

# Na<sub>3</sub>[Tb(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] · 2NaClO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 晶体的 偏振发光光谱的配位场分析\*

范英芳 杨 频

(山西大学分子科学研究所, 太原, 030006)

**摘要** 以双层点电荷配位场(DSCPCF)模型和不可约张量算符方法, 用自编程序计算了三角对称 TbODA 晶体的配位场微扰能级, 并对其偏振发光光谱进行了理论归属, 结果与实验相一致. 与经典点电荷配位场(PCF)模型的计算结果相比, DSCPCF 模型更符合实际.

**关键词** 配位场计算, 光谱分析, 稀土配合物, TbODA 晶体

**分类号** O641

三角对称的同构系列稀土金属配合物 Na<sub>3</sub>[Ln(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] · 2NaClO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O (其中 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> 为氧连二乙酸二价阴离子, 简称 ODA) 作为模型体系, 在结构较复杂、配体环境容易确定的情况下, 研究作用在镧系 4f<sup>N</sup> 电子态结构上的配位场效应和 4f → 4f 光学跃迁性质, 引起了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>. 文献[2]中采用参数化方案, 对晶体场能级和跃迁强度与实验数据的拟合计算所得的结果偏差较小. 但通过拟合所确定的参数值不能直接反映配合物真实结构和化学键的特性. 本文在双层点电荷配位场(DSCPCF)模型<sup>[3]</sup>的基础上推导出各种组态稀土离子在三角对称场中的 DSCPCF 矩阵元, 并利用 Wigner-Eckart 定理及各种有关的对称性原理. 用我们编制的计算机程序, 基于 LnO<sub>9</sub> 配位多面体的真实构型和实测光谱数据, 计算了三角对称的标题化合物晶体 DSCPCF 微扰能级, 并指认了在 <sup>7</sup>F<sub>J</sub> ← <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (J=1~6) 跃迁范围内各偏振发光光谱的跃迁峰, 结果与实验<sup>[2]</sup>值符合得很好. 所提结论与前文<sup>[4~7]</sup>的结论一致.

## 1 计算方法和参数

Tb<sup>3+</sup> 离子的电子组态[Xe]4f<sup>8</sup> 在电子之间静电排斥作用下分裂能量较低的谱项是<sup>7</sup>F 和 <sup>5</sup>D, 在旋轨作用下, 这些谱项能级又分裂为一系列支谱项, 其次序和实验能级重心值如下:

<sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>
E/cm <sup>-1</sup>	0	1 937	3 249	4 267	4 954	5 390	5 631	20 367

室温下 Na<sub>3</sub>[Ln(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] · 2NaClO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 单晶为 R32(D<sub>3</sub><sup>h</sup>)空间群, 每个单胞所含的 3 个点对称性均是 D<sub>3</sub> 的 Ln(ODA)<sub>3</sub><sup>3+</sup> 配离子<sup>[7]</sup>, 且每个配离子中的 Ln<sup>3+</sup> 系中心离子的点对称性也是 D<sub>3</sub> 群. LnO<sub>9</sub> 配位多面体为稍变形的三帽三角棱柱, 具有三角二面体(D<sub>3</sub>)对称性. 每个氧连二乙酸阴离子作为三配基配体与离子形成 2 个几乎是平面的五元螯合环. LnO<sub>9</sub> 配位多面体的顶、底 2 个三角形由羧基氧给体原子确定, 而中间(赤道上)三角形由醚氧给体原子构成. LnO<sub>9</sub> 三角棱柱结构通过一个矩形面的对角线而拉长, 螯合环具有高度各向异性的电子电荷分布, 这种与镧系 4f 电子相互作用所产生的效应在一般结构较简单的体系中是观察

收稿日期: 1998-09-25. 联系人: 杨 频. 第一作者: 范英芳, 女, 38 岁, 博士, 教授.

\* 山西省青年科学基金(批准号: 961003)资助课题.

不到的. 选坐标系, 使  $z$  轴与  $C_3$  对称轴相一致, 即为晶轴  $c$ ,  $x$  轴偏离晶轴  $a$  为  $-30^\circ$  角, 则得到配位多面体 LnO<sub>9</sub> 中 9 个氧原子的球极坐标(见图 1)为:

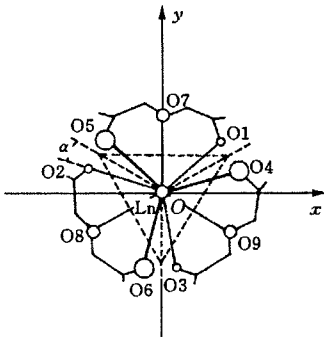


Fig. 1 Arrangement of atoms in complex unit LnO<sub>9</sub>,

O1( $R_A, \Theta_A, \alpha + \pi/6$ ); O2( $R_A, \Theta_A, \alpha + 5\pi/6$ ); O3( $R_A, \Theta_A, \alpha + 9\pi/6$ ); O4( $R_A, \pi - \Theta_A, -\alpha + \pi/6$ ); O5( $R_A, \pi - \Theta_A, -\alpha + 5\pi/6$ ); O6( $R_A, \pi - \Theta_A, -\alpha + 9\pi/6$ ); O7( $R_B, \pi/2, \pi/2$ ); O8( $R_B, \pi/2, 7\pi/6$ ); O9( $R_B, \pi/2, 11\pi/6$ ), 式中,  $R_A$  为 Ln—O(羧基)距离,  $R_B$  为 Ln—O(醚基)距离,  $\Theta_A$  为顶三角形氧原子的倾角, 而底三角形氧原子的倾角为  $\pi - \Theta_A$ ,  $\alpha$  是扭转角. 由晶体结构数据可推知这些参数的取值大约为  $\Theta_A = 46^\circ$ ;  $\alpha = 8 \sim 16^\circ$ .

对于镧系  $4f^N$  电子组态相联系的能级分析是借助传统上分离哈密顿量:  $\hat{H} = \hat{H}_{free} + \hat{H}_{cf}$ , 式中  $\hat{H}_{free}$  只包括各向同性的球对称相互作用, 通常称为“自由离子”哈密顿, 而  $\hat{H}_{cf}$  包括镧系  $4f$  电子所经受的非球对称晶场势的所有偶宇称部分. 在  $D_3$  对称场中, 只限于单电子晶体场作用时,  $\hat{H}_{cf}$  算符可用下式表示:

$$\hat{H}_{cf} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_3^4 - C_{-3}^4) + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_3^6 - C_{-3}^6) + B_6^6 (C_6^6 + C_{-6}^6) \quad (1)$$

$C_m^k = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_m^k$  为 Racah 定义的  $k$  秩球谐不可约张量算符, 而  $B_m^k = A_m^k \langle r^k \rangle$  为配位场参数, 它包含了所有  $4f$  电子-晶体场相互作用的细节, 其中径向积分  $\langle r^k \rangle$  ( $k=2, 4$  和  $6$ ) 取自 Hartree-Fock 计算结果<sup>[9]</sup>; 对具有  $f^8$  组态的 Tb<sup>3+</sup> 离子,  $\langle r^2 \rangle = 0.770a_0^2$ ,  $\langle r^4 \rangle = 1.508a_0^4$ ,  $\langle r^6 \rangle = 6.300a_0^6$ . 按照 DSCPCF 模型<sup>[3]</sup>, 配位场参数可以表示为:

$$B_m^k = \langle r^k \rangle \sum_{j=1}^p \left( \frac{q_j}{r_j^{k+1}} - \frac{Z_j^*}{R_j^{k+1}} \right) C_m^k(\Theta_j, \Phi_j) \quad (2)$$

将图 1 中 9 个配位氧原子的球极坐标代入上式, 得:

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 3/2 \langle r^2 \rangle [2(q_A/r_A^3 - Z_A^*/R_A^3)(3\cos^2\Theta_A - 1) - (q_B/r_B^3 - Z_B^*/R_B^3)] \\ B_0^4 &= 3/8 \langle r^4 \rangle [2(q_A/r_A^5 - Z_A^*/R_A^5)(35\cos^4\Theta_A - 30\cos^2\Theta_A + 3) + 3(q_B/r_B^5 - Z_B^*/R_B^5)] \\ B_3^4 &= 3 \sqrt{35}/2 \langle r^4 \rangle (q_A/r_A^5 - Z_A^*/R_A^5) \sin^3\Theta_A \cos\Theta_A \sin 3\alpha \\ B_0^6 &= 3/16 \langle r^6 \rangle [2(q_A/r_A^7 - Z_A^*/R_A^7)(231\cos^6\Theta_A - 315\cos^4\Theta_A + 105\cos^2\Theta_A - 5) - \\ &\quad 5(q_B/r_B^7 - Z_B^*/R_B^7)] \\ B_3^6 &= 3 \sqrt{105}/8 \langle r^6 \rangle (q_A/r_A^7 - Z_A^*/R_A^7) \sin^3\Theta_A \cos\Theta_A (11\cos^2\Theta_A - 3) \sin 3\alpha \\ B_6^6 &= -3 \sqrt{231}/32 \langle r^6 \rangle [2(q_A/r_A^7 - Z_A^*/R_A^7) \sin^6\Theta_A \cos 6\alpha + (q_B/r_B^7 - Z_B^*/R_B^7)] \quad (3) \end{aligned}$$

在三角对称稀土配合物的配位场理论分析<sup>[10]</sup>中, 通过晶体中配合单元的实际配位构型, 配位原子的有效核电荷为可调参量计算晶体场参数和配位场能级劈裂值. 实际计算 Tb<sup>3+</sup> 离子的配位场微扰能级分裂值时, 所采用的计算参数是:  $Z_M^* = 22.650e$ . 在 TbO<sub>9</sub> 配位单元中,  $R_1 = 0.238$  nm,  $R_2 = 0.248$  nm,  $\alpha = 10.09^\circ$ ,  $\Theta_A = 46.48^\circ$ . 在 DSCPCF 计算中, 配位原子的有效核电荷分别为  $Z_1^* = 2.012e$

Table 1 Coordination field parameters  $B_m^k$  (cm<sup>-1</sup>) with DSCPCF and PCF model and their ratios\*

$B_m^k$	$B_0^2$	$B_0^4$	$B_3^4$	$B_0^6$	$B_3^6$	$B_6^6$
DSCPCF	-257.2	780.0	-504.6	211.4	-226.2	201.1
PCF	-242.5	749.6	-524.8	108.2	-104.0	109.1
$R_m^k$	1.061	1.041	0.962	1.954	2.175	1.843

\*  $R_m^k = B_m^k(\text{DSCPCF})/B_m^k(\text{PCF})$ .

和  $Z_2^* = 1.708e$ . 而在 PCF 计算中, 相应的配位原子净负电荷是  $Q_1 = -2.485e$  和  $Q_2 = -2.277e$ . 配位场参数  $B_m^k$  和两个模型之参数比值见表 1.

## 2 结果与讨论

表 2 是 2 个模型计算的配位场能级分裂值及其能量值和文献中的半实验值<sup>[2]</sup>.

Table 2 Coordination field perturbation energies of  $Tb^{3+}$  in TbODA ( $cm^{-1}$ )

Multiplet ( <i>E</i> )	Semi-experiment		IR	DSCPCF		PCF	
	IR	$E_{Semi-exp.}$		<i>g</i>	$E_{calc.}$	<i>g</i>	$E_{calc.}$
$^5D_4$ (20 367)	$A_{1a}$	20 324	$A_1a_1$	-47.1	20 319.9	-47.5	20 319.5
	$A_2$	20 335	$T_1a_2$	-29.8	20 337.2	-28.7	20 338.3
	$E_a$	20 352	$T_1e$	-28.9	20 338.1	-28.2	20 338.8
	$E_b$	20 364	$Ee$	1.8	20 368.8	0.3	20 367.3
	$E_c$	20 396	$T_2a_1$	31.3	20 398.3	32.5	20 399.5
	$A_{1b}$	20 410	$T_2e$	49.8	20 416.8	49.8	20 416.8
$^7F_0$	$A_1$	5 631	$A_1a_1$	0.0	5 631.0	0.0	5 631.0
$^7F_1$ (5 390)	$A_2$	5 372	$T_1a_2$	-51.4	5 338.6	-48.5	5 341.5
	$E$	5 398	$T_1e$	25.7	5 415.7	24.3	5 414.3
$^7F_2$ (4 954)	$A_1$	4 872	$T_2a_1$	-101.2	4 852.8	-96.8	4 857.2
	$E_a$	4 923	$T_2e$	-22.9	4 931.1	-25.8	4 928.2
$^7F_3$ (4 267)	$E_b$	5 025	$Ee$	73.6	5 027.6	74.2	5 028.2
	$E_a$	4 234	$T_1e$	-36.2	4 230.8	-32.6	4 234.4
	$E_b$	4 248	$T_2e$	0.3	4 267.3	-0.1	4 266.9
	$A_{2a}$	4 257	$T_1a_2$	4.5	4 271.5	-4.5	4 262.5
	$A_1$	4 299	$T_2a_1$	13.8	4 280.8	18.2	4 285.2
$^7F_4$ (3 249)	$A_{2b}$	4 348	$A_2a_2$	53.5	4 320.5	51.7	4 318.7
	$A_{1a}$	3 117	$A_1a_1$	-135.2	3 113.8	-118.5	3 130.5
	$A_2$	3 196	$T_1a_2$	-64.5	3 184.5	-66.4	3 182.6
	$E_a$	3 232	$T_1e$	-41.8	3 207.2	-40.2	3 208.8
	$E_b$	3 242	$Ee$	0.9	3 249.9	-5.8	3 243.2
$^7F_5$ (1 937)	$A_{1b}$	3 296	$T_2a_1$	62.5	3 311.5	77.6	3 326.6
	$E_c$	3 339	$T_2e$	109.4	3 358.4	99.7	3 348.7
	$A_1$	1 858	$T_2a_1$	-80.1	1 856.9	-61.7	1 875.3
	$E_a$	1 864	(2) $T_1e$	-55.7	1 881.3	-63.1	1 873.9
	$A_{2a}$	1 888	(1) $T_1a_2$	-34.7	1 902.3	-44.4	1 892.6
	$E_b$	1 909	$T_2e$	-21.8	1 915.2	-25.8	1 911.2
	$E_c$	1 958	$Ee$	6.0	1 943.0	22.4	1 959.4
	$E_d$	2 021	(1) $T_1e$	81.6	2 018.6	74.9	2 011.9
$^7F_6$ (0)	$A_{2b}$	2 052	(2) $T_1a_2$	94.4	2 031.4	89.3	2 026.3
	$A_{1a}$	-181.0	(1) $T_2a_1$	-158.8	-158.8	-154.1	-154.1
	$A_{2a}$	-180.2	$T_1a_2$	-158.0	-158.0	-153.3	-153.3
	$A_{1b}$	-45.00	$A_1a_1$	-40.03	-40.03	-36.73	-36.73
	$E_a$	-44.30	$T_1e$	-34.13	-34.13	-35.00	-35.00
	$E_b$	-31.23	(1) $T_2e$	-24.13	-24.13	-25.48	-25.48
	$E_c$	77.02	(2) $T_2e$	74.71	74.71	73.54	73.54
	$A_{2b}$	85.21	$A_2a_2$	73.23	73.23	67.13	67.13
	$A_{1c}$	102.2	$Ee$	79.80	79.80	80.98	80.98
$E_d$	107.7	(2) $T_2a_1$	91.09	91.09	88.96	88.96	
$\sigma/cm^{-1}$	$N=39$				14.82		15.22

由表 2 可见, DSCPCF 模型计算的能级次序与半实验值比较, 除  $^7F_6$  中两个微小差别外, 其余都一致; 另外, PCF 模型的结果, 在  $^7F_3$  和  $^7F_5$  中分别有两个能级交叉. 从整体上看, 两

个模型计算的偏差区别不大,但是对于  $J$  值较小的支谱项, PCF 结果稍好; 而对于  $J$  值较大的支谱项, DSCPCF 的结果又明显好于 PCF 模型. 总之, 计算得到偏大的  $B_0^2$  影响了  $J$  值较小的支谱项能级分裂值, 并使该值比实验值偏大; 而偏小的  $B_m^6$  值导致  $J$  值较大的支谱项能级分裂值偏小, DSCPCF 模型计算的  $B_m^6$  值较 PCF 模型的约大 1 倍. 在此所取半实验能级值是根据偏振发光光谱跃迁峰位置的指认, 并结合自由参数拟合法得到的结果<sup>[2]</sup>.

$\text{Tb}^{3+}$  的主要发射态是  $^5D_4$ , 在三角二面 ( $D_3$ ) 对称性环境中, 它被分裂为 6 个晶体场组分 ( $3E$ 、 $2A_1$  和  $1A_2$  能级), 最强的发射来自  $^5D_4$  到  $^7F_6$ ,  $^7F_5$ ,  $^7F_4$  和  $^7F_3$  能级的跃迁. 下面根据  $D_3$  群中  $f-f$  跃迁选律, 对  $\text{Tb}^{3+}$  的各  $^7F_J \leftarrow ^5D_4$  偏振发光光谱跃迁峰进行理论归属(表 3).

Table 3 Theoretical assignment of the polarized luminous spectra of  $\text{Tb}^{3+}$  in TbODA  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J=0\sim 4)$  ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )

Transition	Exp.	DSCPCF	PCF	Semi-exp. *	Transition	Exp.	DSCPCF	PCF	Semi-exp. *
$^5D_4 \rightarrow ^7F_0$					$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{1a_2}$	16 095	16 096.3	16 098.1	16 095
$T_{2\epsilon} \rightarrow A_{1a_1}$	14 767	14 785.8	14 785.8	14 765	$T_{2\epsilon} \rightarrow A_{2a_2}$		16 066.6	16 076.3	16 048
$E\epsilon \rightarrow A_{1a_1}$	14 735	14 737.8	14 736.3	14 733	$A_{1a_1} \rightarrow T_{1\epsilon}$	16 085	16 089.1	16 085.1	16 090
$T_{1\epsilon} \rightarrow A_{1a_1}$	14 723	14 707.1	14 707.8	14 721	$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{2\epsilon}$		16 070.8	16 071.9	16 104
$T_{1a_2} \rightarrow A_{1a_1}$	—	14 706.2	14 707.3	14 704	$T_{1a_2} \rightarrow T_{2\epsilon}$		16 069.9	16 071.4	16 087
$^5D_4 \rightarrow ^7F_1$					$A_{1a_1} \rightarrow T_{2\epsilon}$	16 071	16 052.6	16 052.6	16 076
$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{1a_2}$	—	15 078.2	15 075.3	15 024	$E\epsilon \rightarrow T_{2a_1}$	16 082	16 088.0	16 082.1	16 065
$T_{2a_1} \rightarrow T_{1a_2}$	—	15 059.7	15 058.0	15 038	$A_{1a_1} \rightarrow T_{1a_2}$	16 067	16 048.4	16 057.0	16 067
$E\epsilon \rightarrow T_{1a_2}$	~14 985	15 030.2	15 025.8	14 992	$T_{2a_1} \rightarrow A_{2a_2}$		16 077.8	16 080.8	16 062
$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{1a_2}$		14 999.5	14 997.3	14 980	$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{2a_1}$		16 057.3	16 053.6	16 053
$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{1\epsilon}$	—	15 001.1	15 002.5	14 998	$T_{1a_2} \rightarrow T_{2a_1}$	16 064	16 056.4	16 053.1	16 036
$A_{1a_1} \rightarrow T_{1a_2}$	—	14 981.3	14 978.0	14 952	$E\epsilon \rightarrow A_{2a_2}$		16 048.3	16 048.6	16 016
$T_{2a_1} \rightarrow T_{1\epsilon}$	—	14 982.6	14 985.2	15 012	$T_{1\epsilon} \rightarrow A_{2a_2}$	16 018	16 017.6	16 020.1	16 004
$E\epsilon \rightarrow T_{1\epsilon}$	~14 958	14 953.1	14 953.0	14 966	$A_{1a_1} \rightarrow A_{2a_2}$	16 008	15 999.4	16 000.8	15 976
$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{1\epsilon}$		14 922.4	14 924.5	14 954	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$				
$T_{1a_2} \rightarrow T_{1\epsilon}$	~14 937	14 921.5	14 924.0	14 937	$T_{2\epsilon} \rightarrow A_{1a_1}$	17 279	17 303.0	17 286.3	17 279
$A_{1a_1} \rightarrow T_{1\epsilon}$		14 904.2	14 905.2	14 926	$E\epsilon \rightarrow A_{1a_1}$		17 255.0	17 236.8	17 247
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$					$T_{1\epsilon} \rightarrow A_{1a_1}$		17 224.3	17 208.3	17 235
$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{2a_1}$	—	15 564.0	15 559.6	15 524	$T_{1a_2} \rightarrow A_{1a_1}$		17 223.4	17 207.8	17 218
$E\epsilon \rightarrow T_{2a_1}$	15 470~15 540	15 516.0	15 510.1	15 492	$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{1a_2}$	17 200	17 232.3	17 234.2	17 214
$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{2\epsilon}$	15 497	15 485.7	15 488.6	15 473	$T_{2a_1} \rightarrow T_{1a_2}$	17 186	17 213.8	17 216.9	17 200
$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{2a_1}$	15 485	15 485.3	15 481.6	15 480	$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{1\epsilon}$	17 170	17 209.6	17 208.0	17 178
$T_{1a_2} \rightarrow T_{2a_1}$		15 484.4	15 481.1	15 463	$T_{2a_1} \rightarrow T_{1\epsilon}$		17 191.1	17 190.7	17 167
$T_{2a_1} \rightarrow T_{2\epsilon}$		15 467.2	15 471.3	15 487	$E\epsilon \rightarrow T_{1a_2}$		17 184.3	17 184.7	17 168
$E\epsilon \rightarrow T_{2\epsilon}$	15 400~15 460	15 437.7	15 439.1	15 441	$T_{2\epsilon} \rightarrow E\epsilon$		17 166.9	17 173.6	17 168
$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{2\epsilon}$	15 446	15 407.0	15 410.6	15 429	$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{1a_2}$	17 154	17 153.6	17 156.2	17 156
$T_{1a_2} \rightarrow T_{2\epsilon}$	15 434	15 406.1	15 410.1	15 412	$E\epsilon \rightarrow T_{1\epsilon}$	17 134	17 161.6	17 158.5	17 132
$A_{1a_1} \rightarrow T_{2\epsilon}$	15 418	15 388.8	15 391.3	15 401	$T_{2a_1} \rightarrow E\epsilon$		17 148.4	17 156.3	17 154
$T_{2\epsilon} \rightarrow E\epsilon$		15 389.2	15 388.6	15 371	$A_{1a_1} \rightarrow T_{1a_2}$		17 135.4	17 136.9	17 128
$T_{2a_1} \rightarrow E\epsilon$		15 370.7	15 371.3	15 385	$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{1\epsilon}$	17 122	17 130.9	17 130.0	17 120
$E\epsilon \rightarrow E\epsilon$	15 275~15 375	15 341.2	15 339.1	15 339	$T_{1a_2} \rightarrow T_{1\epsilon}$		17 130.0	17 129.5	17 103
$T_{1\epsilon} \rightarrow E\epsilon$	15 335	15 310.5	15 310.6	15 327	$E\epsilon \rightarrow E\epsilon$		17 118.9	17 124.1	17 122
$T_{1a_2} \rightarrow E\epsilon$	15 316	15 309.6	15 310.1	15 310	$A_{1a_1} \rightarrow T_{1\epsilon}$	17 113	17 112.7	17 110.7	17 110
$A_{1a_1} \rightarrow E\epsilon$		15 292.3	15 291.3	15 299	$T_{1\epsilon} \rightarrow E\epsilon$		17 088.2	17 095.6	17 092
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$					$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{2a_1}$		17 105.3	17 090.2	17 098
$T_{2a_1} \rightarrow T_{1\epsilon}$	16 172	16 167.5	16 165.1	16 176	$T_{1a_2} \rightarrow E\epsilon$		17 087.3	17 095.1	17 093
$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{1\epsilon}$	16 159	16 186.0	16 182.4	16 162	$A_{1a_1} \rightarrow E\epsilon$	17 081	17 070.0	17 076.3	17 082

Continued

Transition	Exp.	DSCPCF	PCF	Semi-exp. *	Transition	Exp.	DSCPCF	PCF	Semi-exp. *
$T_{2a_1} \rightarrow T_{1a_2}$	16 163	16 126.8	16 137.0	16 153	$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{2\epsilon}$		17 058.4	17 068.1	17 071
$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{2\epsilon}$		16 149.5	16 149.9	16 148	$E\epsilon \rightarrow T_{2a_1}$	17 067	17 057.3	17 040.7	17 064
$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{1a_2}$	16 150	16 145.3	16 154.3	16 139	$T_{2a_1} \rightarrow T_{2\epsilon}$		17 039.9	17 050.8	17 057
$E\epsilon \rightarrow T_{1\epsilon}$	16 127	16 138.0	16 132.9	16 130	$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{2a_1}$		17 026.6	17 012.2	17 054
$T_{2\epsilon} \rightarrow T_{2a_1}$		16 136.0	16 131.6	16 097	$T_{1a_2} \rightarrow T_{2a_1}$	17 040	17 025.7	17 011.7	17 037
$T_{2a_1} \rightarrow T_{2\epsilon}$		16 131.0	16 132.6	16 166	$E\epsilon \rightarrow T_{2\epsilon}$	17 026	17 010.4	17 018.6	17 025
$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{1\epsilon}$	16 122	16 107.3	16 104.4	16 118	$T_{1\epsilon} \rightarrow T_{2\epsilon}$		16 999.7	17 018.6	17 013
$T_{1a_2} \rightarrow T_{1\epsilon}$		16 106.4	16 103.9	16 101	$T_{1a_2} \rightarrow T_{2\epsilon}$	16 993	16 988.8	16 989.6	16 996
$E\epsilon \rightarrow T_{2\epsilon}$		16 101.5	16 100.4	16 116	$A_{1a_1} \rightarrow T_{2\epsilon}$		16 961.5	16 970.8	16 985
$E\epsilon \rightarrow T_{1a_2}$	16 109	16 097.3	16 104.8	16 107					

\* Position of transition peaks calculated with the semi-experimental energies in Table 2.

## 参 考 文 献

- Schoene K. A., Quagliano J. R., Richardson F. S. Inorg. Chem., 1991, **30**: 3 803
- Saxe J. P., Morley J. P., Richardson F. S. Mol. Phys., 1982, **47**: 407
- YANG Pin(杨 频), LI Le-Min(黎乐民). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1982, **27**(5): 511
- Yang Pin, Fan Yingfang. Transition Met. Chem., 1995, **20**: 485
- FAN Ying-Fang(范英芳), YANG Pin(杨 频), PAN Da-Feng(潘大丰) *et al.*. Science in China, Series B(中国科学, B辑), 1995, **38**(4): 401
- Fan Yingfang, Yang Pin. J. Phys. Chem., 1995, **100**(1): 69
- FAN Ying-Fang(范英芳), YANG Pin(杨 频), PAN Da-Feng(潘大丰). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1995, **16**(12): 1 948
- Fronczek F. R., Banerjee A. K., Watkins S. F. *et al.*. Inorg. Chem., 1981, **20**: 2 745
- Freeman A. J., Watson R. E. Phys. Rev., 1962, **127**: 2 058
- FAN Ying-Fang(范英芳), PAN Da-Feng(潘大丰), YANG Pin(杨 频). Science in China, Series B(中国科学, B辑), 1997, **40**(4): 389