

水对掺钕磷酸盐玻璃 ${}^4F_{3/2}$ 态无辐射弛豫的影响

陈述春 宋修玉 戴凤妹

(中国科学院上海光机所)

提要: 通过实验表明磷酸盐玻璃在制备过程中引进的水, 与无辐射跃迁速率的增加有直接的关系。在 300~600 K 之间, 测定了无辐射弛豫速率对温度的关系, 并分析了由水所引进的无辐射弛豫过程的性质。

Influence of water on nonradiative relaxation of ${}^4F_{3/2}$ state in Nd^{3+} -phosphate glasses

Chen Shuchun, Song Xiuyu, Dai Fengmei

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: Experimental research indicates that the water introduced during the preparation of phosphate glasses is directly responsible for the enhancement of nonradiative transition probability. Temperature dependence of the nonradiative relaxation rates in the range of 300~600K has been measured and the characteristics of the nonradiative relaxation have been analyzed.

一、引言

掺钕磷酸盐玻璃和一些掺钕磷酸盐晶体有一个共同的弱点, 就是在制备中很容易引进水, 使 Nd^{3+} 的荧光严重地猝灭, 荧光寿命和量子效率明显地减小^[1~4]。但是, 水对激光玻璃的荧光猝灭究竟起了什么样的作用, 以及这种荧光猝灭的机构如何? 我们已通过实验查明, 主要是由于存在的 OH^- (或 H^+) 使 Nd^{3+} 的 ${}^4F_{3/2}$ 态的无辐射跃迁速率增大了。为了确认这一无辐射弛豫过程的性质,

我们通过实验测定了这种含水玻璃中 Nd^{3+} 的 ${}^4F_{3/2}$ 态的无辐射跃迁速率与温度的关系。并将各种可能的无辐射过程的假设与实验结果进行了拟合和比较, 作了相应的讨论。

二、样品与实验

实验中采用了三块成份相同的掺 Nd^{3+} 磷酸盐玻璃。为了得到不同的含水量, 在其中加入了不同量的 LiF 。样品中含水量的差别, 体现在近红外区水的特征吸收峰(与

收稿日期: 1982年8月5日

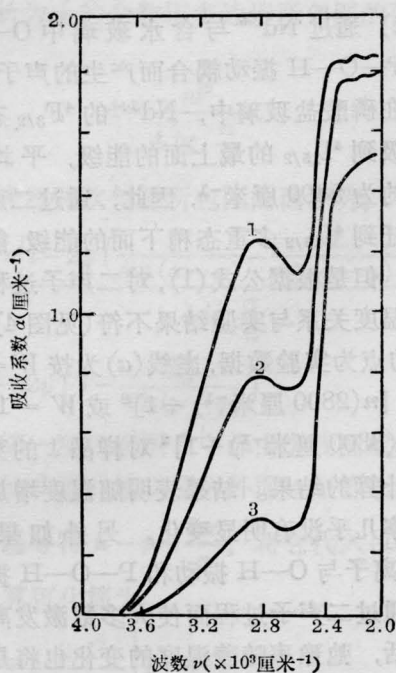


图1 含水磷酸盐玻璃的近红外吸收光谱
1—Npo4-1, 2—Npo4-2, 3—Npo4-3

O—H 振动相应的峰在 3300 cm^{-1} 处, 与 P—O—H 振动相应的峰应在 2800 cm^{-1} 处^[4] 的吸收系数 α 值上, 如图 1 所示。由于吸收系数是和粒子数密度成正比的, 所以玻璃中的相对水含量可以用 2800 cm^{-1} 近红外吸收峰的吸收系数来表示, 它与样品中 LiF 的含量和荧光寿命有相反的对对应关系, 如表 1 所示。

表 1

样 品	外 加 LiF Wt%	相对水含量	荧光寿命 (微秒)
Npo4-1	0	1.719	220
Npo4-2	1	1.105	260
Npo4-3	5	0.456	320

室温下对三种玻璃进行了较细致的光谱研究, 确定了辐射量子效率和无辐射跃迁率与水含量的关系, 结果如图 2 所示。由图可见, 随着水含量的增加, Nd^{3+} 离子 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 态的荧光寿命和辐射量子效率减小, 而无辐射跃迁速率则随着 OH 含量成正比例增加。如

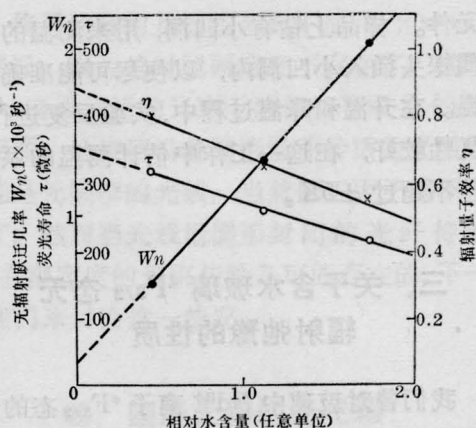


图2 无辐射跃迁率、量子效率和荧光寿命与玻璃中水含量的关系

果将曲线外推到水含量为零的情况, 可以发现在磷酸盐玻璃中, Nd^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 态的无辐射弛豫速率只有 $1 \times 10^2 \text{ 秒}^{-1}$, 这时 Nd^{3+} 的总辐射量子效率接近 0.9。

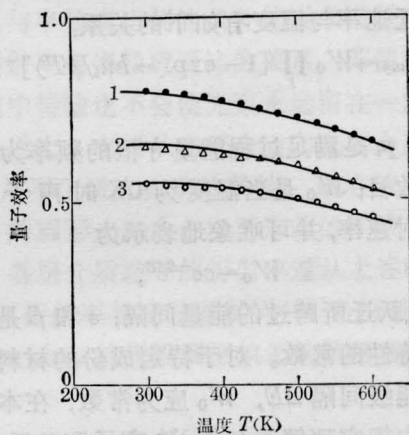


图3 辐射量子效率随温度的变化
1—Npo4-3; 2—Npo4-2; 3—Npo4-1

通过分析升温下的荧光光谱和吸收光谱, 利用与以前工作^[5]类似的方法, 在 $300 \sim 600 \text{ K}$ 之间确定了不同温度下有效辐射跃迁率, 并测定了荧光强度, 从而确定了辐射量子效率随着温度的变化, 结果如图 3 所示。

所有从可见到近红外区的光谱测试都是用一米光栅单色仪进行的, 其色散为 1.2 毫微米/毫米 。在做升温实验时, 样品放在一个杜瓦瓶内的铜架子上, 在这个铜架上装有加

热元件。样品上钻有小凹洞,用来测温的热电偶探头插入小凹洞内,以便尽可能准确地测温。在升温和降温过程中,实验反复进行,重复性较好,在这一工作中估计测温的系统误差不超过 $\pm 5\text{K}$ 。

三、关于含水玻璃 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 态无辐射弛豫的性质

我们曾对玻璃中 Nd^{3+} 离子 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 态的无辐射弛豫过程做过一些研究^[5]。通过无辐射弛豫率对温度的关系,分析并确认这种过程的性质是多声子弛豫。

关于稀土离子 f 电子的多声子弛豫,已有许多研究^[6~9],并给出了一些唯象的理论处理。近几年 Weber^[9] 等人把它应用到玻璃中稀土离子的无辐射弛豫上,预言的多声子跃迁速率与温度有如下的关系:

$$W_{mp} = W_0 \prod_i [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^{-p_i}, \quad (1)$$

其中, p_i 是满足过程能量守恒的频率为 ν_i 的声子数目; W_0 是当温度为 0K 时声子的自发发射速率,并可唯象地表示为

$$W_0 = ce^{-\beta\Delta E}, \quad (2)$$

ΔE 是跃迁所跨过的能量间隔; c 和 β 是表征基质特性的常数。对于特定成份的材料和特定的能级间隔 ΔE , W_0 应为常数,在本文的讨论中把它理解为与 Nd^{3+} 离子和基质振动之间的耦合强度有关的常数。

又因为对于同一能量间隔,总是声子数最少耦合最强的过程给出较高的跃迁几率,因而着重考虑的总是那些具有较高频率的振动。

在含水磷酸盐玻璃中, O—H 振动频率最高在 3300厘米^{-1} 处, P—O—H 振动在 2800厘米^{-1} 处, P—O—P 振动在 1100厘米^{-1} 处,而 P=O 振动位于 1300厘米^{-1} 处。分析由水引进的无辐射过程,可能有如下几种情况:

1) 通过 Nd^{3+} 与含水玻璃中 O—H 和(或) P—O—H 振动耦合而产生的声子过程。由于在磷酸盐玻璃中, Nd^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 态的最低能级到 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 的最上面的能级,平均能量间隔约为 5400厘米^{-1} ,因此,通过二声子过程跃迁到 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 多重态稍下面的能级,能匹配能量。但是根据公式(1),对二声子过程所预期的温度关系与实验结果不符(见图4)。图4中的点为实验数据,虚线(a)为按 $W = 1.98 \times 10^3 [n(2800\text{厘米}^{-1}) + 1]^2$ 或 $W = 1.98 \times 10^3 [n(3300\text{厘米}^{-1}) + 1]^2$ 对样品1的实验点拟合计算的结果。结果表明随温度增加无辐射速率几乎没有明显变化。另外如果认为 Nd^{3+} 离子与 O—H 振动和 P—O—H 振动耦合,通过二声子过程而使大多数激发离子猝灭的话,弛豫率随着温度的变化也将是极平缓的。因此可以断定这种可能性是不大的。

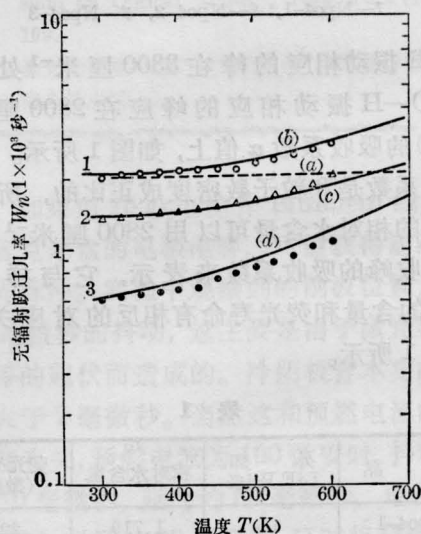


图4 实验点为在不同温度下对三种玻璃测定的无辐射跃迁速率

图中的拟合曲线分别为^[5]:

- $W_a = 1.98 \times 10^3 [n(2800\text{厘米}^{-1}) + 1]^2$; (虚线)
- $W_b = 1.98 \times 10^3 [n(1100\text{厘米}^{-1}) + 1]^3$;
- $W_c = 1.3 \times 10^3 [n(1100\text{厘米}^{-1}) + 1]^3$;
- $W_d = 0.56 \times 10^3 [n(1100\text{厘米}^{-1}) + 1]^2 \times [n(800\text{厘米}^{-1}) + 1]^4$

2) 如果考虑到只有处于与 OH 配位的部份 Nd^{3+} 离子可能发生上述过程,而其余的

仍象一般磷酸盐玻璃中那样,通过与 1100 厘米⁻¹ 振动耦合而产生五声子过程,那么无辐射跃迁速率是:

$$W = W_{ox}[n(2800 \text{ 厘米}^{-1}) + 1]^2 + W_{oy}[n(1100 \text{ 厘米}^{-1}) + 1]^5。$$

结果不论 W_{ox} 和 W_{oy} 取何值,都不能与实验点有较好的拟合。

3) 然而当考虑 Nd^{3+} 与基质玻璃中的 P—O—P 键振动 ($\nu \approx 1100 \text{ 厘米}^{-1}$) 耦合,通过五声子过程弛豫,并且耦合系数 W_0 随着水含量而改变时,却给出了与实验很一致的结果。对于样品(1)和(2)拟合的曲线(b)和(c),分别由下式给出:

$$W_b = 1.98 \times 10^3 [n(1100 \text{ 厘米}^{-1}) + 1]^5$$

$$W_c = 1.3 \times 10^3 [n(1100 \text{ 厘米}^{-1}) + 1]^5。$$

4) 对于含水量较少的样品 Npo4-3, 它的无辐射跃迁速率随着温度更快地上升。理论拟合表明,它与氟磷玻璃的多声子弛豫有相近的规律^[5], 即:

$$W_d = 0.56 \times 10^3 [n(1100 \text{ 厘米}^{-1}) + 1]^2 \times [n(800 \text{ 厘米}^{-1}) + 1]^4。$$

(上接第 384 页)

3. 免疫治疗^[3]: 左旋米唑每周一、四两天,每天三次,每次 50 毫克, 30 天为一个疗程, 停用 30 天, 又用第二个疗程, 以此类推。

4. 化学疗法^[4]: 除用自力霉素 2 毫克外, 磷癌加用环磷酰胺 100~200 毫克。腺癌加用 5~氟脲嘧啶 250 毫克, 均是静脉滴注, 一天一次, 30 天为一个疗程, 停用 30 天, 又用第二个疗程, 以此类推。

三、疗效观察

治疗结果见表 2, 为便于比较, 我们把化中免疗治疗的 14 例也在表中列出。

与对照组相比, 加用 N_2 激光治疗与不加 N_2 激光治疗的存活时间有显著不同, 见表 3。

四、讨论

由于激光用来治疗肺癌未见到报导, 加上患者病情严重, 故加用中药、化疗和免疫治疗, 治疗后多数患者取得了不同程度的症状改善。如本疗法对胸痛的有效率为 61.5%, 对咳嗽的有效率为 50%, 而对照组对胸痛的有效率为 25%, 对咳嗽的有效率为

由于没有测定这种玻璃的详细的红外振动谱, 因而不能给出更确切的拟合, 但比较以前对氟磷玻璃得到的结果, 认为可能存在 F 的影响。

这可以这样理解: 因为在这种玻璃中, 为了除水加入了适量的 LiF, F^- 在玻璃中置换了 OH^- , 与 Nd^{3+} 处于和 OH^- 同样的配位状态。由于在样品 3 中加了稍多的 LiF, 因而有可能使一部份与 F 配位的 Nd^{3+} 离子与涉及 F 的振动有较强的耦合。

参 考 文 献

- [1] E. Г. Бондаренко и др.; *ОМП*, 1975, №6, 42.
- [2] A. Г. Аванесов и др.: *ЖЭТФ*, 1979, **77**, 1771.
- [3] 小见山, 亨[こゝろ]; «レーザー研究», 1979, **7**, 176.
- [4] B. C. Tofield *et al.*; *Mat. Res. Bull.*, **9**, 435~448.
- [5] 陈述春等; «物理学报», 1981, **30**, 624.
- [6] L. A. Riseberg, H. W. Moos; *Phys. Rev.*, 1968, **174**, 429.
- [7] T. Miyakava, D. L. Dexter; *Phys. Rev.*, 1970, **B1**, 2961.
- [8] E. D. Reed, Jr., H. W. Moos; *Phys. Rev.*, 1973, **B8**, 980.
- [9] M. J. Weber; *Phys. Rev.*, 1973, **B8**, 54.

8.3%。4 例复查痰有 3 例未见癌细胞。明显地延长了生存时间, 如本疗法 14 例在 6 个月以后有 9 例存活, 而对照组在 6 个月以后则只有 1 例存活。这提示了 N_2 激光照射对晚期肺癌可能是有作用的。而 N_2 激光作用的机理, 虽然动物实验提示了一些方向, 但究竟怎样目前还不是很清楚的, 有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 林启寿; “中草药化学成分”, 57~58 页, 科学出版社 (1977).
- [2] 山东中医学院中医内科教研室编; “中医内科学”, 145 页, 山东科技出版社 (1979).
- [3] *Lancet*, 1976, **2**, 209.
- [4] Marcus A. K.; “Current Diagnosis & Treatment”, p. 924 (1973).

(重庆市第一人民医院 李中才 石锦霞

李其容 钱琬璐 邱茂菊 马力

重庆市光学机械研究所 熊见芳 陈兴林

王德江 1982年9月1日收稿)