

MgF₂:Ni²⁺ 的晶场能级和光学吸收强度

张冰 祝继康 刘颂豪

(中国科学院安徽光机所)

MgF₂:Ni²⁺ 单晶在 YAG:Nd³⁺ 激光器光泵下能产生较高的激光输出功率(其低温峰值功率效率高达 37%), 并且能实现 1.6~1.8 μm 连续可调。因而 MgF₂:Ni²⁺ 单晶是一种很有应用前景的激光晶体。实验表明激光运转与 Ni²⁺ 离子的 ³T_{2g} 和 ³T_{1g} 能级密切相关, 激光作用产生在 Ni²⁺ 离子 ³T_{2g}→³A_{2g} 电子跃迁的振动边带上。由于 MgF₂:Ni²⁺ 是金红石结构, 点群对称性 D_{2h}, Ni²⁺ 离子的环境发生畸变, ³T_{2g} 和 ³T_{1g} 发生分裂。为了进一步了解激光的运转机制, 有必要研究低对称晶场对于能级的影响。然而, 由于振动带的淹没以及精确标识观察吸收峰的困难, 所以难从实验上精确给出 ³T_{2g}、³T_{1g} 在低对称场下的分裂值。

本文使用自旋极化的 SCF-X_α-SW 方法直接计算具有 D_{2h} 对称性的络合物(NiF₆)⁴⁻, 给出了激光单晶 MgF₂:Ni²⁺ 的分子轨道和单电子波函数。并且利用态的自旋极化, 在低对称晶场作用下给出 ³T_{2g} 和 ³T_{1g} 的子能级位置。计算的晶格场轨道主要是 Ni²⁺ 的 d⁸ 能级。从群论分析得知, 基态[(t_{2g})⁶(e_g)²]时电子从 t_{2g}↓ 的三个分裂轨道向 e_g↓ 中的 b_g↓ 跃迁, 可以近似得到 ³T_{2g} 的三个子能级 ³B_{3g}、³B_{2g} 和 ³B_g。而电子从 t_{2g}↓ 的分裂轨道向 e_g↓ 中的 a_g↓ 跃迁, 可以近似得到 ³T_{1g} 的三个子能级 ³B_{2g}、³B_{3g} 和 ³B_g。作以上跃迁的过渡态计算, 就得到了 ³T_{2g} 和 ³T_{1g} 的子能级位置。可以看出, 计算的 ³T_{2g} 和 ³T_{1g} 的子能级位置与实验吸收峰值相当接近。低对称场引起的能级分裂约为 200 cm⁻¹, 比其他文献提供的自旋轨道耦合产生的分裂大得多。

引入 Noodleman 交替积分的 SCF-X_α-SW 方法计算电偶极跃迁几率与实验符合得相当好。可是基态 ³A_{2g} 到 ³T_{2g} 和 ³T_{1g} 的电偶极跃迁是禁戒的。实验上得出 ³A_{2g}→³T_{2g} 主要是磁偶极跃迁, ³A_{2g}→³T_{1g} 主要是电子-振动跃迁。对于磁偶极跃迁强度的 X_α 计算尚未见到报道, 由于磁偶极算符与径向波函数的形式无关, 预料其 X_α 计算精度较高, 所以我们就将 Karplus 电荷分配法引入 X₂ 方法中, 首次进行了磁偶极跃迁强度的 X_α 计算。