

$4f^{N-1}5d$ 组态自旋允许与禁戒跃迁能级的研究

师进生^{*,1} 曲 郢¹ 张思远²

(¹ 莱阳农学院, 青岛 266109)

(² 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 通过稀土光谱理论, 计算了三价稀土离子的 $4f^{N-1}5d$ 组态能级的 f 与 d 电子间的库仑相互作用, 结果表明对于重稀土元素, 其自旋允许跃迁能级位置高于自旋禁戒跃迁能级位置, 并且两种能级间的能级差随 f 电子数的增加而依次减小。对于轻稀土元素, 则自旋禁戒跃迁能级位置高于自旋允许跃迁能级位置。结果很好地解释了自旋禁戒跃迁能级的光谱现象。

关键词: 稀土离子; 自旋禁戒跃迁带; $5d$ 能级; 库仑作用

中图分类号: O614. 33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0399-04

Study of Spin-allowed and Spin-forbidden for $4f^{N-1}5d$ Configurations

SHI Jin-Sheng^{1,*} QU Dan¹ ZHANG Si-Yuan²

(¹Laiyang Agricultural College, Qingdao, Shandong 266109)

(²Changchun Institute of Applied Chemistry Changchun, Changchun 130022)

Abstract: By using the rare-earth spectroscopy theory, the coulomb interactions between f electrons and d electron of $4f^{N-1}5d$ configurations of rare earth are calculated. It is found that the energy of spin-allowed levels is higher than that of spin-forbidden levels for heavy lanthanide ions ($N>7$), and the energy difference between the spin-allowed and the spin-forbidden levels decreases with the increase in N . A contrary case is obtained for the light lanthanides. All results can be used to explain the spin-forbidden levels in spectra.

Key words: rare-earth ions; spin-forbidden band; $5d$ -levels; the coulomb interaction

0 引 言

随着无汞荧光灯, 等离子显示器等真空紫外激发发光材料的出现, 对稀土离子的 $4f^{N-1}5d$ 组态能级的研究引起人们越来越多的关注^[1-3]。稀土离子的 $4f^{N-1}5d-4f^N$ 跃迁 2 种形式: 一种是自旋允许跃迁, 另一个自旋禁戒跃迁。前者在光谱中表现为强的宽带结构, 在晶体场的作用下, 会发生较大的能级重心移动和能级劈裂, 并强烈地依赖于稀土离子的微观结构^[4,5]。后者仅在重稀土离子($N>7$)的光谱中出现, 并表现为弱的宽带结构。本文通过稀土光谱理论, 分析了稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 组态能级的自旋允许

与禁戒跃迁能级的哈密顿量, 得了 2 种能级的能级差和一些能级变化规律, 很好地解释了光谱中的能级变化现象。

1 分析和理论计算

一般来说, 稀土离子在基质中的能级位置要低于其在自由离子状态下的能级位置。造成这种结果的原因主要有 3 个: Δ_1 晶场引起的能级中心下降; Δ_2 晶场作用引起的能级劈裂; Δ_3 自旋允许与禁戒跃迁能级的能级表达式引起的能级变化。图 1 清晰地显示了 3 种作用引起的能级变化。

收稿日期: 2005-04-25。收修改稿日期: 2005-09-29。

莱阳农学院基金项目资助项目(No.630417)。

*通讯联系人。E-mail: ccjssshi@yahoo.com.cn

第一作者: 师进生, 男, 32 岁, 副教授; 研究方向: 稀土光谱理论和功能材料设计研究。

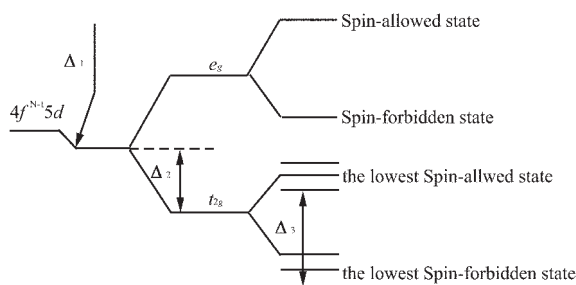


图 1 重稀土离子($N>7$)在立方场中的能级示意图。最低允许跃迁能级的位置要高于最低禁戒跃迁能级的位置,对于轻稀土离子($N<8$)则相反。

Fig.1 Schematic energy level diagram for heavy ($N>7$) ions in a cubic crystal field. The positions of the energy levels of the lowest spin-allowed state are higher than that of the lowest spin-forbidden state, inversely for the light ($N<8$) ions

从图中可以看出 Δ_1, Δ_2 对自旋允许与自旋禁戒跃迁能级的能级差不产生作用,而 Δ_3 是造成能级差的主要原因。在 Δ_3 中,包含的作用有 $4f$ 与 $5d$ 电子以及 $4f$ 电子之间的库仑作用, $4f$ 和 $5d$ 电子各自的旋轨作用。自旋允许与禁戒跃迁能级的哈密顿量 H_{SA}, H_{SF} 可表示如下:

$$H_{SA} = H_0 + H_e(fd) + H_e(ff) + H_{so}(fd) + H_{so}(ff) \quad (1)$$

$$H_{SF} = H_0' + H_e(fd)' + H_e(ff)' + H_{so}(fd)' + H_{so}(ff)' \quad (2)$$

表达式中的第 1 项代表能级的中心作用,第 2 项和第 3 项为 $4f$ 与 $5d$ 电子以及 $4f$ 电子之间的库仑作用,第 4 项和第 5 项为 $4f$ 与 $5d$ 电子间和 $4f$ 电子间的旋轨作用。由于 2 个能级结构的差别只是 d 电子自旋态的不同,因此可认为核对 2 个能级态电子的作用相同, $4f^{N-1}$ 组态内电子之间的库仑作用也相同。则 2 个能级间的能级差 ΔE 可表示为:

$$\Delta E = [H_e(fd) - H_e(fd)'] + [H_{so}(fd) - H_{so}(fd)'] + [H_{so}(ff) - H_{so}(ff)'] \quad (3)$$

后 2 项表示的是电子间的旋轨作用,其在数值上要比库仑作用小 1 个数量级,所以上式可简化为:

$$\Delta E = H_e(fd) - H_e(fd)' \quad (4)$$

在 LS 耦合下, $4f$ 与 $5d$ 电子间的库仑作用可表示为^[6]:

$$\langle f^{N-1}\alpha_1 S_1 L_1, s l'; S L | H_e(fd) | f^{N-1}\alpha_1' S_1' L_1', s l'; S L \rangle$$

$$= \sum_k [f_k(f, l') F_k(4f, d)] + \sum_k [g_k(f, l') G_k(4f, d)]$$

式中 F_k 和 G_k 是 $4f$ 与 $5d$ 电子间的库仑作用的直接和交换积分参数, f_k 和 g_k 是相应的系数,对于 $4f^{N-1}5d(N<8)$ 可以表示成如下形式,

$$f_k(l, l') = \delta(S_1, S_1') (-1)^{L_1' + L + 1} \begin{pmatrix} l' & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{Bmatrix} l' & k & l' \\ L_1 & L & L_1' \end{Bmatrix} (\psi_1 || U^{(k)} || \psi_1') \quad (6)$$

$$g_k(l, l') = (N-1) \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times (-1)^{S_1 + S_1'} \begin{Bmatrix} l' & k & l \\ L_1 & L & L_1' \end{Bmatrix} \times \sum_{\bar{\psi}} (\psi_1 || \bar{\psi}) (\bar{\psi} || \psi_1') \begin{Bmatrix} \bar{L} & l & L_1' \\ s & \bar{S} & S_1' \\ s & S & S_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{L} & l & L_1' \\ l & k & l' \\ L_1 & l' & L \end{Bmatrix} \quad (7)$$

l 表示 $4f$ 电子, l' 表示 $5d$ 电子, $\bar{L}$ 和 $\bar{S}$ 是 $4f^{N-1}$ 结构的轨道角动量和自旋角动量, $U^{(k)}$ 是 $4f^{N-1}$ 核的单位矩阵, $(\psi_1 || \bar{\psi})$ 是 $4f^{N-1}$ 结构的母项系数。重稀土离子的 $4f^{N-1}5d(N>7)$ 结构的直接积分系数与轻稀土离子具有相同的表达形式,但间接积分系数则不同,需用下式表示:

$$g_k(l, l') = (-1)^{N-1+L_1+L_1'} N \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \sum_{\bar{\psi}} (\bar{\psi} || \psi_1) (\psi_1' || \bar{\psi}) ([\bar{S}, \bar{L}]) \times \begin{Bmatrix} \bar{L} & l & L_1' \\ s & \bar{S} & S_1' \\ s & S & S_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{L} & l & L_1' \\ l & k & l' \\ L_1 & l' & L \end{Bmatrix} \quad (8)$$

稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 结构最低允许与最低禁戒跃迁能级的表达式系数可通过(6), (7), (8)三式求出,结果列于表 1。在自由离子状态下,到目前为止,仅 Pr^{3+} ^[7], Tb^{3+} ^[8], Lu^{3+} ^[9] 的 $4f^{N-1}5d$ 结构的参数 F_k 和 G_k 已知,为此我们仿照二价稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 结构的参数与 f 电子数 N ^[10] 关系,得到了三价稀土离子的 G_k 值(从表 1 可以看出自旋允许与自旋禁戒跃迁能级的 F_k 系数相同,对能级差无贡献,不用求解)

$$G_1 = 329 - 14.5N \quad (N=2\sim 8);$$

$$G_1 = 182.16 + 3.855N \quad (N=8\sim 14) \quad (9)$$

$$G_3 = 42.88 - 1.94N \quad (N=2\sim 8);$$

$$G_3 = 24.02 + 0.42N \quad (N=8\sim 14) \quad (10)$$

$$G_5 = 6.42 - 0.31N \quad (N=2\sim 8);$$

$$G_5 = 3.73 + 0.026N \quad (N=8\sim 14) \quad (11)$$

2 结果和讨论

使用表 1 中的系数和上面的参数值,可以计算自旋允许与自旋禁戒跃迁能级的能级差 ΔE , 其结果是列于表 2。

表 1 $4f^{N-1}5d$ 结构最低允许与最低禁戒跃迁能级的 f 与 d 电子间库仑作用表达式Table 1 Coulomb energy expressions between f electrons and d electron for the lowest spin-allowed and spin-forbidden states of $4f^{N-1}5d$ configuration

	term	f_2	f_4	g_1	g_3	g_5
Pr	3H	10	3	-15	-10	-1
	1H	10	3	15	10	1
Nd	4K	10	-4	-20	-30	-6
	2K	10	-4	10	15	3
Pm	5L	4	-3	-21	-54	-21
	3L	4	-3	7	18	7
Sm	6L	-4	3	-21	-74	-56
	4L	-4	3	21/4	37/2	14
Eu	7K	-10	4	-21	-84	-126
	5K	-10	4	21/5	84/5	126/5
Gd	8H	-10	3	-21	-84	-252
	6H	-10	3	7/2	14	42
Tb	9D	0	0	-21	-84	-462
	7D	0	0	3	12	66
Dy	8H	10	3	-21	-84	-462
	6H	10	3	-14	7/3	455/6
Ho	7K	10	-4	-21	-84	-462
	5K	10	-4	-99/5	-96/5	462/5
Er	6L	4	-3	-21	-84	-462
	4L	4	-3	-21	-93/2	357/4
Tm	5L	-4	3	-21	-84	-462
	3L	-4	3	-21	-212/3	238/3
Yb	4K	-10	4	-21	-84	-462
	2K	-10	4	-21	-84	42
Lu	3H	-10	-3	-21	-84	-462
	1H	-10	-3	-21	-84	-42

表 2 稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 结构在自由离子状态下的能级差 ΔE Table 2 Energy difference ΔE of $4f^{N-1}5d$ configuration of lanthanides in free-ions state (energy unit: cm^{-1})

	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	
ΔE	−9791.6	−10282.1	−10261.7	−10143.2	−9936.9	−9694.7	
	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
ΔE	9819	6050	4277	3288	2575	2050	1719

从表 2 中可以发现,对于轻稀土离子,其自旋禁戒跃迁能级高于自旋允许跃迁能级,两者之差大约均为 $10\,000\text{ cm}^{-1}$ 左右。那么在光谱中,自旋允许跃迁能级表现为强宽带结构,就会覆盖了弱的自旋禁戒跃迁能级带,所以在光谱中,不能观察到轻稀土离子的禁戒跃迁能级。对于重稀土离子,其能级差为正值,自旋禁戒跃迁能级低于自旋允许跃迁能级,不会被强的宽带结构所覆盖,在光谱中可以观察到^[11-13]。

另外,可以看到对于重稀土离子而言,其能级差依次减小,这很好地说明了稀土离子在同一种基质中的能级差随 f 电子数的增加而依次减小的原因。在基质中,由于电子云扩大效应,其库仑作用参数要比自由离子状态下的小,但在同一种基质中,基质对每一种离子的影响大体是相同的,所以在同一种基质重稀土离子的能级差同自由离子状态下的应具有相同的变化规律,如表 3 所示,在 LiYF_4 , CaF_2 和

YPO₄ 中,均表现为能级差随 f 电子数的增加而依次减小,其中对于 Dy³⁺在 LiYF₄中的能级差大于自由离子状态下的,我们认为这是不合理的,可能是实验测试的误差。同一个离子在不同基质中的能级差变

化,表现为氟化物的大于氧化物,我们认为这与化学键的共价性,相应键体积极化率以及配体离子的有效电荷有关,详细的讨论可参考文献^[14]。

表 3 重稀土离子($N>7$)在自由离子状态下及基质 LiYF₄, CaF₂ 和 YPO₄ 中的能级差 ΔE

Table 3 Energy difference ΔE of the heavy ($N>7$) ion in free-ions state and in LiYF₄, CaF₂ and YPO₄(energy unit: cm⁻¹)

ΔE	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
free-ion	9819	6050	4277	3288	2575	2050	1719
LiYF ₄	7995(8177 ^b)	7380	3470	2959	1698		
CaF ₂	7845	5050					
YPO ₄	7370	4377				1400 ^c	

a: all values in the hosts are got from ref. 11, except especial note.

b: the value is got from ref. 12.

c: the value is got from the spectrum of LuPO₄: Yb³⁺.

3 结 论

本文通过稀土光谱理论,分析了三价稀土离子的 $4f^{N-1}5d$ 组态能级的哈密顿量,发现了其自旋允许与自旋禁戒能级间的能级差是由 f 与 d 电子间的库仑相互作用引起的,并对三价稀土离子的 $4f^{N-1}5d$ 组态能级的 f 与 d 电子间的库仑相互作用进行了计算。结果表明对于重稀土元素,其自旋允许跃迁能级位置高于自旋禁戒跃迁能级位置,并且 2 种能级间的能级差随 f 电子数的增加而依次减小。对于轻稀土元素,则自旋禁戒跃迁能级位置高于自旋允许跃迁能级位置。结果很好地解释了自旋禁戒跃迁能级的光谱现象。

参考文献:

- [1] Wayant R W, Klein P H, *Appl Phys Lett.*, **1985**,**46**:14~16
- [2] Blasse G, Grabmaier B C, *Luminescent Materials*, Berlin: Springer, **1994**.

- [3] Sohn K S, Choi Y G, g Choi Y Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(9):3552~3558
- [4] Shi J S, Wu Z J, Zhou S H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**380**:245~250
- [5] Shi J S, Zhang S Y, *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(49):18845~18849
- [6] Wybourne B G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, New York: John Wiley & Sons, **1965**.75
- [7] Sugar J, *J. Opt. Soc. Am.*, **1965**,**55**:1058~1061
- [8] Specter N, Sugar J, *J. Opt. Soc. Am*, **1976**,**66**(5):436~441
- [9] Jack Sugar and Vicror Kaufman, *J. Opt. Soc. Am.*, **1971**,**62**(4):562~570
- [10] McClure D S, Kiss Z, *J. Chem. Phys.*, **1963**,**39**:3251~3257
- [11] Pieterston L V, Reid M F, Burdick G W, et al. *Phys. Rev. B*, **2002**,**65**:0451141~13
- [12] Dorenbos P, *J. Lumin.*, **2000**,**91**:91~106
- [13] Wegh R T, Meijerink A, *Phys. Rev. B*, **1999**,**60**(15):10820~10830
- [14] Shi J S, S Y Zhang, *J. Phys.: Condensed Matter*, **2003**,**15**:4101~4107