

(CrO₄) 络离子中 Cr—O 距离的研究*

祝生祥

同济大学物理系, 上海 200092

潘佩联

中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

杨宝成 林远齐

华东师范大学物理系, 上海 200062

祝继康

上海软件开发中心, 上海 200031

1991年7月13日收到

通过 MS-X_a 方法的计算详细地讨论当 Cr—O 距离变化时 (CrO₄) 络离子的电子结构和能级分布。给出铬离子三种不同价态 (Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁴⁺) 的单电子轨道能量、电荷分布、基态电子组态、低激发态的光学跃迁, 以及能级示意图。当配位体与中心离子的距离 $R \leq 2 \text{ \AA}$ 时, 用晶场理论得出的结果不能令人满意。这时必须考虑配位体与中心离子距离的影响, 以及中心离子(对于过渡族金属离子而言)的 4s 或 4p 原子轨道的作用。

PACC: 3120H; 7110; 7860H

一、引 言

到目前为止, 掺铬晶体发光中心的研究多集中在以三价离子 (Cr³⁺) 存在的晶体中。在这些晶体里, Cr³⁺ 位于以 O²⁻ 六配位的八面体中心形成 (CrO₆)³⁻ 络离子。Nd, Cr: GSGG 和 Cr: Mg₂SiO₄ 等新的激光晶体的发光特性给予人们新的启示^[1-4], 铬离子在晶体中不仅能以 Cr³⁺ 形式存在, 也能以 Cr⁴⁺ 形式存在。Cr⁴⁺ 位于 O²⁻ 四配位的四面体中心, 可形成 (CrO₄)⁴⁻ 络离子。目前对晶体中 (CrO₄)⁴⁻ 络离子的性质了解甚少, 只能从光谱实验中分析推断它的存在。为研究铬离子在不同基质晶体中的发光特性, 通过理论计算探讨 (CrO₄) 络离子的电子结构, 给光谱实验和晶体结构的分析提供依据是十分必要的。本文报道采用 MS-X_a 方法计算当 Cr—O 距离变化时 (CrO₄) 络离子的电子结构和能级分布。通过计算和分析, 关于 (CrO₄) 络离子可得到比较清晰的物理图象和较为准确的数据。

二、计算方法

以掺杂晶体 Cr: Mg₂SiO₄ 为对象, 铬离子取代晶体中孤岛状四面体 ·SiO₄ 中的 Si⁴⁺ 离子形成 CrO₄ 络离子为模型, 计算数据采用 Mg₂SiO₄ 晶体中各原子间距离的平均值。为考察配位体的距离对中心离子的电子组态和能级结构的影响, 计算中将 (CrO₄) 络离子

* 上海高等学校青年教师学术基金和上海青年启明星科学基金资助的课题。

中原子间距离对 Mg₂SiO₄ 的平均值作适当偏离。用 T_d 对称性近似 CrO₄ 四面体。

在 T_d 对称性下各原子坐标如表 1 所示。表 1 中 $R(n)$ 取四个数值: $R(1) = 1.5910 \text{ \AA}$, $R(2) = 1.7772 \text{ \AA}$, $R(3) = 2.0000 \text{ \AA}$, $R(4) = 2.3000 \text{ \AA}$ 。相应的 Cr—O 距离分别为 $D(1) = 2.756 \text{ au}$, $D(2) = 3.078 \text{ au}$, $D(3) = 3.464 \text{ au}$, $D(4) = 3.984 \text{ au}$, 其中 $D(2)$ 是 Mg₂SiO₄ 的实际平均值。各原子球的交换参数 α 值取自 Schwarz 表^[5]。球间区和外球的 α 值采用各原子价电子数的权重平均, $\alpha_{in} = \alpha_{out} = 0.73828$ 。原子球的半径依照 Norman^[6] 规则选取, 并乘以缩减因子 0.88, 这时各原子球间稍有重叠。外球同距离中心最远的原子球的重迭量基本一致, 都约为 0.20 au。外部原子对络离子的影响用 Watson 球模拟。球谐函数展开的最大求和指数 L_{max} 对于铬离子, O²⁻ 和外球分别取为 2, 1 和 3。

表1 T_d 群下 CrO₄ 络离子的原子坐标 (a u)

	X	Y	Z
Cr	0	0	0
O ₁	-R(n)	-R(n)	-R(n)
O ₂	R(n)	R(n)	-R(n)
O ₃	R(n)	-R(n)	R(n)
O ₄	-R(n)	R(n)	R(n)

$$R(n): R(1) = 1.5910 \text{ \AA}; R(2) = 1.7772 \text{ \AA}; R(3) = 2.0000 \text{ \AA}; R(4) = 2.3000 \text{ \AA}$$

计算络离子的单电子性质时, 采用 Case-Karplus 电荷分配法^[7]。将球间区电荷分配到各原子球, 从而得到扩展的单电子波函数。

三、计算结果与讨论

1. Cr⁴⁺ 离子的情形

1) (CrO₄)⁴⁻ 络离子的单电子轨道及电荷分布 表 2 给出 T_d 群下 (CrO₄)⁴⁻ 络离子的单电子轨道计算值。这些单电子轨道大体可分为 5 部分: (1) O²⁻ 的 2s 原子轨道形成的非键轨道, 其能级位置都很低。(2) O²⁻ 的 2p 原子轨道与铬离子的 3d 轨道或 4s 轨道形成的成键轨道; (3) O²⁻ 的 2p 原子轨道形成的非键轨道。这两部分轨道的能量中等, 交错分布。(4) 铬离子的 3d 轨道形成的晶场轨道; (5) 铬离子的 4s 轨道与 O²⁻ 的 2p 原子轨道形成的反键轨道。这两部分轨道能量较高, 一般只被部分填充或未填充, (CrO₄)⁴⁻ 络离子的光学跃迁一般发生在这些能级之间。

表 3 给出 (CrO₄)⁴⁻ 络离子部分单电子轨道的电荷分布。由表 3 可知, 轨道的成键状态因 Cr—O 距离改变而变化。以 3t₂ 为例, 当 Cr—O 距离为 $D(3)$ 和 $D(4)$ 时, 其成键性很弱。当距离接近到 $D(1)$ 时, 已表现为成键或弱成键轨道。2e 轨道是由铬离子的 d 轨道形成的晶场轨道, 电荷主要分布在铬离子附近。当 Cr—O 距离从 $D(4)$ 减小

表 2 T_d 格位对称性下 $(CrO_4)^{2-}$ 络离子的单电子能量本征值

T_d	$-e(eV)$							
	$D(1)$		$D(2)$		$D(3)$		$D(4)$	
	自旋↑	自旋↓	自旋↑	自旋↓	自旋↑	自旋↓	自旋↑	自旋↓
$4t_2$	1.037	1.037	0.342					
$3a_1$	2.457	2.457	2.137	1.376			1.005	
$2e$	2.570	2.570	2.489	1.518	1.818		3.042	0.826
t_1	9.219	9.219	7.042	6.981	4.829	4.850	4.134	4.373
$3t_2$	10.241	10.241	8.196	8.050	5.834	5.773	4.856	4.998
$2a_1$	9.700	9.700	8.245	8.119	6.249	6.109	5.526	5.526
$1e$	12.721	12.721	9.515	9.232	6.498	6.178	5.407	5.100
$2t_2$	12.992	12.992	9.753	9.408	6.738	6.185	5.724	5.172
$1t_2$	24.504	24.504	22.120	22.060	19.576	19.543	18.569	18.819
$1a_1$	24.922	24.922	22.463	22.422	19.796	19.782	18.669	18.908

表 3 部分轨道的单电子本征函数

络离子	轨道	电荷分布			
		$D(1)$	$D(2)$	$D(3)$	$D(4)$
$(CrO_4)^{2-}$	$4t_2$	0.00266Cr + 0.0165O	0.403Cr + 0.0164 O	0.540 Cr + 0.0469 O	
	$2e$	0.682 Cr + 0.0319 O	0.710 Cr + 0.0365 O	0.732 Cr + 0.0416 O	0.6117Cr + 0.07654O
	$3t_2$	0.0890 Cr + 0.172 O	0.0619Cr + 0.182 O	0.0563Cr + 0.186 O	0.0286 Cr + 0.1869O
	$3t_2$	0.0890 Cr + 0.172 O	0.0582Cr + 0.177 O	0.0375Cr + 0.182 O	0.0345 Cr + 0.1847O
	$1t_2$	0.103 Cr + 0.202 O	0.0630Cr + 0.217 O	0.0361Cr + 0.227 O	0.0199 Cr + 0.2357O
	$1t_2$	0.103 Cr + 0.202 O	0.0647Cr + 0.216 O	0.0394Cr + 0.227 O	0.0225 Cr + 0.2349O

到 $D(1)$, 即配位体向中心离子靠近时, 配位体的影响不仅仅使简并的 $3d$ 轨道按分子所属的点群分裂, 而且使其电荷分布越来越多地向球间区和外球弥散, 即使这些晶场轨道越来越退局域化。

$4t_2$ 轨道当 $Cr-O$ 距离为 $D(1)$ 时为反键轨道, 而距离为 $D(2)$ 和 $D(3)$ 时就成为晶场轨道. t_2 轨道由络离子的 $3d$ 或 $4p$ 原子轨道形成. $4t_2$ 轨道成键状态的变化是由于配位体对络离子影响的强弱所致。

从表 2 可知, 当 $Cr-O$ 距离由 $R = 2.3 \text{ \AA}$ 降低到 $R = 1.591 \text{ \AA}$ 时, 单电子轨道能量的绝对值一般都增加. 但部分单电子轨道的能量受 $Cr-O$ 距离变化的影响特别大. 如 $3t_2$ 轨道, 当 O^{2-} 距络离子较远时, 即为 $D(4)$ 或 $D(3)$ 时, 其能量高于 $2a_1$ 轨道; 当 O^{2-} 向络离子靠近时, 即为 $D(1)$ 时, 其能量就逐渐降低, 最终竟低于 $2a_1$ 轨道。

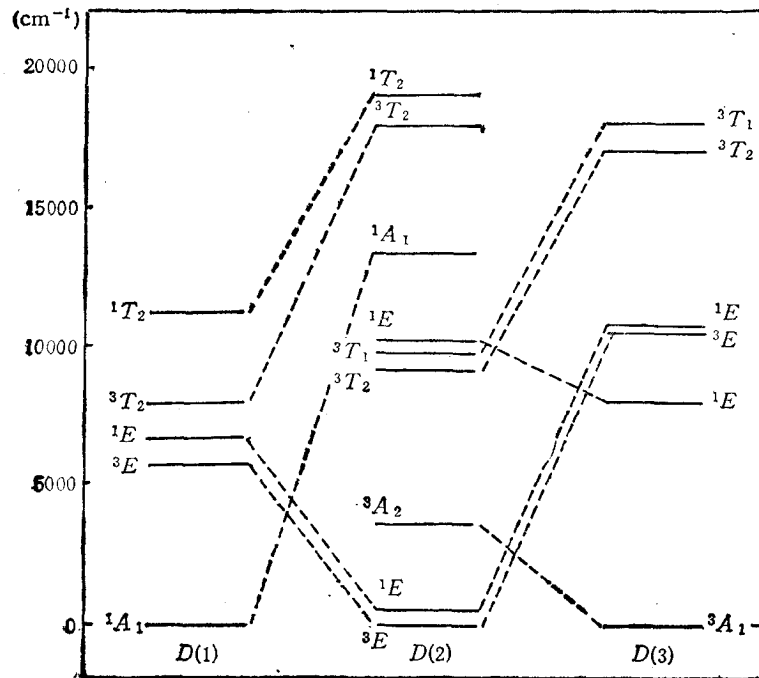
2) 基态组态 按照晶场理论, (CrO_4) 络离子的电子基态和低激发态一般由 Cr^{2+} 离子的 d 电子组态决定. 通过 MS-X_α 计算表明, 配位体与络离子间的距离会对络离子的基态电子组态起很大作用. 结果列于表 4.

表 4 用过渡态理论计算的 (CrO₄)²⁻ 络离子(T_h 对称性下)部分激发态的能级 (cm⁻¹)

组态	谱项	D(1)		D(2)		D(3)		D(4)	
		跃迁	能量	跃迁	能量	跃迁	能量	跃迁	能量
a ₁ ²	¹ A ₁		0	3a ₁ ↓-2e↑	13409				
ea ₁	³ E	2e↑-3a ₁ ↓	5760	2e↓-2e↑	0 505	3a ₁ ↑-2e↑	10612	3a ₁ ↑-2e↑	19318.187
	¹ E	2e↑-3a ₁ ↑	6749			3a ₁ ↓-2e↑	10732	3a ₁ ↓-2e↑	19313.611
e ²	³ A ₂			2e↑-3a ₁ ↑	3641	2e↓-2e↑	0 8132	2e↑-2e↓	0 9472.1177
	¹ E			2e↓-3a ₁ ↑	10257				
a ₁ t ₂	³ T ₂	4t ₂ ↑-3a ₁ ↓	7950	4t ₂ ↑-2e↑	17985				
	¹ T ₂	4t ₂ ↑-3a ₁ ↑	11319	4t ₂ ↓-2e↑	19117				
et ₂	³ T ₂			4t ₂ ↑-3a ₁ ↑	9327	4t ₂ ↑-2e↑	17013	4t ₂ ↑-2e↑	6832.189
	³ T ₁			4t ₂ ↓-3a ₁ ↓	9817	4t ₂ ↓-2e↑	18107	4t ₂ ↓-2e↑	15165.212

由于铬离子的 4s 原子轨道形成的 3a₁ 反键轨道的能量与 2e 晶场轨道相近, 见表 2。因而它也可能被价电子所占据, 成为基态被布居轨道。

当 Cr—O 距离为 D(3) 或 D(4) 时, (CrO₄)²⁻ 络离子的基态电子组态为 (2e↑)², 它相应于 Cr⁴⁺ 离子的 d² 组态。此时与晶场理论的结果一致。当 Cr—O 距离变为 D(2) 时, 基态电子组态为 (2e↑)(3a₁↑), 它相应于 Cr⁴⁺ 离子的 sd 组态。当 Cr—O 距离缩短为 D(1) 时, 尽管 3a₁ 轨道仍略高于 2e 轨道(见表 2), 基态电子组态却为 (3a₁↑)², 相应于 Cr⁴⁺ 的 s² 组态。

图 1 T_h 格位对称性下 (CrO₄)²⁻ 络离子的能级示意图

由此可见,过渡金属的 3d 原子轨道虽然一般比 s 或 p 轨道更“稳定”些,但在一定条件下还不得不考虑配位体对它的影响。在 $(\text{CrO}_4)^{4-}$ 络离子的情形中,当 Cr—O 距离小于 3.5au (即 $R \leq 2 \text{ \AA}$) 时,晶场理论得出的结果似乎不太可靠。这时不能只考虑 d 轨道,同时还应考虑铬离子的 4s 或 4p 轨道对铬离子基态与低激发态的贡献。

3) 光学跃迁与能级结构 按 Slater 过渡态理论用 MS-X₀ 方法计算部分激发态电子组态的激发能列于表 4 中。按表 4 画出的能级示意图如图 1。图 1 中虚线指出对应于同一电子组态的谱项。

可以看到,由于铬离子的 4s 原子轨道形成的 $3a_1$ 轨道能量降低,在光学跃迁中非 d—d 跃迁占有很大比例。因而可以得到的 $(\text{CrO}_4)^{4-}$ 络离子的能级图与只考虑 d—d 跃迁而得到的能级图有显著的差别。

2. Cr^{2+} 和 Cr^{3+} 离子的情形

1) $(\text{CrO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CrO}_4)^{5-}$ 络离子的单电子轨道及电荷分布 表 5 和表 6 分别给出 T_d 群下 $(\text{CrO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CrO}_4)^{5-}$ 络离子的单电子轨道计算结果。表 7 给出部分单电子轨道的电荷分布。单电子轨道的组成特点与 $(\text{CrO}_4)^{4-}$ 络离子相同。

由表 6 和表 7 可知,特别有趣的是 $4t_2$ 轨道。对于 $(\text{CrO}_4)^{6-}$ 络离子在 Cr—O 三个不同距离中都为反键轨道。 $(\text{CrO}_4)^{5-}$ 络离子仅当 Cr—O 距离为 $D(1)$ 和 $D(2)$ 时, $4t_2$ 轨道为反键的,当为 $D(3)$ 时, $4t_2$ 轨道已成晶场轨道。与 $(\text{CrO}_4)^{4-}$ 络离子的情形联系起来可看出,铬离子从 2+ 价增加到 4+ 价,成键能力逐渐增大。表 7 的电荷分布也证实这一点。

表 5 T_d 格位对称性下 $(\text{CrO}_4)^{6-}$ 络离子的单电子能量本征值

T_d	- ϵ (eV)					
	$D(1)$		$D(2)$		$D(3)$	
	自旋↑	自旋↓	自旋↑	自旋↓	自旋↑	自旋↓
$3a_1$	2.860	2.717	2.390	2.350	1.986	1.359
$2e$	1.098		3.063	2.146	2.418	0.664
t_1	8.798	8.776	7.658	7.655	5.622	5.533
$3t_2$	9.678	9.557	8.801	8.731	6.632	6.454
$2a_1$	9.128	9.040	8.837	8.764	6.997	6.781
$1e$	12.078	11.942	10.118	9.913	7.253	6.878
$2t_2$	12.158	11.965	10.343	10.040	7.428	6.887
$1t_2$	23.827	23.739	22.737	22.685	20.335	20.243
$1a_1$	24.384	24.337	23.081	23.055	20.563	20.480

2) 基态组态 MS-X₀ 计算进一步证实,配位体与铬离子间的距离会对络离子基态的电子组态起很大影响。结果列于表 8 和表 9。

对于 Cr^{2+} 离子,当 Cr—O 距离为 $D(3)$ 和 $D(2)$ 时,基态电子组态相同,均为 $(3a_1)^2(2e\uparrow)^2$,电子布居很有规则,符合优先占据能量最低轨道的规律。当 Cr—O 距离变为 $D(1)$ 时, $2e\uparrow$ 轨道不仅高于 $3a_1$ 轨道很多,且略高于 $4t_2\uparrow$ 轨道。基态电子组态既不是 $(3a_1)^2(2e\uparrow)^2$,也不是 $(3a_1)^2(4t_2\uparrow)^2$,而是 $(3a_1)^2(4t_2\uparrow)(2e\uparrow)$,并不严格遵守

表 6 T_d 格位对称性下 (CrO₄)²⁻ 络离子的单电子能量本征值

T _d	-ε(eV)					
	D(1)		D(2)		D(3)	
	自旋↑	自旋↓	自旋↑	自旋↓	自旋↑	自旋↓
4t ₂	1.980	1.486				
2e	1.813	1.139	1.590		2.953	
3a ₁	3.620	3.148	2.780	2.652	2.317	2.277
t ₁	9.682	9.592	7.278	7.243	6.136	6.13
3t ₂	10.534	10.351	8.367	8.156	7.142	7.055
2a ₁	9.970	9.824	8.371	8.190	7.503	7.361
1e	12.939	12.748	9.543	9.283	7.767	7.475
2t ₂	12.988	12.752	9.604	9.205	7.943	7.456
1t ₂	24.676	24.552	22.203	22.067	20.847	20.799
1a ₁	25.253	25.156	22.602	22.515	21.074	21.040

表 7 部分轨道的单电子本征函数

络离子	轨道	电荷分布		
		D(1)	D(2)	D(3)
(CrO ₄) ²⁻	4t ₂ ↑	0.00216Cr + 0.0202 O	0.0497 Cr + 0.0125 O	0.550 Cr + 0.0433 O
	2e↑	0.564 Cr + 0.0106 O	0.717 Cr + 0.0377 O	0.746 Cr + 0.375 O
	3t ₂ ↓	0.124 Cr + 0.169 O	0.0681 Cr + 0.180 O	0.0551 Cr + 0.186 O
	3t ₂ ↑	0.116 Cr + 0.168 O	0.0591 Cr + 0.178 O	0.0415 Cr + 0.180 O
	1t ₂ ↓	0.0946 Cr + 0.201 O	0.0620 Cr + 0.217 O	0.0362 Cr + 0.227 O
	1t ₂ ↑	0.0961 Cr + 0.201 O	0.0644 Cr + 0.216 O	0.0385 Cr + 0.226 O
(CrO ₄) ²⁻	4t ₂ ↑	0.00174 Cr + 0.0245 O	0.00836 Cr + 0.0193 O	0.000563 Cr + 0.0234 O
	2e↑	0.600 Cr + 0.0116 O	0.704 Cr + 0.0191 O	0.747 Cr + 0.0383 O
	3t ₂ ↓	0.126 Cr + 0.170 O	0.111 Cr + 0.179 O	0.0662 Cr + 0.185 O
	3t ₂ ↑	0.122 Cr + 0.168 O	0.0823 Cr + 0.175 O	0.0413 Cr + 0.180 O
	1t ₂ ↓	0.0942 Cr + 0.201 O	0.0575 Cr + 0.216 O	0.0356 Cr + 0.227 O
	1t ₂ ↑	0.0947 Cr + 0.201 O	0.0604 Cr + 0.216 O	0.0384 Cr + 0.226 O

优先占据能量最低轨道的原则。需注意的是上述三种情况中基态电子组态并不对应于 Cr²⁺ 的 d⁴ 组态,而是 s²d² 组态。

对于 Cr³⁺ 离子,2e↑轨道在 Cr—O 距离为 D(1) 时,能量高于 3a₁ 轨道,而 4t₂ 轨道的能量始终高于它们,所以基态电子组态为 (3a₁)²(2e), 相应于 Cr³⁺ 的 s²d 组态,而不是 d³ 组态。当 Cr—O 距离为 D(2) 时,虽然 2e↑轨道能量略低于 3a₁ 轨道,基态组态仍保持为 (3a₁)²(2e)。当 Cr—O 距离伸长至 D(3) 时,使得 2e↑轨道与 3a₁ 轨道的能量差足够大,基态电子组态变为 (2e↑)²(3a₁), 相应于 Cr³⁺ 的 sd² 组态,也不是

表 8 用过渡态理论计算的 $(\text{CrO}_4)^{-}$ 络离子 (T_d 对称性下)部分激发态的能级 (cm^{-1})

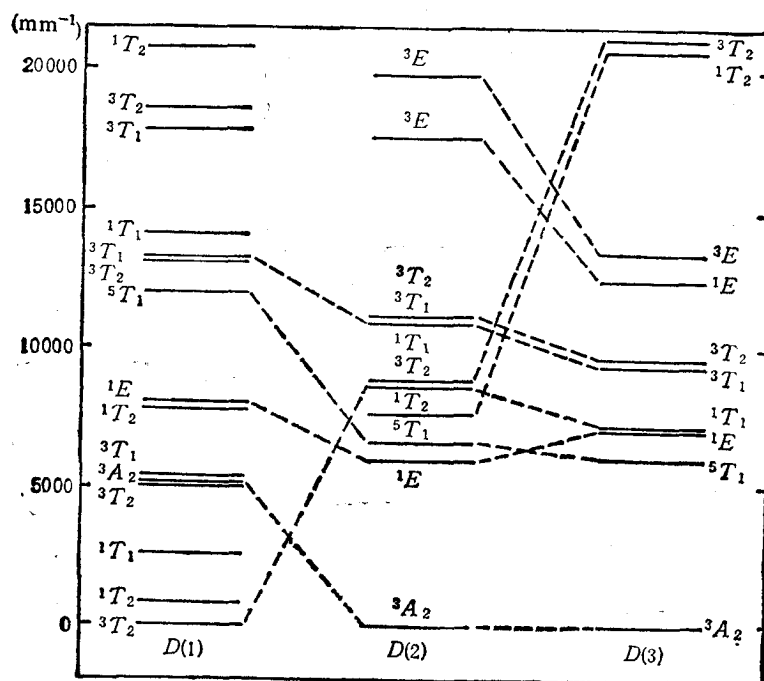
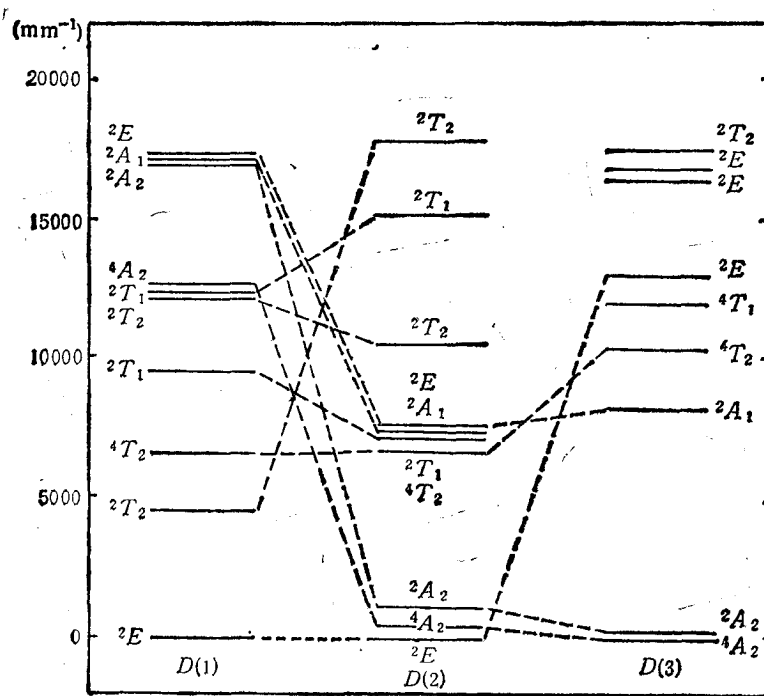
组态	谱项	D(1)		D(2)		D(3)	
		跃迁	能量	跃迁	能量	跃迁	能量
a_1e	2E		0		0	$3a_1\downarrow-2e\uparrow$	12982
a_1e^2	4A_2	$2e\uparrow-3a_1\downarrow$	12247	$2e\uparrow-3a_1\downarrow$	471	$3a_1\downarrow-3a_1\uparrow$	0
	2A_2	$2e\uparrow-3a_1\uparrow$	17163	$2e\uparrow-3a_1\uparrow$	1079		230
	2A_1	$2e\downarrow-3a_1\downarrow$	17104	$2e\downarrow-3a_1\downarrow$	7352	$2e\downarrow-2e\uparrow$	8152
	2E	$2e\downarrow-3a_1\uparrow$	17218	$2e\downarrow-3a_1\uparrow$	7462		
a_1et_2	${}^4T_2^*$	$4t_2\uparrow-3a_1\downarrow$	6650	$4t_2\uparrow-3a_1\downarrow$	6694	$4t_2\uparrow-2e\uparrow$	10337
	${}^2T_2^*$	$4t_2\downarrow-3a_1\uparrow$	9734	$4t_2\downarrow-3a_1\uparrow$	7265		
	${}^2T_1^*$	$4t_2\downarrow-3a_1\downarrow$	12094	$4t_2\downarrow-3a_1\downarrow$	10535	$4t_2\downarrow-2e\uparrow$	17492
	${}^2T_1^*$	$4t_2\uparrow-3a_1\uparrow$	12093	$4t_2\uparrow-3a_1\uparrow$	15210		
a_1t_2	2T_2	$4t_2\uparrow-2e\uparrow$	4499	$4t_2\uparrow-2e\uparrow$	17887		
e^2t_2	4T_1					$4t_2\uparrow-3a_1\uparrow$	11917
	${}^2E^*$					$4t_2\downarrow-3a_1\downarrow$	16862
e	2E					$2e\downarrow-3a_1\uparrow$	16471

(*表示几个谱项的平均值)

表 9 用过渡态理论计算的 $(\text{CrO}_4)^{4-}$ 络离子 (T_d 对称性下)部分激发态的能级 (cm^{-1})

组态	谱项	D(1)		D(2)		D(3)	
		跃迁	能量	跃迁	能量	跃迁	能量
a_1et_2	${}^3T_2^*$		0	$4t_2\uparrow-2e\uparrow$	8513	$4t_2\uparrow-2e\uparrow$	20092
	1T_2	$4t_2\downarrow-4t_2\uparrow$	801	$4t_2\downarrow-2e\uparrow$	7749	$4t_2\downarrow-2e\uparrow$	20642
	1T_1	$2e\downarrow-2e\uparrow$	2524				
$a_1t_2^2$	3T_1	$4t_2\uparrow-2e\uparrow$	5213				
	${}^1T_1^*$	$4t_2\downarrow-2e\uparrow$	7835				
a_1e^2	3A_2	$2e\uparrow-4t_2\uparrow$	5203		0		0
	${}^1E^*$	$2e\downarrow-4t_2\uparrow$	8038	$2e\downarrow-2e\uparrow$	6050	$2e\downarrow-2e\uparrow$	7177
$a_1e^2t_2$	3T_1	$2e\uparrow-3a_1\downarrow$	12004	$4t_2\uparrow-3a_1\downarrow$	6597	$4t_2\uparrow-3a_1\downarrow$	6115
	${}^3T_2^*$	$2e\downarrow-3a_1\downarrow$	18784	$4t_2\uparrow-3a_1\uparrow$	11091	$4t_2\uparrow-3a_1\uparrow$	9722
	${}^3T_1^*$	$2e\uparrow-3a_1\uparrow$	17908	$4t_2\downarrow-3a_1\downarrow$	10975	$4t_2\downarrow-3a_1\downarrow$	9400
	${}^1T_2^*$	$2e\downarrow-3a_1\uparrow$	21257	$4t_2\downarrow-3a_1\uparrow$	8691	$4t_2\uparrow-3a_1\uparrow$	7223
$a_1et_2^2$	${}^3T_2^*$	$4t_2\uparrow-3a_1\downarrow$	5026				
	${}^3T_1^*$	$4t_2\downarrow-3a_1\downarrow$	13289				
	${}^3T_1^*$	$4t_2\uparrow-3a_1\uparrow$	13223				
	${}^1T_1^*$	$4t_2\downarrow-3a_1\uparrow$	14123				
a_1e^3	3E			$2e\downarrow-3a_1\downarrow$	19923	$2e\downarrow-3a_1\downarrow$	13526
	1E			$2e\downarrow-3a_1\uparrow$	17594	$2e\downarrow-3a_1\uparrow$	12522

(*表示几个谱项的平均值)

图 2 T_d 格位对称性下 $(\text{CrO}_4)^{6-}$ 络离子的能级示意图图 3 T_d 格位对称性下 $(\text{CrO}_4)^{5-}$ 络离子的能级示意图

d^3 组态。

上述讨论进一步证实 $(\text{CrO}_4)^{4-}$ 中的论断: 对于 $(\text{CrO}_4)^{6-}$ 和 $(\text{CrO}_4)^{5-}$ 络离子, 当

Cr—O 距离小于 3.5au (即 $R \leq 2 \text{ \AA}$) 时,晶场理论得出的结果也不可靠。这时就不能只考虑铬离子的 d 轨道,还应考虑 4s 轨道或 4p 轨道对络离子基态与低激发态的贡献。

3) 光学跃迁与能级结构 计算的部分激发态电子组态的激发能亦列于表 8 和表 9。按表中数据画出的能级示意图见图 2 和图 3。图中虚线指出对应于同一电子组态的谱项。当 Cr—O 距离变化时,部分谱项会有很大变化,其原因可从它们的单电子轨道的能量变化中分析。对于 Cr^{2+} , 当 Cr—O 距离从 $D(2)$ 变到 $D(1)$ 时, $2e \uparrow$ 轨道的能量变化显著,故涉及到 $2e$ 轨道的跃迁和能级也会有较大变化。对于 Cr^{3+} , $2e$ 轨道在 Cr—O 距离从 $D(2)$ 变到 $D(3)$ 时,其能量由大于 $3a_1$ 轨道变为小于它,因而与 $2e$ 轨道有关的跃迁和能级也发生较大的变化。值得注意的是, $2e$ 轨道为晶场轨道。晶场理论用微扰方法来处理配位体对中心离子晶场轨道造成的影响,在 Cr—O 距离小于 3.5au (即 $R \leq 2 \text{ \AA}$) 时,已经不能令人满意。铬离子的行为不能仅仅通过 d—d 跃迁来理解。比较精确的计算应该考虑配位体与中心离子的距离,以及中心离子的 4s 和 4p 原子轨道的作用。

四、结 语

比较详细地研究 (CrO_4) 络离子的电子结构和能级分布,特别当 Cr—O 距离变化时讨论了其特征。通过 MS- X_α 方法计算、分析与讨论,对晶体中形成的 (CrO_4) 络离子获得比较清晰的物理图象。三种络离子的基态组态与低激发态的数据较为准确,能够满足分析掺杂晶体光谱特性的要求。

通过计算与分析,得出一个论断: 在研究掺杂晶体的发光中心时,仅当配位体距中心离子较远时(即 $R \geq 2 \text{ \AA}$), 才能按照晶场理论将配位体的影响当作微扰处理,而配位体距离逐渐逼近中心离子(即 $R < 2 \text{ \AA}$) 时,不能将其影响作为微扰。MS- X_α 方法将配位体的轨道一起参与中心离子的自洽场运算,弥补了晶场理论的不足之处,计算结果更能反映掺杂晶体的光谱特性。因此,在分析掺杂晶体的光谱特性与晶体结构时,掺杂离子与配位体的键长及其变化是十分重要的参数之一。

- [1] V. Petricevic *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 2590.
- [2] V. Petricevic *et al.*, *Opt. Lett.*, **14**(1989), 612.
- [3] 林远齐等,中国激光,**18**(1991),127.
- [4] 林远齐等,中国激光,**18**(1991),597.
- [5] K. Schwarz, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 2466.
- [6] J. G. Norman, Jr., *J.Chem. Phys.*, **61**(1974), 4630.
- [7] D. A. Case and M. Karplus, *Chem. Phys. Lett.*, **39**(1976), 33.

A STUDY ON THE DISTANCE OF Cr—O IN COMPLEX IONS (CrO_4)

ZHU SHENG-XIANG

Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092

YANG BAO-CHENG LIN YUAN-QI

Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062

PAN PEI-CONG

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800

ZHU JI-KANG

Shanghai Software Development Center, Shanghai 200031

(Received 13 July 1991)

ABSTRACT

In this paper, the electronic structures and energy levels of the complex ion (CrO_4) as Cr—O distance changes are analyzed with the spin-polarized MS-X_α method. Under the symmetry T_d , the one-electron energy levels and eigenfunctions, electronic configuration of ground state, optical transitions of lower excited state, and schematic diagram of the energy levels of the three complex ions, $(\text{CrO}_4)^{6-}$, $(\text{CrO}_4)^{5-}$ and $(\text{CrO}_4)^{4-}$, are given. When the distance of ligands from the central ion is smaller than 2 \AA ($R \leq 2 \text{ \AA}$), the results given by crystal field theory is not satisfactory. In this case, the influence of the distance of ligands from the central ion and the influence of the 4s or 4p atomic orbits in the central ion (transition metal ions) to be considered must be taken into account.

PACC: 3120H;7110;7860H