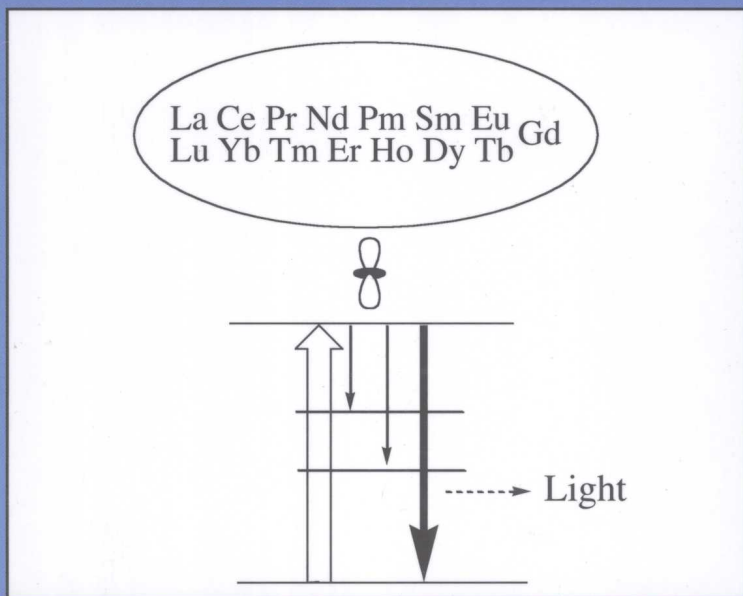


21世纪科学版化学专著系列

稀土离子的光谱学

——光谱性质和光谱理论

张思远 著



科学出版社

21 世纪科学版化学专著系列

稀土离子的光谱学

——光谱性质和光谱理论

张思远 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书详尽地阐述了稀土离子的光谱性质及相关的理论和计算方法,是一本系统论述稀土离子光谱学的专著.书中从自由稀土离子的光谱项、能级理论和计算方法入手,论述了晶体环境对光谱行为和能级的影响,以及晶体环境对它们影响的规律性.其中不仅包括 $4f^N$ 组态内能级间跃迁的光谱现象,也包括了 $4f^{N-1}n'l'$ 组态能级的理论和计算方法,以及 $4f^N$ 组态和 $4f^{N-1}n'l'$ 组态能级间的光谱行为.书中所包含的基本概念和光谱现象、理论分析和公式推导、基本光谱数据和基本规律等几个部分,为科学研究和实际应用工作者提供了有用的基础知识和科学数据.

本书可供在化学、物理和材料科学领域中从事稀土光学性质研究的科研工作者,高等学校教师和研究生使用和参考.

图书在版编目(CIP)数据

稀土离子的光谱学:光谱性质和光谱理论/张思远著. —北京:科学出版社, 2008

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 978-7-03-021263-4

I. 稀… II. 张… III. 稀土族-离子-光谱学 IV. O614.33; O433

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第029179号

责任编辑:杨震 周强 / 责任校对:刘亚琦

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年5月第一版 开本: B5(720×1000)

2008年5月第一次印刷 印张: 19 1/4

印数: 1—2500 字数: 374000

定价: 60.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

前 言

我国是个稀土资源丰富的国家,新中国成立后,稀土科学和稀土材料的发展日新月异,研究稀土的科技队伍空前壮大.20世纪60年代,稀土激光和发光材料的兴起推动了稀土光谱学的研究工作,国外是从20世纪50年代开始稀土离子的光谱研究,我国大约是从60年代末到70年代初开始这个领域的研究工作.作者从1972年开始一直从事稀土激光材料和稀土光谱学方面的研究,1979~1981年曾到法国国家科学研究中心(CNRS)的稀土实验室进修,进一步了解了稀土光谱领域的国内外状况和水平.1991年作者与毕宪章教授曾经总结了当时这一领域国内外的研究成果,并在吉林科学技术出版社出版了《稀土光谱理论》一书,但由于当时信息量和出版条件的限制,该书系统性、全面性和深入性都显得不足.近十几年来随着科学技术的不断发展,新的科学现象和领域不断出现,无论是稀土光谱理论还是稀土材料方面的研究都有了新的长足进展.特别是同步辐射加速器和高能粒子对撞机在光谱学领域里的应用,使人们对于稀土离子高激发组态 $4f^{Nn'l}$ 的能级研究具有了研究手段,稀土离子高激发态能级和光谱的研究使得稀土离子光谱的实验和理论更加丰富.

稀土元素和高科技材料的关系是十分密切的,比如激光晶体、高效荧光材料、永磁材料和高温超导材料等都含有稀土元素,可以产生激光的稀土离子多达14种,包括Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等三价离子,Sm、Dy、Tm等二价离子.作为激光晶体的基质多达200余种,实行激光输出的波长范围为0.168~5.15 μm ,共有600多个波长.因此,稀土的光学性质和材料研究已经成为各国科学研究的重要课题.为了提高研究水平,发展科学技术和开发我国资源,把我国由一个稀土大国变成一个稀土强国,作者针对稀土元素重要的光学性质,系统地编写一部稀土光谱学方面的专著是必要的,希望本书能够反映目前稀土光谱学领域的主要内容和最新研究成果,但是,由于作者水平有限,书中难免存在不妥或错误之处,欢迎大家批评指正.

最后感谢我的同事和研究生们在这一领域中所做出的贡献,感谢科学出版社和稀土资源利用国家重点实验室对本书出版的大力支持.

作 者

2007年11月于中国科学院长春应用化学研究所

目 录

前言	
第 1 章 绪言	1
1.1 稀土光谱的发现和过程	1
1.2 稀土光谱的特征	2
1.3 光谱的测定方法和类型	10
1.4 稀土光谱材料的应用	13
参考文献	14
第 2 章 量子力学和数学基础	16
2.1 角动量算符	16
2.2 球张量算符	21
2.3 角动量的耦合	22
2.4 球谐张量算符的耦合	23
2.5 Wigner-Eckart 定理	25
2.6 C^k 张量的约化矩阵元	26
2.7 $6-j$ 符号和 $9-j$ 符号	28
2.8 张量乘积的矩阵元	30
参考文献	31
第 3 章 稀土自由离子的光谱项和能级	33
3.1 稀土元素和离子的电子组态	33
3.2 稀土离子的光谱项和能级数目	35
3.3 稀土离子 $4f^N$ 组态的能级	42
3.3.1 中心场作用	43
3.3.2 电子与电子之间的库仑作用	43
3.3.3 电子的自旋-轨道相互作用	46
3.3.4 组态相互作用	47
3.3.5 其他相互作用	48
3.4 中间耦合波函数	53
3.5 能级参数的理论计算方法	59

参考文献	63
第 4 章 稀土离子的晶体场理论	64
4.1 晶体场理论	64
4.2 晶体场参数与对称性	69
4.3 旋转群表示在点群中的分解	72
4.4 其他晶体场模型	89
4.4.1 叠加模型	89
4.4.2 角重叠模型	90
4.5 晶体场参数计算的举例	91
4.5.1 点电荷静电模型	91
4.5.2 角重叠模型	95
4.6 其他晶体场参数的计算结果	99
参考文献	101
第 5 章 $4f-4f$ 跃迁的光谱强度	102
5.1 电偶极矩跃迁的 Judd-Ofelt 理论	102
5.2 磁偶极矩和电四极矩跃迁	118
5.3 振子强度参数 Ω_λ 的计算方法	121
5.4 跃迁概率和光谱参数	128
5.5 Pr^{3+} 和 Tm^{3+} 离子本征函数的组成与状态间的约化矩阵元	129
5.6 超敏跃迁	134
5.7 光谱结构和对称性	134
参考文献	137
第 6 章 晶体中稀土离子间的能量传递	138
6.1 能量传递方式	138
6.2 稀土离子的浓度猝灭	139
6.3 不同稀土离子间的能量传递	141
6.4 能量传递理论	144
6.4.1 Dexter 理论	144
6.4.2 Kushida 方法	145
6.4.3 敏化离子荧光的衰减机制	147
6.4.4 声子辅助传递	148
6.5 荧光强度和速率方程	148
6.6 基质和稀土离子之间的能量传递	151
6.7 能量传递的条件	152

参考文献	153
第 7 章 稀土离子 $4f^{N-1}n'l'$ 组态的光谱理论	154
7.1 稀土离子 $4f^{N-1}n'l'$ 组态的能级和谱项	154
7.1.1 $4f^{N-1}n'l'$ 组态体系的 Hamilton 函数	154
7.1.2 自由离子状态下 $4f^{N-1}n'l'$ 组态的谱项构成	155
7.1.3 自由离子 $4f^{N-1}n'l'$ 组态谱项能表达式的理论推导	156
7.2 $4f^{N-1}n'l'$ 组态的自旋-轨道相互作用的理论表达式	161
7.3 稀土离子 $4f^{N-1}n'l'$ ($n'l' = 5d, 6s, 6p$) 组态谱项能的计算	162
7.4 晶体中稀土离子的 $4f-5d$ 跃迁	177
7.4.1 $4f^{N-1}5d$ 组态能级到 $4f^N$ 组态能级间的跃迁概率	177
7.4.2 Pr^{3+} 离子在 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中的 $4f-5d$ 辐射跃迁概率	178
参考文献	180
第 8 章 二价稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 组态的光谱学	181
8.1 二价稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 组态的光谱和能级	181
8.2 二价稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 组态最低谱项能级的计算	185
8.3 Eu^{2+} 离子的光谱性质	186
8.3.1 Eu^{2+} 离子的光谱	186
8.3.2 Eu^{2+} 离子在立方场中的能级劈裂	188
8.4 KX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体中 Eu^{2+} 离子的 $4f^{N-1}5d$ 组态能级计算	190
8.4.1 体系的波函数	190
8.4.2 能级表达式计算	191
8.4.3 能量参数和能级计算	193
参考文献	194
第 9 章 三价稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 组态的光谱和能级	195
9.1 三价稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 组态光谱的研究概况	195
9.2 三价稀土离子 $4f^{N-1}n'l'$ 组态光谱的能量参数	201
9.3 Ce^{3+} 离子的光谱性质	204
9.3.1 Ce^{3+} 离子的光谱	204
9.3.2 晶体中 Ce^{3+} 离子的能级	204
9.4 其他三价稀土离子的光谱性质	208
参考文献	209
第 10 章 晶体环境对稀土离子光谱和能级的影响	210
10.1 复杂晶体的介电化学键理论	210
10.1.1 理论方法	210
10.1.2 晶体中离子的极化	216

10.2	J 混效应引起的能级移动	217
10.2.1	能级移动的计算公式的推导	217
10.2.2	Nd^{3+} 离子能级移动的计算	220
10.2.3	Eu^{3+} 离子能级的移动	224
10.3	电子云扩大效应	226
10.3.1	晶体的环境因子	226
10.3.2	稀土 Tb^{3+} 离子 $4f^75d$ 组态的自旋允许态和自旋禁戒态之间的能量差	228
10.4	稀土离子的能级位置对晶体基质的依赖性	230
10.5	卤化物晶体中稀土离子 $5d$ 能级劈裂	233
10.6	稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 组态能级重心的位移	235
	参考文献	239
第 11 章	稀土离子的电荷迁移带吸收	241
11.1	电荷迁移的基本概念	241
11.2	电荷迁移带的 Jørgensen 理论	242
11.3	晶体中三价稀土离子的电荷迁移带	244
11.4	电荷迁移带对基质的依赖性	247
11.4.1	Eu^{3+} 离子电荷迁移带的位置与环境因子的关系	248
11.4.2	Yb^{3+} 离子电荷迁移带的位置与环境因子的关系	249
11.4.3	电荷迁移带对基质的依赖性的机理分析	251
	参考文献	251
第 12 章	稀土光谱学中的 U 群方法	253
12.1	U 群的不可约表示和基矢	253
12.2	利用 Young 盘确定光谱项的方法	254
12.3	Young 图不可约表示的分支规则	256
12.4	$4f^N$ 组态 Racah 分类群链 $U_7 \supset R_7 \supset G_2 \supset R_3$ 的分支规则	258
12.5	$4f^N$ 组态波函数的 Young 盘形式	260
12.6	$4f^N$ 组态谱项能的计算	269
12.6.1	Young 盘矩阵元 $\langle Y_i H_e Y_j \rangle$ 的计算	269
12.6.2	谱项能的计算	273
12.7	$4f^{N-1}n'l'$ 组态的波函数和能级	276
12.7.1	$4f^6n'l'$ 组态的波函数	277
12.7.2	$4f^6n'l'$ 组态的谱项能计算	279

参考文献	282
附录	283
I. 基本物理常数	283
II. 物理单位换算	283
III. 晶面间距和单胞体积	283
IV. C_q^k 张量的表达式	284
V. 32 点群的特征标表	286

第 1 章 绪 言

1.1 稀土光谱的发现和研究过程

稀土离子的光谱发现至今已经一个世纪,在 1906 年, Becquerel 研究矿石的光谱时就发现一种含稀土和过渡元素的矿石中有一种特别尖锐的光谱线,这种光谱线和气体化学元素的吸收和发射线相似.由于稀土只是矿物中的一种杂质,加上人们对光谱的不理解和疑惑,没有引起科学家们的充分注意,影响了对稀土光谱的及时研究.客观上讲,由于当时工业水平较低,光谱技术也较简单粗糙,并且光谱理论尚未发展起来,因此,很长时间里稀土的光谱学没有得到快速发展.1913 年 Bohr 的原子理论,1926 年的量子力学和 1929 年 Bethe 的晶体场理论以及 Condon-Shortley 的原子光谱理论出现后^[1],人们才有可能利用这些基础理论深入地研究稀土元素的这种新鲜的光谱现象.后来人们已经可以利用化学方法合成已知组分的人造晶体,开展了广泛的光谱研究工作,通过各国科学家的努力终于确认在晶体中稀土离子的这种锐线型的吸收光谱是来自稀土离子 $4f$ 壳层内的禁戒跃迁.

第二次世界大战以后,稀土光谱的研究重新受到重视,人们利用在战争中发展起来的微波技术和顺磁共振技术,可以详细研究稀土离子的基态能级在磁场中产生的 Zeeman 分量,利用光谱仪器研究较高能级的信息.再加上 Slater 原子结构理论和 Racah 复杂光谱理论的出现^[2,4],20 世纪 50 年代后稀土离子的光谱理论和光谱学才得以全面发展起来.当时,英国、法国、美国、瑞士和荷兰研究较多,美国的 Hopkins 大学专门成立了稀土光谱研究室,此后,国际上先后出版了几部涉及稀土光谱内容的专著^[3,5~10],如 Judd 1963 年出版的 *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*; Wybourne 1965 年出版的 *Spectroscopic Properties of Rare Earths*; Dieke 1968 年出版的 *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*; Kaminskii 1975 年出版的 *Laser Crystals*; Reisfeld 和 Jørgensen 1977 年出版的 *Laser and Excited States of Rare Earths*; Hüfner 1978 年出版的 *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. 这些书的内容都集中地反映了稀土离子光谱和能级方面的内容,每本书各有侧重,有的侧重实验方法和实验结果,有的侧重理论计算方法,主要内容是反映 $4f^N$ 组态的光谱行为.

近十几年来随着科学技术的不断发展,特别是同步辐射加速器,高能粒子对撞机和激光技术在光谱学领域里的应用,人们对于稀土离子高激发组态 $4f^N n'l'$ 的能级和精细光谱行为具有了研究手段,新的科学现象和领域不断出现,比如,高激发

态能级的光谱、多光子吸收过程、非线性光谱现象等,无论在稀土光谱理论还是稀土材料方面的研究都有了长足进展. 稀土离子高激发态能级和光谱的研究结果使得稀土离子光谱的实验和理论更加丰富.

我国是个稀土资源丰富的国家,研究稀土激光材料和发光材料及它们的光谱性质大约是从 20 世纪 70 年代开始. 中国科学院和一些部委的研究所、有色金属研究院、包头稀土研究院以及许多高等院校都有人陆续从事稀土光谱性质和稀土光学材料的研究工作,在基础理论研究、稀土激光晶体、稀土发光和显示材料等方面都做出了贡献.

1.2 稀土光谱的特征

在晶体中稀土离子的发光光谱分为两类,一类是锐线型光谱,一类是较宽的带状光谱. 锐线型光谱是来自 $4f^N$ 组态内的能级间的跃迁,也称 $f-f$ 跃迁,较宽的带状光谱主要是来自 $4f^N$ 组态和 $4f^{N-1}5d$ 组态能级间的跃迁. 稀土离子的电荷迁移带的光谱行为也是属于宽带,本书后续章节还要专门介绍. 对于 $f-f$ 跃迁光谱,由于稀土离子光谱是 $4f$ 电子轨道能级间的跃迁行为,而 $4f$ 电子的主量子数 $n = 4$, 轨道角动量 $l = 3$, 量子数较大,形成的能级数量多,能级之间的跃迁多,可以形成从紫外光到红外光各种波段的光谱,并且由于稀土离子的光谱属于类原子的窄带光谱,因此,光色纯正,是发光材料的理想激活离子. 现在 $40\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 以下的光谱能级已经从实验上测出并被归属了相应的光谱项名称,这就是大家所熟悉的 Dieke-Crosswhite 能级图. 经过半个世纪的研究工作,在很多基质中,各个稀土离子的光谱已经被广泛研究,为了直观地介绍给大家稀土离子的光谱特征,下面将稀土五磷酸盐中三价稀土的光谱进行展示^[12],详见图 1.1~图 1.22. 图中除了 $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的光谱是 $f-d$ 跃迁外,其他的光谱都是 $f-f$ 跃迁.

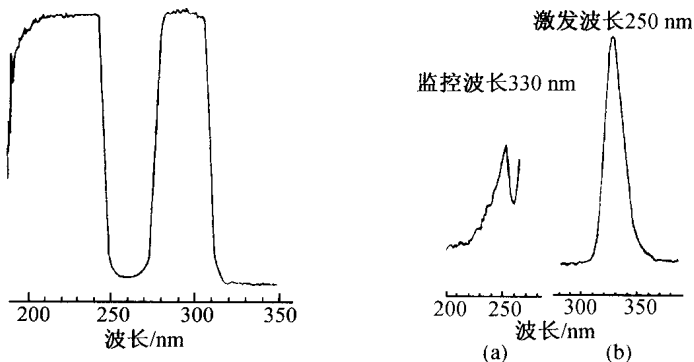
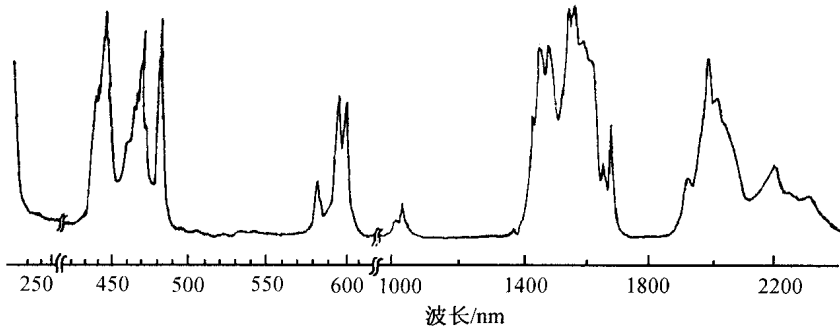
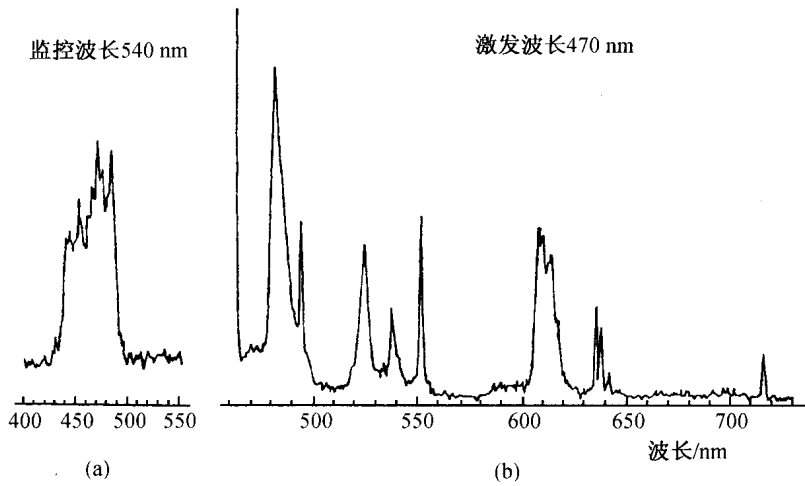
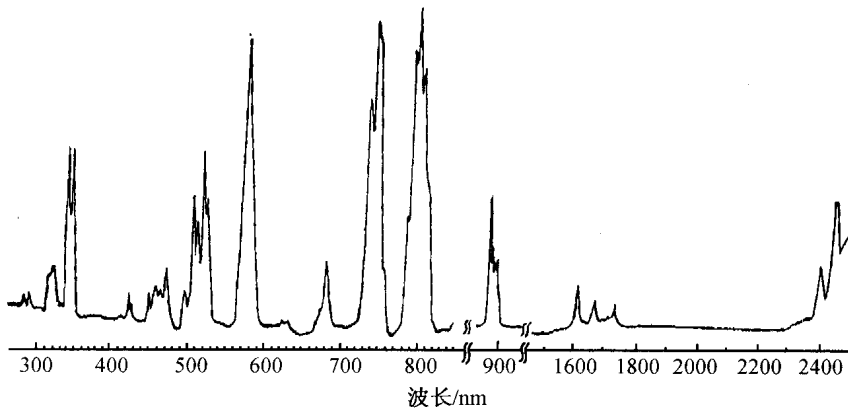


图 1.1 $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下的吸收光谱、激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

图 1.2 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下的吸收光谱图 1.3 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下的激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b)图 1.4 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下的吸收光谱

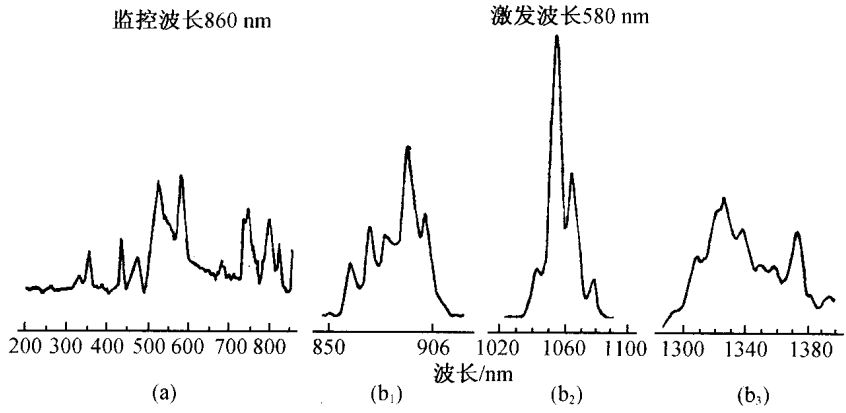


图 1.5 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下的激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b₁, b₂, b₃)

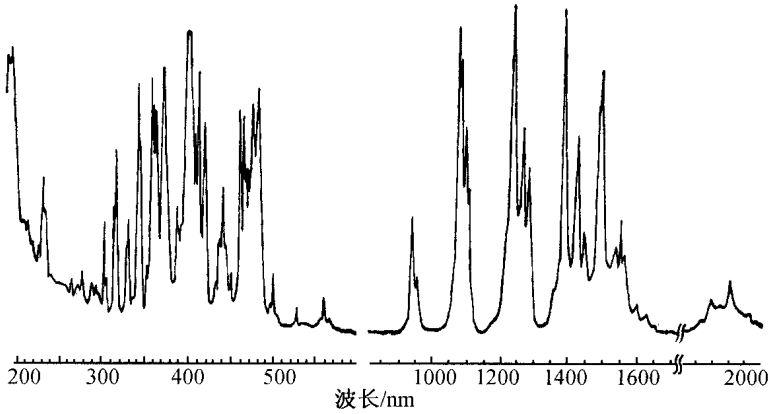


图 1.6 $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下的吸收光谱

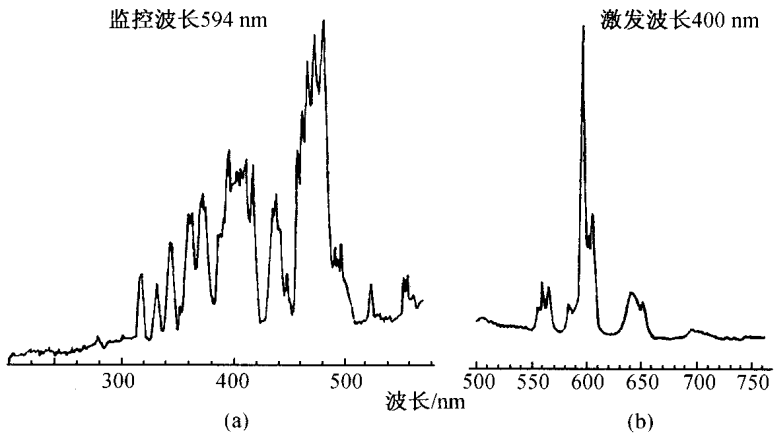


图 1.7 $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下的激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

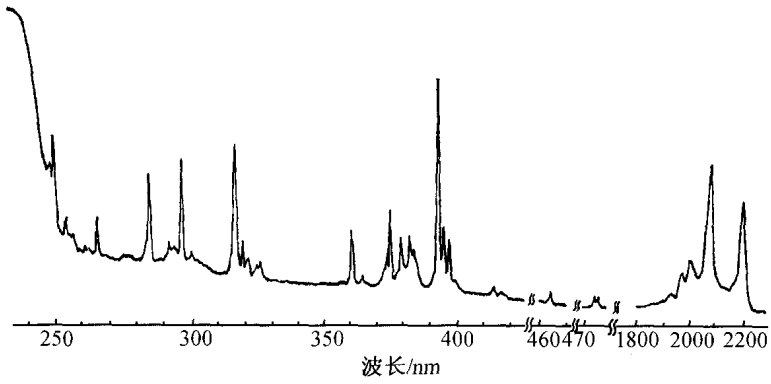


图 1.8 EuP₅O₁₄ 晶体在室温下的吸收光谱

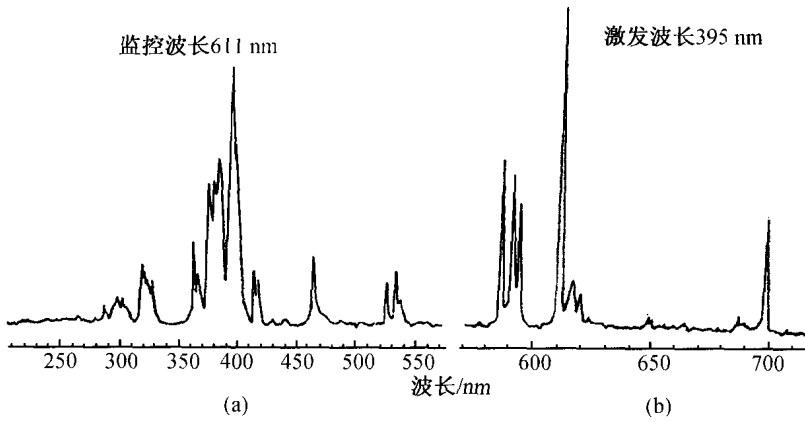


图 1.9 EuP₅O₁₄ 晶体在室温下的激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

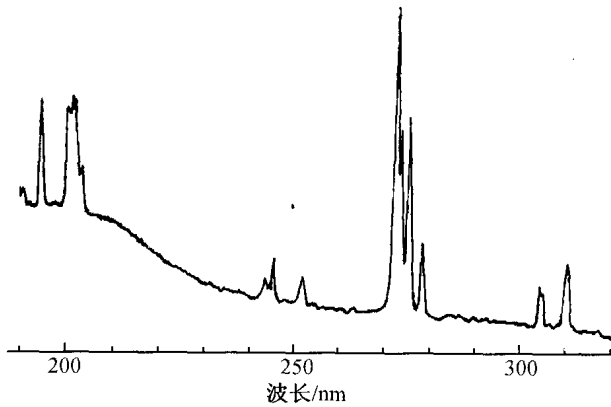


图 1.10 GdP₅O₁₄ 晶体在室温下的吸收光谱

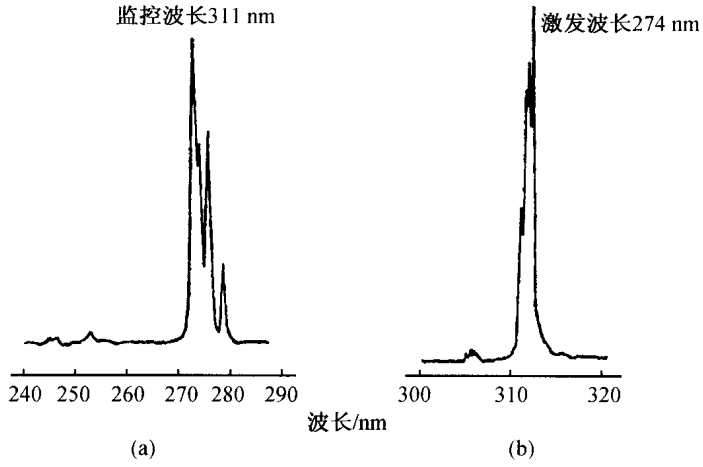


图 1.11 GdP_5O_{14} 晶体在室温下的激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

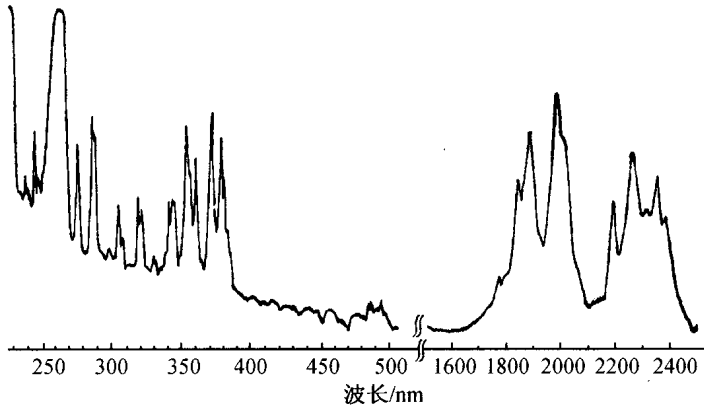


图 1.12 TbP_5O_{14} 晶体在室温下的吸收光谱

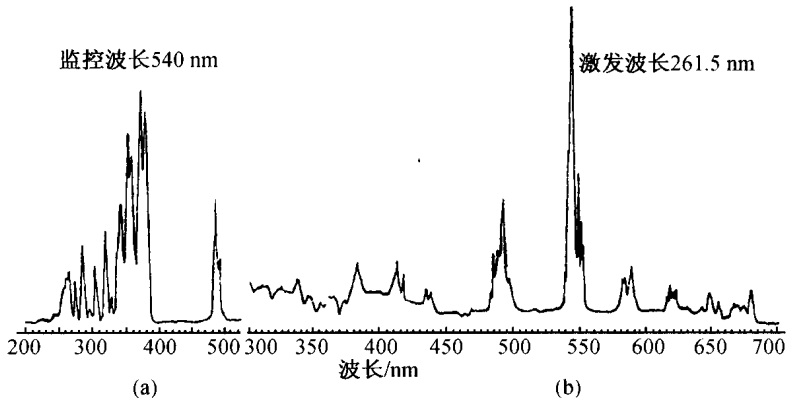


图 1.13 TbP_5O_{14} 晶体在室温下的激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

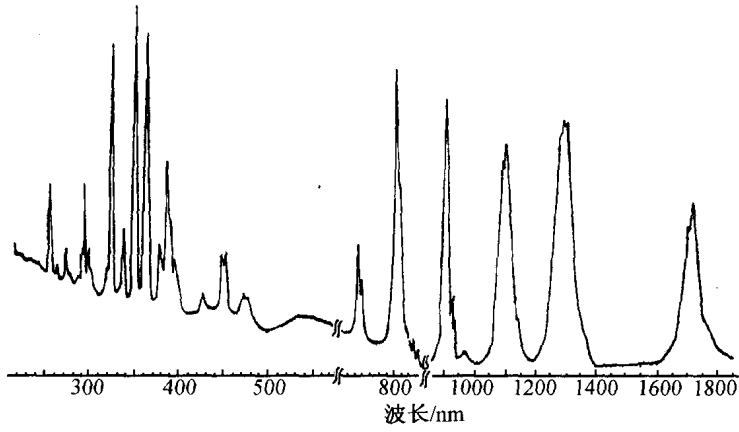


图 1.14 DyP₅O₁₄ 晶体在室温下的吸收光谱

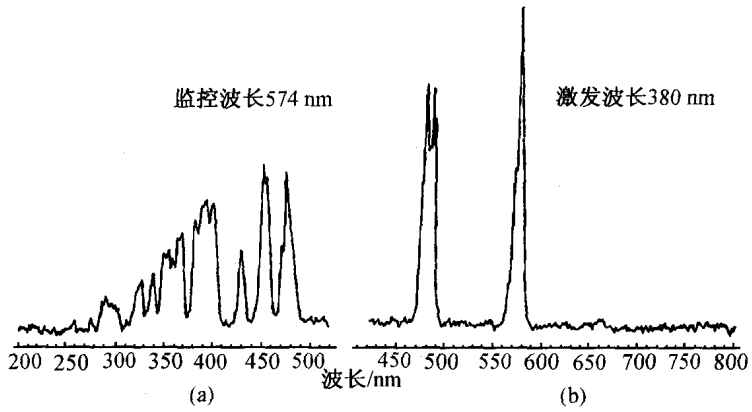


图 1.15 DyP₅O₁₄ 晶体在室温下的激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

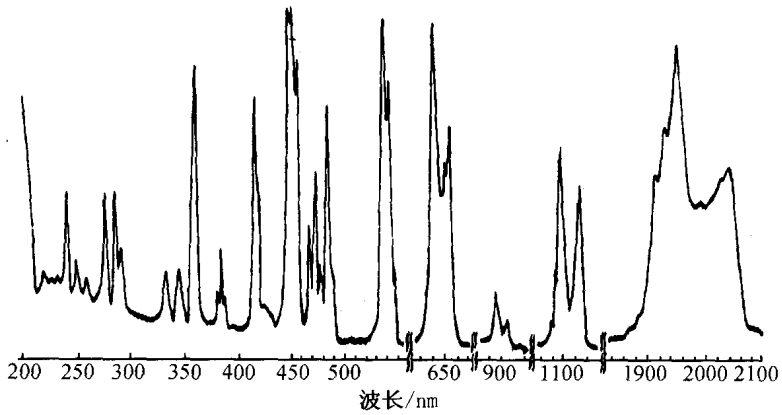


图 1.16 HoP₅O₁₄ 晶体在室温下的吸收光谱

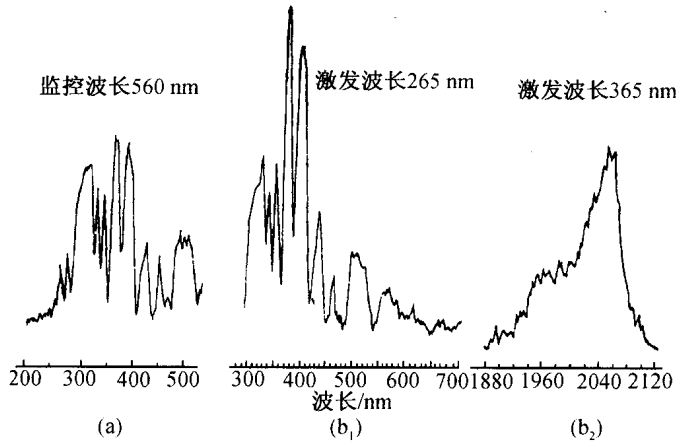


图 1.17 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下的激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b₁, b₂)

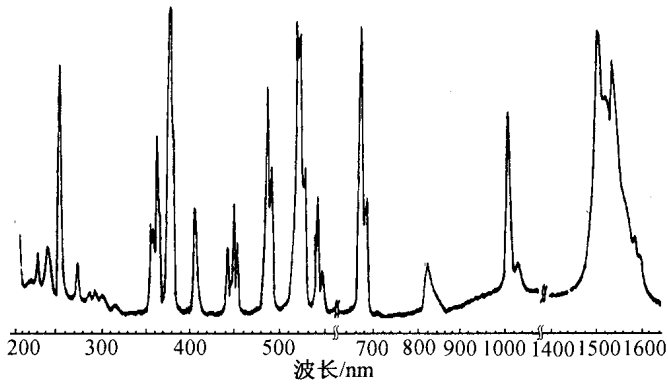


图 1.18 $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下的吸收光谱

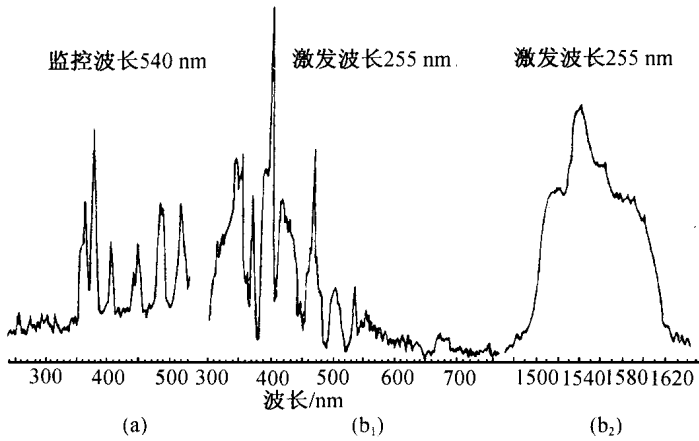


图 1.19 $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下的激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b₁, b₂)