

DV- X_2 计算红宝石的晶场谱*

杨金龙 夏上达¹⁾ 汪克林

中国科学技术大学基础物理中心, 合肥, 230026;

中国科学院国际材料物理中心, 沈阳, 110015

1990 年 1 月 3 日收到

本文利用文献[1]中的一种 DV- X_2 计算过渡金属络合物的晶场谱的方法, 非经验计算红宝石的全部晶场跃迁光谱项能量, 得到了与实验值较一致的结果.

PACC: 7840; 3120H; 7110

一、引 言

由于在激光中的重要应用, 过渡金属掺杂晶体的电子结构和光谱研究一直是人们感兴趣的课题^[2-3]. 理论上, 尽管已有从头算或近从头算方法用于这类激光晶体的基态单电子能谱的研究^[4,5], 也有用单电子能级跃迁方法(在 X_2 理论中为过渡态方法)近似估算光谱中个别光谱项位置的报道^[6-8], 但与实验相比而言, 这两方面的理论研究还远不充分, 尤其是涉及多电子作用的光谱研究. 用单电子能级跃迁方法估算光谱中的光谱项位置, 原则上只适用跃迁的始态和终态的电子组态都只包含单一谱项的情况. 对始态和终态并不恰好包含单一谱项的普遍情况, 这种方法仅能给出几个谱项的平均值, 而不能分出各个谱项的具体位置.

为获得全部光谱项位置的信息, 在文献[1]中, 延伸通常的 DV- X_2 计算, 应用 Bird 等人^[9]建立的过渡金属络合物的配位场理论, 提出一种理论计算过渡金属络合物的晶场谱的方法, 并将该方法应用于 $(\text{CrF}_6)^{3-}$ 的晶场谱计算, 得到了与实验相符的结果. 本文作为这种方法的进一步应用, 对著名激光晶体红宝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) 的晶场谱进行计算研究.

二、方 法

1. DV- X_2 计算

离散变分 X_2 方法 (DV- X_2) 是一种有别于传统的 Hatree-Fock 方法 (HF) 的新型

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026.

量子化学分子轨道计算方法。它融密度泛函理论的优越性和数值积分技术的高效性于一体,是研究大分子和固体电子结构的有力手段。这已有文献[10—12]对此方法进行详细讨论。

2. 晶场谱计算

过渡金属络合物的晶场跃迁光谱项能量,主要决定于单电子轨道的晶场能量分裂和电子间的静电排斥能变化。下面以立方络合物为例,简要给出在配位场理论框架中对这两个因素的考虑和它们的 DV-X₂ 计算公式,详细讨论见文献[1]。

1) 单电子轨道的晶场能量分裂

在立方对称络合物里,中心过渡金属离子的 d 轨道与配体轨道组合而成两组分子轨道 t_2 和 e 为

$$|t_2\rangle = C_{t_2M}|3d\rangle + C_{e\pi}|\pi\rangle, \quad (1)$$

$$|e\rangle = C_{eM}|3d\rangle + C_{e\sigma}|\sigma\rangle, \quad (2)$$

式中 $|\pi\rangle, |\sigma\rangle$ 为由配位体轨道线性组合而成的对称化匹配轨道。对 $N = m + n$ 个电子的给定配位场组态 $t_2^m e^n$, 晶场将在这组态的所有谱项中对角化,并取 $[m\varepsilon^{cf}(t_2) + n\varepsilon^{cf}(e)]$ 的值。这里 ε^{cf} 即为配位场表象中单电子轨道的晶场能量,它完全不涉及 N 个电子间的相互作用能。

如令

$$\Delta_1 = (\varepsilon^{cf}(e) - \varepsilon^{cf}(t_2))|t_2^m e^n\rangle, \quad (3)$$

则 Δ_1 就为单电子轨道的晶场能量分裂。由 Δ_1 , 可求出两组态 $t_2^m e^n$ 和 $t_2^{m-x} e^{n+x}$ 之间的晶场能量分裂为 $x\Delta_1$ 。

2) 电子间的静电排斥

在立方对称下,与 $(e t_2)^N$ 的配位场态相联系的静电排斥矩阵元可表达成 (s 代表自旋, h 代表对称性)

$$\langle t_2^m(s_1 h_1) e^n(s_2 h_2) sh | \hat{G} | t_2^{m-x}(s_3 h_3) e^{n+x}(s_4 h_4) sh \rangle, \quad (4)$$

式中

$$\hat{G} = \sum_{i < k}^N \frac{1}{r_{ik}}. \quad (5)$$

这些矩阵元全部可通过 10 个双电子静电排斥积分参数 (Griffith 参数) $a, b, c, \dots, i, j$ 的线性组合来表示,而不需对轨道的具体形式作任何假定。表 1 列出 10 个 Griffith 参数的定义。

由 Griffith 参数和 Δ_1 , 可写出任一 $(t_2 e)^{m+n}$ 组态簇的静电和晶场能矩阵。将这些矩阵对角化,便可求得 $(t_2 e)^{m+n}$ 组态簇的全部晶场跃迁光谱项能量。

3) Griffith 参数与 Δ_1 的 DV-X₂ 计算公式

DV-X₂ 方法由于采用了简便的取样点求和数值技术,在得到单电子轨道波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 在各取样点上的值后,可方便地写出使用这种单电子波函数时,一般形式的 Griffith 参数计算公式

表 1 Griffith 参数的定义(ξ, η, ζ 为 t_2 轨道的三个分量; θ, ϵ 为 e 轨道的两个分量)

参 数	定 义	参 数	定 义
a	$\langle \xi \xi \hat{G} \xi \xi \rangle$	f	$\langle \theta \epsilon \hat{G} \epsilon \theta \rangle$
b	$\langle \xi \eta \hat{G} \xi \eta \rangle$	g	$\langle \theta \eta \hat{G} \eta \theta \rangle$
c	$\frac{1}{\sqrt{3}} \langle \xi \theta \hat{G} \xi \epsilon \rangle$	h	$\frac{1}{\sqrt{3}} \langle \theta \eta \hat{G} \eta \epsilon \rangle$
d	$\langle \xi \epsilon \hat{G} \xi \epsilon \rangle$	i	$\langle \theta \xi \hat{G} \eta \xi \rangle$
e	$\langle \theta \theta \hat{G} \theta \theta \rangle$	j	$\langle \xi \eta \hat{G} \eta \xi \rangle$

$$\begin{aligned}
 & \langle \phi_i \phi_j | \hat{G} | \phi_r \phi_s \rangle \\
 &= \left\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_r(1) \phi_s(2) \right\rangle \\
 &= \sum_p \sum_q \omega(\mathbf{r}_p) \phi_i(\mathbf{r}_p) \phi_r(\mathbf{r}_p) \cdot \frac{1}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|} \\
 & \quad \cdot \omega(\mathbf{r}_q) \phi_j^*(\mathbf{r}_q) \phi_s(\mathbf{r}_q), \quad (6)
 \end{aligned}$$

式中 p, q 为对取样点求和, ω 为取样点上的统计权重。

单电子轨道的晶场能量分裂 Δ_1 的计算, 需借助 DV-X₂ 过渡态理论和 Griffith 参数, 其计算公式为

$$\begin{aligned}
 \Delta_1 = & (\epsilon(e) - \epsilon(t_2))|_{t_2^{m-0.5}, e^{n+0.5}} + \left(\frac{1}{5} (m-1)a + \frac{4}{5} (m-1)b \right. \\
 & + (n-m+1)(c+d) - ne + \frac{5}{3} nf \\
 & \left. + \frac{1}{2} (m-n-1)(g+h) + 2(m-1)i \right) \equiv \Delta_c + \Delta G, \quad (7)
 \end{aligned}$$

式中 ϵ 为 DV-X₂ 单电子计算所得到的轨道能量, 它部分包含了 N 电子间相互作用, 故不同于前面所说的 ϵ^{ct} 。

三、结构模型与计算参数

红宝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) 激光晶体的发光性质, 可通过发光中心 Cr^{3+} 及其最近邻的 6 个 O^{2-} 形成的离子簇 (CrO_6)⁹⁻ 计算得到。Al₂O₃ 晶体结构属于三方晶系, 其简单离子簇 (AlO_6)⁹⁻ 的对称性为 C_3 点群对称, 当 Cr^{3+} 取代 Al^{3+} 形成离子簇 (CrO_6)⁹⁻ 后, 其局域结构要发生变化。按 Sato 等人^[13] 的 X 射线研究, 变化后的 (CrO_6)⁹⁻ 是一个略带畸变的立方八面体。作为一级近似, 将离子簇 (CrO_6)⁹⁻ 的对称性定为 O_h 点群对称, 而 Cr—O 之间的键长则取畸变前的平均实验键长 3.61 au。

冻芯的自旋限制和非限制模型用于 DV-X₂ 单电子计算。在单电子计算过程中, 基取数值离子 SSO (Single-Site Orbital) 基, 即 $\text{Cr}^{3+}1s-4p$, $\text{O}^{2-}1s-2p$ 外加半径为 3.00 au, 深为 -3.00 au 的球形势阱; 取样点分布采用丢番图 (Diophatus) 积分规则, 总数为 3000 点; 外部原子对离子簇的影响用带电的 Waston 球来模拟, 球半径为 5.4 au, 带电量

为 +9; α 参数等于 0.7, 自洽迭代收敛精度为 10^{-4} . 在双电子积分计算中, 为节省机时, 取样点取点规则不变, 总数减少一半.

四、结果与讨论

图 1 和图 2 分别给出离子簇 $(\text{CrO}_6)^{9-}$ 的基态单电子轨道能级图和基态总态密度图. 从图 1 中, 可看出 $(\text{CrO}_6)^{9-}$ 的基态电子组态为 $(2t_{2g}\uparrow)^3$, 对应于 ${}^4A_{2g}$ 基态谱项, 与实验结论相一致. 另外, 由于自旋极化的引入, 造成了自旋向上轨道和自旋向下轨道的分裂. 从图中可看出, 自旋极化对那些电子配对的占据轨道影响不大, 而对电子未配对的占据轨道和空轨道则有着较大的影响.

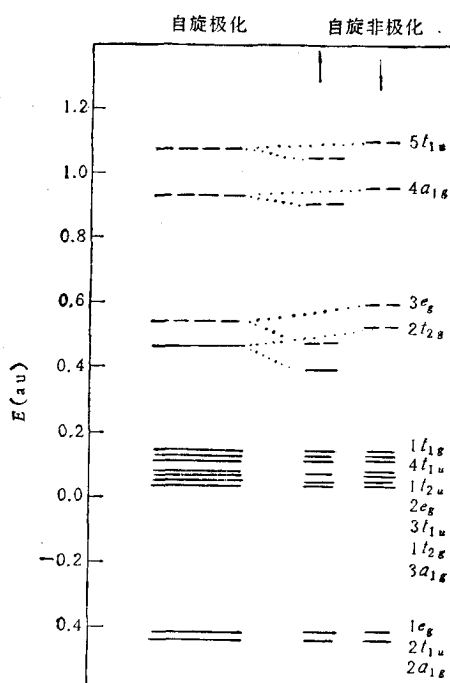


图 1 $(\text{CrO}_6)^{9-}$ 的基态单电子轨道能级图
实线为占据轨道; 虚线为空轨道

对 Cr, O 原子轨道进行的 Mulliken 集居分析结果, 列于表 2. Cr 离子的净自旋为 +3.04, 对应的磁矩为 $3.91\mu_B$, 与实验测量值^[14] $3.9\mu_B$ 一致. Cr 离子的有效电荷为 2.54, 明显低于自由离子时的 +3, 体现了由于分子轨道效应导致的配体向中心离子的电荷转移.

人们最感兴趣的是位于费密能级附近的晶场轨道 $2t_{2g}$ 和 $3e_g$. 表 3 给出它们的本征值和轨道集居数. 由轨道集居数分析, 可看出晶场轨道 $2t_{2g}$ 和 $3e_g$ 都明显具有 Cr 的 3d 特征, 同时混入少量的配体轨道贡献, 而由晶场轨道的本征值, 有

$$\Delta\epsilon^s = \epsilon(3e_g\uparrow) - \epsilon(2t_{2g}\uparrow) = 18.39kk, (8)$$

$$\Delta\epsilon^s(t) = \epsilon(2t_{2g}\downarrow) - \epsilon(2t_{2g}\uparrow) = 28.53kk, (9)$$

$$\Delta\epsilon^s(e) = \epsilon(3e_g\downarrow) - \epsilon(3e_g\uparrow) = 26.69kk, (10)$$

$\Delta\epsilon^s$ 的值近似表示晶场理论中的 d 轨能量立方场分裂 $10D_q$ 大小, 它与 $10D_q$ 的实测值 18.00au 相符合; $\Delta\epsilon^s(t)$ 和 $\Delta\epsilon^s(e)$ 的值体现了自旋极化效应的强弱, 它们与用自旋极化裂距经验公式^[15] $\Delta\epsilon^s(t) = \Delta\epsilon^s(e) = n(3.5B + 1.4C)$ 得到的值 20.17kk (kilokayser, 即 10^3cm^{-1}) 相接近. 这里, 经验公式中的 n 为非成对电子数, B 和 C 为中心离子的 Racah 参量.

利用自旋限制 DV- X_2 单电子结果, 进行 DV- X_2 双电子静电积分和过渡态计算, 可得到 10 个静电排斥 Griffith 参数和 Δ_1 , 列于表 4. 从表 4 中可看出, Griffith 参数的数值有 3 种档次, 分属 3 类不同的双电子静电积分: a, b, d 和 e 参数的值在 10^2kk 数量级, 对应于双电子库仑积分; f, g 和 i 参数的值为数个 kk 数量级, 对应于双电子交换积

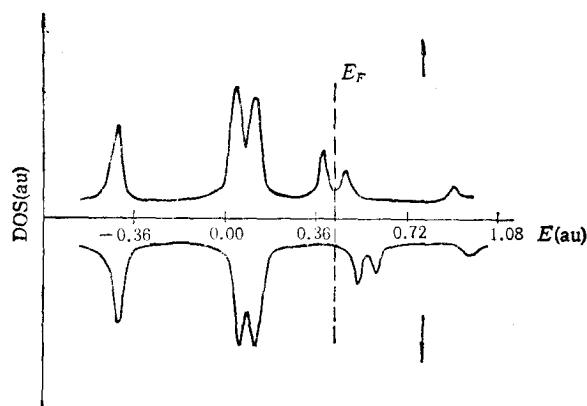
图2 $(\text{CrO}_6)^{9-}$ 的基本总态密度 (DOS) 图

表2 原子轨道的 Mulliken 集居数分析

Cr	电荷	净自旋	O	电荷	净自旋
3d	3.403	3.055	2s	1.990	-0.001
4s	0.007	-0.003	2p	5.930	-0.006
4p	0.050	-0.012			
总 数	3.46	3.040	总数	7.92	-0.007

表3 晶场轨道的本征值和轨道集居数

轨 道	本征值 ϵ (au)	轨道集居数($\times 100\%$)		
		Cr3d	O2s	O2p
$3e_g \downarrow$	0.6000	0.81	0.05	0.14
$2t_{2g} \downarrow$	0.5246	0.94	—	0.06
$3e_g \uparrow$	0.4784	0.75	0.06	0.19
$2t_{2g} \uparrow$	0.3946	0.92	—	0.08

分;而 c , h 和 i 参数的值在 $1-2k\hbar$ 之间,对应于一般的双电子静电积分。

有了 10 个 Griffith 参数和 Δ_1 , 利用文献[1]给出的 $(t_2e)^3$ 组态簇的静电和晶场能矩阵,便可得出 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 的全部晶场跃迁光谱项能量。表 5 列出我们的计算结果和实验测量到的部分光谱项位置^[16]。可以看出,在可比光谱项中,理论值与实验值符合得相当好,特别人们感兴趣的 R_1 线(对应于 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$)和 U 带(对应于 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$)结果已基本与实验结果一致。此外,由表 5 求出的晶场 $10D_q$ 值为 $18.04k\hbar$,比前面用自旋极化单电子轨道能量差估算的 $10D_q$ 值更接近实验值。这些都再次验证了这种方法的有效性。

当然,某些谱项的理论结果与实验测量存在着一些误差。这些误差的主要来源是我们对 $(\text{CrO}_6)^{9-}$ 所作的 O_h 点群近似和双电子积分计算。如实验上能得到 $(\text{CrO}_6)^{9-}$ 畸变后的确切构型,用我们这种方法相信会得到更好的结果。

表 4 Griffith 参数和 Δ_1 的 DV-X₂ 计算值 (kk)

a 189.72	b 177.72	c 1.97	d 172.58	e 173.71	f 5.80
g 3.40	h 1.06	i -1.87	j 5.42	Δ_c 17.25	Δ_1 28.53

表 5 Al₂O₃:Cr³⁺ 激光晶体的晶场跃迁光谱项能量 (kk)

跃迁 $t_2^3 - {}^4A_{1g} \rightarrow$	本文计算值	实验测量值
$t_2^3 - {}^1E_g$	13.97	14.0
$t_2^3 - {}^3T_{1g}$	16.38	15.0
$t_2^3e - {}^4T_{1g}$	18.04	18.0
$t_2^3 - {}^3T_{2g}$	20.17	21.0
$t_2^3e - {}^4T_{1g}$	26.15	25.0
$t_2^3e - {}^1A_{1g}$	30.56	
$t_2^3e - {}^3T_{2g}$	32.69	
$t_2^3e - {}^3T_{1g}$	33.02	
$t_2^3e - {}^2E_g$	35.80	
$t_2^3e - {}^3T_{1g}$	40.09	
$t_2e^2 - {}^4T_{1g}$	40.65	39.0
$t_2^3e - {}^1T_{2g}$	47.95	
$t_2e^2 - {}^3T_{2g}$	50.49	
$t_2e^2 - {}^1A_{1g}$	50.54	
$t_2e^2 - {}^3T_{1g}$	50.98	
$t_2e^2 - {}^2E_g$	53.86	
$e^3 - {}^2E_g$	70.81	
$t_2e^2 - {}^3T_{2g}$	72.92	
$t_2e^2 - {}^3T_{1g}$	82.93	

五、结 论

本文将我们提出的一种 DV-X₂ 计算过渡金属络合物的晶场谱的方法用于红宝石激光晶体的光谱研究。在不依赖于任何实验光谱参数的前提下,得出红宝石的全部晶场跃迁光谱项能量,为实验光谱测量结果提供了可靠的理论基础。通过所得结果与实验数据的较一致性,再一次证实这种计算方法的有效性。

- [1] 杨金龙、夏上达、汪克林,已投中国科学.
- [2] C. J. Ballhausen, *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes*, McGraw-Hill, Great Britain, (1979).
- [3] B. N. Figgis & P. A. Reynolds, *Intern. Rev. Phys. Chem.*, 5(1986), 265.
- [4] W. C. Trogler *et al.*, *Inorg. Chem.*, 20(1981), 980.
- [5] Xia Shangda *et al.*, *Phys. Rev.*, B35(1987), 7671.
- [6] Zhu Jikang *et al.*, *Science Sinica (Series B)*, 28(1985), 1243.
- [7] J. K. Zhu *et al.*, *Theor. Chim. Acta*, 63(1983), 223.
- [8] 邱元武、祝继康,化学物理学报,1(1988),204.

- [9] B. D. Bird *et al.*, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **276**(1974), 277.
- [10] D. E. Ellis & G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 2887.
- [11] E. J. Baerends *et al.*, *Chem. Phys.*, **2**(1973), 41.
- [12] D. E. Ellis *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 3697.
- [13] Y. Sato & S. Akimoto, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 5285.
- [14] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1961), p. 281.
- [15] H. Adachi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jap.*, **47**(1979), 1528.
- [16] S. Sugano & I. Tsujikawa, *J. Phys. Soc. Jap.*, **13**(1958), 899.

DV-X₂ CALCULATIONS FOR THE CRYSTAL-FIELD SPECTRA OF RUBY

YANG JIN-LONG XIA SHANG-DA* WANG KE-LIN

Centre for Fundamental Physics,

*University of Science and Technology of China, Hefei, 230026; International Centre
for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang, 110015*

(Received 3 January 1990)

ABSTRACT

Using a DV-X₂ method of calculating the crystal-field spectra of transition-metal complexes in [1], we calculated all the crystal-field transition energies of ruby non-empirically. The results obtained are in good agreement with the experimental data.

PACC: 7840; 3120H; 7110

*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026