



固体 激光材料 光谱物理学

● 罗遵度 黄艺东 著

福建科学技术出版社



固体激光材料 光谱物理学

● 罗遵度 黄艺东 著

江苏工业学院图书馆
藏书章

福建科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

固体激光材料光谱物理学/罗遵度,黄艺东编著.

—福州:福建科学技术出版社,2003.7

ISBN 7-5335-1962-0

I. 固… II. ①罗…②黄… III. 激光材料-光谱学 IV. TN244

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 002072 号

- | | |
|------|----------------------------------|
| 书 名 | 固体激光材料光谱物理学 |
| 著 者 | 罗遵度 黄艺东 |
| 出版发行 | 福建科学技术出版社(福州市东水路 76 号,邮编 350001) |
| 经 销 | 各地新华书店 |
| 印 刷 | 福建省地质印刷厂 |
| 开 本 | 787 毫米×1092 毫米 1/16 |
| 印 张 | 18.25 |
| 插 页 | 5 |
| 字 数 | 426 千字 |
| 版 次 | 2003 年 7 月第 1 版 |
| 印 次 | 2003 年 7 月第 1 次印刷 |
| 印 数 | 1—1 200 |
| 书 号 | ISBN 7-5335-1962-0/O·28 |
| 定 价 | 40.00 元 |

书中如有印装质量问题,可直接向本社调换

序

中国科学院福建物质结构研究所罗遵度研究员从事激光晶体的能级结构、光谱和新材料研究三十多年,取得多项有意义的科研成果并发表百余篇学术论文。近年他的学生黄艺东又完成了在法国的博士后研究回到福建物质结构研究所任研究员,继续固体激光材料研究。他们在取得丰硕成果的同时,又从物理学基础上对这些成果进行了比较系统的分析、归纳和总结,撰写了《固体激光材料光谱物理学》一书。

遵照中国科学院福建物质结构研究所创始人卢嘉锡院士“理论与实验结合、物理与化学结合和结构与性能结合”方针,福建物质结构研究所成立四十多年来,在晶体材料领域已经取得一系列闻名遐迩的优秀成果。他们完成的这一著作,实际上也是该所历年来某一方面研究工作的总结。我曾在该所任职,对情况较为熟悉,所以乐意为此书作序。

这是一本理论联系实际的书。著者将群论中的群链方法系统地应用到固体激光材料中稀土和过渡族离子的晶场能级和相关的光谱性能的理论计算中,对激光材料中的辐射和无辐射跃迁过程、晶格振动对光谱性能的影响以及离子之间的能量传递等重要微观过程的规律进行了十分细致的分析,又从基本原理出发统一推导出所需的计算公式,将它们具体地应用到许多固体激光材料的结构与性能之间关系的研究中。他们从阐述基本理论出发,系统地分析和总结已取得的一系列科研成果。另一方面,书中还介绍了固体激光材料研究工作的进展和今后发展的展望。

我相信,这本书对从事固体光谱、发光及激光材料研究工作的物理、化学和材料科学研究和教学工作的研究人员、教师及研究生是一本很有用的参考书。

张朝二

2003年5月

前言

激光技术在工业、农业、交通运输、通信、医疗、科学研究和国防等领域已经得到十分广泛的应用,也深入到人们的日常生活中,其中特别值得一提的是信息产业和新能源研究。前者是二十一世纪初的一个关键技术和产业,其投入和产出都相当可观,也是我国今后十到二十年里要大力发展的一个重点领域,它需要大量信息录入和显示用的激光光源。新能源研究方面,激光受控热核反应是关系到新世纪人类生存和发展的一个重要领域,它需要利用大功率激光器。在种类繁多的激光器中,固体激光器系统紧凑、使用方便、易于调谐、光束质量好,这些优点是气体、液体等介质的激光器所无法比拟的。因此,在今后一段时间里,发展新的、性能更好的固体激光器仍然是一个十分重要的研究领域。

诚然,经过四十多年的发展,固体激光材料研究已趋于成熟,人们已经对多种激光材料的各种光谱性能和激光性能有了较为深入的了解。但是,今天要按照特定性能要求去寻找一种合适的材料也仍然是困难的。无疑,有了这几十年的科学积累,现在比以往任何时候都更有条件朝着材料分子设计的方向努力。为此就要求材料研究工作者更深入地掌握与固体激光材料主要微观机制有关的光谱物理学理论。

本书写作的目的正是为读者提供一本固体激光材料光谱物理学基础的参考书。书中将叙述光的发射、吸收、晶格振动对光谱性能的影响、无辐射跃迁、离子之间能量传递等重要微观过程的基本理论知识。从基本物理定理和公式出发,联系材料的结构和化学组成,对其光谱和激光性能进行解释和分析。书中把固体激光材料作为光谱物理学原理的具体应用对象,其大部分内容同样适合于发光材料的光谱研究和稀土及过渡族离子的光谱物理学和化学研究。本书第一章讲述原子光谱的基础知识,主要是让读者熟悉有关激光材料的文献书籍中经常出现的能级符号,掌握光谱性能研究的最基本知识;第二章讲述对称性的数学理论——群论的基本知识及其在激活离子能级理论中的应用,包括矩阵元计算中的重要系数和定理;第三章讲述介质中稀土离子晶场能级的分析和计算,着重于群链方法的应用;第四章讲述光的发射和吸收的基本定律和计算公式,从介质中(而不是像许多参考书中那样从真空中)电磁波的基本方程出发统一导出发射和吸收跃迁的几率、吸收系数、吸收(发射)截面、振子强度等光谱参数的计算公式,避免了许多书籍和文献上关于折射率改正因子的混乱或不一致。在各向异性介质辐射跃迁几率的计算中,首次明确地采用了概率论条件概率的全几率定律,澄清了关于这一几率计算上的模糊认识;第五章讲述晶格振动对激活离子光谱性质的影响,包括光的发射和吸收中的晶格弛豫和光谱线的热加宽、热位移等问题;第六章讲述介质中过渡族离子能级和光谱性质,特别介绍了晶体中三价铬离子光谱参数的估算方法;第七章讲述无辐射跃迁,介绍了弱耦合和强耦合近似下的无辐射跃迁几率计算,也介绍了关于无辐射跃迁过程研究的某些新进展;第八章介绍介质中激活离子之间的能量传递和迁移理论;第九章针对固体激光材料,讲述其激光和热学等性能的若干基本知识;第十章则分析了激光晶体,包括自倍频、自混频和拉曼散射等复合

功能;第十一章专门讨论非晶材料,讲述了激光玻璃的光谱性质,着重描述非晶材料中激活离子的结构与光谱性能之间关系的表观晶场方法,并以光纤放大器材料为例分析其增益曲线;第十二章概述固体激光材料的发展展望及实验研究方法的若干新进展;最后在附录里列出光谱计算中经常用到的群表示理论的重要表格和光谱线热效应有关的表格。

本书的重点是物理基础,书中虽然提到某些材料的具体的光谱和激光性能,但仅仅是片鳞只爪,材料的许多具体性能和对许多问题的深入研究读者可以直接查找文献。限于篇幅,同行专家所做的许多出色的研究工作书中无法引用,望予谅解。由于著者水平的限制,书中一定还有不少错误或者遗漏之处,望读者不吝指正。

本书涉及激光材料结构化学基础研究的工作,在结构化学国家重点实验室完成并得到该室基金资助,写作和出版过程中得到中国科学院福建物质结构研究所领导的支持和帮助。中国科学院张乾二院士热情地为本书写了序,中国科学院苏锵院士对本书的出版曾给予大力的推荐,陈学元、黄妙良等人阅读本书的初稿并提出了许多宝贵的意见。在此一并表示衷心的感谢。

著者

2003年5月于福州

目 录

第一章 原子光谱学基础	(1)
一、单电子原子(离子)的能级	(1)
二、多电子原子的能级结构	(4)
三、过渡金属离子的能级结构	(10)
四、自由稀土离子的能级结构	(11)
第二章 对称性数学理论基础	(20)
一、对称性的数学描述	(20)
二、群的基本概念	(21)
三、群表示理论	(23)
四、群的直积和群表示的直积	(25)
五、点群及其表示	(26)
六、对称性与介质中离子的量子理论	(29)
七、全对称群和角动量理论的基本知识	(31)
八、不可约张量算符和矩阵元的计算	(35)
第三章 介质中的稀土离子	(39)
一、晶场对激活离子的作用	(39)
二、稀土离子的能级分裂	(41)
三、晶场计算中的群链方法	(46)
第四章 光的发射和吸收	(55)
一、电磁场与激活离子的相互作用	(55)
二、发射和吸收过程及其几率的数学表示式	(57)
三、辐射跃迁的选择定则	(61)
四、吸收系数、吸收(发射)截面和振子强度	(65)
五、爱因斯坦系数及其与光谱系数的关系	(69)
六、Judd-Ofelt 参数的计算	(70)
第五章 晶格振动与激活离子的光谱性质	(78)
一、晶格振动	(78)
二、杂质进入晶格后引起的晶格振动模的变化	(83)
三、光的发射和吸收中的晶格弛豫	(84)
四、光谱线热加宽和热位移的主要机制	(90)
五、单声子吸收(发射)对谱线宽度的贡献	(91)
六、声子拉曼散射对谱线宽度的贡献	(95)
七、光谱线热位移的计算	(97)

八、谱线热加宽和热位移的具体例子	(99)
第六章 介质中过渡族离子能级和光谱性质	(103)
一、介质中 $3d^1$ 壳层电子体系的能级和光谱	(103)
二、介质中 $3d^2$ 壳层电子体系的能级和光谱	(107)
三、介质中 $3d^3$ 壳层电子体系的能级和光谱	(113)
四、晶体中三价铬离子光谱参数的估算	(118)
第七章 无辐射跃迁过程	(125)
一、无辐射跃迁矩阵元的数学变换	(126)
二、无辐射跃迁的激发模和接收模	(128)
三、弱耦合系统的无辐射跃迁理论——跃迁几率的能隙指数定律	(129)
四、无辐射跃迁几率与辐射跃迁几率的平行性	(133)
五、弱耦合下无辐射跃迁几率与温度的关系	(134)
六、强耦合系统的无辐射跃迁理论	(135)
七、无辐射跃迁理论研究的若干新进展	(139)
第八章 能量传递和迁移	(144)
一、离子之间的共振能量传递理论	(144)
二、离子之间声子辅助的能量传递	(147)
三、离子之间能量传递的统计理论	(150)
四、离子之间的能量迁移	(152)
五、自激活激光晶体的荧光猝灭特点	(155)
第九章 激光材料的物理性能	(159)
一、固体激光的基本原理	(159)
二、激光材料性能的品质因数	(163)
三、激光起振阈值与基质化学组成间的关系	(164)
四、激光材料的热学性能	(167)
五、非线性光学性能与激光损伤	(174)
第十章 激光晶体的复合功能	(178)
一、晶体的二阶非线性光学效应	(179)
二、自倍频激光晶体中基波和倍频波的关系	(183)
三、自倍频激光非线性光学耦合方程	(186)
四、激光晶体的自混频效应	(191)
五、激光晶体的受激拉曼散射效应	(193)
第十一章 激光玻璃材料的光谱性质	(200)
一、玻璃材料的结构和光谱特征	(200)
二、稀土离子在非晶基质中的表观晶场	(204)
三、非晶基质中稀土离子晶场能级宽度的分析	(210)
四、 Er^{3+} 离子在三种典型玻璃中晶场能级的分析	(213)
五、对 Er^{3+} 离子掺杂光纤放大器玻璃材料的初步分析	(231)

第十二章	若干新方法和新进展	(238)
一、	激发态吸收谱	(238)
二、	荧光谱线宽窄化	(244)
三、	上转换激光	(252)
四、	微片激光	(259)
五、	固体激光材料发展展望	(262)
附 录		(267)
一、	点群不可约表示特征标	(267)
二、	主要点群不可约表示的分解	(272)
三、	相关点群不可约表示的直积	(274)
四、	常用稀土离子的约化矩阵元	(276)
五、	与光谱热效应相关的积分数值	(282)

第一章 原子光谱学基础

从历史上讲,原子光谱是光谱学的渊源,也是固体光谱物理学的基础。作为本书主要研究对象的固体激光材料是在绝缘材料中加入稀土离子或过渡金属离子(统称激活离子)而构成的,其光谱与原子的能级结构和跃迁规律有很紧密的关系。因此,原子能级和光谱的基本特点、规律和研究方法是学习本书以后各章所必需的基本知识。原子光谱学的基本理论已经有不少很好的参考书,如 Herzberg^[1], Condon & Shortley^[2], Slater^[3] 和 Condon & Odabasi^[4] 的专著,本章只介绍与材料光谱性质研究有关的最基本的知识并进行常用符号的约定,读者可参阅有关专著以获得更深入的了解。

一、单电子原子(离子)的能级

氢原子只有一个电子,类氢离子(如 He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} 等)也都只有一个电子绕着带正电荷的原子核运动。单电子原子的光谱是量子力学可以严格地从理论上处理的问题,它是分析其他光谱问题的基础。用量子力学理论分析氢原子或类氢离子,实际上是求解一个带电粒子在有心力场中的薛定谔方程。其哈密顿量可写成

$$H = H_0 + H_{so} + H_z + \text{其他小项} \quad (1.1)$$

式中 H_0 是电子与原子核的静电相互作用的哈密顿量, H_{so} 是自旋-轨道相互作用的哈密顿量

$$H_{so} = \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (1.2)$$

其中 $\xi(r)$ 为自旋-轨道耦合参数, $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 是电子的轨道角动量算符, $\mathbf{s}$ 是电子的自旋角动量算符。自旋-轨道相互作用严格地讲是一种相对论效应。除此以外,其他相对论效应的影响暂不考虑。 H_z 是原子与外磁场相互作用的哈密顿量,当外磁场的磁感应强度为 $\mathbf{B}$ 时, H_z 可写成

$$H_z = \frac{e}{m_e} \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} \quad (1.3)$$

式中 e 为电子电荷, m_e 是电子质量。

量子力学的一般处理方法是先将(1.1)中的主要项 H_0 考虑进来,小项在第二步再用微扰论处理。在无外磁场的情况下,先略去自旋-轨道耦合效应,则

$$H = H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right) \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r}\right) \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\hbar^2 l^2}{2m_e r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.4)$$

轨道角动量的笛卡儿分量可表示成球坐标系变量的函数

$$l_x = i\hbar \left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ l_y = -i\hbar \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$l_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

因此

$$l^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.5)$$

角动量算符的性质下面还将进一步讨论,这里先谈薛定谔方程的解。定态薛定谔方程可写成

$$-\frac{\hbar}{2m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi \quad (1.6)$$

我们可用分离变量的办法求解波函数 Ψ , 首先分离径向部分和辐角部分, 即 $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$, 代入(1.6)得

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.7)$$

上式左边只与坐标 r 有关, 而右边只与 θ, ϕ 有关, 等式成立意味着它必须等于一常数 λ 。这样我们就得到一个径向方程

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0 \quad (1.8)$$

和一个辐角方程

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \lambda Y = 0 \quad (1.9)$$

设 $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$, 辐角方程还可以进一步分离变量, 得

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2 \Phi(\phi) = 0 \quad (1.10)$$

其解为 $\Phi(\phi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\phi)$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。另一个方程为

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \quad (1.11)$$

令 $\xi = \cos\theta$, 则得

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta = 0 \quad (1.12)$$

此即缔合勒让德方程, 其解在区间 $-1 \leq \xi \leq 1$ 成立, 常数 λ 只能取 $\lambda = l(l+1)$, $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, 且 $|m| \leq l$, 这个方程的解是

$$\Theta(\theta) = (-1)^{-(m+|m|)/2} \left[\frac{2(l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{l|m|}(\cos\theta) \quad (1.13)$$

所以

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (2\pi)^{-1/2} (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{2(l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{l|m|}(\cos\theta) \exp(im\phi) \quad (1.14)$$

球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 由量子数 l 和 m 标记, 它是正交归一化的, 即

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{ll} \delta_{mm} \quad (1.15)$$

对于氢原子的单电子问题, 可以求得径向方程的解析解, 并用拉盖尔多项式表示

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \exp(-Zr/na_1) \left(\frac{2Zr}{na_1} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2Zr/na_1) \quad (1.16)$$

其中归一化系数 N_{nl} 为

$$N_{nl} = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_1} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \quad (1.17)$$

a_1 是氢原子的第一玻尔轨道半径

$$a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

整数 n 也称主量子数, 必须满足条件 $n \geq l+1$ 。而能量本征值为

$$E_n = - \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \times 2a_1 n^2} = - \frac{m_e Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} \quad (1.18)$$

注意: 这里用的是 SI 单位, 如转换成 cgs 单位, 电荷 e 应乘上因子 $(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$ 。

从(1.18)式可以看出, 当不考虑自旋-轨道相互作用和其他相对论效应时, 氢原子和类氢离子的单电子能量仅与主量子数有关。同一主量子数下, 不同角动量状态和不同自旋状态具有相同的能量, 这种情况在量子力学中称为简并。其相应的简并度 f 容易求得为

$$f = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2 \quad (1.19)$$

注意式(1.4)表示的未微扰哈密顿量具有坐标反演对称, 即 $r \rightarrow -r$ 时不变, 在球坐标系中它相当于变换 $r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \phi \rightarrow \pi + \phi$ 。引入反演算符 P_i , 令 $P_i f(r) = f(-r)$, 容易证明 $[H_0, P_i] = 0$, 因此, 由量子力学的基本原理可知: H_0 的本征态也为 P_i 的本征态。于是, 可将其本征态分为偶宇称态和奇宇称态。可以证明

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.20)$$

也就是说

$$P_i |nlm\rangle = (-1)^l |nlm\rangle$$

l 为偶数时, 对应的状态属偶宇称; l 为奇数时, 对应的态属奇宇称。

氢原子和类氢原子, 计入电子的自旋轨道相互作用, 其相应的能量修正项统一表示成

$$\Delta E_{ls} = \frac{Z^4 m_e e^4 \alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \times 2\hbar^2 n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \quad (1.21)$$

式中 $\alpha = 1/137$ 是精细结构常数, j 是描述电子的自旋与轨道相互作用后的总角动量的量子数。索末菲(A. Sommerfield)计算了由质量的相对论效应带来的能量修正项, 当时还没有计及电子自旋, 其结果是

$$\Delta E_{rel} = - \frac{Z^4 m_e e^4 \alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \times 2\hbar^2 n^4} \left(\frac{n}{l+1} - \frac{3}{4} \right) \quad (1.22)$$

1928年狄拉克(Dirac)建立了电子的相对论方程, 统一计算了自旋轨道耦合和相对论效应, 得到的结果是

$$E_{nj} = \frac{Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) \times 2a_1 n^2} - \frac{Z^4 e^2 \alpha^2}{(4\pi\epsilon_0) \times 2a_1 n^3} \left[\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right] \quad (1.23)$$

注意, 由于 $\alpha^2 = 5 \times 10^{-5}$, 对氢原子而言, 自旋-轨道相互作用和质量的相对论效应引入的能量分裂是很小的, 在 $10^{-1} \text{ cm}^{-1} \sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ 数量级。

有一类原子的电子运动与氢原子类似。例如,碱金属原子 Li, Na, K, Rb 和 Cs 都有一个价电子与原子实结合比较松弛,而相应的原子实的电子结构分别类似于 He, Ne, Ar 等惰性气体原子。未计入电子的自旋-轨道耦合时,其价电子的能量本征值与氢原子有类似的表示式

$$E_{nl}^0 = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \times 2a_1 n^{*2}} \quad (1.24)$$

与(1.18)式相比,代替量子数 n 的是有效量子数 n^*

$$n^* = n - \Delta$$

量子亏损 Δ 随着主量子数的不同只有微小的变化,但随着角动量子数的增大而明显减小。可见,能量不但与 n 有关,还与 l 有关。计入自旋-轨道相互作用能,则有

$$E_{nljs} = E_{nl}^0 + \frac{Z^{*4} m_e e^4 \alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \times 2\hbar^2 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \times \frac{j(j + 1) - l(l + 1) - s(s + 1)}{2} \quad (1.25)$$

式中有有效电荷 $Z^* = Z - \sigma$, σ 是屏蔽常数,它表示满壳层电子与所讨论电子的相互作用减弱了核电荷的效果。自旋-轨道分裂值正比于 Z 的四次方,钠的黄色 D 线的分裂为 17.2cm^{-1} ,对于序数大的铯原子的主线系,其分裂值可达 554cm^{-1} 。

原子能级理论的一个最基本但又最常用的结果是电子状态由主量子数 n 、轨道角动量量子数 l 、磁量子数 m 和自旋量子数 s 来标记。它是讨论多电子问题的基础。光谱学上一般用 $s, p, d, f, g, h, i, k, l, \dots$ 来表示 $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots$ 。

二、多电子原子的能级结构

从量子力学上讲,多电子原子系统是一个复杂的多体系统,要严格求解几乎是不可能的。所幸的是像许多其他量子力学问题一样,可以在足够好的近似下忽略去一些次要的相互作用,把问题加以简化。其中一个重要的近似就是“中心场近似”。可以把原子视为 N 个电子围绕一个质量可看成无穷大,电荷为 Z 的核运动,每个电子的电荷为 $-e$,质量为 m_e 。这时不计入自旋-轨道相互作用的非相对论哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}} \quad (1.26)$$

上式第二项求和包含了电子 i 和电子 j 之间的间距 $r_{i,j}$,因而不能采用分离变量的办法求解。而且,这项又足够大,不能用微扰法处理。为解决这一困难,可以求助于中心场近似。假设电子是在一个可用函数 $-U(r_i)/e$ 表示的势场中运动,其哈密顿量表示成

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_e} + U(r_i) \right] \quad (1.27)$$

此时薛定谔方程可写成

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + U(r_i) \right] \Psi = E' \Psi \quad (1.28)$$

显然上述方程可以对 N 个 r_i 进行分离变量,即

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \Psi_i(k_i), E' = \sum_{i=1}^N E'(k_i) \quad (1.29)$$

上式简单地用 k_i 来代表 n_i, l_i, m_i 。

单个变量 r_i 的方程形式上都一样,不写出下标 i ,即为

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + U(r) \right] \Psi(k) = E' \Psi(k) \quad (1.30)$$

上式与氢原子薛定谔方程的差别仅在于势函数的形式不同,从而导致径向波函数具体形式的不同,角度部分的方程和波函数则完全一样。整体波函数仍可写成

$$\Psi(k) = R_m(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.31)$$

能量 $E'(k)$ 对不同的 m 是简并的。

考虑了电子自旋,则函数 $\Psi(k)$ 还必须乘以自旋函数 α 或 β ,它们分别对应于 $m_s = +1/2$ 和 $m_s = -1/2$ 的情况。根据泡里不相容原理,系统中不能有两个电子有完全相同的 4 个量子数 n, l, m, m_s 。从数学表达式上看,体系的波函数必须是一个行列式。例如 3 个电子的某个波函数可写成

$$\Psi = (3!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(k_1)\alpha_1 & \Psi_1(k_2)\alpha_1 & \Psi_1(k_2)\beta_1 \\ \Psi_2(k_1)\alpha_2 & \Psi_2(k_2)\alpha_2 & \Psi_2(k_2)\beta_2 \\ \Psi_3(k_1)\alpha_3 & \Psi_3(k_2)\alpha_3 & \Psi_3(k_2)\beta_3 \end{vmatrix} \quad (1.32)$$

并可简写成

$$\Psi = \{k_1^+ k_2^+ k_2^-\} \quad (1.33)$$

上式中“+”表示自旋函数 α ，“-”表示自旋函数 β 。

由(1.20)和(1.29)式可以看出,多电子系统的宇称由和式 $\sum_{i=1}^N l_i$ 决定,这个和式若为奇数是奇宇称,和式若为偶数是偶宇称,因为这时行列式波函数的每一项都有如下关系:

$$\prod_i R_m(r_i) Y_l^m(\theta - \pi_i, \pi + \phi_i) = (-1)^{\sum_i l_i} \prod_i R_m(r_i) Y_{lm}(\theta, \phi_i)$$

因而

$$\Psi = (-1)^{\sum_i l_i} \Psi$$

原子(离子)多电子问题研究中还要引入一个十分重要的简化假设,即在具体的讨论中略去满壳层的作用。单电子问题的讨论中已经导出主量子数,轨道角动量量子数和自旋量子数的概念,在单电子系统主量子数 n 相同,轨道角动量 l 不同的能级,除了有不同的精细结构之外,是基本上相同的。但是,对于多电子系统,由于不同轨道角动量状态下电子间库仑作用能有较大差别,主量子数 n 相同而轨道角动量 l 不同的能级有相当大的差别,而 n 和 l 相同,但是自旋角动量的不同取向又导致不同的能级。所有能级全部被电子所占据对应于一个总轨道角动量和自旋角动量都是零的状态。这种状态对外层电子 n 和 l 相同的各能级的能量有一个相同的贡献。因此,在讨论多电子能级时实际上只要讨论满壳层外的电子。例如离子 Nd^{3+} , 它的全部电子组态是: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^3$ 。满壳层外的电子就只有 3 个 $4f$ 电子,满壳层外单个 $4f$ 电子的能级可类似于(1.24)式计算,余下的就只是计算这些未满足层电子的各种相互作用,从而大大减少了能级分裂理论计算的工作量。

对 $4f^3$ 的电子状态, $l=3, -3 \leq m \leq 3, m_s = \pm 1/2$, 3 个电子均可取 14 种状态中的任一种,因而计入自旋后的总状态数为 $14! / (14-3)! 3! = 364$ 。可以简单记为 $\{3^+ 2^+ 1^+\}, \{3^+$

-3^+1^+ }, $\{0^- - 1^- - 3^+\}$ 等。这里由于量子数 n 和 l 分别固定为 4 和 3, 故只要用量子数 m 和 m_s 表征就可以了。即使经过这样的简化, 要计算分裂能级的本征值, 也还要计算 $364 \times 364 = 132496$ 个矩阵元。所幸的是利用对称性还可以把问题进一步简化。在原子能级的计算上可利用连续群和角动量理论, 晶格中离子的能级分裂则利用将在下一章讨论的点群理论。现在先谈谱项的形成、记号和确定基态的洪德定则。同一电子组态的一个或多个电子由于电子轨道磁矩与自旋磁矩的不同而分裂成一系列以耦合的总自旋量子数 S 和总轨道角动量量子数 L 标记的能级组, 每一个能级组包含 $(2S+1)(2L+1)$ 个状态, 这样的能级组称为谱项, 记号是 ^{2S+1}L 。轨道磁矩与自旋磁矩的相互作用在量子力学上称为轨道角动量与自旋角动量的耦合, 这种耦合又将谱项分裂成用不同的总角动量量子数 J 标记的能级, 包含 $2J+1$ 个状态。究竟是每个电子的轨道角动量与自旋角动量先耦合, 然后各个电子的总角动量再相互耦合; 或者是各个电子的轨道角动量先耦合成总的轨道角动量, 再与电子的总自旋角动量耦合? 这主要看电子间的库仑相互作用与自旋-轨道相互作用的相对大小。原子光谱理论中有四种耦合模型, 即: **LS 耦合** (Russel-Saunders 耦合), **jj 耦合**, 对耦合 (Racah 耦合) 和中间耦合。

一般情况下, 自旋和轨道相互作用的根源是属于磁性的, 而且随着原子系数 Z 的增大迅速增强; 而自旋和自旋间的相互作用基本上与 Z 无关。从自旋和自旋相互作用的本质来看, 这是明显的, 因为这种电子间的直接作用不受核场的影响。因此, 对序数 Z 小的原子, 自旋-自旋相互作用超过自旋-轨道相互作用, 各个电子的自旋角动量 s_i 通过交换效应耦合成总自旋角动量 S , 各个电子的轨道角动量 l_i 通过静电相互作用耦合成总轨道角动量 L , 然后总自旋角动量 S 再与总的轨道角动量 L 耦合, 所以采用 **LS 耦合模型** 更为合适; 而对序数 Z 很大的原子, 特别是它们的激发态, 由于各个电子自身的旋轨耦合超过了电子之间的自旋-自旋耦合, 于是各个电子的自旋角动量 s_i 与轨道角动量 l_i 先行耦合成为其总角动量 j_i , 然后各个电子的总角动量 j_i 再耦合成整个电子系统的总角动量 J , 所以应采用 **jj 耦合模型**。其他的原子对应于中间耦合。

LS 耦合 是最常用的耦合模型, 对于过渡族离子, 特别是它的基组态, 都可以用这一模型。对于稀土离子, 由于基组态 $4f$ 电子的静电相互作用远大于自旋和轨道的相互作用, 所以一级近似下也可以使用这一模型。按照这一模型, 对于三价稀土离子 Nd^{3+} , 多重态是 $S=3/2$, $L=6, J=9/2, 11/2, \dots, 15/2$ 的一系列电子态, 其能级最低的能态为 $^4I_{9/2}$, 它们是自旋四重态。表 1-1 列出 d^q 电子组态(过渡族)和 f^q 电子组态(稀土和锕系)的耦合谱项。

表 1-1 d 和 f 电子的允许谱项

组 态	谱 项
d^1, d^9	$^2D^1$
d^2, d^8	$^1S^1, ^1D^1, ^1G^1, ^3P^1, ^3F^1$
d^3, d^7	$^3P^1, ^3D^2, ^3F^1, ^3G^1, ^3H^1, ^3P^1, ^3F^1$
d^4, d^6	$^1S^2, ^1D^2, ^1F^1, ^1G^2, ^1I^1, ^3P^2, ^3D^1, ^3F^2, ^3G^1, ^3H^1, ^3D^1$
d^5	$^6S^1, ^3P^1, ^3D^3, ^3F^2, ^3G^2, ^3H^1, ^3I^1, ^3P^1, ^3D^1, ^3F^1, ^3G^1, ^6S^1$
f^1, f^{13}	$^4F^1$
f^2, f^{12}	$^1S^1, ^1D^1, ^1G^1, ^1I^1, ^3P^1, ^3F^1, ^3H^1$
f^3, f^{11}	$^3P^1, ^3D^2, ^3F^2, ^3G^2, ^3H^2, ^3I^1, ^3K^1, ^3L^1, ^3S^1, ^3D^1, ^3F^1, ^3G^1, ^3I^1$

组态	谱项
f^4, f^{10}	$^1S^2, ^1D^4, ^1F^1, ^1G^4, ^1H^2, ^1I^3, ^1K^1, ^1L^2, ^1N^1, ^1P^3, ^1D^2, ^1F^4, ^1G^3, ^1H^4, ^1I^2, ^1K^2, ^1L^1, ^1M^1, ^1S^1, ^1D^1, ^1F^1, ^1G^1, ^1I^1$
f^5, f^9	$^3P^4, ^3D^5, ^3F^7, ^3G^6, ^3H^7, ^3I^5, ^3K^5, ^3L^3, ^3M^2, ^3N^1, ^3O^1, ^3S^1, ^3P^2, ^3D^3, ^3F^4, ^3G^4, ^3H^3, ^3I^3, ^3K^2, ^3L^1, ^3M^1, ^3P^1, ^3F^1, ^3H^1$
f^6, f^8	$^1S^4, ^1P^1, ^1D^6, ^1F^4, ^1G^8, ^1H^4, ^1I^7, ^1K^3, ^1L^4, ^1M^2, ^1N^2, ^1Q^1, ^1P^6, ^1D^5, ^1F^9, ^1G^7, ^1H^9, ^1I^6, ^1K^6, ^1L^3, ^1M^3, ^1N^1, ^1O^1, ^1S^1, ^1P^1, ^1D^3, ^1F^2, ^1G^3, ^1H^2, ^1I^2, ^1K^1, ^1L^1, ^1F^1$
f^7	$^3S^2, ^3P^5, ^3D^7, ^3F^{10}, ^3G^{10}, ^3H^9, ^3I^9, ^3K^7, ^3L^5, ^3M^4, ^3N^2, ^3O^1, ^3Q^1, ^3S^2, ^3P^2, ^3D^6, ^3F^6, ^3G^7, ^3H^5, ^3I^5, ^3K^3, ^3L^3, ^3M^1, ^3N^1, ^3P^1, ^3D^1, ^3F^1, ^3G^1, ^3H^1, ^3I^1, ^3S^1$

表 1-1 中 $^{2S+1}L^n$ 表示谱项 L 出现 n 次。表中没有标出 J 值, 它可以从 L 值和 S 值求出: $J = L - S, L - S + 1, \dots, L + S$ 。例如 4D , 其 $S = 3/2, L = 2, J$ 可以有 $1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ 4 个值, 也即有 $^4D_{1/2}, ^4D_{3/2}, ^4D_{5/2}, ^4D_{7/2}$ 4 个能态。注意, 对不在外场中的自由原子或离子而言, 一组 LSJ 只对应于一个能级, 这与将在第三章讲述的在晶场作用下一组 LSJ 对应于一组能级, 即一个多重态, 是不同的。当电子数较多时, 用 LSJ 已不足以区分不同的多重态了。对稀土离子来讲, LS 相同的谱项最多可重复出现 10 次, 这时要完全标定相应的 f^n 组态的谱项要用群表示论。

Judd 利用 Racah 首次运用的连续群方法按群链 $U_7 \supset R_7 \supset G_2 \supset R_3$ 对 f^n 组态谱项作了分类^[5]。表 1-2 是两个稀土组态的例子。读者在这里只需了解表 1-2 中的 $[\lambda_1, \lambda_2, \dots]$ 是总自旋量子数 S 的另一种表示方法、 (w_1, w_2, w_3) 和 (u_1, u_2) 是类似于 LS 的量子数, 或者更准确地说是在 LS 之外的附加量子数。附加了这些量子数以后, 我们就可以区分具有相同 LS 量子数的不同谱项。

表 1-2 f^3 和 f^4 组态 $U_7 \supset R_7 \supset G_2 \supset R_3$ 约化的分支规律

组态	U_7 表示 $[\lambda_1, \lambda_2, \dots]$	R_7 表示 (w_1, w_2, w_3)	G_2 表示 (u_1, u_2)	R_3 表示 L
$f^3 (f^{11})$	[111]	(111)	(00)	S
			(10)	F
			(20)	DGI
	[21]	(100)	(10)	F
			(11)	PH
			(20)	DGI
$f^4 (f^{10})$	[1111]	(111)	(21)	DFGHKL
			(00)	S
			(10)	F
			(20)	DGI
	[211]	(110)	(10)	F
			(11)	PH
			(21)	F
		(211)	(10)	PH
			(11)	DGI
			(21)	DFGHKL
	[22]	(000)	(30)	PFGHIKM
			(00)	S

续表

组态	U_7 表示 [$\lambda_1, \lambda_2, \dots$]	R_7 表示 (w_1, w_2, w_3)	G_2 表示 (u_1, u_2)	R_3 表示 L
$f^4(f^{10})$	[22]	(200)	(20)	DGI
		(220)	(20)	DGI
			(21)	DFGHKL
			(22)	SDGHILN

对耦合适用于惰性元素。在正常状态下其电子最外层是闭壳层,其轨道角动量和自旋角动量都耦合为零,只有一个状态 1S_0 。其激发态对应于外层电子中的一个电子激发到能量较高的电子组态。对耦合即先将相互作用比较强烈的未激发组态中的电子的角动量先按 LS 耦合,然后再与激发组态上的电子耦合。即: $l_i \rightarrow L_c, s_i \rightarrow S_c, L_c + S_c \rightarrow J_c$, 然后与激发组态的 l 耦合 $K = J_c + l$, 最后与激发组态的 s 耦合, $J = K + s$ 。

谱项和谱项中各能级能量的计算是求解原子中各种相互作用哈密顿量本征值的问题,包含了复杂冗长的计算,但是定性规律对我们了解能级结构也很有帮助。洪德定则就是其中一个很有名的定性规律,它的基本点是:

(1) 在一个电子组态耦合出的谱项中, S 最大的能量最低;在 S 最大的各谱项中 L 最大的能量最低;

(2) 组态电子数等于或超过半满时, J 值愈大的能级其能量愈低,如果其电子数未及半满则 J 值愈小的能级能量愈低。

洪德定则对确定电子组态的基态特别方便。我们仍以 3 价钕离子为例,它的未满电子壳层是 $4f^3$,属未及半满的情况。3 个 f 电子的总自旋最大可为 $3/2$, L 最大值可为 6,而按上述定则的第二条, $J = 6 - 3/2 = 9/2$ 能量最低,很自然地可确定这种离子的基态为 $^4I_{9/2}$ 。对 3 价铈离子,其电子组态为 $4f^{11}$,它有与 $4f^3$ 组态相同的谱项和能态,但它的电子超过半满, J 愈大能量愈低,因而它的基态为 $^4I_{15/2}$ (在晶场作用下它将分裂为基多重态的一系列能级)。

在前面的叙述中我们只谈到 3 种耦合而没有具体提到中间耦合。这里必须指出,稀土离子在一级近似下虽然可以采用 LS 耦合,实际上这里的自旋轨道耦合哈密顿量已经可以和静电相互作用哈密顿量相比拟。这时一般用 LS 耦合的波函数作为一级近似基函数去计算 $H_c + H_{so}$ 的本征值并求出本征函数,此即中间耦合波函数。激光晶体中常用的一些稀土离子的较低谱项的中间耦合波函数表示成 LS 耦合波函数列于表 1-3。表中 $\Psi(^{2S+1}L_J)$ 表示中间耦合波函数, $\varphi(^{2S+1}L_J)$ 表示 LS 耦合波函数,有些较小的项已略去。

表 1-3 一些常用稀土离子的中间耦合波函数

稀土离子	耦合波函数
$Nd^{3+ [6]}$	$\Psi(^4I_{9/2}) = 0.9839 \varphi(^4I_{9/2}) - 0.1672 \varphi((210)(21)^2H_{9/2}) + 0.0580 \varphi((210)(11)^2H_{9/2})$
	$\Psi(^4I_{11/2}) = 0.9945 \varphi(^4I_{11/2}) + 0.0369 \varphi((210)(11)^2H_{11/2}) - 0.0964 \varphi((210)(21)^2H_{11/2})$
	$\Psi(^4I_{13/2}) = 0.9975 \varphi(^4I_{13/2}) - 0.066 \varphi(^2K_{13/2})$
	$\Psi(^4I_{15/2}) = 0.9927 \varphi(^4I_{15/2}) - 0.1201 \varphi(^2K_{15/2})$
	$\Psi(^4F_{3/2}) = 0.9685 \varphi(^4F_{3/2}) + 0.0563 \varphi(^4S_{3/2}) + 0.2268 \varphi((210)(20)^2D_{3/2}) - 0.0622 \varphi(^2P_{3/2}) - 0.0577 \varphi((210)(21)^2D_{3/2})$