

非指数光子回波衰减的理论研究

王海宇 黄世华

(中国科学院长春物理研究所激发态物理开放实验室, 长春 130021)

(1996 年 9 月 24 日收到; 1996 年 11 月 4 日收到修改稿)

采用双值随机电报模型描述随机频率跳变过程. 考虑具体的晶格结构, 计算了几种顺磁离子光子回波的非指数衰减. 和 Monte Carlo 方法模拟的结果非常接近, 同实验观察一致, 几种样品的衰减形式几乎相同.

PACC: 4250

1 引 言

在磁系统中, 掺杂离子的自旋和晶格与自旋的跳变会引起中心离子处磁场的起伏, 使得中心离子的跃迁频率发生随机改变, 这一过程是掺杂离子光学失相的主要原因^[1]. 光子回波作为低温下测量光学失相和光谱扩散的重要手段, 其结果直接反映了掺杂离子与环境作用的强弱以及动力学过程. 理论和实验都表明双脉冲光子回波的衰减形式为

$$I = I_0 \exp(-4 t_{21} / T_m)^x,$$

其中 t_{21} 是脉冲间隔, T_m 为相存储时间. 在弱磁场下光子回波通常是指指数衰减^[2], 随着外加磁场的增大, 环境自旋的跳变受到一定的抑制, T_m 明显变长^[3], 低浓度掺杂的顺磁离子^[4,5]和某些只具有核自旋的离子(如 Tm^{3+} ^[6])的回波形状表现出明显的非指数性 ($x > 1$).

自旋跳变对光学失相的贡献可以用随机过程描述, 不同的理论都是对其采用不同的随机模型处理. Mims 在处理自旋回波的问题中首先提出使用 $I = I_0 \exp(-4 t_{21} / T_m)^x$ 的衰减形式^[7], Hu-Hartmann 将其推广到光学领域^[8]. 在他们的模型中, 假定掺杂离子 A 自旋相互独立, 处于大量在两个量子态以速率 W 随机跳变的晶格 B 自旋环境中. 先对 B 自旋的空间位置取平均, 再完成 B 自旋跳变的时间历程平均, 给出当 $Wt \ll 1$ 时衰减取非指数形式 ($x = 2$). 正如 Devoe 等^[9]指出的, 该模型在对 B 自旋的空间位置取平均时, 假设连续的 A-B 自旋距离并忽略了最小晶格长度, 在处理只存在核自旋的掺杂离子问题是不合理的; 对于顺磁离子这一假设似乎可以满足, 但是“冷冻核”效应很难考虑进去.

Devoe 等^[9]最先利用 Monte Carlo 方法对 $LaF_3:Pr^{3+}$ 的光学失相问题进行了计算机模拟, 近年来人们利用类似的方法对红宝石^[10]以及 $Er^{3+}:YLiF_4$ 中的光学失相^[11]进行模拟, 较好地解释实验结果. 在这些工作中, 随机过程的时间历程平均是由计算机产生的随机数来模拟完成的.

本文采用双值随机电报模型描述随机频率跳变过程. 考虑具体的晶格结构, 计算了几

种顺磁离子光子回波的非指数衰减,并与计算机模拟及实验结果进行了比较.最后简单讨论了只具有核自旋离子的失相问题.

2 理论模型

由于顺磁离子具有非常大的电子自旋,在一般情况下光学失相主要是掺杂离子间电子自旋跳变的结果,但在对低浓度掺杂的样品,随着外加磁场的增大 Zeeman 子能级上的布居概率变小,顺磁离子的等效作用间距增大,电子自旋跳变逐渐受到抑制.当外磁场非常强时,过渡到所谓的超精细作用极限^[5],光学失相将完全由晶格核自旋跳变所引起.顺磁离子的电子自旋对核自旋的作用,使其附近的核自旋跳变概率远小于远离它的核自旋,好像在其周围形成了一个冷冻核^[11,12].冷冻核在失相中起着非常重要的作用,正是由于它的存在,失相的贡献主要来源于距中心离子较远的核自旋跳变,而晶格结构因素变得次要.所以顺磁离子的光子回波衰减形式在非常强的外磁场时趋于一致($x=2.4$)^[5].

考虑非常强的外加磁场下低浓度掺杂的样品情况,这时光学失相完全由晶格核自旋的随机跳变决定.晶格核自旋在两个量子态间的跳变会引起掺杂离子处磁场的随机涨落.假设核自旋跳变对失相的贡献相对独立,设 R_i 为第 i 个晶格核自旋到掺杂离子的距离, γ 为晶格核自旋的旋磁比, θ_i 为 R_i 与外磁场方向的夹角,则第 i 个核自旋跳变(假设为 $1/2$ 自旋)引起的磁场变化幅度为

$$H_{i0} = \hbar\gamma(1 - 3\cos^2\theta_i)/R_i^3. \quad (1)$$

由于掺杂离子的基态与激发态自旋量子数或 g 因子不同,从而使其跃迁频率变化,幅度为

$$\Delta_i = \beta(g^* S^* - gS) H_{i0}. \quad (2)$$

式中 S , g 和 S^* , g^* 分别为基态和激发态的自旋量子数和 g 因子, β 为 Bohr 磁子.

对每一个核自旋的跳变 $\delta\omega(t)$ 用双值随机电报过程来描述,即跳变幅度以相等的概率($1/2$)取 Δ 或 $-\Delta$,相邻两次跳变的时间间隔 τ 满足指数分布 $p(\tau) = W\exp(-W\tau)$, $1/W$ 为发生跳变的平均时间,时间 t 内跳变的次数满足以 Wt 为参数的 Poisson 分布: $P_K = \exp(-Wt)(Wt)^k/k!$.可以得到频率的相关为

$$\langle \delta\omega(t_1) \delta\omega(t_2) \cdots \delta\omega(t_{n-1}) \delta\omega(t_n) \rangle = \begin{cases} 0, & n = \text{odd}, \\ \Delta^n \exp\{-2W[(t_n - t_{n-1}) + \cdots + (t_2 - t_1)]\}, & n = \text{even}, \end{cases} \quad (3)$$

$$t_n \geq t_{n-1} \geq \cdots \geq t_2 \geq t_1.$$

随机频率跳变引起的失相可以用弛豫函数来描述^[13],对两脉冲光子回波,弛豫函数可表示为

$$\langle \exp \phi \rangle = \langle E(t_{21}) \rangle = \langle \exp \left[i \int_0^{t_{21}} \delta\omega(t) dt - i \int_{t_{21}}^{2t_{21}} \delta\omega(t') dt' \right] \rangle. \quad (4)$$

将它进行泰勒展开,利用(3)式可以得到光子回波振幅衰减满足方程^[14]

$$\left[\frac{d^3}{dt_{21}} + 6W \frac{d^2}{dt_{21}^2} + (8W^2 + 4\Delta^2) \frac{d}{dt_{21}} + 8W\Delta^2 \right] \langle E(t_{21}) \rangle = 0,$$

$$\langle E(0) \rangle = 1, \quad \left. \frac{d \langle E(t_{21}) \rangle}{dt_{21}} \right|_{t_{21}=0} = 0, \quad \left. \frac{d^2 \langle E(t_{21}) \rangle}{dt_{21}^2} \right|_{t_{21}=0} = 0. \quad (5)$$

此方程的解为

$$\langle E(t_{21}) \rangle = \begin{cases} \frac{1}{1-p^2} \left[\frac{1}{2} (1 + \sqrt{1-p^2}) \exp[-2Wt_{21}(1 - \sqrt{1-p^2})] \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (1 - \sqrt{1-p^2}) \exp[-2Wt_{21}(1 + \sqrt{1-p^2})] - p^2 \exp(-2Wt_{21}) \right] & p < 1, \\ (1 + 2Wt_{21} + 2Wt_{21}^2) \exp(-2Wt_{21}) & p = 1, \\ \frac{p^2}{p^2-1} \exp(-2Wt_{21}) \left[1 + \frac{1}{p} \sin \left(2Wt_{21} \sqrt{p^2-1} - \arcsin \frac{1}{p} \right) \right] & p > 1. \end{cases} \quad (6)$$

其中, $p = \Delta/W$.

由于自旋禁戒及晶体中低频声子密度低, 单个核自旋发生跳变的概率很小, 主要过程是核自旋间的互跳变, 互跳变速率可以用 Fermi 黄金规则计算. 由于顺磁离子具有很大的电子磁矩, 这个磁矩在不同核自旋位置 (R_i) 产生的磁场强度不同, 使核自旋共振能级失谐, 从而抑制了互跳变速率. 顺磁离子的电子自旋磁矩在 R_i 处产生的磁场强度为

$$H_{0i} = g\beta S(1 - \cos^2 \theta_i) / R_i^3, \quad (7)$$

这里使用基态 g 因子是认为弱激发下布居主要处于基态, 第 i 和第 j 个核自旋互跳变速率为

$$W_{ij} = W_0 [\Gamma^2 / (D_{ij}^2 + \Gamma^2)] [R_{NN}^6 (1 - 3\cos^2 \theta_{ij})^2 / R_{ij}^6], \quad (8)$$

其中 $D_{ij} = \gamma_n(H_{0i} - H_{0j})$ 为两个核自旋共振能级失谐量, Γ 为晶格核磁共振谱的半高半宽, R_{ij} 为 i 离子和 j 离子之间的距离, θ_{ij} 为 R_{ij} 与外加磁场的夹角, R_{NN} 为最近的核自旋间距, W_0 为 $D_{ij}=0$ 时相距 R_{NN} 的两个核自旋互跳变速率. 可以看出, 与顺磁离子近邻核自旋的互跳变速率将远远小于体互跳变速率, 好像在其周围形成了一个对失相几乎没有贡献的“冷冻核”.

实际上, 每个核自旋和任何其他的核自旋都存在互跳变过程. 在具体的计算中, 第 i 个核自旋的跳变速率 W_i 是这些速率之和

$$W_i = \frac{1}{2} \sum_j^n W_{ij},$$

$1/2$ 因子是因为每个核自旋都为两次, 计算中所考虑的参与互跳变的近邻核自旋数目 n 取决于具体的样品, 使 n 继续增大时结果无显著变化. 根据晶格结构可以得到每个核自旋的参数 p_i , 利用 (6) 式求出它对掺杂离子光子回波衰减的贡献. 最终的回波衰减来自于多个核自旋跳变

$$I(t_{21}) = \left(\prod_i^N \langle E(t_{21}) \rangle_i \right)^2,$$

N 的取值保证衰减几乎不随晶格增大而变化。

3 结果与讨论

图 1 为对红宝石 $R_1(-3/2)$, $R_1(-1/2)$ 的光子回波衰减理论计算结果和用 $I = I_0 \exp(-4 t_{21}/T_m)^x$ 拟合结果. 图 2 为 $\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4(^4\text{F}_{9/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2}, H \perp c \text{ 轴})$ 以及 $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3(^4\text{S}_{3/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2})$ 的光子回波衰减理论计算结果和用 $I = I_0 \exp(-4 t_{21}/T_m)^x$ 拟合的计算结果. 计算所用的参数列于表 1, 表 1 中还给出了计算结果与实验以及与 Monte Carlo 方法模拟结果的比较. 可以看出计算结果与 Monte Carlo 方法模拟的结果非常接近. 所以计算机模拟的时间历程平均可以很好地用(6)式的积解析表示. 和实验观察到的现象相仿, 几种样品的回波几乎是同一衰减形式($x \approx 2.6$).

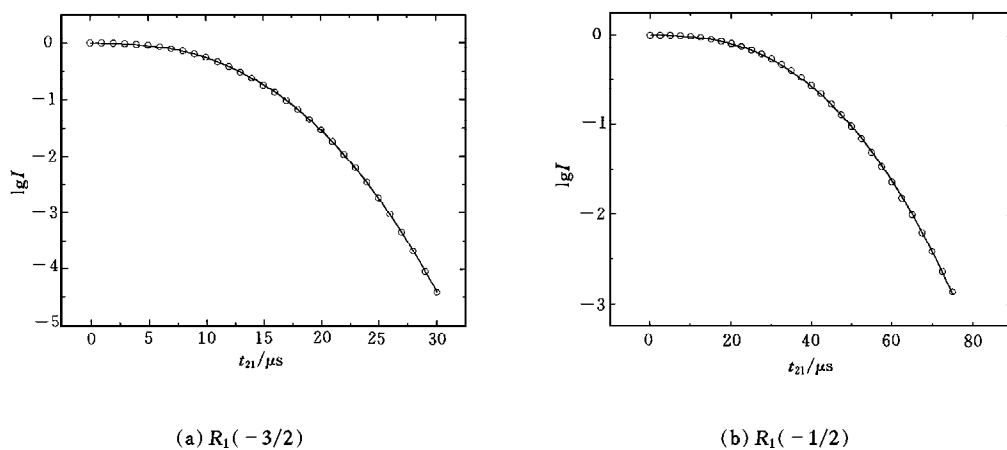


图 1 红宝石的光子回波衰减曲线 ○为计算结果, —为 $I_0 \exp(-4 t_{21}/T_m)^x$ 拟合结果

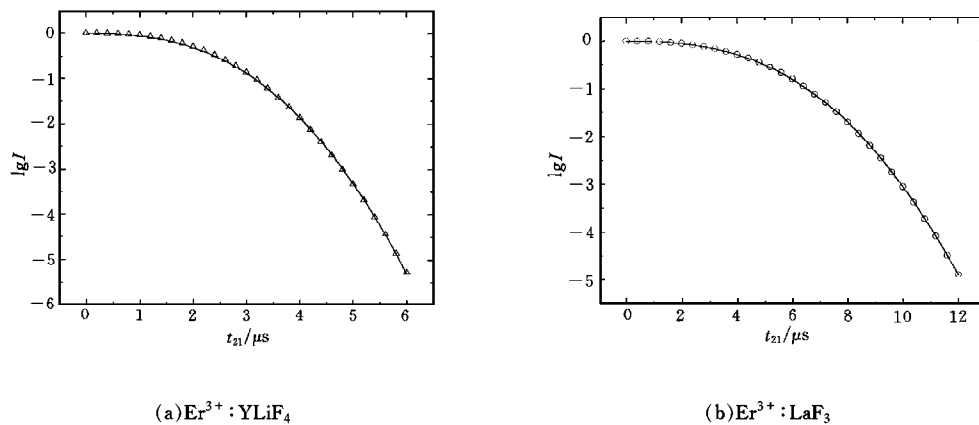


图 2 $\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4(^4\text{F}_{9/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2}, H \perp c \text{ 轴})$ 与 $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3(^4\text{S}_{3/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2})$ 的光子回波衰减曲线 ○为计算结果, —为 $I_0 \exp(-4 t_{21}/T_m)^x$ 拟合结果

表 1 计算所用的参数及结果比较¹⁾

	S	g	S*	g*	Γ/kHz	W_0/kHz	n	N	计算结果		Monte Carlo		实验结果	
									$T_m/\mu\text{s}$	x	$T_m/\mu\text{s}$	x	$T_m/\mu\text{s}$	x
红宝石 $R_1(-3/2)$	-3/2	1.984	-1/2	2.445	3	5	26	1100	49	2.59	54	2.6	50	2.4
红宝石 $R_1(-1/2)$	-1/2	1.984	-1/2	2.445	3	5	26	1100	144	2.57	124	2.6	130	2
$\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4$ $H \perp c$	3/2	8.1	3/2	0	20	5	48	3000	9	2.6	10	2.8	10	2.4
$\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$	3/2	8.05	3/2	4.2	10	4	20	3000	19	2.59	-	-	19	2.4

Monte Carlo 方法的数值引自文献[10,11];实验值引自文献[5].

和 Monte Carlo 的模拟结果类似,随着“冷冻核”的减小(减小基态 g 因子),计算得到回波的非指数因子 x 逐渐减小(图 3).当 $g=0$ 时,即无“冷冻核”效应,晶格核自旋的跳变速率都为 W_0 ,不依赖于与掺杂离子的距离.无“冷冻核”效应时的计算结果列于表 2. Hu-Hartmann 理论对顺磁离子的光子回波都给出 $x=2$ 的非指数衰减形式, T_m 与掺杂离子的磁矩($g^* S^* - gS$)的平方根成正比,对红宝石 $T_m(-3/2)/T_m(-1/2) = (7.6)^{1/2}$ 为 2.76.与我们的结果比较后发现,虽然对不同的系统 x 值略有差别,但都在 2 左右,红宝石 $T_m(-3/2)/T_m(-1/2) = 2.8$,非常接近于 Hu-Hartmann 的结果.两种方法虽然在处理问题时的路线截然不同(晶格和时间历程平均的次序),但主要结论是一致的.

表 2 无“冷冻核”效应时的计算结果($W_0 = 5\text{kHz}$)

	红宝石 $R_1(-3/2)$	红宝石 $R_1(-1/2)$	$\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$	$\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4$ $H \perp c$
$T_m/\mu\text{s}$	16	44	4	3
x	2.2	1.9	2.0	2.1

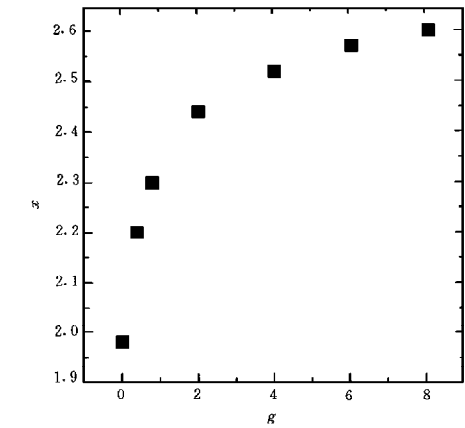


图 3 $\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4(^4F_{9/2} \leftrightarrow ^4I_{15/2}, H \perp c)$ 轴)非指数因子 x 随基态 g 因子的变化

顺磁离子由于具有非常大的电子自旋,在其周围形成较大的“冷冻核”.失相主要来自于离它们较远的晶格核自旋跳变,所以具体的晶格结构变得次要,体现在光子回波衰减取同样的形式.对于只存在核自旋的离子,磁矩要比电子自旋小两个数量级以上,几乎不存在“冷冻核”效应.光学失相来自于近邻的一些晶格核自旋跳变.Devoe 等对 $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ 光学失相的计算表明^[9],与 Pr^{3+} 最近邻的两个 F 离子核自旋对失相的贡献就达 2/3.由于涉及很少的晶格核自旋,因此近邻核自旋跳变的 p 值基本上反映了回波衰减的形式.不同的离子和晶格中的回波衰减体现出不同的形式.

- [1] A. Szabo and T. Muramoto, *Phys. Rev.*, **A39**(1989), 3992.
- [2] A. Szabo, *Opt. Lett.*, **8**(1983), 486.
- [3] R. M. Macfarlane, C. S. Yannoni and R. M. Shelby, *Opt. Commun.*, **32**(1980), 101.
- [4] R. M. Macfarlane, R. Wannemacher, D. Boye *et al.*, *J. Lumin.*, **56**(1993), 47.
- [5] J. Ganem, Y. P. Wang, D. Boye *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 695.
- [6] R. M. Macfarlane, *Opt. Lett.*, **18**(1993), 1958.
- [7] W. B. Mims, *Electron Paramagnetic Resonance*(Plenum, New York, 1972), p. 263.
- [8] P. Hu and S. R. Hartmann, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 1.
- [9] R. G. Devoe, A. Wokaun, S. C. Rand *et al.*, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 3125.
- [10] S. H. Huang and A. Szabo, *J. Lumin.*, **68**(1996), 291.
- [11] R. S. Meltzer, J. Ganem, Y. P. Wang *et al.*, *J. Lumin.*, **53**(1992), 1.
- [12] A. Szabo, T. Muramoto and R. Kaarli, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 7769.
- [13] R. Kubo, in: *fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*, ed. D. ter Haar(Oliver and Boyd, Edinburgh, 1962), p. 23.
- [14] H. Y. Wang, H. Q. Li and S. H. Huang, *Phys. Rev.*, **A54**(1996), 3381.

THEORETICAL STUDY OF NON-EXPONENTIAL PHOTON ECHO DECAYS

WANG HAI-YU HUANG SHI-HUA

(*Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics,
Academia Sinica, Changchun 130021*)

(Received 24 September 1996; revised manuscript received 4 November 1996)

ABSTRACT

Photon echo decays of several impurity paramagnetic ions are calculated, the historical average of each lattice nuclear spin flip is described by a bivalued random telegraph process, and the spatial average is obtained according to the crystal structure. The results are very close to those of Monte Carlo simulations. From the experimental observations, we obtained that all samples have a universal decay form.

PACC: 4250