

第二讲 发光学讲座

发 光 动 力 学

张 新 夷

(中国科学院长春物理研究所)

本文通过对辐射跃迁、无辐射跃迁和能量传递过程的讨论,介绍发光动力学的主要内容。

自然界中存在多种形式的光发射现象。一类是靠物体的热而发出光的,例如太阳、烧红的铁块以及白炽灯等产生的光发射,称为热辐射;另一类是从被光照射的物体上产生的光的反射或散射;再有一类则是当物体受某种外加作用的激发,使物体中的电子处于能量较高的激发状态(称为激发态),在电子回到它原始状态(称为基态)的过程中,把多余的能量以光的形式放出。这最后一类现象才是发光。因此,发光的较确切的定义是:发光是被激发了的复杂粒子或由这些粒子组成的物质的本征的非平衡辐射。关于发光的这一定义清楚地阐明了发光与其它形式的光发射之间的区别。首先,用“非平衡辐射”的规定区分了发光和热辐射,因为热辐射是一种平衡辐射。其次,依靠辐射“本征”性的规定区分了发光与反射或散射。

激发态是一种非平衡状态,处于激发态的电子必然要返回基态,但应该指出的是,电子从激发态返回到基态时并不一定都发光。我们常常把电子从激发态返回到基态的过程统称为去激发过程,它可以通过下列三种主要的途径来实现。

(1) 辐射跃迁,即发光。处于激发态的电子把从激发中得到的多余的(与基态相比)能量以光的形式放出。

(2) 无辐射跃迁。一般来说,电子与晶格之间不是绝热的,可以交换能量,因此激发态电子也可能将多余能量的一部分或全部交给晶格,变成晶格的热振动。

(3) 能量传递。激发能还可以从一个发光

中心传给另一个发光中心,前者从激发态回到基态,实现了去激发,后者则从基态被激发到激发态。

从广义上讲,通常把对某种运动状态变化规律的研究称为动力学。发光动力学就是研究发光现象中的激发态过程及其运动状态变化规律的学问。下面我们从辐射跃迁、无辐射跃迁以及能量传递这三个方面来介绍发光动力学的主要内容。

一、辐射跃迁^[1]

发光中心被激发以后,如果不存在无辐射跃迁和能量传递这两种去激发过程,那末只可能发生辐射跃迁。在这种情况下,单位时间内处于激发态的发光中心数(n)减少得越多,给出的发光强度(I)就越大,也就是说,

$$I = - \frac{dn}{dt}.$$

如果我们激发一发光体,使许多发光中心处于激发态,然后停止激发。一开始处于激发态的发光中心很多,将给出较强的发光,随着时间的推移,被激发的发光中心越来越少,发光也就越来越弱。这种发光强度下降的过程称为发光衰减。现在我们来考察发光衰减将符合怎样的规律,我们可以打一个比喻:设想火车站台上有很多旅客正在上车,如果是对号入座,每位旅客有固定座位,则未找到座位的旅客减少的速度只与当时未找到座位的旅客的数目成正比,但如果不是对号入座,每位旅客都只能在尚空着的座位中找一个座位,此时未找到座位的旅客减

少的速度将不只是与当时未找到座位的旅客的数目成正比,而且还与当时车厢里有多少空座位有关.对于激发态的发光中心数的减少也可以有这样两种不同的情况.一种情况是单分子过程:激发的发光中心数减少的速度只和当时处于激发态的发光中心这一种粒子的数目成正比,即

$$-\frac{dn}{dt} = an,$$

其中 a 为一常数,实际上就是跃迁几率.另一种情况是发光和两种粒子的复合(例如电子和空穴的复合)有关,因此处于激发态的发光中心数的减少和两种粒子的数目有关,这称为双分子过程,即

$$-\frac{dn}{dt} = A_0 n^+ n^-,$$

其中, A_0 为复合几率, n^+ , n^- 分别为两种粒子的浓度.若两种粒子的数目相等,即 $n^+ = n^- = n$, 则

$$-\frac{dn}{dt} = A_0 n^2.$$

如果其中一种粒子的数目很大,在发光衰减过程中几乎不变,显然,这时的发光衰减规律就与单分子过程的衰减规律一致.经过简单的数学运算,可以得到单分子过程发光衰减有如下形式:

$$I = I_0 e^{-t/\tau},$$

其中, I_0 为初始时刻的发光强度, $\tau = 1/a$ 称为激发态的平均寿命.对于双分子过程,发光衰减可表示为

$$I = \frac{I_0}{(1 + bt)^2},$$

其中, b 为一常数.

一般来说,分立中心发光的衰减符合单分子过程的衰减规律,而复合发光的衰减则比较复杂,通常既不是简单的单分子过程的衰减规律,也非简单的双分子过程的衰减规律.从实验上测得的复合发光的衰减规律常常具有如下形式:

$$I = \frac{I_0}{(1 + bt)^\alpha} \quad (1 < \alpha < 2).$$

我们知道,复合发光中心被激发以后,电子离开发光中心而进入导带,电子可以被陷阱俘获,被陷阱俘获的电子又会在热或光的作用下从陷阱中释放出来,从陷阱中逸出的电子或者与发光中心复合而发光,或者被陷阱再俘获……,因此

复合发光过程实际上是由激发、俘获、释放、再俘获和辐射复合等元过程所组成.这些元过程,有的符合单分子过程规律,有的符合双分子过程规律,致使复合发光具有上述经验公式所表示的衰减规律.

二、无辐射跃迁^[2]

我们知道,晶体中杂质(发光中心也是一种杂质)和缺陷的局域电子态与四周晶格之间存在着相互作用.由于这种相互作用,局域态中的电子使四周晶格原子的平衡位置发生或多或少的移动.当电子处于不同的电子态(如基态和激发态)时,原子的平衡位置将有所不同.这种依赖于电子态的晶格畸变现象称为晶格弛豫.根据量子力学对跃迁几率的计算知道,由于存在晶格弛豫,在电子跃迁过程中,原则上可以有任意数目声子的增减.这种在电子跃迁过程中,同时发射或吸收多个声子的过程被称为多声子跃迁.晶格弛豫必然会引起多声子跃迁.这一结论的物理意义是显而易见的.因为晶格弛豫的存在意味着电子态与晶格之间可以交换能量,电子从激发态跃迁到基态时,可以将激发能的一部分甚至全部交给晶格,即产生了多声子跃迁.多声子跃迁有两类,即光跃中的多声子过程和无辐射多声子跃迁,下面对这两类多声子跃迁分别作一些讨论.

1. 光跃迁中的多声子过程

电子从激发态跃迁到基态(或从基态跃迁到激发态)的过程中,在发射(或吸收)光子的同时,可以吸收或发射若干声子,这表现为发光光谱(或吸收光谱)中的声子伴带.

对光跃迁中的多声子过程通常可用位形坐标模型来处理.电子处于基态或激发态时的位形曲线如图1所示.位形坐标是一个笼统的概念,可用来表示原子的位置.位形曲线描写由电子和原子组成的整个系统的能量随位形坐标的变化.在图1中, X_g 和 X_m 分别表示电子处于基态或激发态时原子的振动能级.因为存在晶格弛豫(如前所述,产生晶格弛豫的根本原因在于晶体中电子态与晶格的相互作用),所以基态

和激发态的晶格原子的平衡位置发生了变化,图1中分别以 Q_0 和 Q_0' 来表示.该图直观地告诉我们,尽管跃迁以前原子处于很低的振动能级(如A或C),跃迁以后则可能处于振动量子数 m 或 n 很大的高振动能级(如B或D),也就是说在电子跃迁过程中,产生了很多声子.在图1中,同时画出了吸收光谱和发射光谱中的零声子线(在吸收或发射光子的同时无声子产生)及其声子伴带.声子伴带实际上是由许多谱线叠加而成,它们分别对应于在吸收或发射光子的同时,发射(或吸收)一个声子、二个声子、三个声子…….

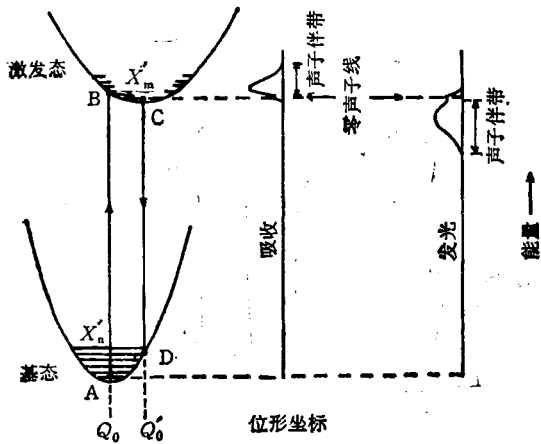


图1 光跃迁中的多声子过程

2. 无辐射多声子跃迁

电子从激发态跃迁到基态时,全部能量以声子形式放出,称为多声子无辐射跃迁.

发光中心与晶格的相互作用有弱耦合和强耦合两种情况.我们知道,稀土离子由于其最外层电子形成满壳层而屏蔽了晶场的影响,因而可以看作是弱耦合的发光中心的典型代表.有人仔细研究过稀土离子发光中心无辐射跃迁的规律,总结实验研究结果,发现无辐射跃迁几率 W_{NR} 符合如下指数规律:

$$W_{NR} \propto e^{-\alpha \Delta E},$$

其中 α 为一常数, ΔE 为发生无辐射跃迁的两能级之间的能隙.如果发射的声子能量为 $\hbar\omega$,则上式可改写为

$$W_{NR} \propto e^{-\alpha \cdot p \cdot \hbar\omega},$$

其中 p 为发射的声子数.从这一经验公式出发,我们很容易得到如下两个结论:

(1) 发光能级的无辐射跃迁主要发生在该能级到它下面最邻近的能级,因为此时 ΔE 最小,无辐射跃迁几率最大;

(2) 在多声子过程中起作用的主要是频率最高的声子,此时发射的声子数最小,无辐射跃迁几率最大.

实验研究的另一个发现是无辐射跃迁几率与温度有如下关系: $W_{NR} \propto (1 + \bar{n})^p$,其中 \bar{n} 是能量为 $\hbar\omega$ 的平均声子数:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

上述由实验得到的经验公式都已被理论计算所证实,具有一定的普遍性.

现在我们来讨论发光中心与晶格强耦合的情况.在这种情况下有较大的晶格弛豫,对应电子处于基态或激发态的两条位形曲线发生交叉,如图2所示.当电子处于激发态时,如果温度足够高,晶格原子可能处于较高的振动态而达到交叉点以上,这时由晶格原子和电子组成的系统可以通过等能跃迁而实现电子从激发态到基态的跃迁.在发生等能跃迁的瞬间,电子能量降低,而原子的振动能则突然增加,使其处于较高的振动能级,然后发射出一串声子,回到基态的最低振动能级.至此,多声子无辐射跃迁的整个过程宣告完成.在图2中,我们用一串箭头形象地表示发射声子的过程.可以证明,在强耦合情况下,无辐射跃迁几率有如下形式:

$$W_{NR} \propto e^{-\Delta E/kT},$$

其中 ΔE 为交叉点到激发态最低振动能级之间的能量差.

一般来说,在激发态和基态之间,辐射跃迁和无辐射跃迁可能同时存在.设辐射跃迁几率为 W_R ,无辐射跃迁几率为 W_{NR} ,则发光效率可写成如下形式:

$$\eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} = \frac{1}{1 + A e^{-\Delta E/kT}}.$$

上式表明由于存在无辐射跃迁,当温度升高时,发光效率下降.这种现象称为发光的温度猝

灭。致使发光效率下降的因素还有很多，例如由于发光中心浓度过高导致发光效率下降的浓度猝灭等。

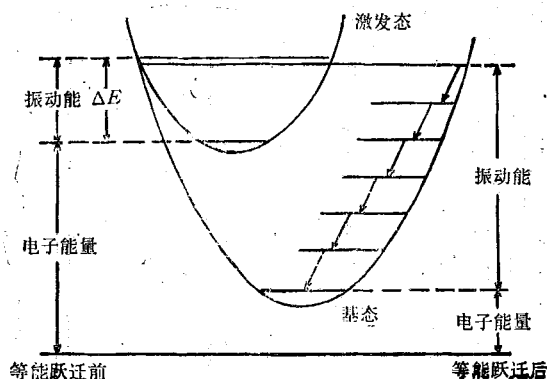


图2 强耦合情况下的多声子无辐射跃迁

在上面的讨论中，假定了在多声子过程中吸收(发射)的声子都具有相同的频率。实际上经过研究发现，多声子过程发射声子的频率不是单一的，声子频率存在一最可几分布：

$$E = \sum_{\lambda} \Delta n_{\lambda} \epsilon_{\lambda}$$

这里 E 为无辐射跃迁的总能量， ϵ_{λ} 为第 λ (称为声子的模) 种声子的能量， Δn_{λ} 为在多声子跃迁中发射第 λ 种声子的数目。用这种多频模型来讨论多声子无辐射跃迁过程，比假定声子只有一种频率的单频模型更符合实际情况。限于篇幅，这里不作更多的讨论。

三、能量传递^[3]

当发光体被激发以后，激发能可以从发光体内的某一处传到另一处，或者从一种中心传给另一种中心，这种现象称为能量传递。如果发光体内只有 A 中心时并不发光或发光很弱，当加入另一类中心 S 后，A 中心的发光显著加强，这是因为 S 中心吸收能量后可将能量传递给 A 中心而使 A 中心的发光增强，或者说 A 中心的发光被敏化，S 称为敏化剂。另一种情况是发光中心吸收能量后，把能量传递给不能发光的猝灭中心，该发光中心的发光也随之变弱。这种现象称为发光猝灭。敏化和猝灭是两类特殊的能量传递过程。

1. 几种主要的能量传递机制

能量传递过程有多种机制，最主要的有以下几种。

(1) 再吸收

如果发光中心 A 发出的光被 B 中心所吸收，并激发 B 中心，激发能就从 A 中心传到了 B 中心。在这一过程中，要求 A 的发射光谱与 B 的吸收光谱有重叠，这样才能使 A 中心的发光被 B 中心所吸收。在这里，传递能量的媒介是光子，因此能量可以传递到比较远的距离，而且传递过程较少受到温度的影响。在气体或液体中，由于发光中心或发光的分子之间距离较远，再吸收与其它能量传递过程相比，往往是一种很重要的能量传递机制。在固体材料中，再吸收也有可能发生，特别是当 A 和 B 是同类中心时，A 中心的发射光谱容易与 B 中心的吸收光谱重叠。但若发光中心与它邻近离子之间有较强的相互作用，则会产生很大的斯托克斯位移，致使发射光谱与吸收光谱的重叠减少，再吸收将变弱。另外，如果 B 中心的吸收跃迁是禁戒的，则再吸收自然也就不会发生。

(2) 载流子迁移引起的能量传递

在固体发光中有一个很普遍的现象，即当用基质的吸收带激发时可以观察到发光中心的发光。这是因为基质被激发后，价带中的电子被激发到导带，而在价带中留下空穴。空穴可在价带中迁移，当它迁移到发光中心附近时，被发光中心俘获。这就是说，基质把从激发中得到的能量传递给了发光中心，接着导带中的电子与发光中心上的空穴复合即产生发光。在两个中心之间也可以通过空穴的迁移而发生能量的传递。具体过程是这样的：一个发光中心被激发后，在发光中心能级上留下空穴，该空穴可能因热而释放到价带，空穴在价带中迁移到另一个发光中心附近被该中心俘获，激发能就从前一中心转移到了后一中心，实现了中心间的能量传递。

(3) 借助激子的能量传递

借助激子的能量传递过程在很多发光材料中是普遍存在的。若在发光体内有 A 和 B 两种

中心,中心 A 被激发,然后从激发态回到基态,同时产生一个激子,当激子扩散到 B 中心附近时,激子湮灭并将其能量交给 B 中心,使 B 中心从基态激发到激发态,从而实现了从 A 中心到 B 中心的能量传递. 束缚激子在不同中心之间的转移也可传递能量. 束缚激子的转移有两种可能性:一种是束缚在某一杂质上的激子因热离化而成为自由激子,自由激子可以运动,当它运动到另一个杂质附近时可被其束缚;另一种可能是束缚激子通过隧穿过程,从一种杂质中心转移到另一种杂质中心. 再有,自陷激子的跳跃式扩散也能传递能量. 由于激子的形成,在激子周围的晶格将发生形变,若晶格的形变使激子能量降低而处于一个能量较低的激子态,这种激子叫做自陷激子. 自陷激子就好象是束缚在晶格形变上的束缚激子,而此晶格形变是由激子自己产生的. 自陷激子可以从晶格中的某一格点运动到另一个最近邻的格点上,又在这一格点上产生晶格形变,激子仍处于自陷态. 自陷激子就这样一个格点一个格点地转移,这种扩散称为跳跃式扩散,并且它只有在很纯的样品中,当温度极低时才能发生.

(4) 无辐射能量传递

假设有两个发光中心,一个处于激发态,另一个处于基态. 如果在它们之间存在着近场力相互作用,则处于激发态的中心能够把能量传递给处于基态的中心. 前者从激发态回到基态,给出能量,称为能量施主,后者则从基态跃迁到激发态,接受能量,称作能量受主. 两个中心之间的近场力相互作用实际上是一种多极子相互作用. 例如,我们可以把发光中心看成是一个电偶极子,两个发光中心之间存在着电偶极子-电偶极子相互作用,由于这种相互作用,能量从一个中心传递到另一个中心. 应该强调指出的是,在这种能量传递机制中,能量施主并不发射光子,因此这种传递能量的方式称为无辐射能量传递. 两个中心之间存在着某种相互作用,是在它们之间发生无辐射能量传递的一个必要条件. 如果能量施主和能量受主的激发态与基态之间的能量差完全相等,则在它们之间的无

物理

辐射能量传递是共振能量传递;如果两个中心的激发态能级不相匹配,那末能量传递过程中必须有声子参与,以保证能量守恒,这称为非共振无辐射能量传递. 由理论计算知道,无论是共振还是非共振无辐射能量传递,都要求能量施主的发射光谱与能量受主的吸收光谱有重叠,这是两个中心之间能发生无辐射能量传递的另一个必要条件.

当两个发光中心相距较远时,它们之间的多极子相互作用是主要的,如电偶极子-电偶极子相互作用 (dd),电偶极子-电四极子相互作用 (dq),电四极子-电四极子相互作用 (qq). 能量传递几率 P 随中心间的距离 R 增大而变小,对各种不同相互作用有如下关系:

$$P(\text{dd}) \propto \frac{1}{R^6}, P(\text{dq}) \propto \frac{1}{R^8}, P(\text{qq}) \propto \frac{1}{R^{10}}.$$

当两个中心进一步靠近时,波函数发生重叠,量子力学的交换相互作用会变得更重要. 这时,交换相互作用可以引起两个中心之间的无辐射能量传递,传递几率将随中心间距离的增大而指数下降,即

$$P \propto \exp\left(-\frac{2R}{L}\right),$$

其中 L 为常数. 在发光体内存在无辐射能量传递的一个重要标志是能量施主的发光衰减将变快. 在实际的发光材料中,有很多能量施主 (D) 和很多能量受主 (A),具体的能量传递途径可以是 $D \rightarrow A$,也可能是

$$D \rightarrow D \rightarrow \dots \rightarrow D \rightarrow A.$$

经过计算知道,对应不同的能量传递途径,能量施主的发光衰减将有不同的形式,虽然不管在什么情况下其衰减都将变快.

2. 无辐射能量传递的有关现象

在发光材料中,存在着许多与无辐射能量传递有关的现象,限于篇幅,我们只能简单地介绍其中的两种现象.

(1) 浓度猝灭和交叉弛豫

当发光中心浓度增加时,常常可以看到发光效率反而下降的现象. 如图 3 所示,如果能级 (1-2) 和 (3-4) 之间的能量差相近,在同

类发光中心之间就可能发生如图3中波折线所示的无辐射能量传递,来自能级1的发光将被猝灭。在很多三价稀土离子的发光中都观察到这种浓度猝灭现象。

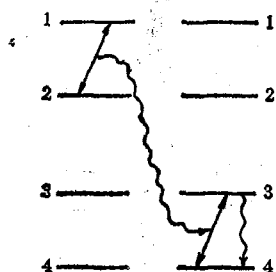


图3 同类中心间的能量传递引起浓度猝灭

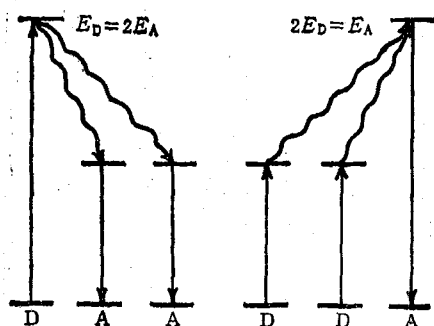


图4 合作能量传递过程示意图

更普遍地说,发光中心的激发态可以通过一系列如图3所示的同类中心间的无辐射能量传递过程而弛豫到一个更低的能级,这种弛豫被称为交叉弛豫。

(2) 合作能量传递

如图4所示,一个能量较大(E_D)的施主可以把能量同时传递给两个能量较小(E_A)的受主, $E_D = 2E_A$;反过来,两个能量较小的施主也可以同时把能量传递给一个能量较大的受主, $2E_D = E_A$ 。我们称它们为合作能量传递。

在实际的发光材料中,常常可以看到这种合作能量传递过程。例如,我们可以用红外光将 Yb^{3+} 从基态 $^2F_{7/2}$ 激发到 $^2F_{5/2}$ 能级,通过两个 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 的跃迁,再将能量无辐射合作传递给一个 Tb^{3+} ,使其从基态 7F_6 激发到激发态 3D_4 ,从而得到 Tb^{3+} 来自 3D_4 能级的可见光发光。

- [1] D. Curie, *Luminescence in Crystals*, Methuen and Co Ltd, (1963).
- [2] 黄昆, *物理学进展*, 1(1981), 31.
- [3] W. M. Yen and P. M. Selzer, *Laser Spectroscopy of Solids*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1986).

(上接第162页)

电能,并可美化环境,使照明工业向前推进一步。

- [1] G. I. Novikove et al., *Zh. Neorg. Khim.*, No.9 (1964), 472.
- [2] H. Fink and H. J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 87(1980), 466.
- [3] H. A. Eick et al., *J. Solid State Chem.*, 69(1987), 274.
- [4] H. A. Eick. et al., *J. Solid State Chem.*, 74(1988), 67.
- [5] G. H. Dieke et al., *J. Chemical Physics*, 36(1962), 371.
- [6] J. D. Corbett, *Rev. Chim. Mineral*, No. 10(1973), 239.
- [7] 王世华等, *中国稀土学报*, 2-1(1984), 25.
- [8] 王世华等, *中国稀土学报*, 4-1(1986), 71.
- [9] 王晓东, 王世华, *高等学校化学学报*, (1990), 待发表.
- [10] Wang Shi-hua and Zhao Ming, *J. Less-Common Metts*, 127(1987), 219.
- [11] X. Z. Chen et al., *J. Less-Common Metts*, 149 (1989),

- 95.
- [12] X. H. Zhao et al., *Chem. J. Chinese Univ. (English Edition)*, 4-3 (1988), 62.
- [13] A. K. Molodkin et al., *J. Inorg. Chem. (Russ.)*, 9 (1983), 2985.
- [14] R. E. Thoma, *Inorg. Chem.*, 1-2 (1962), 220.
- [15] R. E. Thoma, *The Rare Earth Halides in Progress in Sciences and Technology of the Rare Earths*, Vol. 2, ed. L. Eyring, Peramon Press, New York, (1960), 90.
- [16] G. A. Bukhalova et al., *J. Inorg. Chem. (Russ.)*, 11 (1966), 337.
- [17] V. R. Klokman, *Radiochemie*, 3(1961), 302.
- [18] J. Kutscher and A. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 408 (1984), 135.
- [19] A. K. Молодкин, *Жур. Неорга. Химии.*, 3E (1987), 11.
- [20] R. J. Zollweg et al., *J. Illum. Eng. Soc.*, 44(1975), 249.
- [21] 丁在忠译, *电光源*, No.5(1980), 26.