

六配位中铬离子不同价态的 $MS-X_\alpha$ 计算*

祝 生 祥

同济大学测试中心, 上海, 200092

杨宝成 林远齐 沈仲钧 郑一善

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 3 月 13 日收到

本文采用自旋极化的 $MS-X_\alpha$ 方法, 以铬离子与氧六配位形成的 (CrO_6) 铬离子为模型, 计算铬离子三种价态 (Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+}) 的电子结构. 在 D_{4h} 群下给出单电子轨道本征值和本征函数、能级分布和光学跃迁. 对计算结果作了详细的讨论.

PACC: 7110; 7860H; 3120H

一、引 言

过渡族铬离子是在激光晶体上使用最为广泛的一种金属离子. 在六配位情形下三价铬离子的电子结构人们曾用 X_α 方法做过一些计算和研究. Larsson 等人^[1-3]在 70 年代用 $MS-X_\alpha$ 方法系统地计算和研究了 O_h 群下 $(CrF_6)^{3-}$, $(CrCl_6)^{3-}$, $(CrBr_6)^{3-}$ 和 $(CrF_6)^{3-}$ 的电子结构. 文根旺等人^[4]用自旋极化的 $MS-X_\alpha$ 方法计算了 $Y_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ 晶体中 $(CrO_6)^{9-}$ 在 D_{3d} 群下的能级结构. 最近有人^[5]用 $DV-X_\alpha$ 方法计算了红宝石 $(Al_2O_3:Cr^{3+})$ 的晶场谱. 然而, 铬离子在其它价态下的电子结构尚无系统的研究. 由于掺铬晶体的发展, 特别是 $Nd:Cr:GSGG$ 和 $Cr:Mg_2SiO_4$ 等新晶体的出现, 不仅在实验上提出如何理解这些新晶体的复杂光谱并探讨其产生机制的任务, 而且在理论上研究不同价态铬离子与氧形成的铬离子的电子结构, 也成为亟待进行的课题. 我们用自旋极化的 $MS-X_\alpha$ 方法, 以铬离子与氧六配位形成的 CrO_6 铬离子为模型, 计算铬离子三种价态 (Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+}) 的电子结构、能级分布和光学跃迁, 得到一些有益的结果. 为研究铬离子掺入不同基质晶体后的电子结构和发光特性, 分析掺杂离子的价态特性, 提供可参考的数据.

二、计 算 方 法

以掺杂晶体 $Cr:Mg_2SiO_4$ 为对象, 铬离子取代晶体中的 Mg^{2+} 离子位于 O^{2-} 六配位

* 上海高等学校青年教师学术基金资助的课题.

的八面体中心形成 CrO_6 。铬离子为模型, 计算参数采用 Mg_2SiO_4 晶体中各原子间距离的平均值。用 D_{4h} 对称性近似实际的 CrO_6 八面体。

表 1 D_{4h} 群下 CrO_6 络离子的原子坐标 (au)

	X	Y	Z
Cr	0	0	0
O ₁	0	3.935	0
O ₂	0	0	4.054
O ₃	-3.935	0	0
O ₄	3.935	0	0
O ₅	0	-3.935	0
O ₆	0	0	-4.054

在 D_{4h} 对称性下各原子的坐标见表 1。各原子球的交换参数 α 值取自 Schwarz 表^[6]。球间区和外球的 α 值采用各原子价电子数的权重平均, $\alpha_{\text{int}} = \alpha_{\text{out}} = 0.74005$ 。原子球的半径依照 Norman^[7] 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叠量基本一致, 约为 0.20au。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 Cr 离子, O^{2-} 和外球分别取为 2, 1 和 4。

计算铬离子的单电子性质时, 采用 Case-Karplus 电荷分配法。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。由此计算 Cr 离子的自旋-轨道耦合常数

$$\zeta = -\frac{z'e^2\hbar^2}{2m^2c^2} \langle r^{-3} \rangle_{3d}$$

式中 z' 为有效电荷。

三、计算结果

1. 单电子轨道与波函数

在 D_{4h} 群下铬离子三种价态(Cr^{2+} , Cr^{3+} 和 Cr^{4+})形成的 (CrO_6) 铬离子的单电子能级计算结果列于表 2。这些轨道大致可分成 5 部分: (1) 在 $-18 \sim -17\text{eV}$ 范围内是 O^{2-} 的 2s 原子轨道形成的非键轨道。(2) 在 $-6 \sim -3\text{eV}$ 之间有两部分轨道, 一种是 O^{2-} 的 2p 原子轨道和 Cr 离子的 3d 原子轨道形成的成键轨道, 另一种是 O^{2-} 的 2p 原子轨道形成的非键轨道。(3) 在 -3eV 以上也有两部分轨道, 一部分为 Cr 离子的 4s 原子轨道和 4p 原子轨道与 O^{2-} 的 2p 原子轨道形成的反键轨道(在表 2 中未给出), 还有一部分是由 Cr 离子的 3d 原子轨道形成的晶场轨道。它们是 $2b_{2g}$, $3b_{1g}$, $3e_g$ 和 $6a_{1g}$ 。

在表 3 中给出部分轨道的本征函数, 即电荷分布。可以看出, 这些轨道受配位体的影响是不同的。一般, $2b_{2g}$ 和 $3e_g$ 轨道的电荷分布主要聚集在 Cr 离子周围, 受配位体的影响最小, 轨道能量也最低。例外的是 Cr^{2+} 的 $3e_g\downarrow$ 轨道, 它受配位体的影响较大, 成为反键轨道。 $3b_{1g}$ 和 $6a_{1g}$ 轨道的退局域化程度要高一些。它们在球间区和球外区有较多的电荷分布。有的甚至呈反键轨道的趋势。因此, 它们的能量比较高, 往往比 Cr 离子的 4s 原

表 2 D_{4h} 群下 CrO_6 络离子的单电子能级

D_{4h}	$-e(\text{eV})$					
	$(\text{CrO}_6)^{10-}$		$(\text{CrO}_6)^{9-}$		$(\text{CrO}_6)^{8-}$	
	自旋↑	自旋↓	自旋↑	自旋↓	自旋↑	自旋↓
$5a_{1g}$	2.226					
$2b_{2g}$	1.884		1.209		2.091	
$3e_g$	1.924		1.250		2.139	0.054
a_{2g}	3.435	3.744	2.912	3.051	2.922	3.048
$2e_g$	3.571	3.778	2.951	3.085	2.921	3.011
$3a_{1u}$	4.058	4.098	3.398	3.448	3.301	3.341
$4e_u$	4.092	4.130	3.438	3.482	3.383	3.446
b_{2u}	4.147	4.305	3.516	3.626	3.498	3.607
$3e_u$	4.166	4.312	3.528	3.633	3.469	3.549
$2e_u$	5.128	5.172	4.484	4.506	4.457	4.487
$2a_{2u}$	5.174	5.216	4.528	4.552	4.492	4.523
$4a_{1g}$	5.342	4.824	4.705	4.162	4.983	4.381
$2b_{1g}$	5.484	4.926	4.855	4.265	5.259	4.598
$1e_g$	5.669	5.502	5.009	4.846	5.111	4.856
$3a_{1g}$	5.712	5.618	5.078	4.958	5.201	5.047
$1b_{2g}$	5.738	5.562	5.083	4.909	5.214	4.970
$2a_{1g}$	18.181	18.432	17.587	17.725	17.582	17.647
$1b_{1g}$	18.219	18.468	17.626	17.760	17.691	17.804
$1a_{2u}$	18.226	18.475	17.622	17.766	17.593	17.654
$1e_u$	18.260	18.514	17.664	17.807	17.720	17.866
$1a_{1g}$	18.707	18.924	18.103	18.220	18.140	18.233

子轨道所形成的 $5a_{1g}$ 轨道的能量还高。此外, 虽 $3e_g$ 和 $2b_{2g}$ 轨道较多地保留了 d 电子的特性, 但它们的自旋向下轨道 $3e_{g\downarrow}$ 和 $2b_{2g\downarrow}$ 的能量也高于向上轨道 $5a_{1g\uparrow}$ 的能量。

2. 基态电子组态与谱项

当 Cr^{2+} 形成的铬离子处于基态时, 4 个价电子在填充 $3e_{g\uparrow}$ 和 $2b_{2g\uparrow}$ 轨道后, 剩余的一个电子是填充在 $5a_{1g\uparrow}$ 轨道上, 而不是填充在 $3e_{g\downarrow}$ 或 $2b_{2g\downarrow}$ 或 $6a_{1g\uparrow}$ 上。于是, $(\text{CrO}_6)^{10-}$ 铬离子的基态电子组态是 $(3e_{g\uparrow})^2(2b_{2g\uparrow})(5a_{1g\uparrow})$, 相应于 Cr^{2+} 离子的 d^3 组态。由群表示直积规则, 基态电子组态的谱项为 $5B_{1g}$ 。

对 Cr^{3+} 的铬离子而言, 基态时三个价电子正好填满 $3e_{g\uparrow}$ 和 $2b_{2g\uparrow}$ 轨道, 其电子组态 $(3e_{g\uparrow})^2(2b_{2g\uparrow})$ 和 Cr^{3+} 离子的 d^3 组态相对应。按直积规则, 该组态产生的谱项是 $4B_{1g}$, 是人们早就熟知的。

对于 Cr^{4+} 的铬离子, 由于它只有两个价电子, 基态时填充这两个轨道就有两种方式: (1) $(3e_{g\uparrow})^2$ 或 (2) $(3e_{g\uparrow})(2b_{2g\uparrow})$ 。这两种方式都对应于 Cr^{4+} 离子的 d^2 组态。按直积规则, (1) 产生的谱项是 $3A_{2g}$, (2) 产生的谱项为 $3E_g$ 。应该预期, 这两个谱项的位置很靠近。本文计算结果表明, 处于这一几何位置的铬离子的基态电子组态取 (1) 方式, 即基态谱项为 $3A_{2g}$ 。但可以发现, $3E_g$ 谱项与它相差无几。

表 3 D_{4h} 群下 CrO_6 络离子部分轨道的电荷分布

络 离 子	轨 道	电 荷 分 布
$(\text{CrO}_6)^{10-}$	$2b_{2g}\uparrow$	$0.759\text{Cr} + 0.0139\text{O}$
	$2b_{2g}\downarrow$	$0.789\text{Cr} + 0.0108\text{O}$
	$3b_{1g}\uparrow$	$0.243\text{Cr} + 0.0109\text{O}$
	$3b_{1g}\downarrow$	$0.196\text{Cr} + 0.00756\text{O}$
	$3e_g\uparrow$	$0.773\text{Cr} + 0.0102\text{O} + 0.00933\text{O}'$
	$3e_g\downarrow$	$0.0493\text{Cr} + 0.00595\text{O} + 0.0133\text{O}'$
	$6a_{1g}\uparrow$	$0.549\text{Cr} + 0.0187\text{O} + 0.0921\text{O}'$
	$6a_{1g}\downarrow$	$0.265\text{Cr} + 0.00279\text{O} + 0.0137\text{O}'$
$(\text{CrO}_6)^{8-}$	$2b_{2g}\uparrow$	$0.764\text{Cr} + 0.0153\text{O}$
	$2b_{2g}\downarrow$	$0.681\text{Cr} + 0.00298\text{O}$
	$3b_{1g}\uparrow$	$0.460\text{Cr} + 0.0457\text{O}$
	$3b_{1g}\downarrow$	$0.121\text{Cr} + 0.00523\text{O}$
	$3e_g\uparrow$	$0.778\text{Cr} + 0.0108\text{O} + 0.0106\text{O}'$
	$3e_g\downarrow$	$0.680\text{Cr} + 0.00182\text{O} + 0.00145\text{O}'$
	$6a_{1g}\uparrow$	$0.501\text{Cr} + 0.0162\text{O} + 0.0725\text{O}'$
	$6a_{1g}\downarrow$	$0.160\text{Cr} + 0.00175\text{O} + 0.00844\text{O}'$
$(\text{CrO}_6)^{6-}$	$2b_{2g}\uparrow$	$0.729\text{Cr} + 0.0383\text{O}$
	$2b_{2g}\downarrow$	$0.775\text{Cr} + 0.0113\text{O}$
	$3b_{1g}\uparrow$	$0.414\text{Cr} + 0.0516\text{O}$
	$3b_{1g}\downarrow$	$0.506\text{Cr} + 0.0412\text{O}$
	$3e_g\uparrow$	$0.728\text{Cr} + 0.0267\text{O} + 0.0258\text{O}'$
	$3e_g\downarrow$	$0.584\text{Cr} + 0.00158\text{O} + 0.00118\text{O}'$

3. 光学跃迁与能级结构

在计算中发现,不仅 Cr 离子的 4s 原子轨道形成的 $5a_{1g}$ 轨道的能量可低于某些 3d 原子轨道所形成的晶场轨道的能量,而且由 Cr 离子 4p 原子轨道与 O^{2-} 的 2p 原子轨道形成的反键轨道 $4a_{2u}$ 和 $5e_u$ 的能量也可以与某些晶场轨道的能量相比拟。所以这些非 d—d 跃迁也同样具有重要意义。本文用过渡态理论计算了铬离子 (CrO_6) 的部分激发态组态的激发能,并得到其能级位置和谱场。结果列于表 4、表 5 和表 6 中。根据表中数据作出的能级示意图见图 1。非 d—d 跃迁所形成的能级与 d—d 跃迁形成的能级相互交错,密集处几乎形成能带。

Cr^{2+} 的铬离子的能级分布最为丰富。它的 p—s 跃迁和 p—d 跃迁在 $8000\text{—}10000\text{cm}^{-1}$ 间几乎形成一个带。以 d—d 跃迁和 d—s 跃迁为主所形成的特征能带为: $11000\text{—}14000\text{cm}^{-1}$, 考虑到能级简并的因素,在 $13000\text{—}14000\text{cm}^{-1}$ 范围内应稠密一些。两类跃迁 (d—d, d—s 和 p—d, p—s) 混合形成的能带主要有三个: (1) $15000\text{—}17000\text{cm}^{-1}$, (2) $19000\text{—}20000\text{cm}^{-1}$, (3) 21000cm^{-1} 附近。此外,该铬离子还有一些低的激发能级。

Cr^{3+} 的铬离子的能级分布具有更强的能带特征。它的 d—d (或 d—s) 跃迁单独形成两个带。一个在 $2500\text{—}3000\text{cm}^{-1}$ 范围,另一个在 $12500\text{—}15500\text{cm}^{-1}$ 之间。后一个

表4 D_{4h} 群下 $(CrO_4)^{2-}$ 铬离子的激发态组态、能级位置及光谱项(用过渡态理论计算得到)

组 态	光 谱 项	跃 迁	能量 (cm^{-1})
$3e_g^2$	$^3A_{1g}$		0
	$^1A_{1g}^*$	$2e_g\downarrow-3e_g\uparrow$	7616
$2b_{1g}3e_g$	3E_g	$2b_{1g}\uparrow-3e_g\uparrow$	395
	1E_g	$2b_{1g}\downarrow-3e_g\uparrow$	9660
$3e_g3b_{1g}$	2E_g	$3b_{1g}\uparrow-3e_g\uparrow$	15529
	1E_g	$3b_{1g}\downarrow-3e_g\uparrow$	20971
$3e_g5a_{1g}$	3E_g	$5a_{1g}\uparrow-3e_g\uparrow$	11446
	1E_g	$5a_{1g}\downarrow-3e_g\uparrow$	11336
$3e_g6a_{1g}$	1E_g	$6a_{1g}\uparrow-3e_g\uparrow$	13970
$3e_g4a_{2u}$	3E_u	$4a_{2u}\uparrow-3e_g\uparrow$	18265
	1E_u	$4a_{2u}\downarrow-3e_g\uparrow$	18112
$3e_g5e_u$	$^3A_{1u}^*$	$5e_u\uparrow-3e_g\uparrow$	18299
	$^1A_{1u}^*$	$5e_u\downarrow-3e_g\uparrow$	18252

表5 D_{4h} 群下 $(CrO_4)^{2-}$ 铬离子的激发态组态、能级位置及光谱项(用过渡态理论计算得到)

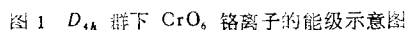
组 态	光 谱 项	跃 迁	能量 (cm^{-1})
$2b_{1g}3e_g^2$	$^4B_{1g}$		0
	$^2B_{1g}^*$	$3e_g\downarrow-3e_g\uparrow$	12850
	$^2A_{1g}$	$2b_{1g}\downarrow-2b_{1g}\uparrow$	13728
$3e_g^3$	2E_g	$3e_g\downarrow-2b_{1g}\uparrow$	13476
$3e_g^25a_{1g}$	$^4A_{1g}$	$5a_{1g}\uparrow-2b_{1g}\uparrow$	2557
	$^2A_{1g}^*$	$5a_{1g}\downarrow-2b_{1g}\uparrow$	2645
$3e_g^23b_{1g}$	$^4B_{1g}$	$3b_{1g}\uparrow-2b_{1g}\uparrow$	11499
	$^2B_{1g}$	$3b_{1g}\downarrow-2b_{1g}\uparrow$	15027
$3e_g^24a_{2u}$	$^4A_{1u}$	$4a_{2u}\uparrow-2b_{1g}\uparrow$	22386
	$^2A_{1u}^*$	$4a_{2u}\downarrow-2b_{1g}\uparrow$	9853
$3e_g^25e_u$	4E_u	$5e_u\uparrow-2b_{1g}\uparrow$	9986
	2E_u	$5e_u\downarrow-2b_{1g}\uparrow$	9803
$3e_g^26a_{1g}$	$^4A_{1g}$	$6a_{1g}\uparrow-2b_{1g}\uparrow$	10803
	$^2A_{1g}^*$	$6a_{1g}\downarrow-2b_{1g}\uparrow$	15311
$3e_g2b_{1g}^2$	2E_g	$2b_{1g}\downarrow-3e_g\uparrow$	12823
$3e_g2b_{1g}5a_{1g}$	4E_g	$5a_{1g}\uparrow-3e_g\uparrow$	2962
	2E_g	$5a_{1g}\downarrow-3e_g\uparrow$	2897
$3e_g2b_{1g}3b_{1g}$	4E_g	$3b_{1g}\uparrow-3e_g\uparrow$	12466
	2E_g	$3b_{1g}\downarrow-3e_g\uparrow$	8439
$3e_g2b_{1g}4a_{2u}$	4E_u	$4a_{2u}\uparrow-3e_g\uparrow$	9459
	2E_u	$4a_{2u}\downarrow-3e_g\uparrow$	9457
$3e_g2b_{1g}5e_u$	$^4A_{1u}^*$	$5e_u\uparrow-3e_g\uparrow$	9406
	$^2A_{1u}^*$	$5e_u\downarrow-3e_g\uparrow$	10219
$3e_g2b_{1g}6a_{1g}$	$^4A_{1g}$	$6a_{1g}\uparrow-3e_g\uparrow$	10743
	$^2A_{1g}^*$	$6a_{1g}\downarrow-3e_g\uparrow$	14617

表 6 D_{4h} 群下 $(CrO_4)^{10-}$ 铬离子的激发态组态、能级位置及光谱项(用过渡态理论计算得到)

组 态	光 谱 项	跃 迁	能 量 (cm^{-1})
$2b_{1g}3e_g^25a_{1g}$	$^1B_{1g}$		0
	$^3B_{1g}^*$	$5a_{1g}\downarrow-5a_{1g}\uparrow$	1119
	$^3B_{1g}^*$	$2b_{2g}\downarrow-2b_{2g}\uparrow$	19764
	$^3A_{1g}^*$	$3e_g\downarrow-3e_g\uparrow$	16702
$2b_{1g}^33e_g^2$	$^3A_{2g}$	$2b_{2g}\downarrow-5a_{1g}\uparrow$	11002
$3e_g^25a_{1g}^2$	$^3A_{2g}$	$5a_{1g}\downarrow-2b_{2g}\uparrow$	6057
$2b_{2g}3e_g^3$	3E_g	$3e_g\downarrow-5a_{1g}\uparrow$	8911
$3e_g^35a_{1g}$	3E_g	$3e_g\downarrow-2b_{2g}\uparrow$	2531
$2b_{1g}^33e_g5a_{1g}$	3E_g	$2b_{2g}\downarrow-3e_g\uparrow$	14046
$3b_{1g}3e_g^25a_{1g}$	$^3B_{2g}$	$3b_{1g}\uparrow-2b_{2g}\uparrow$	19819
$2b_{2g}3b_{1g}3e_g^2$	$^3A_{1g}$	$3b_{1g}\uparrow-5a_{1g}\uparrow$	12060
$3e_g^24a_{2u}5a_{1g}$	$^3A_{1u}$	$4a_{2u}\uparrow-2b_{2g}\uparrow$	18721
	$^3A_{1u}^*$	$4a_{2u}\downarrow-2b_{2g}\uparrow$	20982
$3e_g^25e_u5a_{1g}$	3E_u	$5e_u\uparrow-2b_{2g}\uparrow$	19522
	$^3E_u^*$	$5e_u\downarrow-2b_{2g}\uparrow$	20927
$3e_g^25a_{1g}6a_{1g}$	$^3A_{2g}$	$6a_{1g}\uparrow-2b_{2g}\uparrow$	12817
	$^3A_{2g}^*$	$6a_{1g}\downarrow-2b_{2g}\uparrow$	27116
$3b_{2g}3e_g^24a_{2u}$	$^3B_{1u}$	$4a_{2u}\uparrow-5a_{1g}\uparrow$	8066
	$^3B_{1u}^*$	$4a_{2u}\downarrow-5a_{1g}\uparrow$	3562
$3b_{2g}3e_g^25e_u$	3E_u	$5e_u\uparrow-5a_{1g}\uparrow$	8970
	$^3E_u^*$	$5e_u\downarrow-5a_{1g}\uparrow$	9765
$2b_{2g}3e_g^26a_{1g}$	$^3B_{1g}^*$	$6a_{1g}\uparrow-5a_{1g}\uparrow$	16241
$2b_{2g}3b_{1g}3e_g5a_{1g}$	3E_g	$3b_{1g}\uparrow-3e_g\uparrow$	21048
	$^3E_g^*$	$3b_{2g}\downarrow-3e_g\uparrow$	21037
$2b_{2g}3e_g4a_{2u}5a_{1g}$	3E_u	$4a_{2u}\uparrow-3e_g\uparrow$	13794
	$^3E_u^*$	$4a_{2u}\downarrow-3e_g\uparrow$	16011
$2b_{2g}3e_g5e_u5a_{1g}$	$^3A_{1u}^*$	$5e_u\uparrow-3e_g\uparrow$	9240
	$^3A_{1u}$	$5e_u\downarrow-3e_g\uparrow$	15616
$2b_{2g}3e_g5a_{1g}6a_{1g}$	$^3E_g^*$	$6a_{1g}\uparrow-3e_g\uparrow$	13147

带即为人们熟知的 Cr^{3+} 离子的特征带。由 $d-d$, $d-s$, $p-d$ 和 $p-s$ 跃迁混合形成的能带位于 $8500-11000cm^{-1}$ 之间,其中在 $10000cm^{-1}$ 附近主要是第二类跃迁形成的能级。在 $22000cm^{-1}$ 以上区域,第二类跃迁形成的能级也形成一个能带。

Cr^{4+} 的铬离子的能级分布比较稀疏。它的第一类跃迁除了在 $11000-11500cm^{-1}$ 范围形成一个较窄的能带外,其余都只是一个能级或一些加宽的能级。由于间距甚远,不能形成连续的能带。而第二类跃迁形成的能级在 $18000-18500cm^{-1}$ 范围内形成一个稍宽的能带。但该系统的基态接近于简并。



用扩展的 MS-X_α 单电子波函数计算 (CrO₆)⁹⁻ 铬离子的部分单电子性质后得到自旋-轨道耦合常数 $\zeta = 160\text{cm}^{-1}$, 比 Cr³⁺ 自由离子的实验值 327cm^{-1} 略小。这可能是由于配位体的存在, 减小了自旋-轨道耦合的相互作用。而且, 配位体越靠近中心离子, 这种相互作用会变得更小。

四、结 语

本文用自旋极化的 MS-X_α 方法系统地讨论铬离子三种不同价态形成的 (CrO₆) 铬离子的电子结构、光学跃迁和能级分布特征。虽然 Cr³⁺ 离子形成的 (CrO₆)³⁻ 铬离子已有计算,但在 D_{4h} 群下计算 (CrO₆)³⁻ 铬离子的性质也未见报道。从本工作得到的重要启示是在讨论 (CrO₆) 铬离子的发光特性和能级结构时,非 d—d 跃迁与 d—d 跃迁有着同样重要的作用。它们的能级分布相互交错,光学跃迁十分丰富。计算结果为研究铬离子掺入不同基质晶体后的电子结构与发光特性,以及研究掺杂铬离子的价态特征等提供了有意义的参考数据。

- [1] S. Larsson *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, **S8** (1974), 145.
- [2] S. Larsson, *Phys. Lett.*, **A45** (1973), 185.
- [3] S. Larsson & J. W. D. Connelly, *Chem. Phys. Lett.*, **20**(1973), 323.
- [4] 文根旺、王麓雅、刘颂豪, *中国激光*, **15**(1988), 412.
- [5] 杨金龙、夏上达、汪克林, *物理学报*, **39**(1990), 1835.
- [6] K. Schwarz, *Phys. Rev.*, **B5** (1972), 2466.
- [7] J. G. Norman, Jr., *J. Chem. Phys.*, **61** (1974), 4630; *Mol. Phys.*, **31** (1976), 1191.

MS-X_α CALCULATIONS OF CHROMIUM ION IN DIFFERENT VALENCE STATES WITH SIX LIGANDS

ZHU SHENG-XIANG

Analysis and Research Center, Tongji University, Shanghai, 200092

YANG BAO-CHENG LIN YUAN-GI SHEN ZHONG-JUN ZHENG YI-SHAN

Department of Physics, East China Normal University, Shanghai, 200062

ZHU JI-KANG

Shanghai Software Center, Shanghai, 200031

(Received 13 March 1991)

ABSTRACT

In this paper, the electronic structures of the complex ions (CrO₆) in three different valence states of chromium ion (Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁴⁺) are calculated with the spin-polarized MS-X_α method. The one-electron eigenvalues and eigenfunctions, the energy levels, and the optical transitions under the D_{4h} symmetry are given. The calculated results are discussed comprehensively.

PACC: 7110; 7860H; 3120H