

绿松石呈色的晶体场理论计算

韩照信, 栾丽君

(长安大学 地球科学与国土资源学院, 陕西 西安 710054)

[摘要] 绿松石中 Cu^{2+} 电子组态为 $3d^9$, 为中心对称配位八面体, 配位体为 4 个 OH^- 和 2 个 H_2O , 在晶体场作用下, 五重简并的 d 轨道分裂为 5 个能量不同的轨道, $d_{x^2-y^2}$ 为基态, 其余为激发态, 依跃迁选律, 从基态到四个激发态的跃迁为自旋允许跃迁, 从而形成了铜离子吸收光谱的 4 条谱带。前人对绿松石中 Cu^{2+} 晶体场势能计算时, 个别系数有误, 笔者进行了修改, 并补充了部分角度函数的积分值, 从而使结果得到了改进, 计算谱带位置与实测可见光吸收光谱谱带位置十分接近。在进行晶体场势能计算时, 角度函数积分值是非常重要的, 以往的资料只是直接给出了部分积分值, 这在计算低对称配位八面体晶体场势能时是不够的, 这次重新计算了所有可能的角度函数积分值, 对各种对称下配位八面体晶体场能量的计算提供了可能。

[关键词] 绿松石; 呈色机制; 晶体场; 矩阵元; 势能

[中图分类号] P574.11 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2004)03-0017-04

[作者简介] 韩照信(1945—), 男, 山东曹县人, 副教授, 现从事矿物学教学与科研工作。

1 晶体场势能计算

1.1 晶体场理论

根据晶体场理论, 绿松石中 Cu^{2+} 电子组态 $3d^9$, 在晶体场作用下, 五重简并的 d 轨道全部解除简并, 分裂为 5 个能量不同的 d 轨道。根据跃迁选律, 从基态到 4 个激发态的跃迁为自旋允许跃迁, 因而造成了铜离子吸收光谱的 4 条谱带。

1.2 晶体场势能算符的计算公式

在晶体场理论中把过渡型金属络合物分为两部分, 基本部分是处于配位多面体中心的过渡金属离子, 其外层价电子作为量子体系处理; 非基本部分为配位体和远离体, 作为点电荷体系处理。配位阴离子在过渡金属离子价电子处产生的晶体场位能算符 V_{CT} 是单个电子算符之和。

$$V(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{eq_i}{|r_j - R_i|},$$

式中: R_i 为第 i 个配位阴离子的位置矢量; r_j 为中心阳离子外壳中第 j 个电子的位置矢量; q_i 为配体电

荷的数目; e 为元电荷。

经计算和对称变换后整理出 $V(r)$ 的简化形式^[1]:

$$\begin{aligned} V(r) = & A_{00}r^0Y_{00} + \sum_{m_l=-2}^2 A_{2m_l}r^2Y_{2m_l} + \sum_{m_l=-4}^4 A_{4m_l}r^4Y_{4m_l} \\ & A_{00}r^0Y_{00} + A_{2-2}r^2Y_{2-2} + A_{20}r^2Y_{20} + \\ & A_{22}r^2Y_{22} + A_{4-4}r^4Y_{4-4} + A_{4-2}r^4Y_{4-2} + \\ & A_{40}r^4Y_{40} + A_{42}r^4Y_{42} + A_{44}r^4Y_{44}, \\ & A_{lm_l} = - \sum_i \frac{4\pi e^2 \eta_i}{(2l+1)R_i^{l+1}} Y_{lm_l}(\Theta_i, \Phi_i). \end{aligned}$$

1.3 确定 C_i 对称下晶体场势能表示式

绿松石 $[\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 属三斜晶体, 空间群 $C_1^1 - P\bar{1}$ 。Cu— $(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 八面体中, 配体 1~4 均为 OH, 5~6 为 H_2O 。 $(\text{OH})_1$ 和 $(\text{OH})_2$ 与 Cu 原子间距为 R_a ; $(\text{OH})_3$ 和 $(\text{OH})_4$ 与 Cu 原子间距为 R_b ; $(\text{H}_2\text{O})_1$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 与 Cu 原子间距为 R_c 。各配体在笛卡尔坐标系中的位置如图 1。配体的球极坐标:

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = \frac{\pi}{2}; \theta_5 = \Delta\Theta; \theta_6 = \pi - \Delta\Theta;$$

$$\Phi_1 = 0; \Phi_2 = \pi; \Phi_3 = \frac{\pi}{2} + \Delta\Phi; \Phi_4 = \frac{3\pi}{2} + \Delta\Phi;$$

$$\Phi_5 = \Delta\xi; \Phi_6 = \Delta\xi; R_1 = R_2 = R_a;$$

[收稿日期] 2003-07-09

[基金项目] 陕西省科委项目(97D03)

©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

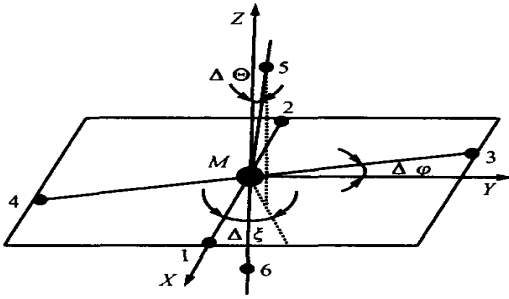
图 1 配体在笛卡尔坐标系中的位置^[2]

Fig. 1 Positions of ligands in rectangular coordinate

$$R_3 = R_4 = R_b; R_5 = R_6 = R_c.$$

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_a; \eta_3 = \eta_4 = \eta_b; \eta_5 = \eta_6 = \eta_c.$$

查球谐函数表, 将各配体的 Θ_i 和 Φ_i 值代入位能算符计算公式。其中 $A_{00}r^0Y_{00}$ 为常数项, 在计算晶体场势能时可省去。

得 C_i 对称下晶体场势能表示式:

$$\begin{aligned} V = & 2 \sqrt{\frac{\pi}{5}} e^2 \left[\frac{\eta_a}{R_a^3} + \frac{\eta_b}{R_b^3} + \frac{\eta_c}{R_c^3} (1 - 3 \cos^2 \Delta \Theta) \right] \cdot \\ & r^2 Z_{20} - 2 \sqrt{\frac{3\pi}{10}} e^2 \left[\frac{\eta_b}{R_a^3} - \frac{\eta_b}{R_b^3} \cos 2 \Delta \Phi + \right. \\ & \left. \frac{\eta_c}{R_c^3} \sin^2 \Delta \Theta \cos 2 \Delta \xi \right] r^2 [Z_{22}^c + Z_{2-2}^c] - \\ & 2 \sqrt{\frac{3\pi}{10}} e^2 \left[\frac{\eta_c}{R_c^3} \sin^2 \Delta \Theta \sin 2 \Delta \xi - \frac{\eta_b}{R_b^3} \sin 2 \Delta \Phi \right] \cdot \\ & r^2 [Z_{22}^s - Z_{2-2}^s] - \frac{\sqrt{\pi}}{6} e^2 \left[\frac{3\eta_a}{R_a^5} + \frac{3\eta_b}{R_b^5} + \right. \\ & \left. \frac{\eta_c}{R_c^5} (35 \cos^4 \Delta \Theta - 30 \cos^2 \Delta \Theta + 3) \right] r^4 Z_{40} - \\ & \frac{\sqrt{5\pi}}{3\sqrt{2}} e^2 \left[-\frac{\eta_a}{R_a^5} + \frac{\eta_b}{R_b^5} (2 \cos^2 \Delta \Phi - 1) + \frac{\eta_c}{R_c^5} \cdot \right. \\ & \left. (7 \cos^2 \Delta \Theta - 1) \sin^2 \Delta \Theta (2 \cos^2 \Delta \xi - 1) \right] r^4 \cdot \\ & [Z_{42}^c + Z_{4-2}^c] - \frac{2\sqrt{5\pi}}{3\sqrt{2}} e^2 \left[\frac{\eta_b}{R_b^5} \cos \Delta \Phi \sin \Delta \Phi + \right. \\ & \left. \frac{\eta_c}{R_c^5} (7 \cos^2 \Delta \Theta - 1) \sin^2 \Delta \Theta \sin \Delta \xi \cos \Delta \xi \right] r^4 \cdot \\ & [Z_{42}^s - Z_{4-2}^s] - \frac{\sqrt{35\pi}}{6\sqrt{2}} e^2 \left[\frac{\eta_a}{R_a^5} + \frac{\eta_b}{R_b^5} (1 - \right. \\ & \left. 8 \sin^2 \Delta \Phi \cos^2 \Delta \Phi) + \frac{\eta_c}{R_c^5} \sin^4 \Delta \Theta (1 - \right. \\ & \left. 8 \sin^2 \Delta \xi \cos^2 \Delta \xi) \right] r^4 [Z_{44}^c + Z_{4-4}^c] - \\ & \frac{4\sqrt{35\pi}}{6\sqrt{2}} e^2 \left[-\frac{\eta_b}{R_b^5} (\sin^3 \Delta \Phi \cos \Delta \Phi - \cos^3 \Delta \Phi \cdot \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sin \Delta \Phi) + \frac{\eta_c}{R_c^5} \sin^4 \Delta \Theta (\cos^3 \Delta \xi \sin \Delta \xi - \\ & \sin^3 \Delta \xi \cos \Delta \xi) \right] r^4 [Z_{44}^s - Z_{4-4}^s]. \end{aligned}$$

1.4 求晶体场微扰矩阵元

为了求晶体场矩阵元, 需计算一些角度函数的积分值^[3,4] (表 1)。

表 1 积分 $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{2,m}^*(\theta, \varphi) Y_{\lambda,x}(\theta, \varphi) Y_{2,m}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$ 值Table 1 The calculus of $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{2,m}^*(\theta, \varphi) \cdot$

$Y_{\lambda,x}(\theta, \varphi) Y_{2,m}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$			
	$\lambda = 2$	$\lambda = 4$	
$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{2,m}^*(\theta, \varphi) Y_{\lambda,x}(\theta, \varphi) Y_{2,m}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 0$			
$2\sqrt{\pi} (d_z^2 Y_{\lambda,0} d_z^2)$	1	$2\sqrt{5}/7$	$6/7$
$2\sqrt{\pi} (d_x Y_{\lambda,0} d_x), 2\sqrt{\pi} (d_y Y_{\lambda,0} d_y)$	1	$\sqrt{5}/7$	$-4/7$
$2\sqrt{\pi} (d_x^2 - y^2 Y_{\lambda,0} d_x^2 - y^2), 2\sqrt{\pi} (d_{xy} Y_{\lambda,0} d_{xy})$	1	$-2\sqrt{5}/7$	$1/7$
$2\sqrt{\pi} (d_x Y_{\lambda,2} d_x)$	—	$-\sqrt{30}/7$	$-2\sqrt{10}/7$
$2\sqrt{\pi} (d_x Y_{\lambda,2} d_x)$	—	$\sqrt{30}/7$	$2\sqrt{10}/7$
$2\sqrt{\pi} (d_x^2 - y^2 Y_{\lambda,4} d_x^2 - y^2)$	—	—	$\sqrt{70}/7$
$2\sqrt{\pi} (d_{xy} Y_{\lambda,4} d_{xy})$	—	—	$-\sqrt{70}/7$

根据 C_i 对称的晶体场位能表示式和积分值, 得到 C_i 对称下的晶体场微扰矩阵元。

$$\begin{aligned} \langle d_{x^2-y^2} | v | d_{x^2-y^2} \rangle = & -\frac{2e^2 \langle r^2 \rangle}{7} \left[\frac{\eta_a}{R_a^3} + \frac{\eta_b}{R_b^3} + \frac{\eta_c}{R_c^3} \cdot \right. \\ & (1 - 3 \cos^2 \Delta \Theta) - \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{84} \left\{ \frac{38\eta_b}{R_a^5} + \frac{\eta_b}{R_b^5} \cdot \right. \\ & [3 + 3(1 - 8 \sin^2 \Delta \Phi \cos^2 \Delta \Phi)] + \frac{\eta_c}{R_c^5} \cdot \\ & [(35 \cos^4 \Delta \Theta - 30 \cos^2 \Delta \Theta + 3) + 3 \sin^4 \Delta \Theta \cdot \\ & (1 - 8 \sin^2 \Delta \xi \cos^2 \Delta \xi)] \left. \right\} \cdot \\ \langle d_z^2 | v | d_z^2 \rangle = & \frac{2}{7} e^2 \langle r^2 \rangle \left[\frac{\eta_a}{R_a^3} + \frac{\eta_b}{R_b^3} + \frac{\eta_c}{R_c^3} \cdot \right. \\ & (1 - 3 \cos^2 \Delta \Theta) - \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{14} \left[\frac{3\eta_a}{R_a^5} + \frac{3\eta_b}{R_b^5} + \frac{\eta_c}{R_c^5} \cdot \right. \\ & (35 \cos^4 \Delta \Theta - 30 \cos^2 \Delta \Theta + 3) \left. \right] \cdot \\ \langle d_{xy} | v | d_{xy} \rangle = & -\frac{2}{7} e^2 \langle r^2 \rangle \left[\frac{\eta_a}{R_a^3} + \frac{\eta_b}{R_b^3} + \frac{\eta_c}{R_c^3} \cdot \right. \\ & (1 - 3 \cos^2 \Delta \Theta) + \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{84} \left\{ \frac{32\eta_b}{R_a^5} + \frac{\eta_b}{R_b^5} [35 \cdot \right. \\ & (1 - 8 \sin^2 \Delta \Phi \cos^2 \Delta \Phi) - 3] + \frac{\eta_c}{R_c^5} [35 \sin^4 \Delta \Theta (1 - \\ & 8 \sin^2 \Delta \xi \cos^2 \Delta \xi) - (35 \cos^4 \Delta \Theta - 30 \cos^2 \Delta \Theta + 3)] \left. \right\} \cdot \end{aligned}$$

$$\langle d_{yz} \mid v \mid d_{yz} \rangle = \frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{7} \left\{ \frac{4\eta_a}{R_a^3} + \frac{\eta_b}{R_b^3} (1 - 3\cos 2\Delta\Phi) + \frac{\eta_c}{R_c^3} (1 - 3\cos^2\Delta\Theta + 3\sin^2\Delta\Theta \cos 2\Delta\xi) \right\} +$$
$$\frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{21} \left\{ -\frac{2\eta_a}{R_a^5} + \frac{\eta_b}{R_b^5} [3 + 5(2\cos^2\Delta\Phi - 1)] + \frac{\eta_c}{R_c^5} [(35\cos^4\Delta\Theta - 30\cos^2\Delta\Theta + 3) + 5(7\cos^2\Delta\Theta - 1)\sin^2\Delta\Theta(2\cos^2\Delta\xi - 1)] \right\}.$$
$$\langle d_{xz} \mid v \mid d_{xz} \rangle = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{7} \left\{ \frac{2\eta_a}{R_a^3} - \frac{\eta_b}{R_b^3} (1 + 3\cos 2\Delta\Phi) - \frac{\eta_c}{R_c^3} [(1 - 3\cos^2\Delta\Theta) - 3\sin^2\Delta\Theta \cos 2\Delta\xi] \right\} +$$
$$\frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{21} \left\{ \frac{8\eta_a}{R_a^5} + \frac{\eta_b}{R_b^5} [3 - 5(2\cos^2\Delta\Phi - 1)] + \frac{\eta_c}{R_c^5} [(35\cos^4\Delta\Theta - 30\cos^2\Delta\Theta + 3) - 5(7\cos^2\Delta\Theta - 1) \sin^2\Delta\Theta(2\cos^2\Delta\xi - 1)] \right\}$$
$$\langle d_z^2 \mid v \mid d_{x^2-y^2} \rangle = \frac{2\sqrt{6}}{7} e^2 \langle r^2 \rangle \left[\frac{\eta_a}{R_a^3} - \frac{\eta_b}{R_b^3} \cos 2\Delta\Phi + \frac{\eta_c}{R_c^3} \sin^2\Delta\Theta \cos 2\Delta\xi \right] + \frac{5\sqrt{3}}{42} e^2 \langle r^4 \rangle \cdot$$
$$\left[\frac{\eta_a}{R_a^5} - \frac{\eta_b}{R_b^5} (2\cos^2\Delta\Phi - 1) - \frac{\eta_c}{R_c^5} (7\cos^2\Delta\Theta - 1) \sin^2\Delta\Theta(2\cos^2\Delta\xi - 1) \right].$$

1.5 求 d 轨道能量

欲求 d 轨道各能阶能量, 需求解 5×5 阶的久期方程, 考虑到实球谐函数的正交性, 同时非对角元 $\langle d_z^2 \mid v \mid d_{xy} \rangle$ 、 $\langle d_{x^2-y^2} \mid v \mid d_{yz} \rangle$ 和 $\langle d_{yz} \mid v \mid d_{xz} \rangle$ 表示式中的每一项都与一个小的畸变角 ΔΦ 或 ΔΘ 的正弦或它的几次方成比例, 数值很小, 可忽略不计, 所以久期方程有如下形式:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \Delta E & H_{12} & 0 & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} - \Delta E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - \Delta E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} - \Delta E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} - \Delta E \end{vmatrix} = 0,$$

式中: 矩阵元 $H_{11} = \langle d_z^2 \mid v \mid d_z^2 \rangle$; $H_{12} = \langle d_z^2 \mid v \mid d_{x^2-y^2} \rangle$; $H_{22} = \langle d_{x^2-y^2} \mid v \mid d_{x^2-y^2} \rangle$; $H_{33} = \langle d_{xy} \mid v \mid d_{xy} \rangle$; $H_{44} = \langle d_{yz} \mid v \mid d_{yz} \rangle$; $H_{55} = \langle d_{xz} \mid v \mid d_{xz} \rangle$ 。在

各矩阵元已求出的情况下, 解

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \Delta E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - \Delta E \end{vmatrix} = 0, H_{33} - \Delta E = 0, H_{44} - \Delta E = 0, H_{55} - \Delta E = 0,$$

就可求出 d 轨道各轨道能量。

绿松石的晶体结构曾被 H·齐德-德累斯德纳 (Cid-Dresdner; 1965) 测定:

$R_a = 0.1915 \text{ nm}$, $R_b = 0.2109 \text{ nm}$, $R_c = 0.2422 \text{ nm}$; $\Delta\Phi = 6.5^\circ$, $\Delta\Theta = 14.9^\circ$, $\Delta\xi = 148.2^\circ$ 。

上述式中, $\langle r^2 \rangle = 3.11 a_0^2$, $\langle r^4 \rangle = 44.80 a_0^4$, $a_0 = 0.05292 \text{ nm}$, $e = 4.803 \times 10^{-10}$ 静电单位。

笔者取 $\eta_a = \eta_b = \eta_c = 0.6$, 所得结果与实验值的比较见表 2。

表 2 绿松石中 Cu²⁺ 离子晶体场谱带的位置
Table 2 Positions of crystal field spectra of Cu²⁺ in turquoise

轨道相对能 量计算/cm ⁻¹	资料光谱 数据 ^[5] /cm ⁻¹	谱带位置计 算结果/cm ⁻¹	实测吸收光 谱位置/cm ⁻¹
$E(d_{x^2-y^2}) = -9\ 821$			
$E(d_z^2) = -1\ 527$	6 100	$\Delta_1 = 8\ 294(1\ 206 \text{ nm})$	
$E(d_{xy}) = 3\ 296$	11 000	$\Delta_2 = 13\ 117(762 \text{ nm})$	
$E(d_{yz}) = 4\ 295$	13 500	$\Delta_3 = 14\ 116(708 \text{ nm})$	
$E(d_{xz}) = 6\ 066$	15 400	$\Delta_4 = 15\ 887(629 \text{ nm})$	15 625(640 nm)

注: 实测可见光吸收光谱分析由中国地质大学(北京)材料系实验室完成

2 结论

(1)在对绿松石中 Cu²⁺ 晶体场势能进行计算时, 对位能算符个别系数进行了修改, 并补充了部分角度函数的积分值, 从而使结果得到了改进, 计算谱带位置与实测吸收光谱谱带位置十分接近。

(2)矿物颜色形成的各种机制, 其本质是矿物对辐射电磁波的选择性吸收。如吸收范围在可见光谱段内时, 矿物就被染成不同的颜色。矿物表现出的颜色与被吸收的颜色为互补色。从绿松石吸收谱可以看到, 640 nm 附近吸收带的作用是吸收光的橙色成分, 因此, 绿松石的基本色调是蓝色。

[参 考 文 献]

[1] 李高山, 李英堂. 量子矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1994
[2] 林传易. 某些低对称矿物中二价铜离子晶场光谱的计算[J]. 地球化学, 1979, (3): 222~229.
[3] [苏] A. S. 马尔福宁. 矿物物理学导论[M]. 李高山, 等译. 北京: 地质出版社, 1984.
[4] 四川矿业学院数学教研组. 数学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
[5] Diaz, J. et al. An ESR and optical study of turquoise[J]. Am. Mineral., 1971, 56, (5~6): 773

Calculation of crystal field theory on turquoise color forming

HAN Zhao-xin, LUAN Li-jun

(School of Earth Sciences and Resources Management, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: The electron fabric of Cu^{2+} in turquoise is $3d^9$, Cu^{2+} and its ligands four OH^- and two H_2O , constitute centrosymmetric coordination octahedron. In crystal field, d-trajectories of five-superposition divide into five orbits which have various energy. $d_{x^2-y^2}$ is datum state, and the others are excitation states. According to transition select fomula the transitions from datum state to four excitation states are self-spin permitted transitions. Therefore, four absorption spectrum bands of Cu^{2+} is formed.

While predecessors calculated crystal field potential of Cu^{2+} , some parameters were not correct. Now, we modify these parameters and supply partial angular function calculus. So the result is improved. The calculated spectrum positions are close to those by measured.

When calculating crystal field energy, angular function is very important. Old data only give partial calculus results but it is very limited to those ores having low-symmetry coordination octahedron when calculate their crystal field energy. We re-calculate all of possible angular function calculus, and this supplies possibility for crystal field calculation of coordination octahedron in all kinds of symmetry.

Key words: turquoise; color-forming mechanism; crystal field; matrix element; potential energy

[英文审定: 杨家喜]

本刊重要启事

经报请国家科技部、国家新闻出版总署批准,《西安工程学院学报》(长安大学学报地球科学版)从 2004 年起更名为《地球科学与环境学报》。

本刊的名称变化及对应的卷号如下:

1979~1997 年	西安地质学院学报	1~19 卷
1998~2002 年	西安工程学院学报	20~24 卷
2003 年	长安大学学报(地球科学版)	25 卷
2004 年~	地球科学与环境学报	26 卷~

本刊编辑部衷心感谢广大作者和读者曾给予本刊的关心与支持,并真诚欢迎从事地球科学与环境科学的科技人员继续赐稿或订阅本刊(邮发代号 52-280)。

本刊地址: 西安市雁塔路南段 126 号长安大学雁塔校区 邮政编码: 710054

电话: 029-82339978 E-mail: dkyhxb@chd.edu.cn

《地球科学与环境学报》编辑部