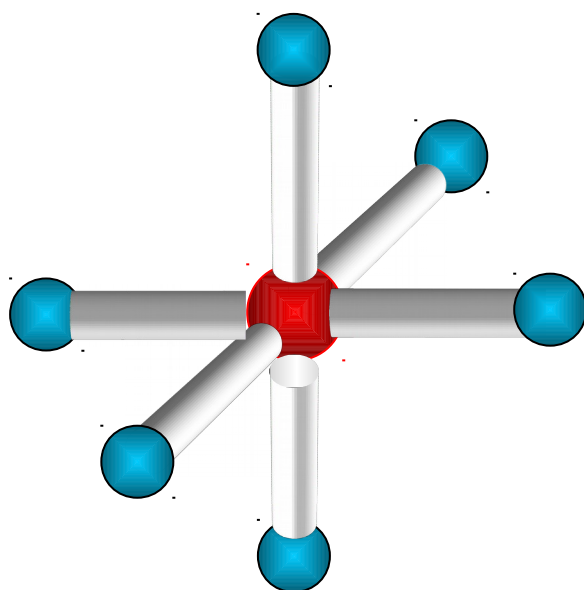


Zad. 36 Laser barwnikowy strojony – wyznaczenie średniego czasu gaśnięcia fluorescencji*

Celem tego zadania jest zapoznanie się z nowoczesną czasowo-rozdzielczą spektroskopią laserową oraz takimi typowymi dla niej technikami jak zliczanie fotonów czy zbieranie i rejestracja wyników pomiaru za pomocą cyfrowego boxcara sterowanego komputerem. Dodatkowym walorem układu pomiarowego jest obsługa całego pomiaru za pomocą nowoczesnego programu LabView, stanowiącego standard we współczesnych laboratoriach. Fizyczny aspekt ćwiczenia stanowi zapoznanie się studenta z treściami typowymi dla spektroskopii ciała stałego i materiałów laserowych, fizyki centrów aktywnych etc.

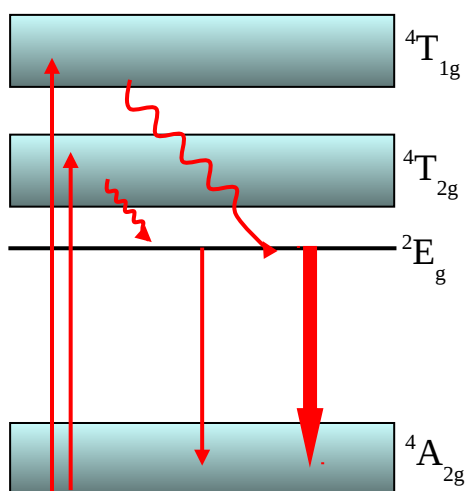
Aspekt fizyczny

Pomiar polega na rejestracji krzywej zaniku luminescencji kryształu rubinu (pierwszego historycznego ośrodka laserowego). Rubin jest kryształem korundu (Al_2O_3) domieszkowanym trójwartościowymi jonami chromu Cr^{3+} . **Centrum aktywne optycznie** wygląda w rubinie następująco:



Mamy tutaj jon Cr^{3+} w otoczeniu sześciu **ligandów** tlenowych (O^{2-}). Układ o takiej symetrii nazywa się układem oktaedrycznym (symetrię tę oznacza się O_h). Centrum takie opisuje się jako swobodny jon chromu Cr^{3+} ale „widzący” pole elektrostatyczne pochodzące od punktowych ligandów. Jest to tzw. przybliżenie pola krystalicznego.

W najprostszym podejściu (prezentowanym zazwyczaj w podręcznikach) schemat energetyczny rubinu ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) jest następujący:



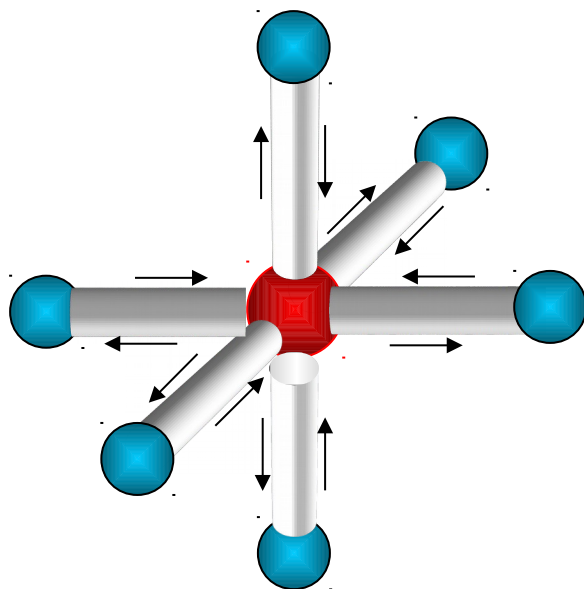
Szerokie pasma odpowiadają stanom o multipletowości spinowej 4 (kwartetom spinowym). Stany te posiadają strukturę oscylacyjną. Stan lumineszujący (lub laserujący) jest dubletem spinowym 2E_g {indeks g oznacza z niemieckiego *grade* tzn. parzysty i określa symetrię funkcji falowej (orbitala); dla układu O_h , który ma środek symetrii wszystkie stany mają charakter *grade*}. Strzałki proste na

rysunku oznaczają przejścia promieniste, strzałka grubsza w dół oznacza ewentualną akcję laserową, strzałki faliste oznaczają przejścia bezpromieniste.

Już z tego schematu można odgadnąć, że czas zaniku luminescencji ze stanu 2E_g (inaczej mówiąc – czas życia stanu 2E_g) będzie długi, jako że przejście ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ jest przejściem spinowo zabronionym (spin całego układu nie może ulec odwróceniu w trakcie przejścia:

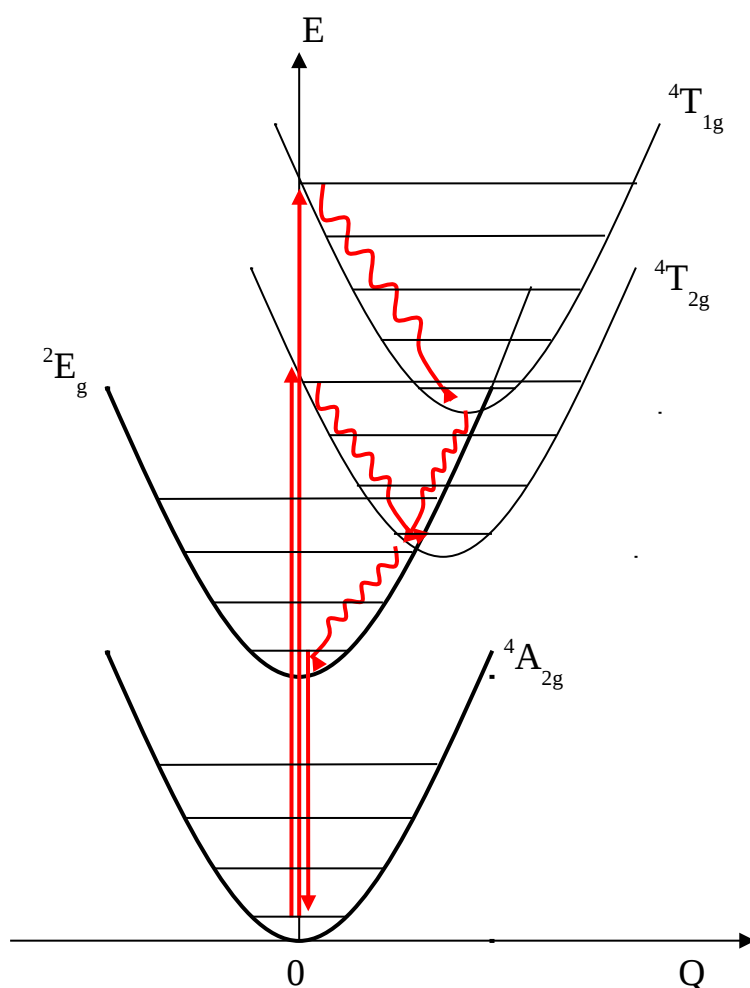
$\uparrow \not\rightarrow \downarrow, \uparrow \rightarrow \uparrow$).

W każdej temperaturze nasze centrum aktywne optycznie wykonuje drgania. Najprostszym



rodzajem (modem) takiego drgania jest tzw. *mod oddychający*: najpierw cały układ wykonuje ruch zgodnie ze strzałkami na zewnątrz, potem zgodnie ze strzałkami do wewnątrz układu. W sytuacji takiego pełnosymetrycznego drgania – niezależnie w jakim kierunku wystawimy współrzędną ze środka układu – mamy to samo, problem jest zatem jednowymiarowy – wystarczy jedna **współrzędna konfiguracyjna** opisująca takie drganie. Nazwijmy ją Q .

Wtedy mamy po prostu do czynienia z oscylatorem harmonicznym (kwantowym !). W takim podejściu poprzednio opisany rysunek struktury energetycznej rubinu można przedstawić w postaci bardziej realistycznej, zdającej sprawę z drgań układu:



Jest to tzw. **diagram konfiguracyjny**. Ponieważ najniższy punkt paraboli stanu podstawowego $^4A_{2g}$ znajduje się w punkcie 0 na osi Q, współrzędna konfiguracyjna Q oznacza tutaj wychylenie od stanu równowagi układu. Każdy stan jest opisany parabolą ilustrującą energię potencjalną oscylatora harmonicznego. Tak jak na poprzednim schemacie energetycznym strzałki proste reprezentują przejścia promienne, strzałki faliste – przejścia bezpromienne. Na diagramie tym również

zaznaczono strukturę oscylacyjną, należy pamiętać, że zgodnie z rozwiązaniem równania Schrödingera oscylator harmoniczny ma następujące energie własne:

$$E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2}), \text{ gdzie } v = 0,1,2,\dots$$

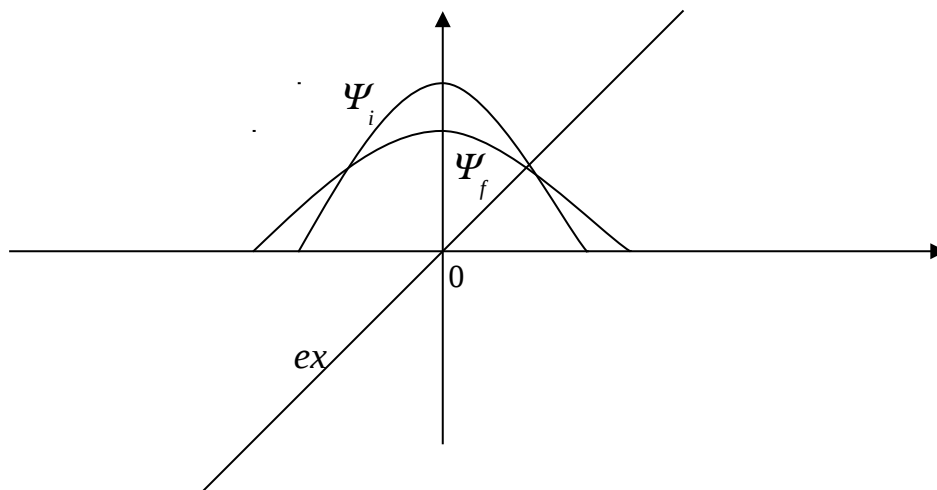
Energia najniższego poziomu oscylacyjnego w stosunku do „dna” potencjału parabolicznego jest zawsze: $\frac{1}{2} \hbar\omega$, tak więc wszystkie przejścia zachodzą zgodnie z założeniem, że to jest najniższa możliwa energia w ramach danego stanu. Powyższy diagram konfiguracyjny pokazuje bardziej przekonująco niż poprzedni schemat dlaczego, mimo iż wzbudzamy stany kwartetowe, luminescencja (i ewentualna akcja laserowa) zachodzi ze stanu dubletowego – pokazane są ścieżki relaksacji bezpromienistej. Jak już wspomniano, przejście luminescencyjne: $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ jest przejściem spinowo zakazanym. Już z tego powodu należy spodziewać się raczej długiego czasu zaniku po szybkim impulsie wzbudzającym.

Drugą, oprócz spinowej, regułą wyboru mającą wpływ na czas życia stanu 2E_g (czy inaczej mówiąc – na czas przejścia $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ jest tzw. reguła Laporte’a. Mówi ona o tym, że

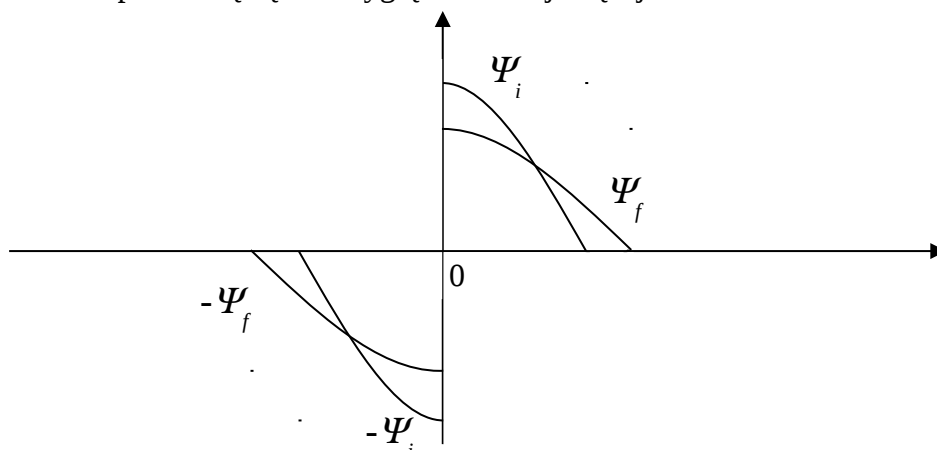
zakazane są przejścia pomiędzy stanami, których funkcje falowe (w trzech wymiarach – orbitale) mają tę samą symetrię (parzystość). Innymi słowy zakazane są przejścia pomiędzy stanem opisanym funkcją symetryczną a innym stanem opisanym funkcją symetryczną, bądź pomiędzy stanem opisanym funkcją antysymetryczną a innym stanem opisanym funkcją antysymetryczną. W języku orbitali mówi się często np. że zakazane są przejścia typu d-d czy f-f etc. Ale dozwolone przejścia typu d-p czy d-f etc. Można to zrozumieć znając wyrażenie na prawdopodobieństwo przejścia w przybliżeniu elektrycznym dipolowym:

$$P_{if} \propto |\langle \Psi_i | ex | \Psi_f \rangle|^2 \text{ gdy to będzie } \neq 0 \text{ to przejście będzie dozwolone, gdy } = 0 \text{ to przejście zakazane}$$

gdzie wskaźniki i i f określają stan początkowy i końcowy o funkcjach falowych odpowiednio: Ψ_i i Ψ_f natomiast ex jest dipolowym momentem przejścia. Powiedzmy, że obie funkcje falowe są symetryczne (np. typu sinus), zaś moment dipolowy, jak widać jest z definicji antysymetryczny. Wtedy sytuacja na skali położeń wygląda np. następująco:



co po wymnożeniu pod całką będzie wyglądało mniej więcej tak:



z dokładnością do rozciągnięcia przez wartość ex .

Widać od razu, że scałkowanie po całej przestrzeni (jednowymiarowej: x) da nam **zero**.

Bardzo podobny rysunek można zrobić dla obu funkcji antysymetrycznych.

Tak więc można powiedzieć, że jest zerowe prawdopodobieństwo przejścia gdy funkcje falowe stanów przed- i po przejściu mają tę samą symetrię, zaś dla różnych symetrii przejścia będą dozwolone.

W przypadku chromu Cr^{3+} w rubinie przejścia ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ odbywają się pomiędzy orbitalami typu d (orbitalna liczba kwantowa $l=2$) a więc jako przejścia d-d są przejściami zakazanymi ze względu na regułę Laporte'a. Zatem mamy tutaj dwa zakazy: spinowy i Laporte'a. Stąd czas przejścia ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ jest tak długi ~ 3 ms.

Ale skoro są aż dwa zakazy to skąd w ogóle te przejścia są możliwe? Co więcej – pierwszy laser w historii (rubinowy właśnie) wykazywał akcję laserową na przejściach podwójnie zakazanych!

Otóż zarówno spinowa reguła wyboru jak i reguła wyboru Laporte'a nie są nigdy ściśle spełnione. Mówimy o pewnych oddziaływaniach, które **relaksują** reguły wyboru. Dla reguły spinowej takim oddziaływaniem jest sprzężenie spin-orbita. Sprzężenie to wprowadza dodatkowy człon do Hamiltonianu, który miesza multipletowości spinowe: innymi słowy: nie ma idealnych kwartetów czy idealnych dubletów (w Cr^{3+}) czy idealnych singletów i idealnych trypletów (w drobinie barwnika), zawsze w stanie dubletowym będzie jakaś domieszka kwartetowa i vice versa, podobnie w stanie trypletowym będzie domieszka singletowa etc.

Reguła Laporte'a jest nieściśła dlatego, że nie ma idealnych stanów typu d czy np. p. W realnej sytuacji orbitale d jonu centralnego, wchodzącego w skład naszego centrum luminescencji, mają charakter mieszany: częściowo nakładają się (hybrydują) z orbitalami p pochodzącymi od ligandów tworząc tzw. *orbital molekularny* przez co przejście np. ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ nie jest dokładnie przejściem typu d-d a raczej d-dp lub nawet dp-dp.

Zatem częściowa relaksacja obu reguł wyboru jest tym czynnikiem, który powoduje, że przejścia promieniste są możliwe, mimo iż formalnie obie reguły obowiązują.

Jeśli wszystkie centra luminescencji są identyczne, tzn. jon Cr^{3+} znajduje się w jednym typie otoczeń (wszystkie oktaedry są identyczne i niezniekształcone) to spodziewamy się krzywej zaniku o charakterze jedno-eksponencjalnym:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau),$$

gdzie τ jest szukaną stałą czasową. Zadaniem studenta jest dopasowanie powyższej zależności do wyników eksperymentalnych i wyznaczenie stałej zaniku.

Aspekt techniczny

Nasz układ pomiarowy składa się z lasera azotowego, który wzbudza (pompuje) laser barwnikowy strojony, następnie impulsowa wiązka z lasera barwnikowego wzbudza próbkę rubinu, którego luminescencja rejestrowana jest przez fotopowielacz pracujący w systemie zliczania fotonów. Sygnał fotopowielacza jest wstępnie wzmacniany przez wzmacniacz szerokopasmowy i podawany na układ boxcara cyfrowego. Boxcar to w skrócie licznik z bramką czasową. Elektronika boxcara wyzwalana jest poprzez sygnał z fotodiody rejestrującej impulsy lasera barwnikowego. To daje układowi chwilę odniesienia dla opóźnienia bramki. Całość wygląda następująco:

