

MgF₂: V²⁺ 晶体能级和振动结构的 DV-X_α 研究

张 冰

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 激光光谱学开放实验室, 合肥 230031)

祝继康

(上海计算机软件技术开发中心, 上海 200040)

提 要

首次用 DV-X_α 方法计算了终端声子激光晶体 MgF₂: V²⁺ 的电子能级和振动结构, 给出的晶场能级与实验值相当接近. 使用晶格振动的“呼吸”模型, 得到了基态 ¹B_{1g} 和第一激发态 ¹B_{2g} 的振动势能曲线. 在简谐振动近似下, 它们分别具有 454 cm⁻¹ 和 460 cm⁻¹ 的声子能量, 与实验值 399 cm⁻¹ 符合很好. 另外, 还获得晶体振动的黄昆参数, 激活能, 和 Franck-Condon 交距等参数. 计算了四种温度 (0K, 2K, 77K 和 300K) 下的振动线形, 并与 2K 的实验吸收谱作了比较.

关键词 能级, 振动结构, DV-X_α 方法.

1 前 言

在固体激光材料中, 终端声子激光晶体一直是人们研究的重要对象, 特别是 1978 年 Walling 等人^[1] 获得了紫翠宝石 (BeAl₂O₄: Cr³⁺) 在室温下可调谐的激光输出后, 终端声子激光晶体引起人们更广泛的注意.

MgF₂: V²⁺ 晶体是一种较早期的激光晶体, 它在 1966 年实现了激光运转^[2], 在 1981 年实现了激光在 1.07~1.15 μm 的波长调谐^[3], 是一种典型的终端声子激光晶体. 已知激光作用产生在 V²⁺ 离子 ⁴T_{2g} → ⁴A_{2g} 电子跃迁的振动边带上^[2,3], 由于环境畸变, V²⁺ 离子的环境对称性已由 O_h 降为 D_{2h}, 与激光运转密切有关的 ⁴T_{2g} 能级发生分裂. 有必要研究低对称晶场对于能级的影响, 求出 ⁴T_{2g} 的能级分裂值. 另外, 晶格振动将对电子跃迁产生影响, 而电子跃迁将使晶格振动发生变化, 而要研究这种电子与晶格的相互作用, 首先需要对晶格振动进行研究.

离散变分 X_α 方法 (简称 DV-X_α) 是 Ellis 等人在 X_α 近似^[4] 的基础上发展起来的^[5], 目前, DV-X_α 方法已被广泛应用于大分子和固体的电子结构研究^[6~10].

在我们以前的系列工作中^[11~14], 用 MS-X_α 方法计算了几种激光晶体的电子结构, 但都未涉及振动研究. 本文首次使用 DV-X_α 方法计算了 MgF₂: V²⁺ 晶体的电子能级和振动结构, 这些计算结果对于进一步研究终端声子激光晶体的性质是很有意义的.

2 计算方法

收稿日期: 1992 年 3 月 2 日; 收到修改稿日期: 1992 年 4 月 23 日

MgF₂: V²⁺ 晶体是以掺杂离子 V²⁺ 为发光中心的, V²⁺ 离子位于晶体中 D_{2h} 格位^[15]. 为了研究晶格对发光中心的影响, 以离子 V²⁺ 为中心, 根据一级近邻近似法则, 从晶体中选出 (VF₆)⁴⁻ 为研究对象. 其中, F₆ 是最邻近 V²⁺ 离子的六个氟离子, 表示晶格的作用. (VF₆)⁴⁻ 是畸变的八面体, 满足 D_{2h} 对称性.

在吸收光子的作用下, 发光中心附近的原子依照各种简正模式振荡着, Markham 等人^[16] 认为存在一种起主导作用的振动模式, 而其他模式与此比较可以忽略, 所以他们提出了位形坐标模型^[16~18] 来描述晶格的振动, 这个模型假定, 只需要考虑一种最有代表性的晶格振动模式, 这个模式称为“呼吸”模式. 在这个模式中, 发光中心周围的离子同时收缩和膨胀地振动. 根据位形坐标模型, 在一级近邻近似下, 我们只需要考虑 V²⁺ 周围的六个氟离子同时收缩和膨胀地振动. 如果以六个氟离子相对钒离子的平均距离作为位形坐标 Q , 基态和激发态的振动势能分别为

$$E_a(Q) = (1/2)m\omega^2(Q - Q_0)^2, \quad (1)$$

$$E_b(Q) = E_{ab} - a\hbar\omega(m\omega/\hbar)^{1/2}(Q - Q_0) + (1/2)m\omega^2(Q - Q_0)^2, \quad (2)$$

式中, Q_0 为基态平衡点的位形坐标, a 为无量纲的常数, 表示光子与晶格振动的相互作用大小, 容易证明, $S = (a^2/2)$ 就是有名的黄昆参数.

从(1)和(2)式可以看出, 基态和激发态都是谐振子近似的, 只是它们的平衡点位置不一样, 根据(2)式可求出激发态的平衡点位置 Q_0' , 两态平衡点位置之差就是 Franck-Condon 交距 (offset)

$$\Delta Q = Q_0' - Q_0 = a(\hbar/m\omega)^{1/2}. \quad (3)$$

由振动势能[见(1)式和(2)式]可得到基态和激发态的振动波函数 $|a\alpha\rangle$ 和 $|b\beta\rangle$, 以及振动能量

$$\varepsilon_{a\alpha} = [x + (1/2)]\hbar\omega, \quad (4)$$

$$\varepsilon_{b\beta} = [\beta + (1/2)]\hbar\omega + E_{ab} - (a^2/2)\hbar\omega. \quad (5)$$

由电子态 $|a\rangle$ 到 $|b\rangle$ 跃迁产生的线形函数^[14] 为

$$I_{ab}(E) = A_{v_a} \sum |\langle a\alpha | b\beta \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{b\beta} - \varepsilon_{a\alpha} - E), \quad (6)$$

式中, A_{v_a} 代表初态 $|a\rangle$ 的各声子态 $|\alpha\rangle$ 根据热分布进行统计平均.

2.1 $T = 0\text{K}$ 时的线形函数

由(6)式可以得

$$I_{ab}(E) = \sum_{p=0}^{\infty} \exp(-a^2/2) [(a^2/2)^p / p!] \sigma[p\hbar\omega - E_{ab} - (a^2\hbar\omega/2) - E]. \quad (7)$$

(7)式为由一系列具有不同权重的 δ 函数组成, 这些权重随 p 的增加而增加, 在 $(a^2/2)$, 即黄昆参数 S 时, 达到最大值, 然后随 p 的增加而减少.

2.2 任意温度下的线形函数为

$$I_{ab}(E) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta(p\hbar\omega + E_{ab} - a^2\hbar\omega/2 - E) \exp[(p\hbar\omega/2kT) - (a^2/2)\coth(\hbar\omega/2kT)] I_p[(a^2/2)\operatorname{csch}(\hbar\omega/2kT)] \quad (8)$$

体系的振动势能见(1)式和(2)式, 是利用 DV-X_a 方法获得的, 在平衡点 Q_0 附近, 变换位形坐标 Q 的大小(保持(VF₆)⁴⁻ 的构型不变), 使用 DV-X_a 方法, 求出对应每一 Q 值时(VF₆)⁴⁻ 的电子总能量, 然后在平衡点附近作谐振子近似, 就能获得体系的振动势能.

本文取 DV-X_a 计算的离散点为 1800, α 值均取为 0.7, 并且考虑了(VF₆)⁴⁻ 周围 27 个晶胞

中原子的影响.

3 结果与讨论

3.1 电子结构和晶场能级

利用 DV-X_α 方法可以求出(VF₆)⁴⁻ 处于平衡位置($Q_0 = 0.1992 \text{ nm}^{[15]}$)时(VF₆)⁴⁻ 的自旋极化分子轨道,表 1 列出 5 个自旋极化的 3d 轨道.

Table 1 One-electron eigenvalues of crystal-field orbitals for (VF₆)⁴⁻

Orbital (<i>O_h</i>)	Orbital (<i>D_{2h}</i>)	Energy (eV)	Orbital (<i>O_h</i>)	Orbital (<i>D_{2h}</i>)	Energy (eV)
3e _g ↓	7a _g ↓	-6.5038	3e _g ↑	7a _g ↑	-9.5001
	4b _g ↓	-7.1252		4b _g ↑	-10.029
2t _{2g} ↓	2b _{3g} ↓	-8.4238	2t _{2g} ↑	2b _{3g} ↑	-11.472
	2b _{2g} ↓	-8.4515		2b _{2g} ↑	-11.509
	6a _g ↓	-8.5598		6a _g ↑	-11.568

V²⁺ 离子有三个 d 电子,基态占据 2t_{2g} 的三个自旋向上轨道,光谱顶为 ⁴B_{1g} (*O_h* 群下为 ⁴A_{2g}). 电子分别从这三个轨道向 e_g ↑ 的 b_g ↑ 轨道跃迁,就可得到 ⁴T_{2g} 的三个子能级 ⁴B_{3g}, ⁴B_{2g} 和 ⁴A_g. 而电子从同样的三个轨道向 e_g ↑ 的 a_g ↑ 轨道跃迁,也可得到 ⁴T_{1g} 的三个子能级 ⁴B_{2g}, ⁴B_{3g} 和 ⁴B_{1g}. 作以上跃迁的过渡态计算就得到了 ⁴T_{2g} 和 ⁴T_{1g} 的子能级位置. 如表 2 所示,计算的能量值与实

Table 2 Crystal-field energy levels for MgF₂: V²⁺ (cm⁻¹)

Symmetry <i>O_h</i>	Symmetry <i>D_{2h}</i>	Energy	Averaged 10D _q	Expt. [19]
⁴ T _{2g}	⁴ B _{2g} (2b _{2g} ↑ → 4b _g ↑)	11643	11999	11592
	⁴ B _{3g} (2b _{3g} ↑ → 4b _g ↑)	11938		
	⁴ A _g (6a _g ↑ → 4b _g ↑)	12417		
⁴ T _{1g}	⁴ B _{3g} (2b _{2g} ↑ → 7a _g ↑)	15906		16911
	⁴ B _{2g} (2b _{3g} ↑ → 7a _g ↑)	16201		
	⁴ B _{1g} (6a _g ↑ → 7a _g ↑)	16681		

验吸收峰值^[19]相当接近. 基态 ⁴A_{2g} 与 ⁴T_{2g} 的间距就是晶格场参数 10D_q 值. 从表 2 中可以看出, ⁴T_{2g} 的低对称晶场分裂几百 cm⁻¹ 数量级,由此可说明实验吸收谱^[19]中的零声子跃迁 10081 cm⁻¹ 和 10099 cm⁻¹ 尖峰分裂只能是由于电子自旋和轨道耦合所造成的,并且,这两个尖峰都是 ⁴T_{2g} 中的 ⁴B_{2g} 的 *L-S* 分裂值. 在以后的文章中,我们将专门讨论 *L-S* 耦合分裂情况. 现在,我们主要研究基态 ⁴B_{1g} 与第一激发态 ⁴B_{2g} 之间的光跃迁.

3.2 振动谱

在 Q_0 附近,以 1 pm 的间距变化 Q 值的大小,对应于每一 Q 值,使用 DV-X_α 方法获得基态的电子总能量. 如图 1(b)所示,这是一个近似的抛物线型,其平衡位置与 X 光衍射数据^[15]只相差 1 pm. 在平衡点附近作谐振子近似,得到一条抛物线(见图 1(b)实线). 与(1)式比较,得到基态的声子能量 454 cm⁻¹. 对应于同样的值,作 2b_{2g} ↑ → 4b_g ↑ 的跃迁,求出激发态 ⁴B_{2g} 的电子

总能量, 同样形成一个近似的抛物线型. 如图 1 (a) 所示, 激发态与基态的平衡点位置相差 1.7 pm 即为 Franck-Condon 交距. 作谐振子近似, 并与 (2) 式比较, 获得激发态声子能量为 460 cm^{-1} , 这与基态的声子能量是非常接近的, 令其相等, 就形成线性模式, 能适用于本文的计算方法.

实验上对 $\text{MgF}_2 : \text{V}^{2+}$ 晶体的声子能量已经作了测量^[20], 其中最强的声子能量为 399 cm^{-1} . 从 Johnson 等人^[1,2] 的文章中可以看出, 这个声子能量是在光吸收和发射过程中起主导作用的模的能量. 本文计算的声子能量与它相当符合, 这从另一方面证明了位形坐标模型可以用来研究 $\text{MgF}_2 : \text{V}^{2+}$ 晶体的振动.

根据 Franck-Condon 交距, 求出耦合因子 $a = 3.22$ 和黄昆参数 $S = 5.18$, 其中黄昆参数与文献^[19] 的实验值 $S = 5$ 相当接近.

另外, 有个很重要的量叫激活能 ΔE_c , 它等于激发态和基态势能交叉点能量与激发态最小能量之差, 激活能与激发态到基态的无辐射跃迁几率密切相关, 根据定义, 通过 (1) 和 (2) 式可以求出激活能:

$$\Delta E_c = \frac{(E_{ab} - 2S\hbar\omega)^2}{4\hbar\omega}, \quad (9)$$

式中 E_{ab} 为激发态在 Q_0 处的能量, 从表 2 可知 $E_{ab} = 11643 \text{ cm}^{-1}$, 代入参数, 求出 $\Delta E_c = 5119 \text{ cm}^{-1}$, 计算的振动参数列在表 3, 并与已知的部分实验值比较.

Table 3 Vibronic parameters for ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$ transition of $\text{MgF}_2 : \text{V}^{2+}$ crystal

	Calculated values	Expt.
Vibrational frequency $\hbar\omega$ (cm^{-1})	454	399 ²⁰
Huang-Rhys parameter S	5.18	5 ¹⁹
Activation energy ΔE_c (cm^{-1})	5119	
Fluorescent broadening $S\hbar\omega$ (cm^{-1})	2352	1900 ¹⁹
Coupling factor a	3.22	
Franck-Condon offset ΔQ (nm)	0.17	

从方程 (7) 求出 $T = 0\text{K}$ 时的线型, 如图 2(a) 所示. 另由 (8) 式求出 $T = 2\text{K}$, 77K 和 300K 时的线型函数, 如图 2(b)、图 2(c) 和图 2(d) 所示. 在这些图中, 每个 δ 函数用垂直线标出, 其高度等于 δ 函数的权重. 将 2K 时的线型用一平滑曲线拟合, 并与 $\text{MgF}_2 : \text{V}^{2+}$ 晶体在 2K 时的吸收谱^[19] 相比较. 如图 3 所示, 其中实线是吸收谱, 虚线是计算结果. 两曲线非常类似, 只是计算的带宽比实验值偏大, 这是由于计算的振动能量比实验值偏大所造成的.

实验上得出 $\text{MgF}_2 : \text{V}^{2+}$ 的荧光谱^[19] 的发射展宽大于 1900 cm^{-1} , 这个值应该等于 S 倍的声子能量, 使用本文的计算值, 可得到计算的荧光展宽为 2352 cm^{-1} , 这个值比实验值略为偏大.

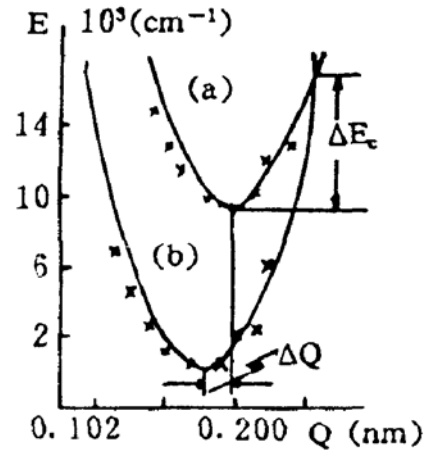


Fig. 1 Vibronic potential of $(\text{VF}_6)^{4-}$ in coordinated model (a) the first excited state ${}^4B_{2g}$, (b) ground state ${}^4B_{1g}$

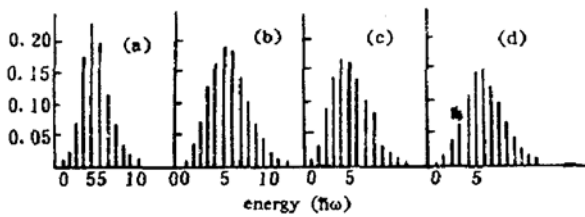


Fig. 2 The line shape of ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$ for four different temperature (a) $T = 0\text{K}$; (b) $T = 2\text{K}$; (c) $T = 77\text{K}$; (d) $T = 300\text{K}$

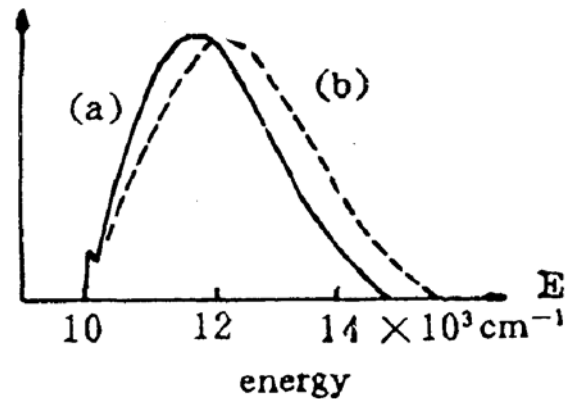


Fig. 3 Comparison of line-shape calculated [(b) the dashed curve] and absorption band [(a) the solid curve] for ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$

4 结 论

本文的计算结果表明, DV- X_n 对终端声子激光晶体的计算是相当满意的, 它为准确获得晶体的能级和电子总能量提供了一种很好的方法. DV- X_n 方法与位形坐标模型的结合, 使复杂的振动问题变得简单明了. 事实上, 计算结果表明, “呼吸”振动模在这类晶体的振动模中占主导地位. 虽然以上研究未能从微观角度对电子与声子的相互作用机理进行较深入地研究, 但是本文报导的振动参数和振动线型为进一步研究晶体的激光调谐范围和增益函数提供了很好的理论数据.

感谢中国科学院固体物理所郑庆祺研究员提供了 DV- X_n 计算程序, 并作了有益的讨论.

参 考 文 献

- [1] J. C. Walling, H. P. Jenssen, R. C. Morris *et al.*, Tunable-laser performance in $\text{BeAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$. *Opt. Lett.*, 1979, 4(6):182~183
- [2] L. F. Johnson, H. J. Guggenheim, R. A. Thomas, Phonon-terminated optical Masers. *Phys. Rev.*, 1966, 149(1):179~185
- [3] P. F. Moulton, Advance in divalent transition metal laser. *Appl. Phys.*, 1982, B28(4):233~236
- [4] J. C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, 1951, 81(3):385~390
- [5] D. E. Ellis, G. S. Painter, Discrete variational method for the energy-band problem with general potentials. *Phys. Rev.*, 1970, B2(8):2887~2898
- [6] H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko, Discrete variational X_n cluster calculations. *J. Phys. Soc. Japan*, 1978, 45(3):875~883
- [7] J. Guo, D. E. Ellis, E. E. Alp *et al.*, Polarized copper K-edge X-ray-absorption spectra in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. *Phys. Rev(B)*, 1990, 42(1):251~265
- [8] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi *et al.*, Calculations of molecular ionization energies using a self-consistent-charge Hartree-Fock-Slater method. *J. Chem. Phys.*, 1976 65(9):3629~3634
- [9] H. P. Cheng, R. S. Berry, R. L. Whetten, Electronic structure and binding energies of aluminum clusters. *Phys. Rev(B)*, 1991, 43(13):10647~10653
- [10] 张冰, 路铁群, 祝继康, 离散变分 X_n 的双电子计算及 $\text{MgF}_2 : \text{Ni}^{2+}$ 的晶场能级. *光学学报*, 1989, 9(4):341~345
- [11] 张冰, 祝继康, 刘颂豪, $\text{MgF}_2 : \text{Ni}^{2+}$ 的晶场能级和光学吸收强度. *量子电子学*, 1985, 12(7):7~12
- [12] Zhu Jikang, Zhang Bing, Liu Songhao, MS X_n study of energy levels and optical absorption intensities of the

- laser crystal Ni : MgF₂ Chem. Phys. Lett., 1985, 119(2~3):141~143
- [13] 祝继康, 陈继峰, 刘颂豪, 激光晶体 MgF₂ : Co²⁺ 的 MS-X_a 计算. 中国科学(A), 1986, (12):1329~1334
- [14] 祝继康, 张冰, 刘颂豪, 偏硼钡晶体倍频系数和紫外吸收边的计算. 光学学报, 1985, 5(3):217~223
- [15] W. H. Baur, Über die verfeinerung der kristallstruktur einiger vertreter des rutiltyps; TiO₂, SnO₂, GeO₂ and MgF₂. Acta Cryst., 1956, 9:515~519
- [16] J. J. Markham, F-Centers in alkali halides. ed by F. Seitz, D. Turnbull, supplement 8 to Solid State Physics, New York: Academic Press, 1966
- [17] T. H. Keil, Shapes of impurity absorption bands in solids. Phys. Rev., 1965, A140(2):601~617
- [18] B. Di. Bartolo, R. C. Powell, Phonons and resonances in solids. New York: Wiley-Interscience, 1976
- [19] L. F. Johnson, H. L. Guggenheim, Phonon terminated emission from V²⁺ ions in MgF₂. J. Appl. Phys., 1967, 38(12):4837~4842
- [20] A. S. Barkkr, Jr., Transverse and longitudinal optic mode study in MgF₂ and ZnF₂. Phys. Rev., 1965, A136(5):1290~1295

DV-X_a studies on the energy levels and vibrational structure of MgF₂ : V²⁺ crystal

ZHANG Bing

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031)

ZHU Jikang

(Shanghai Development Center of Computer Software, Shanghai 200040)

(Received 2 March 1992; revised 23 April 1992)

Abstract

The energy levels and vibrational spectra of MgF₂ : V²⁺ crystal are calculated by using discrete variational X_a method. The vibronic frequencies, Franck-Condon offset, Huang-Rhys parameter, and activation energy are obtained. The vibronic frequencies of ground state ⁴B_{1g} and the first excited state ⁴B_{2g} are 454 cm⁻¹ and 460 cm⁻¹, respectively, which are near the experimental value 399 cm⁻¹. And the vibronic potentials in 0K, 2K, 77K and 300K are presented.

Key words energy levels, vibrational structure, discrete variation X_a(DVX_a)