Fyzika laserových generátorů Fyzika laserů s přechodovými kovy

### Jan Šulc

Katedra fyzikální elektroniky České vysoké učení technické jan.sulc@fjfi.cvut.cz

11. března 2021

▲□▶ ▲□▶ ▲ 三▶ ▲ 三▶ - 三 - のへぐ

Fyzika laserových generátorů Fyzika laserů s přechodovými kovy

### Jan Šulc

Katedra fyzikální elektroniky České vysoké učení technické jan.sulc@fjfi.cvut.cz

11. března 2021

▲□▶ ▲□▶ ▲ 三▶ ▲ 三▶ - 三 - のへぐ

# Aktivátory pevnolátkových iontových laserů

1																	2
Н																He	
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											В	С	Ν	0	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	Ρ	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	$\mathbf{Sc}$	Ti	V	$\mathbf{Cr}$	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
										1							
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
37 Rb	38 Sr	39 Y	$^{40}$ Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	$_{ m Sn}^{ m 50}$	$^{51}$ Sb	$^{52}$ Te	53 I	54 Xe
37 Rb 55	38 Sr 56	<sup>39</sup> Y La-	40 Zr 72	41 Nb 73	42 Mo 74	43 Tc 75	44 Ru 76	45 Rh 77	46 Pd 78	47 Ag 79	48 Cd 80	49 In 81	50 Sn 82	51 Sb 83	52 Te 84	53 I 85	54 Xe 86
37 Rb 55 Cs	38 Sr 56 Ba	<sup>39</sup> Y La- Lu	40 Zr 72 Hf	41 Nb 73 Ta	42 Mo 74 W	43 Tc 75 Re	44 Ru 76 Os	45 Rh 77 Ir	46 Pd 78 Pt	47 Ag 79 Au	48 Cd 80 Hg	49 In 81 Tl	50 Sn 82 Pb	51 Sb 83 Bi	52 Te 84 Po	53 I 85 At	54 Xe 86 Rn
37 Rb 55 Cs 87	38 Sr 56 Ba 88	<sup>39</sup> Y La- Lu Ac-	40 Zr 72 Hf 104	41 Nb 73 Ta 105	42 Mo 74 W 106	43 Tc 75 Re 107	44 Ru 76 Os 108	45 Rh 77 Ir 109	46 Pd 78 Pt	47 Ag 79 Au	48 Cd 80 Hg	49 In 81 Tl	50 Sn 82 Pb	51 Sb 83 Bi	52 Te 84 Po	53 I 85 At	54 Xe 86 Rn

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	$\mathbf{Ce}$	$\mathbf{Pr}$	Nd	Pm	$\mathbf{Sm}$	$\mathbf{E}\mathbf{u}$	Gd	$\mathbf{Tb}$	Dy	Ho	Er	$\mathbf{Tm}$	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

◆□▶ ◆□▶ ◆臣▶ ◆臣▶ 臣 のへぐ

▲□▶▲圖▶▲≣▶▲≣▶ ≣ のQ@

◆□▶ ◆□▶ ◆臣▶ ◆臣▶ 臣 のへぐ

lonty vzácných zemin

 Valenční 4f elektrony stíní elektrony z podslupek 5s a 5p, které mají menší energii, ale větší poloměr

◆□▶ ◆□▶ ◆ □▶ ◆ □▶ ─ □ ─ の < @

- Valenční 4f elektrony stíní elektrony z podslupek 5s a 5p, které mají menší energii, ale větší poloměr
- Slabá interakce s vnějším polem ⇒ úzké emisní a absorpční čáry



◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

# lonty přechodových prvků

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

- Valenční 4f elektrony stíní elektrony z podslupek 5s a 5p, které mají menší energii, ale větší poloměr
- Slabá interakce s vnějším polem ⇒ úzké emisní a absorpční čáry



- Valenční 4f elektrony stíní elektrony z podslupek 5s a 5p, které mají menší energii, ale větší poloměr
- Slabá interakce s vnějším polem ⇒ úzké emisní a absorpční čáry



### lonty přechodových prvků

 Valenční elektrony v podslupce 3*d* na vnějším okraji elektronového obalu jsou v přímé interakci s okolím

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

- Valenční 4f elektrony stíní elektrony z podslupek 5s a 5p, které mají menší energii, ale větší poloměr
- ► Slabá interakce s vnějším polem ⇒ úzké emisní a absorpční čáry

# lonty přechodových prvků

 Valenční elektrony v podslupce 3d na vnějším okraji elektronového obalu jsou v přímé interakci s okolím

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

 Silná interakce s fonony – široké absorpční a emisní čáry



# **Yb:YAG** c = 10 % Yb/Y L = 3 mm D = 3 mm

**Cr:YAG** To = 75 % L = 2.8 mm D = 3 mm









Absorpční a emisní spektra přechodových kovů jsou charakteristické svou pásovou strukturou. Na této širokopásmové struktuře však mohou být superponovány také relativně úzké čáry. Například u rubínu ( $Cr^{3+}:AI_1O_3$ ) jsou využity široké absorpční pásy pro efektivní čerpání, zatím co úzká emisní čára odpovídající přechodu z excitované hladiny <sup>2</sup>*E* na základní hladinu <sup>4</sup>*A*<sub>2</sub> je využita pro laserovou generaci. Laserová matrice v případě přechodový kovů silně ovlivňuje jejich chování. Umístění aktivního iontu do materiálů s různou symetrií se tak může projevit na charakteru jeho spektroskopických vlastností – struktura spektra, intenzita. Ale i v případě, že jsou srovnávány matrice se stejnou symetrii, může různá síla krystalového pole ovlivnit polohu energetických úrovní.

(ロ) (同) (三) (三) (三) (三) (○) (○)

 Po odtržení 2 až 5 valenčních elektronů jsou zbývající opticky aktivní 3d elektrony vystaveny poli ligandů

- Po odtržení 2 až 5 valenčních elektronů jsou zbývající opticky aktivní 3d elektrony vystaveny poli ligandů
- Vliv matrice

- Po odtržení 2 až 5 valenčních elektronů jsou zbývající opticky aktivní 3d elektrony vystaveny poli ligandů
- Vliv matrice
  - symetrie (pole)

- Po odtržení 2 až 5 valenčních elektronů jsou zbývající opticky aktivní 3d elektrony vystaveny poli ligandů
- Vliv matrice
  - symetrie (pole)
  - síla pole

< □ > < 同 > < Ξ > < Ξ > < Ξ > < Ξ < </p>

- Po odtržení 2 až 5 valenčních elektronů jsou zbývající opticky aktivní 3d elektrony vystaveny poli ligandů
- Vliv matrice
  - symetrie (pole)
  - síla pole
  - spektrum fononů



< □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □

spektrum fononů

#### Fyzika aktivního prostředí laserů s přechodovými kovy – d-orbitaly



 Efektivní potenciál jádra > odpuzování valenčních elektronů > krystalové pole > spin-orbitální interakce

 Efektivní potenciál jádra > odpuzování valenčních elektronů > krystalové pole > spin-orbitální interakce

< □ > < 同 > < Ξ > < Ξ > < Ξ > < Ξ < </p>

Teorie Tanabe-Sagano [?]

- Efektivní potenciál jádra > odpuzování valenčních elektronů > krystalové pole > spin-orbitální interakce
- Teorie Tanabe-Sagano [?]
  - pro komplexní molekulu aktivního iontu obklopeného šesti ligandy tvořícími osmistěn – symetrie oktaedru (např. Cr:YAG)



- Efektivní potenciál jádra > odpuzování valenčních elektronů > krystalové pole > spin-orbitální interakce
- Teorie Tanabe-Sagano [?]
  - pro komplexní molekulu aktivního iontu obklopeného šesti ligandy tvořícími osmistěn – symetrie oktaedru (např. Cr:YAG)

▲□▶ ▲□▶ ▲ 三▶ ▲ 三▶ - 三■ - のへぐ



ligandy = bodové náboje

- Efektivní potenciál jádra > odpuzování valenčních elektronů > krystalové pole > spin-orbitální interakce
- Teorie Tanabe-Sagano [?]
  - pro komplexní molekulu aktivního iontu obklopeného šesti ligandy tvořícími osmistěn – symetrie oktaedru (např. Cr:YAG)



- ligandy = bodové náboje
- řešení energetických stavů tohoto systému při uvážení vzájemné interakce orbitalu aktivního iontu a ligandů, nalezení matice energie a její diagonalizaci.

- Efektivní potenciál jádra > odpuzování valenčních elektronů > krystalové pole > spin-orbitální interakce
- Teorie Tanabe-Sagano [?]
  - pro komplexní molekulu aktivního iontu obklopeného šesti ligandy tvořícími osmistěn – symetrie oktaedru (např. Cr:YAG)



- ligandy = bodové náboje
- řešení energetických stavů tohoto systému při uvážení vzájemné interakce orbitalu aktivního iontu a ligandů, nalezení matice energie a její diagonalizaci.
- odchylka od symetrie oktaedru se bere jako další porucha (např. Cr:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

- Efektivní potenciál jádra > odpuzování valenčních elektronů > krystalové pole > spin-orbitální interakce
- Teorie Tanabe-Sagano [?]
  - pro komplexní molekulu aktivního iontu obklopeného šesti ligandy tvořícími osmistěn – symetrie oktaedru (např. Cr:YAG)



- ligandy = bodové náboje
- řešení energetických stavů tohoto systému při uvážení vzájemné interakce orbitalu aktivního iontu a ligandů, nalezení matice energie a její diagonalizaci.
- odchylka od symetrie oktaedru se bere jako další porucha (např. Cr:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Další opravy Jahn-Tellerův efekt

Energie orbitů molekuly může být vyjádřena pomocí Racahových parametrů *A*, *B* a *C*, které jsou vyjádřeny jako Slaterovy integrály. Člen *A* je přitom aditivní pro všechny diagonální prvky matice energie a na rozdíl energie nemá tedy vliv. Členy *B* a *C* vystupují v nediagonálních prvcích, ale Tanabe a Sugano zjistili že poměr  $\gamma = C/B$  je konstanta z intervalu od 4 do 5. Malý nárůst tohoto poměru odpovídá růstu náboje jádra, zatím co počet elektronů zůstává konstantní. Na popis vzájemného odpuzování elektronů uvnitř molekuly proto stačí obvykle pouze jeden parametr. Obvykle je to Racahův parametr *B* a proto jsou výsledky Tanabe-Sugano obvykle tímto parametrem normalizované.

Rozdíly energie mezi různými hladinami byli spočteny pro všechny kombinace elektronů v oktaedrálním poli a jsou reprezentovány Tanabe-Suganovými diagramy. Obvykle tyto diagramy zobrazují rozdíl energie mezi různými energetickými hladinami normalizovaný parametrem *B* jako funkci parametru pole krystalu *Dq* rovněž normalizovaném pomocí *B*. Pro případ 3*d* elektronů je tento diagram uveden na obrázku **??** ( $\gamma = 4,5$ ). Lze ho aplikovat například na třikrát ionizovaný chrom. Ačkoliv se parametr *Dq* zvětšuje, energetické rozdíly mezi hladinami se asymptoticky blíží konstantě, nebo lineárně rostou s *Dq*. Takové chování lze očekávat právě pro velké hodnoty parametru *Dq*, kdy dominují diagonální členy, neboť pole krystalu přispívá především právě k nim.

$$\begin{array}{ccc} 3d\varepsilon & 3d\Gamma \\ -4Dq & +6Dq \\ 3\times \mbox{ degenerovan} \acute{y} & 2\times \mbox{ degenerovan} \acute{y} \\ x = -iR(r)\Big[Y_{21}(\theta,\phi) - Y_{2-1}(\theta,\phi)\Big]/2^{1/2} & u = R(r)Y_{20}(\theta,\phi) \\ y = -R(r)\Big[Y_{21}(\theta,\phi) + Y_{2-1}(\theta,\phi)\Big]/2^{1/2} & v = R(r)\left[Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi)\right]/2^{1/2} \\ z = iR(r)\Big[Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi)\Big]/2^{1/2} \\ maxima \ mezi \ pozice \ ligandů & maxima \ ve \ směru \ ligandů \\ \end{array}$$

3dГ +6Dq

◆□▶ ◆□▶ ◆ □▶ ◆ □▶ ─ □ ─ の < @

$$\begin{array}{ccc} 3d\varepsilon & 3d\Gamma \\ -4Dq & +6Dq \\ 3\times \mbox{ degenerovaný} & 2\times \mbox{ degenerovaný} \\ x = -iR(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) - Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & u = R(r) Y_{20}(\theta,\phi) \\ y = -R(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) + Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & v = R(r) \left[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \right] / 2^{1/2} \\ z = iR(r) \Big[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} \\ maxima mezi pozice ligandů & maxima ve směru ligandů \\ \end{array}$$

▲□▶ ▲□▶ ▲ 三▶ ▲ 三▶ - 三 - のへぐ

Dq je parametr síly pole krystalu (míru překrytí 3d orbitalu s orbity ligandů)

$$\begin{array}{ccc} 3d\varepsilon & 3d\Gamma \\ -4Dq & +6Dq \\ 3\times \mbox{ degenerovan} \acute{y} & 2\times \mbox{ degenerovan} \acute{y} \\ x = -iR(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) - Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & u = R(r) Y_{20}(\theta,\phi) \\ y = -R(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) + Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & v = R(r) \left[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \right] / 2^{1/2} \\ z = iR(r) \Big[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} \\ maxima mezi pozice ligandů maxima ve směru ligandů$$

- Dq je parametr síly pole krystalu (míru překrytí 3d orbitalu s orbity ligandů)
- ► R(r) normovaná radiální vlnová funkce,  $Y_{mn}(\theta, \phi)$  normované kulové funkce

$$\begin{array}{ccc} 3d\varepsilon & 3d\Gamma \\ -4Dq & +6Dq \\ 3\times \mbox{ degenerovaný} & 2\times \mbox{ degenerovaný} \\ x = -iR(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) - Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & u = R(r) Y_{20}(\theta,\phi) \\ y = -R(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) + Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & v = R(r) \left[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \right] / 2^{1/2} \\ z = iR(r) \Big[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} \\ maxima mezi pozice ligandů & maxima ve směru ligandů \\ \end{array}$$

- Dq je parametr síly pole krystalu (míru překrytí 3d orbitalu s orbity ligandů)
- ► R(r) normovaná radiální vlnová funkce,  $Y_{mn}(\theta, \phi)$  normované kulové funkce
- Energie komplexu může být vyjádřena pomocí Racahových parametrů A, B a C (Slaterovy integrály)

$$\begin{array}{ccc} 3d\varepsilon & 3d\Gamma \\ -4Dq & +6Dq \\ 3\times \mbox{ degenerovaný} & 2\times \mbox{ degenerovaný} \\ x = -iR(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) - Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & u = R(r) Y_{20}(\theta,\phi) \\ y = -R(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) + Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & v = R(r) \left[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \right] / 2^{1/2} \\ z = iR(r) \Big[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} \\ maxima mezi pozice ligandů & maxima ve směru ligandů \\ \end{array}$$

- Dq je parametr síly pole krystalu (míru překrytí 3d orbitalu s orbity ligandů)
- ► R(r) normovaná radiální vlnová funkce,  $Y_{mn}(\theta, \phi)$  normované kulové funkce
- Energie komplexu může být vyjádřena pomocí Racahových parametrů A, B a C (Slaterovy integrály)

(日) (日) (日) (日) (日) (日) (日)

Člen A je aditivní a na rozdíl energie nemá tedy vliv

$$\begin{array}{ccc} 3d\varepsilon & 3d\Gamma \\ -4Dq & +6Dq \\ 3\times \mbox{ degenerovaný} & 2\times \mbox{ degenerovaný} \\ x = -iR(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) - Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & u = R(r) Y_{20}(\theta,\phi) \\ y = -R(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) + Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & v = R(r) \left[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \right] / 2^{1/2} \\ z = iR(r) \Big[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} \\ maxima mezi pozice ligandů & maxima ve směru ligandů \\ \end{array}$$

- Dq je parametr síly pole krystalu (míru překrytí 3d orbitalu s orbity ligandů)
- ► R(r) normovaná radiální vlnová funkce,  $Y_{mn}(\theta, \phi)$  normované kulové funkce
- Energie komplexu může být vyjádřena pomocí Racahových parametrů A, B a C (Slaterovy integrály)

(日) (日) (日) (日) (日) (日) (日)

- Člen A je aditivní a na rozdíl energie nemá tedy vliv
- Členy B a C vystupují v nediagonálních prvcích
Hladiny 3d elektronů se rozdělí na dva sety:

$$\begin{array}{ccc} 3d\varepsilon & 3d\Gamma \\ -4Dq & +6Dq \\ 3\times \mbox{ degenerovaný} & 2\times \mbox{ degenerovaný} \\ x = -iR(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) - Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & u = R(r) Y_{20}(\theta,\phi) \\ y = -R(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) + Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & v = R(r) \left[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \right] / 2^{1/2} \\ z = iR(r) \Big[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} \\ maxima mezi pozice ligandů & maxima ve směru ligandů \\ \end{array}$$

- Dq je parametr síly pole krystalu (míru překrytí 3d orbitalu s orbity ligandů)
- ► R(r) normovaná radiální vlnová funkce,  $Y_{mn}(\theta, \phi)$  normované kulové funkce
- Energie komplexu může být vyjádřena pomocí Racahových parametrů A, B a C (Slaterovy integrály)
  - Člen A je aditivní a na rozdíl energie nemá tedy vliv
  - Členy B a C vystupují v nediagonálních prvcích
  - Tanabe a Sugano zjistili, že poměr  $\gamma = C/B$  je konstanta z intervalu od 4 do 5

Hladiny 3d elektronů se rozdělí na dva sety:

$$\begin{array}{ccc} 3d\varepsilon & 3d\Gamma \\ -4Dq & +6Dq \\ 3\times \mbox{ degenerovan} \acute{y} & 2\times \mbox{ degenerovan} \acute{y} \\ x = -iR(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) - Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & u = R(r) Y_{20}(\theta,\phi) \\ y = -R(r) \Big[ Y_{21}(\theta,\phi) + Y_{2-1}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} & v = R(r) \left[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \right] / 2^{1/2} \\ z = iR(r) \Big[ Y_{22}(\theta,\phi) - Y_{2-2}(\theta,\phi) \Big] / 2^{1/2} \\ maxima mezi pozice ligandů maxima ve směru ligandů$$

- Dq je parametr síly pole krystalu (míru překrytí 3d orbitalu s orbity ligandů)
- ► R(r) normovaná radiální vlnová funkce,  $Y_{mn}(\theta, \phi)$  normované kulové funkce
- Energie komplexu může být vyjádřena pomocí Racahových parametrů A, B a C (Slaterovy integrály)
  - Člen A je aditivní a na rozdíl energie nemá tedy vliv
  - Členy B a C vystupují v nediagonálních prvcích

  - Rozdíly energie mezi různými hladinami byli spočteny pro všechny kombinace elektronů v oktaedrálním poli – Tanabe-Suganovými diagramy. Jsou normalizované vzhledem k B (iont) a k parametru pole krystalu Dq

### Tanabe-Suganovými diagramy



Typická energetická hladina je označena takto:

<sup>(2S+1)</sup>A

・ロット (雪) (日) (日)

ъ

S spinové kvantové číslo a A je písmeno přidružené k symbolům charakterizujícím danou bodovou grupu operací symetrie

## Tanabe-Suganovými diagramy



Typická energetická hladina je označena takto:

(2S+1)A

S spinové kvantové číslo a *A* je písmeno přidružené k symbolům charakterizujícím danou bodovou grupu operací symetrie

Osmistěnné symetrii přísluší označení A1, A2, E, T1, a T2

Absorpce a emise fotonu nastává v případě, že existuje vhodný přechod mezi energetickými hladinami. Zároveň ale musí být splněna takzvaná výběrová pravidla, která souvisí s pravděpodobností uskutečnění určitého přechodu. Je zřejmé, že s existencí povoleného přechodu bude souviset silná absorpce a emise. U zakázaného přechodu tomu bude naopak. Přímo přechodovým kovům mají vztah dvě výběrová pravidla: spinové výběrové pravidlo a Laporteho výběrové pravidlo. Podle spinového výběrového pravidla může přechod nastat jen mezi hladinami, které obsahují stejný počet nespárovaných elektronů. V případě, že se přechod týká jen jediného elektronu, musí mít stejný spin na počátku i na konci přechodu. Podle jedné formulace Laporteho výběrového pravidla je přechod zakázaný jestliže jde pouze o přerozdělení elektronů majících podobný orbital uvnitř jediné kvantové slupky. Tato formulace se zvláště týká přechodových kovů, protože přechody mají sklon být mezi různými 3*d* úrovněmi, ale uvnitř stejné kvantové slupky. Například, přechody zahrnující jen přemístění náboje v jedné úrovně by byly podle tohoto pravidla zakázané.

Výběrová pravidla byla také uvažována v teorii Tanabe a Sugano. Elektrická dipólová interakce má obvykle za následek existenci dovolených přechodů mezi hladinami spojenými s emisí fotonu. Avšak pro 3*d* elektrony jsou všechny přechody mezi různými hladinami zakázané, protože všechny hladiny mají stejnou paritu. Proto je třeba uvažovat další tři interakce, které mohou vést k povolení kvantového přechodu. Je to elektrická dipólová interakce za účasti vibrací mřížky, elektrická kvadrupólová interakce a magnetická dipólová interakce. Z odhadu síly těchto interakcí vyplývá, že nejsilnější je elektrická dipólová interakce probíhající za účasti kmitů mřížky – vibrační přechody, které předpokládají účast fononů na emisi či

absorpci fotonů. Velikost vibrační interakce je asi o dva řády silnější než další nejsilnější interakce, magnetická dipólová interakce.

▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□ ● のへぐ

(ロ) (同) (三) (三) (三) (三) (○) (○)

Laportovo výběrového pravidlo přechod je zakázaný, jestliže jde pouze o přerozdělení elektronů majících podobný orbital uvnitř jediné kvantové slupky (výchozí a konečný stav má stejnou paritu).

Laportovo výběrového pravidlo přechod je zakázaný, jestliže jde pouze o přerozdělení elektronů majících podobný orbital uvnitř jediné kvantové slupky (výchozí a konečný stav má stejnou paritu).

 Pro 3d elektrony jsou všechny přechody mezi různými hladinami zakázané, protože všechny hladiny mají stejnou paritu.

(ロ) (同) (三) (三) (三) (三) (○) (○)

Laportovo výběrového pravidlo přechod je zakázaný, jestliže jde pouze o přerozdělení elektronů majících podobný orbital uvnitř jediné kvantové slupky (výchozí a konečný stav má stejnou paritu).

- Pro 3d elektrony jsou všechny přechody mezi různými hladinami zakázané, protože všechny hladiny mají stejnou paritu.
- Je třeba uvažovat další tři interakce, které mohou vést k povolení kvantového přechodu:

(ロ) (同) (三) (三) (三) (三) (○) (○)

Laportovo výběrového pravidlo přechod je zakázaný, jestliže jde pouze o přerozdělení elektronů majících podobný orbital uvnitř jediné kvantové slupky (výchozí a konečný stav má stejnou paritu).

- Pro 3d elektrony jsou všechny přechody mezi různými hladinami zakázané, protože všechny hladiny mají stejnou paritu.
- Je třeba uvažovat další tři interakce, které mohou vést k povolení kvantového přechodu:

(ロ) (同) (三) (三) (三) (三) (○) (○)

1. elektrická dipólová interakce za účasti vibrací mřížky

Laportovo výběrového pravidlo přechod je zakázaný, jestliže jde pouze o přerozdělení elektronů majících podobný orbital uvnitř jediné kvantové slupky (výchozí a konečný stav má stejnou paritu).

- Pro 3d elektrony jsou všechny přechody mezi různými hladinami zakázané, protože všechny hladiny mají stejnou paritu.
- Je třeba uvažovat další tři interakce, které mohou vést k povolení kvantového přechodu:

(ロ) (同) (三) (三) (三) (三) (○) (○)

- 1. elektrická dipólová interakce za účasti vibrací mřížky
- 2. elektrická kvadrupólová interakce

Laportovo výběrového pravidlo přechod je zakázaný, jestliže jde pouze o přerozdělení elektronů majících podobný orbital uvnitř jediné kvantové slupky (výchozí a konečný stav má stejnou paritu).

- Pro 3d elektrony jsou všechny přechody mezi různými hladinami zakázané, protože všechny hladiny mají stejnou paritu.
- Je třeba uvažovat další tři interakce, které mohou vést k povolení kvantového přechodu:

(ロ) (同) (三) (三) (三) (三) (○) (○)

- 1. elektrická dipólová interakce za účasti vibrací mřížky
- 2. elektrická kvadrupólová interakce
- 3. magnetická dipólová interakce

#### Příklad – rubín vs alexandrit

Rubín Cr<sup>3+</sup>(0,05%):Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, široké absorpční pásy, první laser (1960), úzké emisní spektrum laseru 694,3 nm, s klesající teplotou práh klesá



#### Příklad – rubín vs alexandrit

Rubín Cr<sup>3+</sup>(0,05%):Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, široké absorpční pásy, první laser (1960), úzké emisní spektrum laseru 694,3 nm, s klesající teplotou práh klesá

Alexandrit Cr<sup>3+</sup>(0,10%):BeO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, široké absorpční pásy, první "vibrační" laser za pokojové teploty (1975), přeladitelné emisní spektrum laseru od 710 do 820 nm, s rostoucí teplotou práh klesá





◆□▶ ◆□▶ ◆臣▶ ◆臣▶ ●臣 = の々で



 Rozštěpení degenerovaných energetických hladin za cenu mírné deformace okolí (snížení jeho symetrie) je energeticky výhodné.



- Rozštěpení degenerovaných energetických hladin za cenu mírné deformace okolí (snížení jeho symetrie) je energeticky výhodné.
- Pro ionty z prvního řádku přechodových kovů, vyznačující se silnou vibrační vazbu a slabou spin-orbitální vazbou, může být Jahn-Tellerovo štěpení větší než spin-orbitální štěpení.



- Rozštěpení degenerovaných energetických hladin za cenu mírné deformace okolí (snížení jeho symetrie) je energeticky výhodné.
- Pro ionty z prvního řádku přechodových kovů, vyznačující se silnou vibrační vazbu a slabou spin-orbitální vazbou, může být Jahn-Tellerovo štěpení větší než spin-orbitální štěpení.
- Teorie nad rámec Born-Oppenheimerovy aproximace iont příměsi ovlivňuje symetrii ligandů



- Rozštěpení degenerovaných energetických hladin za cenu mírné deformace okolí (snížení jeho symetrie) je energeticky výhodné.
- Pro ionty z prvního řádku přechodových kovů, vyznačující se silnou vibrační vazbu a slabou spin-orbitální vazbou, může být Jahn-Tellerovo štěpení větší než spin-orbitální štěpení.
- Teorie nad rámec Born-Oppenheimerovy aproximace iont příměsi ovlivňuje symetrii ligandů
- Potenciál typu "mexický klobouk" ⇒ "raménko" v absorpčním a emisním spektru



Příklad – Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

► Ti<sup>3+</sup> - [Xe] 3d<sup>1</sup> 4s<sup>0</sup>

◆□▶ ◆□▶ ◆臣▶ ◆臣▶ 臣 の�?

# Příklad – Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- ► Ti<sup>3+</sup> [Xe] 3d<sup>1</sup> 4s<sup>0</sup>
- ► Jen dvě hladiny, vzájemně posunuté těžiště ⇒ široké absorpční a emisní pásy bez ESA

▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□ ● のへぐ

- Ti<sup>3+</sup> [Xe] 3d<sup>1</sup> 4s<sup>0</sup>
- Jen dvě hladiny, vzájemně posunuté těžiště ⇒ široké absorpční a emisní pásy bez ESA
- J-T štěpení <sup>2</sup>E ⇒ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> symetrie kubická se deformuje na trigonální a "raménko" dále rozšiřuje absorpční a emisní pásy



◆□▶ ◆□▶ ◆□▶ ◆□▶ ● ● ● ●

- Ti<sup>3+</sup> [Xe] 3d<sup>1</sup> 4s<sup>0</sup>
- Jen dvě hladiny, vzájemně posunuté těžiště ⇒ široké absorpční a emisní pásy bez ESA
- J-T štěpení <sup>2</sup>E ⇒ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> symetrie kubická se deformuje na trigonální a "raménko" dále rozšiřuje absorpční a emisní pásy



◆□▶ ◆□▶ ◆□▶ ◆□▶ ● ● ● ●

- Ti<sup>3+</sup> [Xe] 3d<sup>1</sup> 4s<sup>0</sup>
- ► Jen dvě hladiny, vzájemně posunuté těžiště ⇒ široké absorpční a emisní pásy bez ESA
- J-T štěpení <sup>2</sup>E ⇒ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> symetrie kubická se deformuje na trigonální a "raménko" dále rozšiřuje absorpční a emisní pásy



Laditelnost laseru 670 – 1070 nm

◆□▶ ◆□▶ ◆□▶ ◆□▶ ● ● ● ●

• Délka ML impulzu  $\sim$  15 fs

- Ti<sup>3+</sup> [Xe] 3d<sup>1</sup> 4s<sup>0</sup>
- Jen dvě hladiny, vzájemně posunuté těžiště ⇒ široké absorpční a emisní pásy bez ESA
- J-T štěpení <sup>2</sup>E ⇒ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> symetrie kubická se deformuje na trigonální a "raménko" dále rozšiřuje absorpční a emisní pásy



- Laditelnost laseru 670 1070 nm
- Délka ML impulzu  $\sim$  15 fs
- Doba života na horní hladině ~ 3,5 μs

(日) (日) (日) (日) (日) (日) (日)

- Ti<sup>3+</sup> [Xe] 3d<sup>1</sup> 4s<sup>0</sup>
- Jen dvě hladiny, vzájemně posunuté těžiště ⇒ široké absorpční a emisní pásy bez ESA
- J-T štěpení <sup>2</sup>E ⇒ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> symetrie kubická se deformuje na trigonální a "raménko" dále rozšiřuje absorpční a emisní pásy



- Laditelnost laseru 670 1070 nm
- Délka ML impulzu  $\sim$  15 fs
- Doba života na horní hladině ~ 3,5 μs

(日) (日) (日) (日) (日) (日) (日)

- Ti<sup>3+</sup> [Xe] 3d<sup>1</sup> 4s<sup>0</sup>
- Jen dvě hladiny, vzájemně posunuté těžiště ⇒ široké absorpční a emisní pásy bez ESA
- J-T štěpení <sup>2</sup>E ⇒ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> symetrie kubická se deformuje na trigonální a "raménko" dále rozšiřuje absorpční a emisní pásy



- Laditelnost laseru 670 1070 nm
- Délka ML impulzu  $\sim$  15 fs
- Doba života na horní hladině ~ 3,5 μs



 lonty prvního řádků přechodových prvků (d-prvky) mají odkrytou valenční slupku a jejich elektrony silně interagují s okolím

- lonty prvního řádků přechodových prvků (d-prvky) mají odkrytou valenční slupku a jejich elektrony silně interagují s okolím
  - Široké absorpční a emisní pásy

 lonty prvního řádků přechodových prvků (d-prvky) mají odkrytou valenční slupku a jejich elektrony silně interagují s okolím

(日)

- Široké absorpční a emisní pásy
- Teorie Tanabe-Sagano (diagramy)

 lonty prvního řádků přechodových prvků (d-prvky) mají odkrytou valenční slupku a jejich elektrony silně interagují s okolím

▲□▶▲□▶▲□▶▲□▶ □ のQ@

- Široké absorpční a emisní pásy
- Teorie Tanabe-Sagano (diagramy)
- Jahn-Tellerův efekt

 lonty prvního řádků přechodových prvků (d-prvky) mají odkrytou valenční slupku a jejich elektrony silně interagují s okolím

▲□▶▲□▶▲□▶▲□▶ □ のQ@

- Široké absorpční a emisní pásy
- Teorie Tanabe-Sagano (diagramy)
- Jahn-Tellerův efekt
- Cr:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr:BeO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
## Literatura

- RICHARD C. POWELL: Physics of solid-state laser materials, Springer-Verlag, 1998
- BRIAN HENDERSON AND RALPH H. BARTRAM: Crystal-field engineering of solid-state laser materials, Cambridge University Press, 2000
- YUKITO TANABE AND SATORU SUGANO: On the absorption spectra of complex ions I., II., Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 9, No. 5, 753–779, 1954

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@

Přednášky: http://people.fjfi.cvut.cz/sulcjan1/FLT/