ITEP-32-98

Институт теоретической и
экспериментальной физики

32-98

Ф.С.Джепаров, Ю.Ф.Киселев

Поляризация квадрупольных ядер

Fermilab Library
0 1160 0068573 9

Москва 1998

УДК 539.I М-I6

ПОЛЯРИЗАЦИЯ КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР: Препринт ИТЭФ 32-98/

Ф.С.Джепаров, Ю.Ф.Киселев - М., 1998 - 8с.

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.

Polarization of quadrupolar nuclei

F.S.Dzheparov, Yu.F.Kisselev

A method is suggested to obtain high polarization and pure spin states for impurity nuclei with moderate high quadrupolar interaction, placed in diamagnetic solid matrix, having nuclei with spin 1/2, large g-factor (like ^1H or ^{19}F) and high polarization. The method is based on cross-relaxation transitions of impurity nuclei with matrix spins (during adiabatic variation of external magnetic field) and simple radio frequency pulses, which invert matrix nuclei or produce double spin resonance of nuclei of matrix and impurity.

Список лит. - 9 наим.

© Институт теоретической и экспериментальной физики, 1998

1. Стандартные методы получения высокой ядерной поляризации развиты в основном для протонов и других ядер со спином $\frac{1}{2}$ 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 $V \sim 10^3 cm^3$, 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

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

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

ствиями, 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 $\beta-$ 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

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

$$\omega_{max} = \omega_{-1,0} = E_{-1} - E_0 = \beta_Q + \omega_I.$$

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 $p^I_{0,-1} = (\rho^I_{0,0} - \rho^I_{-1,-1})/(\rho^I_{0,0} + \rho^I_{-1,-1})$ состояний спина I, участвующих в кросс-релаксации, и поляризация протонов, которую в аналогичных обозначениях можно записать как $p_p = p^p_{1/2,-1/2}$. Здесь, в соответствии с принятым соглашением о знаках ω_p и β_Q, первым в разности, определяющей $p^I_{0,-1}$, стоит состояние, отвечающее меньшей энергии. В итоге, после пересечения, $p^I_{0,-1} \approx p_p$, $\rho^I_{-1,-1} \approx 0$. 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 занулится $\rho^I_{1,1}$ и существенно отличной от нуля будет только заселенность состояния $|0\rangle$:

$$\rho^I_{m,n} \approx \delta_{m,n}\delta_{m,0}, \quad \rho^I \approx |0\rangle\langle 0|. \tag{8}$$

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 $\pi-$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 $p^I_{0,-1}$ и новое значение протонной поляризации, обратное начальному, и в итоге примесные ядра окажутся в состоянии

$$\rho^I \approx |-1\rangle\langle -1|, \tag{9}$$

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 $\rho^I_{-I+1,-I+1}$, затем аналогично заселенность $\rho^I_{I,I}$ перекачивается в $\rho^I_{I-1,I-1}$ и т.д. 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 $\rho^I_{1/2,1/2} = \sum_{m>0} \rho^{I,in}_{m,m}$, $\rho^I_{-1/2,-1/2} = \sum_{m<0} \rho^{I,in}_{m,m}$, 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 $\omega^2_{1p}/\omega^2_I \ll 1$, 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 $\omega_p = \omega_{-m,-m+1}, m \geq \frac{3}{2}$, 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 $\mathbf{n}$ аксиально симметричного квадрупольного взаимодействия, гамильтониан

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

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

$$H_I = H_Q - \omega_I I_z = \tag{11}$$

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

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

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

причем

$$H_I^0|m\rangle = E_m|m\rangle, \quad |m\rangle = \mathcal{D}(0,\theta,\phi)|m_z\rangle, \tag{13}$$

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

Распределение направлений $\mathbf{n}$ 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 $p_p, \rho^I_{m,m}$ и $\rho^I_{m-1,m-1}$. В результате одного элементарного акта кросс-релаксации сохраняются общая заселенность рассматриваемой пары уровней $Z_m = \rho^I_{m,m} + \rho^I_{m-1,m-1}$ и квазимомент

$$\tilde{M} = \frac{1}{2}(N_p p_p + N_I Z_m p^I_{m-1,m})$$

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

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

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 N 608).

Литература.

1. Ацаркин В.А. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках. М.: Наука, 1980.
2. Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм. Порядок и беспорядок. Т.1,2. М.: МИР, 1984.
3. Киселев Ю.Ф. Докторская диссертация. Дубна, ОИЯИ 1998.
4. Adeva B., Arik E., Arvidson A. et al. (Spin Muon Collaboration) CERN preprint CERN-PRE/97-66, 1997
5. Джепаров Ф.С. // ЖЭТФ 1991, Т.99, С.982.
6. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ 1994, Т.104, С.1097.
7. Абов Ю.Г., Гулько А.Д., Джепаров Ф.С. и др. // ЭЧАЯ 1995, Т.26, С.1654.
8. Гурарий В.П., Джепаров Ф.С., Мацаев В.И., Фельдман Э.Б. М., препринт ИТЭФ 1987, N42.
9. Гольдман М. Спиновая температура. М.: МИР, 1969.