

LNF-62/102

V. Montelatici: ALCUNI METODI DI POLARIZZAZIONE MAGNETICA
DEI NUCLEI.-

Nota interna: n° 171
5 Dicembre 1962.

LNF - 62/102

Nota interna: n° 171
5 Dicembre 1962

V. Montelatici: ALCUNI METODI DI POLARIZZAZIONE MAGNETICA
DEI NUCLEI.

Sommario

In questa relazione si espongono alcuni metodi di allineamento lungo una direzione prefissata dei momenti magnetici nucleari, dando particolare risalto ai metodi di polarizzazione dinamica.

Questi ultimi permettono di raggiungere forti percentuali di orientamento (dell'ordine del 50% in certi sali paramagnetici) pur mantenendo i campioni a temperature relativamente alte (dell'ordine del grado Kelvin) e sottoponendoli a campi magnetici statici non eccessivamente alti (10 - 20 K Gauss).

Introduzione

Il momento magnetico associato al momento angolare I del nucleo, può assumere solo certe direzioni rispetto ad un campo magnetico, quando $I \neq 0$.

Il grado di orientazione o la polarizzazione di N nuclei con spin I è definito^(1,2) dalla relazione

$$(1) \quad P = \frac{\sum_{m=-I}^{+I} m N_m}{I \sum_{m=-I}^{+I} N_m}$$

ove m è il numero quantico magnetico che prende valori interi o seminteri tra $-I$ e $+I$ a seconda che I è intero o semintero, ed Nm è il numero quantico magnetico corrispondente.

Nel caso $I = \frac{1}{2}$ si può scrivere:

$$P = \frac{\frac{n_+}{n_-} - 1}{\frac{n_+}{n_-} + 1}$$

Divideremo i possibili metodi di polarizzazione dei momenti magnetici in due categorie: statici e dinamici. Nei metodi statici la polarizzazione è prodotta in una certa sostanza, in equilibrio termico, da campi magnetici indipendenti dal tempo, mentre ⁱⁿ quelli dinamici da campi magnetici dipendenti dal tempo.

D'ora in avanti si parlerà di spin I (od S) per indicare il momento magnetico associato al momento angolare di spin I (od S) del nucleo (odell'elettrone).

Metodi statici -

La condizione fondamentale per ottenere delle polarizzazioni sufficientemente alte con questi metodi è la seguente: i livelli energetici, corrispondenti alle differenti orientazioni del momento magnetico dei nuclei, debbono essere separati di un ammontare ^(3,4) superiore a KT , ove K è la costante di Boltzmann e T la temperatura di equilibrio in °K a cui è mantenuto il campione.

La separazione dei livelli è compiuta per mezzo di un campo magnetico esterno, la sua azione popola di più un livello rispetto all'altro (siamo nel caso di spin = $\pm \frac{1}{2}$). Si vede dalla figura 1, nella quale sono rappresentate schematicamente le popolazioni dei vari livelli in funzione della

energia, che per avere un livello molto popolato deve essere almeno

$$\frac{\hbar \gamma_n H}{kT} = 1$$

(2)

$$\frac{H}{T} \geq \frac{k}{\hbar \gamma_n} \frac{\text{gauss}}{^\circ K}$$

con \hbar costante di Planck, γ_n rapporto giromagnetico nucleare, H campo magnetico applicato al campione per separare i livelli di energia.

Per realizzare la condizione (2) sono necessari: valori di H molto grandi, e valori di T molto piccoli; infatti sostituendo nella (2) i valori noti, si ha:

$$H = 10^7 T \text{ gauss} .$$

Sotto ponendo gli spin nucleari ad un campo magnetico di 100.000 gauss si ottengono le percentuali di polarizzazione in funzione della temperatura riprodotte in fig. 2. Si nota che per raggiungere il 50% di polarizzazione è necessaria una temperatura di 10^{-2} °K, infatti in questo caso

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp\left(\frac{\hbar \gamma_n H}{kT}\right)$$

e quindi:

$$P = \tanh\left(\frac{\hbar \gamma_n H}{2kT}\right)$$

In certi sali paramagnetici si può usare un altro metodo statico che, per produrre la richiesta separazione dei livelli di spin I, sfrutta le interazioni già presenti nel sale. Esso fu suggerito da Gorter e Rose^(5,6) indipendentemente ed usufruisce del campo magnetico prodotto dagli elettrodi disaccoppiati presenti in detti sali.

La separazione dei livelli energetici degli elettroni è compiuta mediante un campo magnetico di alcune centinaia

di gauss, ed in tali condizioni il campo magnetico degli spin elettronici è all'ordine di 10^5 gauss.

Questo metodo pur eliminando la difficoltà di creare campi magnetici esterni dell'ordine di grandezza detto, in quanto si usufruisce del campo interno dei sali, non elimina la difficoltà di ottenere e mantenere per lunghi periodi di tempo bassissime temperature affinché la (2) sia valida.

METODI DINAMICI -

I metodi dinamici possono avere caratteristiche transitive o stazionarie.

Quelli con caratteristiche transitive, di cui non tratteremo, permettono sì di raggiungere la polarizzazione, ma non per lunghi intervalli di tempo. Infatti ^(7,8), la polarizzazione ottenuta con questi metodi decade con una costante di tempo che è dell'ordine di quella del tempo di rilassamento nucleare che generalmente non supera i 2 minuti.

Al contrario i metodi dinamici di polarizzazione con caratteristiche stazionarie permettono di mantenere la polarizzazione per tempi molto lunghi; sotto condizioni favorevoli, per un tempo indefinito.

Questi metodi sono basati sull'esistenza di interazioni tra i momenti magnetici degli elettroni e quello dei nuclei; nel seguito si parlerà brevemente di interazioni, risonanza ecc. degli spin elettronici e nucleari.

L'Amiltoniano di interazione tra le due specie di spin, elettronici \vec{S} e nucleari \vec{I} è formata di due termini: H_d ed H_c .

Il termine H_d rappresenta l'interazione dipolare magnetica tra \vec{I} ed \vec{S} ed è l'analogo quantico dell'interazione classica tra due dipoli magnetici. Il suo valore decre-

sce con la distanza tra i due spin come $1/r^3$, e dipende dalla mutua orientazione di \vec{I} ed \vec{S} .

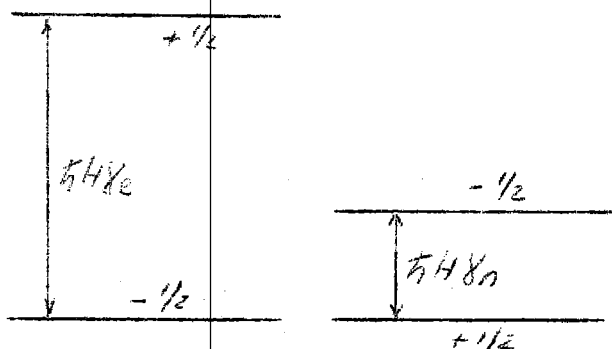
Nelle sostanze diamagnetiche con impurità paramagnetiche anche in concentrazioni deboli ($\leq 10^{-3}$), l'interazione tra le due specie di spin è essenzialmente dipolare.

L'interazione H_c , che non ha l'analogo classico, è l'interazione di contatto, o scalare o di Fermi. Essa esiste quando la funzione d'onda dell'elettrone ha un valore non nullo nella posizione del nucleo: ciò succede per es., in un nucleo appartenente ad uno ione paramagnetico in un radicale libero.

Le interazioni dipolare e di contatto danno luogo a due diversi effetti di doppia risonanza: quello chiamato doppio effetto^(3,9) in quanto dà luogo a due opposte polarizzazioni, e quello che prende il nome dal suo scopritore, Overhauser⁽¹⁰⁾, che per primo lo studiò nei metalli. In seguito lo studio fu esteso ai liquidi e ai non metalli^(11,12,13).

L'EFFETTO OVERHAUSER-

Posta la sostanza dotata di spin S ed I in campo magnetico intenso si vede facilmente che i livelli energetici elettronici e nucleari sono:



Nota - : Si prende γ_e negativo e γ_n positivo.

Nell'effetto Overhauser l'interazione tra le due specie di spin è di contatto, essa è stata studiata da Fermi⁽¹⁴⁾ il quale ha trovato che sono possibili solo transazioni tra gli stati (+-) e (-+).

Indicando con $N + \frac{1}{2}$ ($N - \frac{1}{2}$) e $n + \frac{1}{2}$ ($n - \frac{1}{2}$) il numero degli spin S ed I nello stato $+\frac{1}{2}$ ($-\frac{1}{2}$) rispettivamente, per la transizione tra lo stato ($S = \frac{1}{2}$, $I = -\frac{1}{2}$) e lo stato ($S = -\frac{1}{2}$, $I = +\frac{1}{2}$) si ha all'equilibrio:

$$(6) \quad N_{+\frac{1}{2}} + n_{-\frac{1}{2}} \rightleftharpoons N_{-\frac{1}{2}} + n_{+\frac{1}{2}}$$

ove la distribuzione di popolazione tra i livelli è governata dalla statistica di Boltzmann^(x).

La condizione di equilibrio della transizione è scritta applicando l'equazione di equilibrio^(16,17), espressa dall'annullarsi della somma dei potenziali chimici spettanti alle singole specie di spin nei due stati; Brovotto e Cini⁽¹⁵⁾ hanno seguito una via diversa, applicando la legge di azione di massa, per esplicitare il rapporto n_+/n_- .

Indicando rispettivamente con $\mu_{+\frac{1}{2}}^{(e)}$ ($\mu_{-\frac{1}{2}}^{(e)}$) e con $\mu_{+\frac{1}{2}}^{(n)}$ ($\mu_{-\frac{1}{2}}^{(n)}$) i potenziali chimici degli spin elettronici e nucleari nello stato $+\frac{1}{2}$ ($-\frac{1}{2}$), la condizione di equilibrio da imporre affinché la (6) sia valida è:

$$(7) \quad \mu_{+\frac{1}{2}}^{(e)} + \mu_{-\frac{1}{2}}^{(n)} = \mu_{-\frac{1}{2}}^{(e)} + \mu_{+\frac{1}{2}}^{(n)}$$

(x) - Il numero totale N di particelle di diversa specie nello stato K è:

$$N = \sum_i n_K^{(i)} = \exp \frac{\sum_i \mu_K^{(i)} - \sum_i \epsilon_K^{(i)}}{KT}$$

ove $\mu_K^{(i)}$ e $\epsilon_K^{(i)}$ sono il potenziale chimico e l'energia della specie (i) nello stato K.

Questo stato di equilibrio può essere perturbato in modo da raggiungere un equilibrio dinamico nel quale una relazione analoga alla (7) è valida:

$$(7') \quad \mu_{+1/2}^{(2)}(N_+) + \mu_{-1/2}^{(2)}(n_-) = \mu_{-1/2}^{(2)}(N_+) + \mu_{+1/2}^{(2)}(n_+)$$

nella quale i nuovi valori dei potenziali chimici sono stati indicati come funzioni del numero di spin nello stato corrispondente. La perturbazione è introdotta in maniera da eguagliare le popolazioni elettroniche nei due livelli di spin $S = \pm \frac{1}{2}$ (saturazione elettronica).

Raggiunto l'equilibrio dinamico, con la condizione che $N_{+1/2} / N_{-1/2} = 1$ che dà la relazione:

$$\mu_{+1/2}^{(2)}(N_+) - \mu_{-1/2}^{(2)}(N_-) = \frac{1}{2} \gamma_e H,$$

si ottiene o per la (7')

$$\mu_{+1/2}(n_+) - \mu_{-1/2}(n_-) = \frac{1}{2} \gamma_e H$$

che sostituita nel rapporto del numero di nuclei nello stato $I = +\frac{1}{2}$ al numero nello stato $I = -\frac{1}{2}$ lo esplicita nella forma.

$$(9) \quad \frac{n_+}{n_-} = \exp\left(\frac{\mu_+(n_+) - \mu_-(n_-) + \gamma_n \frac{1}{2} H}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\gamma_e + \gamma_n}{kT} \frac{1}{2} H\right)$$

con $|\gamma_e| = 660 \gamma_n$

Si vede dalla (9) che la distribuzione di popolazione nucleare è una distribuzione di Boltzmann non più con energia caratteristica $\frac{1}{2} \gamma_n H$, ma con energia dell'ordine di $\frac{1}{2} \gamma_e H$ ove i γ sono rispettivamente i rapporti giroma-

gnetici del nucleo e dell'elettrone nel campo magnetico esterno H.

Esprimendo la (1) con questo valore di $\frac{n_+}{n_-}$ si ottiene:

$$P = \tanh \left(\frac{\gamma_0 + \gamma_n}{2KT} \hbar H \right)$$

che confrontata con il valore di P nel caso statico ci mostra come la polarizzazione dinamica sia aumentata di un fattore ≈ 660

$$\frac{P(\text{dinamica})}{P(\text{statica})} \approx \frac{|\chi_0|}{\gamma_n} \approx 660$$

La condizione imposta per effettuare la eguaglianza delle popolazioni elettroniche nei due possibili livelli ci indica che il sistema di spin deve essere sottoposto ad un campo magnetico di pulsazione $\omega_1 = \gamma_e H$, in modo da indurre le transizioni elettroniche.

La possibilità di rendere la differenza di popolazione nei due livelli elettronici uguale a zero, cioè $\Delta(N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}) = 0$ sussiste quando il sistema degli spin elettronici scambia energia solo con una sorgente esterna cioè quando il rilassamento elettronico dovuto a scambi di energia con il reticolo non ha più il potere di mantenere finita la differenza di popolazione. (12, 19) ^(x)

Come si ricava dalle equazioni di Bloch, ⁽²⁰⁾ la differenza di popolazione è legata alla ampiezza del campo magnetico di frequenza $\nu = \frac{\gamma_e}{2\pi} H$ dalla relazione,

(x) - Vedi nota pag. seguente

$$(10) \quad \Delta(N_{1/2} - N_{-1/2}) \approx \frac{N_0}{1 + \gamma_c T^2 H_1^2}$$

ove N_0 è la differenza di popolazione in assenza di saturazione, T è il tempo di rilassamento spin-reticolo, H_1 l'ampiezza del del campo magnetico.

A temperatura ambiente, essendo T molto piccolo, sono necessari campi magnetici molto forti; a bassa temperatura aumentando il tempo di rilassamento sono sufficienti energie erogate da oscillatori di potenza di 100- 150 W, o inferiori.

Nella fig. 2 è tabulata la polarizzazione, applicando la (9), con campi magnetici di 3.5×10^3 gauss e 9.000

(x) - Nota della pagina precedente.

In modo intuitivo si può vedere come il sistema di spin elettronici non scambia energia con il reticolo.

Se assumiamo che il coefficiente di emissione spontanea di Einstein sia di valore finito a causa di interazioni esistenti tra gli spin elettronici ed il mezzo in cui sono immersi si ha notoriamente

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{A_{m \rightarrow n} + B_{m \rightarrow n} \mathcal{S}(\nu_{mn})}{B_{n \rightarrow m} \mathcal{S}(\nu_{nm})}$$

che esprime il rapporto di popolazione tra gli stati di energia $\epsilon_n < \epsilon_m$ in funzione del coefficiente di emissione ed assorbimento indotti dalla radiazione $\mathcal{S}(\nu)$.

Se $N_n = N_m$ si ottiene $A_{m \rightarrow n} = 0$, cioè in regime di saturazione il sistema di spin non risente degli effetti del reticolo.

In effetti il coefficiente di emissione spontanea alle frequenze di lavoro che si considerano da una probabilità di emissione spontanea trascurabile (detto coefficiente diviene importante alle frequenze ottiche) mentre la probabilità di emissione dovuta al contatto è senz'altro maggiore.

Trascurando il termine $A_{m \rightarrow n}$ ed introducendo una probabilità $W_{m \rightarrow n}$ responsabile delle transazioni di contatto si vede che è verificata la condizione $W_{m \rightarrow n} = 0$ per $N_m = N_n$.

gauss ed in regime di completa saturazione.

Si nota subito che, per i campi magnetici più alti ed a temperatura sufficientemente alta (da non fare intervenire tecniche piuttosto complesse), si possono ottenere alte polarizzazioni.

A questo punto è utile esporre il criterio seguito dai vari sperimentatori per effettuare la misura della polarizzazione. Ricordando che il segnale di risonanza nucleare è proporzionale alla differenza di popolazione ($n_+ - n_-$), se si misura il rapporto η tra il segnale di saturazione e quello normale si può effettuare la misura di P:

$$(11) \quad P = \eta \operatorname{tanh} \left(\frac{\hbar \chi_n H}{2 k T} \right)$$

η è detto il fattore di amplificazione.

Ovviamente nella (9) deve comparire un fattore $0 \leq s \leq 1$ che tiene conto del grado di saturazione elettronica.

La formula si modifica facilmente nella nuova forma

$$(12) \quad \frac{n_+}{n_-} = \exp \left(\frac{\hbar \chi_n H}{k T} \right)$$

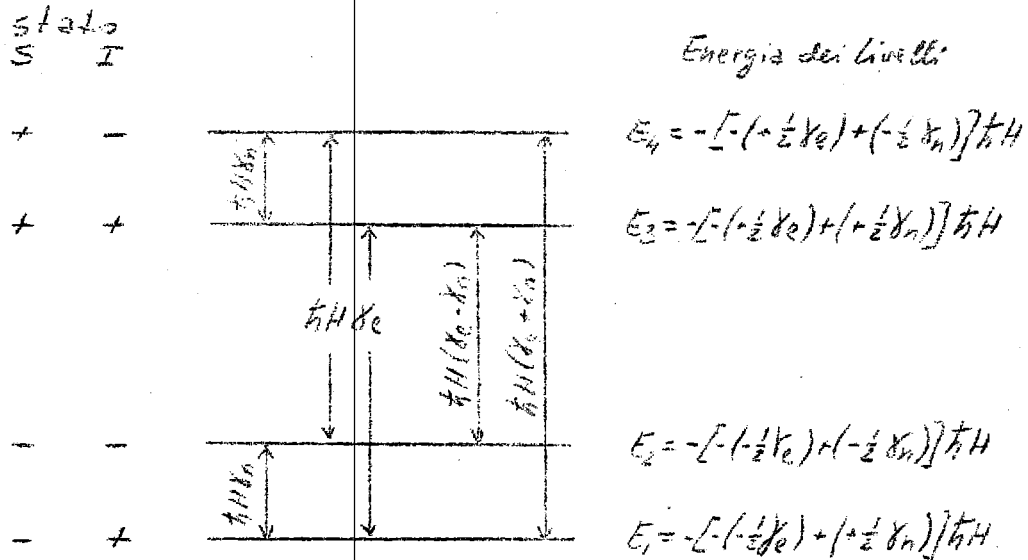
IL DOPPIO EFFETTO -

Consideriamo ora l'insieme costituito dai due sottoinsieme di spin I e S in assenza di interazione ed in un campo magnetico forte. I livelli energetici saranno:

INF-62/102 - ERRATA-CORRIGE

V. Montelatici: Alcuni metodi di polarizzazione magnetica dei nuclei.-

pag.	riga	al posto di	mettere
2	3 ^a dall'alto	numero quantico	numero di nuclei nello stato di numero quantico
3	3 ^a dall'alto	$\frac{\hbar \gamma_e H}{KT} = 1$	$\frac{\hbar \gamma_n H}{KT} = 1$
9	8 ^a dall'alto	100-150 W	100-150 mW
11	form. (14')	$(+-) \rightleftharpoons$ $(++) \rightleftharpoons$	$(+-) \rightleftharpoons$ $(--)\rightleftharpoons$
13	11 ^a dal basso	$(+-) (+-) e (++) (--)$ $(+-) \rightleftharpoons (-+) e (++) \rightleftharpoons (--)$	
16	15 ^a dall'alto	indice	induce
16	20 ^a dall'alto	42 MHR	42 MHz
18	ultima riga	20 W	20 mW



Il punto fondamentale nell'effetto Overhauser è che, causa l'accoppiamento scalare tra \vec{I} ed \vec{S} , si raggiunge una condizione di equilibrio espressa dalla relazione

$$(13) \quad N_+ n_- W(+\rightarrow -) = N_- n_+ W(-\rightarrow +)$$

ove W è la probabilità di transizione tra gli stati $(+-)$ e $(-+)$ e viceversa, l'ulteriore condizione riguardante la saturazione della risonanza elettronica, cioè l'imposizione che $N_+ = N_-$, conduce al risultato esposto, quando sussista l'equilibrio dinamico.

Se l'interazione tra gli spin è dipolare si hanno probabilità di transizioni (13,22) diverse da zero tra gli stati:

$$(14) \quad \left. \begin{array}{l} (+ -) \rightleftharpoons (- +) \\ (+ +) \rightleftharpoons (- -) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{transizioni miste di} \\ \text{pulsazione } \Omega = \omega_S \pm \omega_I \end{array}$$

$$(14') \quad \left. \begin{array}{l} (+ -) \rightleftharpoons (+ +) \\ (+ +) \rightleftharpoons (- +) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{transizioni nucleari} \\ \text{di pulsazione } \omega_I \end{array}$$

$$(14'') \quad \left. \begin{array}{l} (+ +) \rightleftharpoons (- +) \\ (- -) \rightleftharpoons (+ -) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{transizioni elettroniche} \\ \text{di pulsazione } \omega_S \end{array}$$

Consideriamo la transizione indotta, da un campo elettromagnetico di frequenza $\omega = \omega_+ + \omega_-$ tra gli stati (+ -) e (- +) e pensiamola saturata. Sussisterà la reazione di equilibrio dinamico:



La condizione di saturazione tra le popolazioni totali nei due livelli dà:

$$\frac{N_+ + n_-}{N_- + n_+} = 1 = \exp \left(\frac{\mu_+^{(e)} - \mu_-^{(e)} + \mu_- - \mu_+ - (\gamma_e + \gamma_n) \hbar H}{K T} \right)$$

ovvero:

$$(15) \quad \mu_+^{(e)} - \mu_-^{(e)} - (\gamma_e + \gamma_n) \hbar H = \mu_+ - \mu_-$$

Supponiamo, a questo punto, che la differenza dei potenziali chimici elettronici sia zero: (ciò significa che il rapporto delle popolazioni elettroniche N_+/N_- non è perturbato dal campo elettromagnetico e che il suo valore è dato dal fattore statistico a temperatura T), e prendiamo in considerazione il rapporto

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp \left(\frac{\mu_+ - \mu_- + \gamma_n \hbar H}{K T} \right)$$

dei nuclei nello stato + a quelli dello stato -.

Tenendo presente la (15) con la condizione di non perturbazione delle popolazioni elettroniche si ottiene, sostituendo alla differenza dei potenziali chimici nucleari il suo valore:

$$(16) \quad \frac{n_+}{n_-} = \exp \left(- \frac{\gamma_e \hbar H}{K T} \right)$$

Per le transizioni di frequenza $\Omega = \omega_S - \omega_Z$ si ottiene analogamente

$$(17) \quad \frac{n_+}{n_-} = \exp \left(\frac{\gamma_n \hbar H}{K T} \right)$$

Dalle (16) e (17) si vede che per valori prossimi a ω_S si ottengono due polarizzazioni dinamiche dei nuclei amplificate e di segno opposto.

In definitiva (in ambedue gli effetti) si ha una amplificazione del segnale di risonanza nucleare; detta SN l'ampiezza del segnale normale e SS quella del segnale saturato si ha:

$$(18) \quad \frac{SS}{SN} = \frac{(n_+ - n_-)_S}{(n_+ - n_-)_N} = \frac{\tanh \left(\frac{\hbar \gamma_e H}{2KT} \right)}{\tanh \left(\frac{\hbar \gamma_n H}{2KT} \right)} \approx \frac{\gamma_e}{\gamma_n}$$

Tale rapporto può essere positivo o negativo.

Il meccanismo con il quale è possibile indurre le transizioni proibite $(+-)$, $(+)$ e $(++)$; $(--)$ con un campo elettromagnetico di frequenza Ω , senza perturbare il rapporto delle popolazioni elettroniche nei due livelli è compreso quando si tiene conto della interazione dipolare.

La interazione dipolare causa un mescolamento di tutti i livelli di energia, però il mescolamento predominante è tra i livelli la cui differenza di energia è minima. (13,22,23) Per es. lo stato $(+-)$ diviene lo stato $\psi = (+-) + \alpha(++),$ in modo simile lo stato $(-+)$ diviene lo stato $\eta = (-+) + \alpha(--)$ ove il coefficiente di mescolamento è

$$\alpha = \frac{H_s}{2H} = \frac{1}{2H} \left(-\frac{3}{2} \frac{H_s}{\gamma^3} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} \right)$$

ove H_s è il campo prodotto sullo spin \vec{I} dallo spin \vec{S} .

Siccome la probabilità di transizione tra gli stati mescolati ξ e η è $(13, 22, 23)$

$$P_{(\xi \rightarrow \eta)} \approx |\alpha|^2 P_e$$

(ove P_e è la probabilità di transizione puramente elettronica, cioè della transizione di frequenza ω_s), a campi sufficientemente alti la condizione che dà luogo alla (17) oppure alla (18) è facilmente soddisfatta, cioè si ha:

$$(19) \quad \frac{1}{T_n} \ll \alpha^2 P_e \ll P_e$$

ove T_n è il tempo di rilassamento nucleare.

La disuguaglianza (19) ci dice che il processo di rilassamento nucleare è meno veloce di quello indotto dalla sorgente elettromagnetica di frequenza Ω e che questo, a sua volta è meno veloce del processo di rilassamento elettronico. Come conseguenza il rapporto delle popolazioni elettroniche non è perturbato.

Il doppio effetto è rivelato nelle sostanze con impurità paramagnetiche anche se queste sono presenti in piccole concentrazioni. In questo caso il valore di H_s è sentito solo dai nuclei prossimi alla impurità. Ciò porterebbe a polarizzazioni dipendenti fortemente dalla concentrazione dei centri paramagnetici, senonché un effetto di trasporto, avente come centro di diffusione le impurità, induce la polarizzazione nucleare a tutti i nu-

clei del campione. (23, 24, 25)

Questo effetto di diffusione della polarizzazione è un fenomeno favorevole alla polarizzazione dinamica, mentre il fenomeno che ora esporremo è nettamente sfavorevole.

A volte nella polarizzazione dinamica eseguita su campioni allo stato solido la larghezza della curva di risonanza elettronica $\Delta\omega_S$ è confrontabile o maggiore della frequenza di risonanza nucleare ω_I , per cui le due frequenze $\Omega = \omega_S \pm \omega_I$ cadono entro la larghezza della riga di assorbimento elettronico.

La forma della curva di risonanza rappresenta una distribuzione dei valori ω_S propria dei vari centri paramagnetici. Alcuni spin S avranno attorno alla direzione del campo magnetico esterno una frequenza di valore $\omega_S = \Omega - \omega_I$ ed altri di valore $\omega_S = \Omega + \omega_I$, ed altri di valore ω_S .

Inoltre il campo magnetico agente su ciascun centro paramagnetico è dovuto non solo al campo esterno, ma anche agli spin nucleari paralleli o antiparalleli al campo esterno: in definitiva si ha una distribuzione di valori di ω_S . Perciò per un dato valore di H e di Ω vengono eccitate tutte le risonanze che si trovano entro la riga di assorbimento. Di conseguenza non si può mai saturare una sola transizione. D'altra parte la saturazione delle due transizioni proibite dà luogo a effetti competitivi. Le transizioni di frequenza $\Omega = \omega_S + \omega_I$ danno luogo a polarizzazione opposta a quella generata dalla transizione di frequenza $\Omega = \omega_S - \omega_I$. La condizione più favorevole è quella che massimizza la differenza tra il numero dei centri paramagnetici di differenti frequenze.

Nelle sostanze ove la larghezza della riga di assorbimento elettronico è indipendentemente dal campo H si trova che la differenza tra i centri paramagnetici risonanti alle due frequenze è maggiore quando si aumenta il valore del campo magnetico esterno.

Al contrario nei casi ove $\omega_e \gg \omega_n$ sono prevedibili alte polarizzazioni dinamiche.

Nel doppio effetto il campo elettromagnetico induce le due transizioni, elettronica e nucleare dando luogo al simultaneo rovesciamento degli spin. L'interazione di polare magnetica ha l'ufficio di aprire nuove vie di transizione, cioè quelle di frequenza mista oltre che le elettroniche e nucleari.

Nell'effetto Overhauser, invece, il campo elettromagnetico induce transizioni che involgono il rovesciamento del solo spin elettronico e l'interazione scalare induce la transizione degli spin nucleari.

Usando un campo magnetico di 10.000 gauss le frequenze necessarie per effettuare le transizioni sono:

$$\nu_e + \nu_n = 28.000 \pm 42 \text{ MHz}$$

$$\nu_n = 28.000 \text{ MHz}$$

questi valori sono validi per frequenze di precessione del protone e dell'elettrone liberi.

ALCUNI RISULTATI SPERIMENTALI -

Nella esposizione fatta di tipo qualitativo dei due metodi di polarizzazione dinamica dei nuclei, sono state fatte implicitamente delle assunzioni.

Non sono stati mai menzionati altri meccanismi di rilassamento all'infuori di quelli dovuti alle due interazioni, di contatto e dipolare. Esse, in generale, per quanto preponderanti possono essere rispetto ad altre, non saranno le sole; ne viene che, la massima polarizzazione ottenibile è ridotta rispetto a quella prevista; non solo ma l'ipotesi di completa saturazione non è mai pienamente verificata. Comunque forti polarizzazioni sono state ottenute dai vari autori.

Nell'effetto Overhauser osservato da Abragam et al. (26) in un tipo di silicone, secondo la teoria esposta si trova un fattore di amplificazione (γ_e/γ_n) = 3300. Sperimentalmente fu osservato un fattore di amplificazione uguale a 120.

Nella fig. 3, che è la riproduzione dell'oscillogramma osservato, il segnale a) è quello di sola risonanza nucleare quasi nascosto dal fondo ed il segnale b) è quello ottenuto da parziale saturazione della risonanza elettronica ed è 15 volte più grande essendo il disegno b) in scala ridotta.

Nella fig. 4 è mostrato l'effetto solido di nuclei di Li^6 interagenti con Spin di specie uguale cioè nuclei di F^{29} . In questo caso il valore teorico nel fattore di amplificazione è

$$\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \approx 6$$

nella fig. a) si ha la risonanza del Li^6 ;

nella fig. b) si ha la risonanza a 2.800 gauss e alla frequenza $\Omega = \omega(\text{F}^{29}) - \omega(\text{Li}^6)$

nella fig. c) si ha la risonanza a 2.000 gauss e alla frequenza $\Omega = \omega(\text{F}^{29}) + \omega(\text{Li}^6)$

Nella fig. 6 è riprodotta la curva di polarizzazione dinamica osservata nel polietilene $(\text{CH}_2)_n$ irradiato

con neutroni cosicché furono creati in esso centri di paramagnetismo. (27) La larghezza della curva di risonanza elettronica è ≈ 170 MHz, maggiore della frequenza di risonanza nucleare $\nu_n \approx 13$ MHz.

Il più recente lavoro di polarizzazione dinamica è quello di Schumugge e Jeffries. (28) Gli autori rivelano la polarizzazione dinamica in un singolo cristallo di nitrato di magnesio e lantanio con impurità di neodimio, $(\text{La}_2 \text{Mg}_2 (\text{NO}_3)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O})$.

La larghezza della riga è anisotropa in quanto esiste un g_{\perp} ed un g_{\parallel} .

Alla frequenza $\nu_e = 35$ KMHz, nel campo magnetico $H = 9.3$ Kgauss gli autori trovarono $\Delta H = 4.5$ gauss. Si ha perciò $\Delta \nu \approx 17$ MHz $<$ $\nu_n = 75$ MHz ed una polarizzazione del 26%.

La misura è stata eseguita inoltre a 20 Kgauss dando 51% di polarizzazione, contro una polarizzazione stimata del 70%.

Il volume del campione era 0.1 cm^3 , la potenza dell'oscillatore per saturare le transizioni proibite era di circa 20W.

Bibliografia.-

- (1) - R. Becker, Teoria dell'elettricità (Sansoni, Firenze 1949).
- (2) - C. Kittel, Introduction to solid state physics (Wiley, New York, 1956).
- (3) - J. Uebersfeld, Polarisation dynamique des noyox -
Xo colloque ampire 1961.
- (4) - G. Erzberg, Atomic structure (Dover, 1944).
- (5) - Gorter, Physica 14, 504 (1948).
- (6) - M. E. Rose, Phys. Rev. 75, 213 (1949).
- (7) - A. Abragam, Compt. rend. 242, 1720 (1956).
- (8) - J. Feher, Phys. Rev. 103, 500 (1956).
- (9) - Erb, Montchane, J. Uebersfeld, Compt.rend. 246,
2121 (1958).
- (10)- A.W. Overhauser, Phys.Rev. 92, 411 (1953).
- (11)- F. Bloch, Phys. Rv. 93, 944 (1954).
- (12)- C. Kittel, Phys. Rev. 95, 589 (1954).
- (13)- A. Abragam, Phys. Rev. 98, 1729 (1955).
- (14)- E. Fermi, Z. Physik 60, 320 (1930).
- (15)- Brovetto, Cini, Nuovo Cimento 11, 618 (1954).
- (16)- M.W. Zemansky, Heat and thermodynamics (Mcfrawthill,
New York 1961).
- (17)- L.D. Landau, E.M.Lifshitz, Statistical physics (Perg-
mon Press, London, 1958).
- (18)- D.Terhaar, Elements of statistical mechanics (Holt,
Rinehart and Wiston, New York, 1960).
- (19)- A. Gozzini, La spectroscopie en radiofrequences ,
Revue d'optique (1957).
- (20)- V. Montelatici, Saturazione e rotazione Faraday nel-
la risonanza elettronica.
Tesi di laurea (1955).
- (21)- F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946).
- (22)- Uebersfeld, Lezioni sulla doppia risonanza, Univer-
sità di Besançon(1961).
- (23)- A. Abragam, The principles of nuclear magnetism,
Oxford Press (1961).

- (24) - Bloembergen, Physica 15, 386 (1949).
- (25) - W.E. Blumberg, Phys. Rev. 119, 79 (1960).
- (26) - A. Abragam, et al. Compt. rend. 246; 1035 (1958).
- (27) - Chester Hwang, T.M. Sanders, Proc. VII Int. Conf. low temperature physics, Taranto 1960.
- (28) - T.J. Schimugge, C.D. Jeffries, Phys. Rev. Letters 9, 268 (1962).

ENERGIA DELLO SPIN IN CAMPO H
KT

I VALORI DELLE POPOLAZIONI ELETTRONICHE
(RIGA PIENA) E NUCLEARI (RIGA SPEZZATA)
SONO PER STESSI VALORI DI H

SCHEMATICO

$$\frac{E_+}{KT} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_e H}{KT}$$

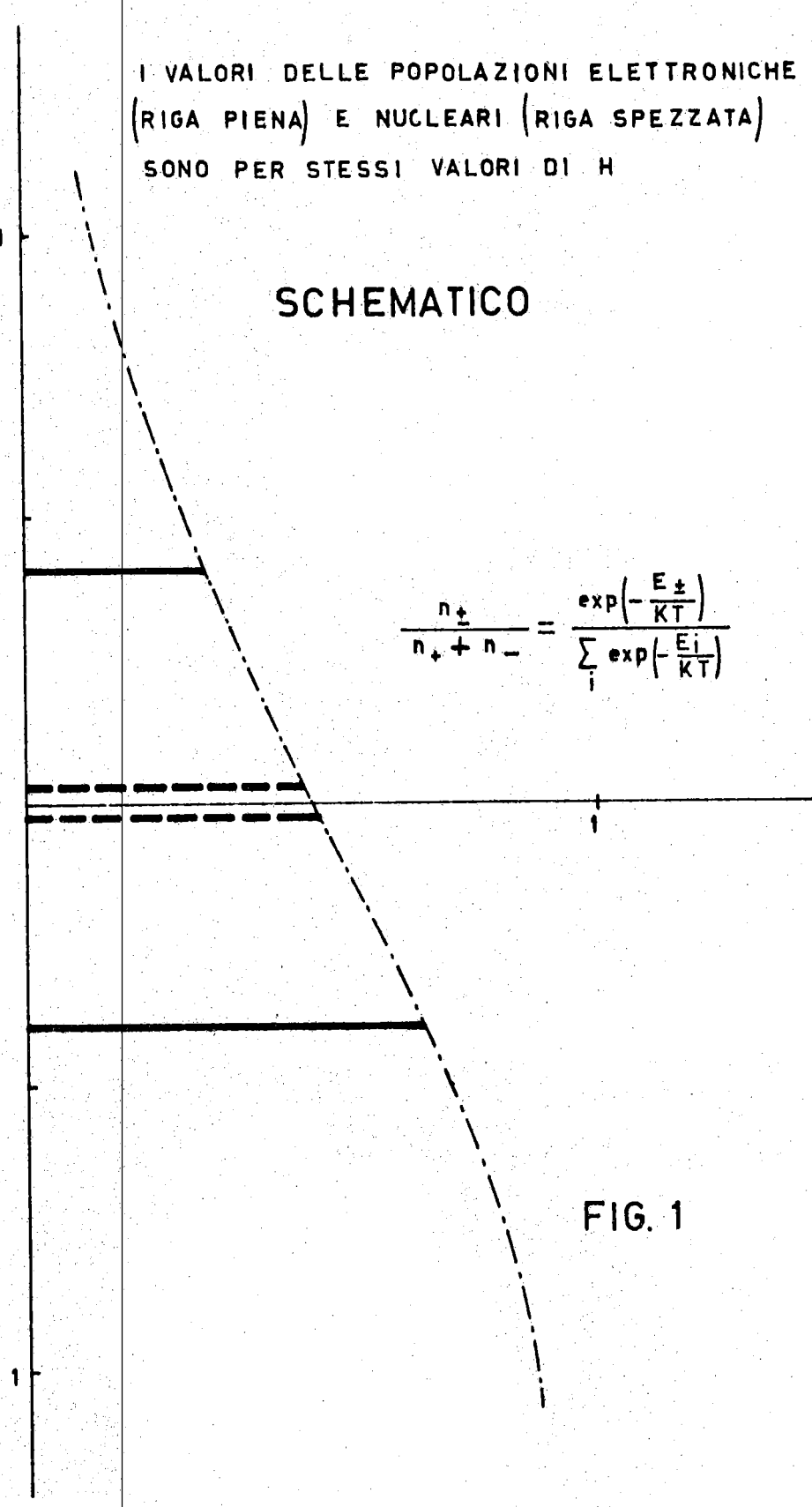
$$\frac{n_{\pm}}{n_+ + n_-} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{\pm}}{KT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right)}$$

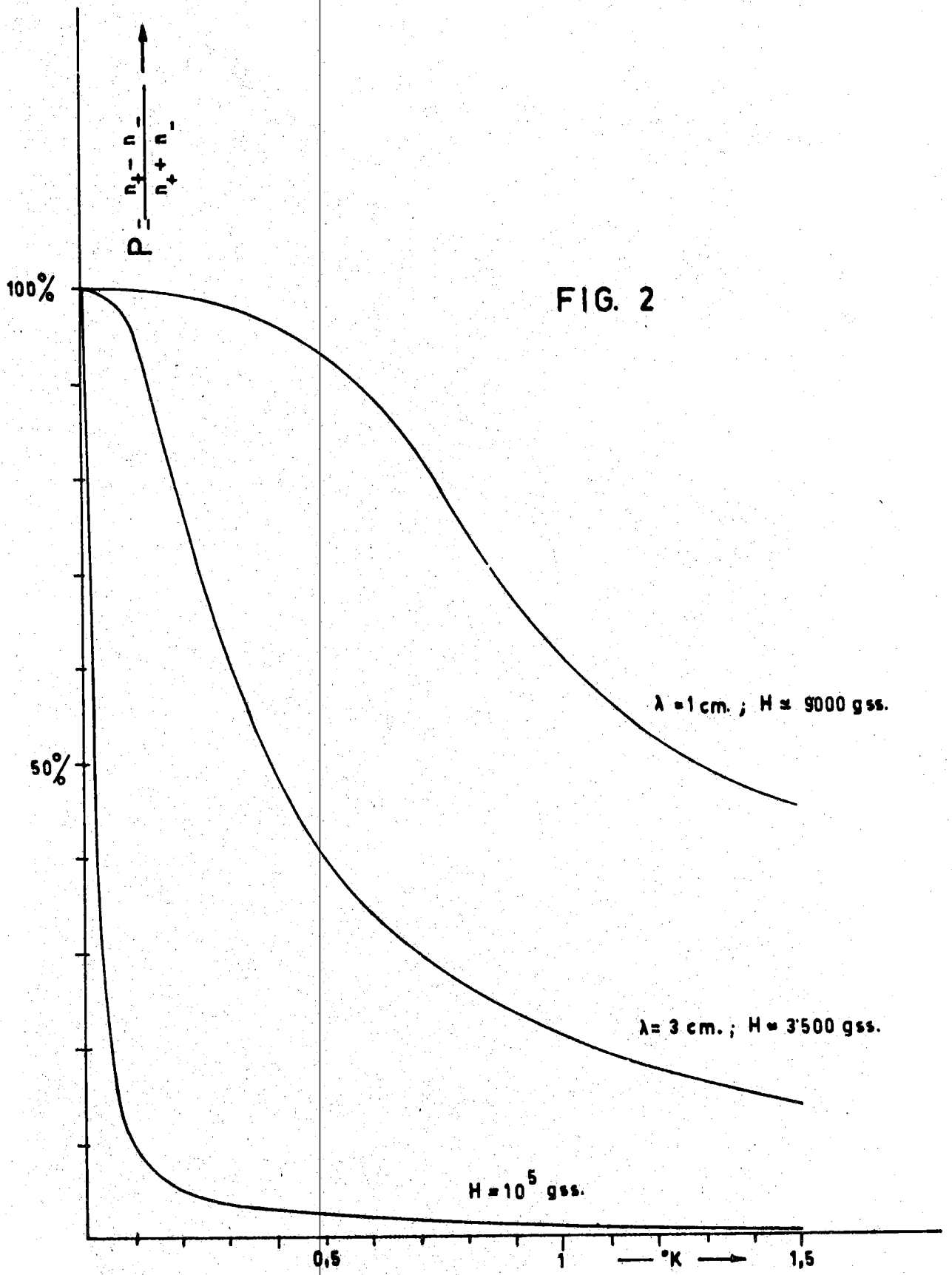
$$\frac{E_-}{KT} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_n H}{KT}$$

$$\frac{E_+}{KT} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_n H}{KT}$$

$$\frac{E_-}{KT} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_e H}{KT}$$

FIG. 1





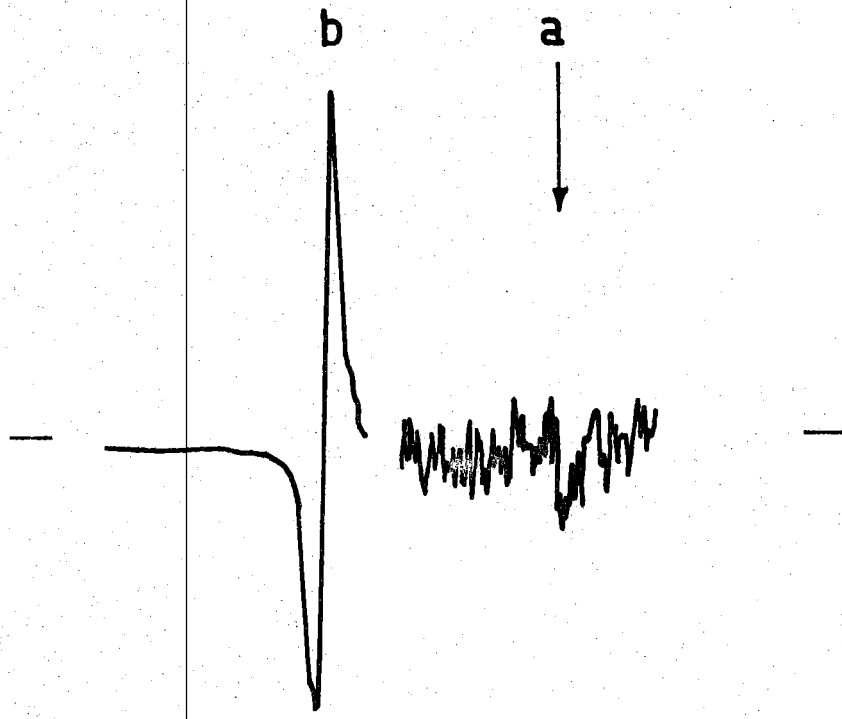


FIG. 3

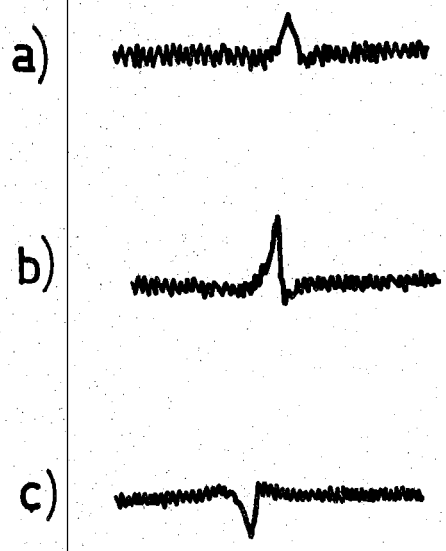


FIG. 4

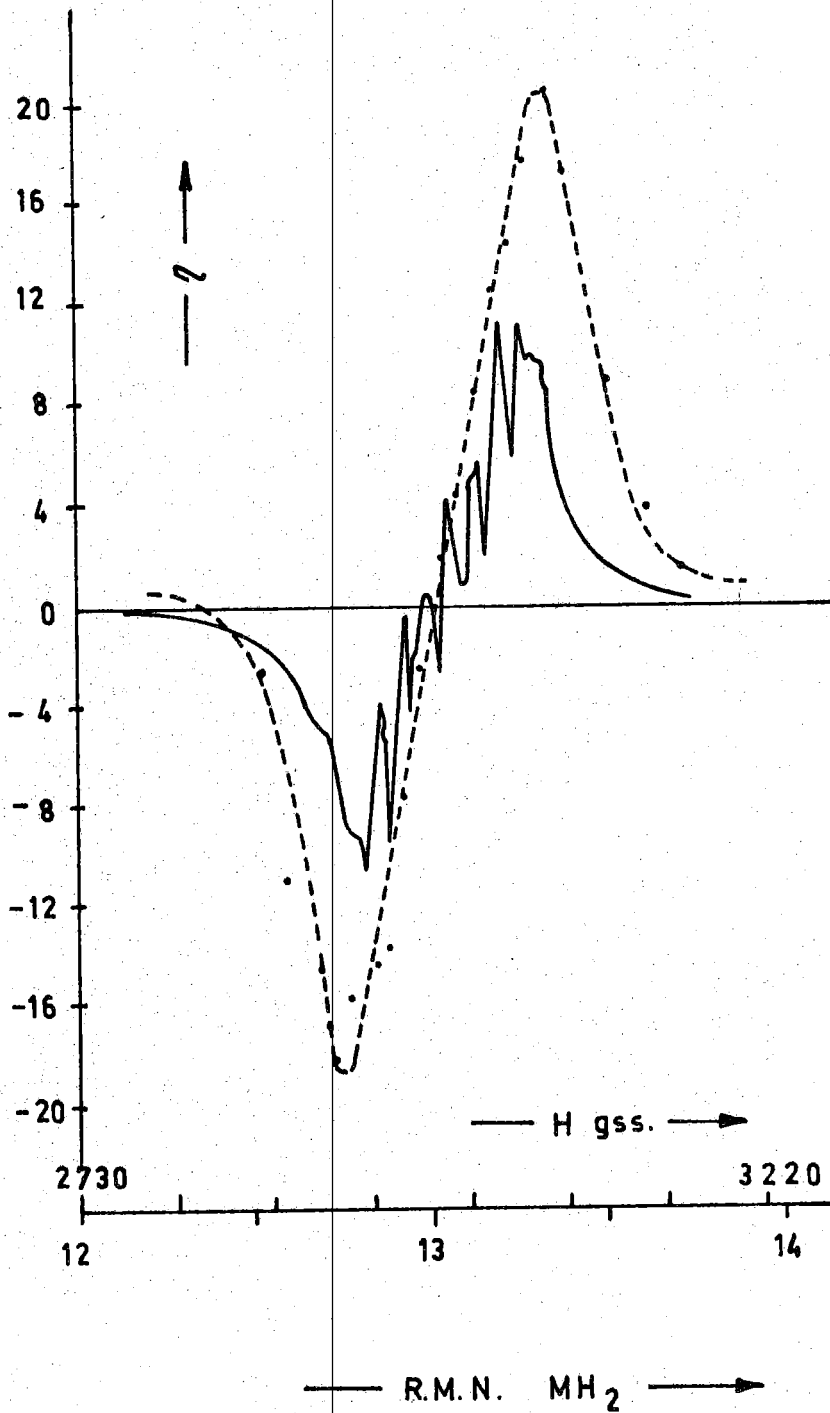


FIG. 5