

4T_2 和 2E 零声子线间隔与 场强参数之间的关系

李运奎

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

提 要

本文以 Tanabe-Sugano 矩阵为基础,通过分析和计算发现, 4T_2 和 2E 零声子线之间的间隔 Δ 与参数 D_q 、 B 、 C 和 ΔE (斯托克斯频移) 之间有简单的线性关系。举例说明了此关系式的应用,并对 P. T. Kenyon 晶场强度判据作了推导,指出了其在应用上的局限性。

关键词: 可调谐激光晶体。

一、引 言

终端声子激光晶体是一类较有发展前途的可调谐激光材料。近年来,人们在材料的制备、光谱特性的研究以及器件的制作等方面做了大量的工作,取得了重大进展。特别是 P. T. Kenyon et al.^[1] 所作的关于 Cr^{3+} 掺杂材料晶场强度的分类以及场强与光谱特性的关系,对于终端声子激光晶体的研制具有一定的指导意义。

本文通过 Δ 参数与晶场强度参数 D_q 、Racah 参数 B 和 C 以及斯托克斯频移 ΔE 之间关系式的推导,推出了 P. T. Kenyon 判据,并指出了其在应用上的局限性。

二、关系式的推导

根据 Tanabe-Sugano 能量矩阵^[2],对于 d^3 电子组态有:

$$E[{}^4T_2(t_2^3e)] = -2D_q - 15B, \quad (1)$$

$$E[{}^2E(t_2^3)] = -12D_q - 6B + 3C, \quad (2)$$

其中(2)式是忽略了组态 t_2^3-e' ($i=0, 1, 2, 3$) 之间的相互作用,直接取 2E 矩阵第一行第一列元素得到的。 2E 久期方程为四阶方程,求其精确解析解非常困难。我们试图用如下方法来求 t_2^3 组态的精确解析解。假定解 $E[{}^2E(t_2^3)]$ 具有如下形式:

$$E[{}^2E(t_2^3)] = -12D_q - xB + yC + z, \quad (3)$$

其中 x 、 y 和 z 为待定常数。对应一组 D_q 、 B 和 C , 通过计算机可求得 2E 久期方程的一个精确解 $E[{}^2E(t_2^3)]$ 。将三组 D_q 、 B 和 C 及相应的三个精确解代入(3)式可定出 x 、 y 和 z 。但(3)式假定 $E[{}^2E(t_2^3)]$ 为 D_q 、 B 和 C 的线性函数,仅由上法解出的 x 、 y 和 z 参数并不能

解释这一点。因此必须在 D_q 、 B 和 C 参数较大的变化范围内来观察 x 、 y 和 z 是否为常数。由于 D_q 的系数已定为常数, 因此只需考虑 B 和 C 的变化。这就是以下推导 Δ 关系式的基本思路。

由位形坐标图^[3]可知, ${}^4T_2(t_2^2e)$ 宽带峰能级与其零声子线有如下关系:

$$E_0[{}^4T_2(t_2^2e)] = E[{}^4T_2(t_2^2e)] - \frac{1}{2} \Delta E_s, \quad (4)$$

且有:

$$E_0[{}^2E(t_2^2)] = E[{}^2E(t_2^2)], \quad (5)$$

其中 ΔE_s 为斯托克斯频移。由 Δ 参数的定义有

$$\Delta = E_0[{}^4T_2(t_2^2e)] - E_0[{}^2E(t_2^2)]. \quad (6)$$

根据(1)(3)、(4)、(5)和(6)式得

$$\Delta = 10D_q - (15-x)B - yC - z - \frac{1}{2} \Delta E_s. \quad (7)$$

先取 $D_q = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_s = 2500 \text{ cm}^{-1}$, $B = 600 \text{ cm}^{-1}$, 观察 Δ 随 C 参数变化的情况。根据(1)式和(4)式先求出 $E_0[{}^4T_2(t_2^2e)]$, 然后根据 2E 久期方程求得不同 C 值时的 $E[{}^2E(t_2^2)]$, 再由(6)式和(5)式即可求得 Δ 。计算结果如表1所示。

Table 1 The variation of parameter Δ with parameter C

$C(\text{cm}^{-1})$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_{i+1} - \Delta_i(\text{cm}^{-1})$	$C(\text{cm}^{-1})$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_{i+1} - \Delta_i(\text{cm}^{-1})$
2500	2300.9	-304.9	3100	927.7	-304.4
2600	2496.0	-304.9	3200	668.3	-304.3
2700	2191.1	-304.7	3300	364.1	-304.3
2800	1386.4	-304.7	3400	59.8	-304.1
2900	1581.7	-304.5	3500	-244.3	
3000	1277.2	-304.5			

由表1可见, $\Delta_{i+1} - \Delta_i$ 的平均值为 -304.5 cm^{-1} , 正负偏差 0.4 cm^{-1} , 因此可以近似认为 Δ 随 C 作线性变化。由(7)式得:

$$y = -\partial\Delta/\partial C = -\frac{\overline{\Delta_{i+1} - \Delta_i}}{\Delta C} = -\frac{-304.5}{100} = 3.045.$$

表2列出了 Δ 随 B 变化的情况, 其中 D_q 和 ΔE_s 取值同上, C 取 3000 cm^{-1} 。

Table 2 The variation of parameter Δ with parameter B

$B(\text{cm}^{-1})$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_{i+1} - \Delta_i(\text{cm}^{-1})$	$B(\text{cm}^{-1})$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_{i+1} - \Delta_i(\text{cm}^{-1})$
550	1604.3	-65.9	610	1212.4	-64.6
560	1538.4	-65.6	620	1147.8	-64.4
570	1472.8	-65.4	630	1083.4	-64.2
580	1407.4	-65.2	640	1019.2	-64.1
590	1342.2	-65.0	650	955.1	
600	1277.2	-64.8			

由表2可知, $\overline{\Delta_{i+1} - \Delta_i} = -64.9 \text{ cm}^{-1}$, 其最大偏差 $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$ (相对误差不过 $\pm 1.5\%$), 因此也可近似认为 Δ 随 B 作线性变化。由(7)式得

$$(15-\alpha) = -\partial\Delta/\partial B = -\frac{\Delta_{i+1}-\Delta_i}{\Delta B} = \frac{-64.9}{10} = 6.49.$$

常数 z 可以由表 1 及相应的 D_q , ΔE_i 值或表 2 及相应的 D_q , ΔE_i 值, 利用 (7) 式计算而得到。求得 z 的平均值为 $z=443 \text{ cm}^{-1}$ 。

因此有

$$\Delta = 10D_q - \frac{1}{2} \Delta E_i - 6.49B - 3.045C - 443(\text{cm}^{-1}). \quad (8)$$

三、应用举例

根据 B. Struve 和 G. Huber 所测的有关 Ga 石榴石的实验结果^[4], 有如表 3 所列的数据。其中 ΔE_i 是根据 (4) 式求得的, C 由 ${}^2E(t_2^2e)$ 能级的位置与 2E 久期方程的解拟合而得, 最后一列数据 Δ_{cal} 是根据 (8) 式计算的结果。

Table 3 The parameter D_q , B , C , ΔE_i and Δ of Ga-garnets doped with Cr^{3+}

	$D_q(\text{cm}^{-1})$	$B(\text{cm}^{-1})$	D_q/B	$C(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E_i(\text{cm}^{-1})$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_{\text{cal}}(\text{cm}^{-1})$
YGG	1630	639	2.55	3235	2400	650	659
GGG	1597	626	2.55	3236	2460	380	381
YSGG	1613	630	2.56	3253	2680	350	353
GSGG	1563	638	2.45	3237	2290	50	45
LLGG	1480	619	2.39	3309	2600	-1000	-1036

由表 3 可见, 由 (8) 式计算的 Δ 参数与由实验结果分析所得到 Δ 参数相差甚小。根据 (8) 式的推导过程可知, 此式至少在计算 $B=(600\pm 50)\text{cm}^{-1}$ 和 $C=(3000\pm 500)\text{cm}^{-1}$ 范围内的 Δ 参数是可行的。

四、讨论

(1) 根据 P. T. Kenyon 所提出的判据^[5]可知, $D_q/B=2.3$ 是场强与弱场介质的分界线(近似的), 此时应有 $\Delta=0$ 。下面根据 (8) 式来推导这一结论。

先令 $\Delta=0$, 得 $10\frac{D_q}{B} - \frac{1}{2}\frac{\Delta E_i}{B} - 6.49 - 3.045\frac{C}{B} - \frac{443}{B} = 0$ 。对 Cr^{3+} 掺杂的介质, 一般有 $\Delta E_i/B=4$, $B=600\text{cm}^{-1}$ 。如果取 $C/B=4.5$, 则有 $D_q/B=2.3$, 这正是 Kenyon 的结论。从表 3 可知, 对于 LLGG: Cr^{3+} 晶体, $D_q/B=2.39>2.3$, 然而却出现了 $\Delta=-1000\ll 0$ 的情况。这与 P. T. Kenyon 判据显然是矛盾的。这个问题可以从 P. T. Kenyon 判据的推导过程得到解释, 即其中采用了 $C/B=4.5$ 这一条件。事实上, 表 3 所列的 C/B 值均大于 4.5, 约为 5, 如果取 $C/B=5$, 则由 (8) 式得

$$D_q/B=2.45. \quad (9)$$

这样对于 LLGG: Cr^{3+} 晶体就有 $D_q/B<2.45$, 从而 $\Delta<0$ 。由此可见, P. T. Kenyon 判据只是一个近似的判定介质晶场强弱的条件。

(2) 在 Tanabe-Sugano 能级图中^[6], 所标的 4T_2 为宽带峰能级 $E[{}^4T_2(t_2^2e)]$, 4T_2 的

零声子线在 4T_2 宽带峰下方 $\frac{1}{2} \Delta E_s$ 处[见(4)式], 因此, 若直接从 Tanabe-Sugano 能级图中测量, 是得不到 Δ 的, 得到的只是 4T_2 宽带峰与 2E 能级的间隔 Δ' 。相应于 $\Delta'=0$, D_q/B 减小到 2.1[按 Kenyon 判据, 如果按(9)式, D_q/B 减小到 2.25]相差部分正好是由斯托克频移所引起的 0.2。

因为有些文献上在能级图中标 Δ 时, 并没有特别声明 4T_2 为零声子能级, 而只是笼统地称 4T_2 能级, 因而容易引起混淆。这一点需特别注意。

参 考 文 献

- [1] P. T. Kenyon *et al.*; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1982, **QE-18**, No. 8 (Aug), 1189.
- [2] Y. Tanabe, S. Sugano; *J. Phys. Soc. Japan.* 1954, **9**, No. 5 (Sep/Oct), 753.
- [3] Lumb; *Luminescence Spectroscopy*, (Academic Press London New York San Francisco, 1978), **56**.
- [4] B. Struve, G. Huber; *Appl. Phys. (B)*, 1985, **31**, No. 4 (Apr), 195.

Relation among the interval of 4T_2 and 2E zero-phonon lines and crystalfield strength parameter

LI YUNKUI

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

(Received 13 March 1987; revised 5 June 1987)

Abstract

The simple linear relation between Δ (the gap between 4T_2 and 2E zero-phonon lines) and parameters D_q , B , C and ΔE_s (Stoke's shift), was discovered by analysis and calculations on the basis of Tanabe-Sugano matrices. The applicability of the relationship was explained on some examples. The crystal-field strength criterion made by P. T. Kenyon was deluded and its limitation in the application was pointed out.

Key words: tunable laser crystal.