

文章编号: 1000-6524(2004)02-0177-04

宝石中常见过渡金属离子致色的理论解释

罗红宇^{1,2}, 王春生¹, 廖尚宜²

(1. 国家首饰质量检测中心, 北京 100101; 2. 中山大学地球科学系, 广东广州 510275)

摘要: 从晶体场理论或配位场理论出发, 应用群论的方法, 从理论上系统地解释了宝石中常见的因过渡金属离子在不同的配位场环境下而引起的能级分裂, 并详细地阐述了这一理论分析的程序, 最后列举实例并给予了理论解释。

关键词: 宝石; 过渡金属离子; 致色; 晶体场; 群论

中图分类号: O74; P579

文献标识码: A

Theoretical explanation of gem color caused by transitional ions

LUO Hong_yu^{1,2}, WANG Chun_sheng¹ and LIAO Shang_yi²

(1. National Jewelry Quality & Supervision Center, Beijing 100101, China; 2. Geology Department, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Applying both the crystalline field theory and the group theory, this paper has systematically and theoretically explained the splitting of the energy levels of the transitional metal ions in various gemstones under different crystallization environments. In addition, a detailed analytical procedure is put forward and some examples are given.

Key words: gemstone; transitional ion; color_causing; crystalline field; group theory

宝石颜色研究是宝石学研究中最令人感兴趣的课题之一。宝石的颜色是由于光对宝石产生作用而后被人的视觉系统所感知的结果。光源、宝石或观察者三者改变一个或多个, 都会引起宝石颜色的变化(Berns, 2002)。本文主要研究常见的过渡金属离子在不同的宝石配位体环境下, 如何发生能级分裂, 引起不同的吸收光谱特征, 致使宝石呈现不同的颜色, 并利用群论作为帮助分析的工具, 根据晶体场理论或配位场理论对此进行理论上的解释。

1 晶体场理论和配位场理论简介

晶体场理论是1929年Bethe将群论和量子力学应用于静电理论而发展起来的(关广岳, 1983)。关于

化合物或晶体中有未充满的 d 电子壳层的过渡金属离子或有未充满的 f 电子壳层的稀土金属离子电子结构的理论(陈丰等, 1995), 它把中心金属离子以外的其他离子(配位体和远离体)视为无结构、无轨道的点电荷, 是一种静电的、点电荷或电偶极的模型(科顿, 1999)。

配位场理论修改了晶体场理论中之“完全忽略了中心离子和配位体之间的共价键效应”的不合理部分, 允许有金属 d 轨道和配位体原子轨道之间的重叠。它用分子轨道理论处理两种轨道的重叠部分, 并将所得的结果与晶体场理论结合起来, 是研究络合物化学键比较有效的理论。

本文主要定性讨论宝石中常见的过渡金属离子在宝石晶体所处配位体的对称环境下而发生的能级

收稿日期: 2003-10-24; 修订日期: 2004-02-04

作者简介: 罗红宇(1968-), 女, 在读博士, 从事宝玉石鉴定及研究、开发工作。

分裂,未涉及定量计算,所以应用晶体场理论或配位场理论应产生同样的效果。

2 常见过渡金属离子的电子结构

2.1 3d 轨道

宝石中常含有微量的第 1 系列的过渡金属离子,其原子结构的电子组态可写成 $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^6] 3d^n 4s^{1-2}$ ($n=1\sim 10$)。这些原子或离子中的多数电子处于球形对称的闭壳层中,对其他电子的惟一效应是减少核对这些电子吸引的强度。因此,作为一级近似,可以只考虑未充满的 3d 轨道上的电子所受的晶体场的影响。

2.2 d^n 组态

在光谱实验中与人们直接联系的是光谱项,因为谱线对应的是光谱项之差。对原子光谱而言,其任何一条谱线都可写成两光谱项之差,而每一个光谱项都与一确定的原子能态相对应。原子的能态可由原子的量子数表示。对于单电子原子,原子的量子数就是电子的量子数,即 n, l, m 和 m_s 。对于多电子原子,如第 1 系列的过渡金属离子,情况要复杂些,用量子数 L, S, J 来描述。多电子原子量子数的推求有两种方法,一种是 L, S 耦合法,即将每一电子的轨道角动量加和得到原子的轨道角动量,将每一电子的自旋角动量加和得到原子的自旋角动量。另一种是 j, j 耦合法。实验表明, L, S 耦合法适用于原子序数小于 40 的轻原子,而 j, j 耦合法适用于重原子(周公度等, 1995)。宝石中常含有的第 1 系列的过渡金属离子,原子序数都小于 40,所以本文采用 L, S 耦合法,所有 d^n 组态耦合得到的各种状态可参见自由离子谱项一栏。用 L, S 耦合法推求多电子原子光谱项的具体过程及由原子的量子数表示光谱项的方法可参考结构化学(周公度等, 1995)及相关专著。

3 在晶体场环境下能级或谱项的分裂

以上讨论是针对自由离子而言,当自由离子置于具体的晶体中时,将受到周围的配位体原子所构成的晶体场的影响,能级将发生分裂。能级分裂的程度须根据量子力学的原理进行复杂的计算,而定性地分析自由离子在晶体场环境下如何发生分裂可借助群论的方法得到所需结果。

3.1 群论分析的根据

根据群论,如果考虑了体系的所有对称操作并

且不存在偶然简并,则属于同一能级的本征函数一定构成体系所属对称群的一组不可约表示的基,而体系的能级与所属对称群的不可约表示之间有对应的关系。不可约表示与本征能量之间的对应关系是,属于同一本征能量的波函数的全体一定属于同一个不可约表示,而属于不同不可约表示的波函数,能量一定不同。须指出的是,属于同一不可约表示的几组波函数属于不同的能级。因为这几组波函数虽然有相同的变换性质,但没有对称操作能使它们联系起来,所以除非偶然简并,它们的能量不会相同。这样,可把体系的全部波函数按对称性质进行系统分类,体系的状态和能级用其所属的不可约表示来标记,这就得到谱项,并用不可约表示来标志体系的能级状态(高松等, 1996)。这就是为什么可用群论的方法来辅助定性分析晶体场谱的原因。

对于宝石中的第 1 系列过渡金属离子,可把一组 5 个 d 轨道波函数作为宝石中配位体环境所属点群表示的基,然后根据群论分析在晶体场环境下这组 d 轨道的分裂方式。

3.2 八面体晶体场中 d 轨道的能级分裂

首先写出 d 轨道波函数(曾谨言, 2000)的形式: $\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \cdot \psi_s$ 。此波函数表达式中, $R(r)$ 是径向函数,不含角度因子,在转动操作下不变; $\Theta(\theta)$ 只与 θ 角有关,由于所有的转动操作都是绕一根轴转动,这样可选定确定的轴,如八面体的 z 轴,转动操作所绕的旋转轴确定后, θ 角就随之确定, $\Theta(\theta)$ 也不变了。这时只有函数 $\Phi(\phi)$ 会因转动操作而改变。函数 $\Phi(\phi)$ 的表示式可写为: $\Phi(\phi) = e^{im\phi}$, 函数 $e^{im\phi}$ 转动一个 α 角后,该函数变为 $e^{im(\phi+\alpha)}$ 。用矩阵表示上述转动,即:

$$\begin{pmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^0 \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{pmatrix} \text{ 转动 } \alpha \text{ 角后, 变为 } \begin{pmatrix} e^{2i(\phi+\alpha)} \\ e^{i(\phi+\alpha)} \\ e^0 \\ e^{-i(\phi+\alpha)} \\ e^{-2i(\phi+\alpha)} \end{pmatrix},$$

$$\text{而矩阵 } \begin{pmatrix} e^{2i\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i\alpha} \end{pmatrix}$$

是产生此变换的必须矩阵。这样就得到了 d 轨道在八面体对称下的转动操作的矩阵表示(科顿, 1999;

梁业广, 2002)。将该表示矩阵对角元素相加可得到表示的特征标, 其公式如下:

$$x = \frac{\sin(l+1/2)\alpha}{\sin\alpha/2}$$

这里 α 表示转角, l 是 d 轨道的量子数, 即 2。对称操作 $C_2 C_3 C_4$ 对应的转角分别为 180° 、 120° 和 90° , 根据特征标公式, 将这些对称操作的特征标计算出来, 而 E 操作其对角矩阵对角线之和为 $5e^0$ 即 5。于是得到八面体所有对称操作的特征标分别为:

$$\begin{matrix} x(E) & x(C_2) & x(C_3) & x(C_4) \\ 5 & 1 & -1 & -1 \end{matrix}$$

再按约化公式进行约化, 结果为 $E_g + T_{2g}$ 。这样便得到了如下结论, 即在球对称环境下简并的一组 5 个 d 轨道在八面体环境下能级发生分裂, 分裂为 E_g 组和 T_{2g} 组, 其中 E_g 组表示二重简并, T_{2g} 表示三重简并。

3.3 d^n 离子在各种对称性环境下的能级分裂

上文以八面体环境为例, 讨论了 d 轨道能级的分裂。而实际的情况是, 晶体场的环境除了八面体

外, 还可有很多其他的对称性环境。同样, 除了 d 轨道之外, 其他轨道也可发生能级的分裂。其分析方法与上类似。

用于描述多电子原子的量子数, 与单电子原子的量子数, 在物理上意义相同。也就是说, 单电子原子波函数表达式中各量子数, 确定了原子相应的轨道角动量及 z 轴上的分量、自旋角动量等, 进而确定原子相应的能级; 同样, 多电子原子核外电子耦合后的总的量子数, 也相应于该原子的总的轨道角动量及 z 轴上的分量、自旋角动量等, 也同样确定了原子所处的状态及能级。所以单电子的能级分裂分析完全可应用于多电子所产生的谱项分裂。要分析 d^n 离子在各种对称性环境下的能级分裂, 应先了解在各种类型对称环境下不同轨道中单电子的能级分裂, 然后套用到 d^n 离子的各能级状态中即可。表 1 (陈丰等, 1995; 科顿, 1999; 周公度等, 1995) 列出了在各种对称性类型中单电子能级的分裂结果。

表 1 在各种对称性类型中单电子能级的分裂

Table 1 Energy division of single electron in symmetric state

能级的类型	配位体的对称性				
	O_h	T_d	D_{4h}	D_3	D_{2d}
s	a_{1g}	a_1	a_{1g}	a_1	a_1
p	t_{1u}	t_2	$a_{2u} + e_u$	$a_2 + e$	$b_2 + e$
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$	$a_1 + 2e$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$	$a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 2e_u$	$a_1 + 2a_2 + 2e$	$a_1 + a_2 + b_2 + 2e$
g	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$	$2a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + 2e_g$	$2a_1 + a_2 + 3e$	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + 2e$
h	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$	$a_{1u} + 2a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 3e_u$	$a_1 + 2a_2 + 4e$	$a_1 + a_2 + b_1 + 2b_2 + 3e$
i	$a_{1g} + a_{2g} + e_g + t_{1g} + 2t_{2g}$	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$	$2a_{1g} + a_{2g} + 2b_{1g} + 2b_{2g} + 3e_g$	$3a_1 + 2a_2 + 4e$	$2a_1 + a_2 + 2b_1 + 2b_2 + 3e$

4 常见过渡金属离子的谱项

4.1 常见离子的谱项

按上面分析方法, 将宝石中常见的第 1 系列过渡金属离子的电子组态和自由离子光谱项列于表 2。当这些过渡金属离子处于不同宝石的配位体环境中时, 其自由离子光谱项都将按表 1 以类似于单电子能级的分裂方式发生谱项的分裂列出。

但是, 自由离子的谱项分裂出来的各种状态的能量, 将依赖于离子同其配位体间相互作用的强度。

这样, 便需要构造各种对称环境下各 d^n 组态的能级图。观察能级图, 可以直接看出并结合实验解释某一配位体环境下的过渡金属离子的可见吸收光谱。能级图的构造, 请参阅文献 (Tanabe and Sugano, 1954)。根据能级图, 当宝石发生了从基态到激发态的跃迁, 且跃迁所需能量恰在可见光范围, 不同的可见吸收就会引起不同的宝石颜色。

宝石中含有第 1 系列过渡金属离子时, 除了因为单电子 d 轨道能级分裂而产生的 $d-d$ 电子跃迁导致宝石呈色外, 还可因电荷跃迁产生颜色 (张敬阳等, 2001)。电荷跃迁的理论解释可应用分子轨道理

表 2 宝石中常见过渡金属离子的组态及谱项

Table 2 State and chart of transitional metal ion in gem

常见的过渡金属	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Fe	Co	Co	Ni	Cu
3d 轨道电子数	2	3	5	5	6	6	7	7	8	10
金属离子	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
电子组态	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁵	3d ⁷	3d ⁶	3d ⁸	3d ⁹
自由离子的谱项	² D	¹ S ¹ D ¹ G	² D	² D	¹ S ¹ D ¹ G	² D	² D	¹ S ¹ D ¹ G	¹ S ¹ D ¹ G	² D
		³ P ³ F	² P	² P ² D	² P ² D	² P	² P	² P	³ P ³ F	³ P ³ F
			² D	² F ² G	³ P ³ F	² F ² G	² D	³ P ³ F		
			² F	² H		² H	² F			
			² G		¹ S ¹ D		² G	¹ S ¹ D		
			² H	⁴ P ⁴ F	¹ F ¹ G	⁴ P ⁴ F	² H	¹ F ¹ G		
					¹ I			¹ I		
			⁴ P	² S ² D		² S ² D	⁴ P			
			⁴ F	² F ² G	³ P ³ D	² F ² G	⁴ F	³ P ³ D		
				² I	³ F ³ G	² I		³ F ³ G		
				³ H			³ H			
			⁴ D ⁴ G		⁴ D ⁴ G					
				⁵ D			⁵ D			
				⁶ S		⁶ S				

论,其中典型实例如对我国山东蓝宝石的颜色起因的公认解释,是由(Ti³⁺ + Fe³⁺)/(Ti⁴⁺ + Fe²⁺)电荷转移跃迁引起的(彭明生,1995;李广慧等,2002)。

4.2 实例

红宝石、祖母绿和变石是宝石中常见的中高档宝石,分别呈现红色、绿色及红、绿变色。这3种宝石都是因为Cr³⁺在宝石晶体场作用下,3d轨道能级分裂,产生d-d跃迁,吸收相当能级差的可见光而呈色。Cr³⁺是3d³电子组态,自由离子谱项为²D²(P, D, F, G, H)⁴(P, F),在晶体场作用下各谱项还将分裂,如²D在八面体晶体场下,分裂为²T和²E,⁴F分裂为⁴A₂⁴T₁⁴T₂等。分裂后的谱项,能级按能级图中顺序排列,⁴A₂是基态,由⁴A₂到⁴T₁和⁴T₂激发态的跃迁是自旋允许的,这也是Cr³⁺在这3种宝石中发生的实验观察到的可见吸收光谱。至于3种宝石颜色上表现出的差异,是因为各宝石配位体晶体场强度不同,致使跃迁对应的能级差不同,表现为分别吸收具有不同能量的可见光。

5 结 语

借助于群论的方法,解释常见的过渡金属离子因d-d跃迁产生可见吸收而引起的宝石颜色,对于宝石鉴定、宝石改色等研究工作有极大意义。然而,要做到对宝石颜色的深入理解,还必须有更进一步

的定量计算和相应的实验测试。

Reference

- Berns R (translated by Li Xiaomei, Ma Ru, Chen Lirong, *et al.*). 2002. Principles of Color[M]. Beijing: Chemistry Industry Publishing Company, 3(in Chinese).
- Chen Feng, Lin Chuanyi, Zhang Huifen, *et al.* 1995. Mineralogy Physics[M]. Beijing: Science Publishing Company(in Chinese).
- Cotton F A (translated by Liu Chunwan, You Xiaozeng and Lai Wujiang). 1999. Chemical Applications of Group Theory [M]. Fuzhou: Fujian Science & Technology Publishing Company, 185~191(in Chinese).
- Gao Song, Chen Zhida and Li Leming. 1996. Symmetry Group of Molecule[M]. Beijing: Beijing University Publishing Company, 173(in Chinese).
- Guan Guangyue. 1983. Basic Theory of Crystalline Chemistry [M]. Northeast Industry Institute, 2(in Chinese).
- Liang Yeguang. 2002. Energy splitting of the first transition metal ions under crystalline environment and mechanism of gem's color[J]. Guilin Industry Institute Transaction, 22(1): 21~25(in Chinese).
- Li Guanghui, Han Li and He Wen. 2002. Coloration mechanism and coloring experiments of sapphire from Shangdong Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 21(1): 89~92(in Chinese with English abstract).
- Peng Mingsheng. 1995. Treatment of Gems & Modern Testing Technology [M]. Beijing: Science Publishing Company, 5, 21 (in Chinese).

(下转第185页)(to be continued on p. 185)

(上接第 180 页)(Continued from p. 180)

- Tanabe Y and Sugano S. 1954. On the absorption spectra of complex ions II[J]. J. Phys. soc. Japan, 9(5): 766~ 779.
- Zeng Jinyan. 2000. Quantum Mechanics(Third Edition)[M]. Beijing: Science Publishing Company, 52(in Chinese).
- Zhang Jingyang and Yuan Xinqiang. 2001. Research on mineralogical characteristics and color-causing mechanism of sapphires from Mingxi, Fujian[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(2): 162 ~ 166(in Chinese with English abstract).
- Zhou Gongdu and Duan Lianyun. 1995. Basic Structural Chemistry(Second Edition)[M]. Beijing: Beijing University Publishing Company, 87~ 100(in Chinese).
- 高 松, 陈志达, 黎乐民. 1996. 分子对称性群[M]. 北京: 北京大学出版社, 173.
- 关广岳. 1983. 络合物的晶体化学理论基础[M]. (东北工学院)冶金部地质技术干部进修学院, 2.
- 科顿 F A (刘春万, 游效曾, 赖伍江译). 1999. 群论在化学中的应用[M]. 福州: 福建科学技术出版社, 185~ 191.
- 梁业广. 2002. 晶体场中第一过渡型离子轨道分裂及宝石呈色机理[J]. 桂林工学院学报, 22(1): 21~ 25.
- 李广慧, 韩 丽, 何 文. 2002. 山东蓝宝石的呈色机制及致色实验[J]. 岩石矿物学杂志, 21(1): 89~ 92.
- 彭明生. 1995. 宝石优化处理与现代测试技术[M]. 北京: 科学出版社, 5, 21.
- 曾谨言. 2000. 量子力学(第三版)[M]. 北京: 科学出版社, 52.
- 张敬阳, 袁心强. 2001. 福建明溪蓝宝石矿物学特征及致色机理[J]. 岩石矿物学杂志, 20(2): 162~ 166.
- 周公度, 段连运. 1995. 结构化学基础(第二版)[M]. 北京: 北京大学出版社, 87~ 100.

附中文参考文献

- Berns R (李小梅, 马 如, 陈立荣, 等译). 2002. 颜色技术原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 3.
- 陈 丰, 林传易, 张慧芬, 等. 1995. 矿物物理学概论[M]. 北京: 科学出版社.