

晶体中光谱参量 $X = \Omega_4/\Omega_6$ 和晶胞参数的一个关系式

罗 遵 度

(中国科学院福建物质结构研究所)

1978年12月23日收到

晶体中稀土激活离子的许多荧光能级都可以向不只一个低能态跃迁, 这些从同一个荧光能级发射的不同波长荧光的强度比就是荧光分支比. Kaminskii^[1] 研究了光谱强度参量 $X = \Omega_4/\Omega_6$ 与荧光分支比 β_x 的关系, 认为 X 值是标志材料性能的一个重要参量. 但至今还没有看到有人再深入一步研究 X 值与材料结构的关系. 本文从 Judd-Ofelt 理论和晶格场理论出发, 利用自由离子波函数并考虑了晶格的影响, 分析了石榴石型结构(空间群 O_h^8) 的几种晶体中 Nd^{3+} 的 X 值与晶胞常数 a_0 的关系, 得到了近似的计算公式.

—

晶体中 Nd^{3+} 的 ${}^4F_{3/2}$ 向 4I 谱项的四个能级 (${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{15/2}$) 跃迁的几率为 $A({}^4F_{3/2}, {}^4I_J)$, 则分支比定义为

$$\beta^{{}^4F_{3/2}, {}^4I_J} = \frac{A({}^4F_{3/2}, {}^4I_J)}{\sum_i A({}^4F_{3/2}, {}^4I_i)}, \quad (1)$$

其中

$$A({}^4F_{3/2}, {}^4I_J) = \frac{16\pi^4 e^2 n(n^2 + 2)^2}{3h\lambda^3 \cdot 9} S({}^4F_{3/2}, {}^4I_J),$$

$$S({}^4F_{3/2}, {}^4I_J) = \sum_{\lambda=2,4,6} \bar{Q}_\lambda |\langle 4f^3({}^4F_{3/2}) \| V^{(\lambda)} \| 4f^3({}^4I_J) \rangle|^2.$$

由于我们讨论的是 ${}^4I_J (J = 9/2, 11/2, 13/2, 15/2)$, 对 $\Delta J > 2$, 显然 $\langle 4f^3({}^4F_{3/2}) \| V^{(2)} \| 4f^3({}^4I_J) \rangle = 0$, 所以 S 的求和式中只有两项. 另外 $\bar{Q}_\lambda = \Omega_\lambda + \Omega'_\lambda$, Ω'_λ 对应于晶格振动对光跃迁的贡献. Ω_λ 和 Ω'_λ 都有明确的表示式^[2],

Kaminskii^[1] 把 \bar{Q}_λ 当作一个唯象参量, 主要是因为 Ω'_λ 的表示式中有些量难以进行理论计算. 但在讨论激活离子处在高温晶体中的非中心对称位置的情况时, Ω'_λ 对室温光谱的贡献是次要的, 近似地可以认为 $\bar{Q}_\lambda \approx \Omega_\lambda$,

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} |A_{tp}|^2 (2t + 1)^{-1} \mathcal{E}^2(t, \lambda), \quad (2)$$

其中^[2]

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(t, \lambda) &= 2 \sum (2l + 1)(2l' + 1) (-1)^{l+l'} \\ &\cdot \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\cdot (nl|r|n'l')(nl|r'|n'l')/\Delta(n'l'), \\ A_{tp} &= (-1)^p \left\{ \frac{(t-p)!}{(t+p)!} \right\}^{1/2} \sum_i g_i \frac{e^2}{\rho^{t+1}} \\ &\times P_i^{(p)}(\cos \alpha_i) \exp(-ip\beta_i), \end{aligned}$$

这样一来, 荧光分支比 β 就仅仅是 $X = \Omega_4/\Omega_6$ 的函数, 这一点实际上是 Kaminskii^[1] 工作的理论根据. A_{tp} 若由上式(点电荷模型)计算, 当然不够精确, 但 Lomheim^[3] 已得到具体的表示式, 所以 X 成为一个重要参数. 由(2)式代入相应的指标可得 Ω_4 , Ω_6 的表达式:

$$\begin{aligned} \Omega_4 &= (9/7) \sum_p |A_{3p}|^2 \mathcal{E}^2(3, 4) \\ &\quad + (9/11) \sum_p |A_{5p}|^2 \mathcal{E}^2(5, 4), \\ \Omega_6 &= (13/11) \sum_p |A_{5p}|^2 \mathcal{E}^2(5, 6) \\ &\quad + (13/15) \sum_p |A_{7p}|^2 \mathcal{E}^2(7, 6). \quad (3) \end{aligned}$$

自由 Nd^{3+} 的各个 $\mathcal{E}(t, \lambda)$ 值已由文献 [4] 给出:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(3, 4) &= 1.50 \times 10^{-22} \text{cm}^4 \cdot \text{erg}^{-1}; \\ \mathcal{E}(5, 4) &= -1.98 \times 10^{-38} \text{cm}^6 \cdot \text{erg}^{-1}; \\ \mathcal{E}(5, 6) &= -4.62 \times 10^{-38} \text{cm}^6 \cdot \text{erg}^{-1}; \\ \mathcal{E}(7, 6) &= 3.98 \times 10^{-54} \text{cm}^8 \cdot \text{erg}^{-1}.\end{aligned}$$

引用上述结果, 我们可以估计 X 的量值. 由(3)式可得

$$X = \frac{\sum_p |A_{3p}|^2 \frac{\mathcal{E}^2(3, 4)}{\mathcal{E}^2(5, 6)} + (9/13) \frac{\mathcal{E}^2(5, 4)}{\mathcal{E}^2(5, 6)}}{1 + (11/15) \frac{\sum_p |A_{3p}|^2 \frac{\mathcal{E}^2(7, 6)}{\mathcal{E}^2(5, 6)}}{\sum_p |A_{5p}|^2 \frac{\mathcal{E}^2(5, 6)}{\mathcal{E}^2(5, 6)}}} \quad (4)$$

在晶体中由于晶格场的作用, 自由离子的波函数有畸变, 各个 $\mathcal{E}(l, \lambda)$ 值也相应地改变. 由于 $5s^2 5p^6$ 壳层的屏蔽, A_{lp} 也与上式给出的略有不同, 但数量级上仍然可以用自由离子和考虑 $5s^2 5p^6$ 屏蔽的数值来估计, 即

$$(11/15) \frac{\sum_p |A_{7p}|^2 \mathcal{E}^2(7, 6)}{\sum_p |A_{5p}|^2 \mathcal{E}^2(5, 6)} < 10^{-2}.$$

在计算 X 值时 (准确到两位数字), 可以将这项忽略, 比值

$$D = (9/13) \frac{\mathcal{E}^2(5, 4)}{\mathcal{E}^2(5, 6)} \simeq 0.128.$$

另一方面, 当我们讨论同一种结构类型的晶体时 (如本文讨论的立方结构石榴石型晶体), 激活离子至各配位离子的距离 ρ_i 可以认为是晶胞常数 a_0 缩小一定的倍数 K_i , 即

$$\rho_0 = a_0 K_i. \quad (5)$$

将以上各量的数值和(5)式代入(4)式, 得

$$X \simeq a_0^4 F + 0.128, \quad (6)$$

其中

$$F = \frac{\sum_p |A'_{lp}|^2 \mathcal{E}^2(3, 4)}{\sum_p |A'_{lp}|^2 \mathcal{E}^2(5, 4)},$$

A'_{lp} 是用 K_i 代替 ρ_i 后由 A_{lp} 的表示式求得的, 对同一结构类型的一系列晶体, 它们是相同的.

但各个晶体中的 F 函数还可能略有不同, 这是因为在不同的晶体中波函数畸变程度不同 (a_0 不同), 因而比值 $\mathcal{E}^2(3, 4)/\mathcal{E}^2(5, 4)$ 对 a_0 不同的晶体略有不同, $F = F(a_0)$. 以某一晶体的晶胞为基准, 将 $F(a_0)$ 对 Δa_0 展开, 取前两项 $F = L + L_1 \Delta a_0$, 令 $L_1 = CL$, 即得

$$X = L a_0^4 (1 + C \Delta a_0) + 0.128. \quad (7)$$

(7)式中 L 和 C 可由实验确定, 对每一种结构类型的晶体可以确定一套 L, C 参数. 必须指出, 从晶格场影响下 $\langle 4f|r'|5d \rangle$ 和 $\langle 4f|r'|4f \rangle$ 的变化情况^[5-6]出发, 可以推断 $\mathcal{E}^2(3, 4)/\mathcal{E}^2(5, 4)$ 随 a_0 增加而增加, 即 $F(a_0)$ 是 a_0 的增函数, 也即(7)式中的常数 $C > 0$, 这与本文第二部份由稀土掺杂的石榴石求出的结果是一致的.

立方晶系各晶型都应有如(7)式的表达式, 当然常数 L, C 不会相同. 混合型晶体若不能服从(5)式的假设, 还必须考虑与此有关的复杂因素.

二

对掺钕稀土石榴石 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, Kaminskii^[1] 已测出它们的 X 值 (见表 1).

表 1 掺钕石榴石的晶胞常数和 X 值

晶体	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$
a_0 (Å)	11.915	12.01	12.183	12.277	12.376
X 的实验值	0.29	0.30	0.35	0.38	0.41
本文 X 的计算值	0.29	0.31	0.35	0.38	0.40

由某两个 X 的实验值我们算出 $L = 8.04 \times 10^{-6} \text{Å}^{-6}$, $C = 1.01 \text{Å}^{-1}$. 按(7)式计算得出的值也列于表 1. 将各晶体的 X 值代入 Lomheim 的关系式^[3]:

$$\beta_{0.9\mu\text{m}} = (0.3194X + 0.07671) / (0.4247X + 0.4567),$$

$$\beta_{1.06\mu\text{m}} = (0.1053X + 0.2874) / (0.4247X + 0.4567),$$

$$\beta_{1.35\mu\text{m}} = 0.09023 / (0.4247X + 0.4567),$$

$$\beta_{1.9\mu\text{m}} = 0.00231 / (0.4247X + 0.4567),$$

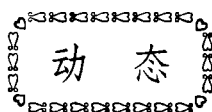
即可求得各个分支比 β_{Σ} 。Lomheim^[3] 测得的 X 值与 Kaminskii 的 X 值有所不同, 所以若采用前者的方法, 本文相应的 L, C 常数应作相应改变, 但 (7) 式不变。

本文的计算表明, 当我们研究同一晶型的一系列激活晶体时, 只要测出两三种晶体的 X 值, 就可以由相当于 (7) 式的关系式求出一系列未测量 (甚至尚未合成) 的激活晶体的 X 值。在理论上, 本文的计算无疑揭示了激活离子光谱参量 X (以及荧光分支比 β_{Σ}) 与奇晶场项的大小及波函数畸变的关系。 X 的大小直接联

系于 $\sum_p |A_{5p}|^2$ 和 $\sum_p |A_{3p}|^2$ 的相对值。如果 $\sum_p |A_{5p}|^2$ 相对于 $\sum_p |A_{3p}|^2$ 比较大, X 值就比较小, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 的荧光分支比就比较大, 而 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 的分支比却比较小。由此还可以研究激活离子占据位置的点群对称性与荧光分支比的关系。另外, 由上面关于 $F(a_0)$ 函数递增性的讨论可以看出, 波函数 $4f, 5d$ 畸变愈大, $F(a_0)$ 愈小。这些结论可用于激光材料和发光材料的探索研究。

参 考 文 献

- [1] A. A. Kaminskii, L. Li *Phys. Stat. Sol. (a)*, **26** (1974), 593.
- [2] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127** (1962), 750.
- [3] T. S. Lomheim, L. G. Deshazer, *Opt. Comm.*, **24** (1978), 89.
- [4] W. F. Krupke, *Phys. Rev.*, **145** (1966), 325.
- [5] G. Burns, *Phys. Rev.*, **128** (1962), 2121.
- [6] K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **37** (1962), 2440.



美刊报道 X 射线激光获得重要进展

X 射线激光的研究已有十几年的历史。由于 X 射线波段原子上能级寿命非常短 (约 10^{-13} 至 10^{-15} 秒), 产生激光需要极高的泵浦功率, 因而实现 X 射线区的受激发射是相当困难的。然而 X 射线激光可能非常有用, 军事方面可做为星载武器, 即装置在人造卫星里用来击毁敌方的弹道导弹; 科学和技术上可用于高温高密度等离子体的诊断; 特别值得指出的是使用 X 射线激光的全息照相, 这有可能使我们“看到”固体及化学和生物大分子的结构, 即原子的排列, 这一技术将会成为这些领域以及医学方面极为有用的研究工具。X 射线激光也可能用于微电子学, 即用来光刻集成电路, 因为它可能比普通光束和电子束聚得更细。据今年 2 月 23 日的美国“航空周刊和空间技术”杂志报道, 最近在美国内华达 (Nevada) 地下核试验场实现了由核武器爆炸产生的 X 光泵浦的 X 激光。其工作波长是 0.0014

微米, 即 14 埃, 产生了功率为几百万瓦的极高强度的脉冲束, 其脉冲宽度为毫微秒量级。激光工作物质是原子密的固体状态的棒。这些棒围绕着核装置排列, 估计每根棒的长度是 3—8 英尺, 棒的直径很细。整个激光装置紧凑地摆在模拟空间环境的真空室里。

文中未提到此 X 激光的谐振腔和 X 光束的方向性。从报道的 X 激光波长和功率水平考虑, 该装置可能没有谐振腔结构, 因而所称的 X 激光可能指的是超辐射。如果报道的内容属实, 上述结果可称为激光领域的重大进展。这不仅由于此激光工作于 14 埃的 X 射线区, 而且在毫微秒的脉宽范围内获得如此巨大的脉冲功率也十分引人注目。

[可参阅 *Aviation Week and Space Technology*,
February 23, 1981, 25—27]

(聂玉昕)