

ZnWO₄:Ni²⁺ 晶体中 O_h ⊃ C_{2v} ⊃ C₂ 群链 分解的能级分裂计算

漆 德 威

(成都科技大学)

一些晶体中渗入少量过渡金属离子杂质常常是人们非常感兴趣的研究课题。

Reynold^[1] 在 77K 测定了 ZnWO₄ 中杂质 Ni²⁺ 离子的吸收光谱。Borromei^[2] 于 1981 年用偏振光分别在 4.2K, 77K 和室温测定了 ZnWO₄:Ni²⁺ 晶体的吸收光谱, 并根据晶体的对称性对谱带作了理论解释和标定。但是由于采用了简单的对称性近似, 略去了一些重要的相互作用, 且没有使用确定的波函数, 仅是用多参数来拟合实验数据, 使理论存在明显缺陷。

本文联系晶体的真实几何构型, 用改进的 SCF-3d 轨函, 仅用共价参数 N 和电偶极子强度 μ 就计算了本晶体的能级, 得到令人满意的结果。

自由 Ni²⁺ 离子的改进 SCF-3d 轨道径向波函数

Watson^[3] 用自洽场 Roothane 方法计算了 76 种第一族过渡金属元素的原子和离子的径向轨道波函数, 简称 WTO 轨道。Richardson^[4] 和其他一些学者^[5] 改进 WTO 轨道函数为所谓“双 ζ 函数”, 它表示为 2 个 Slater 轨函的线性组合:

$$R_{3d}(r) = \sum_{i=1}^2 C_i \text{STO}(\zeta_i)$$

我们使改进波函数和 WTO 轨道之间重叠积分大于 0.99, 并调整 ζ_1 和 ζ_2 , 使由波函数计算出来的某些光谱值逼近自由离子光谱值, 得到自由 Ni²⁺ 离子的径向波函数为:

$$R_{3d}(r) = 0.65[(2 \times 5.8)^7 / 6!]^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-5.8r) \\ + 0.56375[(2 \times 1.90)^7 / 6!]^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-1.9r) \quad (1)$$

计算得到的光谱值为: 自旋轨道耦合系数 $\zeta_{3d} = 641 \text{cm}^{-1}$ (WTO 轨函计算值 703cm^{-1} , 观察值 639cm^{-1}); 拉卡参数 $A_0 = 192993 \text{cm}^{-1}$, $B_0 = 1173 \text{cm}^{-1}$ (WTO 轨函计算值 1316cm^{-1} , 观察值 1079cm^{-1}), $C_0 = 4260 \text{cm}^{-1}$ (WTO 轨函计算值 4850cm^{-1} , 观察值 4269cm^{-1});

$$\langle r^2 \rangle = 1.653638 \text{ au}$$

$$\langle r^4 \rangle = 8.171912 \text{ au}$$

ZnWO₄:Ni²⁺ 晶体中的d-d 跃迁能级计算

ZnWO₄:Ni²⁺ 晶体结构已由 Filipenko^[6], Chichagor^[7] 作了详细研究。可以认为 Ni²⁺ 离子被六个 O²⁻ 离子包围, 它处在畸变的八面体晶场之中。其对称性严格地说是 C₂群, 因此能级的精确计算应包括 O_h ⊃ C_{2v} ⊃ C₂ 群链的各级微扰。

晶体中 Ni²⁺ 离子的能量哈密顿算符⁽⁸⁾:

$$H = \sum_{i=1}^8 \left[\frac{1}{2} \Delta_i + \frac{2}{r_i} + V_L(i) + V'_L(i) + V''_L(i) \right] + \sum_{i>j}^8 \frac{1}{r_{ij}}$$

上式中 V_L 为配体贡献的正八面体 O_h 群势能; V'_L 为 O_h ⊃ C_{2v} 畸变势能; V''_L 为 C_{2v} ⊃ C₂ 畸变微扰势能。

$$V_L + V'_L = q_{20} r^2 C_{20}(\theta, \varphi) + q_{22} r^2 [i C_{22}(\theta, \varphi) - i C_{2-2}(\theta, \varphi)] + q_{40} r^4 C_{40}(\theta, \varphi) + q_{42} r^4 [i C_{42}(\theta, \varphi) - i C_{4-2}(\theta, \varphi)] + q_{44} r^4 [C_{44}(\theta, \varphi) + C_{4-4}(\theta, \varphi)] \quad (2)$$

$$V''_L = q_{21} r^2 \{ C_{21}(\theta, \varphi) - C_{2-1}(\theta, \varphi) + i [C_{21}(\theta, \varphi) + C_{2-1}(\theta, \varphi)] \} + q_{41} r^4 \{ C_{41}(\theta, \varphi) - C_{4-1}(\theta, \varphi) + i [C_{41}(\theta, \varphi) + C_{4-1}(\theta, \varphi)] \} + q_{43} r^4 \{ C_{43}(\theta, \varphi) - C_{4-3}(\theta, \varphi) - i [C_{43}(\theta, \varphi) + C_{4-3}(\theta, \varphi)] \} \quad (3)$$

(2), (3) 式中的系数 q_{km} 因篇幅所限仅列出

$$q_{20} = e [p_1^{(2)} (3 \sin^2 I_1 - 1) / R_1^3 + p_4^{(2)} (3 \sin^2 I_4 - 1) / R_4^3 + p_6^{(2)} (3 \cos^2 I_6 - 1) / R_6^3] \quad (4)$$

以及

$$q_{22} = \frac{\sqrt{6}}{2} e [p_1^{(2)} \cos^2 I_1 \sin 2C_1 / R_1^3 - p_4^{(2)} \cos^2 I_4 \sin 2C_4 / R_4^3 - p_6^{(2)} \sin^2 I_6 \sin 2C_6 / R_6^3] \quad (5)$$

其中 p_j⁽²⁾ = q + (k+1)μ_j/R_jσ, q = 2 au。偶极子强度 μ_j 可取平均值 μ。

对于 ZnWO₄:Ni²⁺ 晶体 I₁ = 2.7°, C₁ = 8.3°, I₄ = 1.2°, C₄ = 3.5°, I₆ = 8.36°, C₆ = 38.2°, R₁ = 2.06 Å, R₄ = 2.14 Å, R₆ = 2.13 Å。

根据 Sugano-Tanabe 的强场耦合方案^[8], 单 3d 电子在晶场中能级发生分裂, 示意于图 1。

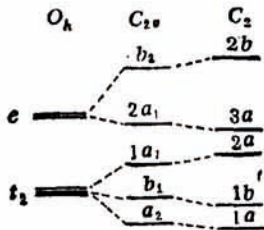


图 1 单 3d 电子能级分裂示意
Fig. 1 Splitting of energy levels of single 3d electron

由群理论, 借助于 O_h 群不可约表示基求得 C₂ 对称群下的不可约表示的基矢^[2], 然后求出 O_h ⊃ C_{2v} ⊃ C₂ 群链分解的各级微扰矩阵元。

得到 O_h 群势能的分裂参数:

$$\Delta = \frac{2}{7} \sqrt{\frac{14}{5}} q_{44} + \frac{5}{18} \left(q_{40} - \sqrt{\frac{14}{5}} q_{44} \right) \quad (6)$$

描述 O_h ⊃ C_{2v} 群链分解的微扰参数:

$$\varepsilon = -\frac{2}{7} q_{20} + \frac{5}{42} \left(q_{40} - \sqrt{\frac{14}{5}} q_{44} \right) \quad (7)$$

$$\eta = -\frac{1}{7} q_{20} + \frac{5}{63} \left(q_{40} - \sqrt{\frac{14}{5}} q_{44} \right) \quad (8)$$

$$\theta = -\frac{\sqrt{6}}{7}q_{22} - \frac{2\sqrt{10}}{21}q_{42} \quad (9)$$

$$T = \frac{2\sqrt{2}}{7}q_{22} - \frac{\sqrt{30}}{21}q_{42} \quad (10)$$

描述 $C_{2v} \supset C_2$ 群链分解的微扰能量的参数:

$$\delta = \frac{\sqrt{2}}{7}q_{21} + \frac{\sqrt{60}}{21}q_{42} \quad (11)$$

$$\tau = \frac{\sqrt{6}}{7}q_{22} - \frac{\sqrt{5}}{21}q_{41} + \frac{\sqrt{35}}{21}q_{43} \quad (12)$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{6}}{7}q_{21} - \frac{\sqrt{5}}{21}q_{41} - \frac{\sqrt{35}}{21}q_{43} \quad (13)$$

由于中心离子和配体波函数有一定程度的重叠, 形成分子轨道波函数, 其变换行为和中心离子一样。由 Koide 和 Pryce^[9] 首先引入共价系数 N 就可以方便地考虑共价效应, 这样拉卡系数 A, B, C 分别为 $A = N^4 A_0, B = N^4 B_0, C = N^4 C_0$, 我们将 N 和电偶极强度作为拟合参数, 取值 $N = 0.939$ 和 $\mu = 0.445$ au.

结 果

由于 $C_{2v} \supset C_2$ 畸变扰动不再使能级分裂, 只使他们的相对位置发生移动, 故结果仍以 C_{2v} 群的谱项来表示, 对角化能量矩阵, 结果列于表 1 中。同时得到 $\Delta = 6929\text{cm}^{-1}, \epsilon = 496\text{cm}^{-1}, \eta = 325\text{cm}^{-1}, \theta = -171\text{cm}^{-1}, T = 691\text{cm}^{-1}, \delta = 171\text{cm}^{-1}, \tau = 378\text{cm}^{-1}, \kappa = 371\text{cm}^{-1}, B = 912\text{cm}^{-1}, C = 3312\text{cm}^{-1}$.

表1 各能级实验值和计算值比较

Table 1 Comparison between calculated values and experimental values of different energy levels

谱项 term	观察值(cm^{-1}) experimental values	计算值(cm^{-1}) calculated values
${}^3A_1[{}^3T_{2g}(t^5e^3)]$	6330	6700
${}^3A_2[{}^3T_{2g}(t^5e^3)]$	6825	7248
${}^3B_2[{}^3T_{1g}(t^5e^3)]$	12050	11630
${}^1A_2[{}^3T_{1g}(t^5e^2)]$	12200	12390
${}^1A_1[{}^1E_g(t^6e^2)]$	13605	13160
${}^1B_2[{}^1E_g(t^6e^2)]$	13790	13300
${}^1A_1[{}^1T_{2g}(t^5e^3)]$	19800	19450
${}^1A_2[{}^1T_{2g}(t^5e^3)]$	20400	20053
${}^1A_1[{}^1A_{1g}(t^5e^2)]$	21275	21900
${}^3B_2[{}^3T_{1g}(t^4e^4)]$	22000	22000
${}^3A_2[{}^3T_{1g}(t^4e^4)]$	22850	22320

讨 论

1) 配位场理论中关于吸收光谱的计算, 通常采用将参数和实验拟合的处理方法, 但对于低对称度晶体, 会出现大量拟合参数。当从实验上可辨认的谱线数目少于参数数目时, 将会导致拟合失败, 迫使人们作近似处理, 不得不略去低对称度的畸变效应。文献[2]就是这样做的。本文用改进的 SCF-3d 轨函, 计算了包括 $C_{2v} \supset C_2$ 畸变微扰在内的所有能级, 为低对称度晶体能级计算提供了可行的方法。

2) 实际计算表明 $C_{2v} \supset C_2$ 畸变对能级分布有明显改善, 它纠正了倒反的 ${}^3A_2[{}^3T_{1g}(t_2^2e^4)]$ 态和 ${}^3B_2[{}^3T_{1g}(t_2^2e^4)]$ 态能级次序。并使所有谱线更趋近于观察值。它是重要的, 不能略去。

3) 文献[2]在作参数拟合时, 即使将晶体近似为 C_{2v} 对称, 亦遇到上述困难, 不得不将 $1a_1$ 态和 $2a_1$ 态之间的相互作用 T 略去。我们得到 $T = 691 \text{ cm}^{-1}$, 它是大的, 不能忽视。

罗章寿同志协助部分计算, 邓培特教授给予热情鼓励和指导, 在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Reynolds, A.E., Hagston, W.E. et al., *Phys. Status Solid*, 30, 735 (1968)
- [2] Borromei, R., Ingleto, G. et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 77, 2249 (1981)
- [3] Watson, R.E. *Phys. Rev.*, 118, 1036 (1960); 119, 1934 (1960)
- [4] Richardson, J.W., *J. Chem. Phys.*, 36, 1057 (1962)
- [5] Zhao, M.G., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15, 5959 (1982)
- [6] Filiperko, O.S., *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)*, 13, 933 (1968)
- [7] Chichagov, A.P., *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)*, 11, 11 (1966)
- [8] Sugano, S., Tanabe, Y., Kamimure, H., "Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals", Academic Press, New York and London, 1970.
- [9] Koide, S. and Lpryce, M.H., *Philos. Mag.*, 3, 607 (1958)

CALCULATION FOR THE SPLITTING OF CRYSTAL FIELD ENERGY LEVELS OF $O_h \supset C_{2v} \supset C_2$ GROUP CHAIN IN $\text{ZnWO}_4 : \text{Ni}^{2+}$ CRYSTAL

Qi Dewei

(Chengdu University of Science and Technology)

ABSTRACT

An analytic approximation wave function of free ion Ni^{2+} is obtained from Watson's SCF-3d orbit. Crystal field energy levels in the $\text{ZnWO}_4 : \text{Ni}^{2+}$ crystal are then calculated with this wave function using ligand theory. The calculation are based on real C_2 symmetry of the crystal and according to the descending symmetry devided in two steps, $O_h \supset C_{2v}$ and $C_{2v} \supset C_2$. Sometimes it is difficult to determine the numerous parameters from spectral data in case of lower symmetry crystal. We try to overcome this difficulty. The theoretical calculations are in good agreement with the experimental results.