

铥离子( $\text{Tm}^{3+}$ )能级标注浅议

杜戈果

(深圳大学 电子科学与技术学院, 广东 深圳 518060)

**摘要:** 铥离子具有丰富的能级结构, 可以形成不同的激光振荡. 在查阅文献的过程中, 作者发现铥离子能级标注非常混乱. 本文首先举例说明了标注混乱的原因, 然后利用同科电子合成的方法得出了铥离子能级标注中的各光谱项, 最后给出了几点建议.

**关键词:** 铥离子; 能级; 光谱项; 同科电子

**中图分类号:** O 562; TN 24

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-0712(2007)12-0026-03

铥离子具有丰富的能级结构, 最近几年, 得到了科研工作者的大力关注. 一方面是因为通信波段的扩展, 人们注意到掺铥光纤放大器能够放大 S 波段的信号; 另一方面, 是铥离子能发射  $2\text{ }\mu\text{m}$  附近的激光, 能够实现  $1.6\sim 2.1\text{ }\mu\text{m}$  的调谐, 是所有稀土离子中最宽的, 覆盖了水蒸汽、液态  $\text{CO}_2$  和甲烷的吸收带. 生物组织对  $2\text{ }\mu\text{m}$  波段的光吸收很强烈, 使得红外激光可以在大部分软组织和硬组织中产生浅的渗透深度、高的手术精度和独特的凝血作用, 对邻近组织的热损伤小, 可大大限制损伤区域; 另外, 通过上转换方式, 铥离子还实现了其他若干波长的激光输出<sup>[1]</sup>. 在查阅文献的过程中, 作者发现铥离子能级标注非常混乱, 认为有必要在此讨论以求澄清事实.

目前文献中出现的标注方法有两套<sup>[2-3]</sup>, 如图 1(a)、(b)所示. 问题在于第一激发态这一能级到底标注为  $^3\text{H}_4$  还是  $^3\text{F}_4$ . 如果标注为  $^3\text{H}_4$ , 则相应第三激发态能级标注为  $^3\text{F}_4$ , 如图 1(a)情况; 反之, 如果第一激发态能级标注为  $^3\text{F}_4$ , 则相应第三激发态能级标注为  $^3\text{H}_4$ , 如图 1(b)情况. 两种情况下, 能级跃迁与发射波长之间的对应关系如表 1 所示(取典型的几种).

可以看到, 对大家感兴趣的 S 波段放大器, 对应的铥离子能级跃迁分别为  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$  (能级标注取图 1(a)) 和  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (能级标注取图 1(b)), 两种标注情况下, 能级跃迁顺序刚好相反. 在国内的若干篇相关文章中, 能级标注的混乱是相等严重的, 往往是能级图如图 1(b), 而文中的解释说明则针对图 1(a); 或者是相反的情况, 见表 2. 本人的学生也犯了同样的

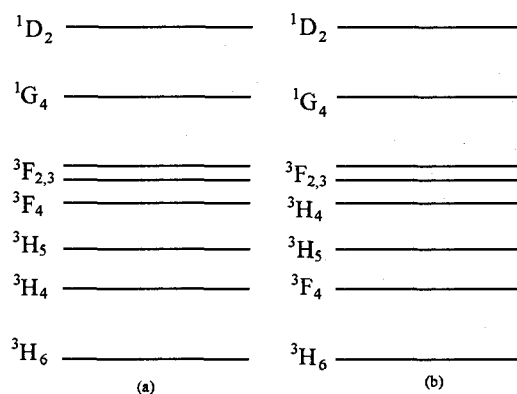


图 1 铥离子的能级示意图

错误<sup>[11]</sup>, 作为指导老师, 本人也有责任.

国外文献中也存在标注混乱的情况. 例如在文献[12]中, 作者已提出目前很多文献对  $^3\text{F}_4$  和  $^3\text{H}_4$  之间的标注混乱. 文中图 2 的能级图, 按照能量由低到高, 能级排列分别为  $^3\text{H}_6$ 、 $^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{F}_3$ 、……, 而在图 1 的吸收谱中, 按照波数的增加, 能级排列为  $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{F}_3$ 、……. 我们看到, 也出现了前后不统一的情况.

能级的标注主要取决于价电子的运动. 对于单个价电子情形, 只有一个电子的轨道角动量与自旋角动量发生耦合作用; 而在多个价电子情形, 这种耦合要复杂得多. 这时每个价电子自身的轨道与自旋角动量要发生耦合, 同时不同电子间的轨道与轨道、自旋与自旋以及轨道与自旋等角动量也都要发生耦合. 目前, 分析多价原子的价电子耦合作用, 一般采用两种耦合模型:  $L-S$  和  $j-j$  耦合模型.  $L-S$  耦合

收稿日期: 2006-10-10

基金项目: 深圳市科技局项目资助(200617)

作者简介: 杜戈果(1971—), 女, 陕西米脂人, 光学博士, 深圳大学电子科学与技术学院副教授.

模型假设电子与电子之间的相互作用强,也就是电子间轨道与轨道角动量的耦合作用以及电子间自旋与自旋角动量的耦合作用强,而每个电子自身的轨道与自旋角动量耦合作用弱,这时主要的耦合作用发生在不同电子之间. $j-j$  耦合模型认为每个电子

自身的自旋轨道耦合作用强,电子间的耦合作用弱,因此假设每个电子的轨道、自旋角动量首先合成总角动量,然后各电子的总角动量再合成整个原子的总角动量<sup>[13]</sup>.

表 1 铥离子能级跃迁与发射波长的对应关系

| 波长                      | 能级标注取图 1(a)时的能级跃迁                       | 能级标注取图 1(b)时的能级跃迁                       |
|-------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\sim 1.8 \mu\text{m}$  | $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ | $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ |
| $\sim 2.3 \mu\text{m}$  | $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ | $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ |
| $\sim 1.47 \mu\text{m}$ | $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ | $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ |
| $\sim 800 \text{ nm}$   | $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ | $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ |
| $\sim 655 \text{ nm}$   | $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ | $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ |
| $\sim 480 \text{ nm}$   | $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ | $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ |

表 2 列举的能级标注混乱的情况

| 文献中的能级图类型 | 文献中解释与图不符的地方                                                                                                                                                                     | 参考文献 |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 图 1(b)    | $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 是一种自终结系统,……基态( $^3\text{H}_6$ )通过基态吸收被激发到 $^3\text{H}_4$ ,……被激发到更高的激发态 $^3\text{H}_4$                                                    | [4]  |
| 图 1(b)    | 由于该跃迁( $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )是一种自终结系统,而且 $^3\text{F}_4$ 寿命比 $^3\text{H}_4$ 寿命短得多                                                                              | [5]  |
| 图 1(b)    | ……对 $1.47 \mu\text{m}$ ( $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) 跃迁不太重视;……上能级的荧光寿命 $^3\text{F}_4$ 短于下能级 $^3\text{H}_4$ 的寿命                                                     | [6]  |
| 图 1(a)    | ……低级泵浦( $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ );……高级泵浦( $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )                                                                              | [7]  |
| 图 1(a)    | ……790 nm( $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )的光源抽运;一个 Tm 离子吸收一个光子(对应于 $1.064 \mu\text{m}$ )从基态跃迁到 $^3\text{F}_4$ 能级,……到亚稳态 $^3\text{H}_4$ ,然后它与 $^3\text{F}_4$ 能级之间实现粒子数反转 | [8]  |
| 图 1(b)    | 第一级泵浦通过基态吸收将 $\text{Tm}^{3+}$ 由基态泵浦到 $^3\text{H}_4$ 能级,第二级泵浦将 $\text{Tm}^{3+}$ 从能级 $^3\text{F}_4$ 泵浦到 $^3\text{H}_4$                                                             | [9]  |
| 图 1(b)    | 与 800 nm( $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ )及 2 300 nm( $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ )处的跃迁存在竞争                                                                 | [10] |
| 图 1(a)    | 用 790 nm( $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )光源泵浦……                                                                                                                        | [11] |

Tm(铥)是元素周期表中第 69 号元素,其原子的电子结构为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{13} 5s^2 5p^6 6s^2$ ,在失去 6s 支壳层上 2 个电子和 4f 支壳层上 1 个电子后,形成 3 价离子,其最外层电子组态为  $4f^{12}$ . 因为 4f 未填满,其上的 12 个电子可以处于不同的运动状态,从而形成一系列的能级. 这 12 个电子具有相同的主量子数和角量子数,处于同一支壳层,称为同科电子. 同科电子的角动量合成应考虑泡利原理对状态数的限制<sup>[13]</sup>. 在  $nf$  副壳层中共有 14 种不同的状态,12 个电子可各自任取其中一个状态都是满足泡利原理的,所以对 14 种状态中每次取 12 种(剩下 2 种),通过简单分析便知共有 91 种不同组合方式. 将这 91 种状态按  $M_L$ 、 $M_S$  的值分类,则可分为 7 组,每组与一定的合成状态对应,得到 12 个同科 f 电子的合成状态为: $^1\text{I}$ 、 $^3\text{H}$ 、 $^1\text{G}$ 、 $^3\text{F}$ 、 $^1\text{D}$ 、 $^3\text{P}$ 、 $^1\text{S}$ ,其中 $^3\text{H}$ 、 $^3\text{F}$ 、 $^3\text{P}$ 分别为三重态,又包含了 3 个量子数  $J$  不同的状态,即 $^3\text{H}$ ( $^3\text{H}_6$ 、 $^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{H}_4$ )、 $^3\text{F}$ ( $^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{F}_3$ 、 $^3\text{F}_2$ )、 $^3\text{P}$ ( $^3\text{P}_2$ 、 $^3\text{P}_1$ 、 $^3\text{P}_0$ ).

由同科电子合成的各状态的能量是不同的,这是因为角动量耦合产生的附加能量的差别引起的. 可利用洪特(Hund)定则来判断其能量大小:在同科电子组成的状态中,量子数  $S$  最大的状态具有最低能量;在  $S$  相同的状态中,量子数  $L$  最大的状态具有最低能量;当涉及量子数  $J$  时,如果某支壳层中的电子数大于满壳层的半数,则相应多重态能量次序为: $J$  越大能量越小<sup>[13]</sup>. 根据这些规则,很容易判断出铥离子基态为 $^3\text{H}_6$ . 而且,也可判断出 $^3\text{H}_6 < ^3\text{H}_5 < ^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{F}_4 < ^3\text{F}_3 < ^3\text{F}_2$ . 这样,我们看到,铥离子能级标注取图 1(b)更合理一些. 但是,我们也知道,除了能量最低态以外,其他状态的能量顺序并不严格按照这一规则. 所以仅采用洪特定则还不能完全解释  $\text{Tm}^{3+}$  的能级结构.

文献[12]在提到能级混乱的情况时指出文献[3]中有确定的分析,将  $5\,500 \sim 6\,600 \text{ cm}^{-1}$  这一能级标注为 $^3\text{F}_4$ , $\sim 12\,500 \text{ cm}^{-1}$ 处能级标注为 $^3\text{H}_4$ . 在文献[3]第 5 页的能级图中, $\text{Tm}^{3+}$  能级按照由低到

高的顺序为 $^3\text{H}_6$ 、 $^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{F}_3$ 、……,认为以前 $^3\text{F}_4$ 和 $^3\text{H}_4$ 的标注弄反了,但没有更多的分析,因而仍然有争论.如文献[14]中指出遵循零自旋-轨道约定,第一激发态被标注为 $^3\text{H}_4$ ;文献[15]中指出根据 Russell-Saunders 规则,第一激发态被标注为 $^3\text{F}_4$ .

在这些能级跃迁中,看到上、下两态出现了 $\Delta L=2$ 、 $\Delta J=2$ 或 $\Delta S\neq 0$ 的情况,违反了电偶极跃迁选择定则.对其他稀土离子能级,也有类似情况,比如 Nd:YAG 激光器中,1.064  $\mu\text{m}$  谱线对应着 $^4\text{F}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁( $\Delta L=3$ , $\Delta J=4$ ).对电偶极子而言, $\text{Tm}^{3+}$ (稀土离子)的光谱项是由几个 4f 电子形成的能态,因为  $l$  不变,它们的宇称性是一样的,因此在 4f 能级间的跃迁是不可能的,是严格禁戒的,这与目前原子物理教学内容是相符的.对磁偶极子或四极子,宇称性选择定则正好相反,即跃迁只能发生在宇称性相同的状态之间,这样 4f 能级间的跃迁就是磁偶极子的或四极子的.这类跃迁虽然可能,但都很弱,和电偶极子相比差几个数量级.因此在自由的三价稀土离子中,对应于 4f 能级间跃迁的线只能是一些很弱的线.但是当稀土离子掺杂于晶体或玻璃中,受到周围离子的作用,配位场可能不具有反演对称中心,因此宇称禁戒被解除甚至失效,在 4f 能级间产生偶极子跃迁,使选择定则发生了变化,从而改变了谱线的强度.

到目前为止,对铥离子能级标注这两种情况,仍然没有定论.从文献中看到,两种标注情况都在使用.本人也不能明确地认定哪一种是正确的.希望本文能起到抛砖引玉的作用,把这个问题探讨清楚.但无论取哪一种能级标注方式,希望在同一篇文章中能级结构能前后统一,不要出现前后不符的情况.

## 参考文献:

[1] 杜戈果,刘东峰,王贤华,等.掺铥( $\text{Tm}^{3+}$ )光纤激光器

[J].激光与红外,1998,28(4):210-214.

- [2] Gandy H W, Ginther R J, Weller J F. Stimulated emission of  $\text{Tm}^{3+}$  radiation in silicate glass[J], J Appl Phys, 1967, 38: 3 030-3 031.
- [3] Reifeld R, Jørgensen C K. in: Handbook on the physics and chemistry of rare -earths[M]. eds. K. A. Gschneidner, Jr. And L. Eyring, Amsterdam: Elsevier, 1987: Ch.58,1-90.
- [4] 蒙红云,等.掺铥光纤放大器及其研究进展[J].飞通光电子技术,2001,1(3):167-171.
- [5] 蒙红云,等.S-波段光纤放大器及其研究进展[J].光电子.激光,2002,13(2):216-220.
- [6] 戴世勋,等.TDFA 最新研究进展[J].光纤与光缆及其应用技术,2002,3:12-17.
- [7] 贾宝华,等.用于 WDM 系统的 S-波段光纤放大器的研究[J].光电子技术,2002,22(2):72-78.
- [8] 杨建虎,等.光纤放大器应用及研究进展[J].激光与光电子学进展,2003,40(5):33-38.
- [9] 常军,等.S波段光纤放大器研究进展[J].山东科学,2004,17(1):64-66.
- [10] 丁双红,等.S波段掺铥光纤放大器的研究进展[J].光通信研究,2005,3:53-57.
- [11] 李宏伟,杜戈果,等.S波段光纤放大器的研究[J].激光与红外,2005,35(12):923-925.
- [12] Guery C, Adam J L, Lucas J. Optical properties of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in indium-based fluoride glasses [J]. Journal of Luminescence, 1988, 42:181-189.
- [13] 史斌星.量子物理[M].北京:清华大学出版社,1982:175-232.
- [14] Myslinski P, Xing Pan, Barnars C, et al. Q-switched thulium-doped fiber laser [J]. Optical Engineering, 1993, 3(9): 2 025-2 030.
- [15] Allen R, Esterowitz L, Aggarwal I. An efficient 1.46 $\mu\text{m}$  thulium fiber laser via a cascade process[J]. IEEE J Quantum Electron, 1993, 29(2): 303-306.

## Discussion on designation of energy levels for $\text{Tm}^{3+}$ ions

DU Ge-guo

(College of Electronic Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** Research on  $\text{Tm}^{3+}$ -doped lasers has attracted many interests since the  $\text{Tm}^{3+}$  ions have plenty energy levels. The author noticed that the literature is largely confused concerning the designation of energy levels for  $\text{Tm}^{3+}$  ions. The reason for this confusion is presented firstly by illustrating some examples, and then the spectral terms of equivalent electrons' system in  $L-S$  coupling are calculated for  $\text{Tm}^{3+}$  ions. At last, a suggestion is given that consistency of atomic states for  $\text{Tm}^{3+}$  ions should be hold.

**Key words:** thulium ion; energy level; spectral term; equivalent electrons