Instytut Fizyki Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Dawid Piątkowski i Bernard Ziętek

Pracownia Optoelektroniki

ŚWIATŁOWODY AKTYWNE

Zadanie X

Zakład Optoelektroniki Toruń 2005

1. Charakterystyka badanych włókien optycznych

We współczesnych sieciach telekomunikacyjnych impulsy świetlne wymagają wzmocnienia mniej więcej co kilkadziesiąt kilometrów. Wzmacniacz stanowić może np. aktywne włókno optyczne, w którym uzyskano *inwersję obsadzeń*. Wówczas sygnał propagujący przez włókno w postaci impulsów świetlnych zostanie wzmocniony, o ile fotony wymuszające mają odpowiednią energię, równą różnicy energii pomiędzy poziomami, między którymi następuje przejście

$$E_{fot} = E_2 - E_1.$$

W zastosowaniach telekomunikacyjnych interesujący jest wyłącznie pewien zakres długości fal. Wiąże się to z właściwościami spektroskopowymi szkła krzemowego, z którego wykonany jest światłowód. Chcąc zapewnić efektywną transmisję sygnału należy unikać częstotliwości światła silnie pochłanianych przez jony OH⁻, stanowiące trudne do wyeliminowania zanieczyszczenie szkła krzemowego. Wyróżniono tzw. okna transmisji, stanowiące lokalne minima na wykresie tłumienności światłowodu w funkcji długości fali (rys. 1).

Tak więc: I okno transmisji przypada na długości fali ok. 860 nm, II na 1300 nm, a III na 1550 nm.

Okazuje się, że jon Nd³⁺, oprócz najbardziej znanej linii laserowej ok. 1050 nm (${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$), wykazuje również wzmocnienie światła o długości fali ok. 1330 nm (II okno transmisji), towarzyszące przejściu ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ (rys. 2). Niestety dość często obserwowany jest również proces konkurencyjny, nazywany absorpcją ze stanu wzbudzonego (ang. *Excited State Absorption*). Polega on na tym, że fotony, które potencjalnie mogą wymusić przejście ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$, są ze zbliżonym



Rys. 1. Typowa tłumienność światłowodów krzemowych

(a często większym) prawdopodobieństwem absorbowane w przejściu ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}G_{7/2}$. Proces ten w znacznym stopniu redukuje bądź wręcz uniemożliwia wzmocnienie światła.

Jeśli prześledzimy historię prac nad telekomunikacyjnymi wzmacniaczami promieniowania zauważymy, że występowanie silnego ESA na linii ok. 1330 nm, wykluczyło włókna domieszkowane jonami Nd³⁺ z roli wzmacniaczy telekomunikacyjnych. Ponad to, w świetle współczesnych oczekiwań telekomunikacyjnych rozwijana jest już wyłącznie transmisja w ramach III okna transmisji, gdzie wzmocnienie realizuje się dzięki światłowodom domieszkowanym jonami Er^{3+} (ang. *Erbium Doped Fiber Amplifier*).



Rys. 2. Uproszczona struktura energetyczna jonu Nd³⁺ oraz obserwowane przejścia

2. Metody wprowadzania światła do światłowodu

Badane światłowody aktywne składają się z *rdzenia aktywnego* (rys. 3) domieszkowanego jonami Nd³⁺, *rdzenia* i *płaszcza*, między którymi skokowo maleje współczynnik załamania (światłowody skokowe). Światło może być prowadzone zarówno w konfiguracji *rdzeń aktywny-rdzeń* jak i *rdzeńpłaszcz*. Ponieważ rdzeń aktywny światłowodu ma średnicę 13.6 µm, wprowadzenie światła do światłowodu w układzie rdzeń aktywny - rdzeń wymaga specjalnie dobranej optyki oraz precyzyjnych manipulatorów XYZ. Na szczęście światło prowadzone w układzie rdzeń-płaszcz powinno oddziaływać z rdzeniem aktywnym na tyle silnie aby wszelkie efekty związane z występowaniem domieszki (rdzenia aktywnego) były zauważalne w pomiarach spektroskopowych. Wprowadzenie światła do włókna w układzie rdzeń-płaszcz przy średnicy rdzenia wynoszącej kilkaset mikrometrów nie powinno sprawiać większych problemów.



Rys. 3. Profil włókna typu "D" i typu "płetwa"

2.1. Sprzęgacz pryzmatyczny

Jednym ze sposobów wprowadzenie światła do włókna optycznego jest wykorzystanie całkowitego wewnętrznego odbicia oraz optycznego efektu tunelowego. Urządzenia, w których zastosowano te zjawiska nazywamy sprzęgaczami kierunkowymi.

Najprostszy model sprzęgacza światłowodowego przedstawia rys. 4. Składa się on z włókna optycznego, z którego częściowo usunięto płaszcz oraz znajdującego się dostatecznie blisko rdzenia pryzmatu. Jeśli promieniowanie pada na dolną ściankę pryzmatu pod odpowiednim kątem, następuje całkowite wewnętrzne odbicie. Powstaje wówczas tzw. fala zanikającą, wnikającą w ośrodek o mniejszym współczynniku załamania. Jeśli odległość między pryzmatem a rdzeniem światłowodu będzie

dostatecznie mała (rzędu połowy długości fali) możliwe jest wprowadzenie promieniowania do rdzenia światłowodu. Ponieważ mówimy tu o odległościach porównywalnych z długością fali propagującego promieniowania, sprzęgacze wyposażone są w precyzyjne mechanizmy pozycjonujące.



Rys. 4. Model sprzęgacza światłowodowego

2.2. Sprzężenie od czoła światłowodu – apertura numeryczna (NA)

Dużo prostszym sposobem wprowadzenia światła do włókna jest skupienie wiązki światła bezpośrednio na wejściu do światłowodu. Jednak aby światło mogło propagować w rdzeniu musi zostać wprowadzone pod odpowiednim kątem (rys. 5) względem osi światłowodu, zwanym kątem akceptacji

(stożek akceptacji). Każdy promień, który zostanie wprowadzony pod kątem $\leq \alpha$ będzie automatycznie spełniał warunek całkowitego wewnętrznego odbicia na granicy rdzeń-płaszcz, czyli warunek niezbędny, aby wystąpiło propagowanie promieniowania wewnątrz włókna. Wielkością, która określa zdolność zbierającą światłowodu jest apertura numeryczne (NA), którą możemy wyliczyć znając wartości współczynników załamania rdzenia i płaszcza badź wartość kata akceptacji



Rys. 5. Apertura numeryczna – rysunek pomocniczy

$$NA = \sin \alpha = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \,. \tag{1}$$

Dla badanych światłowodów możemy zdefiniować dwie apertury numeryczne. Pierwsza dotyczy wprowadzenia światła do włókna w konfiguracji rdzeń aktywny-rdzeń i wynosi NA=0.12, druga rdzeń-płaszcz i wynosi NA=0.64.

3. Oddziaływanie światła z rdzeniem aktywnym

Aktywne włókna optyczne stanowią specjalną grupę światłowodów. Od "zwykłego" światłowodu wyróżnia je dodatkowy element, stanowiący rdzeń aktywny domieszkowany jonami aktywnymi optycznie (centra aktywne optycznie). Jest on odpowiedzialny za wzmocnienie promieniowania propagującego we włóknie – oczywiście po uprzednim uzyskaniu inwersji obsadzeń. Aby jednak promieniowanie mogło zostać wzmocnione (bądź też rdzeń napompowany) musi nastąpić oddziaływanie pomiędzy fotonami (np. pochodzącymi z pompy) a jonami Nd³⁺.

3.1. Model zygzakowy

Rozważania najprościej rozpocząć od modelu zygzakowego. Model ten zakłada, iż promieniowanie rozchodzi się w światłowodzie po liniach prostych, zwanych promieniami. Na granicy ośrodków (rdzeń-płaszcz) następuje całkowite wewnętrzne odbicie, tak więc światło zostaje "uwięzione" wewnątrz włókna. Oczywiście rozważamy tu prostszy do analizy model doświadczenia, w którym światło

propaguje w konfiguracji rdzeń-płaszcz, natomiast rdzeń aktywny traktujemy jako pewnego rodzaju "niedoskonałość" rdzenia.

Na rys. 6 widać, iż promienie mogą również przenikać przez rdzeń aktywny. Należy więc oczekiwać, że może dojść do oddziaływania światła z jonami Nd³⁺ skoncentrowanymi w rdzeniu aktywnym.



Rys. 6. Oddziaływanie światła z rdzeniem aktywnym – model zygzakowy

3.2. Model falowy

Opis rozchodzenia się promieniowania w cylindrycznym światłowodzie skokowym przy użyciu formalizmu falowego jest dużo bardziej złożony, dlatego nie będziemy go w całości przytaczać. Przypomnijmy tylko, że w modelu falowym dla skokowego światłowodu cylindrycznego konieczne jest rozwiązanie równania Helmholtz'a postaci

$$\nabla^2 \vec{E} + k_0^2 n^2 \vec{E} = 0, \qquad (2)$$

w układzie o symetrii cylindrycznej (rys. 7) oraz przy założeniu odpowiednich warunków brzegowych. Dokładne obliczenia można znaleźć chociażby w [1]. Rozwiązaniem równania (2) jest funkcja opisująca natężenie pola E_z propagującego w światłowodzie w następującej postaci

$$E_{z}(r,\phi,t,z) = R(r)\exp(ip\phi)\exp[i(\omega t - \beta z)]$$
(3)

Jak widzimy, rozwiązanie składa się z iloczynu trzech funkcji. R(r) wyraża się przez funkcje Bessela oraz zmodyfikowane funkcje Bessela różnych rzędów i opisuje radialny rozkład promieniowania w rdzeniu; $\exp(ip\phi)$ opisuje kątowy rozkład promieniowania w płaszczyźnie prostopadłej do osi światłowodu; $\exp[i(\omega t - \beta z)]$ to czynnik fazowy, opisujący propagację promieniowania w kierunku osi z, gdzie $\beta = kn$ nazywamy stałą propagacji.

Na rys. 8 przedstawiono kilka modów promieniowania, które mogą powstać w skokowym światłowodzie cylindrycznym. Mody te oznaczamy LP_{pq} (ang. *Linear Polarized*), gdzie 2p wyznacza ilość maksimów w kątowym rozkładzie promieniowania (0,2 π), q wyznacza ilość maksimów w radialnym rozkładzie promieniowania (0,R).



Rys. 7. Orientacja układu współrzędnych w światłowodzie



Rys. 8. Przykładowe mody ilustrujące rozkład natężenia promieniowania propagującego w światłowodzie

Na rys. 9 przedstawiono radialny rozkład natężenia promieniowania propagującego w rdzeniu, przy zachowaniu wszelkich proporcji pomiędzy rozmiarami rdzenia aktywnego, rdzenia i płaszcza

światłowodu. Widać doskonale, że gdy światło wprowadzamy do rdzenia w układzie rdzeń-płaszcz (tu znów rdzeń aktywny traktujemy jako "niedoskonałość" rdzenia) wówczas tylko część promieniowania (mody LP_{0q}) ma szanse oddziaływać z rdzeniem aktywnym. Pozostała część promieniowania jest skoncentrowana w modach wyższych rzędów, dla których maksimum natężenia jest lokalizowane poza osią światłowodu - poza rdzeniem aktywnym.

Wprowadzenia światła do włókna w układzie rdzeńpłaszcz pozwala rozpatrywać mody typu LP_{0q} jako oddziałujące z rdzeniem aktywnym. Dzięki temu fotony mogą oddziaływać z jonami Nd³⁺ i możliwe jest wzbudzenie rdzenia, wzmocnienie impulsów lub przeprowadzenie pomiarów spektroskopowych.



Rys. 9. Model radialnego rozkładu natężenia promieniowania propagującego w światłowodzie cylindrycznym

4. Podstawowe właściwości lantanowców

4.1. Ogólna charakterystyka ziem rzadkich

Do lantanowców (ang. *Rare Earths*) zalicza się wszystkie pierwiastki od lantanu (liczba atomowa Z=57) do lutetu (liczba atomowa Z=71). Pierwiastki te mogą występować w różnych stanach ładunkowych (2+, 3+ i 4+), przy czym wszystkie bez wyjątku występują jako trójdodatnie aniony (patrz tab. 1).

Tab. 1. Zestawienie najważniejszych wiadomości o lantanowcach

symbol	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gđ	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
pełna nazwa	cer	prazeodym	neodym	promet	samar	europ	gadolin	terb	dysproz	holm	erb	tul	iterb
1. atomowa	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
2+					+	+						+	+
3+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4+	+	+						+	+	5 			
elektrony 4f (3+)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Mówiąc o rodzinie ziem rzadkich bardzo często pomijamy lantan i lutet, ponieważ jako najczęściej spotykane jony trójdodatnie, nie mają one aktywnej optycznie podpowłoki 4f. Lantan nie ma bowiem w ogóle elektronów na podpowłoce 4f, a lutet ma ją całkowicie zapełnioną. Przejścia elektronowe w ramach podpowłoki 4f są więc w tych dwóch przypadkach fizycznie niemożliwe.

Rodzina lantanowców posiada wiele niezwykłych właściwości. W dziedzinie badań spektroskopowych ich oryginalność jest wyraźnie widoczna i na tyle istotna, iż wraz z rodziną podobnych doń aktynowców zajmują wyróżnione miejsce w tablicy Mendelejewa. Podstawową cechą wyróżniającą ziemie rzadkie od pozostałych metali przejściowych są bardzo wąskie linie absorpcyjne i emisyjne, które pomimo tego, iż jon znajduje się w krysztale (chelacie, szkle bądź ceramice) nie różnią się znacznie od linii atomowych (rys. 10). Dla porównania przedstawiono również widmo emisji Cr³⁺, na którym w podobnym przedziale spektralnym widać dwa szerokie pasma (rys. 11).



Rys. 10. Przykładowe widmo emisji jonu Nd³⁺ w krysztale

Pomimo nie do końca obsadzonej podpowłoki 4f, lantanowce mają obsadzone podpowłoki 5s i 5p, oddalone od jądra bardziej niż podpowłoka 4f. Efekt ten nazywany jest *kontrakcją lantanowcową*. Okazuje się, że wraz ze wzrostem liczby atomowej przyciągające oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy jądrem a elektronami jest najsilniejsze właśnie dla elektronów z podpowłoki 4f. Sprawia to, iż jest ona zlokalizowana przestrzennie znacznie bliżej jądra niż podpowłoki 5s i 5p (rys. 12). Elektrony 5s i 5p tworzą więc efektywny ekran, izolujący elektrony 4f od wpływu zewnętrznego pola matrycy. Dzięki temu obliczenia bardzo często



Rys. 11. Przykładowe widmo emisji jonu Cr³⁺ w krysztale



Rys. 12. Prawdopodobieństwo znalezienia elektronów 4f, 5s, 5p i 5d w funkcji odległości od jądra [2]

przeprowadza się całkowicie zaniedbując wpływ otoczenia, a wpływ matrycy można z dobrym przybliżeniem traktować jako minimalne zaburzenie dodane do hamiltonianu.

Silne ekranowanie od wpływu pola matrycy jest bardzo ważne. Lantanowce mogą być dzięki temu z powodzeniem stosowane w procesie domieszkowania przeróżnych materiałów: kryształów, ceramik, szkieł. Otoczenie ma bowiem minimalny wpływ na aktywator, w skutek czego nie obserwuje się radykalnej zmiany jego własności spektroskopowych przechodząc od układu do układu. Cecha ta jest również przydatna w produkcji włókien optycznych aktywowanych jonami ziem rzadkich, służących do wzmacniania bądź generowania promieniowania. Do produkcji światłowodów używa się najczęściej krzemionki (szkło kwarcowe), lecz również szkieł ZBLAN, HMFG i innych, które z natury są ośrodkami anizotropowymi. Tak więc izolacja od wpływu często dość skomplikowanej matrycy jest bardzo pożądana.

Ponad to, występowanie bardzo wąskich, wręcz atomowych linii absorpcyjnych i emisyjnych, pozwala stosować do opisu własności spektroskopowych jonów ziem rzadkich "narzędzi" teoretycznych używanych, na co dzień w spektroskopii atomowej.

4.2. Półempiryczny opis oddziaływań

4.2.1. Struktura energetyczna

Widoczna w pomiarach spektroskopowych niezwykle bogata struktura energetyczna jonów ziem rzadkich powstaje w wyniku złożenia różnych oddziaływań. Wyjątkiem jest Ce³⁺ (Yb³⁺), który z uwagi na jeden elektron 4f (jedną dziurę) posiada tylko jeden poziom wzbudzony (w ramach konfiguracji 4f).

Na rys. 13 przedstawiono schematycznie wkład kolejnych oddziaływań w proces powstawania poziomów energetycznych ziem rzadkich. Wszelkie rozważania możemy przeprowadzić przy założeniu sprzężenia Russela-Sandersa¹. Punktem wyjścia jest średnia energia konfiguracji obliczona w przybliżeniu pola centralnego. To znaczy z hamiltonianu uwzględniającego energię kinetyczną elektronów oraz oddziaływanie elektrostatyczne



Rys. 13. Wpływ kolejnych oddziaływań na strukturę energetyczną lantanowców

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\tag{4}$$

wyróżniamy część centralną oddziaływania elektrostatycznego elektronów między sobą

$$H_{cf} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(r_i) \right)$$
(5)

gdzie $U(r_i)$ opisuje wypadkowy potencjał w przybliżeniu pola centralnego.

W ten sposób otrzymujemy średnią energię konfiguracji, którą opisujemy liczbami kwantowymi *nl* (w tym przypadku 4f). Pozostała część hamiltonianu

$$H - H_{cf} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i < j}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$$
(6)

opisuje niecentralną część oddziaływania elektrostatycznego między elektronami, powodującą rozszczepienie poziomów i powstanie termów. Średnia wartość rozszczepienia jest rzędu 10^4 cm⁻¹ (cm⁻¹ – patrz wykonanie zadania) (rys. 13 cz. B). Do opisu termów niezbędne jest wprowadzenie liczb kwantowych *S* i *L* opisujących wypadkowy spinowy i orbitalny moment pędu.

Następnym oddziaływaniem dającym znaczący wkład do struktury energetycznej jonów ziem rzadkich jest oddziaływanie spin-orbita. Graficznie istotę tego oddziaływania najczęściej przedstawia się tak jak na rys. 14. Jeśli założymy, że elektron porusza się w atomie po orbicie kołowej (zielona trajektoria), to



¹ Sprzężenie to przy zaniedbaniu oddziaływania spin-orbita pozwala znaleźć wypadkowy spinowy i orbitalny moment pędu [5].

niebieska strzałka w środku symbolizuje orbitalny moment pędu, fioletowa związany z nim w następujący sposób moment magnetyczny

$$\vec{\mu}_l = -2\pi \frac{g_l \mu_B}{h} \vec{l} \,. \tag{7}$$

Elektron posiada dodatkowo wewnętrzny moment pędu (spin), który symbolicznie reprezentuje niebieska strzałka na orbicie oraz moment magnetyczny związany z nim podobną zależnością

$$\vec{\mu}_s = -2\pi \frac{g_s \mu_B}{h} \vec{s} \,. \tag{8}$$

Energia oddziaływania dwóch momentów magnetycznych dana jest zależnością

$$E_{sl} = \frac{Ze^2 \mu_0}{8\pi m_0^2 r^3} (\vec{s} \cdot \vec{l})$$
⁽⁹⁾

i prowadzi do kolejnego rozszczepienia poziomów (rys. 13 cz. C) o energię rzędu 10^3 cm⁻¹. Należy zaznaczyć, iż po uwzględnieniu oddziaływania spin-orbita liczby kwantowe *S* i *L* nie komutują z hamiltonianem – nie nadają się więc do identyfikacji stanów. Dlatego też wprowadza się dodatkową liczbę kwantową *J*, która z hamiltonianem komutuje.

Oddziaływanie spin-orbita występuje między poziomami opisanymi tą samą liczbą kwantową J, dla których zmiana wypadkowego spinowego i orbitalnego momentu pędu jest równa 0, ±1

$$\Delta S=0, \pm 1$$

$$\Delta L=0, \pm 1$$
 (10)

Hamiltonian oddziaływania spin-orbita przedstawia się często w postaci iloczynu zależnej od liczb kwantowych części kątowej A_{S-O} (można ją policzyć) oraz części radialnej ζ_{nl} .

Poniższy hamiltonian uwzględnia wszystkie wymienione do tej pory oddziaływania

$$H = E_{AVE} + H_C + H_{S-O}$$

$$\tag{11}$$

Energia poziomu składa się z sumy: średniej energii konfiguracji (*nl*), oddziaływania culombowskiego (*nlSL*) oraz oddziaływania spin-orbita (*nlSLJ*). W celu obliczenia energii konkretnych poziomów zapisujemy powyższe równanie w postaci

$$H = E_{AVE} + \sum_{k=2,4,6} F^k f_k + \zeta_{4f} A_{S-O} .$$
(12)

Równanie zawiera pięć parametrów: E_{AVG} , F^2 , F^4 , F^6 oraz ζ_{4f} (wyrażone w cm⁻¹), których znajomość jest niezbędna w celu obliczenia energii. Pozostałe elementy: f_2 , f_4 , f_6 oraz A_{S-O} to części kątowe oddziaływania culombowskiego (f_2 , f_4 , f_6) oraz spin-orbita (A_{S-O}). Zależą one wyłącznie o liczb kwantowych *S*, *L* i *J* (tablice). Sposób wyznaczenia parametrów E_{AVG} , F^2 , F^4 , F^6 oraz ζ_{4f} zostanie przedstawiony w rozdziale "wykonanie ćwiczenia".

Jon Nd³⁺ posiada 41 poziomów energetycznych (dla konfiguracji 4f). Ich zestawienie wraz z obliczonymi wartościami energii zawiera tabela 2. Tab.2. Obliczona prze Autora struktura energetyczna jonu Nd³⁺.

Poziom	Е	Poziom	Е	Poz	ziom	E	Po	oziom	Е
[SL] J	[cm ⁻¹]	[SL] J	[cm ⁻¹]	[SL]	J	[cm ⁻¹]	[SL]	J	[cm ⁻¹]
[2P] 1/2	23281	[4F] 5/2	12536	[4I]	9/2	108	[4I]	13/2	4001
[4D] 1/2	28932	[4G] 5/2	17364	[2H(2), 4F]	9/2	12586	[2K]	13/2	19570
		[2D(1)] 5/2	23858	[4F]	9/2	14784	[2I]	13/2	30765
[4F] 3/2	11480	[4D] 5/2	28507	[4G]	9/2	19646			
[4S] 3/2	13510	[2D(2)] 5/2	34427	[2G(1), 4G]	9/2	21186	[4I]	15/2	6085
[2D(1), 2P] 3/2	21228	[2F(2), 2F(1)] 5/2	38541	[2H(1)]	9/2	32882	[2K]	15/2	21576
[2P, 2D(1)] 3/2	26275	[2F(1), 2F(2)] 5/2	67653	[2G(2), 2G(1)]	9/2	47801	[2L]	15/2	30232
[4D] 3/2	28363								
[2D(2)] 3/2	33553	[4F] 7/2	13508	[4I]	11/2	1995			
		[4G, 2G(1)] 7/2	17344	[2H(2)]	11/2	15960			
		[4G] 7/2	19208	[4G]	11/2	21692			
		[4D] 7/2	30679	[21]	11/2	29370			
		[2F(2)] 7/2	39931	[2H(1)]	11/2	34281			
		[2G(2), 2G(1)] 7/2	48792						
		[2F(1)] 7/2	66418						
				·			•		

Każdy poziom opisany jest trzema liczbami kwantowymi: *S*, *L* oraz *J*. Uwzględnienie sprzężenia spinorbita sprawia, iż *S* i *L* nie są dobrymi liczbami kwantowymi, dlatego też umieszczone są one w nawiasie kwadratowym [*SL*]*J*.

Poniżej przedstawiono sposób zapisu tzw. macierzy energetycznej, służącej do obliczania energii. Jest to praktyczna realizacja wzoru (12) dla wszystkich kombinacji stanów o J=1/2.

$$\begin{pmatrix} J = 1/2 & {}^{4}D & {}^{2}P \\ {}^{4}D & E_{AVG} + 0.173 \cdot F^{2} + 0.012 \cdot F^{4} - 0.2 \cdot F^{6} - 1.5 \cdot \zeta & -1.58 \cdot \zeta \\ {}^{2}P & -1.58 \cdot \zeta & E_{AVG} - 0.05 \cdot F^{2} + 0.0016 \cdot F^{4} + 0.07 \cdot F^{6} \end{pmatrix}$$
(13)

Widzimy, że oddziaływanie elektrostatyczne występuje tylko na diagonali – nie występuje między stanami opisanymi różnymi liczbami S i L. Oddziaływanie spin-orbita może natomiast występować między różnymi stanami w ramach danej liczby J, o ile spełnione są warunki wyrażone w (10). Oddziaływanie spin-orbita wprowadza więc elementy pozadiagonalne, które są odpowiedzialne za dodatkowy efekt – mieszanie stanów o różnej multipletowości (spinie).

W celu obliczenia energii należy podstawić wartości parametrów i zdiagonalizować otrzymaną macierz. Otrzymamy w ten sposób wartości własne macierzy (energie) oraz wektory własne. Okazuje się, że dla J=1/2 (2 poziomy) otrzymamy dwie energie oraz dwa stany, które będą superpozycją stanów ⁴D i ²P. Potocznie mówimy, że oddziaływanie spin-orbita "miesza" stany o tym samym *J*. Takie macierze buduje się dla wszystkich poziomów w ramach danej liczby kwantowej *J* (1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2 dla jonu Nd³⁺).

4.2.2. Identyfikacja stanów – diagram Dieke

Identyfikacja poziomów energetycznych odbywa się na podstawie analizy widm absorpcji. Widmo absorpcji składa się z wyraźnych linii (pików - patrz rys. 15). Występowanie każdej linii związane jest z aktem absorpcji fotonów o danej energii i przeniesieniu układu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego. Kształt linii absorpcyjnej w szkle opisujemy profilem Gaussa, a położenie maksimum linii odpowiada średniej energii przejścia. Często linie absorpcyjne położone są blisko siebie i



Rys. 15. Przykładowe widmo absorpcji jonu Nd³⁺

w widmie absorpcji widzimy ich złożenie. Aby określić energie takich poziomów należy dopasować (na skali energii) do danych eksperymentalnych superpozycję kilku funkcji Gaussa (tyle funkcji ile poziomów) i wyznaczyć ich położenia na skali energii (cm⁻¹). Każdy pik należy poprawnie opisać ([*SL*]*J*) oraz podać jego energię. Często potrzebne są przy tym dodatkowe obliczenia bądź też korzysta się z opisanych (podobnych) widm zawartych w publikacjach.

Kiedy znana jest energią wszystkich poziomów oraz ich opis buduje się diagram jak na rys. 16 (patrz następna strona). Składa się on z opisanych poziomów zlokalizowanych na skali energii. Po raz pierwszy diagram taki wykonał Gerhard Dieke.



Rys. 16. Diagram Dieke – poziomy energetyczne lantanowców RE^{3+} [2]

5. Opis przejść f↔f w przybliżeniu dipolowym elektrycznym

Cechą charakterystyczną występującym w rodzinie lantanowców są intensywne przejścia absorpcyjne i emisyjne, zachodzące między poziomami opisanymi tą samą orbitalną liczbą kwantową (tzw. przejścia $\mathbf{f} \leftrightarrow \mathbf{f}$), mimo iż tego typu przejścia są silnie wzbronione przez regułę Laporte'a. Mówi ona, iż każde przejście dipolowo-elektryczne musi zachodzić ze zmiana parzystości stanu. Jako przykład posłuży jon Nd³⁺ - mówimy wówczas o 3 aktywnych optycznie elektronach 4f (*nl*). Tak więc każdy z trzech elektronów opisany jest tą samą orbitalną liczbą kwantową l=3. W celu zdefiniowania parytetu należy dodać do siebie wartości orbitalnych momentów pędu każdego z elektronów. W doświadczeniu widoczne są wyłącznie przejścia między poziomami w ramach konfiguracji 4f. Tak więc zarówno stan początkowy jak i końcowy będzie posiadał ten sam parytet (3+3+3) – nieparzysty.

Regułę Laporte'a najlepiej obrazuje następujący przykład. Wiemy doskonale, iż prawdopodobieństwo przejścia absorpcyjnego bądź emisyjnego jest proporcjonalna do kwadratu elementu macierzowego

$$P_{\Psi_a \to \Psi_b} \to \left(\langle \Psi_b | D_q^{(1)} | \Psi_a \rangle \right)^2 \tag{14}$$

gdzie: Ψ_a - reprezentuje wszystkie liczby kwantowe identyfikujące stan początkowy, Ψ_b - końcowy; $D_q^{(1)}$ - reprezentuje operator przejścia dipolowego-elektrycznego, który najprościej wyrażamy jako –*er* (e – ładunek elektronu).

Należy pamiętać, iż operator przejścia dipolowo-elektrycznego zmienia znak podczas transformacji $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$. Jest więc operatorem nieparzystym.



Rys. 17. Graficzna ilustracja reguły Laporte'a

Można powiedzieć, iż wyrażenie podcałkowe w elemencie (14) stanowi iloczyn trzech wyrazów, z których każdy jest nieparzysty. Graficzna interpretacja takiej sytuacji przedstawiona jest na rys. 17 cz. A. Jeśli funkcja, zaznaczono na niebiesko (nieparzysta), obrazuje stan początkowy, na fioletowo końcowy (nieparzysta), na zielono operator przejścia, to iloczyn tych trzech czynników będzie reprezentowała nieparzysta funkcja zaznaczona na czerwono. Jest oczywiste, iż całka oznaczona z takiego wyrażenia musi równać się zero. Tak więc prawdopodobieństwo przejścia będzie w tym wypadku wynosić zero! Zerowe prawdopodobieństwo przejścia otrzymamy również w sytuacji, gdy zarówno stan początkowy jak i końcowy będą parzyste (rys. 17 cz. B). Jedynie w sytuacji gdy stany – początkowy i końcowy – będą opisane funkcjami o przeciwnym parytecie (rys. 17 cz. C) otrzymamy parzyste wyrażenie podcałkowe i niezerowe prawdopodobieństwo przejścia.

Co prawda w jonie Nd^{3+} występują również przejścia f \leftrightarrow d (taką sytuację opisuje właśnie rys. 17 cz. C), jednak są to przejścia wysokoenergetyczne – nie rejestrowane w doświadczeniu.

Okazuje się jednak, że mimo silnych zakazów przejścia f \leftrightarrow f są obserwowane. Dzieje się tak ponieważ oddziaływanie z polem krystalicznym (nieparzyste elementy pola krystalicznego) mie-

sza parytet stanów. Oznacza to, że każdy poziom w ramach konfiguracji 4f posiada mniej lub więcej domieszki poziomu z sąsiedniej konfiguracji (np. 5d) co sprawia, iż parzystość nie jest do końca określona, tak więc może wystąpić niezerowe prawdopodobieństwo przejścia. Można powiedzieć, że przejścia optyczne między poziomami opisanymi w ramach konfiguracji 4f nie mogą zachodzić bez zewnętrznego otoczenia. Taki model przejść f \leftrightarrow f stanowi punkt wyjścia dla ważnej w dziedzinie spektroskopii ziem rzadkich teorii Judda-Ofelta, która jako pierwsza umożliwiła obliczanie intensywności przejść f \leftrightarrow f w ziemiach rzadkich.

6. Wykonanie ćwiczenia

Światłowody wyprodukowane zostały w *Pracowni Technologii* Światłowodów UMCS w Lublinie. Do badań przeznaczono trzy włókna o numerach seryjnych: 011129, 021209, 030324, o długości ok. 10 m każde, różnej koncentracji jonów Nd³⁺ oraz różnych profilach rdzenia: typu "D" (011129, 021209) oraz typu "płetwa" (030324) – patrz rys. 18.

Potencjalnie badane włókna przydatne mogą być w procesie wzmacniania promieniowania, wykorzystując przy tym znane przejście ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ w jonie Nd³⁺ (emisja ok. 1050-1070 nm). Natomiast przy zapewnieniu optycznego sprzężenia zwrotnego włókna mogą stać się ośrodkiem czynnym lasera światłowodowego.

UWAGA!

Studenci przystępujący do zadania zobowiązani są zapoznać się z instrukcją obsługi urządzenia OceanOptics S-1000, załączoną do ćwiczenia "Fotometria".



Rys. 18. Rdzeń typu "D" i typu "płetwa" (20x)

W celu wykonania ćwiczenia należy zestawić układ pomiarowy, do którego niezbędne są następujące elementy:

- źródło światła w postaci lampy halogenowej,
- ✓ ława optyczna,
- ✓ dwa światłowodowe pozycjonery XYZ,
- ✓ uchwyty do światłowodów,
- ✓ detektora OMA S-1000
- ✓ aktywne włókna optyczne (trzy sztuki)
- niedomieszkowane włókno optyczne



Rys. 19. Układ pomiarowy - rysunek poglądowy

Układ pomiarowy należy zestawić na ławie optycznej w sposób następujący (rys. 19)

- ✓ umieścić na ławie optycznej źródło światła
- obiektyw o odpowiedniej aperturze numerycznej zainstalować w uchwycie i umieścić na ławie optycznej
- ✓ światłowód umieścić w uchwytach i zainstalować w pozycjonerach XYZ
- ✓ na wyjściu światłowodu ustawić włókno transportujące światło do detektora OMA S-1000.

Obserwując sygnał na monitorze ustawić położenie wejściowe jak i wyjściowe światłowodu w pozycji gwarantującej maksimum sygnału.

Wykonanie pomiaru

1. Zgodnie z instrukcją, zainstalować w układzie pomiarowym niedomieszkowane włókno. Zmierzony sygnał zapisać w pliku - stanowi on sygnał referencyjny (I₀) potrzebny do uzyskania widma absorpcji. Następnie umieścić w układzie światłowody aktywne (nr 011129, 021209, 030324) i powtórzyć pomiar. Zmierzony sygnał każdorazowo zapisać w pliku. Widmo zawiera informacje o absorpcji światła przez jon Nd³⁺ (I). W celu otrzymania widma absorpcji wykonać następującą operację

$$A = \log(I_0/I). \tag{15}$$

Każde z widm umieścić na osobnym wykresie (patrz rys. 16). Widmo absorpcji dla każdego światłowodu przedstawić w dwojaki sposób: w funkcji długości fali [nm] i w funkcji energii [cm⁻¹]. Związek między długością fali i energią jest następujący

$$E = hv \text{ gdzie } v = \frac{c}{\lambda} \implies E = \frac{hc}{\lambda}.$$
 (16)

Pamiętajmy, że w spektroskopii energię podaje się jako odwrotność długości fali przy pominięciu czynnika hc. Dodatkowo długość fali wyrażamy nie w [nm] ale w [cm]. Tak więc chcąc przedstawić widmo absorpcji w funkcji energii [cm⁻¹] należy przeliczyć długość fali zgodnie z zależnością

$$E = \frac{10^7}{\lambda} \quad [\text{cm-1}] \tag{17}$$

Energetyczną jednostkę **cm**⁻¹ nazywamy kajzerem.

<u>Na tak przygotowanych widmach absorpcji należy zidentyfikować (opisać) poziomy (patrz rys.</u> <u>15, 16 lub tab. 2) oraz wyznaczyć ich położenie na skali energii.</u> W tym celu ocenić położenie maksimum piku na skali energii bądź też - w przypadku złożonych widm - dopasować do linii superpozycję funkcji Gaussa, adekwatnie do ilości poziomów. Na podstawie tak opisanych widm absorpcji uzupełnić plik wejścia-wyjścia niezbędny do pracy programu opisanego poniżej.

2. Następna część zadania polega na <u>wyznaczenia wartości parametrów E_{AVG} , F^2 , F^4 , F^6 oraz ζ_{4f} . Służy do tego program, z obsługą którego studentów zapozna prowadzący ćwiczenie. Schematycznie zasadę działania programu ilustruje rys. 20.</u>



Rys. 20. Schemat działania programu

Program wymaga wprowadzenia startowych parametrów E_{AVG} , F^2 , F^4 , F^6 oraz ζ_{4f} . Parametry radialne są podstawione do ośmiu (dla jonu Nd³⁺) macierzy oddziaływania, które zaimplementowano w programie. Macierze są następnie diagonalizowane i wyznaczane są wartości własne (energie). Obliczone w ten sposób wartości energii są porównywane (RMS, rys. 20) z wartościami doświadczalnymi, które również należy umieścić w pliku wejścia/wyjścia. Jeśli w kolejnym kroku iteracji dla kolejnego zestawu parametrów wartość RMS (*Root Mean Square Deviation*) jest mniejsza, parametry są zapamiętywane. Następnie specjalny algorytm przygotowuje nowy zestaw parametrów próbnych, które podstawia do macierzy, diagonalizuje, wyznacza energie i porównuje z wartościami doświadczalnymi itd. Program działa tak długo aż zmiana RMS w kolejnych krokach iteracji nie będzie przekraczać 3%. Na podstawie wyznaczonych parametrów, obliczyć energie i zbudować diagram Dieke.

3. W oparciu o wyznaczone parametry uzupełnić macierz oddziaływania (13), a następnie <u>znaleźć war-</u><u>tości oraz wektory własne</u>.

Wartości własne wyznaczamy z równania

$$\det \begin{pmatrix} A - \lambda & B \\ C & D - \lambda \end{pmatrix} = 0$$
 (18)

Otrzymamy dwie wartości własne (energie) λ_1 i λ_2 . Każdej wartości własnej λ_i przypisany jest wektor własny $\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \end{pmatrix}$, spełniający następującą relację

$$\begin{bmatrix} SL \end{bmatrix} J \begin{pmatrix} A - \lambda_i & B \\ C & D - \lambda_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \end{pmatrix} = 0$$
(19)

gdzie x_i oraz y_i wagi z jakimi poziomy [*SL*]*J* oraz [*S'L'*]*J* tworzą wektor własny. Równanie (19) wymaga dodatkowo warunku normalizującego

$$x_i^2 + y_i^2 = 1. (20)$$

W tym miejscu możemy już wytłumaczyć ideę zapisu [*SL*, *S'L'*]*J*. Opis z wykorzystaniem większej ilości liczb kwantowych jest niezbędny wtedy gdy wektor jest superpozycją stanów, z których więcej niż jeden ma znaczący wkład.

7. Literatura

[1] B. Ziętek, Optoelektronika, Wydawnictwo UMK, Toruń 2005

[2] M. Malinowski, Lasery Światłowodowe, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2003

[3] H. Haken, H. Wolf, Atomy i kwanty, PWN, Warszawa 2002

[4] A. Gołębiewski, Elementy Mechaniki i Chemii Kwantowej, PWN, Warszawa 1982

[5] W. Kołos, J. Sadlej, Atom i Cząsteczka, WNT, Warszawa 1998

[6] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions,

Physical Review 127 (1962) 750-761

[7] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions,

The Journal of Chemical Physics 37 (1962) 511-520

[8] W. Krysicki, L. Włodarski, Analiza matematyczna w zadaniach I, PWN, Warszawa 1998

Spis Treści

1. Charakterystyka badanych włókien optycznych	2
2. Metody wprowadzania światła do światłowodu	
2.1. Sprzęgacz pryzmatyczny	
2.2. Sprzężenie od czoła światłowodu – apertura numeryczna (NA)	4
3. Oddziaływanie światła z rdzeniem aktywnym	4
3.1. Model zygzakowy	4
3.2. Model falowy	5
4. Podstawowe właściwości lantanowców	6
4.1. Ogólna charakterystyka ziem rzadkich	6
4.2. Półempiryczny opis oddziaływań	8
4.2.1. Struktura energetyczna	8
4.2.2. Identyfikacja stanów – diagram Dieke	
5. Opis przejść f↔f w przybliżeniu dipolowym elektrycznym	
6. Wykonanie ćwiczenia	14
7. Literatura	17