

· 研究简报 ·

配位场中 f^8 组态 $f-f$ 跃迁荧光光谱 与荧光中心点对称性的关系*

曾海燕 杨燕生
(化学系)

摘要 根据 Judd-Ofelt 原理和配位场理论,运用群论方法计算了在32点群中 f^8 电子组态的 $f-f$ 电偶极跃迁从第一激发态到基态(${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$)可能的跃迁总数和电偶极跃迁允许的总数,计算结果为用荧光光谱法研究Tb(III)离子的配位场点称性提供了系统的参考数据。

关键词 荧光光谱, Tb, 配位场理论

稀土离子在作为均相反应催化剂时,对于它们在溶液相中配位结构的了解是非常重要的,在利用稀土离子发光作为生物体系探针时,一般都要求在 $pH \sim 7$ 的水溶液中进行,就更有必要找出其发光光谱和它在溶液中空间结构的对应关系。

本文根据 Judd-Ofelt 原理,应用群论方法计算出在32点群中 f^8 组态荧光光谱谱线数目与其荧光中心位置的点称性的关系,为用荧光光谱法研究 f^8 组态的稀土离子[如 Tb(III)]的配位场点称性提供了系统的参考数据。

1 原理

稀土离子受到外界能量辐射后,其 f 电子会被激发至较高能级,然后其中一部分激发态电子会回落到基态从而发出荧光,其中的 $f-f$ 跃迁荧光是线状的,根据现代光学理论模型,光谱的产生可归结于三种类型的跃迁:(1)电偶极跃迁,(2)磁偶极跃迁,(3)电四极跃迁。从宇称性来看, $f-f$ 电偶极跃迁是禁阻的,根据Judd-Ofelt原理^[1,2],在配位场哈密顿量的奇次展开项的作用下,与 f 宇称性相反的5d和5g组态混入到 $4f^N$ 组态,从而使 $f-f$ 电偶极跃迁成为可能。对于稀土离子而言,电偶极跃迁的强度比其余两种跃迁大得多。

从跃迁选择定则^[3]来看,电偶极跃迁是否允许还受始态和终态的原子光谱项的 S, L, J 等量子数变化所约束;根据有关文献^[4,5]的报道,在稀土离子的荧光跃迁的选律可以放宽,应该观察到 $f-f$ 的电偶极跃迁。本文首先对 $f-f$ 跃迁中的电偶极跃迁进行讨论。

在没有外界晶场的作用下,光谱支项 ${}^{2S+1}L_J$ 不分裂,在外界晶场的作用下, ${}^{2S+1}L_J$ 发生Stark劈裂,荧光跃迁发生在Stark能级之间,荧光谱线增加且它们的数目与晶场的对称性有关。当 f 电子数为偶数时,由于不存在Kramers简并,所以其谱线数目与点

本文1991年3月29日收到

* 国家自然科学基金资助项目

对称性的关系就更为明显。

对于f⁸组态而言，其基态光谱支项为⁷F_J (J=0…6)，第一激发态在⁵D₄，在紫外-可见荧光光谱中可观察到⁵D₄-⁷F_J的跃迁。

在外界晶场的作用下，^{2s+1}L_J的(2J+1)重简并消除。在群的表示理论中，是由三维旋转群D^J在点群约化的过程，根据量子力学的基本原理^[6]，在电跃迁的过程中，始态到终态的跃迁矩阵元（即跃迁几率）不为零的条件为：

$$\Gamma_1 \times \Gamma_2 \supset \Gamma_e \quad (1)$$

（式中 Γ_1 、 Γ_2 、 Γ_e 分别为始态、终态和电偶极允许跃迁在点群中的不可约表示）。

当三维旋转群按D^J在不同点群约化时，得到一组不可约表示，故(1)式在两个不同Stark能级的跃迁应表示为一个张量积。其可能的跃迁总数应为此张量积在点群中约化成不可约表示的数目，而其电偶极跃迁允许的数目应为此张量积中约化为包含电偶极的不可约表示的数目。

2 结果与讨论

根据上述原理，本文计算了在32点群中，f⁸电子组态的f-f电偶极跃迁从第一激发态到基态(⁵D₄-⁷F_J)荧光跃迁总数和电偶极跃迁允许的总数，结果如表1所示。

本文还算出在32点群中电偶极跃迁时的荧光偏振性，由于篇幅所限，未能一一列出。

表1的结果与最近的有关报道^[7]中的D₃和D_{3h}点群的测定结果是一致的。本文的计算只考虑了电偶极跃迁允许的数目，并未对跃迁强度作进一步的讨论，当跃迁强度相差太大时，可能会对谱图的解释造成一定的困难，尚应对其作偏振分析及其它处理。

表1 (⁵D₄→⁷F_J)可能的跃迁总数和允许的电跃迁总数
Tab. 1 The total transition number and the total allowable electro-transition number for (⁵D₄→⁷F_J)

GROUP	Total number(j=0…6)							Provided number(j=0…6)						
	0	1	2	3	4	5	6	0	1	2	3	4	5	6
C ₁	9	27	45	63	81	99	117	9	27	45	63	81	99	117
C ₁	9	27	45	63	81	99	117	0	27	0	63	0	99	0
C ₈	9	27	45	63	81	99	117	9	27	45	63	81	99	117
C ₂	9	27	45	63	81	99	117	9	27	45	63	81	99	117
C _{2h}	9	27	45	63	81	99	117	0	27	0	63	0	99	0
C _{2v}	9	27	45	63	81	99	117	7	20	34	47	61	74	88
D ₂	9	27	45	63	81	99	117	6	21	33	48	60	75	87
D _{2h}	9	27	45	63	81	99	117	0	21	0	48	0	75	0
C ₄	7	14	28	35	49	56	70	5	12	20	27	37	44	52
C _{4v}	7	14	28	35	49	56	70	4	10	17	23	31	37	44
S ₄	7	14	28	35	49	56	70	4	11	21	28	36	43	53
D _{3d}	7	14	28	35	49	56	70	3	10	17	24	30	37	44
D ₄	7	14	28	35	49	56	70	3	11	16	24	30	38	43
C _{4h}	7	14	28	35	49	56	70	0	12	0	27	0	44	0
D _{4h}	7	14	28	35	49	56	70	0	11	0	24	0	38	0

(续表1)

C ₃	6	12	18	30	36	42	54	6	12	18	30	36	42	54
C _{3v}	6	12	18	30	36	42	54	5	10	17	25	32	37	47
D ₃	6	12	18	30	36	42	54	4	11	16	26	31	38	46
D _{3d}	6	12	18	30	36	42	54	0	11	0	26	0	38	0
S ₆	6	12	18	30	36	42	54	0	12	0	30	0	42	0
C ₆	6	12	18	30	36	42	54	2	6	11	19	24	28	32
C _{6v}	6	12	18	30	36	42	54	2	5	11	16	22	25	29
D ₆	6	12	18	30	36	42	54	1	6	10	17	21	26	28
C _{3h}	6	12	18	30	36	42	54	4	9	13	17	21	26	34
D _{3h}	6	12	18	30	36	42	54	3	8	12	15	19	24	30
C _{6h}	6	12	18	30	36	42	54	0	6	0	19	0	28	0
D _{6h}	6	12	18	30	36	42	54	0	6	0	17	0	26	0
T	4	4	8	12	16	16	24	2	4	6	10	12	14	18
T _d	4	4	8	12	16	16	24	1	3	6	8	10	12	15
T _h	4	4	8	12	16	16	24	0	4	0	10	0	14	0
O	4	4	8	12	16	16	24	1	4	5	8	10	13	14
O _h	4	4	8	12	16	16	24	0	4	0	8	0	13	0

参 考 文 献

- 1 Judd B R. Phys Rev, 1962; 127:750
- 2 Ofelt G S. J Chem Phys, 1962; 37:511
- 3 伽本尼 M 著(北京大学激光教研室译). 物理光学, 北京: 科学出版社, 1979
- 4 Carnall W T. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, 3, North-Holland Publishing Company, 1979.171
- 5 施莱弗 H L, 格里曼 G 著(曾成等译). 配位场理论基本原理. 南京: 江苏科学技术出版社, 1982.42~52
- 6 谢希德等著. 群论及其在物理学中的应用. 北京: 科学出版社, 1982.121
- 7 Harry G Brittain *et al*, Inorg Chem, 1987; 26:2742~2746

The f-f Transition Fluorescence Spectra and Coordination Symetry for f⁸ Electron Configuration

Zeng Haiyan* Yang Yansheng

Abstract According to Judd-ofelt principle and ligand field theory, the total number and allowing number of electric dipole transition from the frist excited state to the ground state (⁵D₄->⁷F₁) for f⁸ electron configuration in 32 point group are calculated by using group theory. The data listed in Table 1 would very convenient for studing the coordination symetry of Tb (III) by determination of fluorescence spectra.

Keywords fluorescence spectra, Tb, ligand field theory

* Department of Chemistry