

POCl₃-ZrCl₄-Nd(CF₃COO)₃ 和 POCl₃- SnCl₄-Nd³⁺ 激光液体的光谱参数

苏 强 吕玉华

(中国科学院长春应用化学研究所)

提要: 用光谱法求得 POCl₃-ZrCl₄-Nd(CF₃COO)₃ 和 POCl₃-SnCl₄-Nd³⁺ 两种激光液体的 Judd-Ofelt 强度参数 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ 分别为 1.71、4.09、6.37 和 1.90、5.14、6.86 ($\times 10^{-20}$ 厘米²), 从而计算了 Nd³⁺ 离子的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_7$ 的辐射跃迁几率、荧光分支比、辐射寿命、辐射量子效率和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 的诱导发射截面 σ_p (分别为 5.15×10^{-20} 和 5.69×10^{-20} 厘米²)。计算值与实验值符合较好。

Spectral parameters of POCl₃-ZrCl₄-Nd(CF₃COO)₃ and POCl₃-SnCl₄-Nd³⁺ laser liquids

Su Qiang, Lu Yuhua

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: The Judd-Ofelt intensity parameters $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ of POCl₃-ZrCl₄-Nd(CF₃COO)₃ and POCl₃-SnCl₄-Nd³⁺ laser liquids are 1.71, 4.09, 6.37 and 1.90, 5.14, 6.86 (10^{-20} cm²) respectively, which were determined by spectroscopic method. With these values the probabilities of radiative transition, branching ratio, radiative lifetime, radiative quantum efficiency of ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_7$ transition and induced-emission cross section σ_p of ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition (5.15×10^{-20} and 5.69×10^{-20} cm²) were calculated. The calculated values are in good agreement with the experimental ones.

一、引 言

1962 年 Judd 和 Ofelt^[2] 提出稀土光谱的强度理论, 为稀土激光材料的设计提供了一个理论工具^[3], 从而可自激光工作物质的吸收光谱测得一些跃迁的振子强度 P_{exp} [公式 (1a)], 然后用最小二乘法可求得三个唯象的强度参数 J_λ 或 Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$) 和振子强度的计算值 P_{cal} [公式 (1b)] 与谱线强度 S 。

$$P = 4.31 \times 10^{-9} \int \epsilon(\sigma) d\sigma \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} P &= \sum_{\lambda=2,4,6} J_\lambda \sigma \langle f^N(S, L) J \| U^{(\lambda)} \| \\ &\quad \times f^N(S', L') J' \rangle^2 (2J+1)^{-1} \\ &= \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \\ &\quad \times \langle f^N(S, L) J \| U^{(\lambda)} \| f^N(S', L') J' \rangle^2 \\ &= \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \frac{s}{I^2} \quad (1b) \end{aligned}$$

收稿日期: 1981 年 10 月 5 日。

其中 σ 是波数 (厘米⁻¹); ϵ 是克分子消光系数; n 是介质的折射率; $\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle$ 是单位张量算符的约化矩阵元, 已由 Carnall 等人算出^[4]; S 是电偶极跃迁的谱线强度;

$$S = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^N(S, L)J \times \|U^{(\lambda)}\| f^N(S', L')J' \rangle^2 \quad (2)$$

从公式(16)可得强度参数 J_{λ} 和 Ω_{λ} 的关系是:

$$\Omega_{\lambda} = 9.0 \times 10^{-12} \cdot \frac{9n}{(n^2+2)^2} J_{\lambda} \quad (3)$$

求得 Ω_{λ} 后, 可用以计算 J 多重激发态之间的自发辐射跃迁几率 A 和跃迁的荧光分支比 β_c :

$$A[(S', L')J'; (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}] = \frac{8\pi^2 e^2 n^3 \sigma^2}{mc} P \quad (4)$$

$$\beta_c[(S', L')J'; (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}] = \frac{A[(S', L')J'; (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}]}{\sum_{\bar{S}, \bar{L}, \bar{J}} A[(S', L')J'; (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}]} \quad (5)$$

其中 $|(S', L')J'\rangle$ 是始态, $|(\bar{S}, \bar{L})\bar{J}\rangle$ 是终态; $\sum_{\bar{S}, \bar{L}, \bar{J}}$ 是对所有可能的终多重态 $|(\bar{S}, \bar{L})\bar{J}\rangle$ 求和, 表示从开始的多重态辐射衰变时的总跃迁几率。计算的辐射寿命是它的倒数:

$$\tau_{\text{rad}}^c = \left\{ \sum_{\bar{S}, \bar{L}, \bar{J}} A[(S', L')J'; (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}] \right\}^{-1} \quad (6)$$

自 $|(S', L')J'\rangle$ 多重态辐射的量子效率定义为:

$$\eta_0 = \tau_f / \tau_{\text{rad}}^c \quad (7)$$

其中 τ_f 是实验测得的由于所有弛豫过程的荧光寿命。

近年来已用上述方法计算了一些稀土激光玻璃和晶体的强度参数 Ω_{λ} ; 振子强度 P ; 谱线强度 S ; 自发辐射跃迁几率 A ; 荧光分支比 β_c ; 辐射寿命 τ_{rad}^c 和辐射量子效率 η_0 等光谱参数。利用这些参数可从光谱的角度来对它们的激光性能进行比较, 并预测一些光谱跃迁实现激光振荡的可能性。

目前还很少看到稀土激光液体在这方面

的研究, 只有 S. P. Tandon^[5] 从吸收光谱的实验数据计算了 $\text{SeOCl}_2\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ 激光液体的强度参数。本文利用 Judd 和 Ofelt 的方法求得了 $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 和 $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ 激光液体的光谱参数。

二、实验部分

1. 激光液体的配制

$\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 体系: 将 ZrCl_4 加入 POCl_3 中, 在甘油浴上在 $\sim 100^\circ\text{C}$ 加热溶解, 再加入 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, 继续加热溶解、保温, 最后蒸去少量 POCl_3 , 制得澄清透明激光液体, Nd^{3+} 浓度为 0.3 克分子, $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3/\text{ZrCl}_4=1:1.5$ (克分子比)。

$\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ 体系: 将 POCl_3 加入 Nd_2O_3 中, 并加入 SnCl_4 , 放在甘油浴上加热溶解半天, 加入总体积 1% 的水, 再继续加热、保温, 最后蒸去部分溶液, 制得澄清透明的激光液体, Nd^{3+} 浓度为 0.3 克分子, $\text{POCl}_3:\text{SnCl}_4=6:1$ (体积比)

2. 光谱的测量

将激光液体密封在 1 厘米厚的石英液槽内, 在室温用 Carl Zeiss VSU-2 分光光度计测吸收光谱。

三、实验结果与讨论

从吸收光谱曲线下的面积, 求得振子强度的实验值 P_{exp} 。再利用 Carnall 等人^[4] 的 $\langle \langle {}^4I_{9/2} \| U^{(\lambda)} \| f^N(S', L')J' \rangle \rangle^2$ 的数值, 以自编的计算程序, 在 Z-80 计算机上算出 (1b) 式中的三个强度参数 J_2, J_4, J_6 和振子强度的计算值 P_{cal} 。从 P_{exp} 与 P_{cal} 按公式 (8) 算出平均根方误差 (rms):

$$rms = \left(\frac{\text{偏差的平方的总和}}{\text{观测数目} - \text{参数数目}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

所得数据列于表 1 和表 2。

从表 2 可见, $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ 体系的强度参数略大于 $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$

表 1 Nd³⁺ 的振子强度 ($P \times 10^6$)

| 光谱范围 (厘米 ⁻¹) | POCl ₃ -ZrCl ₄ -Nd(CF ₃ COO) ₃ | | POCl ₃ -SnCl ₄ -Nd ³⁺ | |
|--------------------------|--|-------|--|-------|
| | 实验值 | 计算值 | 实验值 | 计算值 |
| 11000~11800 | 2.76 | 2.17 | 3.02 | 2.60 |
| 11900~12940 | 7.80 | 7.89 | 8.52 | 8.79 |
| 12940~14000 | 8.32 | 8.60 | 8.94 | 9.29 |
| 14280~15010 | 0.74 | 0.61 | 0.71 | 0.67 |
| 16600~17720 | 11.33 | 11.42 | 13.32 | 13.46 |
| 18170~20200 | 6.42 | 5.21 | 7.93 | 6.05 |
| 20570~22220 | 1.72 | 1.26 | 2.63 | 1.44 |
| 22930~23480 | 0.47 | 0.58 | 0.47 | 0.71 |
| 27500~29700 | 10.71 | 11.07 | 13.09 | 13.56 |
| 平均根方误差 (rms) | 6.19 × 10 ⁻⁷ | | 9.69 × 10 ⁻⁷ | |

表 2 Nd³⁺ 的强度参数

| | POCl ₃ -ZrCl ₄ -Nd(CF ₃ COO) ₃ ($n=1.4816, 20^\circ\text{C}$) ^[6] | POCl ₃ -SnCl ₄ -Nd ³⁺ ($n=1.475$) ^[7] |
|-------------------------------|---|--|
| J_2 | 2.51 × 10 ⁻⁹ | 2.77 × 10 ⁻⁹ |
| J_4 (厘米) | 6.00 × 10 ⁻⁹ | 7.50 × 10 ⁻⁹ |
| J_6 | 9.34 × 10 ⁻⁹ | 10.00 × 10 ⁻⁹ |
| Ω_2 | 1.71 × 10 ⁻²⁰ | 1.91 × 10 ⁻²⁰ |
| Ω_4 (厘米 ²) | 4.09 × 10 ⁻²⁰ | 5.14 × 10 ⁻²⁰ |
| Ω_6 | 6.37 × 10 ⁻²⁰ | 6.86 × 10 ⁻²⁰ |

表 3 Nd³⁺ 的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ 的辐射跃迁几率和荧光分支比

| $(\bar{S}, \bar{L})\bar{J}$ | λ (微米) | $[U^{(4)}]^2$ | $[U^{(6)}]^2$ | POCl ₃ -ZrCl ₄ -Nd(CF ₃ COO) ₃ | | POCl ₃ -SnCl ₄ -Nd ³⁺ | | |
|-----------------------------|----------------|---------------|---------------|--|-----------|--|-----------|----------------------------|
| | | | | $A(S^{-1})$ | β_c | $A(S^{-1})$ | β_c | $\beta_{\text{exp}}^{[8]}$ |
| ${}^4I_{9/2}$ | 0.873 | 0.230 | 0.056 | 1019 | 0.37 | 1214 | 0.38 | 0.34 |
| ${}^4I_{11/2}$ | 1.0526 | 0.142 | 0.407 | 1424 | 0.51 | 1559 | 0.50 | 0.50 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 1.325 | 0 | 0.212 | 304 | 0.11 | 322 | 0.10 | 0.15 |
| ${}^4I_{15/2}$ | 1.88 | 0 | 0.028 | 14 | 0.005 | 60 | 0.019 | ~0.01 |

体系。

有了表 2 的强度参数 Ω_λ 以后,就可利用公式(4)和(5)及文献[3]中的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ 的约化矩阵元 $|\langle {}^4F_{3/2} \| U^{(\lambda)} \| {}^4I_J \rangle|^2$ (简称为 $[U^{(\lambda)}]^2$), 算出 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ 的辐射跃迁几率 A 和荧光分支比 β_c , 见表 3。

从表 3 可见, 用 J-O 模型对 POCl₃-SnCl₄-Nd³⁺ 体系计算出的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ 跃迁的荧光分支比 β_c 与文献[8]的实验值 β_{exp} 很符合。

由表 3 得 ΣA , 按公式(6)计算出辐射寿

命 τ_{rad}^c ; 再与实验测得的荧光寿命 τ_f 进行比较, 按(7)式求得量子效率 η_0 。利用公式(2)及文献[3]中 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$ 的约化矩阵元 $[U^{(4)}]^2=0.019$, $[U^{(6)}]^2=0.027$ 和本文表 2 的强度参数, 计算出此激发态的自吸收强度 S/e^2 。用同法计算出 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 的荧光强度 S/e^2 。

根据文献[8]利用荧光光谱谱带的面积除以峰高测得的 POCl₃-SnCl₄-Nd³⁺ 体系在 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁的有效荧光宽度 $\Delta\nu_{\text{eff}}$ 是 185 厘米⁻¹, 因文献报导 POCl₃-ZrCl₄-

表 4 两种含钕激光液体的辐射性质

| | POCl ₃ -ZrCl ₄ -Nd(CF ₃ COO) ₃ | POCl ₃ -SnCl ₄ -Nd ³⁺ |
|--|--|--|
| 计算的辐射寿命 τ_{rad}^c (微秒) | 362 | 317 |
| 测得的荧光寿命 τ_f (微秒) | 330~370 ^[6] | 260~280 |
| 计算的辐射量子效率 η_c | 0.91~1.0 | 0.82~0.88 |
| 测量的荧光线宽 ^[8] $\Delta\nu_{eff}$ (厘米 ⁻¹) | 185 | 185 |
| 计算的诱导发射截面 (在 $\lambda=1.0526$ 微米) σ_p (10 ⁻²⁰ 厘米 ²) | 5.15 | 5.69 |
| 激发态吸收强度 ($^4F_{3/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$) (10 ⁻²⁰ 厘米 ²) | 0.25 | 0.28 |
| 荧光强度 ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) (10 ⁻²⁰ 厘米 ²) | 3.17 | 3.52 |

* 测得的荧光寿命 τ_f 取决于制备条件和所得液体的质量,表中列出测得的范围。

Nd(CF₃COO)₃ 体系 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁的荧光半宽度为 160 Å^[9], 与 POCl₃-SnCl₄-Nd³⁺ 体系的荧光半宽度 140~180 Å^[8] 相同, 故设 POCl₃-ZrCl₄-Nd(CF₃COO)₃ 的有效荧光线宽也与 POCl₃-SnCl₄-Nd³⁺ 体系相同, $\Delta\nu_{eff}$ 是 185 厘米⁻¹, 从而可利用公式(9)算出 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁的诱导发射截面 σ_p ^[3]:

$$\sigma_p \Delta\nu_{eff} = \frac{\lambda_p^2}{8\pi c n^2} A[(^4F_{3/2}); (^4I_{11/2})] \quad (9)$$

所得数据列于表 4。

从表 4 可见, 本文用光谱法求得的 POCl₃-SnCl₄-Nd³⁺ 体系的诱导发射截面 σ_p (5.69×10^{-20} 厘米²) 与 F. Collier^[10] 所报导的 $5.3 \sim 5.9 \times 10^{-20}$ 厘米² 相符。本文求得的 POCl₃-ZrCl₄-Nd(CF₃COO)₃ 的 σ_p (5.15×10^{-20} 厘米²) 也接近此值, 落在 D. Andreou^[11] 所测的范围之内 ($2.8 \sim 5.2 \times 10^{-20}$ 厘米²)。同时还可看出, 这两种含钕激光液体的诱导发射截面比 W. F. Krupke^[3] 所报导的钕玻璃大 [3669 A、S33、ED-2、LSG-91H 的 σ_p 分别为 1.2、2.8、2.9、2.6 ($\times 10^{-20}$ 厘米²)], 比 YAG:Nd³⁺ 的 σ_p (88×10^{-20} 厘米²) 小。

从表 4 还可看出, 在这两种激光液体中, Nd³⁺ 的荧光寿命的测得值 τ_f 很接近计算的辐射寿命 τ_{rad}^c , 所以, 按(7)式的定义, 这两种液体的量子效率是很高的, 类似于 SeOCl₂-SnCl₄-Nd³⁺ 体系, 量子效率可接近 ~ 1 ^[13]。而 Zr 的体系比 Sn 的体系更高些, 说明了在 POCl₃-ZrCl₄-Nd(CF₃COO)₃ 体系中其多声

子非辐射弛豫和 Nd³⁺-Nd³⁺ 离子相互作用所引起的非辐射损失较小, 也即 Nd³⁺ 离子周围配位 PO₂Cl₂ 所形成的岛状结构把 Nd³⁺ 离子屏蔽得很好^[14], 这也反映在 Nd³⁺ 离子的浓度在 0.1~0.5 克分子之间并未观察到荧光寿命的浓度猝灭现象^[6,15]。

从表 4 还看出 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 的荧光强度比 $^4F_{3/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$ 的激发态自吸收强度高 12.5 倍, 表明这些激光液体在泵浦时由于激发态的自吸收所引起的去激活作用很少。

参 考 文 献

- [1] B.R. Judd; *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 750.
- [2] G. S. Ofelt; *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 511.
- [3] W. F. Krupke; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1974, **QE-10**, No. 4, 450.
- [4] W. T. Carnall *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, No. 11, 3797.
- [5] S. S. L. Surana *et al.*; *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1975, **8**, 2323.
- [6] 石春山, 吕玉华;《激光》, 1978, **5**, No. 5~6, 111.
- [7] A. M. Бонч-Вруевич и др.; *ОМП*, 1973, №12, 49.
- [8] O. B. Януш и др.; *ЖИС*, 1976, **24**, №4, 622.
- [9] H. Brinkechule *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1972, No. 4, 1807.
- [10] F. Collier *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1971, **QE-7**, 519.
- [11] D. Andreou *et al.*; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1972, No. 5, 1405.
- [12] T. Kushida *et al.*; *Phys. Rev.*, 1968, **167**, 289.
- [13] H. Samelson *et al.*; *JOSA*, 1968, **58**, No. 8, 1054.
- [14] C. Brecher *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, No. 11, 1370.
- [15] Н. Е. Алексеев и др.; *Неорганические материалы*, 1969, **5**, №6, 1038.