

ПОЛЕВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЗАТУХАНИЯ НУТАЦИОННОГО СИГНАЛА ЭПР В КВАРЦЕ

© В.С.Кузьмин

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук Белорусии,
220726 Минск, Белоруссия
(Поступила в Редакцию 26 февраля 1996 г.)

Теоретически показано, что затухание нутационного сигнала, наблюдавшегося в недавних экспериментах по ЭПР в кварце, обусловлено выжиганием провала в неоднородно уширенной линии, момент формирования которого зависит от частоты Раби и времен релаксации объекта. Обсуждены причины несоответствия между теорией и экспериментом при описании с помощью уравнений Блоха полевой зависимости затухания нутационного сигнала.

В недавно появившихся работах [1-3], посвященных экспериментальному исследованию нутационного сигнала при больших амплитудах СВЧ-поля, впервые было обнаружено, что его затухание не описывается блоховскими уравнениями. Данные эксперименты проводились в микроволновом диапазоне на $[\text{AlO}_4]^0$ -центрах (образцы № 1 и № 2, отличающиеся концентрацией спинов) и E' -центрах (образец № 3) в стеклообразном и кристаллическом кварце соответственно при гелиевых температурах. Детектирование нутационных сигналов осуществлялось на второй гармонике, что позволило обеспечить развязку возбуждающего и генерирующего полей. Неожиданной особенностью затухания в этих объектах явилась его линейная зависимость от частоты Раби в пределе сильного поля. Аналогичная зависимость (в противовес уравнениям Блоха) наблюдалась и в оптическом диапазоне [4,5] при изучении затухания распада свободной поляризации в $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ и $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$. В связи с этим возникает вопрос: могут ли уравнения Блоха претендовать на количественное описание нестационарных явлений в сильных полях. Выяснение этого вопроса имеет большое значение, поскольку на уравнениях Блоха построена современная теория когерентного нестационарного взаимодействия излучения с веществом, а феноменологически введенные в ней времена релаксации отражают действие как дефазирующих механизмов, так и процессов передачи энергии от активных центров к окружению (решетке). В настоящей работе на примере простейшего нестационарного явления — нутации — рассмотрена возможность описания ее с помощью обычных уравнений Блоха.

Поскольку для твердых тел время продольной релаксации T_1 , как правило, больше времени поперечной релаксации T_2 , воспользу-

емся сильнополювым приближением Торри [6,7], в рамках которого v -компонента намагниченности во время действия импульса имеет вид

$$v(t) = v_0 \omega_1 \frac{\sin(\sqrt{\Delta^2 + \omega_1^2} t)}{\sqrt{\Delta^2 + \omega_1^2}} \exp \left[-t \left(\frac{1}{T_1} + \frac{\omega_1^2}{2(\Delta^2 + \omega_1^2)} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \right], \quad (1)$$

где v_0 — равновесное значение намагниченности, ω_1 — частота Раби, Δ — разброс частот спиновых пакетов неоднородно уширенной линии, $t > 0$. Поскольку наблюдение нутаций в [2,3] проводилось на второй гармонике, то (1) следует записать в более обобщенной форме [8]

$$v^{(p)}(t) = v_0 \tilde{\omega}_1 \frac{\sin(\sqrt{\Delta^2 + \tilde{\omega}_1^2} t)}{\sqrt{\Delta^2 + \tilde{\omega}_1^2}} \exp \left[-t \left(\frac{1}{T_1} + \frac{\tilde{\omega}_1^2}{2(\Delta^2 + \tilde{\omega}_1^2)} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \right], \quad (2)$$

где $\tilde{\omega}_1 = \omega_1 J_{-p}(\frac{\omega_1}{\omega})$, $J_n(x)$ — функции Бесселя порядка n , ω — несущая частота возбуждающего поля, которая связана с центральной частотой перехода соотношением $\omega_0 \sim \omega(p+1)$. При $p=0$ имеем одноквантовый режим возбуждения, при $p=1$ — двухквантовый и т.д.

Для дальнейшего анализа (2) необходимо усреднить по контуру неоднородно уширенной линии

$$\langle v^{(1)}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v^{(1)}(t) g(\Delta) d\Delta, \quad (3)$$

где $g(\Delta)$ — формфактор неоднородно уширенной линии.

Если исключить из рассмотрения очень малые времена, то $(\sqrt{\tilde{\omega}_1^2 + \Delta^2})^{-1} \sin(\sqrt{\tilde{\omega}_1^2 + \Delta^2} t)$ в (3) мало везде, кроме очень узкого диапазона частот вблизи центра неоднородно уширенной линии. Поэтому можно усреднить оба сомножителя в (2) отдельно. Тогда

$$\langle v^{(1)}(t) \rangle = v_0 \exp(-t/T_1) \tilde{\omega}_1 \left\langle \frac{\sin(\sqrt{\Delta^2 + \tilde{\omega}_1^2} t)}{\sqrt{\Delta^2 + \tilde{\omega}_1^2}} \right\rangle \times \left\langle \exp \left[-\frac{t \tilde{\omega}_1^2}{2(\Delta^2 + \tilde{\omega}_1^2)} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \right\rangle. \quad (4)$$

Отметим, что такая процедура была впервые использована в [9,10] при расчете оптической нутации в пентаcene и проверена путем численного интегрирования. Оказалось, что такое приближение разумно везде, кроме очень малых времен.

В [2,3] необратимый вклад в затухание $F(t)$ нутации определялся путем деления экспериментально полученного сигнала $v_e^{(1)}(t)$ на соответствующее теоретическое выражение $v_r^{(1)}(t)$ для нутации, полученного в приближении широкой линии

$$F(t) = \frac{v_e^{(1)}(t)}{v_r^{(1)}(t)}.$$

С учетом того, что первый сомножитель в (4) соответствует нутационному сигналу для свободных спинов, $F(t)$ в нашем случае равно

$$F(t) = \exp(-t/T_1) \left\langle \exp \left[-\frac{t\tilde{\omega}_1^2}{2(\Delta^2 + \tilde{\omega}_1^2)} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \right\rangle. \quad (5)$$

Проанализируем выделенный таким образом необратимый вклад в затухание нутаций. В [10] усреднение по неоднородно уширенному контуру проводилось в приближении широкой линии, когда $\tilde{\omega}_1^2$ по сравнению с Δ^2 в знаменателе показателя экспоненты (5) можно пренебречь. В [3], однако, $\tilde{\omega}_1$ изменялась в больших пределах, становясь сравнимой с неоднородной шириной линии σ , поэтому приближение широкой линии для нас неприемлемо.

Оценим (5) следующим образом. Для формфактора в виде гауссиана показатель экспоненты

$$h(t) = -\frac{A\tilde{\omega}_1^2}{2(\Delta^2 + \tilde{\omega}_1^2)} - \frac{\Delta^2}{2\sigma^2}, \quad A = t \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (6)$$

имеет максимумы в точках $\Delta_1 = 0$ и $\Delta_{2,3} = \pm \sqrt{\tilde{\omega}_1(\sigma A^{1/2} - \tilde{\omega}_1)}$, причем первый максимум реализуется на временах $t < \tilde{\omega}_1^2 \sigma^{-2} [(1/T_2) - (1/T_1)]^{-1}$, а два других — при $t > \tilde{\omega}_1^2 \sigma^{-2} [(1/T_2) - (1/T_1)]^{-1}$. Поэтому при $A < \tilde{\omega}_1^2 \sigma^{-2}$ (5) можно аппроксимировать в виде

$$F(t) \cong \frac{\tilde{\omega}_1}{\sigma} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} \frac{\exp \left(-\frac{t}{2} \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \right)}{\sqrt{\tilde{\omega}_1^2 \sigma^{-2} [(1/T_2) - (1/T_1)]^{-1} - t}}.$$

Видно, что при $\tilde{\omega}_1^2 \sigma^{-2} [(1/T_2) - (1/T_1)]^{-1} \gg t$ $F(t) \rightarrow \exp(-\frac{t}{2} [(1/T_2) + (1/T_1)])$, т.е. на начальном участке скорость нутации равна $(1/T_2) + (1/T_1)$. На временах $\tilde{\omega}_1^2 \sigma^{-2} [(1/T_2) - (1/T_1)]^{-1} < t$ (5) преобразуется в

$$F(t) \cong \frac{\exp(-t/T_1)}{\sqrt{2}} \sqrt[4]{A} \frac{\exp \left[-\frac{\tilde{\omega}_1}{\sigma} \sqrt{A} + \frac{\tilde{\omega}_1^2}{2\sigma^2} \right]}{\sqrt{A^{1/2} - \tilde{\omega}_1/\sigma}}. \quad (7)$$

При малых $\tilde{\omega}_1/\sigma$ $F(t) \rightarrow \exp(-t/T_1) \exp(-\tilde{\omega}_1/\sigma \sqrt{t[(1/T_2) - (1/T_1)]})$ т.е. скорость затухания нутации становится линейно зависящей от амплитуды возбуждающего поля. Из-за корневой зависимости текущего времени в показателе экспоненты количественную оценку скорости затухания проделать затруднительно, поэтому были проделаны численные расчеты интеграла (5) для всех трех образцов.

Из рис. 1, а-с, на которых представлены $F(t)$, видно, что необратимый вклад в затухание сигнала $\Gamma_i(t)$ на интервале $t \in [0, T_2]$ достаточно хорошо аппроксимируется линейной функцией. Такое поведение затухания качественно согласуется с данными эксперимента [3]. Для сопоставления полученных нами оценок скоростей затухания с экспериментальными значениями на рис. 2, а-с приведены зависимости

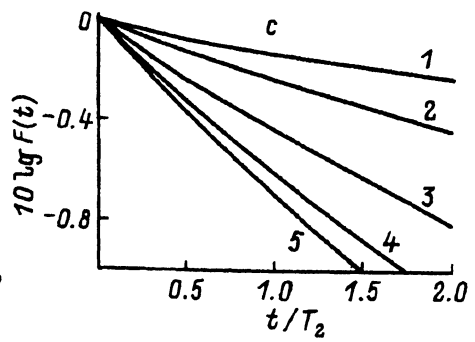
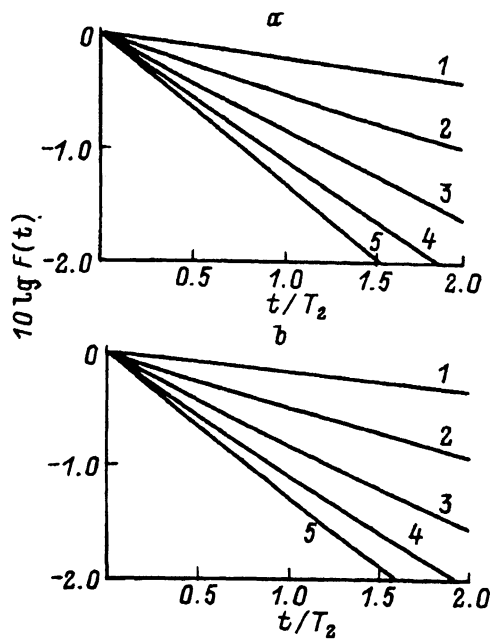


Рис. 1. Временная зависимость необратимого вклада в затухание нутационного сигнала ЭПР в образцах № 1 (а), 2 (б) при $\tilde{\omega}_1/\sigma = 0.05$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и № 3 (с) при $\tilde{\omega}_1/\sigma = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.35 (5).

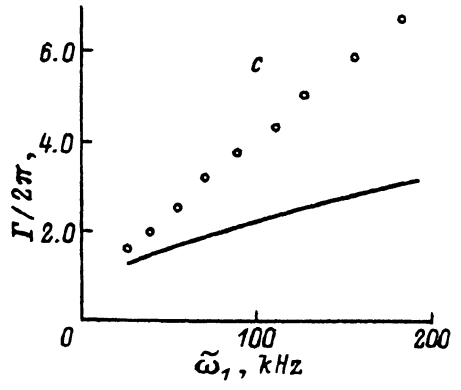
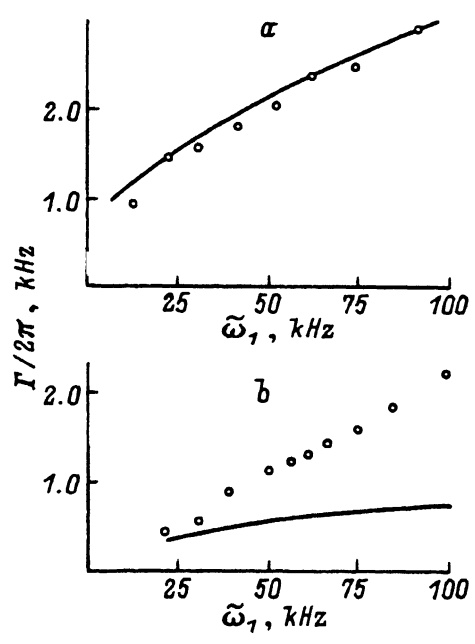


Рис. 2. Полевая зависимость необратимого вклада в затухание нутационного сигнала ЭПР в образцах № 1 (а), 2 (б) и 3 (с).

$\Gamma_i = \frac{T_{2i}}{2\pi} + \alpha_i \omega_1$ от частоты Раби $\tilde{\omega}_1$. Параметры α_i получены в результате аппроксимации $F(t)$ (рис. 1, а-с) экспонентами вида $\exp(-\Gamma_i t)$. Видно, что для образца № 1 ($T_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ s, $T_2 = 120 \cdot 10^{-6}$ s, $\sigma = 0.25 \cdot 10^6 \cdot 2\pi$ Hz) скорость затухания хорошо описывается уравнениями Блоха в сильнополевом пределе, в то время как для образцов

№ 2 ($T_1 = 45 \cdot 10^{-3}$ s, $T_2 = 625 \cdot 10^{-6}$ s, $\sigma = 0.25 \cdot 10^6 \cdot 2\pi$ Hz) и № 3 ($T_1 = 200 \cdot 10^{-3}$ s, $T_2 = 87 \cdot 10^{-6}$ s, $\sigma = 1.25 \cdot 10^6 \cdot 2\pi$ Hz) при больших $\tilde{\omega}_1$ наблюдается расхождение с экспериментом.

Как уже упоминалось выше, показатель экспоненты $h(t)$ в (6), начиная с определенного момента времени $t > \tilde{\omega}_1^2 \sigma^{-2} [(1/T_2) - (1/T_1)]^{-1}$, имеет два максимума при $\Delta_{2,3} = \pm \sqrt{\tilde{\omega}_1 (\sigma A^{1/2} - \omega_1)}$ и один минимум при $\Delta_1 = 0$. Подынтегральное выражение (5) в этих условиях представляет собой колоколообразную кривую с провалом вблизи $\Delta_1 = 0$. Такую ситуацию можно интерпретировать как проявление эффекта насыщения части спиновых пакетов неоднородно уширенной линии двухфотонного резонанса при больших амплитудах возбуждающего поля («выжигание дырки»). Как известно [11], для проявления эффекта выжигания дырки в неоднородно уширенной линии необходимо соблюдение неравенства $\sigma T_2 > 1$. Если сравнить это условие для всех трех образцов, изученных в [3], то оказывается, что оно наиболее благоприятно для образцов № 2 и 3 ($\sigma T_2 = 155$ и 110 соответственно) и в меньшей степени для образца № 1 ($\sigma T_2 = 30$). Далее параметр насыщения $s = \tilde{\omega}_1^2 T_1 T_2$, взятый, например, при $\tilde{\omega}_1 = 10$ kHz, удовлетворяющий сильнополювому приближению $\tilde{\omega}_1 > 1/T_1, 1/T_2$ для всех образцов [3], максимален для образцов № 2 и 3 ($2.8 \cdot 10^3$ и $1.74 \cdot 10^3$ соответственно), в то время как для образца № 1 он равен $\simeq 60$. Это означает, что эффект «выжигания» дырки даже при сравнительно небольших $\tilde{\omega}_1$ в образцах № 2 и 3 выражен сильнее по сравнению с образцом № 1. В этом случае становится возможным перенос возбуждения от спиновых пакетов, насыщенных СВЧ-полем, к другим спиновым пакетам неоднородно уширенной линии [12]. Этот процесс уменьшает эффективное число спинов, участвующих в когерентном поглощении системы, вызывая тем самым более быстрый спад отклика. По-видимому, для образцов № 2 и 3 такой перенос играет существенную роль в поглощении отклика, в то время как для образца № 1 он несуществен. Таким образом, и для корректного описания затухания простейшего нестационарного эффекта, как нутация, обычные уравнения Блоха нуждаются в модификациях с помощью представлений о спектральной диффузии.

Выражаю благодарность А.С.Киндяку за численные расчеты.

Список литературы

- [1] R. Boscaino, F.M. Gelardi, G. Messina. Phys. Rev. **B33**, 5, 3076 (1986).
- [2] R. Boscaino, F.M. Gelardi, R.N. Mantegna. Phys. Lett. **A124**, 6, 7, 373 (1987).
- [3] R. Boscaino, F.M. Gelardi, J.P. Korb. Phys. Rev. **B48**, 10, 7077 (1993).
- [4] R.G. De Voe, R.G. Brewer. Phys. Rev. Lett. **50**, 17, 1269 (1983).
- [5] A. Szabo, T. Muramoto. Phys. Rev. **A39**, 8, 3992 (1989).
- [6] N.C. Wong, S.S. Kano, R.G. Brewer. Phys. Rev. **A21**, 1, 260 (1980).
- [7] G. Baier, M. Schickfus. Phys. Rev. **B38**, 14, 9952 (1988).
- [8] В.С. Кузьмин, А.Н. Яшин. Опт. и спектр. **62**, 6, 1312 (1987).
- [9] A. Schenzle, R.G. Brewer. Phys. Rev. **A14**, 4, 1756 (1976).
- [10] T.E. Orlowski, A.H. Zemail. J. Chem. Phys. **70**, 3, 1390 (1979).
- [11] В.М. Акулин, Н.В. Карлов. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. Наука. М. (1987). С. 311.
- [12] К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.А. Цветков. Электронное спиновое эхо и его применение. Наука. Новосибирск. (1976). С. 342.