

УДК 359.143.43

© 1992

ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКИ ПАРАМАГНИТНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ СИСТЕМЫ Pr^{3+} : LaF_3

Л. Л. Бушвили, М. Н. Гвилава, И. И. Топчян

Исследовано влияние поляризованных ядер парамагнитной примеси Pr^{3+} , подвергшихся сопряженному воздействию постоянного магнитного поля, лазерного излучения и РЧ ЯМР-возбуждения, на поляризацию спинов ядер фтора в кристаллах LaF_3 . В аналитическом виде получена зависимость поляризации галоидной подсистемы от времени t . Показано, что при достаточно малой концентрации оптически возбужденной примеси поляризация ядер ионов F приближается к равновесному значению по степенному закону (пропорционально $t^{-1/2}$). С ростом концентрации примеси зависимость поляризации спинов ядер фтора от времени становится экспоненциальной. Оценены поляризация и время релаксации T_1 .

В работе [1] теоретически показана возможность поляризации спинов галоидной подсистемы в кристаллах LaF_3 в результате оптической накачки парамагнитных примесей Pr^{3+} под воздействием лазерного излучения. Однако исследование кинетики поляризации ядерных спинов фтора носит качественный характер, а именно не определено время релаксации F -спин-резервуара, что имеет принципиальное значение для изучения стационарной поляризации таких систем.

С другой стороны, в настоящее время хорошо разработана методика теоретического определения поляризации и релаксации ядер в непроводящих твердых телах, содержащих парамагнитные примеси [2-4]. Целесообразно использовать эти представления для изучения поляризации p ядерных спинов ионов F поляризованными примесными центрами Pr^{3+} в системе Pr^{3+} : LaF_3 .

Предполагается следующий механизм поляризации ядер ионов Pr^{3+} под воздействием лазерного излучения [1]: лазерный луч с длиной волны $\lambda = 592.5$ нм переводит парамагнитный ион Pr^{3+} со спином $S = 5/2$ из основного состояния ${}^3H_4(\Gamma_1)$ в возбужденное ${}^1D_2(\Gamma_1)$. Как начальное, так и конечное состояния обладают сверхтонкой структурой из шести зеемановских уровней, однако зеемановскую структуру возбужденного состояния можно не рассматривать, поскольку время флуоресценции ($T_f = 0.5$ мс) гораздо меньше любого из времен релаксации между этими уровнями.

Из шести подуровней основного состояния Pr^{3+} в ЯМР-переходах особую роль играют два уровня $-\alpha$ и β с $m = 5/2$ и $m = -3/2$ соответственно (m — проекция ядерного спина Pr^{3+} на направление постоянного внешнего магнитного поля B). Разность энергий между этими уровнями при $B = 2750$ Э близка разности энергий между зеемановскими уровнями фтора с $m_F = 1/2$ и $m_F = -1/2$, что приводит к возникновению кросс-релаксационных процессов между спинами ядер Pr^{3+} и ближайших к ним ядер фтора. Следует отметить, что переход спинов празеодима типа $|5/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle$ запрещен правилом отбора, так как при этом $\Delta m \neq 1$. Поэтому вероятность кроссинга между спинами ядер Pr^{3+} и F зависит от степени смешивания зеемановских уровней спинов Pr^{3+} в результате

их квадрупольного взаимодействия с внутрикристаллическими электрическими полями.

Учитывая, что скорость оптической накачки ($W_c \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$) гораздо выше как скорости кросс-релаксации ($W_c \sim 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$), так и скорости спин-решеточного взаимодействия ($W_{sf} \sim 0.1 \text{ с}^{-1}$), можно считать, что поляризация P спина ядра иона Pr^{3+} определяется в основном оптическими переходами, индуцированными лазером.

Однако комбинированный процесс оптической накачки ядер празеодима и кросс-релаксации не может поляризовать всю галоидную подсистему кристалла. Действительно, при сопряженном воздействии на примесную систему кристалла лазерного излучения и постоянного магнитного поля \mathbf{B} в поляризацию спинов ядер фтора играют роль только две группы ядер ионов $\text{Pr}^{3+} - \text{A}$ и B , — резонирующие с лазерным излучением с уровней α и β соответственно. С другой стороны, по определению, равновесная поляризация спинов ядер празеодима определяется в виде

$$P_j = \frac{n_{\alpha j} - n_{\beta j}}{n_{\alpha j} + n_{\beta j}}, \quad (1)$$

где индекс $j = \text{A}, \text{B}$ обозначает группу спинов A или B ; n_{α}, n_{β} — заселенности уровней α и β соответственно. Из (1) очевидно,

$$P(\text{A}) = -P(\text{B}). \quad (2)$$

Поэтому в случае гомогенного распределения спинов ядер празеодима из групп A и B прирост поляризации всего кристалла к поляризации p_0 , обусловленной равновесным больцмановским распределением спинов ядер фтора, будет равен нулю. Таким образом, одновременное воздействие на кристалл лазерного излучения и внешнего постоянного магнитного поля может привести лишь к локальному нагреву или охлаждению спинов ядер фтора.

Для получения отличной от нуля поляризации всей системы ядерных спинов ионов F^- необходимо нарушить симметрию (2) комбинированного процесса оптическая накачка—кросс-релаксация. Согласно [1], для этого достаточно соединить путем РЧ ЯМР-насыщения один из уровней $\text{Pr}^{3+} - \alpha$ или β — с его остальными зеемановскими уровнями σ (с некоторыми из них или со всеми четырьмя сразу). При этом

$$P(\text{A}) \neq -P(\text{B}) \quad (3)$$

и в поляризацию F-спин-резервуара будет вносить вклад и группа C ядер, резонирующая с лазером с уровнем σ . В этом случае средняя поляризации оптически возбужденных спинов ядер Pr^{3+} определяется как

$$P = \frac{n_{\text{A}} + n_{\text{B}} + 4n_{\text{C}}}{n_{0\text{A}} + n_{0\text{B}} + 4n_{0\text{C}}}, \quad (4)$$

где $n_j = n_{\alpha j} - n_{\beta j}$, $j = \text{A}, \text{B}, \text{C}$, $n_{0j} = n_{\alpha j} + n_{\beta j}$. Как показано в [1], при скорости внешнего РЧ возбуждения $W_{rf} \sim 10^3 \text{ с}^{-1}$ и малой скорости кросс-релаксации ($W_c \sim 10^2 \text{ с}^{-1}$) квазиравновесное значение поляризации ядерных спинов ионов Pr^{3+} $\bar{P} \sim 20\%$.

Для определения поляризации спинов ядер фтора, окружающих ядро иона Pr^{3+} , удобно использовать адиабатическое приближение, т. е. считать, что концентрация оптически возбужденных ионов Pr^{3+} , зависящая от спектральной ширины лазерного излучения и ширины зеемановского расщепления уровней

празеодима, достаточно мала и за время достижения квазиравновесия в распределении заселенностей $n_{\alpha, \beta, \sigma}$ уровней Pr^{3+} поляризация большой системы спинов фтора незначительна. При этом каждый парамагнитный центр можно рассматривать как изолированный и исследовать индуцированную им поляризацию ядерных спинов ионов фтора, расположенных в сфере влияния ядра праеодима радиуса $R = (4/3 \cdot \pi n)^{-1/3}$, где n — плотность примеси. Кинетическое уравнение для поляризации p этой сферы с учетом спиновой диффузии [5] можно аналогично [2] представить в виде¹

$$\frac{\partial p(r; t)}{\partial t} = D\Delta p(r; t) + \frac{C}{r^6} [\bar{P} - p(r; t)], \quad (5)$$

где D — коэффициент спиновой диффузии; второй член определяется flip-flop частью диполь-дипольного взаимодействия ядерных спинов ионов Pr^{3+} и F^- ; C — коэффициент, связанный с этим взаимодействием.

Как показал Хуцишвили [2], при решении уравнения (5) возникает характерный радиус b области вблизи от парамагнитного центра, внутри которой преобладает член непосредственной релаксации (в рассматриваемом случае — это член кросс-релаксации), а вне этой области изменение поляризации определяется диффузионным членом. Так как радиус b составляет всего несколько межатомных расстояний, то можно считать, что поляризация ядер внутри области радиуса b устанавливается мгновенно и равна ядерной поляризации иона Pr^{3+} . Используя эту модель, вместо уравнения (5) можно рассмотреть упрощенное уравнение

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D\Delta p \quad (6)$$

со следующим начальным условием:

$$t = 0, \quad r > b, \quad p = p_0. \quad (7)$$

Представляет интерес найти решение уравнения (6) внутри сферы влияния парамагнитного центра, т. е. в области $b < r < R$. Поэтому решение уравнения (6) должно удовлетворять граничным условиям при $r=b$ и $r=R$. Очевидно, что в рассматриваемом случае при $r=b$

$$p = \bar{P}. \quad (8)$$

Второе граничное условие существенно зависит от концентрации с оптически возбужденной лазером примеси Pr^{3+} . При достаточно малом s и соответственно большом радиусе R релаксация спинов ядер фтора вблизи внешней границы сферы влияния ядра Pr^{3+} может определяться не спиновой диффузией, индуцированной ядром Pr^{3+} , а какими-либо другими механизмами релаксации, например взаимодействием с электронными спинами посторонней примеси или оптически невозбужденной примеси Pr^{3+} . Очевидно, что если время диффузии

¹ Строго говоря, в уравнении (5) следует учесть член, связанный со спин-решеточной релаксацией ядер фтора, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием ядерных спинов фтора с электронным спином парамагнитного иона Pr^{3+} , который можно представить в виде $(c/r^6)[p_0 - p(r; t)]$. Однако можно показать, что в большинстве случаев $c' \ll c$ и, следовательно, этим членом можно пренебречь.

$t_d = R^2/D$ будет порядка времени t_{si} спин-решеточной релаксации ядерных спинов фтора на внешней границе рассматриваемой сферы, то при $r = R$

$$p = p_0 = \text{const.} \quad (9)$$

При этом, используя [6], решение уравнения (6) с краевыми условиями, (7)—(9) можно представить в следующем виде:

$$p(r, t) = p_0 + (\bar{P} - p_0) \frac{b}{r} [1 - \text{erf}(u)], \quad (10)$$

где

$$u = \frac{r - b}{2(Dt)^{1/2}}, \quad (11)$$

$\text{erf } u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-x^2} dx$ — интеграл вероятностей. Следует отметить, что выра-

жение (10) позволяет проследить кинетику процесса поляризации на начальных стадиях диффузионного процесса при любой концентрации примеси.

Интегрируя (10) по объему сферу влияния ядра Pr^{3+} , легко получить временную зависимость для полной поляризации сферы влияния

$$P(t) = \frac{4}{3}\pi R^3 p_0 + 2\pi b R^2 (\bar{P} - p_0) \left(1 - 2 \frac{I(t)}{R^2}\right), \quad (12)$$

где

$$I(t) = Dt \left(\frac{R_2}{2Dt} - 1\right) \text{erf}\left(\frac{R}{2\sqrt{Dt}}\right) + \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left(Re^{-\frac{R^2}{4Dt}} - 2b\right). \quad (13)$$

При больших временах ($t \gg t_d$) (13) сводится к виду

$$I(t) = \frac{1}{2} \frac{R^3}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (12), для поляризации $P_0(t)$ единицы объема резервуара фтора можно получить следующее выражение:

$$P_0(t) = p_0 + \frac{3}{2} \frac{b}{a} c^{1/3} (\bar{P} - p_0) \left(1 - \frac{ac^{-1/3}}{\sqrt{\pi Dt}}\right). \quad (15)$$

Как видно из (15), при $t \rightarrow \infty$ поляризация ядерных спинов ионов F^- приближается к равновесному значению

$$\bar{P}_0 = p_0 + \frac{3}{2} \frac{b}{a} c^{1/3} (\bar{P} - p_0), \quad (16)$$

которое гораздо меньше поляризации ядерных спинов Pr^{3+} . Для типичных значений параметров $C \sim 10^{-9}$, $b/a \sim 1$, $\bar{P}_0 \sim 10^{-3}$. Из (15) и (16) следует, что

$$\frac{1}{\beta} \frac{\bar{P}_0 - P(t)}{\bar{P} - p_0} = \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad (17)$$

где $\beta = (3/2) (b/\sqrt{\pi D})$. Таким образом, при $t \gg t_a$ поляризация ядерных спинов ионов F^- приближается к равновесному значению пропорционально $t^{1/2}$.

С ростом концентрации оптически возбужденной примеси радиус сферы влияния R и, следовательно, время диффузии t_d уменьшаются. В случае $t_d \ll \ll t'_s$ сток намагниченности на границе сферы $r=R$ отсутствует и через время релаксации T_1 поляризация ядерных спинов фтора достигнет стационарного значения \bar{P} . Учитывая, что при этом диффузионный поток через поверхность сферы влияния равен нулю, граничное условие (9) следует заменить на следующее:

$$\left. \frac{\partial P(r; t)}{\partial r} \right|_{r=R} = 0. \quad (18)$$

Однако для определения времени релаксации T_1 нет необходимости решать нестационарное уравнение (6) с краевыми условиями (7), (8) и (18). В этом случае полная поляризация $P(t)$ ядерных спинов фтора удовлетворяет следующему кинетическому уравнению:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{P - \bar{P}}{T_1}. \quad (19)$$

Используя подход, развитый в работе [4], можно показать, что в рассматриваемом случае время релаксации T_1 определяется аналогично времени спин-решеточной релаксации ядерных спинов, обусловленной их взаимодействием с электронным спином парамагнитной примеси при отсутствии лазерного излучения, и может быть представлено в виде

$$T_1 = (4\pi Dbn)^{-1}. \quad (20)$$

При типичных значениях параметров $D \sim 10^{-16}$ м²/с, $b \sim 10^{-10}$ м, $n \sim 10^{21}$ ион/м³ $T_1 \sim 10^4$ с.

Легко показать, что при $t \ll T_1$ решение уравнения (19) имеет вид

$$P = \bar{P} \frac{t}{T_1}. \quad (21)$$

При $\bar{P} \sim 20\%$, $t \sim 10^3$ с, $T_1 \sim 10^4$ с $P \sim 2\%$, что согласуется по порядку величины с результатами работы [1].

Список литературы

- [1] Лукас М., Отто Ф. В., Хahn Э. Л. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. N 3. P. 1123—1138.
- [2] Хуцишвили Г. Р. // Труды Ин-та физики. Тбилиси, 1956. С. 3—95.
- [3] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
- [4] Lowe I. J., Tse D. // Phys. Rev. 1968. V. 166. N 2. P. 279—291.
- [5] Bloembergen N. // Physia. 1949. V. 15. P. 386.
- [6] Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: ИЛ, 1947. 168 с.

Институт физики АН Грузии
Тбилиси

Поступило в Редакцию
25 декабря 1991 г.