

Sm³⁺与Nd³⁺离子在LaOX系列基质中的 配位场微扰能级及其光谱解析

杨 频

(山西大学分子所, 太原 030006)

李思殿

(山西运城师专化学系, 运城 044000)

王越奎

(山西大学分子所, 太原 030006)

合成了LaOX:Sm³⁺和LaOX:Nd³⁺荧光体(X⁻=Cl⁻,Br⁻),测定了它们在室温和液氮温度下的荧光光谱;基于双层点电荷配位场模型,对其荧光光谱进行了理论归属,并讨论了基质对稀土离子晶场效应的影响等问题。

关键词: LaOX:RE³⁺ 配位场 光谱解析

LaOX晶体(X⁻=Cl⁻,Br⁻)属四方晶系(P4/nmm-D_{4h}⁷, Z=2),是研究稀土离子光谱性质的良好基质,其X-射线发光及光激励发光性质均已投入应用^[1]。Holsa曾简单报道过LaOX:Sm³⁺和LaOX:Nd³⁺的发光^[2],本文将分析其荧光光谱的精细结构,并从理论上探讨基质影响稀土离子晶场效应的变化规律。

Nd³⁺离子的⁴D_{3/2}→⁴I_J(J=9/2,11/2,13/2)蓝色发射在多种基质中观察到^[3]。由于Nd³⁺的激发态比较密集,且同一J值的个别支谱项混合严重,Russell-Saunders耦合已失去其严格的物理意义。对此,Wybourne曾采用中间场耦合方案计算过Nd³⁺自由离子电子能级,同时给出各谱项的高位数^[4],便于配位场计算。本文对Nd³⁺的理论处理主要以此为依据。

在多数基质中,Sm³⁺离子以⁴G_{5/2}→⁶H_J(J=5/2,7/2,9/2)橙红色发射为主。Sm³⁺的本征态构成^[4]表明,⁶H_J是比较纯的态(>97%),配位场处理中采用LS耦合方案比较合适。

实 验 部 分

样品合成及光谱测定方法见前文^[5]。图1是LaOCl:Sm³⁺在液氮温度下的发射光谱。⁴G_{5/2}→⁶H_J(J=5/2,7/2,9/2)各发射峰群的组分数分别为3,4,5,恰好与相应跃迁终态(⁶H_J)_{C_{4v}}微扰场下的劈裂数目相一致。据此可以推断⁴G_{5/2}的发射主要来自于其最低Stark组份。实验中分别选用240nm(电荷迁移跃迁),409.8nm(⁶H_{5/2}→⁴K_{11/2})及565.5nm(⁶H_{5/2}→⁴G_{5/2})作为激发波长,在可比较光谱范围内发射峰位及其劈裂数目是一致的。这表明Sm³⁺的实测发射均来自于⁴G_{5/2}能级,激发态之间发生了有效的电子弛豫。

本文于1989年3月10日收到。

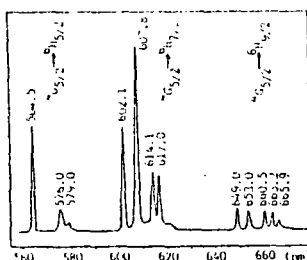
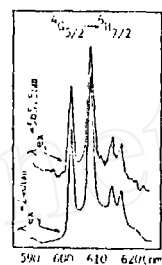


图1 液氮温度下LaOCl:Sm³⁺的发射光谱, λ_{ex} = 240nm
Fig.1 Emission spectrum of LaOCl:Sm³⁺ at liquid nitrogen temperature, λ_{ex} = 240nm

图2 在240nm和565.5nm激发下LaOCl:Sm³⁺
⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2}发射峰的比较(室温)
Fig.2 Comparison of ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} emission of
LaOCl:Sm³⁺ excited at 240nm and
565.5nm at room temperature



Nd³⁺的发射在422nm附近有一强且宽的主峰, 450-465nm有一组弱的双峰。与室温光谱相比, 液氮温度下457nm发射峰的相对强度大大减弱(见图3)。这暗示着Nd³⁺的发射能级具有特殊结构。在一级近似下, ⁴D_{3/2}支谱项在C_{4v}场下不发生劈裂, 属四重简并态, 而²P_{3/2}, (20) ²D_{3/2}均劈裂为ε', ε''两个二重态简并能级。在紫外线或阴极射线激发下, 电子从基态(⁴I_{9/2})跃迁到⁴D_{3/2}或更高能级激发态⁽²⁾。从自旋选律(ΔS=0), 能级位置及能级劈裂数目的对应关系来看, 将强的主峰(422.9nm)指认为⁴D_{3/2} → ⁴I_{13/2}跃迁, 弱的双峰指认为(²P, (20) ²D)_{3/2} → ⁴I_{13/2}跃迁是可以接受的。至于(²P, (20) ²D)_{3/2} → ⁴I_{3/2}混合发射能级的构成和配位场计算方法下文将专门讨论。

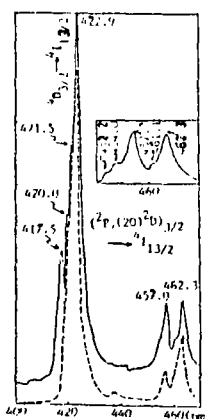
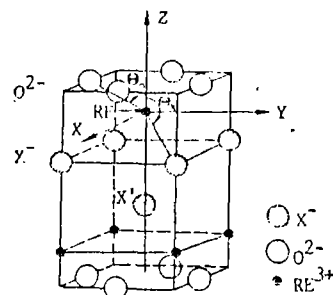


图3 室温(实线)和液氮温度(虚线)下LaOBr:Nd³⁺的发射谱
Fig.3 Emission spectrum of LaOBr:Nd³⁺ at room
temperature (real line) and liquid nitrogen
temperature (dotted line)

图4 LaOX晶胞结构及配位场计算中所选取的坐标系
Fig.4 Unit cell of LaOX and coordinate
system used in ligand field
computation.



Sm³⁺和Nd³⁺离子的DSCPCF微扰能级

痕量的激活剂离子(RE³⁺, <0.5%)进入LaOX基质, 占据C_{4v}格点位置, 具有特殊的九配位形式(见图4)。就中心离子感受到的晶场效应而言, 这九个配体可以分为三种等价类型:

- 类型1 4O (R_∞, $\begin{matrix} \oplus \\ \ominus \end{matrix}$, Φ_∞)
- 类型2 4X (R_∞, $\begin{matrix} \oplus \\ \ominus \end{matrix}$, Ψ_∞)

类型3 $1X' (R_x, \oplus x, \Phi_x)$

其中 $\Phi_0 = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ; \Phi_x = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ; \Phi_z = 0^\circ$, 其余参数列在表1中.

在四角场下,配位场微扰哈密顿量为

$$\hat{H}cf = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6) \quad (1)$$

其中, $C_m^k = \sqrt{4\pi / (2k + 1)} y_m^k, B_m^k = A_m^k \langle r^k \rangle$ (2)

按照 DSCPCF 模型⁽⁶⁾, A_m^k 可表为配体有效核电荷 Z_j^* 与键电荷 q_j 的贡献之和

$$A_m^k = \sum_j \left(\frac{q_j}{r_j^{k+1}} - \frac{Z_j^*}{R_j^{k+1}} \right) C_m^k(\oplus, \Phi_j) \quad (3)$$

(3)式中, (q_j, r_j) 是 DSCPCF 模型所定义的键电荷的量子与位置

$$\begin{cases} q_j = Z_M^* Z_j^* / (\sqrt{Z_M^*} + \sqrt{Z_j^*})^2 \\ r_j = R_j \sqrt{Z_M^*} / (\sqrt{Z_M^*} + \sqrt{Z_j^*}) \end{cases} \quad (4)$$

其中, $Z_M^* = 18.10 + 0.65(N-1)$ 为希土离子的有效核电荷, N 为 $4f$ 电子数. 若令 $q_j = 0, Z_j^*$ 取配体有效负电荷 Q_j , (4) 式成为经典点电荷 (PCF) 模型的相应表达式.

对 Sm^{3+} 离子, 取 $\langle r^2 \rangle = 0.883 a_0^2, \langle r^4 \rangle = 1.897 a_0^4, \langle r^6 \rangle = 8.775 a_0^6$; 对 Nd^{3+} 离子, $\langle r^2 \rangle = 1.001 a_0^2, \langle r^4 \rangle = 2.401 a_0^4, \langle r^6 \rangle = 12.396 a_0^6$.⁽⁷⁾ 选取 Sm^{3+} 的 ${}^6H_5, Nd^{3+}$ 的 $({}^2P, (20) {}^2D)_{3/2}$ 能级, 由实测晶场劈裂与相应理论计算值的均方根偏差形成优化过程的目标函数, 采用自编程序⁽⁸⁾ 可得优化的计算参数及相应的配位场劈裂. 图 5, 6 是 $LaOX: Sm^{3+}$ 及 $LaOX: Nd^{3+}$ 的配位场微扰能级. 图中左侧同时给出 PCF 模型的相应结果, 以资对照. 中间括号内的数据为 $LaOCl$ 中的希土“自由”离子能级.

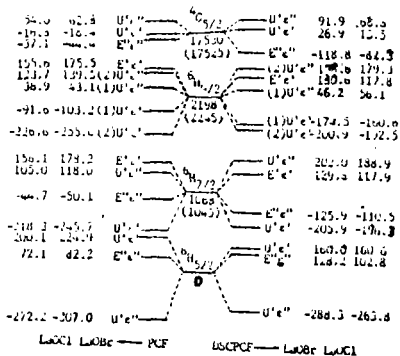


图5 $LaOX:Sm^{3+}(X^- = Cl^-, Br^-)$ 体系的配位场微扰能级(cm^{-1})

Fig.5 Ligand field energy level of $LaOX:Sm^{3+}(X^- = Cl^-, Br^-), cm^{-1}$

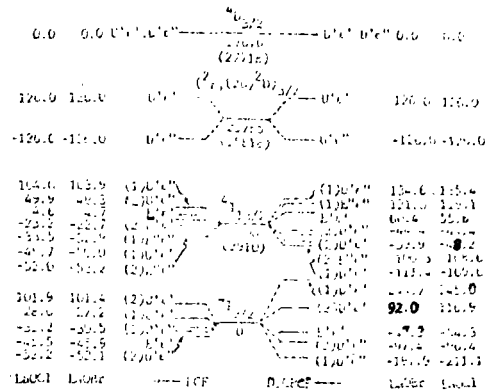


图6 $LaOX:Nd^{3+}(X^- = Cl^-, Br^-)$ 体系的配位场微扰能级(cm^{-1})

Fig.6 Ligand field energy level of $LaOX:Nd^{3+}(X^- = Cl^-, Br^-), cm^{-1}$

应该强调指出, Nd³⁺离子的(²P,₂₀²D)_{3/2}能级是一个混合态。以ψ₁, ψ₂表示主要由²P_{3/2}及(20)²D_{3/2}的贡献构成的电子态, 根据Wybourne给出的本征矢构成⁽⁴⁾, 可以将ψ_{1,2}表示为|²P_{3/2}>与|(20)²D_{3/2}>的线性组合⁽⁹⁾

$$\psi_{1,2} = [|^2P_{3/2}\rangle \pm |(20)^2D_{3/2}\rangle] / \sqrt{2} \quad (5)$$

ψ_{1,2}仍是J=3/2的量子态, 在C_{4v}场下进一步劈裂为ε'与ε''两组Stark组分

$$\begin{cases} \psi_{1,2\varepsilon'} = [|^2P_{3/2\varepsilon'}\rangle \pm |(20)^2D_{3/2\varepsilon'}\rangle] / \sqrt{2} \\ \psi_{1,2\varepsilon''} = [|^2P_{3/2\varepsilon''}\rangle \pm |(20)^2D_{3/2\varepsilon''}\rangle] / \sqrt{2} \end{cases} \quad (6)$$

ψ_{1,2\varepsilon'}与ψ_{1,2\varepsilon''}是C_{4v}场下的不可约表示基矢, 相应矩阵元为

$$\begin{cases} \langle \psi_{1,2\varepsilon'} | \hat{H}c | \psi_{1,2\varepsilon'} \rangle = \frac{1}{2} [\langle ^2P_{3/2\varepsilon'} | \hat{H}c | ^2P_{3/2\varepsilon'} \rangle + \langle (20)^2D_{3/2\varepsilon'} | \hat{H}c | (20)^2D_{3/2\varepsilon'} \rangle \\ + \langle ^2P_{3/2\varepsilon'} | \hat{H}c | (20)^2D_{3/2\varepsilon'} \rangle] \\ \langle \psi_{1,2\varepsilon''} | \hat{H}c | \psi_{1,2\varepsilon''} \rangle = \frac{1}{2} [\langle ^2P_{3/2\varepsilon''} | \hat{H}c | ^2P_{3/2\varepsilon''} \rangle + \langle (20)^2D_{3/2\varepsilon''} | \hat{H}c | (20)^2D_{3/2\varepsilon''} \rangle] \\ + \langle ^2P_{3/2\varepsilon''} | \hat{H}c | (20)^2D_{3/2\varepsilon''} \rangle \end{cases} \quad (7)$$

其中, 括号内的矩阵元有表可查⁽⁷⁾, 交叉项为

$$\langle ^2P_{3/2\varepsilon'} | \hat{H}c | (20)^2D_{3/2\varepsilon'} \rangle = -T_0^2 \quad \langle ^2P_{3/2\varepsilon''} | \hat{H}c | (20)^2D_{3/2\varepsilon''} \rangle = -T_0^2 \quad (8)$$

(8)式中, T₀² = aB₀², a = $\frac{2}{35}\sqrt{7/5}$ 。根据此式计算的能级示于图6。

LaOX: Sm³⁺与LaOX:Nd³⁺ 荧光光谱的配位场解析

Sm³⁺与Nd³⁺离子属于奇数电子离子, 各光谱支项在C_{4v}场下均劈裂为ε'与ε''二重态能级, 不存在禁阻跃迁。图7, 8给出LaOCl: Sm³⁺和LaOBr:Nd³⁺发射光谱的理论归属。容易看出, 实测值与计算结果较好吻合。例如对LaOCl: Sm³⁺和LaOBr:Sm³⁺, 这种归属的均方根偏差分别为22.6及29.7cm⁻¹。应该说, 在简单模型的基础上给出的结果是令人满意的。Sm³⁺的⁴G_{5/2}支谱项的两个Stark组分U'ε'与E''ε''相距大于97cm⁻¹, 故在液氮温度下只观察到E''ε''的发射, 相应⁴G_{5/2} → ⁶H_J(J=5/2, 7/2, 9/2)发射的峰位数正好与⁶H_J在C_{4v}场下的劈裂数目相一致。Nd³⁺离子的452→457nm发射主要来自(²P,₂₀²D)_{3/2}能级的较高组分U'ε', 故在液氮温度下该组峰相对强度大大减弱。

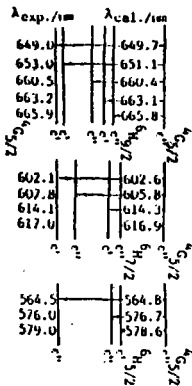


图7 LaOCl:Sm³⁺ ⁴G_{5/2} → ⁶H_J(J=5/2, 7/2, 9/2) 发射的理论归属

Fig.7 Assignment of ⁴G_{5/2} → ⁶H_J(J=5/2, 7/2, 9/2) transitions for LaOCl:Sm³⁺

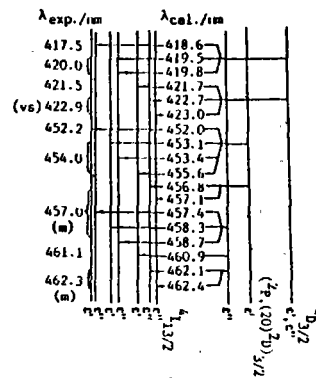


图8 LaOBr:Nd³⁺发射光谱的理论归属

Fig.8 Assignment of the emission spectrum for LaOBr:Nd³⁺

表1 LaOX:Nd³⁺和LaOX:Sm³⁺的球极坐标(R, Θ , Φ), 配体电荷 Z_j^{*}, Q_j 及晶均参数 B_m^k

Table 1 Spheric Coordinates R(Å), Θ (deg.), Φ (deg.), Effective Charges Z_j^{*}, Q_j of the Ligands and Crystal Field Parameters B_m^k for LaOX:Sm³⁺ and LaOX:Nd³⁺

calculation parameters	LaOCl:Sm ³⁺			LaOBr:Sm ³⁺		
	4O	4X	1X'	4O	4X	1X'
a/Å		4.119			4.115	
R/Å	2.39	3.18	3.14	2.40	3.28	3.47
Θ /deg.	59.5097	113.6656	180	59.9541	116.3963	180
Z _j [*] /e	2.6545	3.8206	3.3403	2.9375	3.7564	3.4059
Q _j /e	-1.2712	-0.6889	-0.6125	-1.4895	-0.5750	-0.6815
B _m ^k	DSCPCF	PCF	R _m ^k	DSCPCF	PCF	R _m ^k
B ₀ ²	-1180	-1285	0.92	-1250	-1447	0.86
B ₀ ⁴	-912	-321	2.84	-1236	-372	3.32
B ₄ ⁴	446	271	2.61	767	344	2.23
B ₀ ⁶	876	91	9.63	918	100	9.18
B ₄ ⁶	586	87	6.74	676	97	6.97

calculation parameters	LaOCl:Nd ³⁺			LaOBr:Nd ³⁺		
	4O	4X	4X'	4O	4X	1X'
a/Å		4.119			4.115	
R/Å	2.39	3.18	3.14	2.40	3.28	3.47
Θ /deg.	59.5097	113.6656	180	59.9541	116.3963	180
Z _j [*] /e	2.3325	3.5124	3.6672	2.3110	3.4911	3.7388
Q _j /e	-0.7675	-0.4689	-0.5316	-0.7283	-0.4544	-0.5480
B _m ^k	DSCPCF	PCF	R _m ^k	DSCPCF	PCF	R _m ^k
B ₀ ²	-765	-765	1.00	-765	-765	1.00
B ₀ ⁴	-828	-235	3.50	-1031	-229	4.50
B ₄ ⁴	428	202	2.11	557	200	2.78
B ₀ ⁶	1113	80	14.0	973	72	13.5
B ₄ ⁶	679	74	9.20	611	66	9.26

note: R_m^k = B_m^k(DSCPCF) / B_m^k(PCF)

结论与讨论

LaOX 基质对 Sm³⁺ 离子存在强的配位场效应, 这种效应随着基质阴离子原子序数的增加而增强。在 LaOCl 和 LaOBr 基质中, Sm³⁺ 的 ⁶H_j (j = 5/2, 7/2, 9/2) 诸能级的 DSCPCF 裂距分别为 424.4, 385.2, 371.8 cm⁻¹ 及 448.3, 407.9, 399.5 cm⁻¹, 相应实测值为 443, 401, 391 与 474, 440, 414 cm⁻¹。这种增大的趋势与配体和 Sm³⁺ 相互作用中共价成分的增强有关。从 Cl⁻ 到 Br⁻, 离子半径增大, 元素电负性降低, 而核间距 R 变化很小 (见表 1), 显然, Sm³⁺-X 键的共价性将增强, 配位场作用增大。这种趋势与体系电荷迁移态 (CTS) 能级位置降低的方向一致⁽³⁾。

从图 5 可以看出, 对 Sm³⁺ 离子, 其 DSCPCF 能级与 PCF 能级结构接近, 因为所讨论的

谱项具有较小的 J 值,其矩阵元表达式与 B_{∞}^6 无关;但从 B_{∞}^4 参数整体来看(见表1),两种模型的差异是很明显的:与PCF模型相比,DSCPCF模型使 B_0^2 略为减小, B_{∞}^4 增大2倍,而 B_{∞}^6 增大6倍以上。这种校正对拟合具有较大 J 值谱项的光谱具有明显优越性。如Nd³⁺离子⁴I_{13/2}与⁴I_{9/2}支项的DSCPCF劈裂均大于相应的PCF值(见图6)。一般来说,对 J 值较大的谱项,DSCPCF模型的计算结果比PCF模型有明显改进^[7]。

参 考 文 献

- (1) Holsa, J., Porcher, P., *J. Chem. Phys.*, 75(5), 2108(1981); *ibid.*, 76(6), 2790(1982); *ibid.*, 76(6), 2798(1982).
- (2) Holsa, J., *Finn. Chem. Lett.*, 201(1980).
- (3) CA 106: 204441.
- (4) Wybourne, G.B., *J. Chem. Phys.*, 34(1), 279(1961); *ibid.*, 36, 2301(1962).
- (5) 杨频、李思殿、王越奎, *化学学报*, (1990)。
- (6) 杨频、黎乐民, *科学通报*, 26, 865(1981).
- (7) 杨频、王越奎, *物理化学学报*, 2(3), 254(1986).
- (8) 杨频、李思殿、范英芳、王越奎, *全国首届配位场理论及其应用学术讨论会论文集*, 太原 71(1988).
- (9) Carlson, E.H., Dicke, G.H., *J. Chem. Phys.*, 35(5), 1602(1961).

**LIGAND FIELD PERTURBATION ENERGY
LEVELS AND ANALYSES OF THE FLUORESCENCE
SPECTRA OF LaOX:Sm³⁺ AND LaOX:Nd³⁺ PHOSPHORS**

Yang Pin Li sidian* Wang Yuckui

(Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan030006)

(Chemistry Department of Yuncheng Teacher College, Yuncheng 044000)*

LaOX:Sm³⁺ and LaOX:Nd³⁺ phosphors were prepared and their fluorescence spectra measured at room temperature and liquid nitrogen temperature. Based on the Double Sphere Coordination Point Charge Field model, the assignments of the lines in the emission spectra of these phosphors are given, which reproduce the experimental spectra with a rms deviation of 22.6cm⁻¹ and 29.7cm⁻¹ for ⁴G_{5/2}→⁶H₅($J=5/2, 7/2, 9/2$) transitions of Sm³⁺ ion doped in LaOCl and LaOBr matrixes respectively. The influence of matrixes on crystal field effect of rare earth ions and other relevant questions are discussed.

keywords: LaOX: Sm³⁺, Nd³⁺ ligand field spectrum analysis