ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1994 Физика Вып. 2

К ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

И. Г. Шапошников, И. В. Каганов

Предлагается теория динамической поляризации ядер, основанная на использовании теории парамагнитного резонанса и релаксации одного из авторов [1, 2] более общей, чем теория Блоха [3].

1. Как известно, динамическая поляризация ядер (ДПЯ) — это одно из названий явления, заключающегося в том, что если в ядерный парамагнетик внести примесь, обладающую электронным спиновым парамагнетизмом, и поместить его в магнитное поле ($H_1 \cos \omega t$, $H_1 \sin \omega t$, H_0), то при надлежащем выборе параметров, определяющих такую ситуацию, благодаря взаимодействию между ядерной и электронной спиновыми системами продольная ядерная намагниченность может увеличиться, спустя некоторое время, на несколько порядков по сравнению с тем ее значением, которое могло бы установиться в поле (0, 0, H_0).

2. Теоретическим и экспериментальным исследованиям и различным применениям ДПЯ посвящена обширная литература (см. монографии [4—7]). Среди первых теоретических работ были принадлежащие Скроцкому и его сотрудникам работы по феноменологической теории ДПЯ. Эти работы основаны на использовании теории Блоха [3] в применении к спиновой системе с зеемановской подсистемой, состоящей из двух частей: ядерной и электронной. Ниже дается краткое изложение теории ДПЯ, в которой используется феноменологическая теория [1, 2] более общая, чем теория Блоха.

3. Для удобства изложения сначала приведем основанный на теории Блоха подход Скроцкого, для чего воспользуемся работой [8], формулы которой будем обозначать двойными скобками с сохранением нумерации оригинала.

В работе [8] используется первое из системы двух релаксационных уравнений для ядерной M_n и электронной M_e продольных намагниченностей ядерного парамагнетика с электронной примесью, находящегося в постоянном магнитном поле $(0, 0, H_0)$:

$$\dot{M}_n + \frac{1}{T_n}(M_n - M_{0n}) + \sqrt{\frac{\chi_{0n}}{\chi_{0e}}}\,\frac{1}{T_{ne}}(M_e - M_{0e}) = 0,$$

$$\dot{M}_e + \frac{1}{T_e}(M_e - M_{0e}) + \sqrt{\frac{\chi_{0e}}{\chi_{0n}}}\,\frac{1}{T_{ne}}(M_n - M_{0n}) = 0. \qquad ((4))$$

Здесь значки n и e относятся к ядрам и электронам соответственно, χ_{0n} и χ_{0e} — равновесные восприимчивости при считаемой постоянной температуре решетки парамагнетика, $M_{0n} \equiv \chi_{0n}H_0$ и $M_{0e} \equiv \chi_{0e}H_0$ — равновесные намагниченности, T_n и T_e — продольные времена релаксации, T_{ne} — характеристика ядерно-электронного взаимодействия. Считается, что определяющие время релаксации ядерное взаимодействие в отсутствие электронов и только ядерно-электронное взаимодействие аддитивны в следующем смысле:

$$\frac{1}{T_n} = \frac{1}{T_n^{(0)}} + \frac{1}{T_n^{(1)}}, \qquad ((10))$$

где $T_n^{(0)}$ и $T_n^{(1)}$ — части T_n, обязанные указанным выше двум взаимодействиям. Вводятся величины:

$$\frac{M_{0e} - M_e}{M_{0e}} \equiv z, \quad M_{0n} + \sqrt{\frac{\chi_{0n}}{\chi_{0e}}}\,\frac{T_n}{T_{ne}}\,zM_{0e} \equiv M_n^*,$$

$$\frac{T_n^{(0)} - T_n}{T_n^{(0)}} \equiv f \qquad ((5)),\ ((7)),\ ((12))$$

и $T_n^{(1)}/T_{ne} \equiv \rho$, при помощи которых M_n^* переписывается в виде

$$M_n^* = M_{0n}\left(1 + \sqrt{\frac{\chi_{0e}}{\chi_{0n}}}\,\rho f z\right), \qquad ((13))$$

а из первого уравнения системы ((4)) получается выражение

$$\dot{M}_n + \frac{1}{T_n}(M_n - M_n^*) = 0. \qquad ((6))$$

Поместим рассматриваемый ядерно-электронный парамагнетик в поле $(H_1 \cos\omega t,\ H_1 \sin\omega t,\ H_0)$. В случае находящегося в таком поле парамагнетика с одним сортом спинов уравнение Блоха имеет для продольной составляющей намагниченности асимптотическое по времени стационарное решение M^{st}, устанавливающееся практически спустя время порядка времени продольной релаксации после начала действия поля; в нашем случае это справедливо как для ядерной, так и для электронной частей спиновой системы парамагнетика, но так как ядерное продольное время релаксации гораздо больше электронного, то M_e^{st} устанавливается значительно раньше, чем M_n^{st}, а в силу того, что ядерное гиромагнитное отношение много меньше электронного, величина ядерной намагниченности в каком-либо поле очень мала по сравнению с величиной электронной намагниченности в таком же поле. По этим двум причинам, практически можно считать, что, начиная с момента установления M_e^{st}, изменение M_n происходит при M_e, равном M_e^{st}, и с нулевым начальным условием — следовательно, если в выражении ((6)) положить $M_e = M_e^{st}$, то это выражение станет уравнением для нахождения $M_n(t)$ с решением

$$M_n(t) = M_n^*\left(1 - e^{-\frac{t}{T_n}}\right). \qquad ((8))$$

При использовании этого результата оказывается целесообразным брать частоту переменного тока равной электронной ларморовой частоте $\omega_{0e} \equiv -\gamma_e H_0$; тогда $M_e^{st} = M_{0e}\,(1 + \omega_{1e}^2 T_{1e} T_{2e})^{-1}$, где T_{1e} и T_{2e} — электронные блоховские времена релаксации и $\omega_{1e} \equiv -\gamma_e H_1$. Входящие в ((13)) величины могут быть подобраны так, чтобы было $M_n^* \gg M_{0n}$. В [8] приведена в качестве примера конкретная ситуация, когда для протонов M_n^* превышает M_{0n} в 660 раз.

4. Обратимся к теории ДПЯ, основанной на феноменологической теории [1, 2].

В общих чертах сохраним рассмотренный в п. 3 подход Скроцкого. Но вместо уравнения Блоха для намагниченности $\overline{M}$ будем пользоваться системой основных уравнений теории [1, 2] для $\overline{M}$ и обратной температуры β системы внутренних магнитных взаимодействий. Эту систему уравнений для любого $\overline{H}(t)$ можно записать так:

$$\dot{\overline{M}} + (\gamma\overline{H} \times \overline{M}) + (\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})H^{-2}\overline{H}(\overline{H} \cdot \overline{M} - \chi_0 H^2) +$$
$$+ \tau_2^{-1}(\overline{M} - \chi_0\overline{H}) + \lambda C\overline{H}(\beta - \beta_0) = 0,$$
$$\dot{\beta} + \alpha(\beta - \beta_0) + \lambda b^{-1}(\overline{H} \cdot \overline{M} - \chi_0 H^2) = 0. \qquad (1)$$

Здесь γ — гиромагнитное отношение, β_0 — обратная температура решетки, считаемой термостатом для спиновой системы, τ_1 и τ_2 — блоховские времена релаксации, кинетические коэффициенты λ и α характеризуют роль системы внутренних магнитных взаимодействий в процессах резонанса и релаксации, C — постоянная Кюри, b — постоянная Ван Флека, $\chi_0 = C\beta_0$ — равновесная восприимчивость. Теория [1, 2] была обобщена на случай зеемановской системы, состоящей из $n > 1$ различных частей; из уравнений обобщенной теории для $n = 2$ (она опубликована в [9]) получена система релаксационных уравнений для M_n, M_e и β, являющаяся обобщением системы ((4)) теории Скроцкого:

$$\dot{M}_n + \frac{1}{T_n}(M_n - M_{0n}) + \sqrt{\frac{\chi_{0n}}{\chi_{0e}}}\,\frac{1}{T_{ne}}(M_e - M_{0e}) + C_n\lambda_n H_0(\beta - \beta_0) = 0,$$

$$\dot{M}_e + \frac{1}{T_e}(M_e - M_{0e}) + \sqrt{\frac{\chi_{0e}}{\chi_{0n}}}\,\frac{1}{T_{ne}}(M_n - M_{0n}) + C_e\lambda_e H_0(\beta - \beta_0) = 0, \qquad (2)$$

$$\dot{\beta} + \alpha(\beta - \beta_0) + b^{-1}\lambda_e H_0(M_e - M_{0e}) + b^{-1}\lambda_n H_0(M_n - M_{0n}) = 0;$$

(система ((4)) получается из первых двух уравнений системы (2) при $\beta = \beta_0$).

Теперь повторим рассмотрение, проведенное в п. 3, но с использованием первого уравнения системы (2), а не ((4)), введением, кроме определяемой ((5)) величины z, еще и аналогичной ей величины $y = (\beta_0 - \beta)/\beta_0$ и внесением соответствующего дополнения в определяемую ((7)) величину M_n^*. В результате выражение ((6)) сохранится, но вместо ((13)) будет

$$M_n^* = M_{0n}\left(1 + \sqrt{\frac{\chi_{0e}}{\chi_{0n}}}\,\rho_f z - \lambda_n T_n y\right). \qquad (3)$$

Для превращения выражения ((6)) в уравнение для нахождения $M_n(t)$ нужна теперь замена в (3) не только M_e в z на M_e^{st}, но и β в y на β^{st}, где M_e^{st} и β^{st} должны быть найдены путем решения системы уравнений (1) для электронной спиновой системы в поле $(H_1\cos\omega t,\ H_1\sin\omega t,\ H_0)$ с $\omega = \omega_0$; при этом в уравнениях (1) удобно ввести обозначение $\beta - \beta_0 \equiv \theta$, так что $y = -\beta_0^{-1}\theta$. Вычисления дают:

$$M^{st} = -CH_0M_0\tau_2^{-1}\left[(\zeta + \zeta^{-1})Q + \zeta^{-1}\tau_2^{-1}q^{-1}\alpha\lambda^{-1}\right]D^{-1},$$

$$\theta^{st} = M_0\zeta^{-1}\tau_2^{-1}(P + \tau_2\omega_1^2)D^{-1}, \qquad (4)$$

здесь

$$\zeta \equiv H_1/H_0,\ q \equiv H_0^2/H_L^2,\ H_L \equiv b/C;$$

$$Q \equiv \lambda - (1 + \zeta^2)^{-1}(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})q^{-1}\alpha\lambda^{-1};$$

$$P \equiv [1 + \zeta^2 - (1 + \zeta^2)^{-1}](\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1});$$

$$D \equiv -CH_0\left\{\left[\zeta^{-1}\tau_2^{-1} + \zeta(\tau_2^{-1} + \tau_2\omega_1^2)\right]Q + \zeta^{-1}\tau_2^{-1}q^{-1}\alpha\lambda^{-1}P + \zeta QP + \zeta^{-1}\tau_2^{-1}q^{-1}\alpha\lambda^{-1}(\tau_2^{-1} + \tau^2\omega_1^2)\right\};$$

все величины относятся к электронной спиновой системе (значок e опущен).

5. Теория Скроцкого (см. п. 3) оказалась полезной в области изучения и использования ДПЯ. Можно думать, что кратко изложенная выше в п. 4 теория позволит получить представляющие интерес новые результаты в этой области, так как она основана на теории магнитного резонанса и релаксации более общей, чем теория Блоха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Шапошников И. Г.* К термодинамической теории спин-спиновой релаксации в парамагнетиках // Журн. эксперим. и теор. физики. 1948. Т. 18. С. 533—538.

2. *Шапошников И. Г.* Феноменологическая теория динамического намагничения парамагнетика // Радиоспектроскопия: Межвуз. сб. науч. тр. / Перм. ун-т. Пермь, 1969. С. 39—48.

3. *Bloch F.* Nuclear induction // Phys. Rev. 1946. Vol. 70. P. 460—474.

4. *Jeffries C. D.* Dynamic Nuclear Orientation. Intersience Publishers, 1963; *Джефрис К.* Динамическая ориентация ядер. М.: Мир, 1965.

5. *Ацаркин В. А.* Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках. М.: Наука, 1980.

6. *Шанина Б. Д.* Динамика двойного электронно-ядерного резонанса. Киев: Наукова думка, 1983.

7. *Одинцов Б. М.* Электронно-ядерный эффект Оверхаузера в растворах. Казань, 1986.

8. *Кокин А. А., Рыжков В. М., Скроцкий Г. В.* К вопросу о возможности использования эффекта Оверхаузера для усиления сигнала свободной прецессии // Геофизическое приборостроение. Л., 1960. № 6. С. 27—32.

9. *Каганов И. В., Шапошников И. Г.* Феноменологическая теория динамического парамагнетизма для случая спиновой системы с несколькими зеемановскими подсистемами // Магнитный резонанс: Тез. докл. XII Всесоюзн. школы-симпозиума по магнитному резонансу. Пермь, 1991. С. 3—4.

A CONTRIBUTION TO THE PHENOMENOLOGICAL THEORY OF THE DYNAMIC NUCLEAR POLARIZATION

I. G. Shaposhnikov, I. V. Kaganov

(Summary)

1. Among the first theoretical papers on the dynamic nuclear polarization (DNP) there are some written by Skrotskii and his collaborators wherein a phenomenological approach to the problem is used based on the Bloch's theory [3] of the

paramagnetic resonance and relaxation. In the paper presented a theory of the DNP is briefly discussed based on the phenomenological theory [1, 2] which is more general than the Bloch's one.

2. To begin with, let us consider the main points of the Skrotskii's approach used in the paper [8]. In this paper the first one of the two coupled relaxation equations ((4)) for the nuclear M_n and electron M_e longitudinal magnetizations of the nuclear — electron paramagnetic sample is used, this sample being placed into the constant magnetic field $(0, 0, H_0)$. By means of the quantities ((5)), ((7)), ((12)) the first equation of ((4)) is rewritten in the form ((6)) with $M_n{}^*$ from ((13)). Then the sample is placed into the magnetic field $(H_1 \cos \omega t,$ $H_1 \sin \omega t, H_0)$. For such a field and a sample containing identical spins there exists the stationary solution to the Bloch's equation which gives, in particular, the stationary longitudinal magnetization M^{st} setting up for amount of time $\geqslant T_1$ after the beginning of the action of the field. In our case such a situation will take place both for M_n and M_e. But due to the fact that $T_{1n} \gg T_{1e}$ and $\gamma_n \ll |\gamma_e|$ one can accept as true that after sttting up of $M_e{}^{st}$ the evolution of M_n will go on according to ((6)) with $M_e = M_e{}^{st}$ and be given by ((8)). It proves to be that the choice of the quantities entering ((13)) is possible securing $M_n{}^* \gg M_{0n}$, for example, $M_n{}^*/M_{0n} \approx 600$ for protons.

3. Now let us turn to the phenomenological theory of the DNP based on the theory [1, 2]. The general scheme of the new approach is the same as that of the Skrotskii's one. But instead of the Bloch's equation for the magnetization $\overline{M}$, the equations (1) of the theory [1, 2] for $\overline{M}$ and the inverse temperature β of the inner magnetic interactions is used. The theory [1, 2] was generalized for the case of Zeeman system consisting of $n > 1$ different parts (to be published). From the equations of the generalized theory for $n = 2$ (see [9]) the relaxation equations (2) were obtained. Then the reasoning performed in [8] were repeated using the first equation of (2) instead of ((4)) which gave ((6)) but with (3) instead of These are the main features of the DNP theory in question.