

固体中掺杂离子的辐射跃迁理论与物理图像

刘泉林*

(北京大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 辐射跃迁是物质量子体系(原子、离子、分子等)与电磁场相互作用导致量子态改变,并伴随着光子的发射或吸收。其理论涉及量子力学和量子电动力学等物理理论,以及球张量和群论等数学工具。本文围绕固体中掺杂离子的辐射跃迁,总结前人成果;在不失严谨性的前提下,力求简洁介绍固体中掺杂离子的辐射跃迁基本理论及数学表达式,清晰描述物理图像和机理。内容包括原子量子态,量子化电磁场,多极辐射跃迁及选择定则,受激吸收、受激发射和自发发射,跃迁强度和激发态寿命;以及稀土离子的 f-f 跃迁,4f-5d 跃迁和过渡族金属的 d-d 跃迁,涉及 J-O 理论、晶体场、电子-振动耦合和 Dorenbos 模型等理论;以及统计分析、机器学习和第一原理计算等方法。可为稀土和过渡金属掺杂发光材料的研究提供理论参考。

关键词: 辐射跃迁; 理论; 物理图像; f-f 跃迁; 4f-5d 跃迁; d-d 跃迁

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260161

CSTR: 32170.14.CJL.20260161

Theory and Physical Picture of Radiative Transitions of doped ions in solids

LIU Quanlin*

(School of Materials Science & Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

* Corresponding Author, E-mail: qlliu@ustb.edu.cn

Abstract: Radiative transitions are quantum-state transitions in matter quantum systems (such as atoms, ions, and molecules) caused by their interaction with the electromagnetic field, and accompanied by the emission or absorption of photons. Their theoretical description involves physical theories including quantum mechanics and quantum electrodynamics, as well as mathematical tools such as spherical tensors and group theory. Focusing on radiative transitions of doped ions in solids, this paper summarizes earlier related theories and aims to concisely introduce fundamental theories and mathematical expressions while maintaining rigor, and to clearly describe the underlying physical pictures and mechanisms. The topics covered include atomic quantum states, the quantized electromagnetic field, multipole radiative transitions and selection rules, stimulated absorption, stimulated emission and spontaneous emission, transition probability and excited-state lifetimes. The article also discusses f-f and 4f-5d transitions of rare-earth ions and d-d transitions of transition-metal ions, involving Judd-Ofelt theory, crystal-field theory, electron-vibration coupling, and the Dorenbos model, as well as statistical analysis, machine learning, and first-principles methods. This work may provide a theoretical reference for the study of rare-earth- and transition-metal-doped luminescent materials.

Keywords: radiative transition; theory; physical picture; f-f transition; d-d transition; 4f-5d transition

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(52572152)

Supported by National Natural Science Foundation of China(52572152)

1 引 言

稀土发光源于稀土离子内部电子态之间的辐射跃迁(radiative transition, 或称光学跃迁 optical transition)。辐射跃迁是原子(包含离子)和分子等与电磁场相互作用时,在不同量子态之间转变,并伴随光子的吸收和发射过程。原子光谱、发光材料、激发、量子信息、非线性光学等诸多领域都以辐射跃迁理论为基础。不同辐射跃迁的强弱、允许与禁阻、偏振依赖、磁场分裂和晶体场响应等实验现象都与初态与终态之间跃迁矩阵元密切相关。矩阵元的非零条件受角动量守恒、宇称守恒、旋轨耦合以及光场偏振等因素的严格约束,这些约束条件称为跃迁选择定则^[1-2]。

跃迁选择定则与物理守恒量之间存在着内在联系。能量守恒决定了初态与末态之间必须满足确定的能量差条件;角动量守恒限制了跃迁过程中总角动量及其分量的转移方式;宇称守恒决定某一跃迁矩阵元是否能够为非零。电偶极、磁偶极和电四极跃迁等选择定则,正是这些守恒规律在具体相互作用算符上的呈现。守恒量的存在与体系的对称性密切相关。若体系在某种变换下保持不变,则必然对应着某种可守恒的物理量。时间平移不变性对应能量守恒,空间平移不变性对应动量守恒,空间转动不变性对应角动量守恒,而空间反演对称性则与宇称性质直接相关^[3]。守恒量是体系对称性的结果,各种选择定则归根到底是因为跃迁过程必须遵从这些由对称性所决定的守恒规律。对称性是理解电偶极、磁偶极及更高多极跃迁规律的出发点,也是建立辐射跃迁物理图像的理论基础。

本文围绕固体中掺杂离子的辐射跃迁和选择定则,总结前人成果;在不失严谨性的前提下,力求简洁介绍基本理论和数学表达式,清晰描述物理图像、物理过程与机理。内容包括:2. 原子的量子态和光谱项;3. 电磁场与光子;4. 电磁场与原子相互作用-辐射跃迁;5. 辐射跃迁选择定则;6. 受激吸收、受激发射和自发发射;7. 跃迁强度和激发态寿命;8. 固体中稀土离子的f-f跃迁和J-O理论;9. 固体中过渡族金属的d-d跃迁,晶体场劈裂和电子-振动耦合;10. 固体中稀土离子的4f-5d跃迁和Dorenbos模型;11. 统计分析、机器学习和第一性原理计算。

2 原子的量子态

2.1 单电子原子的量子态

在中心力场近似下,若暂不考虑自旋-轨道耦合,单电子总波函数可以写成空间部分与自旋部分的乘积: $\Psi(\mathbf{r},\sigma) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)\chi_{m_s}$ 。其中,空间波函数为径向函数 $R_{nl}(r)$ 与球谐函数 $Y_l^m(\theta,\phi)$ 的乘积, χ_{m_s} 为自旋波函数。基于此,一个单电子量子态和单电子原子的量子态自然表示为 $|n,l,m,m_s\rangle$ 。其中,其中 n 是主量子数, l 是轨道角量子数, m 是磁量子数, n,l,m 描述电子的空间运动; m_s 是自旋量子数,描述电子自旋在量子化轴(习惯选为Z轴)方向上的投影。

球谐函数 $Y_l^m(\theta,\phi)$ 的标准形式可写为: $Y_l^m(\theta,\phi) = N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}$, $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 为连带勒让德函数, N_{lm} 为归一化常数。球谐函数满足 $\hat{L}^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m$, $\hat{L}_z Y_l^m = m\hbar Y_l^m$, $\hat{L}$ 为轨道角动量算符, $\hat{L}_z$ 为轨道角动量的z分量算符。因此, l 决定了角动量平方的本征值,也决定轨道角向结构的复杂程度。当 $l = 0,1,2,3$ 时,分别对应s,p,d,f轨道。 l 越大,轨道的角分布阶数越高,角节点越多,空间形状越复杂^[3]。因子 $e^{im\phi}$ 控制了波函数绕z轴转动时的相位变化规律,磁量子数 m 是轨道角动量在z方向上的投影量子数。对于给定的 l ,它可取 $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$,共 $2l+1$ 个值。需要注意, m 是关于角动量代数性质的量子数,它描述的是波函数在绕z轴旋转时的变换性质,也是可观测量 L_z 的量子化标记, $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ 。可以把 $e^{im\phi}$ 想象成波函数绕z轴展开的一种“相位螺旋”结构,如图1上图所示。随着方位角 ϕ 增加,波函数的相位不断变化。每转一圈相位累计变化 $2\pi m$ 。 $|m|$ 越大,相位绕z轴“缠绕”的圈数越多。若 $m > 0$ 与 $m < 0$,则相位绕行的方向相反,对应可观测测量 L_z 投影的正负不同。量子角动量与经典角动量有本质区别:经典角动量可以同时具有确定的大小与方向,而量子角动量由于其三个分量不对易,只能同时具有确定的大小与某一方向上的投影(习惯选择Z方向,也称为量子化轴)。因此, l,m 和球谐函数是描述和理解原子量子态和角动量的最佳工具^[3]。

对于电子,自旋量子数恒为 $s = \frac{1}{2}$ 。自旋角动量平方满足 $\hat{S}^2 \chi = s(s+1)\hbar^2 \chi = \frac{3}{4}\hbar^2 \chi$,在z方向上的

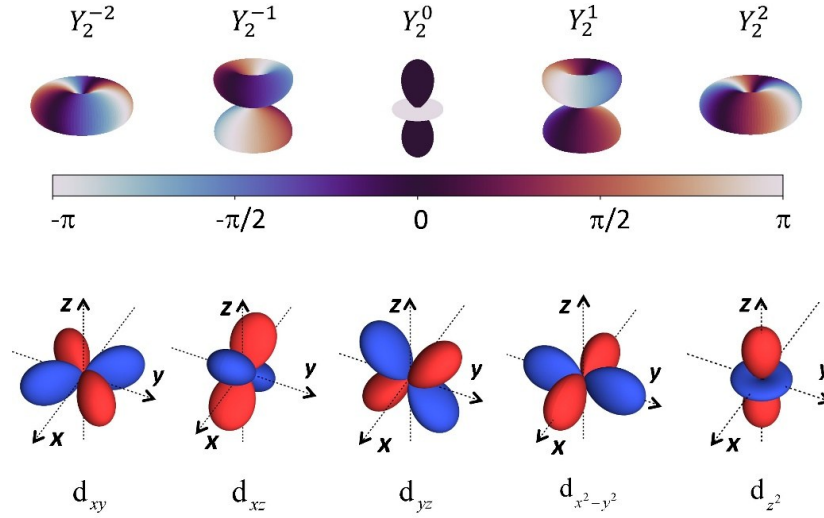


图1 d电子轨道图。上图:复球谐函数轨道图;不同颜色代表波函数绕Z轴旋转相位不同,其变化率对应 m 值。下图:5个实d轨道。

Fig.1 Diagrams of d electron orbitals. Top: Complex spherical harmonic orbital representations. Different colors indicate different phases of the wave function upon rotation around the Z-axis, and the rate of phase variation corresponds to the m number. Bottom: The five real d orbitals.

投影由自旋磁量子数 m_s 描述, $\hat{S}_z \chi = m_s \hbar \chi, m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。自旋角动量与轨道角动量虽然物理来源不同,但在量子力学中都属于角动量,满足相同的角动量代数关系,都具有角动量平方、本征投影和统一的耦合规则。轨道角动量来源于电子在空间中的运动,自旋角动量则来源于电子本身的内禀自由度^[3]。

在实际分子和晶体中,局域环境往往不再具有完整的球对称性,而只保留某种点群对称性。同时,轨道与配体方向、化学键方向、晶轴方向之间的几何关系变得十分重要。因此,在化学与晶体场理论中,采用实球谐函数更便捷^[4]。对于固定的 l, m 和 $-m$ 的态具有相同能量,因而是简并的。在简并子空间中,可以任意选取一组正交基底。若将 Y_l^{+m} 与 Y_l^{-m} 进行适当线性组合,就可以把复指数形式 $e^{im\phi}$ 转化为实函数形式 $\cos m\phi$ 和 $\sin m\phi$ 。例如,对于 d 轨道, $l = 2$,5个复球谐函数 Y_2^m 经过线性组合变换后,导出5个实 d 轨道(图1下图): $d_{x^2-y^2}$ 显示为沿 x 和 y 轴方向的四叶轨道, d_{xy} 显示为位于 xy 平面轴间方向的四叶轨道, d_{xz} 和 d_{yz} 分别位于 xz, yz 平面^[4]。

实球谐函数直接沿 x, y, z 方向或其夹角方向定向,适合描述轨道重叠、晶体场劈裂以及局域对称性。复球谐函数在原子角动量理论中最直观,强调的是轨道旋转性质以及 L_z 的本征值,而非空间定向,是 $\hat{L}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数,因而在讨论选择定

则、Zeeman分裂、偏振光耦合、张量算符以及旋转群表示时具有最简洁的形式。实球谐函数虽然仍然是 $\hat{L}^2$ 的本征函数,却不再是 $\hat{L}_z$ 的本征函数。例如, p_x 和 p_y 并没有确定的 m 值,而是 $m = \pm 1$ 的叠加态。因此,实球谐函数与复球谐函数是同一 l 简并子空间中的两种不同基底,可以相互变换^[4]。前者强调空间方向,后者强调旋转对称性和角动量投影。

在真实原子中,电子的轨道角动量与自旋角动量并非完全独立。电子在原子核库仑场中运动时,会产生一个有效磁场,该磁场与电子自旋磁矩相互作用,因而导致自旋—轨道耦合,这时 l 和 s 不再是好量子数(守恒量),守恒量变为总角动量 $j = l + s$ 。于是,单电子态更适合表示为 $|n, l, j, m_j\rangle$,其中 j 为总角动量量子数, m_j 为总角动量在 z 方向上的投影。对于单电子,由于 $s = \frac{1}{2}$,故给定 l 后, $j = l + \frac{1}{2}$ 或 $j = l - \frac{1}{2}$;但当 $l = 0$ 时,只有 $j = \frac{1}{2}$ 。原来同一个 n, l 亚层由于自旋—轨道耦合分裂成不同的 j 子能级,对于给定的 j ,其投影量子数 m_j 取值为 $m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$,共 $2j + 1$ 个值(如图2所示),这就是原子精细结构的物理起源^[5]。 $|n, l, m, m_s\rangle$ 与 $|n, l, j, m_j\rangle$ 分别对应于 LS 未耦合表象和 LS 耦合表象,二者是同一单电子态空间中的两组等价基底,由角动量耦合变换相互联系。

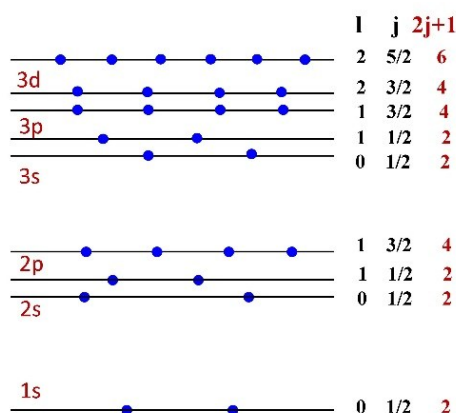


图2 单电子自旋-轨道耦合能级图

Fig.2 Energy level diagram of single-electron spin-orbit coupling

2.2 多电子原子的量子态

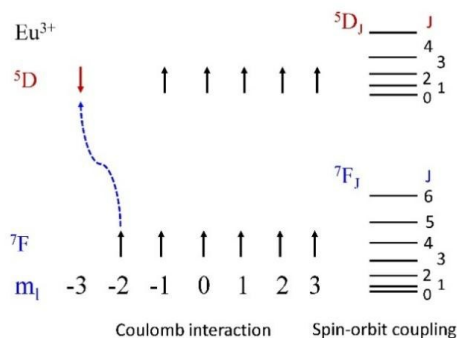
对于多电子原子,各电子在核的库仑势场中运动,存在电子-电子静电相互作用、自旋-轨道相互作用。各电子的运动不再彼此独立,因此不能简单用各单电子量子数来描述整个原子态。描述多电子原子时,最好的量子数是全体电子通过角动量耦合构成的总角动量。角动量耦合可分为3类方式^[5]。

当电子-电子静电相互作用远强于自旋-轨道相互作用时,通常先将各电子的轨道角动量合成为总轨道角动量 L ,再将各电子自旋合成为总自旋角动量 S ,最后由 L 与 S 耦合得到总角动量 J 。这就是Russell-Saunders耦合(也称LS耦合),适用于较轻原子,是原子光谱理论中最基本的耦合图像。相反,当自旋-轨道相互作用较强,足以与电子间静电相互作用相竞争时,更适合先将每个电子的轨道角动量 l_i 与自旋角动量 s_i 耦合成单电子总角动量 j_i ,再由各 j_i 合成原子的总角动量 J 。这就是jj耦合,它更常见于较重原子。对于许多实际原子,尤其是中等原子序数体系,这两种极限情况都不能严格成立,原子态往往表现为多种耦合方式的混合,称为中间耦合,如稀土原子。在3类角动量耦合方式中,LS耦合具有最基础、最重要的地位。它不但适用于大量轻原子和许多实际光谱问题,而且构成了传统原子光谱理论的基本语言和分析框架。即使对于较重原子,如稀土原子,严格的LS耦合已不再完全成立,人们也以LS耦合为“零级图像”,再进一步讨论自旋-轨道相互作用所引起的偏离和组态混合^[5]。

LS耦合方式所有电子的轨道角动量 l_i 通过矢

量耦合形成原子的总轨道角动量 $L = \sum_i l_i$,所有电子的自旋角动量 s_i 耦合形成原子的总自旋角动量 $S = \sum_i s_i$,然后, L 与 S 再进一步耦合为原子的总角动量 $J = L + S$ 。在多电子原子中,原子态通常用总轨道量子数 L 、总自旋量子数 S 和总角动量量子数 J ,以及 J 在量子化 Z 轴的投影 M_J 来表征。在多电子原子中,同一电子组态首先由于电子-电子静电相互作用和交换作用分裂为若干以 $^{2S+1}L_J$ 表示的光谱项。然后在自旋-轨道耦合作用下,光谱项又进一步分裂为若干具有不同总角动量 J 的光谱支项 $^{2S+1}L_J$ 。总轨道角动量 L 的字母记号沿用历史命名规则: $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots$ 分别记作S, P, D, F, G, H, I, K, L...等^[6]。原子的本征态可表示为 $|\alpha J M\rangle$,其中 J, M 是总角动量及其 z 分量量子数, α 为完全指定态所需要的其他量子数。

Hund定则提供了判定光谱支项相对高低次序的经验规则,从而可确定该组态对应的基态光谱支项 $^{2S+1}L_J$ (能量最低态)。其余较高能量的光谱支项为同一组态内的激发态。若电子进一步跃迁到更高壳层或更高组态,则又会形成更高能量的组态(有不同基态和激发态)。Hund三条定则顺序如下:1)对于同一电子组态,总自旋量子数 S 最大的原子态能量最低。2)在 S 最大的前提下, L 最大者能量最低。如果从最大轨道角动量投影 M_L 的角度理解,这一定则可以表述为:在满足最大 S 的条件下,电子倾向于构造最大的 M_L ,从而得到最大的 L 。3)不同 J 能级的高低次序:对于少于半满的壳层, J 最小者能量最低;对于多于半满的壳层, J 最大者能量最低,如图3所示。

图3 Eu^{3+} 离子(f^6)的基态和最低激发态的电子布局图,以及对应的光谱项和光谱支项Fig.3 Electronic configurations of the ground state and the lowest excited state of the Eu^{3+} ion (f^6), along with the corresponding spectroscopic terms and multiplet components.

在多电子原子中,由于电子是全同的费米子,因此若交换任意两个电子的全部坐标(包括空间坐标和自旋坐标),则体系的总波函数变号,称为交换反对称性^[3]。因此空间(轨道)部分与自旋部分不能彼此独立地任意组合,而必须在交换对称性上互相补偿:若自旋部分交换对称,则轨道部分必须交换反对称;若自旋部分交换反对称,则轨道部分需交换对称;若自旋部分具有混合对称性,则轨道部分也取相应的混合对称类型,使整体仍满足费米子的反对称性^[2,5]。交换反对称性直接决定了哪些总轨道角动量 L 与总自旋角动量 S 的组合允许出现,即决定了允许出现的光谱项 $^{2S+1}L_J$ 。

3 电磁场与光子

在经典物理中,光被描述为电磁波,电场 $E(\mathbf{r},t)$ 和磁场 $B(\mathbf{r},t)$ 在空间与时间中连续分布,并满足 Maxwell 方程组。对于自由电磁场,在适当的边界条件下,可将其展开为一组具有确定频率 ω 、波矢 k 和偏振态 σ 的正则模式。各模式在时间上作简谐振荡,因此整个自由电磁场可看作这些模式的线性叠加。在哈密顿形式下,每一个电磁场模式在数学上都等价于一个独立的一维简谐振子,因而自由电磁场可视为无穷多个独立简谐振子的集合^[7]。

电磁场量子理论基于经典电磁场理论,对电磁场进行量子化后,每个模式等效于一个频率为 ω 的量子谐振子,因此整个辐射场可看作由无穷多个独立量子谐振子组成的系统^[8]。某一模式的能量本征值为 $E_{n_{k\sigma}} = \left(n_{k\sigma} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$,其中 $n_{k\sigma}$ 表示该模式中的光子数。单个光子的能量和动量分别为 $\varepsilon = \hbar\omega$, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$,电磁场量子化后,其基本激发光子是自旋量子数1的玻色子。光子的内禀角动量通常称为自旋角动量。自旋为1粒子在有质量情形下有三个投影态 $m_s = -1, 0, +1$ 。但是光子无质量,且电磁场满足横波条件, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$ 。因此没有独立的纵向极化态,自由光子只有两个偏振自由度,分别用螺旋度态 $\sigma = \pm 1$ 表示,并对应光子的2种圆偏振态,即右旋圆偏振和左旋圆偏振。若以 z 方向为传播方向,则光子自旋角动量有:

$$\hat{S}_z |k, \sigma\rangle = \sigma\hbar |k, \sigma\rangle, \sigma = \pm 1$$

右旋圆偏振光子携带沿传播方向的角动量投影 $+\hbar$;左旋圆偏振光子携带沿传播方向的角动量投

影 $-\hbar$ 。一个圆偏振光子就是一个具有确定螺旋度、具有确定传播方向角动量投影的光子态。圆偏振态是光子自旋角动量本征态;线偏振态是不同本征态的叠加态^[8]。左旋圆偏振和右旋圆偏振的经典图像是:分别对应于在固定空间点处,电场矢量端点随时间作相反方向的圆周转动;其量子物理图像则是:它们分别对应光子沿传播方向的两个螺旋度态,即其自旋角动量在传播方向上的投影为 $\pm\hbar$ 。

电场和磁场作为三维空间中的矢量,在空间旋转下按旋转群的 $j = 1$ 表示变换。原子中电子的 p 轨道对应轨道角动量量子数 $l = 1$,其角向部分由 Y_{lm} 描述,也构成旋转群的 $j = 1$ 不可约表示。因此,从旋转对称性的数学结构来看,电磁场的矢量分量与 p 轨道的角向函数具有相同的表示论基础。设光沿 z 方向传播,若把整个系统绕 z 轴旋转角 ϕ ,则圆偏振基矢满足 $\sigma_{\pm} \rightarrow e^{\pm i\phi} \sigma_{\pm}$,即圆偏振态在绕传播方向旋转时,只是获得一个相位因子,而不会与另一偏振态混合。这样的态正是角动量投影确定的本征态,其本征值分别为 $\pm\hbar$ 。经典上电场矢量的不同运动轨迹,如线偏振,椭圆偏振等,本质上对应量子上两个光子螺旋度态的不同相干组合(图4)。光的偏振本质上是光子角动量结构的外在表现^[8]。

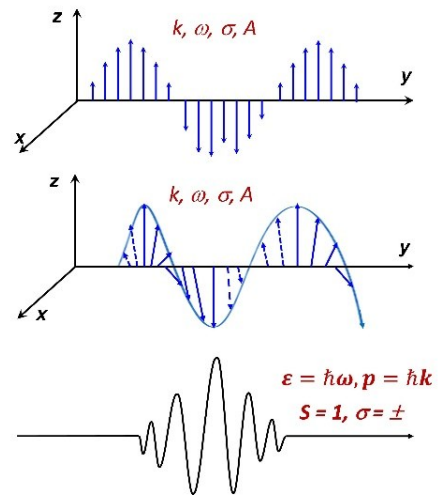


图4 光子的波动性和粒子性示意图。上图: z -线偏振光;中图:右旋圆偏振光,螺旋度态 $\sigma=+1$;下图:光子波包态。

Fig.4 Schematic illustration of the wave-like and particle-like nature of photons. Top: z -linearly polarized light; Middle: Right-handed circularly polarized light with helicity state $\sigma=+1$; Bottom: Photon wavepacket state.

光子本质上是电磁场的量子激发。严格单色的单光子态是平面波型的动量本征态,在空间中并不局域。而实际单光子通常可表示为多个平面波模式的叠加,从而形成具有有限时空展宽的单光子波包,即可表示为量子概率振幅的波包(图4)。因此,光子可以处于波包态,但不能把它简单理解为一个具有确定边界和轨迹的经典小粒子。在真实物理过程中,单光子往往由量子系统通过跃迁发射出来。由于发射过程持续有限时间,且辐射体存在有限寿命与线宽,所发出的光通常不可能是严格单频的无限长平面波,而是自然对应某种具有有限频谱宽度的波包态。平面波态是分析光的理想基底(basis),波包态是更接近实际的物理态。实验中真正产生和探测到的单光子,通常不是严格无限延展的平面波,而是具有一定频谱宽度、时间宽度和空间展宽的单光子波包。具有确定频率 ω 、波矢 k 和偏振 σ 的自由电磁场模式,在量子化以后可对应于一组占据数态 $|n_{k\sigma}\rangle$ 。其中,单光子态 $|1_{k\sigma}\rangle$ 表示该模式的一次激发,对应能量 $\hbar\omega$ 、动量 $\hbar k$ 以及确定偏振(或螺旋度)的1个光子。若该模式处于数态 $|n_{k\sigma}\rangle$,则表示该模式中含有 n 个光子^[8]。

光子并不是经典意义上具有确定轨道的局域“粒子”,而是电磁场正则模式离散激发的量子表述。对某一给定模式,占据数 n 表示该模式的激发数目:模式每增加一个能量量子 $\hbar\omega$,就对应于增加一个光子;反之,模式每减少一个能量量子 $\hbar\omega$,就对应于减少一个光子。电磁场平面波的振幅则对应于该模式的占据数 n ,即光子数。在相干态描述下,振幅与光子数 n 的平方根成正比。从物理图像上看,经典理论中的平面波像是一种连续分布于空间中的振荡场,其“强弱”由振幅决定。量子化之后,同一个模式的能量不是连续可分的,而是一份一份地以 $\hbar\omega$ 为单位出现。所谓“波更强”,不再是某个连续量任意变大,而是该模式中含有更多个能量量子,即更多个光子。经典波动则是大量量子激发在适当态下的宏观表现。场与物质之间的吸收和辐射过程,本质上就是物质系统与辐射场模式之间对这些能量量子、动量量子以及角动量量子的交换过程,并服从相应的守恒定律^[8]。

4 电磁场与原子相互作用-辐射跃迁

辐射跃迁是物质量子体系(原子、离子、分子

等)与电磁场相互作用所导致的量子态改变,并伴随着光子的发射或吸收。关于辐射跃迁有三种理论框架:经典电磁理论;半经典理论(量子化物质+经典电磁场);及全量子理论(量子化物质+量子化电磁场)。在经典电磁理论中,物质中的电子或离子看作带电粒子。当外电磁波入射到物质时,其电场驱动带电粒子振荡,形成随时间变化的电偶极矩。该振荡偶极矩又会重新辐射电磁波^[7]。时变偶极矩一方面从外场吸收能量,另一方面也向外辐射电磁波,共振时能量交换最强。经典电磁理论适合描述宏观电磁响应和强光场极限,能够描述振荡电荷或电偶极子的辐射过程,给出辐射场、辐射功率、方向分布和偏振等宏观性质。但它不能解释辐射谱中能级的离散性,以及量子跃迁选择定则等。

半经典理论物质体系用量子力学描述,而电磁场仍作为经典外场处理。为方便起见,考虑一个最简单的二能级物质体系: $|i\rangle, |f\rangle$ 。不妨设 $|i\rangle$ 为低能级或基态, $|f\rangle$ 为高能级或激发态,设 $H_0|i\rangle = E_i|i\rangle, H_0|f\rangle = E_f|f\rangle, E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$ 。体系总波函数可展开为:

$$|\psi(t)\rangle = C_i(t)e^{-iE_i t/\hbar}|i\rangle + C_f(t)e^{-iE_f t/\hbar}|f\rangle$$

其中 $|C_i(t)|^2$ 表示体系处于 $|i\rangle$ 的概率, $|C_f(t)|^2$ 表示体系处于 $|f\rangle$ 的概率。在没有外场时,若体系初始处于 $|i\rangle$,则 $C_i(t) = 1, C_f(t) = 0$ 。设 $t > 0$ 时体系受到外电磁场作用,外场可驱动态矢从 $|i\rangle$ 向 $|f\rangle$ 演化,形成受激吸收;也可驱动 $|f\rangle$ 向 $|i\rangle$ 演化,导致受激发射。设体系与电磁场的相互作用哈密顿量为 $H'(t)$, H' 相对于 H_0 较弱。 H 总哈密顿量为: $H(t) = H_0 + H'(t)$ 。代入含时Schrödinger方程:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

经过投影到 $|i\rangle, |f\rangle$,得到耦合方程^[1,3]:

$$i\hbar \frac{dC_f(t)}{dt} = C_i(t) \langle f | H'(t) | i \rangle e^{i\omega_{fi} t}$$

$$i\hbar \frac{dC_i(t)}{dt} = C_f(t) \langle i | H'(t) | f \rangle e^{-i\omega_{fi} t}$$

$H'_{fi}(t) = \langle f | H'(t) | i \rangle$ 和 $H'_{if}(t) = \langle i | H'(t) | f \rangle$ 的矩阵元,它与时间有关^[3]。 $t=0$ 时 $C_i(t) = 1, C_f(t) = 0$,对时间积分得

$$C_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{fi}(t') e^{i\omega_{fi} t'} dt'$$

这个结果相当于视 H' 为微扰求出的一级近似。如果 $H'_f(t)=0$, 则 $C_f(t)=0$, 即 $|i\rangle$ 到 $|f\rangle$ 的跃迁是禁止的。上式表明辐射跃迁过程是通过时间依赖微扰驱动量子态之间的概率振幅转移过程。设 $t>0$ 时外加电磁场是单频的, 因而微扰 H' 是单频的, 可写成复数形式:

$$H'(t) = \hat{F}(e^{i\omega_0 t}|e^{-i\omega_0 t})$$

其中 $\hat{F}$ 为与时间无关的厄密算符。微扰 H' 的矩阵元为

$$H'(t) = \langle f | H'(t) | i \rangle = F_{fi}(e^{i\omega_0 t}|e^{-i\omega_0 t})$$

其中, $F_{fi} = \langle f | \hat{F} | i \rangle$ 。因此,

$$C_f(t) = -\frac{iF_{fi}}{\hbar} \int_0^t (e^{i\omega_0 t}|e^{-i\omega_0 t}) e^{i\omega_f t} dt$$

通常对跃迁概率进行测量的时刻, H' 为已经作用了许多个周期, $\omega_0 t \gg 2\pi$ (以光波作用于原子为例, ω_0 约为 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ s}^{-1}$, 当 $t > 10^{-13} \text{ s}$, 就满足这条件)。于是可得跃迁概率^[1,3]

$$C_f^*(t)C_f(t) \approx \frac{|F_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{2[1 - \cos(\omega_{fi} - \omega_0)t]}{(\omega_{fi} - \omega_0)^2}$$

因此, 跃迁速率 (或称跃迁几率, 表示单位时间内发生跃迁的概率, 量纲为 s^{-1}) 为:

$$W_{i \rightarrow f}(t) = \frac{d}{dt} [C_f^*(t)C_f(t)] = \frac{2}{\hbar^2} |F_{fi}|^2 \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega_0)t}{(\omega_{fi} - \omega_0)}$$

显然, 仅当 $\omega_{fi} \sim \omega_0$, 上式才有显著的值。则

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2$$

该公式称为 **Fermi 黄金规则**^[1,3]。上面推导过程, 如果 f 和 i 互换, 由于 H' 是厄密的 ($H' = H'^*$), 必有 $H'_{fi} = (H'_{if})^*$ 。因此, 受激发射与受激吸收物理机制相同, 在相同外场强度和相同矩阵元条件下, 受激发射与吸收具有相同的跃迁概率。Fermi 黄金规则有下面 3 种形式:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2$$

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_i \mp \omega)$$

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2 \rho(\omega)$$

上面 3 个公式分别为能量形式、频率形式和连续末态形式。 δ 函数体现的是能量守恒条件, 可看作一种“共振筛选机制”。 $|\langle f | \hat{H}' | i \rangle|$ 为相互作用矩阵元, 其平方体现跃迁强度 (i 表示初态, f 表示末态)。 $\rho(\omega)$ 则是在对满足该能量守恒条件的一

组连续末态求和或积分后引入的态密度函数, 用以描述共振频率附近可供跃迁占据的末态数目。 $\rho(\omega)$ 是对满足 $\delta(\omega_f - \omega_i \mp \omega)$ 约束的末态求和或积分, 已将共振条件隐含在 ρ 的自变量中, 体现了“末态分布”的统计作用和对跃迁速率的贡献, 即放大或抑制作用。由 Fermi 黄金规则可知, 辐射跃迁速率取决于相互作用矩阵元。对于光辐射过程, 这一矩阵元并非只有单一形式, 而是可按辐射场与电荷、电流分布耦合的不同阶次展开为若干项。零阶耦合给出电偶极辐射, 一阶项则产生磁偶极、电四极等辐射形式。不同多极辐射对应不同的跃迁强度和选择定则。

4.1 电偶极、磁偶极和电四极辐射跃迁

多极辐射的来源, 是因为电磁场在原子尺度上并非严格均匀。对于平面波模式, 空间因子为 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 。当原子尺寸 r 远小于波长 λ 时, 有 $kr \ll 1$, 于是展开为

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots$$

其中, 零阶项 1 代表原子感受到近似均匀的电场, 给出最低阶、最强的电偶极跃迁 E1。一阶项 $i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ 包含场的空间变化, 可引出磁偶极 M1 跃迁和电四极 E2 跃迁。更高阶项可给出 E3、M2 等更高阶多极跃迁。多极辐射的物理图像是: 原子内部的电荷分布和电流分布以不同空间复杂程度响应电磁场, 这种响应越复杂, 对应的多极阶数越高, 跃迁通常也越弱^[8]。

在长波近似下, 电偶极相互作用 (E1) 为: $H_{E1} = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}$, 其中 $\hat{\mathbf{d}} = -e \sum_j \hat{\mathbf{r}}_j$ 。 $\hat{\mathbf{d}}$ 是原子电偶极矩算符, 属于原子部分; $\mathbf{E}$ 是电场算符, 属于电磁场部分。电偶极跃迁的半经典物理图像是: 电场作用下, 原子电子云发生整体一阶位移, 形成振荡电偶极矩 (图 5)。相对于其他多极辐射跃迁, 电偶极跃迁过程对应最简单、最容易激发的电荷重排, 因此 E1 跃迁通常最强。

在长波近似下, 磁偶极相互作用 (M1) 为 $H_{M1} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}$, 其中 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ 是原子磁偶极矩算符, 通常可写成 $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_B \sum_j (\hat{\mathbf{L}}_j + g_s \hat{\mathbf{S}}_j)$, 这里 μ_B 为玻尔磁子, g_s 为电子自旋的朗德因子。 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ 是原子磁偶极矩算符, 属于原子部分; $\mathbf{B}$ 是磁场算符, 属于电磁场部分。磁偶极跃迁的物理图像是: 原子内部轨道磁矩、自旋磁矩与光场磁分量的耦合。

若考虑电场在原子尺度上的梯度, 则出现电

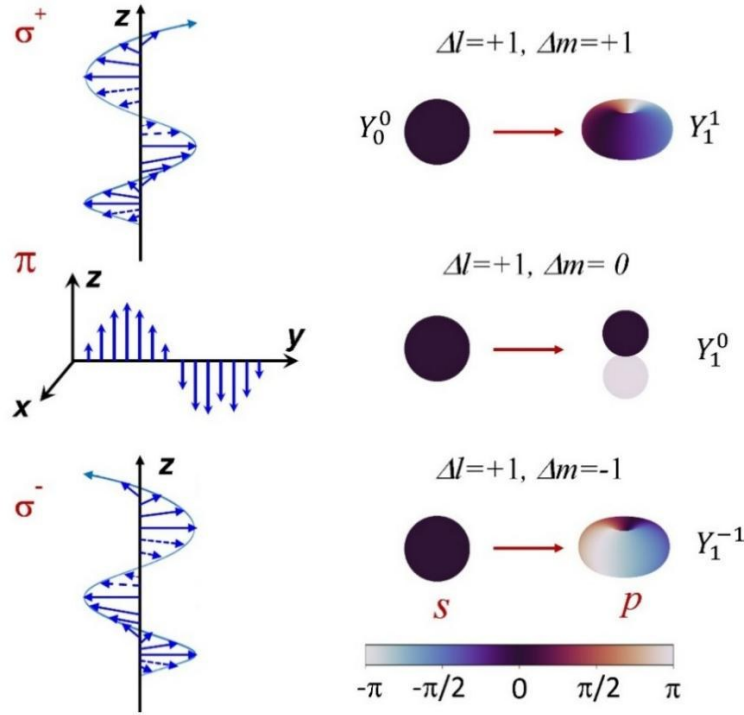


图5 电偶极跃迁:光子驱动 s - p 跃迁。上图:螺旋度态 $\sigma=+1$ 右旋圆偏振光驱动 $\Delta m = +1$;中图: z 方向线偏振光驱动 $\Delta m = 0$;下图:螺旋度态 $\sigma=-1$ 左旋圆偏振光驱动 $\Delta m = -1$ 。不同颜色代表波函数绕量子化 z 轴旋转相位不同。 π 偏振像是沿量子化轴方向对电子云施加轴向驱动; σ^+ 偏振像是施加绕轴具有旋向的横向驱动。

Fig.5 Electric-dipole transitions: photon-driven s - p transitions. Top: Right-handed circularly polarized light with helicity state $\sigma=+1$ drives the transition with $\Delta m = +1$; Middle: z -linearly polarized light drives the transition with $\Delta m = 0$; Bottom: Left-handed circularly polarized light with helicity state $\sigma=-1$ drives the transition with $\Delta m = -1$. Different colors represent different phases of the wave function upon rotation around the quantization z -axis. π -polarized light can be regarded as an axial driving field applied to the electron cloud along the quantization axis, whereas $\sigma^\pm$ -polarized light acts as a transverse driving field with a definite sense of rotation around the axis.

四极相互作用

$$H_{E2} = -\frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} \hat{Q}_{\alpha\beta} \frac{\partial E_\beta}{\partial x_\alpha} (\alpha, \beta = x, y, z)$$

其中 $\hat{Q}_{\alpha\beta}$ 为电四极矩算符,属于原子部分; E 是电场算符,电磁场部分对应电场在空间中的梯度效应。原子部分的电四极矩(二阶张量)算符,描述电荷分布相对于球对称分布的二阶偏离,可写为:

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = \sum_j -e(3x_{j\alpha}x_{j\beta} - r_j^2\delta_{\alpha\beta})$$

j 表示第 j 个带电粒子, r_j 表示第 j 个带电粒子到坐标原点的距离, $\alpha, \beta = x, y, z$ 。电四极跃迁的物理图像是:电场作用下,电子云发生更复杂的“伸长-压缩”式电荷分布振荡。因此, $E2$ 对应更高阶、通常更弱的辐射过程^[8]。

4.2 辐射跃迁概率和三类辐射跃迁强度比较

电偶极跃迁算符的典型矩阵元量为 $\langle \mid \rangle$,其中 a_0 是玻尔半径。表明 $E1$ 的本征尺度就是“一个电子电荷 $\times$ 原子尺度位移”。磁偶极跃迁算符

的典型矩阵元量为 $\langle f \mid \hat{\mu} \mid i \rangle \sim \mu_B$ 。其中 μ_B 是玻尔磁子。比较磁偶极跃迁与电偶极跃迁算符本身的大小,则有 $\frac{\mu_B}{ea_0} \sim \alpha$,其中 $\alpha \approx 1/137$ 是精细结构常数^[1,8]。 $M1$ 的跃迁振幅通常比 $E1$ 小约一个 α 因子。辐射跃迁速率比较如下:

$$\frac{A(M1)}{A(E1)} \sim \left(\frac{\mu_B}{ea_0}\right)^2 \sim \alpha^2 \sim 5 \times 10^{-5}$$

因此,通常磁偶极跃迁强度比电偶极跃迁强度小4到5个数量级。 $E1$ 对应的是电子云在外电场作用下发生的一阶位移。辐射场的电场直接推动电荷分布偏移,因此耦合最直接、最低阶、最强。 $M1$ 反映的不是电荷移了多远,而是电子运动像不像一个小电流环、有没有磁矩翻转或重排。磁耦合相对较弱。这种差别的物理根源是:磁相互作用通常比电相互作用小“ $v/c \sim \alpha$ ”量级(v 为原子中典型电子速度),即一个相对论量级^[8]。

电四极 E2 在多极展开中对应 1 阶相,电偶极 E1 在多极展开中对应 0 阶项。E2 需要利用电磁场在原子内部更细致的空间变化。电磁场在原子尺度上的空间变化很小,量级约为 $kr \sim ka_0$ 。对通常的原子光谱问题, $ka_0 \ll 1$, E2 振幅远弱于 E1。例如,对于典型可见光或近紫外跃迁,取 $\lambda \sim 500 \text{ nm}$, $a_0 \sim 0.05 \text{ nm}$ 。于是, $ka_0 = \frac{2\pi a_0}{\lambda} \sim 6 \times 10^{-4}$ 。因此,在典型原子尺度与光学波长条件下,电四极跃迁强度比电偶极跃迁强度小 6 到 7 个数量级,即 $\sim (ka_0)^2 \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ 。E2 比 E1 弱,是因为它需要“看见”电磁场在原子内部的分布不均匀性,而这种不均匀通常非常小。

5 辐射跃迁选择定则

自由电磁场在量子化之后可视为由无穷多个模式组成的量子系统,每一个模式等价于一个量子谐振子,而光子则是场模的基本激发。光是可以与物质系统交换离散能量、动量和角动量的量子场。辐射跃迁可看作由原子系统与量子化电磁场之间相互作用所导致的量子态转变。不同多极跃迁都可以写成“原子多极矩 $\times$ 电磁场相应分量”的形式,其中原子部分决定选择定则和本征强度,电磁场部分决定光子的模式、偏振和吸收/发射性质^[8]。多极辐射是原子内部多极结构与电磁场空间结构逐级耦合的结果。

辐射选择定则与物理守恒量之间存在着内在联系。能量守恒决定了初态与末态之间必须满足确定的能量差条件;角动量守恒限制了跃迁过程中总角动量及其分量的转移方式;宇称守恒决定某一跃迁矩阵元是否能够为非零。电偶极、磁偶极和电四极跃迁等选择定则,是这些守恒规律在具体相互作用算符上的呈现。守恒量的存在与体系的对称性密切相关。若体系在某种变换下保持不变,则必然对应着某种可守恒的物理量。时间平移不变性对应能量守恒,空间平移不变性对应动量守恒,空间转动不变性对应角动量守恒,而空间反演对称性则与宇称性质直接相关^[3]。守恒量是体系对称性的结果;各种选择定则源于跃迁过程必须遵从这些由对称性所决定的守恒规律。

5.1 宇称选择定则

电偶极跃迁的相互作用算符与位置矢量 $\mathbf{r}$ 成正比。由于空间反演下 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$,因而电偶极算符是奇宇称算符,即 $P_{E1} = -1$ 。宇称选择定则要求

$P_f P_{E1} P_i = +1$,即要求 $P_f P_i = -1$ 。这表明电偶极跃迁要求初态与末态具有相反的宇称。对于单电子原子跃迁,其宇称选择定则可表达为 $\Delta l = \pm 1$, l 为轨道量子数。单电子轨道宇称为 $(-1)^l$,只有当 l 改变奇数时宇称才改变。对于单电子体系, s 和 d 为偶宇称, p 和 f 为奇宇称。 $s-p$, $p-d$, $d-f$ 态之间是允许跃迁; $s-s$, $p-p$, $d-d$, $f-f$, $s-d$ 态之间是跃迁禁止的。多电子组态的宇称由公式 $P = (-1)^{\sum l_i}$ 计算。在多电子原子中,宇称选择定则表述为“初末态总宇称相反”,如果初态与末态总宇称相同,则电偶极矩阵元必为零,即跃迁禁止。

磁偶极跃迁与磁偶极矩算符有关。原子中的磁偶极矩来源于电子轨道角动量和自旋角动量,它们都属于轴矢量。空间反演并不改变轴矢量的方向,因此磁偶极算符在宇称变换下保持不变,即 $P_{M1} = +1$,于是有 $P_f P_{M1} P_i = +1 \Rightarrow P_f P_i = +1$,因此,磁偶极跃迁要求初态与末态具有相同的宇称。M1 跃迁与 E1 跃迁在宇称要求上正好相反。凡是 E1 因宇称不符而被禁戒的跃迁,并不一定完全不能发生,若其同时满足 M1 或更高多极跃迁的其他条件,则跃迁可能发射,不过通常强度较弱。

电四极跃迁的相互作用算符与二阶坐标组合有关,例如 $r_\alpha r_\beta$ 一类张量分量。由于空间反演下每一个坐标分量都变号,而两个坐标分量的乘积满足 $r_\alpha r_\beta \rightarrow (-r_\alpha)(-r_\beta) = r_\alpha r_\beta$,故电四极算符属于偶宇称算符,即 $P_{E2} = +1$ 。由一般宇称条件可得 $P_f P_{E2} P_i = +1 \Rightarrow P_f P_i = +1$ 。因此,电四极跃迁同样要求初态与末态具有相同的宇称。

5.2 角动量选择定则

角动量选择定则来源于总角动量守恒。原子与辐射场相互作用时,初态与末态之间的角动量差必须由所发射或吸收的光子角动量补偿。由于不同多极辐射对应不同角动量结构的相互作用算符,因此 E1、M1 与 E2 跃迁虽然在形式上都服从角动量耦合规律,但具体允许的量子数变化范围并不完全相同。决定跃迁概率的是初态与末态之间相互作用哈密顿量的矩阵元。若将该相互作用算符表示为具有确定秩 k 的不可约球张量算符 $T_q^{(k)}$,则可利用旋转群下的张量变换性质以及角动量耦合理论,对矩阵元进行分析^[1,9]。

设原子初态和末态分别写成角动量本征态 $|\alpha J M\rangle, |\alpha' J' M'\rangle$,其中 J, M 与 J', M' 分别是总角动量及其 z 分量量子数, α, α' 表示其他附加量子数。

若跃迁由一个秩 k 的球张量算符 $\hat{T}_q^{(k)}$ 引起,则对应的跃迁矩阵元为 $\langle \alpha' J' M' | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha J M \rangle$, 其中 $q = -k, -k+1, \dots, k$ 。根据 Wigner - Eckart 定理,跃迁矩阵元写为

$$\langle \alpha' J' M' | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha J M \rangle = \langle JM; kq | J' M' \rangle \langle \alpha' J' || T^{(k)} || \alpha J \rangle。$$

其中, $\langle JM; kq | J' M' \rangle$ 为 Clebsch - Gordan 系数 (简称 CG 系数), 描述两个角动量表象之间耦合与解耦的系数; $\langle \alpha' J' || T^{(k)} || \alpha J \rangle$ 为约化矩阵元。Wigner - Eckart 定理表明: 球张量算符的矩阵元可严格分解为: 矩阵元 = CG 系数 $\times$ 约化矩阵元。其物理图像是把跃迁矩阵元写成两部分的乘积, 即“角动量几何因子 $\times$ 与 M, M', q 无关的约化矩阵元”。几何因子反映了体系在旋转对称性和角动量耦合下的普遍规律。约化矩阵元集中包含了跃迁算符本身及体系内部结构的动力学信息, 如径向波函数、组态混合、电子关联以及晶体场作用等^[9]。

角动量选择定则和偏振选择定则都可以直接从几何因子中给出, 而不必对每一个具体矩阵元逐项计算。CG 系数反映“角动量能否耦合”, 约化矩阵元给出“即使允许, 强度有多大”。磁量子数 M 和 M' 本质上只是说明“总角动量沿所选 z 轴的投影是多少”。而对于一个具有旋转对称性的体系, 物理本质不依赖于选取哪一个方向作为量子化轴。所以, 真正决定跃迁的内在强度的约化矩阵元不含有 M, M', q 量子数。约化矩阵元可以理解为: 在去除了角动量投影方向信息之后, 初态与末态之间由球张量算符连接的本征强度。

角动量跃迁选择定则源于 CG 系数, 由其非零的条件可得到: 三角条件 $|J - k| \leq J' \leq J + k$, 以及 $M' = M + q$ 。因此, 秩为 k 的跃迁算符所引起的角动量变化, 必须满足三角条件与磁量子数守恒关系, 也可写成下面形式:

$$\Delta J = J' - J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k$$

$$\Delta M = M' - M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm q$$

对 ΔM 的选择定则要求是因为球张量分量 $\hat{T}_q^{(k)}$ 本身携带确定的磁量子数 q 。多极辐射跃迁球算符的物理意义是: 秩 k 是算符所携带的总角动量等级, 分量指标 q 是算符所携带的角动量投影, 角动量选择定则是角动量耦合的结果。

电偶极跃迁的角动量选择定则 E1 跃迁算符是矢量算符, 属于秩 $k = 1$ 的球张量。因此要求:

$\Delta J = 0, \pm 1, 0 \leftrightarrow 0$ 。当 $J = 0$ 且 $J' = 0$ 时, 三角条件形式上虽然不矛盾, 但秩 1 算符不可能把一个零角动量态耦合到另一个零角动量态, 因此 $J = 0 \rightarrow J' = 0$ 。虽然“ $\Delta J = 0$ ”作为数学形式差值成立, 但从物理上的角动量耦合看, $0 \leftrightarrow 0$ 并不允许。对于磁量子数 M , 由于 $q = 0, \pm 1$, 故有 $\Delta M = 0, \pm 1$, 如图 5 所示。

电偶极角动量选择定则的物理图像: 光子在与原子相互作用时, 不仅交换能量 $\hbar\omega$, 也交换角动量。在电偶极近似下, 光-原子相互作用算符具有秩 1 球张量的性质, 因此一次电偶极跃迁只能引起与秩 1 张量相应的角动量耦合, 其选择定则表现为 $\Delta J = 0, \pm 1$ (但 $0 \leftrightarrow 0$ 禁止) 和 $\Delta M = 0, \pm 1$ 。电偶极算符其三个分量 $q = 0, \pm 1$ 是相对于量子化轴定义的球基分量。在光与原子相互作用中, 这些分量分别与电场的相应偏振分量相耦合 (如图 5 所示)。相对于量子化轴, 光场电矢量可分解为球分量 $q = 0, \pm 1$ 。其中 $q = +1$ 与 $q = -1$ 分别对应 σ^+ 和 σ^- 偏振, 驱动 $\Delta M = +1$ 与 $\Delta M = -1$ 的跃迁; $q = 0$ 分量对应 π 偏振, 驱动 $\Delta M = 0$ 的跃迁。该关系称为**偏振选择定则**。 π 偏振像是沿量子化轴方向对电子云施加轴向驱动; σ^+ 偏振像是施加绕轴具有旋向的横向驱动。光子的螺旋度 $\sigma = \pm 1$ 虽是无质量粒子的内禀角动量投影性质, 但在实验上可以通过圆偏振光与原子磁子能级之间的偏振选择定则体现出来。

对于单电子原子, E1 跃迁选择定则为: $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$ 。电偶极跃迁允许要求单电子轨道宇称 $(-1)^l$ 必须翻转, 排除了 $\Delta l = 0$, 因此选择定则为 $\Delta l = \pm 1$ 。而对于多电子原子, 通常采用总角动量表象 $|\alpha J M\rangle$ 描写原子态, E1 算符作为秩 1 张量对总角动量的约束给出 $\Delta J = 0, \pm 1$ (但 $0 \leftrightarrow 0$), 同时还必须满足宇称改变。由于 J 是全原子总角动量, 而 l 是单电子轨道角动量, 二者属于不同层次的量子数, 因此二者选择定则形式有所不同。

磁偶极跃迁的角动量选择定则 M1 跃迁算符虽然在宇称性质上与电偶极不同, 但在角动量结构上, 同样属于秩 $k = 1$ 的球张量算符。因此, 在总角动量选择定则上, M1 与 E1 具有相同的形式: $\Delta J = 0, \pm 1, 0 \leftrightarrow 0$ 。相应地, 对于磁量子数仍有 $\Delta M = 0, \pm 1$ 。这说明: E1 与 M1 的主要差异不在角动量秩, 而在宇称性质和算符大小。对于单电子原子, M1 跃迁选择定则为: $\Delta l = 0, \Delta m = 0, \pm 1$ 。

电四极跃迁的角动量选择定则 E2跃迁对应二阶张量算符,属于秩 $k=2$ 的球张量。E2跃迁的总角动量选择定则为 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, 0 \leftrightarrow 0$ 。由于二阶张量有五个分量 $q = 0, \pm 1, \pm 2$,故对于磁量子数,有 $\Delta M = 0, \pm 1, \pm 2$ 。这也反映了二阶张量比一阶张量具有更丰富的角分布结构。对单电子原子,轨道角动量满足 $\Delta l = 0, \pm 1, \pm 2, 0 \leftrightarrow 0$,即 $s \leftrightarrow s$,再结合宇称选择定则,最终得到 $\Delta l = 0, \pm 2, 0 \leftrightarrow 0$, $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$ 。

电四极跃迁E2虽然通常比电偶极跃迁E1弱得多,但却能传递2个单位的角动量,二者并不矛盾。“能够传递多少单位角动量”由跃迁算符的张量阶数决定,而“跃迁强弱”则由相互作用项在多级展开中的阶次和量级决定。E1对应的是电荷分布的一阶不对称变化,其空间分布类似“正负两极”结构。这种分布只携带一阶角向信息,因此与秩1张量对应。E2对应的是电荷分布的二阶角向形变,其空间分布不再是简单的“正负两极”,而是具有更复杂的四极形状,类似 $Y_2^m(\theta, \phi)$ 所描述的角分布。这种二阶角向结构自然对应秩2张量,因此可与原子态之间交换2个单位的角动量。越高阶的空间分布,通常越依赖场在原子尺度上的非均匀性,耦合也越弱。因此E2“角向结构更高阶但强度更弱”。

5.3 LS耦合下原子的S和L选择定则

在LS耦合适用的情况下,原子态通常记作 $|\alpha LSJM\rangle$,或简写为光谱项 $^{2S+1}L_J$ 。L和S选择定则本质上分别来自相应跃迁算符对空间部分和自旋部分的作用方式。电偶极算符只作用于电子的空间坐标,不直接作用于自旋,因此在纯LS耦合近似下: $\Delta S = 0$ 。同时,由于它是一阶空间张量,L选择定则是: $\Delta L = 0, \pm 1, 0 \leftrightarrow 0$,再加上宇称必须改变。如果原子中存在自旋-轨道混合、组态混合或中间耦合,原子态不再是纯粹的 $|\alpha LSJM\rangle$ 本征态,而会出现不同L、不同S组分的混合,则严格的 $\Delta S = 0$ 会被弱打破,出现所谓“自旋禁戒但弱允许跃迁”的谱线。但在LS耦合近似中, $\Delta S = 0$ 是基本规则。

在纯LS耦合近似下,M1选择定则是: $\Delta S = 0, \Delta L = 0$ 。M1算符包含轨道磁矩项与自旋磁矩项,因而能够与电子自旋耦合。但其自旋部分本质上由总自旋角动量算符构成,是同一个S多重态内部的算符,而不是把不同总自旋多重态彼此

连接起来的算符。它可以改变自旋投影 M_s ,却不能改变总自旋量子数S。因此,在纯LS耦合极限下,M1跃迁通常也需要满足 $\Delta S = 0$ 。M1跃迁常见于同一组态、同一多重态内部的跃迁,主要连接同一光谱项内不同J能级,因而在稀土离子中常见于诸如 7F_J 多重态内部或近邻项之间的弱跃迁。同样,如果原子中存在自旋-轨道混合、组态混合或中间耦合,则严格的 $\Delta S = 0$ 会被弱打破。

6 受激吸收、受激辐射和自发辐射

原子体系或原子构成的物质与光相互作用时,最基本的三类辐射过程是受激吸收、受激辐射和自发辐射。**受激吸收**:体系在外电磁场作用下,由低能级初态 $|1\rangle$ 跃迁到高能级 $|2\rangle$,同时从辐射场中吸收一个能量为 $\hbar\omega_0$ 的光子。**受激辐射**:体系原先处于高能级初态 $|2\rangle$,在外电磁场作用下跃迁到低能级末态 $|1\rangle$,同时向该辐射场中发射一个与入射光同频率、同相位、同偏振、同传播方向、能量为 $\hbar\omega_0$ 的光子。**自发辐射**:体系处于高能级初态 $|2\rangle$ 时,与量子化真空场耦合,跃迁到低能级末态 $|1\rangle$,并向电磁场中辐射出一个能量为 $\hbar\omega_0$ 的光子。受激吸收与受激辐射由外场“驱动”;自发辐射则是激发态与量子化真空场耦合的结果^[2,8]。受激吸收与受激辐射在微观跃迁速率上具有对称性。也就是说,在同一频率的外场作用下,上跃迁与下跃迁的耦合强度本质上由同一个跃迁矩阵元决定。受激辐射不同于自发辐射(任意发出一个能量匹配的光子即可),发出的光子与外来光场保持严格的相干关系:频率相同、相位相关、偏振相同、传播方向一致,这正是激光放大的物理基础。若把电磁场看成许多模式的集合,则某一模式中原有光子数越多,该模式诱导受激辐射的能力越强,因此受激辐射具有“越有光,越容易再放出同类光”的特征^[3]。

在经典电磁场观点中,如果外场 $E = 0$,则相互作用哈密顿量(如电偶极跃迁 $\hat{H}' = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}$)也为零,于是体系不应发生辐射跃迁。这显然无法解释实验上普遍存在的自发辐射。因此,自发辐射不能用“经典外场驱动”来解释,而需要通过量子化电磁场理解。真空态下电场算符的平均值为零, $\langle 0 | \hat{\mathbf{E}} | 0 \rangle = 0$,但其均方并不为零, $\langle | | \rangle$ 。这说明真空并不是“场完全不存在”,而是平均值为零、

但存在量子涨落的基态^[8]。原子正是通过与这种真空电磁场的耦合,才可能发生自发辐射。原子从激发态向低能级跃迁时,可把能量释放到真空场的任一允许模式中,因此单次自发辐射所产生光子的传播方向和偏振事先不可预定,只能由概率幅给出。但大量事件的统计分布仍受跃迁偶极矩、角动量守恒和实验几何约束。自发辐射之所以表现为不可逆,是因为原子与自由空间连续无穷多个电磁场模式耦合后,初始激发态的概率振幅会分散到大量末态中去,相干信息扩散到环境,几乎不可能再完全重聚回原子,从而在原子这一子系统层面表现为单向衰减和有限辐射寿命^[8]。这与统计物理中不可逆现象的产生机制是相通的。微观动力学可以是可逆的,但当体系与巨大环境耦合,且信息分散到极多自由度中后,宏观上便呈现出熵增式的不可逆过程。对自发辐射而言,这个“巨大环境”正是连续的真空电磁场模式。辐射跃迁本质上不是原子单独发生变化,而是原子体系与电磁场体系之间的耦合过程。原子部分决定选择定则;电磁场部分决定光子属性,是自发辐射还是受激辐射。自发辐射依赖于真空电磁场及其模式密度,环境对模式结构的改变会反映到辐射寿命上。若原子处于自由空间,真空模式密度由自由空间边界条件决定。若原子置于微腔、波导、光子晶体或等离激元纳米结构中,则允许的电磁场模式及其局域分布都会改变,于是自发辐射率也会随之增强或抑制。

自发辐射不仅导致激发态布居随时间衰减,而且必然引起谱线的自然展宽。若激发态寿命为 τ ,其时间演化振幅含有指数衰减因子 $e^{-t/(2\tau)}$,对应的频谱线型为 Lorentz 线型,半高全宽在角频率表示下为 $\Delta\omega = \frac{1}{\tau}$,在普通频率表示下为 $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$,相应的能量宽度满足 $\Delta E = \frac{\hbar}{\tau}$ 。因此,寿命越短,线宽越大;寿命越长,线宽越窄^[10]。从物理图像上看,若一个原子只在有限时间 τ 内维持某一频率附近的振荡,那么它就不可能被看作严格无限长的单色波。根据傅里叶分析,一个持续时间越短的波包,在频域中必须由越宽的一组频率分量叠加而成;反之,一个频率极其单一的波,只能在时间上延续得极长。因此,寿命与线宽之间的联系,反映的是一个普遍的波动规律:时间局域化越强,频率扩展越大。

在实际讨论中,通常不用光子数 n 来表述辐射过程,而用辐射场在频率 ω 附近的谱能量密度 $\rho(\omega)$ 。热辐射场或一般辐射场往往包含大量模式,每个模式有不同光子占据数。于是,对所有模式进行统计平均后,受激吸收和受激发射的速率可分别写为 $W_{g \rightarrow e} = B_{ge}\rho(\omega)$, $W_{e \rightarrow g}^{\text{stim}} = B_{eg}\rho(\omega)$,自发辐射则写为 $W_{e \rightarrow g}^{\text{sp}} = A_{eg}$ 。于是总的向下跃迁速率为 $W_{e \rightarrow g} = A_{eg} + B_{eg}\rho(\omega)$, B_{eg} 和 B_{ge} 分别是吸收系数和受激发射系数, A_{eg} 为自发辐射系数。

爱因斯坦辐射唯象物理图像是:对处于热平衡中的两能级体系,必须满足细致平衡条件。单位时间内由低能级跃迁到高能级的粒子数,等于由高能级跃迁到低能级的粒子数。爱因斯坦结合玻尔兹曼分布和普朗克黑体辐射公式,推出 Einstein 系数之间的关系:

$$B_{ge} = g_e B_{eg}$$

$$A_{eg} = \frac{\hbar^3}{\pi^2 c^3} B_{eg}$$

其中 g_g 和 g_e 分别是下能级(或基态)和上能级(或激发态)的简并度。受激吸收与受激辐射的 B 系数在考虑简并度后是对称的;自发辐射系数 A 与受激辐射系数 B 之间是通过辐射场模式密度联系起来。自发辐射与受激辐射本质上属于同一光与原子耦合机制,只是一个对应真空场贡献,一个对应真实辐射场贡献。另外,自发辐射与 ω^3 成正比,表明在电偶极矩相近时,跃迁能隙越大,自发辐射速率越大^[3]。

7 跃迁强度和激发态寿命

为了把“跃迁强弱”与跃迁矩阵元直接联系起来,引入**线强度** S (line strength)。对于电偶极跃迁,线强度定义为电偶极矩矩阵元平方: $S_{ij}^{(E1)} = |\langle f | \hat{\mathbf{D}} | i \rangle|^2$,其中 $\hat{\mathbf{D}}$ 为电偶极算符,双竖线表示约化矩阵元。若不显式采用角动量约化表示,也可在笛卡尔分量下写成 $S_{ij}^{(E1)} = \sum_{q=x,y,z} |\langle f | D_q | i \rangle|^2$ 。线强度直接反映了微观跃迁算符在初末态之间的“耦合平方强度”,不包含寿命、热布居或具体实验条件等统计因素。因此,在线强度层面上,跃迁的“允许”与“禁止”、强弱大小规律以及选择定则的本质都体现得最清楚。对于不同多极跃迁,还可定义相应的线强度。例如:电偶极跃迁 $S^{(E1)}$,磁偶极跃迁 $S^{(M1)}$,电四极跃迁 $S^{(E2)}$ 等。线强度可方便联接“微观跃迁矩阵元”与“实

验吸收/发射强度”。

尽管线强度直接而基础,但其量纲依赖于所选算符,不便于不同跃迁之间直接比较。为此,光谱学中引入了**振子强度** f ,它是一个无量纲量,可理解为把真实量子跃迁的吸收能力与经典谐振子模型中的吸收能力进行比较后得到的“等效强度”。对吸收跃迁 $i \rightarrow f$,电偶极振子强度常定义为

$$f_{if} = \frac{2m_e \omega_{if}}{3\hbar e^2} |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2$$

或等价写成

$$f_{if} = \frac{2m_e}{3\hbar^2 e^2} (E_f - E_i) |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2$$

若用线强度表示,则有

$$f_{if} = \frac{2m_e \omega_{if}}{3\hbar e^2} S_{if}^{(E1)}$$

振子强度与电偶极线强度成正比,但又多出一个频率因子 ω_{if} 。因此,振子强度并不仅仅是“矩阵元平方”,而是综合考虑了跃迁能量与电偶极耦合后的无量纲强度指标。振子强度有以下优势:适于比较不同原子、离子或不同谱线之间的相对强弱;与吸收截面、积分吸收强度等实验量有直接关系,因此常用于吸收光谱分析;满足一定的求和规则,如 Thomas - Reiche - Kuhn 求和定则,这使其在理论上 also 具有重要意义。振子强度可理解为:若把量子跃迁等效为一个经典带电振子的共振吸收过程,则该跃迁相当于“占有了多少份经典振子强度”。因此,强允许的偶极跃迁往往具有较大的振子强度,而禁戒跃迁或弱允许跃迁则振子强度很小。线强度、振子强度和 Einstein 系数是同一辐射跃迁从“微观耦合强度”、“无量纲相对吸收能力”和“实际辐射速率”三个不同角度的表述。

当一个原子或量子体系处于某一激发态时,会以一定几率向较低能态跃迁。描述该激发态“平均能存活多久”的物理量称为**寿命**,通常记为 τ 。寿命的量纲是时间,单位通常为秒。寿命与跃迁速率互为倒数关系。若某激发态只存在一条可能的衰减通道,且该通道的跃迁速率为 W ,则该态寿命为 $\tau = \frac{1}{W}$ 。跃迁速率越大,体系衰减越快,寿命越短。在实际量子体系中,一个激发态往往可以通过多条不同的跃迁通道衰减到若干个末态。设从初态 i 跃迁到各末态 f 的跃迁速率分别为 W_{if} ,

则该初态的总跃迁速率为各分支跃迁速率之和:

$$W_{\text{tot}} = \sum_f W_{if} \quad \text{相应地,该激发态的寿命为 } \tau = \frac{1}{W_{\text{tot}}}$$

共同决定。

设 N_0 为 $t=0$ 初时刻在激发态上的粒子数, $N(t)$ 表示时刻 t 仍保留在激发态上的粒子数。若体系满足马尔可夫衰减,即单位时间内每个粒子衰减的速率恒为 W_{tot} ,则 $N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$,其中 $\tau = \frac{1}{W_{\text{tot}}}$,表明寿命是大量同类粒子统计衰减规律的特征时间尺度。激发态的衰减通常既可以通过辐射跃迁完成,也可通过非辐射过程完成。因此常将总衰减速率分为两部分: $W_{\text{tot}} = W_r + W_{nr}$,其中 W_r 为总辐射跃迁速率, W_{nr} 为总非辐射跃迁速率。

于是总寿命满足 $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$ 。 τ_r 和 τ_{nr} 分别称为辐射寿命和非辐射寿命。实验上测得的寿命通常是总寿命,而不只是纯辐射过程决定的寿命。理论计算表明氢原子的 $2p \rightarrow 1s$ 的自发跃迁速率为 $6.27 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $2p$ 态平均寿命为 $1.59 \times 10^{-9} \text{ s}$ ^[3]。

以上关于辐射跃迁强度的讨论,是基于真空中电磁场与原子的相互作用。若发光中心处于介质中,需要考虑介质折射率对辐射速率的影响。段昌奎等人通过比较不同折射率基质中 Ce^{3+} 的 $5d-4f$ 的辐射寿命,提出实验趋势更支持基于 Lorentz 局域场的虚腔模型。得到虚腔模型下的电偶极辐射速率与折射率 n 有以下关系^[11]:

$$W_{if}^{(v)}(n) = W_{if}^{(0)} n \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$$

量子效率(quantum efficiency)或发光量子产率用来表征被激发到量子体系的能量,最终有多少转化为光发射。内量子效率表示被材料吸收的光子中,有多少最终转化为发射光子。吸收率表示入射到材料上的光子中,有多少比例真正被材料吸收。外量子效率表示入射到材料上的光子中,有多少最终转化为发射光子。外量子效率等于吸收率与内量子效率的乘积。

若只讨论某一激发态的内在衰减竞争,则其内量子效率可定义为辐射衰减在总衰减中所占的比例。即 $\eta = \frac{1/\tau_r}{1/\tau}$ 。量子效率本质上衡量的是:激发态衰减中,有多大比例走的是“辐射通道”而不是“非辐射通道”。固体发光材料的内量子效

率由辐射跃迁与非辐射跃迁的竞争共同决定。辐射寿命主要受跃迁类型、选择定则、跃迁矩阵元、发射能量、局域对称性及配位环境等因素控制。非辐射寿命则主要受能级间隙大小、基质声子能量、电子-声子耦合、温度、缺陷、及能量传递过程等因素影响。

8 固体中稀土离子的 f-f 跃迁

固体中的原子或离子能级结构,不同于自由原子的能级结构,而是晶体场环境下自由离子能级结构的重新组织。对稀土 4f 离子,由于 4f 电子受外层 5s²5p⁶ 壳层屏蔽,晶体场作用相对较弱,通常满足“电子间库仑作用 ≫ 自旋-轨道耦合 ≫ 晶体场”的关系,因此能级通常先按自由离子的 $^{2S+1}L_J$ 光谱项与支项建立,再由晶体场使给定 J 多重态发生 Stark 分裂。对 3d 过渡金属离子,3d 电子直接暴露于晶体场中,晶体场劈裂通常强于自旋-轨道耦合,因此原子光谱项先被晶体场重组为晶体场态(或称晶体场轨道),再在其上叠加较弱的自旋-轨道耦合。

8.1 Judd - Ofelt 理论

稀土离子在自由离子近似下电偶极跃迁是禁戒的,在固体中却可以被观测到,且谱线强度对配位环境比较敏感。Judd - Ofelt 理论(简称 J-O 理论)是描述稀土离子的这类受迫电偶极跃迁强度及其辐射参数的经典理论。在固体或配位环境中,稀土离子不再处于球对称自由空间,而是受到配位离子与晶格环境产生的晶体场作用。晶体场势可分解为偶宇称部分与奇宇称部分: $V_{cf} = V_{even} + V_{odd}$, 其中,偶宇称部分主要导致 4fⁿ 多重态的能级 Stark 分裂;奇宇称部分则可使不同宇称组态之间发生混合,特别是使 4fⁿ 态与 4fⁿ⁻¹5d、4fⁿ⁻¹5g 等反宇称组态发生耦合^[12-13]。若以 $|\psi^{(0)}\rangle$ 表示未受奇宇称微扰时的 4fⁿ 态,则一阶微扰后实际波函数可写为

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle \beta | V_{odd} | \psi^{(0)} \rangle}{E_{\beta} - E_0} |\beta\rangle$$

其中 $|\beta\rangle$ 表示与 4fⁿ 态宇称相反的组态。因为初态或末态中已经掺入了少量反宇称组态成分,原来严格禁戒的电偶极矩阵元变为 $\langle f | \hat{D} | i \rangle \neq 0$ 。取到一阶混合后,电偶极矩阵元近似为:

$\langle \beta |$ 这表明:4f-4f 跃迁的电偶极强度来源

于奇宇称晶体场诱导的“间接通道”,这类跃迁又称为**受迫电偶极跃迁**。其物理图像为:自由离子中,4f 电子处于严格宇称确定的本征态,电偶极跃迁被禁止。在非中心对称或存在奇宇称扰动的晶体环境中,局域场使 4fⁿ 态混入少量反宇称组态,从而“借来”电偶极跃迁强度。环境越偏离反演对称、共价作用越强、奇宇称晶体场分量越大,受迫电偶极跃迁通常越强。虽然直接从上式逐项计算所有中间组态贡献在原理上可行,但在实际中非常繁琐。Judd 与 Ofelt 的关键工作,是将上述二阶过程等效地写成作用于 4fⁿ 子空间内部的有效电偶极算符,从而把复杂的组态混合问题转化为少数参数控制的张量算符问题。在 Judd - Ofelt 理论中,稀土离子 4fⁿ 组态之间的受迫电偶极跃迁线强度通常写为

$$S_{ed}(J \rightarrow J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle \psi_f || U^{(\lambda)} || \psi_i \rangle \right|^2$$

公式中求和只对 $\lambda = 2, 4, 6$ 进行,而不出现 $\lambda = 0, 1, 3, 5, \dots$ 。这是由电偶极跃迁的张量结构、宇称性质、以及 4f 电子组态的角动量代数共同决定的结果。

有效算符可理解为 $U^{(\lambda)} \sim V_{odd} \cdot D + D \cdot V_{odd}$, 其中 V_{odd} 表示奇宇称晶体场微扰, D 表示电偶极算符,有效算符整体上是偶宇称算符。因此,在 4fⁿ 同宇称态之间起作用的是可展开为偶秩张量的有效算符,因此奇数 λ 自然不会出现。 $\lambda = 0$ 代表“各向同性”,不能表征 4f 电子云在不同跃迁中的角分布差异,不构成 JO 理论中的独立强度通道,因此不存在 $\lambda = 0$ 。单电子 f 轨道的角部分由 $l = 3$ 的球谐函数描述,4f 电子轨道角动量 $l = 3$ 。对于同一 $l = 3$ 空间内的张量算符,依据角动量耦合规则,两个 $l = 3$ 的角动量耦合时,允许的总秩范围为 $|3 - 3| \leq \lambda \leq 3 + 3$, 即 $0 \leq \lambda \leq 6$ 。因此,在 f 电子空间中,张量秩不可能超过 6。综上所述, λ 取值只有 $\lambda = 2, 4, 6$, 相应地 JO 理论中只出现 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ 参数^[13]。

J - O 理论中, $\langle \psi_f || U^{(\lambda)} || \psi_i \rangle$ 不是通常意义上包含全部物理信息的完整跃迁矩阵元,而是单位张量算符 $U^{(\lambda)}$ 的约化矩阵元,它反映稀土离子 4fⁿ 组态内部由角动量耦合决定的本征跃迁强度因子,仅由离子内禀波函数决定。 Ω_{λ} 是只与局域环境有关的强度参数,称为**J - O 强度参数**。这样原本复杂的受迫电偶极跃迁问题就被简化为:一部

分由离子自身决定,即 $\langle \psi_f | U^{(\lambda)} | \psi_i \rangle$;另一部分由基质环境决定,即 Ω_λ 。JO理论把“离子本征性质”和“晶体环境效应”清晰分离开来。 Ω_λ 的量纲通常取为面积量纲,常用单位为 10^{-20} cm^2 ;约化矩阵元完全由自由离子或中间耦合波函数决定,一旦给定离子与跃迁多重态,它们是可查表或可计算的量。由于约化矩阵元已知,因此 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ 三个参数可通过对多条实验吸收带进行最小二乘拟合,求得最优JO参数。

J-O理论中的三参数 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ 与稀土离子所处局域环境的结构特征有密切联系。通常认为, Ω_2 对局域对称性和共价性最为敏感。若稀土离子所占格位明显偏离反演对称,且配位键具有较强各向异性与共价成分,则奇宇称晶体场混合更显著, Ω_2 往往较大。因此, Ω_2 常被用作衡量局域非中心对称性、键极化程度和配位环境不规则性的经验参数。另外,由奇宇称格波诱导的电声子耦合作用同样可贡献于 $4f-4f$ 跃迁强度。 Ω_4 与 Ω_6 也与基质晶格环境有关,但通常不如 Ω_2 那样直接反映局域非对称性。它们更多地与较长程晶格刚性、配位多面体尺度、局域场分布以及不同跃迁的张量耦合特征相关。这种“物理解释”主要是经验性的,而非简单的一一对应关系。JO参数本质上是对复杂晶体环境效应的有效表征,其数值受局域对称性、键型、极化率、晶格振动以及实验拟合质量等多因素共同影响。JO理论主要是针对电偶极受迫跃迁的整体强度的描述。对某些强烈受vibronic耦合、组态混合、能带耦合或异常局域场影响的体系,其拟合参数可能出现较大偏差。特别是在玻璃、无序体系或强共价环境中,对参数的结构解释应谨慎。

固体中稀土离子跃迁选择定则 对约化矩阵元 $\langle \psi_f | U^{(\lambda)} | \psi_i \rangle$ 而言,张量算符的基本角动量耦合条件是 $|J' - J| \leq \lambda \leq J' + J$ 。这表明选择定则:若 $\lambda = 2$,则约化矩阵元可连接 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$;若 $\lambda = 4$,可连接 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$;若 $\lambda = 6$,则可连接 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \pm 6$ 。光子只有1个单位角动量,却会出现更大的 ΔJ ,看似有些矛盾,其物理起源是:这里不是“孤立自由离子+电偶极算符”的耦合,而是“离子+晶体场+电偶极”共同参与的有效过程。在普通原子E1跃迁中,角动量的改变几乎完全由光场的秩1性质决定,因此得到 $\Delta J = 0, \pm 1$ 。而在JO理论描述的受迫电偶

极跃迁中,跃迁振幅来自下面两步过程的等效结果:奇宇称晶体场先使 $4f^n$ 态混入反宇称组态;电偶极算符再在这些混合态之间产生跃迁。物理图像可理解为:晶体环境参与了角动量重排;离子本身的总角动量变化不必完全由光子单独承担,局域晶体场可以通过态混合同间接改变离子内部角动量耦合结构。自由原子中的裸E1跃迁:像是光子直接“推”原子一下,跃迁定则主要由光子的秩1性质决定。固体中稀土的受迫E1跃迁:像是光子先通过局域奇宇称环境“改造”了电子态,再发生跃迁,因此最终在 $4f$ 子空间里留下更高阶的有效张量结构。

8.2 稀土离子的中间耦合态和辐射跃迁角动量选择定则

实际上,稀土原子并不是纯粹的LS耦合态。随着自旋-轨道耦合、组态相互作用以及其他微扰的增强,原子态不再是单一的 $|\alpha LSJM\rangle$ 本征态,而是多个LS项的线性组合。于是, L 与 S 不再是严格好量子数,但是总角动量 J 和宇称通常仍然是好量子数,且LS谱项标记则仍可作为主导成分的近似标签。实验光谱中能级最终按 J 分裂,跃迁最终满足 ΔJ 选择定则。自旋-轨道耦合本身不破坏反演对称性,初态和末态仍然具有确定宇称,宇称选择定则仍然有效。例如,某一原子态为 $|\Psi\rangle = 0.87 |^3P_1\rangle + 0.11 |^1P_1\rangle + \dots$;表明该态虽不是纯净的三重态,但它仍以 3P_1 成分为主,因此通常仍把它记为“ 3P_1 态”。另外一原子态主要是 1D_2 ,则它们之间的跃迁虽不再严格禁戒,但会因主导态自旋多重度不同而偏弱。在实验中,这通常表述为某条线是“部分允许”或“部分禁戒解除”。跃迁强度通常由这部分允许组分的权重决定,权重越大,跃迁概率较大,发光越强;权重愈小,发光愈弱、寿命越长。

8.3 Stark能级

自由稀土离子处在近似球对称势场中,因此同一 J 多重态中的各个磁分量 M 是简并的,其能量只依赖于 J ,而不依赖于 M 。固体中的稀土离子受到周围近邻配位阴离子以及更远邻离子的静电场共同作用,其哈密顿量的对称性从连续旋转群退化为局域点群对称性。原来等价的不同 M 分量不再等价,从而发生Stark分裂。Stark分裂本质上是局域环境打破自由离子球对称性的直接结果。稀土离子在固体中的能级结构通常

呈现出三层次结构:库伦相互作用下组态分裂>自旋轨道作用下项分裂>晶体场作用下 Stark 分裂。 H_{cf} 为晶体场哈密顿量。由于4f电子受到外层电子屏蔽,对于晶体场哈密顿量 H_{cf} ,有 $\|H_{cf}\| \ll \|H_{ee}\|, \|H_{so}\|$ 。晶体势场构成自由离子哈密顿量之上的微扰,关于晶体场理论和物理图像详见后面部分。

一个自由离子 J 多重态原本有 $2J+1$ 个 M 分量。在晶体场作用下,这些分量分裂为若干 Stark 子能级。子能级数目的上限取决于离子是否为 Kramers 离子。若稀土离子含有奇数个4f电子,则总角动量 J 为半整数。由于时间反演对称性,所有能级至少保持二重简并,即 Kramers 简并^[12-13]。因此一个 J 多重态至多分裂为 $\frac{2J+1}{2}$ 个 Stark 双重态。例如: $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$ 的 $^4I_{9/2}$ 最多分裂为5个 Stark 双重态; $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 的 $^4I_{15/2}$ 最多分裂为8个 Stark 双重态。若稀土离子含有偶数个4f电子,则 J 为整数,此时一个 J 多重态最多可分裂为 $2J+1$ 个单重态。例如: Eu^{3+} 的 7F_1 最多分裂为3个分量; Tb^{3+} 的 5D_4 最多分裂为9个分量。Stark 分裂的物理起源:晶体环境破坏了自由离子在空间中的完全旋转对称性,使原本等价的不同角动量投影分量 M 在晶体中不再等价,从而导致能级分裂。在晶体点群对称下, $|JM\rangle$ 不再是严格本征态,不同 M 的线性组合成为新的本征态,它们的能量有差别。在晶体中,能级除了 J 决定之外,还取决于这一角动量分布如何适应周围晶体场的空间各向异性。

晶体场参数 B_k^q 由局域配位环境决定,局域对称性越低,允许的晶体场参数分量越多,分裂往往越复杂。晶体场强度越大,Stark 分裂幅度通常越大。格位无序、应变分布、成分波动会导致不同局域环境并存,从而引起峰展宽甚至分裂峰重叠。因此,稀土离子高分辨光谱可用于研究局域结构对称性,例如 Eu^{3+} 的发光跃迁可作为局域结构探针。

20 世纪中期,Dieke 等人通过系统测量和比较 14 种镧系离子掺杂 LaCl_3 晶体的吸收光谱,归纳出了三价稀土离子 4f 电子组态各光谱项和 Stark 能级的相对分布规律,从而构建了著名的“Dieke 图”^[14-15]。由于 LaCl_3 对稀土离子的晶体场作用相对较弱,而 4f 电子又受到外层 5s、5p 电子的屏蔽,因此图中所反映的能级位置比较接近自由三价稀土离子的本征能级结构。Dieke 图通常以离子序数为横向排列,以能量为纵轴,将 Ce^{3+} 到

Yb^{3+} 各离子的主要能级统一展示出来,清楚揭示了稀土离子能级随 4f 电子数增加而演化的整体规律。它是理解稀土离子能级结构、光谱项、稀土辐射跃迁和非辐射跃迁的重要基础。

9 固体中过渡族金属离子的 d-d 跃迁

在自由离子中, d 电子的能量主要由电子-电子库仑相互作用与自旋-轨道耦合作用决定,其量子态通常用光谱项 $^{2S+1}L_J$ 表示。而当离子进入晶体后,周围配体所产生的静电势将破坏自由离子的球对称性,使原来简并的 d 轨道和光谱项发生分裂。于是,过渡族金属离子的光谱不再仅由“原子内”相互作用决定,而是由自由离子相互作用与局域晶体场共同决定^[16]。所谓 $d-d$ 跃迁,就是 d^n 组态内部不同晶体场能级之间的跃迁。与稀土离子的 4f-4f 跃迁相比,过渡金属离子的 d-d 跃迁具有两个显著特点:1) d 电子位于较外层,受晶体场影响更强,因此晶体场分裂往往较大,谱带位置对局域结构极为敏感。2) d 轨道与配体轨道之间的空间重叠更明显,振动耦合与共价效应较强,因此谱线通常较宽,且部分在严格宇称禁阻下的跃迁也可能因振动耦合或对称性破缺而获得强度。

9.1 晶体场劈裂的物理图像

晶体场理论的基本出发点是:把中心过渡金属离子看作处于一组配位体所产生的静电场中。对于 3d 金属离子,若忽略共价杂化而仅保留静电作用,则中心离子的哈密顿量可写为 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{cf} + \hat{H}_{so}$,其中 $\hat{H}_0$ 是各电子在中心场中的单电子哈密顿量; $\hat{H}_{ee}$ 是电子-电子库仑相互作用; $\hat{H}_{cf}$ 是晶体场势; $\hat{H}_{so}$ 是自旋-轨道耦合。 $\hat{H}_{cf}$ 为晶体场微扰项,表示配体电荷分布对中心离子 d 电子所施加的非球对称势。例如,当金属离子具有正八面体配位,如图 6 所示^[16], $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道电子云直接指向八面体配体,受排斥较强,能量升高; d_{xy} , d_{xz} 和 d_{yz} 轨道的电子云位于坐标平面的夹角方向,避开了配体主方向,能量较低。于是自由离子原本五重简并的 d 轨道在八面体中不再是简并的,劈裂为两组,一组为 3 重简并的 d_{xy} , d_{xz} 和 d_{yz} ,称为 t_{2g} 轨道,一组为 2 重简并的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道,称为 e_g 轨道。通常把两组轨道能量差记作 $\Delta_o = 10Dq$,其中

下标 o 表示 octahedral。为了保持分裂前后重心能量不变, 必须满足 $3E(t_{2g}) + 2E(e_g) = 0$ 。因此八

面体场中单电子轨道能量为: $E(t_{2g}) = -4Dq$, $E(e_g) = +6Dq$ 。 Dq 的大小反映了晶体场的强弱。

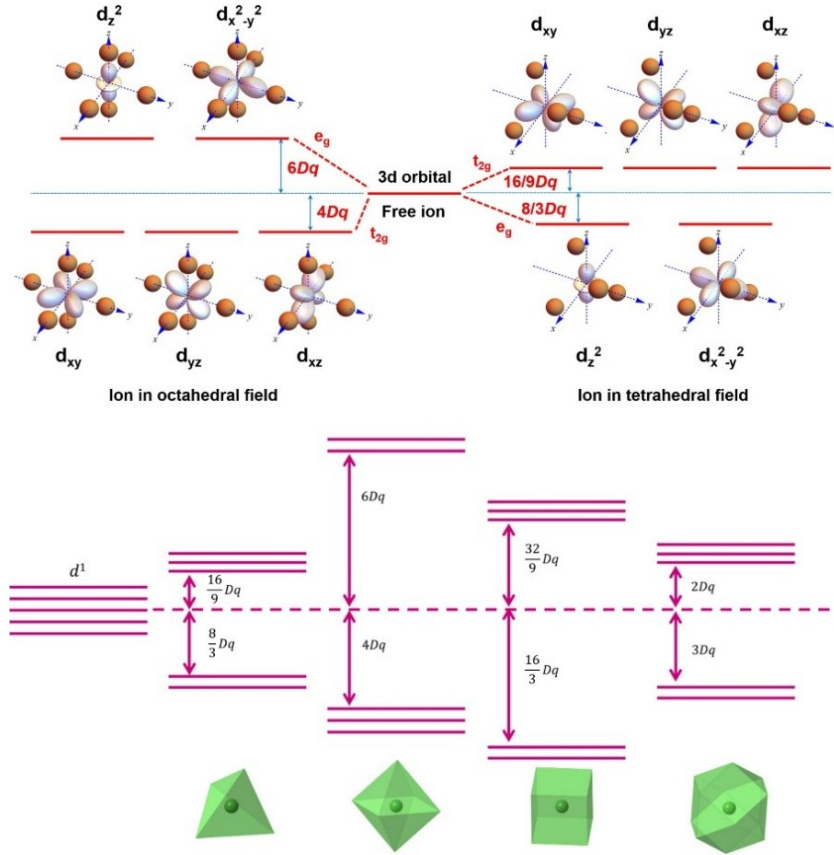


图6 d轨道晶体场分裂图。上图:在正八面体和正四面体晶体场下的分裂图^[16]。下图:在正多面体晶体场下的分裂图^[17]。

Fig.6 Crystal-field splitting diagrams of d orbitals. Top: Splitting diagrams in ideal octahedral and tetrahedral crystal fields^[16]. Bottom: Splitting diagram in an ideal polyhedral crystal field^[17].

一般离子与配位体距离越短,轨道重叠和静电作用越强,则 Dq 通常越大。当金属离子具有正四面体配位时,2重简并的 e_g 轨道因指向避开了配体方向,能量较低;3重简并的轨道因指向 t_{2g} 指向四面体配体,能量较高(图6)。正四面体、八面体、立方体和立方八面体的晶体场劈裂大小分别为 $40Dq/9$ 、 $90Dq/9$ 、 $80Dq/9$ 和 $45Dq/9$ ^[17]。晶体场理论的物理图像是:若某个轨道的电子云正对配体方向,则电子-配体排斥较强,轨道能量升高;若电子云主要避开配体方向,则排斥较弱,轨道能量降低。所谓轨道分裂,本质上正是不同空间指向的电子轨道在非球对称电场中获得不同静电能的结果。

对于单个 d 电子,晶体场分裂只需讨论其占据哪个轨道,相对简单。但对于 d 轨道具有多个电子的原子 d^n 组态($n>1$),必须同时考虑晶体场

分裂与电子-电子排斥。若只考虑单电子能量最低原则,电子将尽可能占据低能轨道,但由于两个电子进入同一轨道需要付出成对能 P ,而平行自旋分占不同轨道又可获得交换稳定化能,因此实际排布取决于晶体场分裂 Δ 与成对能 P 的竞争。以八面体 d^4 为例,可能存在两种排布:高自旋排布 $t_{2g}^3 e_g^1$,其特征是尽量保持未成对电子数目最大;低自旋排布 $t_{2g}^4 e_g^0$,其特征是尽量优先占据低能的 t_{2g} 轨道。若 $\Delta_o < P$,则把电子提升到 e_g 比强迫成对更有利,因此形成高自旋态。若 $\Delta_o > P$,则电子宁愿成对占据 t_{2g} ,形成低自旋态。过渡金属离子的基态不仅由轨道分裂决定,还由多电子相互作用共同决定^[4]。

9.2 晶体场轨道计算和 T-S 图

晶体场可表示为 $\hat{H}_{CF} = \sum_{k,q} B_k^q \hat{C}_q^{(k)}$,其中 B_k^q 为晶体场参数, $\hat{C}_q^{(k)}$ 为球张量形式的角向算符。该式

表明:晶体场本质上是一个具有特定角对称性的外部势,它通过角向部分 $C_q^{(k)}$ 与电子轨道的角分布发生耦合。对 d 电子而言,轨道角量子数 $l = 2$ 。由角动量代数可知,矩阵元 $\langle lm | C_q^{(k)} | lm' \rangle$ 仅在 $k \leq 2l$ 时可能非零。因此对于 d 电子,只有 $k = 0, 2, 4$ 等项可能起作用。又由于 $k = 0$ 仅给出整体能量平移,不引起分裂,因此真正导致 d 轨道分裂的主要是 $k = 2$ 和 $k = 4$ 项。 d 轨道分裂的根源,在于其角分布不是球对称的,而外场又具有非球对称性,两者耦合后,不同空间取向的轨道具有不同静电能。对于 d^1 组态单电子,正多面体中的晶体场劈裂的计算比较简单,但物理图像清晰。我们计算了 d^1 组态在不同正多面体中的晶体场劈裂^[17],如图 6 所示。

对于 d^n 多电子组态,可借助群表示理论,严格计算出处于不同对称配位环境的晶体场轨道^[18-19]。自由离子中, d^n 组态首先由电子-电子相互作用形成若干 Russell - Saunders 光谱项,如 3F 、 1D 、 3P 等。在晶体中,球对称性降低为点群对称性,相应地自由离子项须按点群不可约表示进一步分裂。例如,在八面体群 O_h 中,自由离子 P 项轨道 3 重态 ($2L+1$ 重态)分裂为 $P \rightarrow T_{1g}$;自由离子 D 项轨道 5 重态分裂为 $D \rightarrow E_g + T_{2g}$; F 项轨道 7 重态分裂为 $F \rightarrow A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$ 。其中, A_{2g} 、 E_g 、 T_{1g} 、 T_{2g} 等符号是点群不可约表示的名称,用来标记电子态在局域对称操作下的变换性质。字母 A 、 E 、 T 分别对应一维、二维、三维表示,决定能级的简并度;下标 1、2 区分不同变换类型;下标 g/u 表示在反演下的偶宇称或奇宇称。其物理根源是晶体场破坏了自由离子的球对称性,使电子态必须按点群对称性不可约表示重新分类。

自由离子光谱项在晶体中分裂成若干晶体场项(即不可约表示)。晶体场项是 d^n 组态在“电子间相互作用 + 晶体场分裂”下的综合表达。在实际工作中,常采用 Tanabe - Sugano 图(T-S 图)分析光谱^[18]。要建立 T - S 图,首先需要引入描述自由离子与晶体场两类作用强度的参数。对于自由离子,多电子库仑排斥可用 Slater 积分表示,在光谱学中,通常进一步改写为 Racah 参数 A 、 B 、 C 。其中 A 对所有项近似给出共同平移,不影响相对能级,故在讨论谱项分裂时通常可忽略。真正决定不同自由离子项相对位置的是 B 与 C 。它们反映电子-电子排斥的有效强度,其中 B 常被用作能量

标度, C 则进一步微调不同项之间的分裂。晶体场作用强度通常以 Dq 表征,为了比较“晶体场作用”与“电子-电子排斥”谁更重要,采用无量纲参数 $\frac{Dq}{B}$ 作为 T-S 图横坐标,来表示晶体场相对于电子间排斥的相对强弱。在弱场极限 $Dq/B \rightarrow 0$ 时,各曲线起点对应自由离子 $^{2S+1}L_J$ 光谱项;在强场极限时,各曲线逐渐接近按单电子轨道占据与总自旋耦合所得到的强场态,如 $t_{2g}^m e_g^n$ 等。纵坐标则取为各能级相对于基态的能量差除以 B ,即 $\frac{E}{B}$ 。

因此 T-S 图是无量纲的,一张图可以适用于同一组态的不同离子,只是具体体系对应的 B 与 Dq 数值不同。从物理图像上说, Tanabe - Sugano 图描绘的是两种倾向的竞争:一方面,自由离子内部电子-电子相互作用倾向于维持原子式光谱项结构;另一方面,晶体场作用倾向于按照局域配位对称性重新排列这些态。图中每一条曲线都对应一个晶体场项,而曲线随场强的变化正是这种竞争的直接反映。具有 $3d^2$ 组态的 Cr^{4+} 和 Mn^{5+} 通常位于四面体位置,可以实现近红外发光,针对缺少四面体中 $3d^2$ 组态的 T-S 能级图问题,我们采用不可约张量算符法推导出了 $3d^2$ 组态在四面体晶体场中的能级表达式,构建了精确的 T-S 能级图(图 7),完美解释了文献中报道的实验数据^[20]。

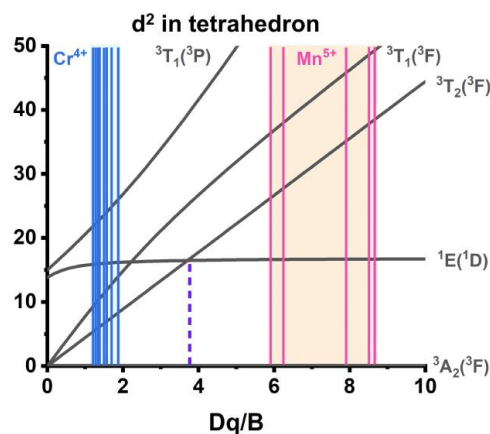


图 7 $3d^2$ 在四面体中的 T-S 图^[20]

Fig.7 T-S diagram of $3d^2$ in a tetrahedral field^[20]

在实际晶体中,由实验拟合得到的 B 往往小于相应自由离子的数值。这一现象称为 nephelauxetic 效应。其物理含义是:当金属 d 轨道与配体轨道发生共价重叠时,电子云在空间上更为扩展,电子-电子平均排斥减弱,于是 Racah 参数 B 和 C 相应减小。T - S 图虽然从忽略共价杂化而仅保

留静电作用的晶体场模型出发,但通过 B 与 C 的变化也在一定程度上反映了金属-配体键的共价特征。因此,它也是理解离子-配体相互作用强弱的重要工具。 $T-S$ 图是在 $C/B=4.5$ 的情况下构建的,并且 C/B 比值会因基质不同而变化。我们针对这一问题,从晶体场计算入手,得到了 $3d^3$ 能级的解析表达式,并构建了具有基质 C/B 依赖性的 $T-S$ 图以及找到相应的强弱晶体场分界值 Dq/B [21]。同时编写了 python 脚本并将其集成到网页中 (<http://dn.crystalstructure.cn/>) 开发使用。该计算工具输入的是 Cr^{3+} 发光峰的实验值: 4T_1 , 4T_2 和 3E 的峰位,输出的是 Dq , Dq/B , B 和 C 值,以及生成基质依赖的 $T-S$ 图,这有助于理解晶体场理论。稀土或过渡族金属掺杂的固体发光性质与多面体扭曲密切相关,我们提出了计算配位多面体扭曲程度的新方法,即最接近理想多面体(Best fitted ideal polyhedron)拟合法 [22],并开发了在线计算程序 (<http://bfip.crystalstructure.cn/>)。通过计算配位多面体扭曲程度,可帮助理解掺杂发光材料的构效关系。

对某些组态,尤其是 d^4, d^5, d^6, d^7 , 随着晶体场增强,基态可能由高自旋态转变为低自旋态。例如,八面体 d^6 在弱场时通常为高自旋 $t_{2g}^4 e_g^2$,而在强场时转变为低自旋 $t_{2g}^6 e_g^0$ 。在 $T-S$ 图中,这种转变表现为:随 Dq/B 增大,原本某条代表高自旋基态的曲线不再最低,而另一条低自旋曲线下降并成为新的基态。对应的临界区反映了晶体场分裂与成对能之间的竞争。因此, $T-S$ 图还能解释为什么某些离子在弱场配体中呈顺磁高自旋,而在强场配体中则成为低自旋态。总之,晶体场理论提供了一个统一图像,把基态电子排布、磁性、自旋态、光谱吸收以及局域结构效应全部联系起来。

晶体场理论的主要局限性:把配体近似为点电荷,用静电场描述配体对中心离子的作用,忽略了金属离子轨道与配体轨道之间的共价相互作用,导致在解释能级准确位置时存在不足。

9.3 d-d 跃迁的选择定则

宇称选择定则 电偶极跃迁算符是奇宇称算符,电偶极跃迁要求初态与末态宇称相反。 d 轨道本身具有偶宇称,因此 $d^n \rightarrow d^n$ 跃迁属于 $g \rightarrow g$,因此在严格中心对称体系中电偶极跃迁是禁阻的。当过渡金属离子处于无反演中心格位时,晶体场中会出现奇宇称分量,它可使原本纯粹

的 d 态与少量奇宇称态(如 $4p$ 态,或配体轨道形成的奇宇称组分)发生混合。真实波函数不再是严格偶宇称 d 本征态,而变为“以 d 态为主、掺杂少量奇宇称成分”的混合态。初态和末态之间的电偶极矩阵元便可通过这些奇宇称混合项获得非零值,从而使原本宇称禁阻的 $d-d$ 跃迁获得强度。即使离子处于具有反演中心对称的格位,晶格振动或分子振动会瞬时打破严格中心对称性,振动使其局域环境瞬时偏离中心对称。若电子态与奇宇称振动模耦合,原本纯 d 态中掺入了少量奇宇称成分,导致电偶极矩阵元不再严格为零,该机制称为振动诱导允许跃迁。

自旋选择定则 在 LS 耦合近似下有 $\Delta S = 0$ 。但是,存在较强自旋-轨道耦合时,真实本征态不再是纯粹的单一 S 态,而是不同自旋多重度的线性组合,这时,严格的 $\Delta S = 0$ 规则也会发生松弛,本来严格自旋禁阻的跃迁也能获强度。

9.4 晶体中的轨道淬灭和轨道-自旋耦合

在晶体中,特别是在较强的晶体场下,电子轨道不再保持自由离子的旋转对称性。晶体场打破了原有的轨道简并,使电子更倾向于占据与配体方向相适配的特定空间轨道组合。这样,自由离子意义下的 L 不再是严格好量子数,轨道运动不再具有完整的旋转自由度,这等效轨道角动量被显著削弱,甚至近似“冻结”,称为轨道角动量淬灭。

如果轨道自由度被淬灭, $L \cdot S$ 中真正起作用的“轨道部分”就被大幅减弱了,因此自旋-轨道耦合引起的精细分裂会变小,甚至趋于零。从物理图像上说,自旋-轨道耦合要求电子“轨道运动的取向信息”能够和“自旋取向”发生耦合,而晶体场先把轨道方向固定在晶格环境中,自由旋转的轨道角动量不复存在,于是这种耦合的效力就大幅减弱。例如, Cr^{3+} 的基态 4F 在正八面体晶体场中分裂为 ${}^4F \rightarrow {}^4A_{2g} + {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$ 。 ${}^4A_{2g}$ 为轨道单重态,是非简并的,在一阶近似下自旋-轨道耦合不产生分裂;即在该态子空间中,自旋-轨道耦合哈密顿量的一阶矩阵元为零或极小。 4A_2 的自旋-轨道分裂通常只能通过与邻近高能轨道态的混合,在二阶微扰中体现出来,表现为非常弱的零场分裂或低温精细结构。 4T_2 和 4T_1 属于轨道三重态,具有一定轨道简并性,但自旋-轨道效应通常也很小。原因是:虽然 T 态保留了某种轨道简并,但这

已经不是自由离子那种完整球对称下的角动量自由度,而只是晶体场表示中的等效简并。因此它对应的是一种有效轨道角动量,其耦合作用弱于自由离子的真实 L 。共价效应进一步减小有效自旋-轨道常数^[23]。

9.5 电子-振动耦合与位形坐标图

在分子或固体中,电子态总是与离子实的位置、键长、键角以及晶格局域畸变相联系。当体系发生吸收或发射时,除了电子态改变以外,核坐标或晶格振动态也往往参与其中。这种电子自由度与核振动自由度之间的相互关联,称为电子-振动耦合(electron-vibrational coupling,或称电声子耦合)。它是理解宽带发光、振动精细结构、Stokes位移、谱带展宽以及非辐射弛豫的重要基础^[1,10]。

设体系包含电子坐标 $\mathbf{r}$ 与核坐标 $\mathbf{R}$ 。在非相对论近似下,总哈密顿量可写为 $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}$,其中 $\hat{T}_e$ 和 $\hat{T}_N$ 分别为电子与核的动能, $\hat{V}_{ee}$ 、 $\hat{V}_{eN}$ 、 $\hat{V}_{NN}$ 分别为电子-电子、电子-核、核-核相互作用。通常将与核坐标参数相关的电子哈密顿量写为 $\hat{H}_e(\mathbf{R}) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R})$ 。于是总哈密顿量可写成 $\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_e(\mathbf{R})$ 。这样处理的物理依据是:电子哈密顿量显式依赖于核坐标 $\mathbf{R}$,当核位置变化时,电子态的能量和波函数也会随之改变。或者说,不同电子态对应不同的离子平衡位置与不同的振动势能面,这正是电子-振动耦合的根源。由于核质量远大于电子质量,核运动通常远慢于电子运动,因此在研究电子状态时,可以先把原子核看作“固定不动”(Born - Oppenheimer 近似)。对于固定核构型 $\mathbf{R}$,先求解电子本征方程

$$\hat{H}_e(\mathbf{R})\phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

这里 $E_n(\mathbf{R})$ 是第 n 个电子态对应的绝热势能面。随后核在该势能面上运动,其振动波函数满足

$$[\hat{T}_N + E_n(\mathbf{R})]\chi_{nv}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_{nv}\chi_{nv}(\mathbf{R})$$

其中 ν 表示该电子态上的振动量子数。于是总波函数可近似写为

$$\Psi_{nv}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi_{nv}(\mathbf{R})$$

上式表明:实际量子态并非单纯“电子态”或“振动态”,而是二者的乘积。

在电偶极近似下的辐射跃迁,其跃迁矩阵元为 $M_{fi} = \langle \Psi_{e,\nu'} | \hat{\mu} | \Psi_{g,\nu} \rangle$,其中 $\hat{\mu}$ 为电偶极矩算符。

代入 Born - Oppenheimer 形式,

$$M_{fi} = \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} \chi_{e\nu'}^*(\mathbf{R}) \phi_e^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{\mu} \phi_g(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{g\nu}(\mathbf{R})$$

定义电子跃迁偶极矩为

$$\mu_{eg}(\mathbf{R}) = \langle \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\mu} | \phi_g(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}$$

则 $M_{fi} = \int d\mathbf{R} \chi_{e\nu'}^*(\mathbf{R}) \mu_{eg}(\mathbf{R}) \chi_{g\nu}(\mathbf{R})$,这是电子-振动耦合下的跃迁矩阵元的一般表达式。若采用 **Condon 近似**,即认为在跃迁所涉及的核坐标范围内 $\mu_{eg}(\mathbf{R})$ 变化不大,可近似取为常数 $\mu_{eg}(\mathbf{R}_0)$,则 $M_{fi} \approx \mu_{eg}(\mathbf{R}_0) \int d\mathbf{R} \chi_{e\nu'}^*(\mathbf{R}) \chi_{g\nu}(\mathbf{R})$ 。于是跃迁强度与下式成正比:

$$I_{g\nu \rightarrow e\nu'} \propto |\mathbf{M}_{fi}|^2 \propto |\mu_{eg}(\mathbf{R}_0)|^2 \left| \int d\mathbf{R} \chi_{e\nu'}^* \chi_{g\nu} \right|^2$$

其中 $F_{\nu'\nu} = \left| \int d\mathbf{R} \chi_{e\nu'}^*(\mathbf{R}) \chi_{g\nu}(\mathbf{R}) \right|^2$ 称为 Franck-Condon 因子,是初末两振动波函数重叠积分的平方,决定振动态之间跃迁的相对强度分布。因此,在 Condon 近似下,光谱强度可以理解为两部分的乘积:电子部分 $|\mu_{eg}|^2$,决定该电子跃迁本身是否强;振动部分 $F_{\nu'\nu}$,决定各振动支线如何分配强度。

为了突出主要物理图像,常把多维势能面压缩为一个有效位形坐标 Q 。在平衡位置附近,可将势能面近似为谐振子形式。若只取一个最有效的振动模式 Q (如呼吸振动模式)来描述多维核构型变化,则 $U_g(Q) = \frac{1}{2} M \omega_g^2 (Q - Q_g)^2 + E_g^{(0)}$, $U_e(Q) = \frac{1}{2} M \omega_e^2 (Q - Q_e)^2 + E_e^{(0)}$ 其中 Q 称为**位形坐标**(也称构型坐标, configuration coordinate),它通常不是单个原子的实际位移,而是由与电子跃迁相关的多个原子位移按适当方式组合而成的有效广义坐标,用以描述体系在基态与激发态之间的结构重组。图8给出了位形坐标图,基态与激发态势能曲线为两条抛物线。 Q_g 、 Q_e 分别是基态和激发态的平衡位置。如果电子激发改变了体系中的电荷分布、键强度或局域晶格畸变,进而改变了平衡构型,则 g 和 e 的势能面最低点 Q_g 和 Q_e 位于不同核构型,即不同电子态对应不同核平衡位置。电子跃迁发生得很快,在跃迁发生时间内,核(晶格)的位置和动量来不及显著改变;即电子跃迁时间尺度远短于原子核运动时间尺度,因此跃迁发生时核坐标近似不变,这就是 Franck - Condon 原理。因此辐射跃迁在位形坐标图上表现为一条“竖直跃迁”,并且核动量在跃迁前后是相同的,电子跃迁发生在振动波函数重叠最大(位形坐标相同)的位置。

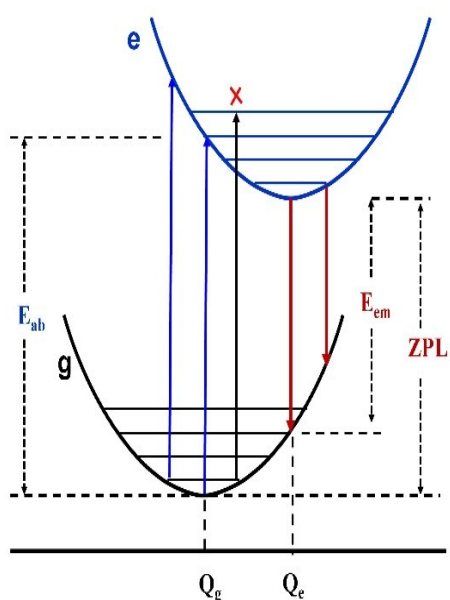


图8 位形坐标与发光跃迁图。蓝色箭头跃迁:吸收/激发;红色箭头:发射;黑色箭头:概率极小。 E_{ab} 吸收能量; E_{em} 发射能量;ZPL零声子线能量。

Fig.8 Configuration coordinate diagram and luminescent transition processes. Blue arrows indicate absorption/excitation transitions; red arrows indicate emission transitions; black arrows indicate transitions with negligible probability. E_{ab} represents the absorption energy, E_{em} the emission energy, and ZPL the zero-phonon-line energy.

在势能抛物线上,核的动量近似等于零,处于相对静止状态,这时振动波函数重叠积分最大。所以辐射“竖直跃迁”起于初态势能线,终于末态势能线,如图7蓝色和红色箭头所示。图7黑色箭头所示的辐射跃迁速率非常小,因为始末态对应的核动量不同。位形坐标图的物理图像是:电子跃迁改变了配位多面体最稳定的几何构型,但光吸收瞬间晶格尚未来得及重排,因此体系被“垂直”激发到新电子态的非平衡构型上,随后再通过振动弛豫调整到新的平衡位置。吸收带的宽度与形状,反映了这种局域结构重整的程度。

位形坐标图上吸收和发射跃迁图像如下:吸收时,体系从基态振动基态 $\nu = 0$ 出发,沿竖直方向跃迁到激发态某一振动态 ν' ;随后在激发态势能面内通过振动弛豫快速降至 $\nu' = 0$ 附近;再由激发态最低振动态辐射跃迁回基态若干振动态;最后在基态中再经历非辐射振动弛豫到最初基态 $\nu = 0$ 态。从位形坐标图,容易看出,吸收带与发射带不重合。发射光子能量 E_{em} 低于吸收光子能量 E_{ab} ,二者差值称

为Stokes位移。若取两条抛物线曲率近似相同,记位移 $\Delta Q = Q_e - Q_g$, ΔQ 位移越大,则电子激发引起的结构重组越强,Stokes位移越大。衡量电子-振动耦合强弱的一个常用无量纲参数是Huang-Rhys因子 S 。对于频率相同的一维谐振势能面,定义

$$S = \frac{M\omega}{2\hbar} (Q_e - Q_g)^2$$

当 $S \ll 1$ 时,说明耦合很弱,最强跃迁常出现在零声子线或少数低阶振动伴线附近。当 $S \geq 1$ 甚至更大时,说明耦合较强,强度将分散到许多振动支线上,谱带明显展宽。

在晶体中,局域电子态与晶格振动耦合时,将不伴随振动量子变化的纯电子跃迁称为**零声子线**(zero-phonon line, ZPL);而伴随一个或多个振动量子变化的跃迁形成**声子边带**。若 Q_e 与 Q_g 很接近,且耦合较弱,则 $0 \rightarrow 0$ 跃迁强,可观察到尖锐的零声子线。若 Q_e 与 Q_g 位移较大,则 $0 \rightarrow 0$ 重叠减小,边带增强,光谱表现为宽化甚至只剩宽带。因此,零声子线与边带的相对强弱,直接反映了电子态对局域结构的重组程度,即电子-振动耦合强度。Franck-Condon因子并不替代电子跃迁选择定则,而是在电子跃迁已被允许或部分允许的前提下,进一步决定振动支线的强度分布。若纯电子跃迁本身偶极矩严格为零,则仅靠Franck-Condon因子并不能使其变成允许跃迁。

与稀土4f-4f跃迁相比,过渡金属d-d跃迁更容易表现为宽带。4f电子受到外层 $5s^2 5p^6$ 电子较强屏蔽,和配体场耦合相对较弱;而d电子则更直接暴露于配位环境中,与配体轨道有更明显的空间重叠。因此,配体位置的微小变化会显著改变晶体场分裂与电子态波函数。通常过渡金属离子吸收带宽的第一来源,就是Franck-Condon展宽,即电子跃迁伴随多振动态同时参与所引起的。

位形坐标模型的主要局限性:该模型将发光中心周围复杂的多维晶格振动模式简化为一维、单有效频率的构型坐标,忽略或等效处理了不同声子模式、多频率振动以及各向异性局域晶格畸变等对辐射跃迁的影响。

Jahn-Teller效应 实验中经常有下面一种现象,某些处于高对称环境中的电子态,按群论分析本应具有轨道简并,然而实验上体系却并不总是稳定地保持这种高对称构型,而往往自发发生畸变,使对称性降低、简并解除、总能量下降。这种由电子简并态与晶格振动(或分子振动)耦合所引

起的自发对称性破缺现象,称为 Jahn - Teller 效应。其物理起源是:若某简并电子态 $|\Psi\rangle$ 与某对称性匹配的振动模 Q 存在线性耦合,则总能量在 $Q = 0$ 附近可能不是最小值,而是在某些 $Q \neq 0$ 的位置取得较低能量。这意味着高对称构型不稳定,体系倾向于自发畸变。体系通过沿适当振动坐标发生畸变,可以把原本简并的电子能级分裂开来,并以降低电子能量为代价换取少量弹性性能,从而使总能量下降。光谱所记录到的,正是这种电子态与局域结构共同重组的结果^[4]。Jahn - Teller 效应广泛存在于具有轨道简并且与晶格振动(或配位振动)耦合的体系中,典型见于过渡金属配合物、晶体中过渡金属离子、某些缺陷中心和稀土离子 5d 激发态体系^[24]。

10 固体中稀土离子的 4f - 5d 跃迁

10.1 稀土离子的 4f - 5d 辐射跃迁

稀土离子的 4f - 5d 辐射跃迁,属于电偶极允许跃迁,跃迁速率大、吸收截面强,因而发光效率高。由于 5d 轨道电子受周围配位环境影响大,可通过基质(host)大幅调控光谱特性,如吸收和发射峰位等。这明显不同于稀土 f-f 跃迁和过渡族金属离子的 d-d 跃迁。因此,Ce³⁺/Eu²⁺掺杂无机发光材料发光性能优异,在固态照明、显示成像、辐射监测等领域具有重要应用,是目前固体发光材料领域研究的热点之一^[25]。

多电子激发态 $4f^{n-1}5d^1$ 的哈密顿量可写成:

$$\hat{H}(4f^{n-1}5d) = \hat{H}_{\text{core}}(4f^{n-1}) + \hat{H}_{\text{CF}}(5d) + \hat{H}_{\text{ex}}(fd) + \dots$$

其中, $\hat{H}_{\text{core}}(4f^{n-1})$ 为 $4f^{n-1}$ 芯层能量,仍主要保留 4f 壳层的原子特性,可用 Racah 参数、Slater 积分、自旋-轨道耦合常数等自由离子参数描述。 $\hat{H}_{\text{CF}}(5d)$ 为 5d 单电子的晶体场项,决定了 5d 电子在给定配位环境中的轨道能级排序与分裂幅度。通常其量级很大,也可能与电子交换作用、自旋-轨道作用处于竞争关系。由于 $4f^{n-1}$ 芯层与 5d 电子共同组成多电子体系,它们之间存在库仑交换耦合,可写成近似形式 $\hat{H}_{\text{ex}}(fd) \sim -J_{fd} \hat{S}_f \cdot \hat{s}_d$, 其中 $\hat{S}_f$ 是 $4f^{n-1}$ 芯层总自旋, $\hat{s}_d$ 是 5d 电子自旋,它决定 5d 电子自旋与 4f 芯层总自旋平行还是反平行时能量更低,从而产生高自旋与低自旋激发态之分。基质的局域配位结构、键合共价性、晶体场强弱以及电子-声子耦合强度等会显著影响 5d 能级,进而有效调控材料的吸收/发射峰位、谱带宽度、Stokes 位移、

热稳定性乃至量子效率。

Ce³⁺/Eu²⁺ 是最典型的 4f - 5d 发光中心。Ce³⁺ 基态组态为 $4f^1$, 激发态为 $5d^1$ 。由于只涉及单个 4f 电子与单个 5d 电子,理论分析相对简单。 $4f^1$ 基态在自旋-轨道耦合作用下分为 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$, $5d^1$ 激发态在晶体场中分裂为 2-5 个晶体场轨道。Ce³⁺ 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁是电偶极允许且近似单电子过程,因此其辐射跃迁速率较大,发光寿命短,一般实验上处于纳秒到几十纳秒量级。

Eu²⁺ 的基态组态为 $4f^7$, 基态光谱支项为 $^8S_{7/2}$ 。激发态为 $4f^65d^1$, 是多电子组态。激发态会分裂成若干不同总自旋分支,其中一些分支对应 5d 电子与 $4f^6$ 芯层更平行的耦合,另一些则对应更反平行的耦合。由于 f - d 交换,这些分支能量并不相同,最低激发态未必与基态之间满足最强的自旋允许关系。尽管 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁在宇称上是允许的,但最低 $4f^65d^1$ 激发态常常受 f - d 交换强烈影响,其总自旋结构与基态 $4f^7(^8S_{7/2})$ 之间未必形成最有利的 $\Delta S = 0$ 跃迁关系。因此,从最低 5d 态到 $4f^7$ 基态的辐射跃迁虽然不是像 4f - 4f 那样本征宇称禁阻,但在自旋耦合上可能带有一定“部分禁阻”性质。导致电偶极跃迁矩阵元有效减小(与 Ce³⁺ 对比),辐射几率下降,寿命延长。一般实验上处于数百纳秒到微秒量级。另一方面, Eu²⁺ 激发态为 $4f^65d^1$, 其吸收/激发带明显比 Ce³⁺ 的宽,实验上经常难以分辨出 5 个晶体场轨道^[26]。

10.2 Dorenbos 模型

在大量稀土离子光谱数据的统计归纳基础上, Dorenbos 引入晶体场劈裂、质心位移、电子结合能以及基质导带、价带位置等物理概念,逐层构建了稀土离子 4f 与 5d 能级相对位置的半经验模型,称为 Dorenbos 模型^[27-28]。

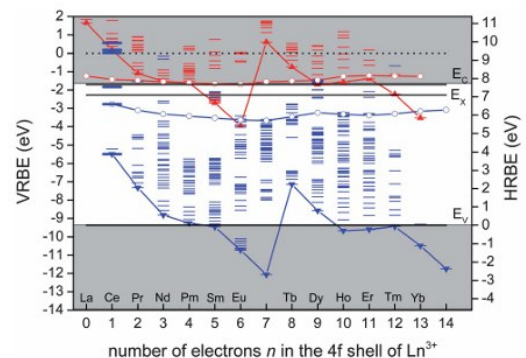


图9 Y₃Al₅O₁₂ 的 HRBE 图和 VRBE 图^[28]

Fig. 9 HRBE and VRBE diagrams of Y₃Al₅O₁₂^[28]

Dorenbos 在 Dieke 图所提供的稀土离子能级基础上,结合吸收、激发、发射、电荷迁移带以及热猝灭等实验数据,发展出**基质参照束缚能图**(host referred binding energy, HRBE)和**真空参照束缚能图**(vacuum referred binding energy, VRBE)两类电子结构图。可以根据一种稀土离子的光谱数据预测和给出十四种稀土离子的包含 4f 和 5d 能级的 HRBE 和 VRBE 图。

HRBE 图和 VRBE 图把稀土离子的 4f、5d 态与基质的导带、价带统一到同一能量框架中。电子结构图提供了二价、三价稀土离子的 4f、5d 各能级的相对位置,和相对于基质化合物导带底和价带顶的能量位置,以及它们相对于真空的能量位置。HRBE 和 VRBE 是同一电子结构描述的两种参照方式,前者以基质带边为参照,后者以真空能级为参照,若已知某基质的导带底和价带顶相对于真空的位置,二者可以互相转换。物理上两者之间的联系依赖于若干关键参量,尤其依赖与 Eu 相关的库仑排斥能 U 以及化学位移模型中的参数。这些参数把实验光谱能量与绝对束缚能联系起来,是从 HRBE 过渡到 VRBE 的桥梁。该电子结构图可预测稀土离子在化合物中的稳定价态,可为深入理解、预测、设计和调控无机发光材料的激发/发射光谱位置、热猝灭特性、余辉性能以及闪烁性能提供重要科学依据。基于 Dorenbos 模型,我们也提出了一种方法,即利用某些化合物的余辉激发光谱的起始能量作为 4f 基态与导带底的能量差以确定 Eu^{2+} (或 Ce^{3+}) 的 4f 能级位置,从而构筑 HRBE 图^[29]。我们受邀撰写了该电子结构图的构筑方法及其应用的综述论文^[30],也综述了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 掺杂无机发光材料构效关系与唯象理论^[31]。

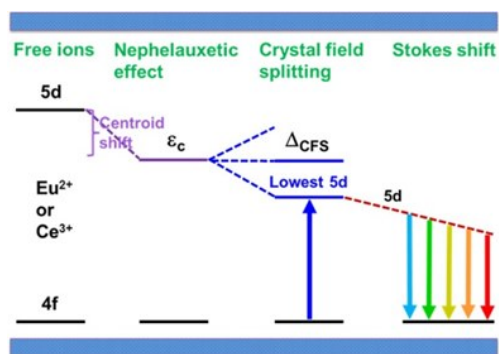


图 10 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 发光特性与基质成分结构之间的关系图^[32]

Fig.10 The correlations between the luminescence property of $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ and compositions and structure of host^[32]

稀土 4f-5d 跃迁吸收/激发谱峰位置取决 4f 和 5d 能级之间的能量差。基于 Dorenbos 模型,基质对 5d 能级的影响可以用质心移动 ϵ_c 和晶体场劈裂 ϵ_{cfs} 两个参量进行表征^[32]。基质晶格由于共价键效应,5d 能级向低能方向移动。五个 5d 能级平均能量的下移称为质心移动 ϵ_c 。另外,简并的 5d 能级由于晶体场作用发生劈裂,劈裂数目和大小依赖于发光中心离子的格位对称性,晶体场劈裂 ϵ_{cfs} 则为最高 5d 能级和最低 5d 能级之间的能量差。质心移动和晶体场劈裂决定了 4f-5d 跃迁的吸收/激发光谱的能量位置和谐宽。在吸收谱基础上,发射谱峰位取决于斯托克斯位移。5d 能级和基质导带的位置关系决定了 d-f 跃迁发射的热猝灭特性^[33]。可以通过晶体场计算分析 Ce^{3+} 的吸收/激发谱特征。我们以 $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 为研究对象,利用群论和微扰论方法确定了 Ce^{3+} 在石榴石结构中的能级结构,从而预测和解释在不同晶体学位置进行原子取代引起的最低两个激发峰的相对能量位置的变化^[34]。通过晶体场计算发现,晶体场劈裂和配位键长间存在非单调关系,解决了晶体场劈裂的“反石榴石效应”问题^[35]。进一步分析石榴石型化合物中多格位阳离子替代对配位阴离子位置的影响规律,提出了一个结构指示符,能够准确地指示稀土铝/镓石榴石中三价铈离子的晶体场劈裂大小,并能够阐明“反石榴石”效应^[36]。

Dorenbos 模型的主要局限性在于:该模型是基于实验参数和经验规律构建的半经验唯象能级模型,有些能级误差可达到 0.3-0.5 eV 量级。

11 统计分析、机器学习和第一性原理计算

随着实验数据的大量积累,基于数据驱动的统计分析与机器学习方法正在成为研究材料性质及其构效关系的重要手段。 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 稀土离子的 f-d 发光跃迁,其发光性能主要取决于 5d 能级的能量位置。我们收集并分析已报道的氮化物中 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 离子的 5d 能级实验数据,利用统计分析方法,基于 Dorenbos 模型,揭示了氮化物中稀土 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 的 5d 能级能量重心与结构和成分之间的关系^[37];以及晶体场劈裂强度与 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 离子配位多面体的形状和尺寸之间的关系^[26];揭示了三元/四元硅氮化物中金属离子的诱导效应对 Si-N 键

长和5d能级的影响规律^[38]。整理分析了常见三价镧系离子掺杂化合物的晶体结构和电荷迁移能数据,研究了次近邻阳离子通过诱导效应对稀土离子电荷迁移带的影响规律;给出了诱导因子、电荷迁移过程、晶体局域结构和化学成分之间的内在联系^[39]。借助统计分析方法,给出了Stokes位移与基质的成分和结构的关系;斯托克斯位移分别按照从氟化物到氯化物到溴化物和从氧化物到硫化物到硒化物的顺序依次降低。然而在具有同一周期阴离子的化合物中,Stokes位移和阴离子类型没有明显的相关关系;Stokes位移和阳离子配位数也没有明显的相关关系^[40]。通常可根据晶体结构较精确地预测Ce³⁺/Eu²⁺掺杂的氮化物中激发谱的特征,反之也可根据fd跃迁的光谱数据预测稀土离子在晶体中的局域结构配位特征。

高通量筛选与机器学习方法的核心思想,是寻找关键描述符。这些描述符可以来自第一性原理,也可以来自实验数据库或经验模型,例如基质成分、晶体结构、带隙、德拜温度、结构刚性、配位数、平均键强、局域结构及对称性、掺杂离子半径失配、声子能量、缺陷形成能等。通过统计学习方法,可以在这些描述符与目标性能之间建立映射关系,从而实现候选材料的快速预筛选。例如,Brgoch等人通过机器学习发现LED荧光粉^[41],解荣军等人通过机器学习发现一种Eu²⁺掺杂的窄带绿色荧光粉^[42],即CsRbKNa(Li₃SiO₄)₄:Eu²⁺。

自由离子的能级结构计算相对简单,但是晶体中的发光中心离子由于受周围配位环境和晶格振

动的影响,其光谱的理论计算和分析就变得复杂。由于4f轨道高度局域、强电子关联效应以及复杂的多重态结构,晶体中稀土离子发光的理论计算仍然具有很大挑战性^[43]。关于晶体中稀土/过渡族金属离子的光谱理论计算可参见相关专著^[2,10]。

Reid等人在已有4f^N构型模型的基础上,加入了5d电子的晶体场相互作用和自旋-轨道相互作用,以及4f电子与5d电子之间的库仑相互作用,结合实验数据,计算了LiYF₄晶体中4f^N→4f^{N-1}5d的光谱性质^[44]。段昌奎等人用第一原理计算,表明四面体位点Cr³⁺的⁴T₂→⁴T₁跃迁发生猝灭具有普遍性,原因是本征畸变或Jahn-Teller畸变导致⁴T₁多重态发生分裂,分裂出的子能级成为非辐射弛豫通道媒介^[45]。马崇庚等人利用先进的理论模型和实验数据,采用第一性原理计算,研究了基质晶格的基本性质、晶体结构以及局域配位环境如何影响Mn⁴⁺杂质离子的电子结构、光学性质和热猝灭行为^[46]。宁利新等人基于第一性原理计算,研究了Eu²⁺窄带发射形成的电子-声子耦合机制。通过密度泛函理论计算得到激发-基态原子位移,将其投影至各声子振动模式,得到黄昆因子以表征电子-声子耦合强度,并且基于此计算得到发射光谱与实验发射光谱吻合很好^[47]。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容下载地址: [\(http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****) (2024****为文章稿号)。

参 考 文 献:

- [1] HENDERSON B,IMBUSCH G. *Optical spectroscopy of inorganic solids* [M]. Clarendon Press, 1989.
- [2] BRIK M G,MA C G. *Theoretical Spectroscopy of Transition Metal and Rare Earth Ions: from Free State to Crystal Field* [M]. New York: Jenny Stanford Publishing, 2020.
- [3] 钱伯初. 量子力学 [M]. 高等教育出版社,2006.
QIAN B C. *Quantum Mechanics* [M]. Higher Education Press, 2006. (in Chinese)
- [4] 麦松威,周公度,李伟基. 高等无机结构化学 [M]. 北京大学出版社,2006.
MAI S W,ZHOU G D,LI W J. *Advanced Inorganic Structural Chemistry* [M]. Peking University Press, 2006. (in Chinese)
- [5] 郑乐民,徐庚武. 原子结构与原子光谱 [M]. 北京大学出版社,1988.
ZHENG L M,XU G W. *Atomic Structure and Atomic Spectra* [M]. Peking University Press, 1988. (in Chinese)
- [6] 刘成卜. 量子化学 [M]. 科学出版社,2020.
LIU C B. *Quantum Chemistry* [M]. Science Press, 2020. (in Chinese)
- [7] 尹真. 电动力学 [M]. 北京:科学出版社,2005.
YIN Z. *Electrodynamics* [M]. Beijing: Science Press, 2005. (in Chinese)

- [8] 别列斯捷茨基 B Б, 栗弗席兹 E М, 皮塔耶夫斯基. 朱允伦 译. 量子电动力学 [M]. 高等教育出版社, 2015.
BERESETSKY V B, LIFSITS E M, PITAEVSKII ZHU Y L (transl.). *Quantum Electrodynamics* [M]. Higher Education Press, 2015. (in Chinese)
- [9] 夏上达, 群论与光谱 [M], 科学出版社, 1994 年。
- [10] 徐叙瑗, 苏勉曾. 发光学与发光材料 [M]. 化学工业出版社, 2004.
XU S R, SU M Z. *Optics and Luminescent Materials* [M]. Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [11] DUAN C K, REID M F. Local field effects on the radiative lifetimes of Ce^{3+} in different hosts [J]. *Current Applied Physics*, 2006, 6(3):348-350.
- [12] 张思远. 稀土离子的光谱学——光谱性质和光谱理论 [M]. 科学出版社, 2008.
ZHANG S Y. *Spectroscopy of Rare Earth Ions—Spectral Properties and Spectral Theory* [M]. Science Press, 2008. (in Chinese)
- [13] LIU G K, JACQUIER B. *Spectroscopic Properties Of Rare Earths In Optical Materials* [M]. Springer, 2005.
- [14] DIEKE G H, CROSSWHITE H M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths [J]. *Appl. Opt.*, 1963, 2(7):675-686.
- [15] DIEKE G H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* [M]. New York: Wiley Interscience, 1968.
- [16] ZHAO F Y, SONG Z, LIU Q L. Advances in Chromium-Activated Phosphors for Near-Infrared Light Sources [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022:2200380.
- [17] 宋振, 刘泉林. 正多面体中的晶体场劈裂 [J]. 发光学报, 2022, 43(9):1428-1435.
SONG Z, LIU Q L. Crystal-field splitting in regular polyhedron [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2022, 43(9):1428-1435. (in Chinese)
- [18] SUGANA S, TANABE Y, KAMIMURA H. *Multiplets of transition-metal ions in crystal* [M]. Academic Press, INC, 1970
- [19] JUDD B R. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* [M]. McGRAW - HILL BOOK COMPANY, INC, 1963.
- [20] SONG Z, LIU Q L. Energy Level Diagram of $3d^2$ Configuration in Tetrahedral Crystal Field and Its Applications to $\text{Cr}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ -Doped Luminescent Materials [J]. *Adv. Theor. Simul.*, 2022, 2200466.
- [21] SONG Z, TANNER P A, LIU Q L. Host Dependency of Boundary between Strong and Weak Crystal Field Strength of Cr^{3+} Luminescence [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2024, 15(9):2319-2324.
- [22] SONG Z, LI Z X, LIU Q L, et al. BFIP: an online tool to calculate the best fitted idealized polyhedron [J]. *J. Appl. Cryst.*, 2023, 56:884-888.
- [23] SOSMAN L P, TAVERES JR A D, FONSECA R J M, et al. Study of optical properties of Cr^{3+} ions in $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ single crystals [J]. *Solid State Commun.*, 2000, 114:661-665.
- [24] MIÑARRO A S, VILLA M, CASALS B, et al. Spin-orbit entanglement driven by the Jahn-Teller effect [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15, 8694.
- [25] WANG S, SONG Z, LIU Q L. Recent progress in $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ -activated LEDs and persistent phosphors: focusing on the local structure and the electronic structure [J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2023, 11:48-96.
- [26] WANG S, SONG Z, KONG Y, et al. Crystal field splitting of $4f^{n-1}5d$ -levels of Ce^{3+} and Eu^{2+} in nitride compounds [J]. *J. Lumin.*, 2018, 194:461 - 466.
- [27] DORENBOS P. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2:3001-3011.
- [28] DORENBOS P. Electronic structure engineering of lanthanide activated materials [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(42):22344-22349.
- [29] WANG S X, LIU X L, QU B, et al. Green persistent luminescence and the electronic structure of β -Sialon: Eu^{2+} [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(40):12544 - 12551.
- [30] 王淑欣, 宋振, 刘泉林. 稀土掺杂无机化合物的电子结构及应用 [J]. 中国稀土学报, 2020, 38(3):383-396.
WANG S X, SONG Z, LIU Q L. Electronic structure of rare-earth-doped inorganic compounds and its applications [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2020, 38(3):383-396. (in Chinese)
- [31] 王淑欣, 宋振, 刘泉林. $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 掺杂无机发光材料构效关系与唯象理论 [J]. 发光学报, 2022, 43(9):1319-1339.
WANG S X, SONG Z, LIU Q L. Structure-property Correlation and Phenomenological Theory in $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ -doped Inorganic Luminescent Materials [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2022, 43(9):1319-1339. (in Chinese)

- [32] CUI D P, SONG Z, XIA Z G, *et al.* Luminescence Tuning, Thermal Quenching, and Electronic Structure of Narrow-Band Red-Emitting Nitride Phosphors [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56: 11837 – 11844.
- [33] DORENBOS P. Thermal quenching of Eu^{2+} 5d – 4f luminescence in inorganic compounds [J]. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2005, 17(50): 8103 – 8111.
- [34] SONG Z, XIA Z G, LIU Q L. Insight into the Relationship between Crystal Structure and Crystal-Field Splitting of Ce^{3+} Doped Garnet Compounds [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2018, 122(6): 3567 – 3574.
- [35] SONG Z, LIU Q L. Effects of Neighboring Polyhedron Competition on the 5d Level of Ce^{3+} in Lanthanide Garnets [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2019, 123(14): 8656 – 8662.
- [36] SONG Z, LIU Q L. Structural Indicator to Characterize the Crystal-Field Splitting of Ce^{3+} in Garnets [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2020, 124(1): 870 – 873.
- [37] WANG S X, SONG Z, KONG Y W, *et al.* 5d-level centroid shift and coordination number of Ce^{3+} in nitride compounds [J]. *J. Lumin.*, 2018, 200: 35 – 42.
- [38] KONG Y W, SONG Z, WANG S X, *et al.* The Inductive Effect in Nitridosilicates and Oxysilicates and Its Effects on 5d Energy Levels of Ce^{3+} [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(4): 2320 – 2331.
- [39] KONG Y W, SONG Z, WANG S X, *et al.* Charge Transfer, Local Structure, and the Inductive Effect in Rare-Earth-Doped Inorganic Solids [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(19): 12376 – 12383.
- [40] WANG S X, SONG Z, KONG Y W, *et al.* Relationship of Stokes shift with composition and structure in $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ -doped inorganic compounds [J]. *J. Lumin.*, 2019, 212: 250 – 263.
- [41] LEE N, BRGOCH J. From Model to Material: Machine Learning Enabled Discovery of LED-Compatible Phosphors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2026, e02034.
- [42] LIU S F, SONG K J, LI S X, *et al.* Machine learning-driven discovery of efficient narrow-band green phosphor [J]. *Chem. Engin. J.*, 2025, 520: 165719.
- [43] WAYO D D K, NOOR M Z, GANJI M D, *et al.* Atomistic Modeling of Rare Earth Ions in Photonic Materials [J]. *Luminescence*, 2025, 40, e70297.
- [44] REID M F, PIETERSON L, WEGH R T, *et al.* Spectroscopy and calculations for $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ transitions of lanthanide ions in LiYF_4 [J]. *Phys. Rev. B.*, 2000, 62: 14744-14749.
- [45] SHANG L B, LIU M Z, DUAN C K. Does Cr^{3+} Occupy Tetrahedral Sites and Luminesce in Oxides? A First-Principles Exploration [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(45): 10635 – 10641.
- [46] KURBONIYON M S, SRIVASTAVA A M, BEERS W W, *et al.* First-principles study of thermal quenching mechanism of Mn^{4+} -doped fluoride phosphors: Electronic structure, optical properties and phosphor design principles [J]. *Chem. Engin. J.*, 2025, 525: 170227.
- [47] WANG X S, HUANG X X, ZHAO M, *et al.* Role of the rigid host structure in narrow-band green Emission of Eu^{2+} in $\text{Rb}_2\text{Na}_2(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4$: insights into electron-phonon coupling [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61: 7617–7623.



刘泉林(1970-),男,山东东营人,北京科技大学材料科学与工程学院教授,1998年于中科院物理研究所凝聚态物理专业获理学博士学位。中科院物理研究所助理研究员(1998—2000年),副研究员(2000—2005),北京科技大学教授(2005年-)。期间,日本国家材料研究所 STA Fellow(2001.1—2003.1)。目前研究方向为稀土或过渡金属掺杂的无机发光材料,以及长余辉和力致发光材料。

E-mail: qlliu@ustb.edu.cn