

固体中稀土离子的能级位移和 电子云扩大效应*

毕 宪 章

(吉林省教育学院)

张 思 远

(中国科学院长春应用化学研究所)

1987 年 9 月 9 日收到

本文计算了 25 个含 Eu^{3+} 离子的晶体中由于晶场效应引起的 Eu^{3+} 离子的 ${}^3\text{D}_J$, ${}^3\text{F}_J$ 能级的位移和 ${}^3\text{D}$, ${}^3\text{F}$ 谱项能级劈裂的加宽, 分析了电子云扩大效应引起的能级位移与实验测量值的关系, 并给出这些晶体中电子云扩大效应大小的正确次序。

一、引 言

电子云扩大效应是很早就发现的一种物理现象, 它指的是金属离子的能级, 在固体中相对于自由离子状态的能级发生位移。长期以来人们做了大量化合物的能级比较工作, 已总结出了若干规律和提出了若干理论^[1-3], 把它归结为固体中电子间的库仑作用的参数。Slater 积分或 Racah 参数要比自由离子的小。实验上通常把 Eu^{3+} 离子的 ${}^3\text{D}_0$ 能级的位置作为测量电子云扩大效应的标准, 因为 ${}^3\text{D}_0$ 能级在晶场作用下不劈裂, 并系统地排出了不同化合物中这个能级的次序^[4,5]。最近研究表明^[6], 晶场作用不仅可以劈裂能级, 也可以造成不同 J 的状态相混淆 (J 是总角动量量子数), 这种 J 混效应也能引起 ${}^{25+1}\text{L}_J$ 能级的移动。那么对 Eu^{3+} 离子的 ${}^3\text{D}_0$ 和 ${}^3\text{F}_0$ 能级是否也会产生移动? 若产生移动, 则用 ${}^3\text{D}_0$ 和 ${}^3\text{F}_0$ 的能级差所排出电子云扩大效应的次序就要重新考证。本文重点研究和讨论这个问题。

二、理 论 分 析

在一般情况下, 稀土自由离子的 ${}^{25+1}\text{L}_J$ 能级的能量可以简写为

$$E_J = \sum_k a_k F_k + b_J \zeta, \quad (1)$$

式中 a_k , b_J 为依赖角度部分的常数, F_k 为 Slater 积分, $k = 2, 4, 6$, ζ 为自旋-轨道耦

* 国家自然科学基金资助的课题。

含常数。已经知道^[6], 在晶体中, 由于晶场作用可以使 J 能级产生移动, 所以, 晶体中 J 能级的能量应写为

$$E'_J = \sum_k a_k F'_k + b_J \zeta + E_{cr}. \quad (2)$$

式中 E_{cr} 为晶场效应引起的能级移动。实验中由光谱上所测得的 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0$ 和 ${}^7\text{F}_0$ 的能级差则可表为

$$\Delta E'_J = \sum_k \Delta a_k F'_k + \Delta b_J \zeta + \Delta E_{cr}, \quad (3)$$

式中 Δa_k , Δb_J 只依赖于离子特征和角度参量, 不随基质而改变, F'_k , ΔE_{cr} 是随基质而变的, 其中 F'_k 反映电子云扩大效应的结果, ΔE_{cr} 反映 J 混效应的结果。若忽略旋轨耦合常数 ζ 的变化, 那么从 (3) 式可见, 实验测得的能量应该由电子云扩大效应和 J 混效应两部分组成。过去很多作者认为电子云扩大效应的次序可以直接由实验测得的结果来确定^[4,5], 现在看来是不妥当的, 必须扣除 J 混效应的影响才能获得正确的结果。

表1 各基质的 s_k 和 S 值 (cm^{-1})

晶 体	s_2	s_4	s_6	S
LaF_3	107.5	262.2	306.8	241.1
EuF_3	246.1	101.5	191.1	189.2
EuP_2O_7	146.1	298.9	107.4	201.8
LaCl_3	79.6	100.0	269.5	172.2
EuES^*	71.6	168.3	226.9	168.3
KY_3F_{10}	246.4	467.7	127.1	313.9
LaOBr	670.4	396.7	229.3	468.7
LaOI	667.2	403.0	258.4	474.1
$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	100.2	529.9	439.3	401.6
LaOCl	572.9	378.8	186.1	410.8
$\text{Eu}(\text{OH})_3$	188.7	189.3	299.7	231.9
YPO_4	161.9	255.8	218.5	215.6
$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$	80.5	304.6	148.8	201.2
$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$	89.4	307.5	152.5	204.8
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	281.5	612.9	495.7	483.2
GdOCl	405.6	357.4	297.0	356.1
GdOBr	491.0	426.5	267.4	406.0
YOCl	363.6	365.3	333.0	354.3
YOBr	431.1	443.2	275.3	390.8
YVO_4	48.7	357.8	243.3	252.4
$\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$	47.4	423.6	157.7	262.4
Y_2O_3	588.5	604.8	320.2	521.1
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$	40.7	482.3	193.5	300.9
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$	45.2	507.4	202.1	316.4
$\text{Lu}_2\text{O}_3\text{S}$	51.0	536.4	216.6	335.3

* $\text{EuES} = \text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

三、计 算

J 混效应引起的 $^{2S+1}L_J$ 能级的位移可由下式计算^[6]:

$$\Delta E_J = \frac{1}{2J+1} \sum_k s_k^i \sum_{j'} \frac{(\phi_{j'} \| U^k \| \phi_J)^2}{E_J - E_{j'}}, \quad (4)$$

式中 s_k 为晶场强度参数, 它和晶场参数 B_{kq} 的关系由下式表示^[7]:

$$s_k^i = \frac{1}{2k+1} \sum_q |B_{kq}|^2. \quad (5)$$

总的晶场强度参数为

$$S = \left(\frac{1}{3} \sum_k s_k^i \right)^{1/2} \quad (6)$$

为求得能级位移, 首先要求出 s_k 参数和约化矩阵元, s_k 参数我们利用 (5) 式求得, 晶场参

表 2 由于 J 混各基质中 ${}^1F_0, {}^1F_2, {}^1D_0, {}^1D_2$ 的能级位移和 ${}^1D, {}^1F$ 谱项劈裂的加宽 (cm^{-1})

晶 体	1F_0	1F_2	$\Delta E({}^1F)$	1D_0	1D_2	$\Delta E({}^1D)$
LaF ₃	-7.55	9.58	17.13	-7.14	21.03	28.17
EuF ₃	-9.57	4.86	14.43	-2.93	9.04	11.97
EuP ₂ O ₇	-7.47	7.65	15.12	-1.29	2.51	3.80
LaCl ₃	-3.41	4.72	7.68	-5.32	16.38	21.70
EuES*	-3.52	4.54	8.06	-3.86	11.53	15.39
KY ₃ F ₁₀	-19.06	18.54	37.60	-2.32	3.55	5.87
LaOBr	-68.65	31.75	100.40	-6.28	17.59	23.87
LaOI	-68.74	32.57	101.31	-7.31	20.70	28.01
Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	-20.41	28.88	49.29	-15.17	42.32	57.49
LaOCl	-54.41	25.02	79.43	-4.44	11.87	16.31
Eu(OH) ₃	-9.03	8.06	17.09	-6.79	20.55	27.34
YPO ₄	-8.00	7.83	15.83	-3.83	10.83	14.66
Na ₃ Eu(WO ₄) ₄	-5.97	7.77	13.74	-2.01	4.67	6.68
Na ₃ Eu(MoO ₄) ₄	-6.29	8.01	14.30	-2.11	4.93	7.04
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	-35.67	40.75	76.42	-19.66	54.75	74.41
GdOCl	-30.49	19.68	50.17	-7.58	21.64	29.22
GdOBr	-42.77	25.83	68.60	-6.91	18.75	25.66
YOCl	-27.14	19.79	46.93	-9.12	26.25	35.37
YOBBr	-36.28	24.79	61.07	-7.05	18.85	25.90
YVO ₄	-8.19	11.76	19.95	-4.82	12.79	17.61
La ₂ O ₇ S	-9.70	13.80	23.50	-2.55	4.84	7.39
Y ₂ O ₃	-66.48	44.42	110.90	-10.34	26.43	36.77
Gd ₂ O ₃ S	-12.50	18.07	30.57	-3.68	7.43	11.11
Y ₂ O ₃ S	-13.90	19.98	33.88	-4.03	8.08	12.11
Lu ₂ O ₃ S	-15.60	22.40	38.00	-4.60	9.33	13.93

* EuES = Eu(C₂H₃SO₄)₃ · 9H₂O

数 B_{kq} 取自文献 [8—13], 结果见表 1. 约化矩阵元利用下式计算^[14]:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha SLJ \| U^k \| \alpha' S' L' J' \rangle \\ &= (-1)^{S+L+J'+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} JJ'k \\ L'LS \end{Bmatrix} \langle \alpha SL \| U^k \| \alpha' SL' \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

计算中使用的中间耦合波函数取自文献 [15], 这样我们可以利用 (4) 式计算 3D_1 和 7F_1 能级的位移, 表 2 中只列出了 7F_3 , 7F_6 , 3D_0 和 3D_1 能级的位移及 3D 和 7F 谱项由于晶场作用所引起的加宽 ΔE .

为了比较真正的电子云扩大效应的大小, 必须求出消除 J 混效应后各个化合物基质中 3D_0 和 7F_0 的能级差, 它可以根据光谱实验测量的结果和表 2 中 7F_0 和 3D_0 的能级位移来求得, 实验值取自文献 [8—13]. 计算结果列于表 3, 表 3 中 E 和 N_0 分别为消除 J 混效应后, 反映电子云扩大效应大小的 3D_0 和 7F_0 的能级差和排队次序, E' 和 N'_0 分别为实验测量的 3D_0 和 7F_0 的能级差和它们的排队次序, 显然, 两者有明显的差别.

表 3 各基质中 3D_0 - 7F_0 能级差的实验值 E' 和扣除 J 混效应的计算值 E 及大小次序比较 (cm^{-1})

晶 体	E	N_0	E'	N'_0
LaF_3	17292.6	1	17293.0	2
EuF_3	17283.4	2	17290.0	4
$\text{EuP}_2\text{O}_{14}$	17282.8	3	17289.0	5
LaCl_3	17269.3	4	17267.4	8
$\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	17265.0	5	17264.6	9
KY_3F_{10}	17252.3	6	17269.0	7
LaOBr	17237.6	7	17300.0	1
LaOI	17228.6	8	17290.0	3
$\text{Y}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$	17227.8	9	17233.0	10
LaOCl	17226.0	10	17276.0	6
$\text{Eu}(\text{OH})_3$	17222.8	11	17225.0	12
YPO_4	17206.8	12	17211.0	17
$\text{Na}_2\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$	17205.0	13	17209.0	18
$\text{Na}_2\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$	17204.8	14	17209.0	19
$\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	17204.0	15	17220.0	14
GdOCl	17194.1	16	17217.0	15
GdOBr	17192.1	17	17228.0	11
YOCl	17185.0	18	17203.0	20
YOBr	17183.8	19	17213.0	16
YVO_4	17179.8	20	17183.2	22
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	17178.7	21	17185.8	21
Y_2O_3	17164.9	22	17221.0	13
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	17146.1	23	17154.9	23
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$	17132.5	24	17143.3	24
$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	17119.4	25	17130.4	25
自由离子 ^[16]			17300.0	

四、讨 论

根据上面的计算结果可以做如下讨论:

1. 晶体的结构和组成对晶体的晶场强度和能级位移有直接影响, 对同构系列化合物有明显规律性. 如, LnOX 型化合物 (Ln 为稀土, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 晶场强度参数 S 和能级位移随着稀土离子或卤素离子的半径增大而增大, $\text{La} > \text{Gd} > \text{Y}$ 或 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. 而在 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{S}$ 型化合物中, 晶场强度参数和能级位移随着稀土离子半径的增加而减少. 但是, 这两种化合物电子云扩大效应的增加次序都基本上沿着 $\text{La} < \text{Gd} < \text{Y} < \text{Lu}$ 和 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 的次序. 其中, LaOCl 稍有出入, 值得进一步研究.

2. 晶场引起的 J 混效应所导致的 $^{2S+1}L_J$ 能级移动和 ^{2S+1}L 谱项劈裂的增宽现象是普遍的, 值得理论研究工作注意.

3. 计算结果指出: 实验测量的各化合物中 Eu^{3+} 的 $^7\text{D}_0$ 能级的大小不能正确地反映出电子云扩大效应的次序情况, 必须扣除 J 混效应的影响, 从表 3 的结果中我们清楚看到, 计算值和实验值之间有明显差别, 从而导致了各化合物按计算值和按实验值排队的次序差别, 而按计算值排序是正确的.

- [1] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, *Laser and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin, (1977).
- [2] M. Gerloch and R. C. Slade, *Ligand-Field Parameters*, Cambridge University Press, (1973).
- [3] D. J. Newman, *Aust. J. Phys.*, **37**(1977), 315.
- [4] P. Caro, O. Beaury and E. Antic, *J. Physique*, **37**(1976), 671.
- [5] G. Boulon, M. Bouderbala and J. Sériot, *J. Less-Common. Met.*, **112**(1985), 41.
- [6] 张思远, *物理学报*, **36**(1987), 1093.
- [7] R. P. Leavitt, *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 1661.
- [8] C. A. Morrison and R. P. Leavitt, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K. A. Gschneidner and L. Eyring, North-Holland Amsterdam, **5**(1982), p. 461.
- [9] C. Brecher, *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 2297.
- [10] J. Hölsä and P. Porcher, *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 2108.
- [11] J. Hölsä and P. Porcher, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 2790.
- [12] J. Huang, J. Loriers and P. Porcher, *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 6204.
- [13] O. J. Sovers and T. Yoshioka, *J. Chem. Phys.*, **51**(1969), 5330.
- [14] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience New York, (1965).
- [15] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 2171.
- [16] G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, **45**(1966), 2356.

ENERGY LEVEL SHIFTS AND NEPHELAUXETIC EFFECT OF RARE EARTHS IN SOLID

BI XIAN-ZHANG

(Jilin Institute of Education)

ZHANG SI-YUAN

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, the shifts of 5D_0 and 7F_0 energy levels of Eu^{3+} ion caused by crystal field effect, are calculated in 25 hosts containing Eu^{3+} ions. The relation between the calculated shifts and experimental values are analysed. The correct order on nephelauxetic effect shifts in these hosts is given.