

晶体中稀土离子能级重心的位移

张 思 远

(中国科学院长春应用化学研究所)

1986 年 9 月 9 日收到

提 要

本文从理论上讨论了晶场作用对稀土离子能级重心位移的影响,具体计算了 J 混效应对 15 个含 Nd^{3+} 离子的晶体中的 4I_1 能级重心的位移. 结果指出 J 混效应加宽了光谱项 ^{2S+1}L 由于自旋轨道耦合导致的能级劈裂宽度,并且与晶体基质的组成、结构有关.

一、引 言

一般认为稀土离子在晶体中受到晶场作用只是使自由离子的能级劈裂为 Stark 能级,但是实验和理论计算发现同一稀土离子在不同的晶体基质中不仅劈裂状况不同,同一能级重心的位置也各不相同,因此,对晶场作用的详细情况必须进行重新分析. 对稀土离子来说,由于 5s, 5p 壳层的屏蔽作用,自旋-轨道相互作用比晶场作用大,晶场作用可以看做为对 $^{2S+1}L_J$ 能级的微扰,其中 S , L 和 J 分别为自旋、轨道和总角动量量子数. 这种微扰作用可以引起几种效应,首先是晶场中的球对称部分,即晶场的零次项,在晶场计算中认为它对劈裂无贡献而忽略. 作者曾指出它是造成真正的自由离子和晶体中所说的自由离子能级差别的重要原因,也就通常所说的电子云扩大效应^[1]. 晶场的奇次项可以引起相反宇称的组态相混淆,导致 $f-f$ 跃迁^[2]. 晶场的偶次项可以引起能级劈裂和 J 混效应. 能级劈裂是人们所熟知的, J 混效应除了对不同 J 的状态产生混淆外,对能级究竟有什么具体影响尚未认真研究. 本文重点讨论这个问题,先进行理论分析,然后对 15 个含 Nd^{3+} 离子的晶体计算,得到了这种效应所引起的能级重心的位移.

二、理 论 分 析

在晶体中稀土离子体系的哈密顿量为

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

H_0 为自由离子的哈密顿量, V 为晶场位能,其表达式在点群对称下可写为^[3]

$$V = \sum_{kb} D_{kb} U_{r_0}^{kb}, \quad (2)$$

$$D_{kb} = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} B_{kb}, \quad (3)$$

$$B_{kb} = \sum_q \langle kb\Gamma_0\gamma_0 | kq \rangle B_{kq}, \quad (4)$$

$$U_{\gamma_0}^{kb\Gamma_0} = \sum_q \langle kq | kb\Gamma_0\gamma_0 \rangle U_{kq}, \quad (5)$$

式中 $B_{kq} = A_{kq} \langle r^k \rangle$ 为晶场参数, U_{kq} 为单位张量算符, b, Γ_0 和 γ_0 分别为群链 $O_3 \supset G_b \supset G_r \supset G_r$ 中 G_b, G_r 和 G_r 点群的不可约表示. 晶场位能 V 还可分为

$$V = V_0 + V_{od} + V_{ev}, \quad (6)$$

V_0 为晶场的零次项, V_{od} 为晶场的奇次项, V_{ev} 为晶场的偶次项. 奇次晶场对能级计算无意义, 偶次晶场有两个作用, 引起能级劈裂和 J 混效应, 为了便于区别这两种作用, 假设 $V_{ev}^{(1)}$ 只引起劈裂, $V_{ev}^{(2)}$ 只引起 J 混效应, 当然它们的具体表达式是相同的, 则 (1) 式可写为

$$H = H_0 + V_0 + V_{ev}^{(1)} + V_{ev}^{(2)}. \quad (7)$$

令

$$H_0 |\phi_J\rangle = E_J |\phi_J\rangle, \quad (8)$$

$$(H_0 + V_0) |\phi'_J\rangle = E'_J |\phi'_J\rangle. \quad (9)$$

$|\phi_J\rangle, E_J$ 分别为自由离子的波函数和能量本征值, $|\phi'_J\rangle, E'_J$ 分别为晶体中所说的自由离子的波函数和能量本征值, E_J 和 E'_J 之间的能量差是电子云扩大效应所导致的能级位移. 若用微扰论计算晶场能级, 由于初态为简并态, 需要解久期方程确定其本征值和本征函数, 设这样的本征值和本征函数已经求得, 则有

$$(H_0 + V_0 + V_{ev}^{(1)}) |\phi'_{Jr}\rangle = E'_{Jr} |\phi'_{Jr}\rangle, \quad (10)$$

$$E'_{Jr} = E'_J + E_r, \quad (11)$$

$$E_r = \langle \phi'_{Jr} | V_{ev}^{(1)} | \phi'_{Jr} \rangle. \quad (12)$$

若再考虑 $V_{ev}^{(2)}$ 的微扰作用, 根据假设它对能级无劈裂作用, 故可使用非简并微扰方法直接求得波函数和能级,

$$|\phi'_{Jr}\rangle = |\phi'_{Jr}\rangle + \sum_{j'} \frac{\langle \phi'_{j'r} | V_{ev}^{(2)} | \phi'_{Jr} \rangle}{E_{j'r} - E_{Jr}} |\phi'_{j'r}\rangle, \quad (13)$$

$$E'_{Jr} = E'_{Jr} + E_{Jr}^{(2)} + E_{Jr}^{(2)}, \quad (14)$$

$$E_{Jr}^{(2)} = \langle \phi'_{Jr} | V_{ev}^{(2)} | \phi'_{Jr} \rangle, \quad (15)$$

$$E_{Jr}^{(2)} = \sum_{j'} \frac{\langle \phi'_{j'r} | V_{ev}^{(2)} | \phi'_{Jr} \rangle^2}{E_{j'r} - E_{Jr}}. \quad (16)$$

由于 $V_{ev}^{(2)}$ 是引起 J 混效应的, 所以 $V_{ev}^{(2)}$ 作用在 $|\phi'_{Jr}\rangle$ 上, 必须改变 J 量子数, 即 $V_{ev}^{(2)} |\phi'_{Jr}\rangle = N_{j'r} |\phi'_{j'r}\rangle$, $N_{j'r}$ 为常数, 利用正交性, 显然, $E_{Jr}^{(2)} = 0$. 由于 J 混效应引起的 $^{2S+1}L_J$ 能级重心的位移为

$$\begin{aligned} \Delta E_J &= \frac{1}{2J+1} \left(\sum_{\Gamma} [\Gamma] E'_{Jr} - \sum_{\Gamma} [\Gamma] E'_{Jr} \right) \\ &= \frac{1}{2J+1} \sum_{\Gamma} [\Gamma] E_{Jr}^{(2)}, \end{aligned} \quad (17)$$

式中 $[\Gamma]$ 表示 Γ 能级的维数, 将 (2) 式到 (5) 式的结果代入 (17) 式, 得到

$$\Delta E_J = \frac{1}{2J+1} \sum_k S_k^2 \sum_{j'} \frac{(\phi'_{j'} \| U^k \| \phi'_j)^2}{E_j - E_{j'}}, \quad (18)$$

$$S_k^2 = \sum_b \frac{1}{2k+1} |D_{kb}|^2, \quad (19)$$

晶场强度参数可定义为^[4]

$$S = \left(\frac{1}{3} \sum_k S_k^2 \right)^{1/2}. \quad (20)$$

在光谱实验中可以测得 Stark 能级, 这些能级相对 $^{2S+1}L_J$ 能级重心的均方差为

$$\begin{aligned} \Delta_J^2(E) &= \frac{1}{2J+1} \sum_r [\Gamma] \left(E''_{jr} - \frac{1}{2J+1} \sum_r [\Gamma] E''_{jr} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2J+1} \sum_r [\Gamma] (E_r + E''_{jr})^2 - \Delta E_J^2, \end{aligned} \quad (21)$$

略去高级小量并代入晶场的表达式得

$$\begin{aligned} \Delta_J^2(E) &= \frac{1}{2J+1} \sum_r [\Gamma] E_r^2 \\ &= \frac{1}{2J+1} \sum_k S_k^2 (\phi'_j \| U^k \| \phi'_j)^2. \end{aligned} \quad (22)$$

三、计算结果

我们选择了 15 个含 Nd^{3+} 离子的激光晶体, 它们的能级已经测的较为完整^[5], 我们取 ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4F_{3/2}$ 五个多重态能级的数据。首先计算了这些状态的约化矩阵元 $(\phi'_j \| U^k \| \phi'_j)$ (见表 1), 然后, 用 (22) 式求出 S_k , 用 (20) 式求出 S (见表 2),

表 1 Nd^{3+} 离子约化矩阵元 $(\phi_j \| U^k \| \phi_j)$ 的值

$\phi_j - \phi_{j'}$	$(\phi_j \ U^k \ \phi_j)$		
	$k=2$	$k=4$	$k=6$
${}^4I_{9/2} - {}^4I_{9/2}$	0.349	-0.4142	0.841
${}^4I_{11/2}$	0.1393	-0.3276	1.0794
${}^4I_{13/2}$	0.01	-0.1166	0.6751
${}^4I_{15/2}$	0	-0.01	0.2126
${}^4F_{3/2}$	0	-0.4789	-0.2343
${}^4I_{11/2} - {}^4I_{11/2}$	0.3656	-0.3408	0.2635
${}^4I_{13/2}$	0.1594	-0.361	1.1089
${}^4I_{15/2}$	0.0115	-0.1114	0.6467
${}^4F_{3/2}$	0	0.3627	0.4737
${}^4I_{13/2} - {}^4I_{13/2}$	0.4115	-0.4177	0.4845
${}^4I_{15/2}$	0.1416	-0.3415	1.203
${}^4F_{3/2}$	0	0	-0.6119
${}^4I_{15/2} - {}^4I_{15/2}$	0.4829	-0.6104	1.3885
${}^4F_{3/2}$	0	0	-0.0204
${}^4F_{3/2} - {}^4F_{3/2}$	-0.2514	0	0

表 2 各晶体中的 S 值 (cm^{-1})

晶 体	S_2	S_4	S_6	S
NdP ₃ O ₁₄	442.6	489.1	328.8	425
KY(WO ₄) ₂	459.0	737.5	271.1	525
LaF ₃	173.8	665.8	636.3	541
LiNbO ₃	631.8	605.0	487.4	578
KY(MoO ₄) ₂	310.2	907.6	337.2	587
K ₃ Nd(MoO ₄) ₄	704.9	297.1	769.4	626
La ₂ Be ₂ O ₇	848.9	442.4	529.5	632
Ca(NbO ₃) ₂	198.3	1060.4	431.9	671
LuAlO ₃	532.4	902.3	827.9	771
GdAlO ₃	462.5	967.4	804.7	774
YAlO ₃	520.0	904.9	843.3	775
Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	302.2	1580.5	695.9	1012
Ca ₃ (PO ₄) ₃ ·F	1447.5	953.7	467.8	1036
Y ₂ O ₃	782.6	1603.8	345.9	1049
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	362.7	1922.8	688.6	1198

表 3 各晶体中 ⁴I₇ 能级的重心位移 ΔE (cm^{-1})

晶体	J	ΔE	晶体	J	ΔE	晶体	J	ΔE
NdP ₃ O ₁₄	9/2	-10.2	K ₃ Nd(MoO ₄) ₄	9/2	-45.3	YAlO ₃	9/2	-59.2
	11/2	-1.7		11/2	-6.9		11/2	-10.3
	13/2	+0.1		13/2	-0.5		13/2	+0.1
	15/2	+6.5		15/2	+30.9		15/2	+39.3
KY(WO ₄) ₂	9/2	-10.1	La ₂ Be ₂ O ₇	9/2	-23.2	Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	9/2	-55.9
	11/2	-2.0		11/2	-3.8		11/2	-12.3
	13/2	+0.3		13/2	+9.7		13/2	+3.6
	15/2	+6.0		15/2	+15.5		15/2	+33.2
LaF ₃	9/2	-33.4	Ca(NbO ₃) ₂	9/2	-23.1	Ca ₃ (PO ₄) ₃ F	9/2	-25.9
	11/2	-5.6		11/2	-4.6		11/2	-5.4
	13/2	+0.1		13/2	+0.3		13/2	+1.7
	15/2	+22.1		15/2	+14.2		15/2	+15.6
LaNbO ₃	9/2	-21.1	LuAlO ₃	9/2	-57.3	Y ₂ O ₃	9/2	-30.5
	11/2	-3.8		11/2	-10.1		11/2	-7.2
	13/2	+0.1		13/2	+0.3		13/2	+2.3
	15/2	+13.9		15/2	+37.9		15/2	+16.2
KY(MoO ₄) ₂	9/2	-15.3	GdAlO ₃	9/2	-55.4	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	9/2	-64.5
	11/2	-3.4		11/2	-10.0		11/2	-14.2
	13/2	+0.8		13/2	-1.4		13/2	+3.1
	15/2	+9.0		15/2	+38.1		15/2	+37.9

利用求得的 S_k 值由 (18) 式求出由于 J 混效应引起的 ⁴I₇ 多重态能级重心的位移 (见表 3), 也计算了对 ⁴I 能级重心的影响, 结果见表 4.

表 4 各晶体中 4I 能级重心的位移 (cm^{-1})

晶 体	E'	E	$E - E'$
NdP_2O_7	3468.0	3468.3	0.3
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2$	3461.8	3462.3	0.5
LaF_3	3519.4	3520.3	0.9
LiNbO_3	3518.7	3519.3	0.6
$\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	3432.6	3433.3	0.7
$\text{K}_2\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$	3505.7	3506.7	1.0
$\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_7$	3532.0	3532.6	0.6
$\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$	3472.5	3473.5	1.0
LuAlO_3	3617.7	3619.3	1.6
GdAlO_3	3581.9	3583.5	1.6
YAlO_3	3619.8	3621.4	1.6
$\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	3562.5	3564.9	2.4
$\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$	3715.7	3716.6	0.9
Y_2O_3	3557.0	3558.9	1.9
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	3618.5	3621.7	3.2

注: E' 为包括 J 混时 4I 能级重心; E 为不包括 J 混时 4I 能级重心。

四、讨 论

根据上面的计算结果可以做以下讨论:

1. J 混效应使自旋-轨道耦合引起的 4I 能级的劈裂进一步加宽, 加宽的数量不可忽视, 因此, 在没有考虑 J 混效应的晶场理论计算中必然存在着较大的误差。

2. 过去有些作者在考虑电子云扩大效应引起的能级位移时, 通常取 $^{2S+1}L_J$ 能级重心为标准, 如 Eu^{3+} 的 5D_0 , Nd^{3+} 的 $^2P_{1/2}$ 等^[6], 本文结果指出 J 混效应引起 $^{2S+1}L_J$ 能级重心的位移可以和电子云扩大效应的位移相比较, 因此, 研究电子云扩大效应引起的能级移动时扣除这部分的影响才能得到正确的结果。

3. J 混效应也会引起 4I 能级重心的移动, 但是数量较小, 在几个波数以内, 在某些场合下可以忽略。

4. 能级重心的位移与晶体的结构和组成有关, 如石榴石型和铝酸盐型晶体位移较大, 晶场强度参数也较大, 详细情况有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 张思远, 发光与显示, **3**(1982), 12.
- [2] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 750.
- [3] 张思远, 分子科学与化学研究, **4**(1984), 273.
- [4] R. P. Leavitt, *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 1661.
- [5] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1981), p. 122.
- [6] P. Caro, O. Beaury and E. Antic, *J. Physique*, **37**(1976), 671.

SHIFT OF THE CENTER OF GRAVITY OF RARE EARTH ION IN THE CRYSTALS

ZHANG SI-YUAN

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, the influence of crystal field on the shift of center of gravity of rare earth ion are discussed theoretically. The shifts of the center of gravity of 4I_7 state due to the J -mixing effect occur in 15 crystals doped Nd^{3+} are calculated. The results show that the splitting width of spectral term ^{2s+1}L due to spin-orbit coupling is increased by J -mixing effect and it depends on the composition and structure of the host.