第7卷 第10期
1987年10月

光 学 学 报
ACTA OPTICA SINICA

Vol. 7, No. 10
October, 1987

PrP_5O_{14} 晶体中 Pr^{3+} 离子的 f-d 辐射跃迁

张 思 远
(中国科学院长春应用化学研究所)

提 要

本文讨论了计算稀土离子 $4f^{N-1}5d$-f^N 辐射跃迁几率的一般方法，提出了这类跃迁的亲态选择定则。并在 C_{2v} 群对称下，具体计算了 Pr^{3+} 离子在 PrP_5O_{14} 晶体中的 f-d 辐射跃迁几率，结果指出稀土离子的 f-d 跃迁几率比 f-f 跃迁几率大得多。

关键词：跃迁几率；泡利排斥原理。

一、引 言

稀土离子的 $4f^{N-1}5d$-f^N 组态跃迁属于宇称允许跃迁，跃迁几率大，发光强。当离子处于晶体中时，由于周围环境的晶场对外层 d 电子作用大，使其不仅劈裂宽且成带状，同时因为电子云扩大效应的原因还产生大幅度的红移，至使在近紫外和可见区可以观察到某些二价或三价稀土离子的这类辐射跃迁发光。它们具有发光强、寿命短和光谱带宽等特点，所以，引起了人们研究和利用的兴趣[1~3]。特别是固体可调谐激光器问世以来，二价稀土离子的 f-d 跃迁更受到重视，含二价稀土离子的晶体已经成为固体可调谐激光材料的重要一类。但是，到目前为止对这类跃迁的理论研究尚少[4]，远不如 f^N 组态内的跃迁研究得成熟和广泛。

从大量的实验结果知道，晶场作用可以将 d 电子能级分劈为 $10^4\ cm^{-1}$ 数量级，再加上静电作用、自旋-轨道作用和对 f 电子的晶场作用，使能级密集，形成了以 d 电子能级分裂为主的能带，光谱上观察到的跃迁，就是这些带和 f^N 组态各谱项之间的跃迁，研究它们的辐射跃迁几率不仅具有理论意义也为应用提供某些基本数据。本文提出了计算这种辐射跃迁的一般方法，并具体计算了 Pr^{3+} 离子在 PrP_5O_{14} 晶体中 $4f$-$5d$ 辐射跃迁几率。

二、稀土离子在晶体中的 f-d 跃迁

根据各类相互作用的数量级知道[5]，f^{N-1} 组态内电子的相互作用大于 f 电子和 $5d$ 电子的相互作用，所以，$f^{N-1}5d$ 组态的状态可以近似看作为 f^{N-1} 组态的状态和 $5d$ 电子的状态耦合而成。通常对最低激发态感兴趣，故 f^{N-1} 组态的状态常取为基态。d 电子的状态可根据它所处的局部点群对称性 G_Γ 找出完全分类状态的群链，如 $O_2 \supset G_6 \supset G_\Gamma \supset G_y$，$O_2$ 为三维

收稿日期：1986年12月9日；收到修改稿日期：1987年2月16日

旋转群，a, Γ 和 y 分别为点群 G_a, G_Γ 和 G_y 的不可约表示，这样，可用符号 $|l_d a\Gamma y\rangle$ 表示 d 电子轨道部分的态矢量，而 $4f^{N-1}5d$ 组态的波函数可写为

$$\left|f^{N-1}\alpha_1 S_1 L_1 J_1 M_1,\ l_d a\Gamma y,\ \frac{1}{2}m_s^d\right\rangle$$
$$=|f^{N-1}\alpha_1 S_1 L_1 J_1 M|\rangle\sum_{m_d}\langle l_d m_d|l_d a\Gamma y\rangle\left|l_d m_d,\ \frac{1}{2}m_s^d\right\rangle。\tag{1}$$

式中 S、L 和 J 分别为自旋、轨道和总角动量量子数、M 为磁量子数，α 为其他量子数。为简化计算，f^N 组态的状态波函数可变换为

$$\begin{aligned}
&|f^N\alpha' S' L' J' M'\rangle\\
&=\sum\langle L'M_{L'}S'M_{S'}|J'M'\rangle|L'M_{L'},\ S'M_{S'}\rangle\\
&=\sum\langle L'M_{L'}S'M_{S'}|J'M'\rangle\langle f^{N-1}L''M_{L''}l_f m_f|L'M_{L'}\rangle\\
&\quad\left\langle f^{N-1}S''M_{S''},\ \frac{1}{2}m_s^f\middle|S'M_{S'}\right\rangle|f^{N-1}L''M_{L''}\rangle|l_f m_f\rangle|f^{N-1}S''M_{S''}\rangle\left|\frac{1}{2}m_s^f\right\rangle\\
&=\sum\langle L'M_{L'}S'M_{S'}|J'M'\rangle\langle f^{N-1}L''M_{L''}l_f m_f|L'M_{L'}\rangle\left\langle f^{N-1}S''M_{S''}\ \frac{1}{2}m_s^f\middle|S'M_{S'}\right\rangle\\
&\quad\langle f^{N-1}\alpha''S''L''J''M''|f^{N-1}L''M_{L''}S''M_{S''}\rangle|f^{N-1}\alpha''S''L''J''M''\rangle|l_f m_f\rangle\left|\frac{1}{2}m_s^f\right\rangle。
\end{aligned}\tag{2}$$

设

$$\begin{aligned}
S^{1/2}&=\left\langle f^{N-1}\alpha_1 S_1 L_1 J_1 M_1,\ l_d a\Gamma y\cdot\frac{1}{2}m_s^d\right|rC_q^1|f^N\alpha' S' L' J' M'\rangle\\
&=\sum\langle L'M_{L'}S'M_{S'}|J'M'\rangle\langle f^{N-1}L''M_{L''}l_f m_f|L'M_{L'}\rangle\\
&\quad\times\left\langle f^{N-1}S''M_{S''}\ \frac{1}{2}m_s^f\middle|S'M_{S'}\right\rangle\langle f^{N-1}\alpha''S''L''J''M''|f^{N-1}L''M_{L''}S''M_{S''}\rangle\\
&\quad\times\langle l_d m_d|rC_q^1|l_f m_f\rangle\langle l_d m_d|l_d a\Gamma y\rangle\\
&\quad\times\delta(\alpha,\ \alpha'')\delta(S,\ S'')\delta(L,\ L'')\delta(J,\ J'')\delta(M,\ M'')\delta(m_s^d m_s^f)。
\end{aligned}\tag{3}$$

其中

$$\langle l_d m_d|rC_q^1|l_f m_f\rangle=-\sqrt{\frac{3}{5}}\langle 2m_d|\,|q3m_f\rangle\langle d|r|f\rangle。\tag{4}$$

按着辐射跃迁几率的公式有

$$A_\Gamma=\frac{64\pi^4 e^2\chi\sigma^3}{3h[\Gamma]}S。\tag{5}$$

其中 $\chi=n(n^2+2)^2/9$ 为折射因子、n 为折射率，σ 为动态和末态的能级差(cm^{-1})，$[\Gamma]$为不可约表示 Γ 的维数。由计算式的推导中可以看出，这类跃迁只有 $4f^{N-1}5d$ 和 f^N 组态的状态的亲态 $|f^{N-1}\alpha SLJM\rangle$ 相同的情况下才能发生跃迁，这种关系我们称其为亲态选择定则，就是说 d 电子和 $|f^{N-1}\alpha SLJM\rangle$ 耦合成的激发态只能向 f 电子状态和 $|f^{N-1}\alpha SLJM\rangle$ 耦合成的 f^N 组态的状态跃迁，同时还必须注意 $|l_f m_f\rangle$ 和 $|f^{N-1}L''M''\rangle$ 耦合时属于相同壳层状态耦合，要遵从泡利原理。

三、Pr^{3+} 离子在 PrP_5O_{14} 晶体中 f-d 跃迁

Pr^{3+} 离子在晶体中的 f-d 跃迁报道很少，只见过 Pr^{3+} 在 $Y_3Al_5O_{12}$ 晶体中的文章[6]，我们最近在实验中发现了 Pr^{3+} 在五磷酸盐晶体中的 f-d 跃迁，荧光发射峰在 312 nm 和 333

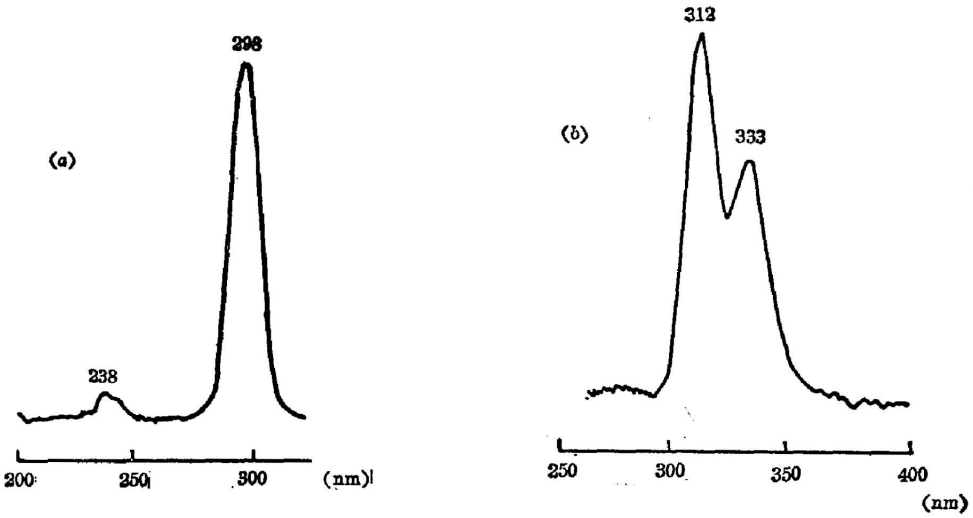

Fig. 1 Spectra of Pr^{3+} ions in PrP_5O_{14} crystals

a. excited spectra (λ_{em}=333 nm) *b*. fluorescent spectra (λ_{ex}=238 nm)

nm，激发光谱的峰值是 238 nm 和 298 nm，见图 1。下面我们利用上面给出的方法对 PrP_5O_{14} 晶体具体计算 f-d 跃迁几率。

Pr^{3+} 离子在 PrP_5O_{14} 晶体中的局部对称性近似为 C_{2v}，我们可以选用群链，$O_3 \supset C_{\infty v} \supset C_{2v} \supset C_s$，来完全分类状态，这样 d 电子的轨道波函数可写为[7]

$$\left.\begin{aligned}
&|2A_1A_1A'\rangle = |2\ 0\rangle,\\
&|2E_2A_1A'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\ 2\rangle + |2\text{-}2\rangle),\\
&|2E_2A_2A''\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\ 2\rangle - |2\text{-}2\rangle),\\
&|2E_1B_1A'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\ 1\rangle - |2\text{-}1\rangle),\\
&|2E_1B_2A''\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\ 1\rangle + |2\text{-}1\rangle)。
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Pr^{3+} 为 f^2 组态，跃迁应为 $4f5d$-f^2，f 组态的状态为 $^2F_{7/2}$，$^2F_{5/2}$，两态相差 2000 cm^{-1} 左右，在室温下，热反转效应不能将电子激发到 $^2F_{5/2}$，故只计算 d 电子和基态 $^2F_{7/2}$ 的耦合态就可以了。另外，从光谱图上很难分辨能级的精细结构，因此，我们考虑 $\left|l_d a \Gamma y, \frac{1}{2} m_s^d(^2F_{7/2})\right\rangle - {}^3H_4$ 的辐射跃迁几率，注意(2)式中的耦合系数 $\langle f^{N-1}L''M_{L''}L_f m_f | L'M_{L'}\rangle$，由于要遵从泡利原理，这样我们首先计算了 ^3H 态的耦合系数

$|^3H5\rangle = |3\ 3\rangle|3\ 2\rangle$,

$|^3H4\rangle = |3\ 3\rangle|3\ 1\rangle$,

$|^3H3\rangle = 0.5773|3\ 2\rangle|3\ 1\rangle + 0.8165|3\ 3\rangle|3\ 0\rangle$,

$|^3H2\rangle = 0.8165|3\ 2\rangle|3\ 0\rangle + 0.5773|3\ 3\rangle|3\text{-}1\rangle$,

$|^3H1\rangle = 0.488|3\ 1\rangle|3\ 0\rangle + 0.345|3\ 3\rangle|3\text{-}2\rangle + 0.8018|3\ 2\rangle|3\text{-}1\rangle$,

$|^3H0\rangle = 0.7715|3\ 1\rangle|3\text{-}1\rangle + 0.6172|3\ 2\rangle|3\text{-}2\rangle + 0.1543|3\ 3\rangle|3\text{-}3\rangle$,

$$|^3H\text{-}1\rangle=0.488|3\ 0\rangle|3\text{-}1\rangle+0.8018|3\ 1\rangle|3\text{-}2\rangle+0.345|3\ 2\rangle|3\text{-}3\rangle,$$
$$|^3H\text{-}2\rangle=0.8165|3\ 0\rangle|3\text{-}2\rangle+0.5773|3\ 1\rangle|3\text{-}3\rangle,$$
$$|^3H\text{-}3\rangle=0.5773|3\text{-}1\rangle|3\text{-}2\rangle+0.8165|3\ 0\rangle|3\text{-}3\rangle,$$
$$|^3H\text{-}4\rangle=|3\text{-}1\rangle|3\text{-}3\rangle,$$
$$|^3H\text{-}5\rangle=|3\text{-}2\rangle|3\text{-}3\rangle。$$

利用(3)式，计算了 d 电子各状态和 $^2F_{7/2}$ 的耦合态到 $^3H_4$ 态的电偶极跃迁的矩阵元平方 S 值，计算中取 $\langle d|r|f\rangle=0.9$ 原子单位[8]，具体结果列于表 1。利用(5)式和表 1，计算了 $2a\Gamma y(^2F_{7/2})$ 到 $^3H_4$ 态的辐射跃迁几率

$$\left.\begin{aligned}A(E_2A_1)&=7.73\times10^{-8}\chi\sigma^3,\\A(E_2A_2)&=9.19\times10^{-8}\chi\sigma^3,\\A(E_1B_1)&=15.36\times10^{-8}\chi\sigma^3,\\A(E_1B_2)&=20.44\times10^{-8}\chi\sigma^3,\\A(A_1A_1)&=17.72\times10^{-8}\chi\sigma^3,\end{aligned}\right\}\quad(7)$$

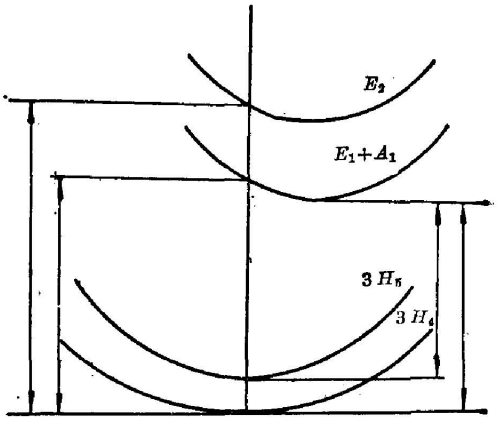

Fig. 2　Configurational coordinate diagram

根据图 1 和上面的计算结果和群论知识，我们给出下面的位形坐标图并指派了能级，见图 2。荧光光谱中两个峰值分别在 312 nm 和 333 nm，它们的能级差为 2021 cm^{-1}，光谱实验上测得 $^3H_5$ 和 $^3H_4$ 的能级差为 2049 cm^{-1}[9]，两者符合很好，因此，我们的指派是合理的。我们将折射率(约 $n=1.6$)和 σ 的值代入(7)式，就可得到具体的数量级 $A(E_1B_1)=1.87\times10^7$ sec^{-1}，$A(E_1B_2)=2.49\times10^7$ sec^{-1}，$A(A_1A_1)=2.16\times10^7$ sec^{-1}。这个结果说明，Pr^{3+} 离子的 f-d 跃迁几率比 f-f 跃迁几率大得多[10]，并且是宽带发射，这个特点是值得注意的。

Table 1　Matrix element square S values of electric dipolar transition $|2a\Gamma y(^2F_{7/2})\rangle\to|^3H_4M\rangle(10^{-20})$

$a\Gamma y$	M 4	3	2	1	0	−1	−2	−3	−4
E_2A_1A'	38.42	0.41	7.33	0.14	0.55	3.18	21.56	30.41	4.84
E_2A_2A''	38.42	0.73	27.33	0.14	0.55	3.18	21.56	30.41	4.84
E_1B_1A'	128.96	5.94	43.95	7.33	4.15	1.94	~0	11.33	~0
E_1B_2A''	182.86	47.68	9.54	0.83	28.33	1.94	~0	11.33	~0
A_1A_1A'	81.55	71.60	39.53	0.83	44.92	6.50	~0	~0	~0

参 考 文 献

[1] A. Bril, G. Blasse *et al.*; *J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117**, No. 3 (Mar), 346.
[2] R. C. Alig, R. C. Duncan, Jr; *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, No. 11 (Dec), 5837.
[3] J. W. Huang, H. W. Moos; *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, No. 5 (Sep), 2431.
[4] t. Hoshina; *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1980, **48**, No. 4 (Apr), 1261.
[5] M. V. Eremin; *Opt. and Spectrosc.*, 1969, **26**, No. 4 (Apr), 317.
[6] M. L. Meilman; *Opt. and Spectrosc.*, 1984, **57**, No. 2 (Aug), 145.
[7] 张思远;《分子科学与化学研究》, 1984, **4**, No. 2 (Jun). 173.
[8] W. F. Krupke; *Phys. Rev.*, 1966, **145**, No. 1 (May), 325.

[9] M. Szymanski; *J. Lumin.*, 1983, **28**, No. 1 (Mar). 87.
[10] 张思远,王庆元等;《物理学报》, 1984, **33**, No. 6(Jun), 874.

The *f–d* radiative transition probability of Pr^{3+} in PrP_5O_{14} crystals

ZHANG SIYUAN
(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

(Received 9 December 1986; revised 16 February 1987)

Abstract

In this paper, the calculation method of $4f^{N-1}5d$–f^N radiative transition probability is discussed, the parentage selectrive rule is proposed, and the *f–d* radiative transition probabilities of Pr^{3+} in PrP_5O_{14} crystals are calculated. The results show that the *f–d* transition probability of rare earth is much larger than *f–f* transition.

Key Words: transition probability; Pauli's exclusion principle.