计算较为繁杂, 在具体计算中通常需要引入一些简化, 这样, 结果也不可避免地包含某种不确定的因素。为克服上述理论方法的不足之处, 近年来不少作者在点电荷模型的基础上寻找改进的办法^[3,4]。

本文对 NaCl 型结构的稀土化合物 RX ($R = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$; $X = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 的 CFP 的实验数据进行了分析, 在此基础上提出一个新的借助于点电荷模型计算晶场参数 $\bar{B}_q^0$ 值的关系式, 用此关系式我们计算了上述稀土化合物的晶场参数 $\bar{B}_q^0$ 值, 结果与实验值符合得相当好, 并且还预言了一些 RX 的 $\bar{B}_q^0$ 值。最后对该关系式的含义作了充分讨论。

二、点电荷模型

根据点电荷模型, 稀土离子在晶场中的势能可以表示为

$$V_p = \sum_i \sum_{\lambda k} A_{\lambda}^k \langle r^{\lambda} \rangle_{4f} Y_{\lambda}^k(\theta_i, \varphi_i). \quad (1)$$

式中 (θ_i, φ_i) 表示稀土离子中第 i 个 4f 电子的角度坐标, 而

$$A_{\lambda}^k = - \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1} \right) e^2 \sum_j \frac{q_j}{R_j^{\lambda+1}} Y_{\lambda}^{k*}(\theta_j, \varphi_j). \quad (2)$$

令 $B_{\lambda}^k = A_{\lambda}^k \langle r^{\lambda} \rangle_{4f}$, 则 B_{λ}^k 称为晶场参数 (CFP). 在一些文献中^[5] 平均值 $\langle r^{\lambda} \rangle_{4f}$ 已经给出, 所以只要知道点阵格点的几何位置 $(R_j, \theta_j, \varphi_j)$ 和格点上的电荷量 q_j , 则晶场参数 B_{λ}^k 不难从 (2) 式计算出来.

对于具有立方对称性的稀土化合物 RX, (1) 式可以进一步简化, 用 Stevens 等效算符表示出来, 则有^[6]

$$V_p = \bar{B}_4^0 \beta_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + \bar{B}_6^0 r_6 (O_6^0 - 21O_6^4). \quad (3)$$

若仅考虑近邻格点的贡献, 则根据 RX 的晶格结构, 计算出来的晶场参数 $\bar{B}_4^0$ 为

$$\bar{B}_4^0 = 14e^2 \frac{q_i}{a^5} \langle r^4 \rangle_{4f}. \quad (4)$$

$$\bar{B}_6^0 = 6e^2 \frac{q_i}{a^7} \langle r^6 \rangle_{4f}. \quad (5)$$

式中 a 为晶格常数.

三、一个新的确定 $\bar{B}_4^0$ 值的关系式

Bucher 和 Maita 最早研究了稀土化合物 PrX 的晶场参数 $\bar{B}_4^0$ 值与近邻格点上离子 (配位子) 的电负性 ϵ_L 之间的关系^[7], 发现 $\bar{B}_4^0$ 的实验值与 ϵ_L 成线性关系. 根据这个线索我们进一步分析了 RX ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Tm}$, Dy ; $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 的 $\bar{B}_4^0$ 实验值与配位子电负性 ϵ_L 之间的关系, 利用文献 [8] 提供的 $\bar{B}_4^0$ 实验值和 Gordy 和 Thomas 计算的 ϵ_L 值^[9]: $\epsilon_L(\text{N}) = 3.0$, $\epsilon_L(\text{P}) = 2.1$, $\epsilon_L(\text{As}) = 2.0$, $\epsilon_L(\text{Sb}) = 1.825$, $\epsilon_L(\text{Bi}) = 1.8$, 我们发现 $\bar{B}_4^0$ 的实验值与 ϵ_L 之间确实满足线性关系, 见图 1. 这样的关系可以概括地表示为

$$(\bar{B}_4^0)_{\text{exp}} = k_1 \epsilon_L + c_1. \quad (6)$$

式中常数 k_1, c_1 的值仅依赖于稀土离子, 不同的稀土离子的 k_1, c_1 值列于表 1 中.

另一方面, 对于化合物 RX , 我们根据 (4) 式即点电荷模型计算了 $\bar{B}_4^0$ 值, 将计算出来的 $\bar{B}_4^0$ 值表示成 ϵ_L 的函数, 则发现 $\bar{B}_4^0$ 值与配位子的电负性 ϵ_L 也成线性关系 (见图 2).

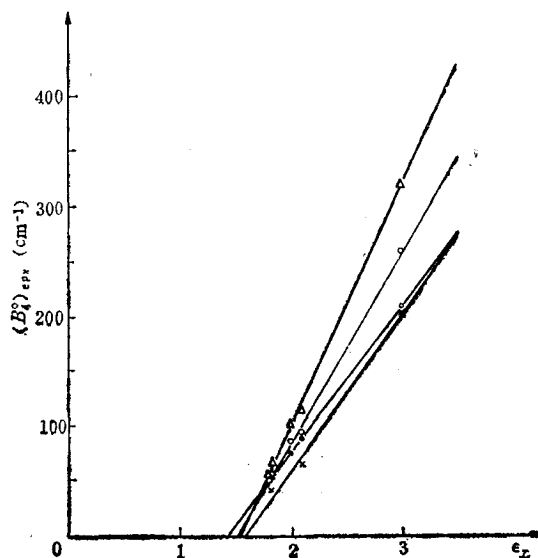


图 1 $(\bar{B}_4^0)_{\text{exp}}$ 与配位子电负性 ϵ_L 的关系

Δ 为 PrX ; $\circ$ 为 NdX ; $\bullet$ 为 DyX ; $\times$ 为 TmX

表 1 常数 k_i 和 c_i 值 (c_i 值的单位为 cm^{-1})

RX	k_1	c_1	k_2	c_2	k_3	c_3
PrX	219.9	-340.7	176.4	-226.9	1.247	-57.87
NdX	174.0	-264.6	127.9	-149.6	1.356	-60.57
DyX	142.7	-226.1	104.2	-132.0	1.378	-46.63
TmX	132.6	-189.4	84.0	-109.8	1.572	-16.39

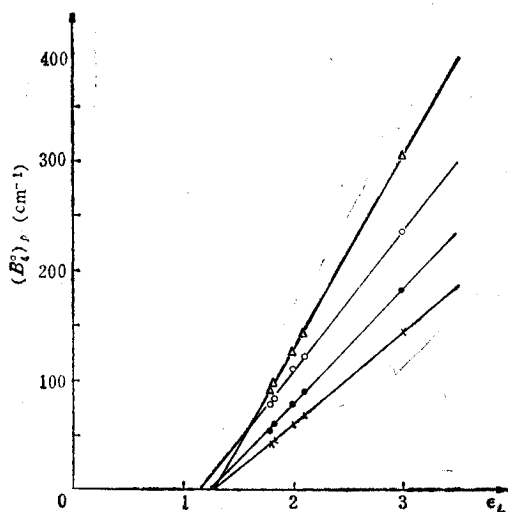
$$(\bar{B}_4^0)_p = k_2 \varepsilon_L + c_2. \quad (7)$$

同样, 常数 k_2 , c_2 值仅依赖于稀土离子. 对不同的稀土离子, k_2 , c_2 值也列于表 1 中.

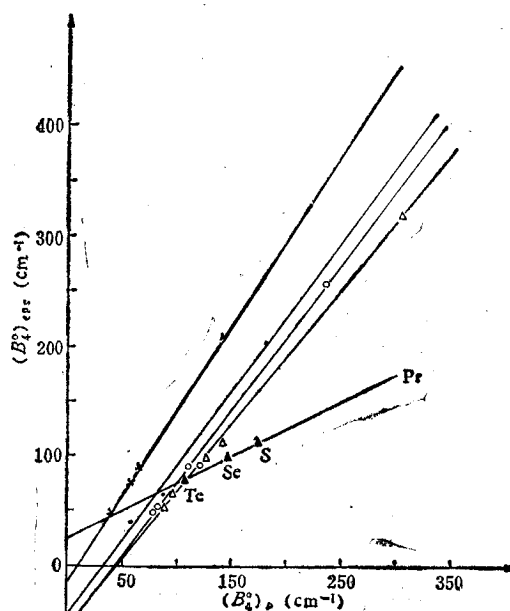
从 (6) 和 (7) 式不难看出, 消去 ε_L 可以得到实验值 $(\bar{B}_4^0)_{\text{exp}}$ 与计算值 $(\bar{B}_4^0)_p$ 之间的关系

$$(\bar{B}_4^0)_{\text{exp}} = k_3 (\bar{B}_4^0)_p + c_3. \quad (8)$$

事实上, 文献 [8] 的实验值与我们点电荷计算值 $(\bar{B}_4^0)_p$ 是确实满足线性关系的, 见图 3.

图 2 $(\bar{B}_4^0)_p$ 与配位离子电负性 ε_L 的关系

图例同图 1

图 3 $(\bar{B}_4^0)_{\text{exp}}$ 与 $(\bar{B}_4^0)_p$ 的关系

图例同图 1

从最小二乘法拟合的直线我们得到的常数 k_3 , c_3 值也列于表 1 中.

四、与实验的比较

实际上 (8) 式提供一个的借助于点电荷模型计算稀土化合物 RX 的晶场参数 $\bar{B}_4^0$ 值的关系式:

$$\bar{B}_4^0 = K_3(\bar{B}_4^0)_p + c_3. \quad (9)$$

以下我们分两种情况讨论(9)式与实验值的比较。

1. 对于同一稀土离子和不同配位子情况

为了从(9)式确定晶场参数 $\bar{B}_4^0$ 值, 我们需要事先确定常数 k_3, c_3 , 因为 $(\bar{B}_4^0)_p$ 值通

表2 各种 $\bar{B}_4^0$ 值的比较
 $\Delta = \bar{B}_4^0 - (\bar{B}_4^0)_{\text{exp}} / (\bar{B}_4^0)_{\text{exp}}$

化合物	a (Å)	$(\bar{B}_4^0)_p$ (cm^{-1})	$\Delta(\%)$	$\bar{B}_4^0$ (cm^{-1})	$\Delta(\%)$	$(\bar{B}_4^0)_{\text{exp}}$ (cm^{-1})
CeP	5.90	184.9		183.3		
CeAs	6.06	161.7		158.1		
CeSb	6.40	123.1		116.3		
CeBi	6.49	114.8		107.3		
PrN	5.06	302.5	-5.793	319.4	-0.52	321.1
PrP	5.893	141.2	26.98	118.2	6.33	111.2
PrAs	6.018	127.1	26.59	100.7	0.30	100.4
PrSb	6.364	96.1	43.65	62.0	-7.34	66.9
PrBi	6.488	90.0	62.16	54.4	-2.11	55.5
NdN	5.14	233.0	-10.11	255.4	-1.45	259.2
NdP	5.863	120.7	31.62	103.1	12.41	91.7
NdAs	5.970	110.2	28.89	88.9	4.02	85.5
NdSb	6.326	82.5	48.65	51.3	-7.48	55.5
NdBi	6.410	77.2	51.08	44.2	-13.50	51.1
SmN	5.035	224.3		247.1		
SmP	5.75	115.5		98.4		
SmAs	5.91	100.7		78.1		
SmSb	6.26	75.5		43.7		
SmBi	6.35	70.3		36.6		
DyN	4.895	180.0	-11.89	201.5	-1.37	204.3
DyP	5.643	88.4	38.13	75.2	17.55	64.0
DyAs	5.79	77.7		60.5		
DySb	6.14	58.0	39.09	33.3	-20.21	41.7
DyBi	6.24	53.5		27.1		
ErN	4.83	163.9		221.9		
ErP	5.595	78.6		91.6		
ErAs	5.734	69.5		77.7		
ErSb	6.095	51.2		49.7		
ErBi	6.19	47.4		43.9		
TmN	4.80	142.5	-31.79	207.7	-0.58	208.9
TmP	5.56	68.3	-23.26	91.0	2.26	89.0
TmAs	5.71	59.8	-18.86	77.6	5.35	73.7
TmSb	6.08	43.7	-20.40	52.3	-4.69	54.9
TmBi	6.18	40.3	-17.92	47.0	-4.39	49.1
YbN	4.775	148.0		241.1		
YbP	5.543	70.2		112.4		
YbAs	5.69	61.6		98.2		
YbSb	6.067	44.7		70.2		

过点电荷模型即(4)式很容易计算出来. 将(9)式应用于同一稀土离子、两种不同配位子化合物, 并与实验比较, 这样可以确定出 k_3, c_3 . 对于相同稀土离子的其它化合, $\bar{B}_4^0$ 值可直接利用已知的 k_3, c_3 值通过(9)式计算出来. 利用表1中给出的常数 k_3, c_3 值, 我们计算了上述稀土化合物RX的晶场参数 $\bar{B}_4^0$ 值, 将结果列于表2. 在表2中我们同时还列出点电荷模型给出值和实验值. 从表2所列数据的比较可以看出: 关系式(9)给出的结果与实验值符合得相当好.

2. 对于不同稀土离子情况

考虑到常数 k_3, c_3 值仅依赖于稀土离子, 我们设想 k_3, c_3 值与稀土离子的平均值 $\langle r^4 \rangle_{4f}$ 有关是合理的. 根据表1中列出的RX($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tm}$)的 k_3, c_3 值, 我们找到 k_3, c_3 值分别与平均值 $\langle r^4 \rangle_{4f}$ 的函数关系. 图4和图5分别给出相应的函数关系的曲

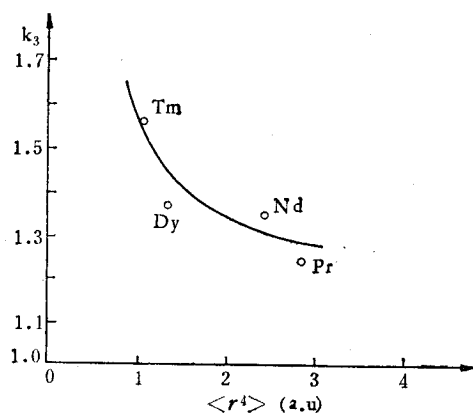


图4 k_3 与 $\langle r^4 \rangle_{4f}$ 之间的关系

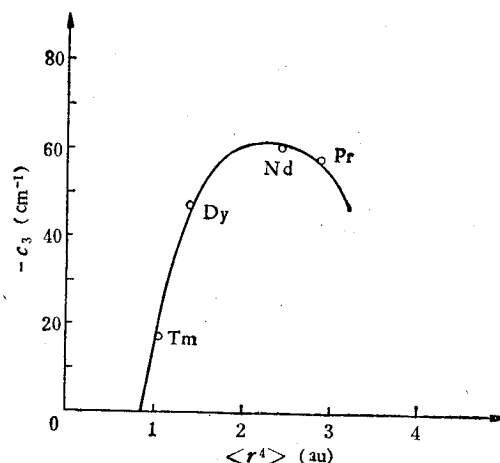


图5 c_3 与 $\langle r^4 \rangle_{4f}$ 之间的关系

线表示. 其它稀土离子(如 Ce, Sm, Er, Yb 等)的 k_3, c_3 值可以通过内插和外推. 使用这种方法我们分别计算了RX ($R = \text{Ce, Sm, Er, Yb}$)的晶场参数 $\bar{B}_4^0$ 值(见表2). 目前这些稀土离子的实验值尚不可得, 上述计算结果还只是一种预言, 有待实验进一步证实.

五、讨论和结论

对于稀土化合物RX, 晶场六次项 $\bar{B}_6^0$ 值与四次项 $\bar{B}_4^0$ 值相比较, 其值是很小的, 不到10%^[8], 因此可以期望本文提出的计算 $\bar{B}_4^0$ 值的关系式(9), 对于RX化合物晶场能谱的解释是十分有用的.

如果我们将(9)式改写成

$$\bar{B}_4^0 = (\bar{B}_4^0)_f + (k_3 - 1)(\bar{B}_4^0)_f + c_3$$

或

$$\bar{B}_4^0 = (\bar{B}_4^0)_f + R(\bar{B}_4^0)_f + c.$$

式中 $R = (k_3 - 1)$, $c = c_3$, 则(9)式的物理含义是相当明显的. 上式右边第一项表示

点电荷对晶场参数的贡献。第二项表示能够等效成点电荷的其它效应的贡献, 例如屏蔽效应, 电多极矩效应等。而第三项表示各种不能等效成点电荷的效应的贡献, 例如共价键效应等。由于 c 值一般不等于零, 并有一定的值(见图 5), 所以企图通过单纯的静电模型的修正, 使静电的点电荷模型完全符合实验的做法并不是很成功的。另一方面文献 [3] 企图把共价键效应、波函数重叠等量子力学原因归纳于点电荷, 并提出一个唯象的计算点电荷 q_i 和中心离子与配位离子之间距离 R_i 的公式

$$q_i = \frac{V_m}{N_L} \frac{\epsilon_L - \epsilon_m}{\epsilon_m},$$

$$R_i = R_0 \frac{\epsilon_L}{\epsilon_L + \epsilon_m}.$$

事实上用上面公式计算的结果也不能与实验很好符合。这进一步说明了式中 c 的贡献是不能完全纳入点电荷贡献的。

对稀土化合物 RX ($X = S, Se, Te$) 我们也发现晶场参数实验值 $(\bar{B}_4^0)_{\text{exp}}$ 与 $(\bar{B}_4^0)_p$ 之间存在线性关系, 见图 3。所以可以推测关系式 (9) 也适用于稀土元素与 VI 族元素化合物晶场参数 $\bar{B}_4^0$ 值的计算。

参 考 文 献

- [1] H. A. Bethe, *Ann. Phys.*, 3(1929), 133
- [2] M. M. Ellis, D. J. Newman, *J. Chem. Phys.*, 47(1967), 1986.
- [3] Zygmunt Zolnierak, *J. Phys. Chem. Solids.*, 45(1984), 523.
- [4] S. Adam *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, (6)105(1981), 85.
- [5] F. G. Wakim *et al.*, *Phys. Rev.*, A5(1972), 1121.
- [6] K. W. H. Steevens, *Proc. Phys. Soc. London*, A65(1952), 209.
- [7] E. Bucher and J. P. Maita, *Solid Stat. Commun.*, 13(1973), 215.
- [8] F. Hulliger, *Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths*, Vol 4 (p. 170—179), North Holland, Amsterdam, (1973).
- [9] W. Gordy and W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 24(1956), 439.

ANALYSIS ON CRYSTAL FIELD PARAMETER OF RARE EARTH IONS IN RX COMPOUNDS

Yang Gui-ling Xu You Lu De-ling Zhai Hong-ru

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

The experimental data of CFP $\bar{B}_4^0$ of rare earth ions in RX compounds is analyzed. On this basis, we propose a new relation, through which the CFP $\bar{B}_4^0$ values in RX compounds can be calculated by the simple point charge model, namely, $\bar{B}_4^0 = k_3(\bar{B}_4^0)_p + c_3$. The CFP $\bar{B}_4^0$ values in a lot of RX compounds were determined by this relation. Results are in good agreement with experimental values. Finally, the meaning of the relation are discussed.