

ПОЛЯРИЗАЦИЯ КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР

Ф.С.Джепаров, Ю.Ф.Киселев

Институт теоретической и экспериментальной физики

117259 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 сентября 1998 г.

Предложен метод получения высокой поляризации и чистых спиновых состояний примесных ядер с умеренно большим квадрупольным взаимодействием, размещенных в диамагнитных твердых матрицах, ядра которых обладают спином $1/2$, большим g -фактором (как ^1H и ^{19}F) и большой поляризацией. Метод использует кросс-релаксационные переходы примесных ядер со спинами матрицы (при адиабатическом изменении внешнего магнитного поля) и простые радиочастотные импульсы, инвертирующие ядра матрицы или вызывающие двухспиновый резонанс ядер матрицы и примеси.

PACS: 29.25.Pj, 76.60.-k

1. Стандартные методы получения высокой ядерной поляризации развиты в основном для протонов и других ядер со спином $1/2$ и не эффективны в применении к квадрупольным ядрам [1,2]. Наиболее мощные из современных установок обеспечивают динамическую поляризацию протонов $p_p \approx 0.9$ в образцах с объемом $V \sim 10^3 \text{ см}^3$, но достигнутая поляризация ядер ^2H заметно меньше – $p_d \approx 0.5$, а для ^{14}N она составляет только $p_I \sim 0.1$ [3,4], причем сравнительно большое p_d обусловлено малым квадрупольным взаимодействием, которое резко возрастает с увеличением заряда ядра. При использовании быстрого адиабатического прохождения для кросс-релаксационной передачи высокой протонной поляризации к ядрам ^{14}N получено большее значение $p_I \approx 0.4$ [3,4]. В данном сообщении показано, что комбинируя эти методы с импульсной инверсией поляризации протонов можно достичь еще больших поляризаций, $p_I \approx p_p$, для примесных ядер и приводить примесные ядра в чистые спиновые состояния. С несколько меньшим эффектом метод применим и к ядрам основных изотопов во многих веществах, таких, например, как ^{14}N в аммиаке и ^{139}La в LaF_3 . Экспериментальная реализация данного предложения может иметь обширные приложения в ядерной физике высоких энергий, в нейтроннофизических исследованиях P - и T -нечетных эффектов и в физике сверхтонких взаимодействий.

2. Рассмотрим сначала простейший случай тождественных примесных ядер с g -фактором, много меньшим, чем у ядер основного изотопа (протонов, для определенности, $g_I = \epsilon g_p$, $\epsilon \ll 1$), спином $I = 1$, малой концентрацией и аксиально симметричным квадрупольным взаимодействием, ориентированным вдоль оси z , параллельной внешнему постоянному магнитному полю \mathcal{H}_0 . Гамильтониан

$$H_I = H_Q - \omega_I I_z, \quad H_Q = \beta_Q (I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)), \quad \beta_Q = 3\omega_Q \quad (1)$$

(где ω_I и ω_Q представляют ларморовскую и квадрупольную частоты, соответственно) определяет главное приближение для соответствующих спиновых состояний в пренебрежении диполь-дипольными взаимодействиями, причем

$$H_I |m\rangle = E_m |m\rangle, \quad E_m = \beta_Q [m^2 - \frac{1}{3} I(I+1)] - m\omega_I, \quad I_z |m\rangle = m |m\rangle. \quad (2)$$

Все времена ядерной спин-решеточной релаксации считаются достаточно большими и далее не обсуждаются.

Пусть протонная подсистема приведена (методом динамического охлаждения, например) в состояние с высокой поляризацией p_p в большом постоянном поле \mathcal{H}_0 и ее матрица плотности

$$\rho_p = \exp(\beta(F - \omega_p S_z)), \quad p_p = \langle S_j^z \rangle / S_j = \tanh \frac{\beta \omega_p}{2}, \quad 1 - |p_p| \ll 1. \quad (3)$$

Здесь β — обратная температура, $S_j = 1/2$ — спин j -го протона, $S_z = \sum S_j^z$ — проекция суммарного спина протонов на внешнее поле, ω_p — ларморова частота протонов, а F — соответствующая свободная энергия.

Рассмотрим случай, когда $\omega_p > 0$, $\omega_I > 0$ и $\beta_Q > 0$. Положим

$$\omega_{min} = \omega_{1,0} = E_1 - E_0 = \beta_Q - \omega_I, \quad \omega_{max} = \omega_{-1,0} = E_{-1} - E_0 = \beta_Q + \omega_I. \quad (4)$$

Уменьшим адиабатически поле \mathcal{H}_0 вплоть до пересечения ω_p с ω_{max} . Вблизи пересечения происходит кросс-релаксация протонов с состояниями спина I , связанными частотой ω_{max} . Она вызывается диполь-дипольными взаимодействиями и, соответственно, идет со скоростью порядка (см., например, [5])

$$W_c(\Delta) = \epsilon^2 \bar{g}(\Delta) / T_{2p}, \quad (5)$$

где T_{2p} — время фазовой (поперечной) релаксации протонов, $\Delta = \omega_p - \omega_{max}$, а

$$\bar{g}(\Delta) = g_c(\Delta) / g_c(0), \quad g_c(\Delta) = \int d\omega g_I(\Delta - \omega) g_p(\omega) \approx g_p(\Delta). \quad (6)$$

Здесь учтено, что однородная линия ларморова резонанса ядра примеси $g_I(\omega)$ существенно (в ϵ^2 раз) уже, чем линия протонного резонанса $g_p(\omega)$. Изменение поля должно быть быстрым адиабатическим, то есть все существенные процессы должны заканчиваться раньше, чем проявляется спин-решеточная релаксация, но ширина линии кросс-релаксации $\Delta_c \sim 1/T_{2p}$ должна проходиться за время, много большее, чем $1/W_c(0)$. Последнее условие можно записать как

$$\dot{\omega}_p \ll \epsilon^2 / T_{2p}^2. \quad (7)$$

После адиабатического пересечения частот выравниваются квазиполяризация $\rho_{0,-1}^I = (\rho_{0,0}^I - \rho_{-1,-1}^I) / (\rho_{0,0}^I + \rho_{-1,-1}^I)$ состояний спина I , участвующих в кросс-релаксации, и поляризация протонов, которую в аналогичных обозначениях можно записать как $p_p = p_{1/2,-1/2}^p$. Здесь, в соответствии с принятым соглашением о знаках ω_p и β_Q , первым в разности, определяющей $\rho_{0,-1}^I$, стоит состояние, отвечающее меньшей энергии. В итоге после пересечения $\rho_{0,-1}^I \approx p_p$, $\rho_{-1,-1}^I \approx 0$. В этом анализе мы пренебрегли влиянием второго перехода (между состояниями $|1\rangle$ и $|0\rangle$), поскольку согласно современным представлениям [6,7] его скорость экспоненциально мала по параметру ΔT_{2p} , а $\Delta \approx 2\omega_I$.

При дальнейшем уменьшении поля произойдет пересечение $\omega_{min} = \omega_p$, в результате которого занулятся $\rho_{1,1}^I$ и существенно отличной от нуля будет только заселенность состояния $|0\rangle$:

$$\rho_{m,n}^I \approx \delta_{m,n} \delta_{m,0}, \quad \rho^I \approx |0\rangle\langle 0|. \quad (8)$$

Такие чистые состояния интересны сами по себе во многих физических приложениях. Для получения же высокой поляризации начнем увеличивать поле \mathcal{H}_0 . Вторичное пересечение частот ω_p и ω_{min} не изменит ρ^I , а при $\omega_p = \beta_Q$ обратим направление протонной поляризации, приложив к системе резонансный π -импульс. При точном равенстве $\omega_p = \beta_Q$ этот импульс окажет также небольшое (в меру малости ϵ) воздействие и на I -спины, а для практически полного его подавления достаточно выбрать $\omega_p = \beta_Q + \Delta_r$, где $|\Delta_r| \sim \epsilon\beta_Q$. Далее при росте \mathcal{H}_0 в процессе пересечения частот $\omega_p = \omega_{max}$ выровняются квазиполяризация $\rho_{0,-1}^I$ и новое значение протонной поляризации, обратное начальному, и в итоге примесные ядра окажутся в состоянии

$$\rho^I \approx |-1\rangle\langle -1|, \quad (9)$$

которое отвечает максимальной поляризации спинов I относительно оси z .

3. Обобщим этот анализ на случай произвольного целого спина I . Матричные элементы диполь-дипольного $I - S$ -взаимодействия разрешают только переходы с изменением m и S_z на 1 или 0. Поэтому при адиабатическом изменении \mathcal{H}_0 кросс-релаксация произойдет всякий раз, когда $\omega_p = |\omega_{m,m-1}|$. При нашем выборе знаков частоты переходов с $\Delta m = 1$ упорядочиваются следующим образом: $\omega_{-m-1,-m} > \omega_{m+1,m} > \omega_{-m,-m+1} > \omega_{m,m-1}$, $m \geq 1$. Соответственно, при уменьшении внешнего поля \mathcal{H}_0 от начального значения $\mathcal{H}_{0,in}$, соответствующего $\omega_p > \omega_{max} = \omega_{-I,-I+1}$, до $\mathcal{H}_{0,f}$, при котором $\omega_p < \omega_{min} = \omega_{1,0}$, сначала опустошается состояние $\rho_{-I,-I}^I$, а его заселенность перекачивается в матричный элемент $\rho_{-I+1,-I+1}^I$, затем, аналогично, заселенность $\rho_{I,I}^I$ перекачивается в $\rho_{I-1,I-1}^I$ и так далее в порядке убывания частот переходов. В поле $\mathcal{H}_{0,f}$ получается $\rho^I \approx |0\rangle\langle 0|$, как и для спина $I = 1$. Состояние с максимальной поляризацией $|p_I| \approx |p_p|$ получится если далее сначала увеличить \mathcal{H}_0 до выполнения условия $\omega_p = \beta_Q$, затем обратить протонную поляризацию и после этого адиабатически увеличить \mathcal{H}_0 до значения $\mathcal{H}_{0,out}$, при котором $\omega_p > \omega_{max}$. Направление полученной поляризации определяется тем, что в конце заселено состояние с наибольшей энергией. В момент обращения p_p все состояния с $m > 0$ пусты, и первая из последующих кросс-релаксаций произойдет на частоте $\omega_{-1,0}$. Далее перенос населенности осуществляется в сторону состояний с большей энергией и $m < 0$, поскольку только они достижимы в рамках разрешенных переходов с $\Delta m = 1$.

4. Если спин I примесного ядра полуцелый, то, уменьшая поле \mathcal{H}_0 , как и ранее, так чтобы осуществились все кросс-релаксационные переходы на аналогичных пересечениях частот ($\omega_p = |\omega_{m,m-1}|$), мы получим, что заселенными останутся лишь два состояния с $|m| = 1/2$, причем $\rho_{1/2,1/2}^I = \sum_{m>0} \rho_{m,m}^{I,in}$, $\rho_{-1/2,-1/2}^I = \sum_{m<0} \rho_{m,m}^{I,in}$, где индексом "in" помечено начальное состояние.

Если затем обратить поляризацию протонов и приложить переменное поле на частоте $\omega = \omega_p - \omega_{-1/2,1/2} = \omega_p - \omega_I$ с амплитудой (на протонах) ω_{1p} , удовлетворяющей условию $\omega_{1p}^2/\omega_I^2 \ll 1$, то в системе разовьются двухспиновые резонансные переходы с $\Delta m = -\Delta S_z$, которые за время $T_{res} \gg (\omega_I/\omega_{1p})^2 T_{2I}$ переведут примесные ядра в состояние $\rho^I = |-1/2\rangle\langle -1/2|$. После этого при увеличении поля \mathcal{H}_0 кросс-релаксационные переходы на пересечениях $\omega_p = \omega_{-m,-m+1}$, $m \geq 3/2$, перекачают всю заселенность на состояние с наибольшей энергией, как и в случае целого I , порождая состояние с максимальной поляризацией вдоль оси z .

5. Предлагаемый метод должен быть эффективен как в монокристаллах, так и в поликристаллах и стеклах. Действительно, при произвольных полярных углах θ и ϕ (причем без ограничения общности $\theta \leq \pi/2$), задающих ось n аксиально симметричного квадрупольного взаимодействия, гамильтониан

$$H_Q = \beta_Q((\mathbf{In})^2 - \frac{1}{3}I(I+1)). \quad (10)$$

В рассматриваемом методе существенны спиновые состояния примесных ядер в сравнительно слабых полях, когда $\mu = \omega_I/\beta_Q \ll 1$, где ω_I — ларморова частота примеси. Они соответствуют спиновому гамильтониану

$$\begin{aligned} H_I &= H_Q - \omega_I I_z = \\ &= \mathcal{D}(0, \theta, \phi) \{ \beta_Q [I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)] - \omega_I (I_z \cos \theta + I_x \sin \theta) \} \mathcal{D}^+(0, \theta, \phi), \end{aligned} \quad (11)$$

где $\mathcal{D}(\alpha, \theta, \phi) = \exp(i\phi I_z) \exp(i\theta I_y) \exp(i\alpha I_x)$ — оператор вращений. В главном порядке по μ состояния и энергии H_I определяются гамильтонианом

$$H_I^0 = \mathcal{D}(0, \theta, \phi) \{ \beta_Q [I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)] - \omega_I I_z \cos \theta \} \mathcal{D}^+(0, \theta, \phi), \quad (12)$$

причем

$$\begin{aligned} H_I^0 |m\rangle &= E_m |m\rangle, \quad |m\rangle = \mathcal{D}(0, \theta, \phi) |m_z\rangle, \\ E_m &= \beta_Q [m^2 - \frac{1}{3}I(I+1)] - m\omega_I \cos \theta, \quad I_z |m_z\rangle = m |m_z\rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Распределение направлений n служит главным источником неоднородного уширения линии ЯМР спинов I , которое обычно существенно больше ширины протонной линии, предполагаемой, как и ранее, однородной. Тем не менее, оценки (5) и (6) для скорости кросс-релаксации при пересечении ω_p с частотами переходов $\omega_{m, m-1} = E_m - E_{m-1}$, по-прежнему применимы для ядер, находящихся в одинаковом квадрупольном поле.

Значения энергий (13) отличаются от использованных ранее (2) только множителем $\cos \theta$ при ω_I . Поэтому весь предыдущий анализ полностью переносится на рассматриваемый случай, пока $\beta_Q \gg \omega_I$.

Однако теперь для получения состояния с максимальной поляризацией вдоль оси z надо в конце процесса адиабатически увеличить поле для выполнения условия $\omega_I \gg I\beta_Q$. Выбор состояния с наибольшей энергией в качестве конечного обусловлен тем, что только этот терм не пересекается с другими термами гамильтониана (11) при росте \mathcal{H}_0 . Такие пересечения выравнивают населенности сталкивающихся термов и уменьшают конечную поляризацию. Соответственно, в случае, когда $\omega_Q < 0$, следует выбрать родственную стратегию, оканчивающуюся состоянием гамильтониана (11) с низшей энергией.

6. Предложенный метод легко обобщается на произвольное соотношение между знаками ω_p, ω_Q и ω_I . Мы не рассматриваем здесь этот вопрос более подробно за неимением места.

Наш анализ легко обобщается также и на более общую ситуацию, когда $p_p < 1$, а концентрация квадрупольных ядер не мала. Пусть в структурной единице вещества содержится N_p протонов и N_I квадрупольных ядер. Рассмотрим для примера кросс-релаксационный переход $\omega_p = \omega_{m, m-1}, m \geq 1$. Пусть до пересечения

протонная поляризация и существенные состояния квадрупольных ядер характеризовались числами p_p , $\rho_{m,m}^I$ и $\rho_{m-1,m-1}^I$. В результате одного элементарного акта кросс-релаксации сохраняются общая заселенность рассматриваемой пары уровней $Z_m = \rho_{m,m}^I + \rho_{m-1,m-1}^I$ и квазимомент

$$\bar{M} = \frac{1}{2}(N_p p_p + N_I Z_m \rho_{m-1,m}^I)$$

структурной единицы, причем в силу выравнивания поляризации и квазиполяризации новые значения p'_p и $p_{m-1,m}^{I'}$ определяются соотношениями

$$\bar{M} = \frac{1}{2}(N_p + N_I Z_m) p'_p, \quad p_{m-1,m}^{I'} = p'_p. \quad (14)$$

Отметим в заключение, что возможен также аналитический расчет неадиабатических потерь в рассматриваемом процессе (на основе метода, развитого в работе [8] для многоспиновых резонансов в обобщение более раннего качественного и численного анализа [9]).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 96-15-96418) и МНТЦ (грант # 608).

-
1. В.А.Ацаркин, *Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках*, М.: Наука, 1980.
 2. А.Абрагам, М.Гольдман, *Ядерный магнетизм. Порядок и беспорядок*, т.1,2, М.: Мир, 1984.
 3. Ю.Ф.Киселев. Докторская диссертация, Дубна, ОИЯИ, 1998.
 4. V.Adeva, E.Arik, A.Arvidson et al. (Spin Muon Collaboration) CERN preprint CERN-PRE/97-66, 1997.
 5. Ф.С.Джепаров, *ЖЭТФ* **99**, 982 (1991).
 6. В.Е.Зобов, А.А.Лундин, *ЖЭТФ* **104**, 1097 (1994).
 7. Ю.Г.Абов, А.Д.Гулько, Ф.С.Джепаров и др., *ЭЧАЯ* **26**, 1654, (1995).
 8. В.П.Гурарий, Ф.С.Джепаров, В.И.Мацаев, Э.Б.Фельдман, Препринт ИТЭФ N 42, М. 1987.
 9. М.Гольдман, *Спиновая температура*, М.: Мир, 1969.