Известия НАН Армении, Физика, т.41, №1, с.45-49 (2006)

УДК 535.343

ВЫЧИСЛЕНИЕ СИЛЫ ЛИНИЙ МЕЖШТАРКОВСКИХ ЭЛЕКТРОДИПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ ОДНООСНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В.Г. БАБАДЖАНЯН[1], Г.Г. ДЕМИРХАНЯН[2]

[1]Институт физических исследований НАН Армении

[2]Армянский государственный педагогический университет

(Поступила в редакцию 23 февраля 2005 г.)

В рамках теории косвенных дипольных переходов получены аналитические выражения для силы поляризованных линий электродипольных переходов между штарковскими состояниями примесных редкоземельных ионов в анизотропных диэлектрических кристаллах. Развитый в работе подход может служить теоретической основой для последующих детальных спектроскопических исследований легированных анизотропных материалов.

1. Введение

В рамках теории косвенных электродипольных (ЭД) переходов нами ранее получены аналитические выражения для сил неполяризованных линий межштарковских переходов редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллах [1]. Полученные в [1] формулы применимы в полной мере для легированных стекол и кристаллов с кубической симметрией, т.е. оптически изотропных материалов. Однако, анализ большого экспериментального материала, накопленного в научной литературе относительно поляризационных и ориентационных зависимостей интенсивностей поглощения и люминесценции низкосимметричных легированных кристаллов, показывает, что анизотропия интенсивностей переходов может быть весьма значительной и для корректной интерпретации полученных результатов ею нельзя пренебрегать [2-4]. Заметим, что спектральные линии, соответствующие межштарковским переходам отдельных примесных ионов, всегда поляризованы даже в оптически изотропных материалах, и лишь усреднение по всевозможным направлениям приводит к неполяризованному (суммарному) результату. Учет анизотропии особенно важен при спектроскопических исследованиях штарковской структуры “запрещенных” спектральных линий примесных ионов в кристаллах, интенсивности которых обусловлены нарушением правил запрета кристаллическим полем матрицы [5,6].

В настоящей работе в рамках теоретических построений, аналогичных приведенным в работе [1], получены аналитические выражения для сил поляризованных линий межштарковских переходов примесных РЗ$^{3+}$ ионов в одноосных диэлектрических кристаллах..

2. Сила линии косвенного ЭД межштарковского перехода

Как и в теории Джадда–Офелта [7,8], будем считать, что запрет на дипольные переходы снимается в результате перемешивания волновых функций основной электронной конфигурации примесного РЗ иона с волновыми функциями возбужденных конфигураций противоположной четности посредством нечетных компонент кристаллического поля (КП). Представим нечетные компоненты потенциала КП (V_{odd}) и оператор дипольного момента (p_m) оптического электрона примесного иона в виде разложения по сферическим функциям $Y_{kq}(\theta,\varphi)$:

$$V_{odd} = \sum_{k=0}^{3} \sum_{q=-(2k+1)}^{2k+1} B_{2k+1q} \cdot r^{2k+1} Y_{2k+1q}(\theta_j,\varphi_j) \ , \tag{1}$$

$$p_m = e \cdot \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \ r \ Y_{1m}(\theta_j,\varphi_j) \ , \tag{2}$$

где e – заряд электрона, (r,θ_j,φ_j) – сферические координаты j-ого оптического электрона примесного иона (начало координат совмещено с ядром примесного иона). В выражениях (1) и (2) подразумевается суммирование по всем оптическим электронам примесного иона. В дальнейшем аргументы θ_j и φ_j не будем выписывать явно.

Так как межконфигурационное расщепление (Δ_0) примесного РЗ иона намного больше межмультиплетного расщепления (E_i – E_f) основной $4f^n$ конфигурации, то матричный элемент ЭД момента перехода между штарковскими состояниями i и f примесного иона в первом порядке теории возмущений можно представить в виде [1]

$$p_m(i \to f) = \frac{e}{\Delta_0} \sum_{tM} \sqrt{\frac{t}{2t+1}} B_{t-1M-m} C^{tM}_{1mt-1M-m} \cdot \overline{r^t} \cdot \langle i | Y_{tM} \mid f \rangle \ , \tag{3}$$

где $C^{J_1M_1}_{J_2M_21m}$ – коэффициенты Клебша–Гордана. Отметим, что правила отбора для переходов внутри $4f^n$ конфигурации ограничивают значения индекса t (t = 2,4,6).

3. Сила неполяризованной линии ЭД перехода

Для вычисления силы неполяризованной линии перехода i(f необходимо выражение (3) возвести в квадрат и просуммировать по m:

$$S^{(unpol)}_{i \to f} = \sum_{m=-1}^{1} \left| \langle f \mid p_m \mid i \rangle \right|^2 \ . \tag{4}$$

Подставляя выражение (3) в (4) и учитывая диагональные по M и t члены, заменяя коэффициенты $B_{t-1\,M-m}$ некоторым средним значением, не зависящим от m и M,

$$B_{t-1M-m}B^{*}_{t-1M-m} \cong \left\langle B_{t-1}B^{*}_{t-1}\right\rangle = \left|B_{t-1}\right|^{2}, \tag{5}$$

а также учитывая соотношение

$$\sum_{m=1}^{1}\left(C^{tM}_{1mt-1M-m}\right)^{2} = (-1)^{4(t-M)}, \tag{6}$$

для силы неполяризованной линии перехода $i \rightarrow f$ получим:

$$S^{(unpol)}_{i\rightarrow f} = \left(\frac{e}{\Delta_0}\right)^{2} \cdot \sum_{tM}(-1)^{4(t-M)} \cdot \frac{t}{2t+1}\left|B_{t-1}\right|^{2} \cdot \left(\overline{r^t}\right)^{2} \cdot \left|\left\langle i\left|Y_{tM}\right| f\right\rangle\right|^{2}. \tag{7}$$

Рассмотрим переход между штарковскими состояниями мультиплетов J_i и J_f, волновые функции которых в $LSJM$-представлении (L и S – орбитальный и спиновый моменты, J – полный угловой момент, M – его проекция) имеют вид

$$\left|i\right\rangle = \sum_{M_i} b^{(i)}_{J_iM_i}\left|J_iM_i\right\rangle; \qquad \left|f\right\rangle = \sum_{M_f} b^{(f)}_{J_fM_f}\left|J_fM_f\right\rangle.$$

Применяя теорему Вигнера–Эккарта [9]

$$\left\langle J_fM_f\left|Y_{tM}\right|J_iM_i\right\rangle = (-1)^{2t}\frac{1}{\sqrt{2J_f+1}}C^{J_fM_f}_{J_iM_i\,tM} \cdot \left\langle J_f\left\|Y_t\right\|J_i\right\rangle, \tag{8}$$

и вводя единичный неприводимый тензорный оператор U_t ранга t

$$\left\langle 4f^nJ_f\left\|Y_t\right\|4f^nJ_i\right\rangle = (-1)^{t+f}\sqrt{\frac{(2f+1)(2t+1)}{4\pi}}\,C^{f0}_{f0\,t0} \cdot \left\langle 4f^nJ_f\left\|U_t\right\|4f^nJ_i\right\rangle,$$

выражение (7) можно преобразовать к виду

$$S^{(unpol)}_{i\rightarrow f} = \sum_t \Omega_t A_t(i\rightarrow f)\left|\left\langle J_f\left\|U_t\right\|J_i\right\rangle\right|^{2}. \tag{9}$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\Omega_t = \left(\frac{e}{\Delta_0}\right)^{2} \cdot \frac{(2f+1)}{4\pi} \cdot t \cdot \left|B_{t-1}\right|^{2}\left(C^{f0}_{f0t0}\right)^{2}\left(\overline{r^t}\right)^{2}, \tag{10}$$

$$A_t(i\rightarrow f) = \frac{1}{2J_f+1} \cdot \sum_M\left|\sum_{M_iM_f} b^{(f)*}_{J_fM_f}\,b^{(i)}_{J_iM_i}\,C^{J_fM_f}_{J_iM_i\ \ tM}\right|^{2}. \tag{11}$$

Таким образом, распределение интенсивности неполяризованного излучения по штарковским компонентам определяется коэффициентами $A_t(i \rightarrow j)$. Формулы (9) и (10) являются обобщениями соответствующих выражений работы [1].

Отметим, что ввиду ортогональности коэффициентов b_{JM} в волновых функциях штарковских состояний и соотношения ортогональности коэффициентов Клебша–Гордана, суммирование (11) по штарковским компонентам начального и конечного мультиплетов дает единицу и формула (9) переходит в известное выражение Джадда–Офелта:

$$S_{J_i J_f}^{(unpol)} = \sum_{i,f} S_{i\to f}^{(unpol)} = \sum_t \Omega_t \left|\left\langle J_f \left\| U_t \right\| J_i \right\rangle\right|^2,$$

и поэтому входящие в (9) параметры Ω_t тождественны известным параметрам интенсивности Джадда–Офелта [7,8].

4. Сила поляризованной линии ЭД перехода

Для вычисления силы π-поляризованной линии (электрическое поле излучения параллельно аксиальной оси) ЭД перехода $i \to f$ необходимо в выражении (3) подставить $m = 0$. После возведения его в квадрат получим:

$$S_{i\to f}^{(\pi)} = \left|\left\langle f \,|\, p_0 \,|\, i\right\rangle\right|^2 = \left(\frac{e}{\Delta_0}\right)^2 \cdot \sum_{tM} \frac{t^2 - M^2}{4t^2 - 1} \cdot \left|B_{t-1}\right|^2 \left(\overline{r^2}\right)^2 \left|\left\langle i\right| Y_{tM} \,|\, f\rangle\right|^2. \tag{12}$$

Сила (-поляризованной линии (электрическое поле излучения перпендикулярно аксиальной оси) ЭД перехода $i \to f$ определится суммой вкладов чле-нов с $m = -1$ и $m = 1$:

$$S_{i\to f}^{(\sigma)} = \left|\left\langle f \,|\, p_{-1} \,|\, i\right\rangle\right|^2 + \left|\left\langle f \,|\, p_1 \,|\, i\right\rangle\right|^2 = \left(\frac{e}{\Delta_0}\right)^2 \cdot \sum_{tM} \frac{t(t-1) + M^2}{4t^2 - 1} \cdot \left|B_{t-1}\right|^2 \left(\overline{r^t}\right)^2 \cdot \left|\left\langle i\right| Y_{tM} \,|\, f\rangle\right|^2. \tag{13}$$

Далее, переходя в (12) и (13) к волновым функциям штарковских состояний и выполняя преобразования, аналогичные вышеприведенным, получим

$$S_{i\to f}^{(\sigma)} = \sum_t \Omega_t A_t^{(\sigma)}(i \to f) \left|\left\langle J_f \left\| U_t \right\| J_i \right\rangle\right|^2, \tag{14}$$

$$S_{i\to f}^{(\pi)} = \sum_t \Omega_t A_t^{(\pi)}(i \to f) \left|\left\langle J_f \left\| U_t \right\| J_i \right\rangle\right|^2. \tag{15}$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$A_t^{(\pi)}(i \to f) = \frac{1}{2J_f + 1} \cdot \sum_M \frac{t^2 - M^2}{t \cdot (2t-1)} \cdot \left| \sum_{M_i M_f} b_{J_f M_f}^{(f)*} \, b_{J_i M_i}^{(i)} C_{J_i M_i \; tM}^{J_f M_f} \right|^2, \tag{16}$$

$$A_t^{(\sigma)}(i \to f) = \frac{1}{2J_f + 1} \cdot \sum_M \frac{t(t-1) + M^2}{t \cdot (2t-1)} \cdot \left| \sum_{M_i M_f} b_{J_f M_f}^{(f)*} \, b_{J_i M_i}^{(i)} C_{J_i M_i \; tM}^{J_f M_f} \right|^2. \tag{17}$$

Примечательно, что параметры Ω_t, входящие в (14) и (15), те же, что и в случае неполяризованной линии (10). Из выражений (16) и (17) можно вывести правила отбора для поляризованных косвенных ЭД переходов. Так, π-поляризованные переходы запрещены при $\Delta M = M_f - M_i = \pm t$, в то время как σ-поляризованные переходы разрешены. Напомним, что для прямых дипольных переходов σ-поляризованная линия запрещена при $\Delta M = 0$, т.е. налицо существенные различия в поляризационных зависимостях спектров, обусловленных прямыми и косвенными ЭД переходами. Отметим также, что при $t = 1$, как и следовало ожидать, из (16) и (17) получаются обычные правила отбора для поляризованных прямых ЭД переходов.

Таким образом, согласно выражениям (16) и (17) в π-поляризованных спектрах РЗ$^{3+}$ ионов в одноосных кристаллах линии, соответствующие переходам между штарковскими состояниями с $\Delta M = \pm\, t$, должны отсутствовать, в то время как в σ-поляризованных спектрах присутствуют линии всех межштарковских переходов. Такое поведение наблюдается, например, в поляризованных спектрах поглощения и люминесценции одноосного кристалла YVO_4, легированного различными РЗ$^{3+}$ ионами [10], представляющего в последние годы повышенный интерес в качестве нового эффективного лазерного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Г.Г.Демирханян, В.Г.Бабаджанян**. Изв. НАН Армении, Физика, **38**, 26 (2003).
2. **П.П.Феофилов**. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., Физматгиз, 1959.
3. **А.А.Каминский**. Лазерные кристаллы. М., Наука, 1975.
4. **Д.Т.Свиридов, Р.К.Свиридова, Ю.Ф.Смирнов**. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., Наука, 1976.
5. **Л.К.Аминов, А.А.Каминский, Б.З.Малкин**. В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л., Наука, 1983, с.18.
6. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. Под ред. А.А.Каминского. М., Наука, 1986.
7. **B.R.Judd**. Phys. Rev., **127**, 750 (1962).
8. **G.S.Ofelt**. J. Chem. Phys., **37**, 511 (1962).
9. **Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц**. Квантовая механика. М., Наука, 1974.
10. **W.Ryba-Romanowski**. Cryst. Res. Technol., **38**, 225 (2003).

ՄԻՋՇՏԱՐԿՅԱՆ ԷԼԵԿՏՐԱԴԻՊՈԼԱՅԻՆ ԱՆՑՈՒՄՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ԳԾԵՐԻ ՈՒԺԻ ՀԱՇՎՈՒՄԸ ԼԵԳԻՐՎԱԾ ՄԻԱԱՌԱՆՑՔ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Վ□Գ□ ԲԱԲԱՋԱՆՅԱՆ, Գ.Գ. ԴԵՄԻՐԽԱՆՅԱՆ

Անուղղակի դիպոլային անցումների տեսության շրջանակներում արտածված են բանաձևեր, որոնք թույլ են տալիս հաշվարկել միջշտարկյան էլեկտրադիպոլային անցումների բևեռացված սպեկտրալ գծերի ուժը: Առաջարկված մոտեցումը կարող է տեսական հիմք ծառայել լեգիրված անիզոտրոպ նյութերի հետագա մանրակրկիտ սպեկտրադիտական հետազոտությունների համար:

CALCULATION OF LINE STRENGTHS OF INTER-STARK ELECTRIC-DIPOLE TRANSITIONS IN DOPED UNIAXIAL CRYSTALS

V.G. BABAJANYAN, G.G. DEMIRKHANYAN

In the framework of the theory of indirect dipole transitions the expressions for polarized line strengths of electric-dipole transitions between Stark states of impurity rare-earth ions in anisotropic dielectric crystals are obtained. The approach developed can serve as a theoretical basis for subsequent detailed spectroscopic investigations of doped anisotropic materials.