

УДК 535.343.2, 539.184

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ RE^{3+} С НЕОДНОРОДНЫМ ПОЛЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ

Г.Г. ДЕМИРХАНЫАН^{1,2}, Р.Б. КОСТАНЫАН¹, В.М. МЫХИТАРЯН^{1*}

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна,

Ереван, Армения

*e-mail: vm@ipr.sci.am

(Поступила в редакцию 7 июня 2017 г.)

Предложена схема вычислений вероятности дипольно-запрещённого $f-f$ перехода при взаимодействии примесного иона RE^{3+} с неоднородным полем возбуждающего излучения. Показано, что в рассматриваемом случае запрет на электро-дипольные переходы может быть снят без привлечения теории вынужденных электро-дипольных переходов Джадда–Офельта. Проведена количественная оценка поперечного сечения поглощения кристалла $YAG:Er^{3+}$ на длине волны 1530 нм ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) для простейшей модели неоднородно-поляризованного возбуждающего излучения.

1. Введение

Как известно, электро-дипольные (ЭД) переходы между уровнями одной и той же электронной конфигурации запрещены (правило Лапорта), а незапрещённые электрические квадрупольные и магнитно-дипольные переходы слишком слабы, и ими невозможно объяснить интенсивные спектральные линии в оптических спектрах примесного поглощения и излучения кристаллов, легированных трёхвалентными ионами группы редких земель (RE^{3+}). С целью решения этой проблемы Джаддом [1] и Офельтом [2] была разработана теория косвенных электро-дипольных (КЭД) переходов. В теории Джадда–Офельта в первом порядке теории возмущений учитывается перемешивание волновых функций основной и возбуждённых электронных конфигураций нечётными компонентами кристаллического поля (КП). На практике при определении спектроскопических характеристик примесных кристаллов используется так называемая приближённая теория Джадда–Офельта, ограничивающаяся рассмотрением мультиплет–мультиплетных переходов и содержащая три параметра интенсивности, величины которых определяются из условия наилучшего согласия расчётных и экспериментальных значений коэффициентов поглощения. В работе [3] теория

Джадда–Офельта применена для анализа σ - и π -поляризованных спектров легированных кристаллов. При этом для каждой поляризации вводится своя тройка параметров. Следует отметить, что пренебрежение штарковской структурой оптического спектра примесного иона создаёт определённые трудности при анализе немногочисленных оптических спектров ионов Yb^{3+} и Ce^{3+} , имеющих по два мультиплета: ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$. Выражение для силы линии межштарковского КЭД перехода получено в работах [4, 5].

В работах [6, 7] рассмотрена возможность поглощения на дипольно-запрещённых переходах за счёт взаимодействия высших мультиполей поля излучения с квадрупольным моментом атома. В частности, рассмотрены переходы между уровнями атома цезия под действием неоднородного поля излучения, обусловленного наноструктурой среды [7]. Отметим, что для возбуждения атомных уровней на дипольно-запрещённых переходах изначально может быть сформирован лазерный пучок с соответствующим мультипольным моментом [8].

В настоящей работе рассматривается отличная от механизма Джадда–Офельта возможность снятия запрета на ЭД переходы, обусловленная неоднородностью поля излучения лазера.

2. Вероятность f – f перехода, индуцированного взаимодействием RE^{3+} иона с неоднородным полем излучения

Как известно, гамильтониан примесного иона в присутствии слабого внешнего электромагнитного поля с вектор-потенциалом \mathbf{A} имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (1)$$

где e и m – заряд и масса электрона, c – скорость света, $\hat{\mathbf{p}}$ – оператор импульса электрона, $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{ion}} + \hat{V}_{\text{cf}}$ (\hat{H}_{ion} и \hat{V}_{cf} – гамильтониан свободного иона и потенциал КП).

Вероятность поглощения примесным ионом падающего монохроматического излучения в первом порядке теории возмущений определяется формулой

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \left\langle \Psi_f \left| \hat{V}_0 \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 g(\omega), \quad (2)$$

где Ψ_i и ε_i (Ψ_f и ε_f) – соответственно волновая функция и энергия основного (возбуждённого) состояния примесного иона, \hbar – постоянная Планка, ω – частота падающего излучения, $g(\omega)$ – интеграл перекрытия спектров падающего излучения и поглощения примесного иона, \hat{V}_0 – индуцирующее переход возмущение, составляющее

$$\hat{V}_0 = -\frac{e}{mc} \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \quad (3)$$

\mathbf{k} и $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$ – волновой вектор и амплитуда вектор-потенциала падающей волны. Ограничиваясь длинноволновым приближением $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$, положим $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$.

Хорошо известно, что в случае, когда \mathbf{A}_0 не зависит от координаты \mathbf{r} , матричный элемент оператора \widehat{V}_0 сводится к матричному элементу дипольного момента $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$:

$$\langle \Psi_f | \widehat{V}_0 | \Psi_i \rangle = -i \frac{\Delta \varepsilon_{fi}}{\hbar c} \mathbf{A}_0 \left| \langle \Psi_f | \mathbf{d} | \Psi_i \rangle \right|^2 g(\omega), \quad (4)$$

где $\varepsilon_{fi} = \varepsilon_f - \varepsilon_i$.

В случае внутрiconфигурационных f - f переходов волновые функции Ψ_f и Ψ_i имеют одинаковую чётность и матричный элемент ЭД перехода зануляется; возникает необходимость применения теории Джадда–Офельта КЭД переходов.

Однако, когда амплитуда вектор-потенциала поля излучения зависит от координаты \mathbf{r} , дело обстоит иначе. В этом случае в длинноволновом приближении матричный элемент перехода принимает вид (здесь учтено коммутационное соотношение $[\widehat{H}_0, \mathbf{A}(\mathbf{r})] = 0$):

$$\langle \Psi_f | \widehat{V}_0 | \Psi_i \rangle = -i \frac{\Delta \varepsilon_{fi}}{\hbar c} \left| \langle \Psi_f | \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{d} | \Psi_i \rangle \right|^2 g(\omega). \quad (5)$$

Когда в точке нахождения примесного иона поле излучения неоднородно-поляризовано, вектор-потенциал содержит также высшие мультипольные моменты. Тогда из формулы (5) видно, что матричный элемент перехода отличен от нуля и без учёта перемешивания волновых функций различных чётностей.

Рассмотрим, в частности, взаимодействие монохроматического неоднородно-поляризованного излучения с примесным ионом, расположенным в центре пучка. Предположим, что начало координат совмещено с ядром N примесного иона и ось z направлена вдоль распространения падающего излучения (рис.1). Рассмотрим простейший случай, когда амплитуда вектор-потенциала электромагнитного поля, действующего на оптический электрон примесного иона, имеет вид [8]

$$\mathbf{A}_0(\mathbf{r}', z) = A_1(x\mathbf{i} - y\mathbf{j})e^{-ikz}, \quad (6)$$

где A_1 – постоянная величина и \mathbf{r}' – проекция радиус-вектора \mathbf{r} оптического электрона примесного иона на плоскость xy . Соответственно электрическое \mathbf{E} и магнитное \mathbf{H} поля выразятся формулами

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = ikA_1(x\mathbf{i} - y\mathbf{j})e^{-ikz}, \quad (7)$$

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A} = ikA_1(-y\mathbf{i} - x\mathbf{j})e^{-ikz}.$$

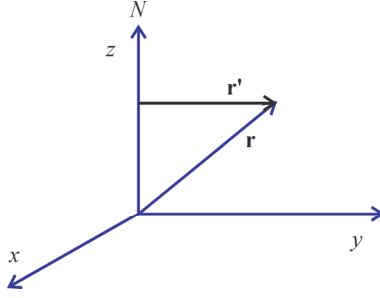


Рис.1. Начало координат совмещено с ядром N примесного иона и ось z направлена вдоль распространения падающего излучения.

Векторные представления электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{H} полей в плоскости xy представлены на рис.2.

Легко проверить, что вектор-потенциал (6) удовлетворяет условию $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$, так что в соответствии с формулой (5) для матричного элемента перехода получим

$$\langle \Psi_f | \hat{V}_0 | \Psi_i \rangle = -i \frac{\Delta \varepsilon_{fi}}{\hbar c} \langle \Psi_f | (x d_x - y d_y) e^{-izk_z} | \Psi_i \rangle,$$

или в длинноволновом пределе $zk_z \ll 1$, подставляя $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$, для вероятности перехода получим

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{e\omega_{fi} A_1}{c} \right) \left| \langle \Psi_f | x^2 - y^2 | \Psi_i \rangle \right|^2 g(\omega). \quad (8)$$

Величину A_1 выразим через плотность энергии падающего излучения

$$\rho_\omega = \overline{E^2} / 4\pi, \quad (9)$$

где n – показатель преломления среды и $\mathbf{E} = -i(n\omega/c) A_1 (x\mathbf{i} - y\mathbf{j}) e^{-ik_z z}$ – напряжённость электрического поля падающего излучения

$$A_1^2 = \frac{4\pi c^2}{\omega^2 n^2 \langle r^2 \rangle} \rho_\omega. \quad (10)$$

Здесь $\langle r^2 \rangle$ – среднее значение квадрата радиус-вектора оптического электрона примесного иона.

Подставляя выражение (10) в формулу (8), для вероятности перехода получим

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{8\pi^2 e^2}{\hbar^2 n^2 \langle r^2 \rangle} \rho_\omega \left| \langle \Psi_f | x^2 - y^2 | \Psi_i \rangle \right|^2 g(\omega), \quad (11)$$

а для сечения перехода $\sigma_{i \rightarrow f} = \hbar \omega n w_{i \rightarrow f} / c \rho_\omega$:

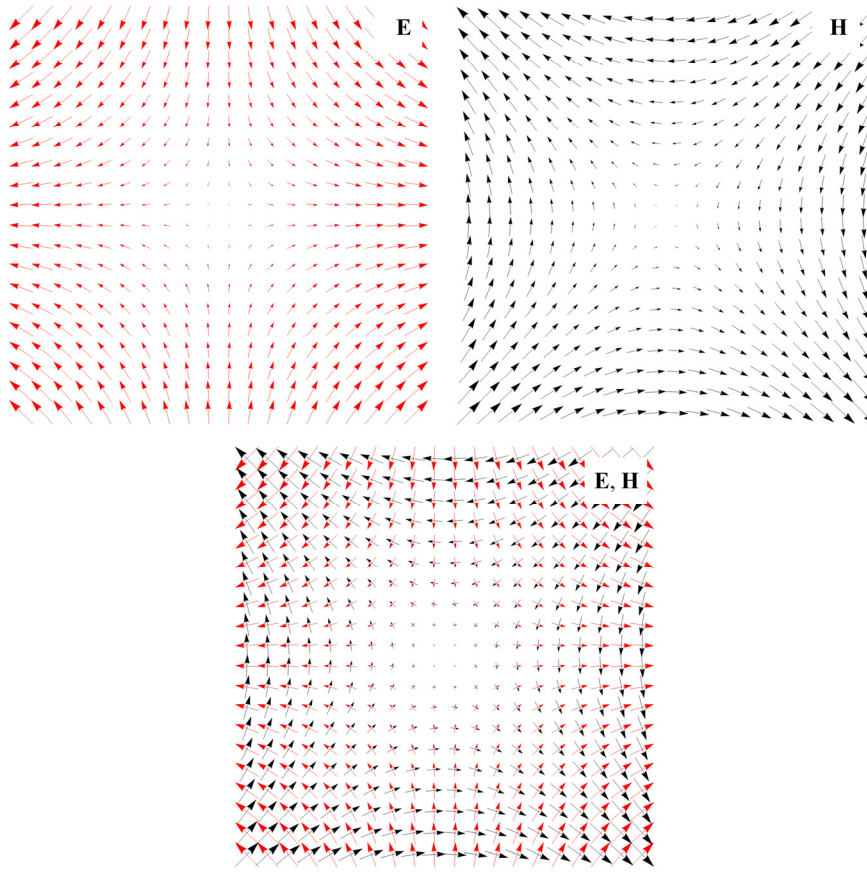


Рис.2. Векторное представление электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{H} полей в области с линейными размерами порядка длины волны в плоскости xu в случае вектора-потенциала (6).

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{8\pi^2 e^2 \omega}{\hbar n c \langle r^2 \rangle} \left| \langle \Psi_f | x^2 - y^2 | \Psi_i \rangle \right|^2 g(\omega). \quad (12)$$

Отметим, что рассмотренная выше простейшая зависимость (6) вектор-потенциала от координат приводит к возникновению квадрупольных матричных элементов (8). В то же время, как известно, в величины спектроскопических характеристик активированных ионами RE^{3+} кристаллов существенный вклад вносят также октупольные и шестипольные матричные элементы. Для получения всех отличных от нуля вкладов в матричный элемент перехода в качестве модельного вектор-потенциала можно взять выражение в виде ротора

$$\mathbf{A}_0(\mathbf{r}', z) = A_1 \left(\frac{\partial U(x, y)}{\partial y} \mathbf{i} - \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \mathbf{j} \right) e^{-izk_z},$$

где $U(x, y)$ – производящая функция вектор-потенциала. Тогда, в результате

выполнения вышеописанной процедуры вычислений помимо квадрупольных матричных элементов получим октупольные $\sim \langle r^4 \rangle \langle \Psi_f \| Y_4 \| \Psi_i \rangle$ и шестипольные $\sim \langle r^6 \rangle \langle \Psi_f \| Y_6 \| \Psi_i \rangle$ матричные элементы.

3. Оценка вероятности перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ иона Er^{3+}

Здесь приводится численная оценка поперечного сечения дипольно-запрещённого перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} . Вычисление матричных элементов между состояниями с волновыми функциями в $LSJM$ -представлении (L , S и J – орбитальный, спиновый и полный угловой моменты, M – проекция J) удобно проводить сферическими функциями, переходя от декартовых координат к сферическим:

$$x = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_{1-1} - Y_{11}), \quad y = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_{1-1} + Y_{11}).$$

Тогда, используя формулу $Y_{1\pm 1}^2 = \sqrt{\frac{3}{10\pi}} r^2 Y_{2\pm 2}$, представим оператор, индуцирующий переход, в виде

$$x^2 - y^2 = \sqrt{\frac{2\pi}{15}} r^2 (Y_{22} + Y_{2-2}).$$

В результате, для матричного элемента перехода $i \rightarrow f$ получим

$$\left| \langle \Psi_f | x^2 - y^2 | \Psi_i \rangle \right|^2 = \frac{2\pi}{15} \langle r^2 \rangle^2 \left| \langle \Psi_f | Y_{22} | \Psi_i \rangle + \langle \Psi_f | Y_{2-2} | \Psi_i \rangle \right|^2. \quad (13)$$

Для проведения количественной оценки рассмотрим переход между восьмикратно вырожденным основным ${}^4I_{15/2}$ и семикратно вырожденным первым возбуждённым ${}^4I_{13/2}$ мультиплетами иона Er^{3+} , пренебрегая штарковской структурой энергетических уровней. Отметим, что поскольку при вычислении вероятности перехода между вырожденными состояниями необходимо провести суммирование по конечным и усреднение по начальным состояниям, то правую часть выражения (13) следует записать в виде

$$\frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_f, M_i} \left| \langle {}^4I_{15/2} M_i | Y_{22} + Y_{2-2} | {}^4I_{13/2} M_f \rangle \right|^2. \quad (14)$$

Далее, применяя теорему Вигнера–Эккарта, отделим приведённый матричный элемент $\langle {}^4I_{15/2} | Y_2 | {}^4I_{13/2} \rangle$ и проведём суммирование соответствующих коэффициентов Клебша–Гордона по проекциям угловых моментов. В результате получим

$$\frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_f, M_i} \left| \left\langle {}^4I_{15/2}M_i | Y_{22} + Y_{2-2} | {}^4I_{13/2}M_f \right\rangle \right|^2 = 0.06 \left| \left\langle {}^4I_{15/2}M_i \| Y_2 \| {}^4I_{13/2}M_f \right\rangle \right|^2.$$

Величина приведённого матричного элемента, рассчитанного по генеалогической схеме Рака [9], составляет $\left| \left\langle {}^4I_{15/2}M_i \| Y_2 \| {}^4I_{13/2}M_f \right\rangle \right|^2 = 0.0148$. Таким образом, для матричного элемента перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ получим $\left| \left\langle {}^4I_{15/2} | x^2 - y^2 | {}^4I_{13/2} \right\rangle \right|^2 = 5.5 \times 10^{-5} \langle r^2 \rangle^2$. Среднее значение квадрата радиус-вектора оптического электрона иона Er^{3+} равно $\langle r^2 \rangle^2 = 0.666$ а. е. [10]. Для оценки величины $g(\omega)$ предположим, что падающее излучение имеет гауссовскую форму линии с шириной 10 нм и центром на частоте 6500 см^{-1} перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, а спектр поглощения примесного иона имеет лоренцевскую форму линии с шириной 5 нм. Проводя численное вычисление, получим $g(\omega) \approx 1.1 \times 10^{-14} \text{ Гц}^{-1}$. Подставляя указанные значения и $n = 1.8$ в формулу (12) для сечения перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, получим значение $\sigma = 4.3 \times 10^{-21} \text{ см}^2$. Характерная величина поперечного сечения поглощения кристалла YAG:Er^{3+} на длине волны 1530 нм при комнатной температуре составляет $\sigma_{\text{exp}} = 1.3 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ [11].

4. Заключение

Таким образом, при определённых условиях неоднородное поле излучения снимает запрет на внутриконтинуальные ЭД переходы. При этом вклад в величину силы линии ЭД перехода определяется малым параметром $\delta = \sqrt{\langle r^2 \rangle} / \lambda$, величина которого для длин волн в области инфракрасного излучения (1500–2000 нм) с учётом $\langle r^2 \rangle^2 \sim 1$ а. е. составляет $2.5\text{--}3.5 \times 10^{-5}$. Это приводит к уменьшению вероятности ЭД перехода до значений $10^3\text{--}10^4 \text{ с}^{-1}$, что вполне согласуется с известными экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. **B.R. Judd.** Phys. Rev., **127**, 750 (1962).
2. **G.S. Ofelt.** J. Chem. Phys., **37**, 511 (1962).
3. **H. Dai, O.M. Stafsudd.** J. Phys. Chem. Solid., **52**, 367 (1991).
4. **G.G. Demirkhanyan.** Laser Physics, **16**, 1054 (2006).
5. **G.G. Demirkhanyan, R.B. Kostanyan.** Inter. Conf. Laser Phys. 2010, Proc. SPIE, **7998**, 799805 (2010).
6. **D.S. Bethum.** Opt. Lett., **6**, 287 (1981).
7. **A.M. Kern, J.F. Martin.** Phys. Rev. A, **85**, 022501 (2012).
8. **Q. Zhan.** Adv. Opt. Photon., **1**, 157 (2009).
9. **А.П. Юцис, А.Ю. Саукинас.** Математические основы теории атома. Вильнюс, Минтис, 1973.
10. **А. Абрагам, Б. Блини.** Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 2, Москва, Мир, 1973.
11. **D.C. Brown.** Laser Phys., **24**, 085003 (2014).

RE³⁺ ԽԱՌՆՈՒՐԴԱՅԻՆ ԻՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱՆՀԱՄԱՍԵՌ ԴԱՇՏԻ ՀԵՏ

Գ.Գ. ԴԵՄԻՐԽԱՆՅԱՆ, Ռ.Բ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Վ.Մ. ՄԵԽԻՏԱՐՅԱՆ

Առաջարկված է զրգռող ճառագայթի անհամասեռ դաշտի հետ RE³⁺ խառնուրդային իոնների փոխազդեցության դեպքում դիպոլ-արգելված $f-f$ անցումների հավանականությունների հաշվարկի սխեմա: Ցույց է տրվում, որ այս դեպքում էլեկտրական դիպոլային անցումների արգելանքը կարող է վերանալ առանց Ջադ-Օֆելտի ստիպողական անցումների տեսությունը կիրառելու: Անհամասեռ բևեռացված զրգռող ճառագայթման պարզագույն մոդելի համար կատարված է YAG:Er³⁺ բյուրեղի 1530 նմ ալիքի երկարության վրա (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) կլանման լայնական կտրվածքի քանակական գնահատականը:

INTERACTION OF RE³⁺ IMPURITY IONS
WITH INHOMOGENEOUS FIELD OF RADIATION

G.G. DEMIRKHANDYAN, R.B. KOSTANYAN, V.M. MEKHITARIAN

A scheme for calculating the probability of a dipole-forbidden $f-f$ transition during interaction of an RE³⁺ impurity ion with an inhomogeneous exciting radiation field is proposed. It is shown that in the case under consideration the prohibition of electric-dipole transitions can be removed without invoking the Judd-Ofelt theory of induced electric-dipole transitions. The quantitative estimation of absorption cross-section of YAG:Er³⁺ crystal at 1530 nm wavelength (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) was carried out for the simplest model of inhomogeneous exciting radiation.