

COMITATO NAZIONALE PER L'ENERGIA NUCLEARE
Laboratori Nazionali di Frascati

LNF-72/14
16 Febbraio 1972

V. Montelatici: APPUNTI SULLA ORIENTAZIONE DEI NUCLEI.

V. Montelatici : APPUNTI SULLA ORIENTAZIONE DEI NUCLEI. -

INTRODUZIONE -

I nuclei atomici, possedenti momento magnetico associato al momento angolare di spin, possono essere orientati in un campo magnetico costante. (1) Il momento magnetico, che chiameremo semplicemente spin, assume direzioni preferenziali nello spazio. Al fine di ridurre il disturbo alla orientazione nucleare dovuto al moto termico, i metodi di orientazione nucleare fanno largo uso delle più basse temperature. Però l'impiego di basse temperature (intorno al 1°K) e di alti campi magnetici (intorno a 20 KG) non dà alte percentuali di polarizzazione nucleare.

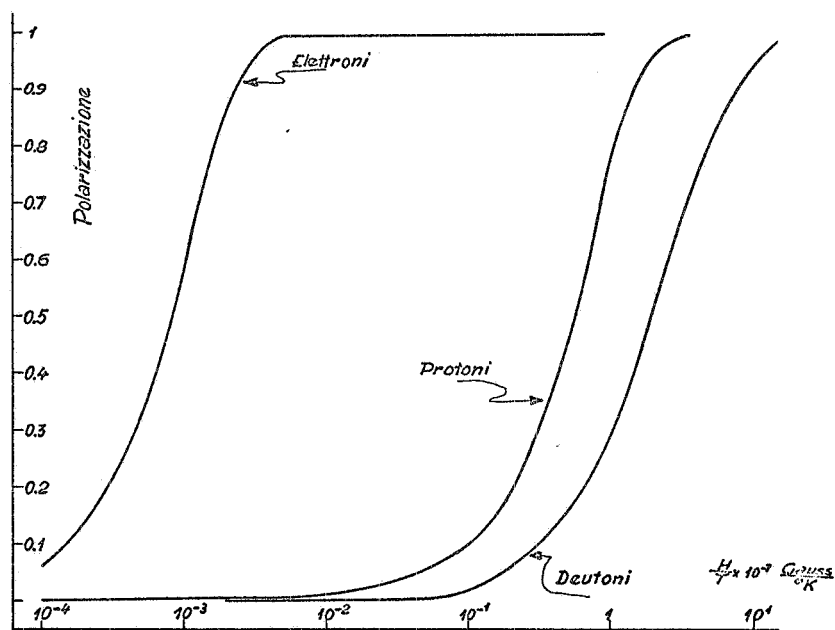


FIG. 1 - Polarizzazione in funzione di H/T (G/°K).

La fig. 1 mostra in funzione H/T ($G \text{ } ^\circ K^{-1}$) il valore della polarizzazione per alcuni elementi: elettroni, protoni, e l'isotopo del protone. Si nota che solo gli elettroni sono ragionevolmente orientati per valori H/T di uso comune nei Laboratori.

A parte l'utilità di avere bersagli di protoni altamente polarizzati nella fisica delle alte energie^(2, 3), la possibilità di avere valori della polarizzazione nucleare amplificati, sino a raggiungere valori prossimi a quelli elettronici (a parità di campo magnetico e temperatura), è di grande utilità come mezzo di indagine nella fisica dello stato solido⁽⁴⁾.

A questo riguardo si apre un campo di studio nuovo, infatti la possibilità di avere magnetizzazioni nucleari amplificate per circa tre ordini di grandezza permette una spettroscopia nucleare di alta risoluzione.

Poichè, in questa branca della fisica, si opera con sistemi che approssimano molto bene il concetto di sistema isolato, i concetti propri della statistica sono di largo uso. In particolare il concetto di temperatura di spin è diventato basilare nella teoria del magnetismo nei solidi^(5, 6).

In questa relazione si vuole esporre in modo semplice i metodi teorici (e sperimentali) che permettono di capire la fenomenologia della polarizzazione dinamica. Essa ha permesso, nel campo applicativo, la realizzazione di campioni (contenenti nuclei altamente polarizzati) che sono di largo uso nei laboratori di alta energia. D'altra parte nel campo della ricerca teorica e sperimentale essa ha dato grande impulso allo studio dei fenomeni di risonanza magnetica, come testimonia l'evoluzione subita dalla teoria⁽⁷⁺¹¹⁾.

Attualmente un solo metodo per polarizzare i protoni è usato nelle targette in opera nei vari laboratori: quello che va sotto il nome di polarizzazione dinamica per "effetto solido"⁽¹²⁺¹⁵⁾. Questo metodo ha dato buoni risultati, anche se le nuove tecniche per ottenere bassissime temperature (criostati a miscela di $^3\text{He} + ^4\text{He}$) con cui è possibile raggiungere 0.05°K , ed alti campi magnetici (solenoidi superconduttori) dell'ordine di 10^5 G .⁽¹⁶⁾ ripropongono il metodo di polarizzazione per "forza bruta", cioè il metodo statico.

Per inciso il raggiungimento delle più basse temperature mediante la riduzione della tensione di vapore di bagni di ^4He , ^3He ed $^3\text{He} + ^4\text{He}$ comporta che nella cella sperimentale, o meglio nel criostato, non si possa dissipare più di una certa quantità di calore ad una temperatura prescelta. Cioè l'efficienza di refrigerazio-

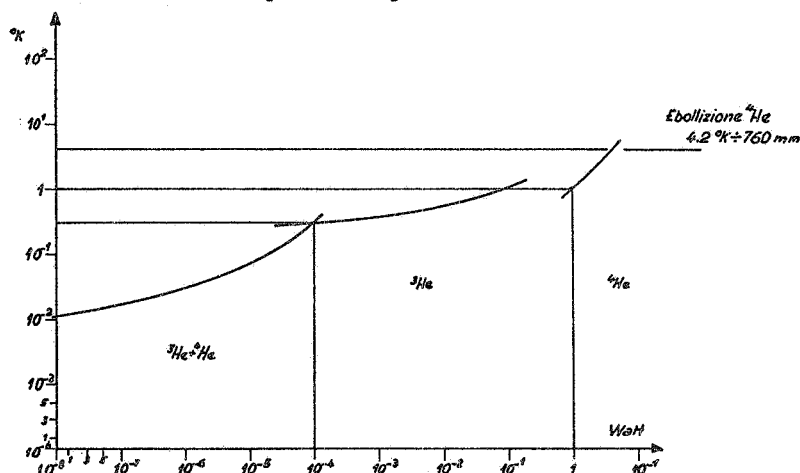


FIG. 2 - Potenza dissipabile alle temperature ottenibili con gli attuali criostati.

ne di questi tre tipi di criostati è limitata. Nel grafico di fig. 2, è mostrata, a titolo informativo, la minima temperatura raggiungibile in funzione della potenza massima dissipabile nei criostati attualmente in funzione nei vari laboratori.

Infine, tra i metodi di polarizzazione, non si debbono dimenticare: il "refrigeratore a spin"^(17, 18), il quale implica una tecnica relativamente più semplice e molto meno costosa di quella impiegata nelle targhette ad effetto solido; i metodi di pompaggio ottico proposti da Jeffries e derivati dal metodo di Kastler.

In definitiva si può dire che molto lavoro tecnologico e di ricerca fondamentale deve ulteriormente essere compiuto per avvicinarsi alla targhetta ideale, ed in questa direzione gli sforzi della maggior parte dei laboratori sono diretti.

1.1. - Parametri di orientazione. -

Un sistema di nuclei orientati (spin nucleone I) tale che il sistema ha un asse di simmetria di rotazione ξ , è caratterizzato dalle popolazioni n_m appartenenti ai diversi stati con numeri quantici $m = -I, \dots, +I$ rispetto all'asse ξ , in numero di $2I + 1$. I parametri che definiscono il grado di orientazione di ordine K sono legati alle popolazioni degli stati dalle $2I$ relazioni⁽¹⁹⁾. Le prime due sono:

$$f_1 = \frac{1}{I} \frac{\sum_m m n_m}{\sum_m n_m}; \quad f_2 = \frac{1}{I(2I-1)} \left[3 \frac{\sum_m m^2 n_m}{\sum_m n_m} - I(I+1) \right]$$

Questi parametri hanno la proprietà di essere zero se la orientazione è zero, cioè tutti gli n_m sono eguali; inoltre $f_K(I) = 0$ per $K > 2I$. Se non tutti gli n_m sono eguali la orientazione è diversa da zero. Quando le direzioni di ξ positive e negative sono equivalenti allora tutti gli f_K dispari sono zero, caso chiamato allineamento. Quando le direzioni di ξ positive e negative sono non equivalenti, allora qualche f_K dispari è diverso da zero, caso chiamato polarizzazione.

1.2. - Il metodo statico. -

E' noto che le componenti del momento magnetico, $\vec{\mu}$, di un nucleo lungo la direzione del campo magnetico costante \vec{H} sono date dai $(2I + 1)$ valori di $m_I(\mu/I)$, essendo m_I il numero quantico magnetico che prende i valori:

$$-I, -(I-1), \dots, (I-1), I.$$

Le differenze di energia magnetica tra due stati successivi è:

$$h\nu = \mu \frac{H_T}{I} = g \mu_O H \equiv \hbar \gamma H$$

avendo introdotto il fattore $g = \mu/\mu_O I$ in analogia al fattore di Landé della spettroscopia atomica, e μ_O è il magnetone nucleare. Il valore medio della magnetizzazione, cioè il valore di aspettazione, $\langle M_z \rangle$, della osservabile M_z , di un insieme di n (nuclei/cm³) posti in un campo magnetico costante H ed alla temperatura T è dato dalla espressione statistica:

4.

$$\begin{aligned}
 \langle M_z \rangle &= \frac{\sum_{m_I=-I}^{+I} m_I g \mu_o \exp\left(-\frac{m_I g \mu_o H}{KT}\right)}{\sum_{m_I=-I}^{+I} \exp\left(-\frac{m_I g \mu_o H}{KT}\right)} \times n \\
 &= ng \mu_o I \cdot \frac{1}{I} \frac{\sum_{m_I} m_I \exp\left(-\frac{m_I g \mu_o H}{KT}\right)}{\sum_{m_I} \exp\left(-\frac{m_I g \mu_o H}{KT}\right)} \\
 &= \hbar \gamma I n \cdot B(x)
 \end{aligned}$$

ove $B(x)$ è la funzione di Brillouin, che in forma esplicita è:

$$B(x) = \frac{2I+1}{2I} \coth\left(\frac{2I+1}{2I} x\right) - \frac{1}{2I} \coth\left(\frac{x}{2I}\right)$$

$$\text{con } x = \frac{\hbar \gamma I H}{KT}.$$

Il parametro di orientamento di ordine uno è chiamato polarizzazione:

$$p = B(x) = \langle I_z \rangle / I$$

ove I_z prende i valori da $-I$ a $+I$ e $\langle I_z \rangle$ è il valore medio di I_z . Introducendo il formalismo della matrice densità possiamo scrivere

$$\langle M_z \rangle = \text{TR}(M_z \rho)$$

$$\text{ove } M_z = \hbar \gamma I_z \quad \text{e} \quad \rho = \exp\left(-\frac{\hbar \gamma H I_z}{KT}\right) \left\{ \text{TR} \left[\exp\left(-\frac{\hbar \gamma H I_z}{KT}\right) \right] \right\}^{-1}$$

la polarizzazione diviene:

$$p = \frac{\langle I_z \rangle}{I} = \frac{\text{TR} \left[I_z \exp\left(-\frac{\hbar \gamma H I_z}{KT}\right) \right]}{I \text{TR} \left[\exp\left(-\frac{\hbar \gamma H I_z}{KT}\right) \right]}$$

La polarizzazione calcolata per $I = 1/2, 1, 2$ da, ponendo $\eta = \frac{g \beta H}{2KT}$, le espressioni:

$$p(I = 1/2) = \tanh \eta ; \quad p(I=1) = \frac{4 \tanh \eta}{3 + \tanh^2 \eta}$$

$$\begin{aligned}
 p(I=2) &= \frac{5}{4} \coth 5\eta - \frac{1}{4} \coth \eta \\
 &= 2 \frac{\tanh \eta + \frac{3}{5} \tanh^3 \eta}{1 + 2 \tanh^2 \eta + \frac{1}{5} \tanh^6 \eta} \\
 &\simeq \left(\text{per } \frac{H}{T} \ll 1 \right) = 2 \frac{\tanh \eta}{1 + 2 \tanh^2 \eta} \simeq 2 \tanh \eta
 \end{aligned}$$

che sono caratteristiche dei protoni ($I = 1/2$), dello orto- H_2 ($I=1$), del meta-metano ($I = 2$); tutte queste espressioni tendono ad 1 per $\eta \rightarrow \infty$, per circa $H/T \leq 10^{-7}$ si ha:

$$p(I=2) \simeq 2p(I=1/2); \quad p(I=1) \simeq \frac{4}{3} p(I=1/2)$$

La fig. 3 mostra l'andamento delle tre espressioni, avendo posto $g(\text{protone}) \simeq 3 \times 10^{-3}$, $\beta \simeq 9 \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1}$, il rapporto giromagnetico del protone $\gamma_p = (g\beta/\hbar) \simeq 2.67 \times 10^4 \text{ sec}^{-1} \text{ G}^{-1}$, da cui $\eta = (H/T) 10^7 \text{ G}^\circ \text{K}^{-1}$.

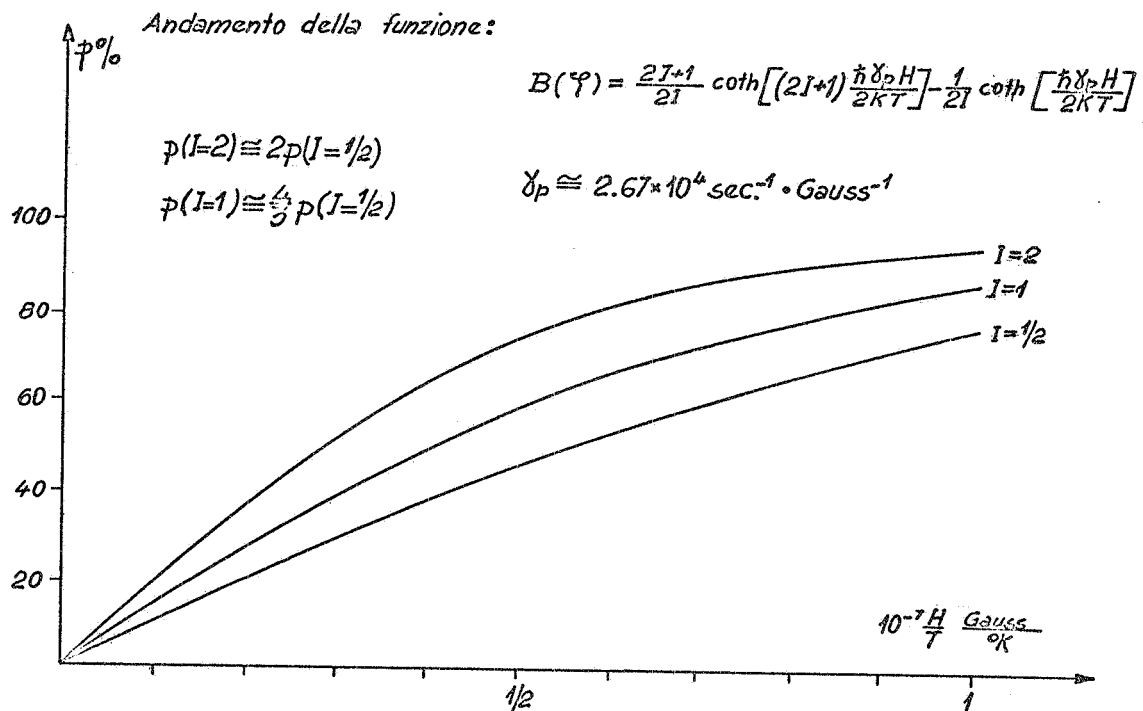


FIG. 3 - Andamento della funzione di Brillouin.

1.3. - Considerazioni -

L'interesse della fisica alle alte energie nei confronti dei bersagli polarizzati è verso il protone ed il suo isotopo di massa doppia. Sfortunatamente ai campi magnetici e temperature ottenibili convenzionalmente le loro polarizzazioni sono estremamente basse. Alte polarizzazioni ($> 70\%$) nel protone implicano campi

magnetici dell'ordine di 10^5 G. e temperature dell'ordine di 10^{-2} °K. Ciò comporta un balzo in avanti nella tecnologia dei magneti e delle basse temperature.

Attualmente i campi magnetici di tale ordine con uno spazio sperimentale ragionevole tra le bobine di Helmholtz non sembrano di estrema difficoltà, sembra più un problema di costi che di tecnica.

Il nuovo metodo di raffreddamento, dovuto a London, Clark, Mendoza (1962) è la strada da seguire (del resto essa è già stata messa in pratica raggiungendo 0.015°K) per ottenere le più basse temperature.

L'isotopo del protone, a causa del suo momento magnetico 6.5 volte più piccolo, ha una polarizzazione confrontabile con quella del protone solo a campi magnetici circa 6 volte più grandi (ovvero temperature 6 volte più piccole); due problemi tecnologici non indifferenti. Giogo forza i metodi di polarizzazione si sono sviluppati secondo linee in cui la temperatura di spin è abbassata a $\approx 10^{-3}$ °K con la matrice contenente i nuclei ad alte temperature, $\approx 1^\circ\text{K}$, ed immersi in campi magnetici di circa 20.000 G: metodi di polarizzazione dinamica. Ciò implica che il sistema di nuclei sia termicamente isolato dalla matrice ad 1°K , ovvero i tempi di rilassamento dei nuclei debbono essere i più lunghi possibile. Naturalmente questa richiesta non è verificata nelle molecole con gradi di libertà rotazionali. Per esempio, il tempo di rilassamento spin-termostato del Deuterio ad una temperatura di $\approx 1^\circ\text{K}$ è ≈ 5 sec, quella dell'idrogeno ≈ 2 sec a campi di qualche KiloG, mentre un nucleo può essere considerato termicamente isolato quando il tempo di rilassamento è dell'ordine di 10^3 sec.

Comunque è da notare che, mentre nella polarizzazione dinamica si richiedono tempi di rilassamento spin-termostato molto lunghi, al contrario nei metodi statici è utile avere tempi di rilassamento corti, cosicché l'equilibrio termico tra spin e termostato è raggiunto in un tempo ragionevole. A questo proposito è interessante l'idea di König per polarizzare staticamente l'idrogeno molecolare.

2.1. - La polarizzazione dinamica, ed il ruolo della interazione dipolare magnetica. -

Il metodo di polarizzazione dinamica permette il trasferimento della polarizzazione elettronica ai protoni. Poiché l'elettrone ha un momento magnetico circa tre ordini di grandezza più grande di quello del protone, la polarizzazione dei protoni è, a parità di campo H e temperatura T, tre ordini di grandezza superiore rispetto al suo valore di equilibrio Boltzmaniano. Nel caso di spin 1/2 si ha:

$$P = - \tanh \left(\frac{g \beta H}{2KT} \right) = - \tanh \left(6.7 \times 10^{-5} \frac{H}{T} \right), \text{ elettroni}$$

$$p = \tanh \left(10^{-7} \frac{H}{T} \right), \text{ protoni.}$$

I un campo di 20 KG e una temperatura di 1°K

$$P = - \tanh (1.34) = -0.87$$

$$p = \tanh (2 \times 10^{-3}) = 0.002$$

Mediante la polarizzazione dinamica, a campi magnetici relativamente bassi e temperature ordinarie, si possono ottenere polarizzazioni corrispondenti al

caso statico in cui $(H/T) \approx 10^7 \text{ G/}^\circ\text{K}$.

La possibilità di trasferire la polarizzazione elettronica ai protoni risiede nel tipo di interazione esistente tra queste due specie di spins. Invece di esaminare i vari tipi di interazione che possono dar luogo alla amplificazione della polarizzazione e per un sistema di spin, fissiamo l'attenzione su di un particolare tipo di interazione, la interazione dipolare magnetica statica; essa opera essenzialmente tra gli spins immersi in una matrice solida cristallina.

Lo studio degli effetti di questa interazione nella risonanza magnetica ha dato luogo ad una vasta ed interessante letteratura sulla fisica dello stato solido.

Il concetto di temperatura di spin è stato affinato, non solo, ma esso si è dimostrato indispensabile per trattare il magnetismo e spiegare certi effetti non riconducibili alla vecchia teoria della risonanza magnetica, la cui data di nascita è sita negli anni che vanno dal 1945 al 1949 con i lavori di Block, Purcell, Pound, Bloembergen.

Si è avuto un nuovo impulso ed una vastissima letteratura specie dopo i lavori di Redfield (1955), Abragam (1958), Provotorov (1962), Goldman (1964), Borghini (1964).

Non si vuole con ciò ridurre il vasto argomento ed alcuni titoli, ma ci sembra che per il loro tramite sia possibile raggiungere una discreta comprensione sull'argomento.

Per quello che ci interessa, ed è un limitato argomento, consideriamo il caso di momenti magnetici di spin tra cui operi una interazione classica dipolo-dipolo. Tra i due dipoli:

$$(2.1.) \quad \vec{\mu}_S = -\hbar \gamma_S \vec{S} \quad \text{e} \quad \vec{\mu}_I = -\hbar \gamma_I \vec{I}$$

opera l'energia di interazione:

$$(2.2) \quad E = \frac{\vec{\mu}_S \cdot \vec{\mu}_I}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_S \cdot \vec{r}) (\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})$$

ove \vec{r} è la distanza tra i punti fissi in cui sono siti i due dipoli.

Al fine di analizzare in dettaglio l'effetto della interazione penseremo l'insieme di spin con fattore di Landé isotropo. Ciò al fine di non appesantire la trattazione, il caso di anisotropia è soltanto più laborioso.

L'Hamiltoniano di interazione è utilmente scritto in coordinate sferiche (r, θ, ϕ) ed in funzione degli operatori di spin. Poichè supponiamo la interazione statica le coordinate spaziali sono indipendenti dal tempo. L'Hamiltoniano assume la forma:

$$(2.3.) \quad \mathcal{H}_{d.d.} = \frac{\gamma_S \gamma_I}{r^3} \hbar^2 (A + B + C + D + E + F)$$

ove

$$A = S_z I_z (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

8.

$$\begin{aligned}
 B &= -\frac{1}{4} (S_{+I_-} + S_{-I_+}) (1 - 3 \cos^2 \theta) \\
 C &= -\frac{3}{2} (S_{+I_z} + S_{zI_+}) \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} \\
 D &= -\frac{3}{2} (S_{-I_z} + S_{zI_-}) \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \\
 E &= -\frac{3}{4} (S_{+I_+}) \sin^2 \theta e^{-2i\phi} \\
 F &= -\frac{3}{4} (S_{-I_-}) \sin^2 \theta e^{-2i\phi}
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

L'Hamiltoniano totale del sistema, quando si introduca un campo statico, è:

$$\mathcal{H} = -\hbar \gamma_S H S_z - \hbar \gamma_I H I_z + \mathcal{H}_{d.d.}
 \tag{2.5}$$

Prendiamo $\tau = 10 \text{ \AA}$ si ha:

$$\frac{\gamma_S \gamma_I}{r^3} \hbar^2 \approx 6 \times 10^{-22} \text{ erg}; \quad \gamma_S \hbar H \approx 2 \times 10^{-16} \text{ erg};$$

$$\gamma_I \hbar H \approx 3 \times 10^{-19} \text{ erg}$$

quando $H = 10.000 \text{ G}$ e avendo considerato, elettroni S e protoni I. Perciò, per campi sufficientemente elevati, è lecito risolvere per gli autovalori e le autofunzioni di (2.5) trattando $\mathcal{H}_{d.d.}$ come una perturbazione rispetto ai valori Zeeman non perturbati. Indicheremo con M il numero quantico magnetico dello spin S e con m quello dello spin I, e porremo $S = 1/2$ e $I = 1/2$. Gli autovalori non perturbati sono:

$$E(|M, m\rangle) = -\hbar \gamma_S H M - \hbar \gamma_I H m
 \tag{2.6}$$

in corrispondenza degli stati $|M, m\rangle$; quando $\gamma_S = \gamma_I$ si ha degenerazione, $E(|-, +\rangle) = E(|+, -\rangle)$, altrimenti si hanno i livelli non perturbati:

$$\underline{E(|-, -\rangle) = 1/2\hbar H (\gamma_S + \gamma_I)}$$

$$\underline{E(|-, +\rangle) = 1/2\hbar H (\gamma_S - \gamma_I)}$$

$$\underline{E(|+, -\rangle) = 1/2\hbar H (-\gamma_S + \gamma_I)}$$

$$\underline{E(|+, +\rangle) = 1/2\hbar H (-\gamma_S - \gamma_I)}$$

I vari termini della interazione $\mathcal{H}_{d.d.}$ hanno effetti importanti che è utile vedere in dettaglio con l'ausilio della teoria delle perturbazioni.

Poichè $\mathcal{H}_{d.d.}$ è indipendente dal tempo non può indurre transizioni tra i livelli dati da (2.6), ma dalla teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo si ha:

- l'energia dei livelli non perturbati è modificata, il nuovo stato perturbato al secondo ordine ha energia:

$$(2.7) \quad \underline{E(|a_i\rangle)} = E(|a_i\rangle) + \langle a_i | \mathcal{H}_{d.d.} | a_i \rangle + \sum_{j \neq i} \frac{|\langle a_j | \mathcal{H}_{d.d.} | a_i \rangle|^2}{E(|a_i\rangle) - E(|a_j\rangle)}$$

- mescola gli stati, i nuovi stati perturbati al primo ordine, risultano una combinazione lineare degli altri:

$$(2.8) \quad \underline{|a_i\rangle} = |a_i\rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle a_j | \mathcal{H}_{d.d.} | a_i \rangle}{E(|a_i\rangle) - E(|a_j\rangle)} |a_j\rangle$$

ove $\underline{|a_i\rangle}$ indica lo stato perturbato $\underline{|M, m\rangle}^{\text{isimo}}$ di energia $\underline{E(|a_i\rangle)} = E(|M, m\rangle)^{\text{dsimo}}$.

Così, per esempio, lo stato perturbato $\underline{|+, +\rangle}$ diviene ad opera del mescolamento:

$$\begin{aligned} \underline{|+, +\rangle} &= |+, +\rangle + \frac{\langle +, - | \mathcal{H}_{d.d.} | +, + \rangle}{E(|+, +\rangle) - E(|+, -\rangle)} |+, -\rangle \\ &+ \frac{\langle -, + | \mathcal{H}_{d.d.} | +, + \rangle}{E(|+, +\rangle) - E(|-, +\rangle)} |-, +\rangle \\ &+ \frac{\langle -, - | \mathcal{H}_{d.d.} | +, + \rangle}{E(|+, +\rangle) - E(|-, -\rangle)} |-, -\rangle \end{aligned}$$

ed analogamente per gli altri stati, e la determinazione dei nuovi stati perturbati è ricondotta al calcolo negli elementi di matrice. Una volta introdotti gli operatori di spin tramite le (2.4) si hanno i valori finiti degli elementi di matrice, che riassumiamo per comodità:

$$\langle M, m | S_z | M', m' \rangle = M m \delta_{M, M'} \delta_{m, m'}$$

$$\begin{aligned}
\langle M, m | S_{\pm} I_z | M', m' \rangle &= [(S \pm M)(S \mp M + 1)]^{1/2} \delta_{M, M'} \delta_{m, m'} \\
\langle M, m | S_z I_{\pm} | M', m' \rangle &= [(I \pm m)(I \mp m + 1)]^{1/2} \delta_{m, m' \pm 1} \delta_{M, M'} \\
\langle M, m | S_{\pm} I_{\mp} | M', m' \rangle &= \\
(2.9) \quad &= [(S \pm M)(S \mp M + 1)]^{1/2} \delta_{M, M' \pm 1} [(I \mp m)(I \pm m + 1)]^{1/2} \delta_{m, m' \mp 1} \\
&\langle M, m | S_{\pm} I_{\pm} | M', m' \rangle = \\
&= [(S \pm M)(S \mp M + 1)]^{1/2} \delta_{M, M' \pm 1} [(I \pm m)(I \mp m + 1)]^{1/2} \delta_{m, m' \pm 1}
\end{aligned}$$

ove $\delta_{1,h}$ è il simbolo di Kronecker.

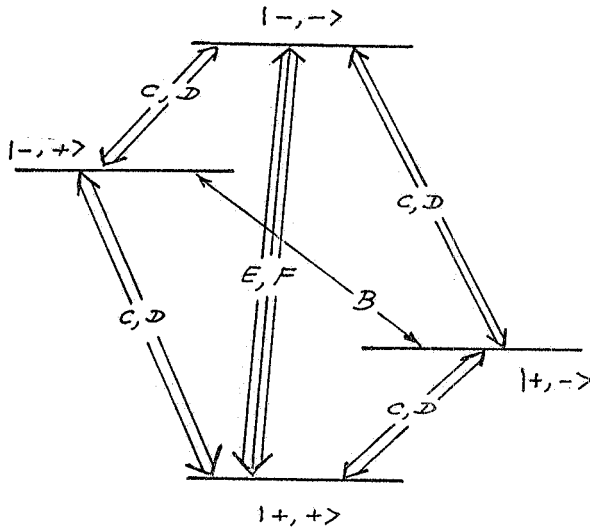


FIG. 4 - Le frecce indicano solamente la connessione tra gli stati non perturbati ad opera dei vari termini di $\mathcal{H}_{d.d.}$.

Si hanno così, le regole di selezione che aprono nuove vie di transizione quando è introdotta una opportuna perturbazione dipendente dal tempo. Precisamente i vari termini di $\mathcal{H}_{d.d.}$ agiscono sull'Hamiltoniano non perturbato, caratterizzato dai valori di M ed m , nel seguente modo:

- A; $\Delta M = 0, \Delta m = 0$
- B; $\Delta M = +1, \Delta m = \mp 1$
- C; $\Delta M = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}, \Delta m = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$
- D; $\Delta M = \begin{cases} 0 \\ -1 \end{cases}, \Delta m = \begin{cases} -1 \\ 0 \end{cases}$
- E; $\Delta M = 1, \Delta m = 1$
- F; $\Delta M = -1, \Delta m = 1$

come si ricava dalle (2.9). Nello schema di fig. 4 sono mostrate le connessioni tra i vari stati non perturbati ed i termini di $\mathcal{H}_{d,d}$, responsabili delle regole di selezione. I termini A connettono gli stati con se stessi (non sono stati indicati nella figura), il loro effetto è quello di modificare l'energia degli stati di una quantità molto piccola, alcuni ordini di grandezza inferiore alla energia Zeeman. Perciò quando si parla di energia dei livelli si intende la energia non perturbata.

I termini interessanti di $\mathcal{H}_{d,d}$, che aprono nuove vie di transizione e sono quelli che permettono di effettuare la polarizzazione dinamica sono:

$$B \propto S_+ I_-, S_- I_+; \quad E \propto S_+ I_+; F \propto S_- I_-$$

Per il loro tramite sono ora permesse transizioni di frequenza $\nu_+ = \nu_s + \nu_-$ e $\nu_- = \nu_s - \nu_I$. Gli stati del sistema sono approssimati nel modo seguente:

$$(2.10) \quad \begin{aligned} | -, - \rangle &= | -, - \rangle + \lambda^* | -, + \rangle \\ | -, + \rangle &= | -, + \rangle - \lambda | -, - \rangle \\ | +, - \rangle &= | +, - \rangle - \lambda^* | +, + \rangle \\ | +, + \rangle &= | +, + \rangle + \lambda | +, - \rangle \end{aligned}$$

poichè gli altri termini sono ordini di grandezza più piccoli, essendo $\gamma_s \approx 10^3 \gamma_I$, e ove nelle (2.10)

$$(2.11) \quad \lambda = \frac{3}{4} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi} \frac{\gamma_s \hbar}{r^3 H} \approx \frac{H_{loc}}{H}$$

ove H_{loc} è il campo locale prodotto dall'elettrone sul nucleo.

Vogliamo ora esaminare la probabilità di transizione indotta alle frequenze ν_+ e ν_- . La teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo al primo ordine da la probabilità di transizione nell'unità di tempo tra lo stato $|K\rangle$ e lo stato $|h\rangle$ sotto l'azione di una perturbazione dipendente dal tempo $H(t)$, espressa dalla formula:

$$(2.12) \quad W_{(K \rightarrow h)} = g(\nu) (2\hbar)^{-2} |M_{Kh}|^2$$

ove $g(\nu)$ è la densità spettrale di frequenza ν attorno al centro della riga spettrale e $M_{Kh} = \langle K | H(t) | h \rangle$ è l'elemento di matrice che connette gli stati $|K\rangle$ ed $|h\rangle$ sotto l'azione della perturbazione $H(t)$ di frequenza $h^{-1} E_{Kh}$. La probabilità di transizione indotta puramente elettronica è:

$$(2.13) \quad \begin{aligned} W(|+, +\rangle \rightarrow |-, +\rangle) &= W(|+, -\rangle \rightarrow |-, -\rangle) = \\ &= \text{cost.} | \langle +, + | H(t) | -, + \rangle |^2 \\ &= \text{cost.} | \langle +, - | H(t) | -, - \rangle |^2 \end{aligned}$$

Mentre la probabilità di transizione indotta a frequenza $\nu_+ \approx \nu_s$ sotto l'azione del

12.

la stessa perturbazione è:

$$\begin{aligned}
 W(|+, +\rangle \rightarrow |-, -\rangle) &= \text{cost. } |\langle +, + | H(t) | -, - \rangle|^2 \\
 &= \text{cost. } \left| \langle +, + + \lambda |+, -\rangle | H(t) | | -, - \rangle + \lambda^* | -, + \rangle \rangle \right|^2 \\
 (2.14) \quad &= \text{cost. } \left| \langle ++ | H(t) | -, - \rangle + \lambda^* \langle +, - | H(t) | -, - \rangle + \right. \\
 &\quad \left. + \lambda^* \langle +, + | H(t) | -, + \rangle + \lambda^* \lambda^* \langle -, + | H(t) | -, + \rangle \right|^2 \\
 &= \text{cost. } \left\{ |2 \lambda^* \langle +, - | H(t) | -, - \rangle|^2 + \text{termini in } \lambda^2 \right\}
 \end{aligned}$$

Confrontando (2.13) e (2.14) si ha:

$$(2.15) \quad W \cong 4 \lambda^{*2} W(|+, +\rangle \rightarrow |-, +\rangle)$$

eseguendo la media spaziale nel quadro di (2.11) si ottiene ($\langle \sin^2 \theta \cos^2 \theta \rangle = \frac{2}{15}$):

$$(2.16) \quad W = \frac{3}{10} \left(\frac{H_{\text{loc}}}{H} \right)^2 W(\nu_s)$$

lo stesso valore troveremmo per la transizione a frequenza ν_- tra gli stati $|-, +\rangle$ e $|+, -\rangle$.

Notiamo la proprietà seguente, essa verrà utile in seguito. L'Hamiltoniano di interazione può essere diviso in due parti $\mathcal{H}_{d,d.} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^{00}$ ove la parte $\mathcal{H}^0 = \hbar^2 (\gamma_s \gamma_I / r^3)$ A commuta con l'Hamiltoniano Zeeman $Z = -\gamma_s \hbar H S_z - \gamma_I \hbar H I_z$, mentre la parte $\mathcal{H}^{00} = \hbar^2 (\gamma_s \gamma_I / r^3) (B+C+D+E+F)$ non commuta con Z.

Formiamo l'Hamiltoniano $Z + \mathcal{H}^{00} = Z^{00}$ e confrontiamo autovalori e autofunzioni con l'Hamiltoniano Z. Dalle (2.7) e (2.8) si ricava che: la differenza tra gli autovalori o le autofunzioni perturbati e gli autovalori o le autofunzioni non perturbati è dell'ordine:

$$\begin{aligned}
 \underline{E(|\alpha_i\rangle)} - E(|\alpha_i\rangle) &\propto \left(\frac{H_{\text{loc}}}{H_0} \right)^2 \\
 \underline{|\alpha_i\rangle} - |\alpha_i\rangle &\propto \frac{H_{\text{loc}}}{H}
 \end{aligned}$$

Cioè le energie degli Hamiltoniani Z^{00} e Z differiscono al secondo ordine in H_{loc}/H , mentre le autofunzioni differiscono al primo ordine nella stessa quantità.

Come si è visto una matrice cristallina contenente elettroni e protoni in interazione dipolare esibisce uno spettro di risonanza ai valori del campo magnetico:

$$H = H_0; \quad H_{\pm} = H_0 \left(1 \pm \frac{\gamma_I}{\gamma_s} \right)$$

mostrato in figura 5, a). La figura 5, b) mostra la rivelazione dello spettro degli ioni N_d^{+3f} diluiti nel sole diamagnetico $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

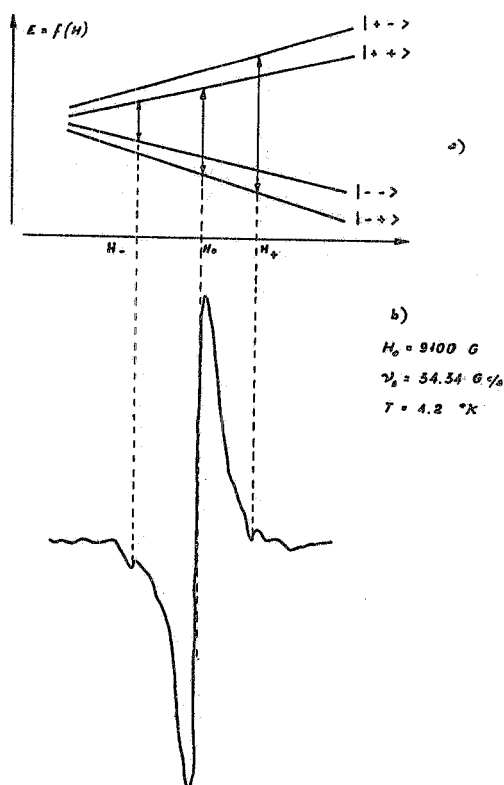


FIG. 5 - Derivata dell'assorbimento paramagnetico nel sale $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot x \cdot 24\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{Nd}$ con le tre risonanze ai campi magnetici H_- , H_0 , H_+ . (V. Montelatici - Lab. Naz. Frascati).

2.2. - Schema della polarizzazione dinamica, valutazione degli ordini di grandezza dei parametri di orientazione, con condizioni necessarie. -

A campo magnetici sufficientemente elevati e per ioni paramagnetici diluiti si ha: Energia Zeeman ioni $\gg \gg$ Energia Zeeman protoni \gg energia di polo-dipolo. I livelli magnetici sono caratterizzati dai valori di energia $E(M, m)$ in ordine zero, mentre i termini del tipo S_+I_- , S_-I_+ , S_+I_+ , S_-I_- permettono il simultaneo ribaltamento di uno spin elettronico S ed uno spin protonico I , quando siano combinati con un campo elettromagnetico inducente le transizioni.

Al limite, per una sufficiente ampiezza del campo e.m. inducente, le popolazioni tra due certi livelli divengono uguali. Poichè il numero totale dei numeri di occupazione dei livelli è costante si ha un riarrangiamento delle popolazioni tra tutti i livelli. Il rapporto dei numeri di occupazione tra due livelli è determinato dal rapporto giromagnetico, γ , dal campo magnetico, H , e dalla temperatura, T .

I livelli energetici sono schematizzati in fig. 6, n_1, n_2, n_3, n_4 . La figura mostra il rapporto di popolazioni dei livelli nel caso che tale rapporto sia Boltzmanniano, oppure non Boltzmanniano (cioè quando il campo e.m. rende uguali le popolazioni $n_3 = n_2$ oppure $n_4 = n_1$). I valori limite delle polarizzazioni sono stati determinati sotto particolari condizioni. Lo scopo finale è il trasferimento della polarizzazione elettronica ai protoni. Il campo e.m. di frequenza $\nu_- = \nu_S - \nu_I$ ($\nu_+ = \nu_S + \nu_I$) induce transizioni $N_- \rightarrow N_+$, $n_- \rightarrow n_+$ ($N_- \rightarrow N_+$, $n_+ \rightarrow n_-$) via la interazione dipolare. Se ora imponiamo che il rapporto di popolazioni elettronico rimanga Boltzmanniano, si ha:

$$\frac{n_3}{n_1} = \frac{n_4}{n_2} = \exp\left(-\frac{\hbar \gamma_S H}{KT}\right)$$

mentre per effetto del pompaggio deve essere:

$$\frac{n_3}{n_2} = 1 \quad \left(\frac{n_4}{n_1} = 1\right)$$

ovvero

$$\left(\frac{N_+}{N_-}\right)_B = \exp\left(-\frac{\hbar \gamma_S H}{KT}\right) = \frac{n_-}{n_+}$$

$$\left\{ \frac{N_+}{N_-} \right\}_B = \exp \left(- \frac{\hbar \gamma_S H}{KT} \right) = \frac{n_+}{n_-} \left. \right\}$$

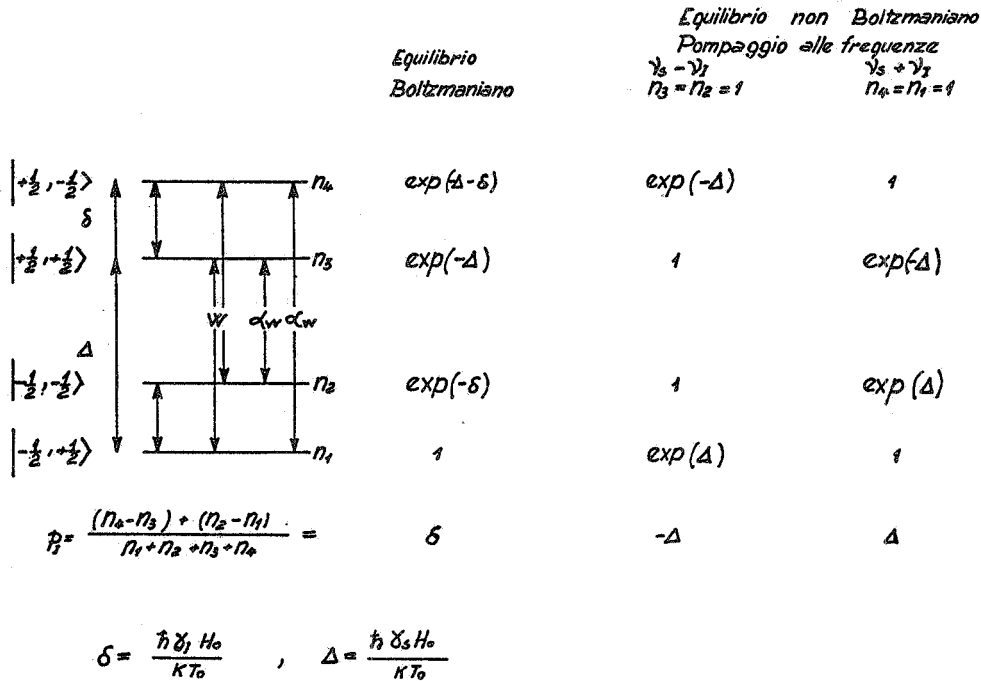


FIG. 6 - Equilibrio Boltzmaniano e non Boltzmaniano,

$$\Delta = \frac{\hbar \gamma_S H_0}{KT} , \quad \delta = \frac{\hbar \gamma_I H_0}{KT} .$$

Il pompaggio alle frequenze ν_- e ν_+ trasferisce la polarizzazione elettronica ai protoni. $S = 1/2$, $I = 1/2$.

Questo effetto dovuto all'azione del campo e.m. inducente è contrastato dal rilassamento termico degli spin che tende a ristabilire l'equilibrio Boltzmaniano. Affinchè ciò non accada è necessario che il numero delle transizioni di rilassamento termico elettronico siano molto superiori a quelle indotte, cioè:

$$\tau_S^{-1} \gg W(\nu) \text{ sec}^{-1}$$

mentre il numero delle transizioni di rilassamento termico dei protoni siano molto inferiori a quelle indotte, cioè:

$$\tau_I^{-1} \ll W(\nu) \text{ sec}^{-1} .$$

Ciò comporta che: $\tau_S \ll \tau_I$, condizione necessaria per avere i valori di polarizzati di fig. 6.

Nel caso del LMN, il sale drogato già preso in considerazione, si ha:

L'equilibrio Boltzmaniano è immediatamente ricavato; quando il campo e. m. satura le popolazioni alle frequenze ν_- (ν_+) si ha: $n_5 = n_3$ ($n_4 = n_2$), ponendo $n_5 = n_3 = 1$ sotto la condizione che le popolazioni elettroniche non mutino il loro e quilibrio Boltzmaniano, cioè

$$\frac{n_6}{n_3} = \frac{n_5}{n_2} = \frac{n_4}{n_1} = \exp\left(-\frac{\hbar \gamma_s H_0}{KT}\right)$$

si hanno i valori delle popolazioni segnate nelle colonne di non equilibrio Boltzmaniano.

Si nota che la polarizzazione p_1 dello spin $I = 1$ è inferiore al 70% di P_s , mentre nel caso $I = 1/2$ avevamo $p_1 = P_s$, inoltre l'allineamento p_2 è al secondo ordine in Δ . Inoltre essendo presente il termine quadrupolare ($I > 1/2$) si ha una interazione che riduce fortemente il valore del tempo di rilassamento spin-termostato; allora la richiesta di avere i nuclei isolati dal termostato è inficiata. Misure di polarizzazione dinamica su deutoni in cristalli diamagnetici hanno dato valori dell'ordine del 10% contro il 70% misurato sul protone.

3.1. - Teoria dell'effetto solido con righe molto strette. -

Si deve notare che polarizzare i nuclei significa raffreddare o riscaldare i medesimi rispetto al termostato. Cioè i nuclei si portano ad una temperatura $T = \pm T_0 (\gamma_I / \gamma_s)$ essendo la loro frequenza di risonanza $\gamma_I 2\pi = \gamma_I H_0$, e T_0 la temperatura del termostato; questa interpretazione ulteriormente mostra che il loro contatto termico con il termostato deve essere molto debole, cioè il tempo di rilassamento τ_I , spin-termostato molto lungo. Al contrario gli elettroni, dovendo mantenere la distribuzione di Boltzman, manterranno un buon contatto termico con il termostato, cioè il tempo di rilassamento τ_s dovrà essere molto corto.

I nuclei hanno un rilassamento che avviene via gli elettroni e questi ultimi rilassano via i fononi al termostato. Queste considerazioni di carattere qualitativo possono essere rese quantitative impostando le equazioni temporali nelle quali compaiono i fenomeni di rilassamento termico e quelli indotti dal campo e. m.; ciò è stato fatto e si rimanda al paragrafo 3.3 per la trattazione dettagliata. Qui ci limitiamo a scrivere le equazioni accoppiate di p e $P^{(21)}$ per i nuclei e gli elettroni, esse sono:

$$\begin{aligned} -\dot{p} &= (p - p_0) \left[2W_I + \frac{N}{n} \beta \tau_s^{-1} \frac{1 - P_0 P + \frac{N}{n} \beta \sigma (1 - P^2)}{1 + \frac{N}{n} \beta \sigma P / P_0} \right] + \sum_{\pm} W_{\pm} (p \mp P) \\ -\dot{P} &= (P - P_0) \left[\tau_s^{-1} \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha \sigma P / P_0} + \frac{\beta}{1 + \beta \sigma P / P_0} \right) \right] + \sum_{\pm} W_{\pm} (P \mp p) \end{aligned}$$

ove W_{\pm} è la probabilità di transizione indotta dal campo e. m. di frequenza $\nu_{\pm} = \nu_s \mp \nu_I$, N il numero degli elettroni ed n quello dei protoni, p_0 e P_0 sono i valori di equilibrio Boltzmaniano delle polarizzazioni dei nuclei e degli elettroni rispettivamente; gli altri simboli sono costanti di cui vedremo il significato.

Queste equazioni sono valide quando le righe dello spettro elettronico, alle frequenze ν_s , ν_+ e ν_- , sono estremamente strette, cioè delle δ di Dirac.

Le equazioni sono non lineari in p e P , però possono essere linearizzate sotto la condizione:

$$\frac{\tau_S^*}{\tau_I} = \frac{N}{n} \beta^2 (1 - P_0^2) (1 + \sigma) \rightarrow 0,$$

esse allora danno la soluzione stazionaria

$$P = \frac{\tau_I W(\nu)}{1 + \tau_I W(\nu) \left[1 + \frac{n}{N} \frac{\tau_S^*}{\tau_I} \right]}$$

ove $\sigma = (\tau_I / \tau_S)(E_S / E_{ph})$ è il termine di "phonon bottle-neck", $\tau_S^* = \tau_S(1 + \sigma)$ è il tempo di rilassamento spin-termostato.

È questo il caso del doppio effetto; per $W(\nu) \rightarrow \infty$

$$p = \frac{P_0}{1 + \frac{n}{N} \frac{\tau_S^*}{\tau_I}} = \frac{P_0}{1 + \beta^2 (1 + \sigma) (1 - P_0^2)}$$

La fig. 8 da p , v.s., P_0 per alcuni valori di $\beta^2(1 + \sigma)$. Si nota che nei casi $\beta^2(1 + \sigma) < 1$ è $\beta^2(1 + \sigma)(1 - P_0^2) < 1$ ed il minimo valore di p è maggiore di $P_0/2$.

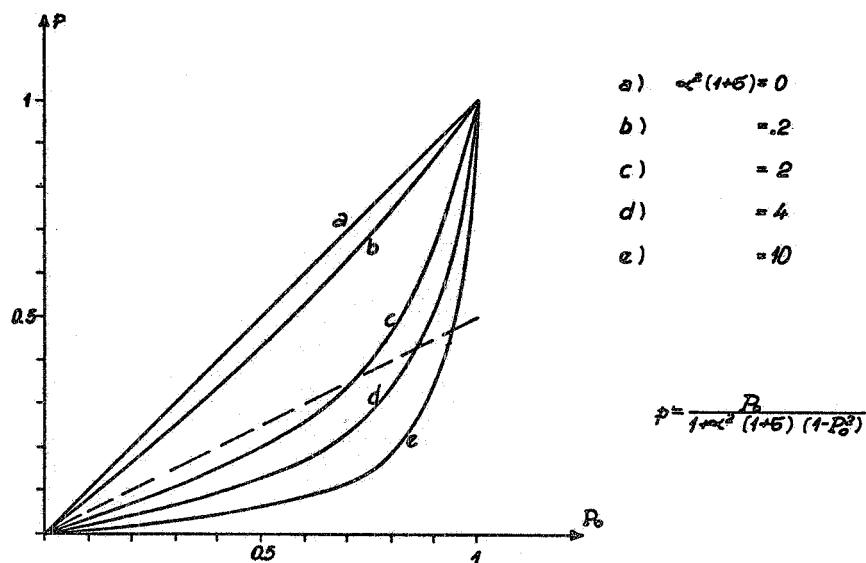


FIG. 8 - Andamento di p in funzione di P_0 a vari valori del parametro $x = \beta^2(1 + \sigma)$.

Al contrario quando $\beta^2(1 + \sigma) > 1$ la curva di polarizzazione è maggiore di $P_0/2$ solo per valori di P_0 prossimi ad 1.

Si deve dire altresì che: mano a mano che $\beta^2(1 + \sigma)$ diventa grande, τ_S^* / τ_I si discosta dal valore limite zero. Ciò vuol dire che τ_S^* diventa sempre

più lungo e, anche se τ_I non varia molto, questo fatto implica la sempre minore possibilità di effettuare la linearizzazione nelle equazioni accoppiate. Questo implica che il sistema S di elettroni è sempre più disaccoppiato dal termostato e quindi sempre più difficilmente cede fotoni al termostato. Di conseguenza il sistema di elettroni si scalda portandosi ad una temperatura maggiore di T_0 (temperatura termostato); come risultato $P < P_0$ e quindi la diminuzione di \bar{p} . In definitiva le curve e), d), c) di fig. 8 non hanno significato in quanto non è più lecito fare la linearizzazione delle equazioni accoppiate. Esse al più possono darci un limite superiore delle polarizzazioni.

3.2. - Brevi considerazioni sul rilassamento degli ioni paramagnetici.

Si è visto che ai fini di ottenere alte polarizzazioni giuoca un ruolo fondamentale il tempo di rilassamento e degli ioni, τ_S , e dei protoni, τ_I . Le condizioni migliori sono ottenute quando $\tau_I \rightarrow \infty$ e $\tau_S \rightarrow 0$. E' perciò necessario conosceré i processi ed i valori di questi tempi di rilassamento⁽²²⁾. Questa ricerca è stata compiuta essenzialmente dal gruppo di Jeffries, egli ed i suoi collaboratori hanno raccolto una vasta quantità di dati su τ_S e τ_I in funzione del campo magnetico e della temperatura nei cristalli ionici; qui si dà solo un brevissimo cenno sui vari tipi di rilassamento.

Nei cristalli ionici, per esempio nel $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \times 24\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{Nd}$, lo ione Nd ha uno stato fondamentale $^4I_{9/2}$ che in presenza del suo campo cristallino, a causa della doppia degenerazione di Kramers, dà luogo ad un insieme di doppietti. Questi doppietti possono essere risolti mediante un campo magnetico, si ha così lo schema di livelli energetici di fig. (9).

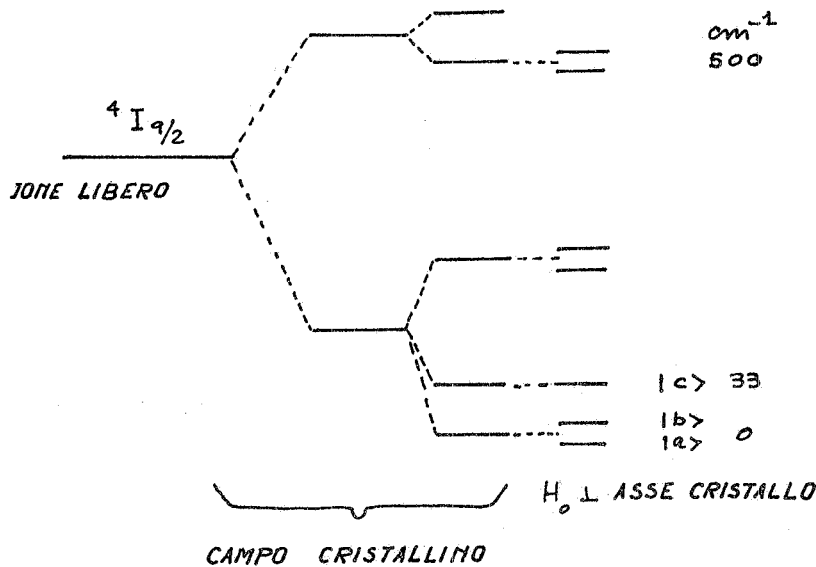


FIG. 9 - Schema livelli energetici dello ioni Nd diluito in LMN.

Il livello inferiore a basse temperature è il più popolato ed è quello sul quale si osserva la risonanza elettronica, o meglio dello ione, insieme con le due righe satelliti dovute alla interazione dipolo-dipolo tra lo ione Nd ed il protone della acqua di cristallizzazione.

Il sistema di spin, o meglio gli ioni paramagnetici, sono immersi in una matrice cristallina le cui vibrazioni termiche sono rappresentate dal sistema di fononi, cioè da un insieme di oscillatori propri del reticolo. Gli spin sono accoppiati ai fononi per mezzo di un Hamiltoniano fenomenologico il quale agisce come una perturbazione dipendente dal tempo e produce il salto da uno stato all'altro. A seconda della distanza energetica tra lo stato fondamentale dello ione e gli altri stati superiori, lo Hamiltoniano fenomenologico induce transizioni tra questi stati. Perciò a seconda dell'elemento drogante, per quantità e specie chimica, e a seconda del sale si possono avere processi di rilassamento più o meno importanti. Questi processi portano il sistema di spin all'equilibrio Boltzmanniano alla temperatura del termostato e determinano il rilassamento degli spin secondo lo schema di fig. 10.

Lo schema di fig. 11 mostra il comportamento degli spin e dei fononi a seconda del processo di rilassamento termico, che dipende dalla temperatura. La dipendenza è tale che si hanno intervalli di temperatura in cui uno dei processi è preponderante rispetto agli altri. Nel processo diretto si ha la emissione di un fonone quando lo ione salta dallo stato Zeeman di energia più alta a quello Zeeman inferiore, la energia del fonone è uguale alla separazione Zeeman. Nel processo Orbach interviene un livello di energia (C) superiore ai livelli Zeeman dello ione, il quale per passare dallo stato superiore all'inferiore (Zeeman), assorbe un fonone saltando al livello (C) dopodichè emette un fonone decadendo al livello Zeeman inferiore. Nel processo Raman, il salto dal livello Zeeman superiore all'inferiore è compiuto tramite due fononi presi nell'intero spettro fononico con la sola condizione

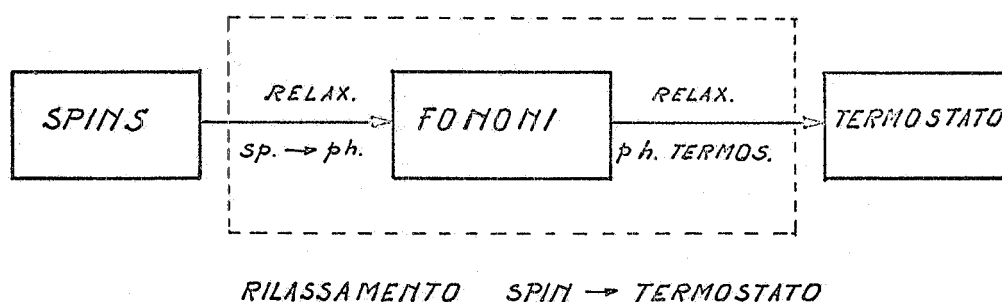


FIG. 10 - Schema del rilassamento termico, $\tau_s = \tau(\text{spin} \rightarrow \text{fononi}) + \tau(\text{fononi} \rightarrow \text{termostato})$, nella zona tratteggiata sussiste uno o più dei processi di rilassamento menzionati nel testo.

che la loro differenza di energia sia uguale alla energia Zeeman.

La fig. 12 dà la dipendenza di τ_s in funzione della temperatura T .

E' chiaro che appena i processi di rilassamento divengono di ordine superiore, cioè processi Orbach e Raman, le equazioni di evoluzione per elettroni e protoni divengono complicate e di non facile interpretazione.

Limiteremo, nel seguito la deduzione delle equazioni di evoluzione al caso del processo diretto.

3.3. - Teoria dell'effetto solido dal punto di vista termodinamico. -

Si considerano N spin (S) dello ione ed n protoni (I) nell'unità di volume, tra di essi operi una debole interazione dipolare; tutte le altre interazioni non sono considerate.

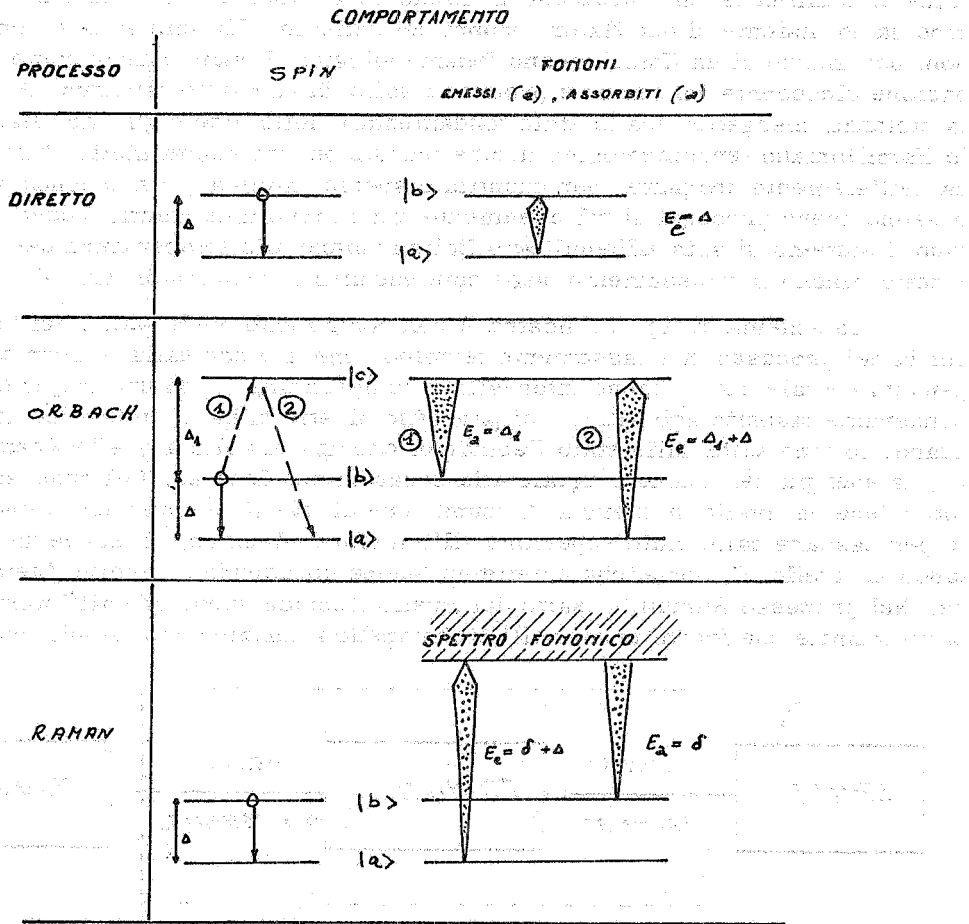


FIG. 11 - Schema di comportamento degli spins e dei fononi nei processi di rilassamento.

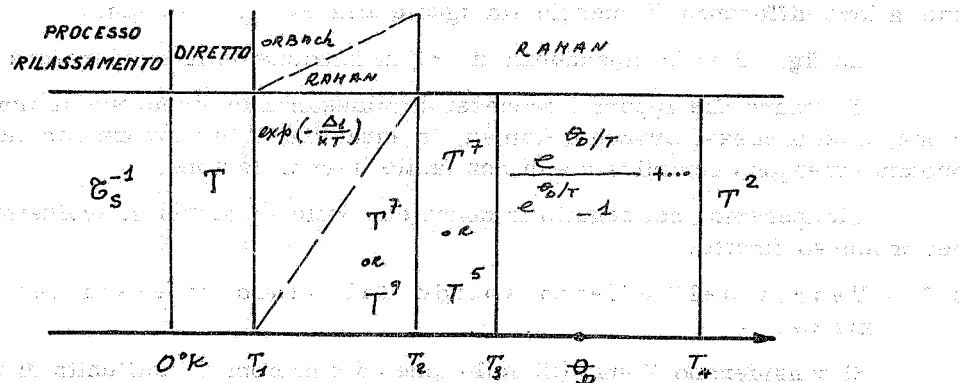
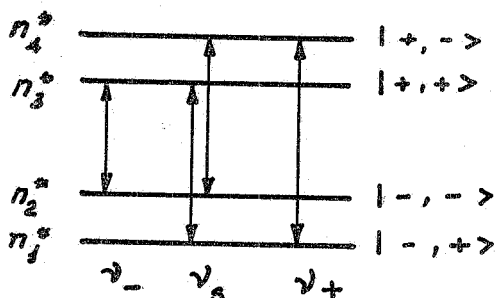


FIG. 12 - Leggi di dipendenza di τ_s in funzione della temperatura a seconda dei vari processi di rilassamento.

Gli spin sono immersi in un reticolo cristallino le cui vibrazioni termiche possono essere rappresentate da un sistema di fononi. Perciò si suppone esista una interazione tra gli spin ed i fononi, la quale è capace di indurre transizioni casuali nel tempo che portano ciascun sistema all'equilibrio termico Boltzmanniano ad una temperatura T_0 del termostato. Quando tutto il sistema è sottoposto ad un campo magnetico, H_0 , sufficientemente elevato, le energie Zeeman sono più grandi della energia dipolare, cosicchè l'Hamiltoniana di spin può essere scritta:

$$(3.1) \quad \mathcal{H}_z = |\gamma_S| \hbar \bar{S} \cdot \bar{H}_0 - \gamma_I \hbar \bar{I} \cdot \bar{H}_0$$

ove \bar{S} ed \bar{I} sono gli operatori di spin, $\gamma = g \beta \hbar^{-1}$ è il rapporto giromagnetici dei sistemi (S) ed (I) rispettivamente, con $\gamma_S < 0$ e $\gamma_I > 0$, g è il fattore di Landé, il magnetone di Bohr.



Sotto queste condizioni $(2S + 1)(2I + 1)$ stati sono possibili per l'intero sistema, essi sono rappresentati in figura per $S = 1/2$ ed $I = 1/2$. La presenza della debole interazione dipolare, \mathcal{H}_{SI} , e le vibrazioni termiche permettono transizioni tra un livello di energia e tutti gli altri; esse sono responsabili di quattro rilassamenti aventi le seguenti regole di selezione:

FIG. 13 - Schema livelli energetici non perturbati.

$$(3.2) \quad \begin{aligned} \text{a) } \Delta m_S = +1, \quad \Delta m_I = 0 \\ \text{b) } \Delta m_I = +1, \quad \Delta m_S = 0 \end{aligned}$$

$$(3.2) \quad \begin{aligned} \text{c) } \Delta m_S = \Delta m_I = \pm 1 \\ \text{d) } \Delta m_S = - \Delta m_I = \pm 1 \end{aligned}$$

come già visto precedentemente.

I casi c) e d) sono transizioni simultanee, i casi a) e b) sono transizioni degli ioni e dei protoni rispettivamente. Quando il sistema è irradiato da un campo elettromagnetico di frequenze $\nu_{\pm} = \nu_S \pm \nu_I$ con il vettore magnetico perpendicolare al campo statico H_0 si hanno transizioni indotte di tipo c) e d).

Per poter scrivere le equazioni di rate che regolano la evoluzione dei due sistemi operiamo come segue^(20, 21).

Gli ioni ed i protoni del sistema sono distribuiti in quattro gruppi di coppie $n_i^* = N_i n_i$, secondo la energia di ciascun livello^(23, 24).

Se $E_i = \hbar H_0 (|\gamma_S| m_S - \gamma_I m_I)$, con $m_S = \pm 1/2$ ed $m_I = \pm 1/2$ e $i = 1, 2, 3, 4$, è l'energia del livello i esimo, la funzione di partizione è:

$$(3.3) \quad Z_i = \frac{1}{n_i^*!} \left[\exp \left(- \frac{E_i}{KT_0} \right) \right]^{n_i^*}$$

ove T_0 è la temperatura del termostato.

La quantità n_i^* è relata alla energia ed al potenziale chimico, μ_i , dalla espressione statistica:

22.

$$(3.4) \quad \frac{\partial F_i}{\partial n_i^*} \equiv \mu_i = E_i + KT_0 \log n_i^*$$

ove $F_i = -KT_0 \log Z_i$ è l'energia libera, del livello i^{esimo} . La relazione di Gibbs è applicabile al sistema,

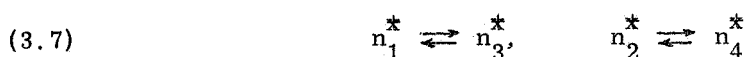
$$(3.5) \quad T_0 dS = dU + dW - \sum_{i=1}^4 \mu_i^* dn_i^*$$

ove dW è zero perchè il campo magnetico è costante, e le somme danno la produzione di entropia interna dovuta alle transizioni fra un livello ed un altro alla temperatura T_0 .

Allo stato stazionario si ha:

$$(3.6) \quad \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{int.}} = -\frac{1}{T_0} \sum \mu_i^* \frac{dn_i^*}{dt} = 0$$

Consideriamo ora le transizioni di tipo a) come reazioni chimiche:



esse sono equivalenti a prendere in considerazione la reazione $N_- \rightleftharpoons N_+$ due volte.

Esse danno luogo alla produzione interna di entropia:

$$(3.8) \quad \begin{aligned} \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{int. S}} &= \frac{1}{2T_0} \left[(\mu_3 - \mu_1) \frac{d(n_1^* - n_3^*)}{dt} + (\mu_4 - \mu_2) \frac{d(n_2^* - n_4^*)}{dt} \right] \\ &= -\frac{nN}{2T_0} (\mu_3 - \mu_1) \dot{P} \end{aligned}$$

ove $NP = N_+ - N_-$, ed è stata usata la proprietà dei potenziali chimici di essere non indipendenti, cioè:

$$(3.9) \quad \mu_4 - \mu_2 = \mu_3 - \mu_1$$

In perfetta analogia, considerando le transizioni di tipo b), si ottiene:

$$(3.10) \quad \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{int. I}} = \frac{nN}{2T_0} (\mu_2 - \mu_1) \dot{p}$$

ove $np = n_+ - n_-$. Perciò la relazione (3.6) prende la forma:

$$(3.11) \quad \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{int.}} = \frac{nN}{2T_0} \left[-\dot{P}(\mu_3 - \mu_1) + \dot{p}(\mu_2 - \mu_1) \right]$$

D'altro canto, tenendo presente che la variazione temporale⁽²⁵⁾ delle n_i^* sono funzioni delle probabilità di transizione termica $w_{ij} \neq w_{ji}$ e delle probabilità di transizione indotta dalla radiazione elettromagnetica $W_{ij} = W_{ji}$,

$$(3.12) \quad \frac{dn_i^*}{dt} = \sum_{j=1}^4 (n_j^* w_{ji} - n_i^* w_{ij}) + \sum_j W_{ij} (n_j^* - n_i^*).$$

La forma esplicita di (3.6) è:

$$(3.13) \quad \begin{aligned} \left(\frac{dS}{dt}\right)_{int.} &= -\frac{1}{T_0} \sum_{i=1}^4 \mu_i \frac{dn_i^*}{dt} = \\ &= -\frac{1}{T_0} \left\{ (\mu_1 - \mu_2) \left[N(n_{-} w_{21} - n_{+} w_{12}) + (N_{+} n_{-} w_{41} - N_{-} n_{+} w_{14}) - \right. \right. \\ &- (N_{+} n_{+} w_{32} - N_{-} n_{-} w_{23}) + W_{+} (N_{+} n_{-} - N_{-} n_{+}) - W_{-} (N_{+} n_{+} - N_{-} n_{-}) \left. \right] + \\ &+ (\mu_1 - \mu_3) \left[n(N_{+} w_{31} - N_{-} w_{13}) + (N_{+} n_{-} w_{41} - N_{-} n_{+} w_{14}) + \right. \\ &\left. \left. + (N_{+} n_{+} w_{32} - N_{-} n_{-} w_{23}) + W_{+} (N_{+} n_{-} - N_{-} n_{+}) + W_{-} (N_{+} n_{+} - N_{-} n_{-}) \right] \right\} \end{aligned}$$

ove si è fatto l'uso delle seguenti relazioni:

$$w_{21} = w_{43}, \quad w_{12} = w_{34}, \quad w_{13} = w_{24}, \quad w_{31} = w_{42}$$

e della relazione (3.9). Inoltre si è posto:

$$W_{+} = W_{41} = W_{14}, \quad W_{-} = W_{32} = W_{23}$$

che rappresentano le probabilità di transizione indotte alle frequenze $\nu_{+} = \nu_s + \nu_I$ e $\nu_{-} = \nu_s - \nu_I$.

Il sistema di spin (S) è in contatto con il termostato tramite le vibrazioni del reticolo, i meccanismi ricordati al paragrafo 3.2 sono responsabili del trasferimento di energia tra essi, lo scambio di energia tra i fononi ed il termostato è supposto avvenire in un tempo caratteristico τ .

Un sistema di oscillatori, modello di Debye, è preso a rappresentare il sistema di fononi al quale l'energia è data dal sistema (S). Tale meccanismo è descritto con un processo del primo ordine, processo diretto; esso è dominante alle basse temperature. Come già visto in tale processo un fonone a frequenza ν_s è creato quando si ha un salto di spin tra uno stato di energia più elevata ad un'altro stato di energia inferiore.

Se il flusso di energia dagli spin (S) ai fononi è maggiore del flusso di energia dei fononi al termostato, la temperatura del sistema di fononi aumenta a valori $T > T_0$, processo di phonon bottle-neck^(26, 27, 28). Perciò le probabilità di tran-

sizione per il sistema (S) sono funzioni della temperatura T, ovvero:

$$(3.14) \quad \frac{w_{13}}{h(\frac{\nu_S}{T})} = \frac{w_{31}}{h(\frac{\nu_S}{T}) + 1} = \alpha w$$

ove

$$(3.15) \quad h(\frac{\nu}{T}) = \frac{1}{\exp(\frac{2\pi\hbar\nu}{KT}) - 1}$$

è il numero medio di eccitazioni fononiche a temperatura T e frequenza ν .

La interazione, nel solido ionico, dei protoni (I) con i fononi è molto debole e perciò trascurabile. Il rilassamento è dovuto agli ioni (S); comunque un rilassamento extra è supposto di esistere il quale porta le popolazioni al corretto equilibrio Boltzmanniano a temperatura T_0 , cioè:

$$(3.16) \quad w_{12} \exp(\frac{2\pi\hbar\nu_I}{2KT_0}) = w_{21} \exp(-\frac{2\pi\hbar\nu_I}{2KT_0}) = w_I$$

Le transizioni simultanee tra (S) con il I accadono alle frequenze $\nu_S = \nu_+ + \nu_I$ e $\nu_S = \nu_+ - \nu_I$, perciò si ha:

$$(3.17) \quad w_{14} \exp(\frac{2\pi\hbar\nu_I}{2KT_0}) \frac{1}{h(\frac{\nu_+}{T})} = w_{41} \exp(-\frac{2\pi\hbar\nu_I}{2KT_0}) \frac{1}{h(\frac{\nu_+}{T})+1} = \beta' w$$

$$w_{23} \exp(-\frac{2\pi\hbar\nu_I}{2KT_0}) \frac{1}{h(\frac{\nu_-}{T})} = w_{32} \exp(\frac{2\pi\hbar\nu_I}{2KT_0}) \frac{1}{h(\frac{\nu_+}{T})+1} = \beta' w$$

Le quantità α e β in (3.14) e (3.17) dipendono dalla interazione dipolare ione-protoni.

Supponiamo ora che il numero medio di eccitazioni, alle due frequenze laterali, sia uguale cioè:

$$h(\frac{\nu_+}{T}) = h(\frac{\nu_-}{T}) = h^{**}(\frac{\nu}{T})$$

e per comodità scriviamo $h(\nu_S/T) = h^*(\nu_S/T)$.

Usando le relazioni (3.14), (3.16), (3.17) si esplicita la relazione (3.13) nella forma:

$$(3.18) \quad -\frac{1}{T_0} \sum_{i=1}^4 \frac{dn_i^*}{dt} = -\frac{Nn}{2T_0} (\mu_1 - \mu_2) \left\{ -(p-p_0) \cos \delta \left[2w_I - \beta' w \left(\frac{1}{P^{**}} - P(\bar{\nu}) \right) \right] + \right.$$

$$(3.18) \quad \left. \begin{aligned} & + W_+(P-p) - W_-(P+p) \right\} - \frac{Nn}{2T_0} (\mu_1 - \mu_3) \left\{ -\alpha w \left(\frac{P}{P_*} - 1 \right) - \cos \delta (1 - pp_0) \right\} \times \\ & \times \beta' w \left(\frac{P}{P_{**}} - 1 \right) + W_+(P-p) + W_-(P+p) \right\} \approx \frac{Nn}{2T_0} (\mu_2 - \mu_1) \{ \varphi \} + (\mu_3 - \mu_1) \{ \theta \} \end{aligned}$$

Questa espressione sarà usata ponendo, con ottima approssimazione, $\cos \delta = 1$ e $1 - pp_0 = 1$ ove:

$$\delta = \frac{2\pi \hbar \nu_I}{2KT_0} = 2.4 \cdot 10^{-5} \frac{\nu_I (\text{Mc s})}{T(\text{OK})}$$

e

$$(3.19) \quad -\frac{1}{P_{**}} = 2h^{**} \left(\frac{\bar{\nu}}{T} \right) + 1 \quad -\frac{1}{P_*} = 2h^* \left(\frac{\nu_s}{T} \right) + 1$$

Confrontando le (3.18) e le (3.11) si ottengono le equazioni differenziali

$$(3.20) \quad \dot{p} = \varphi, \quad \dot{P} = -\Phi$$

Al fine di eliminare P_* e P_{**} si considera il bilancio energetico tra l'energia Zeeman, l'energia dei fononi e l'energia data al termostato alle frequenze ν_s e $\bar{\nu}$, si ottiene:

$$(3.21) \quad \frac{d}{dt} \left[h^* \left(\frac{\nu_s}{T} \right) - h^* \left(\frac{\nu_s}{T_0} \right) \right] 2\tau = -\sigma \alpha \left(\frac{P}{P_*} - 1 \right) - \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{P_*} \right)$$

$$\frac{d}{dt} \left[h^{**} \left(\frac{\bar{\nu}}{T} \right) - h^{**} \left(\frac{\bar{\nu}}{T_0} \right) \right] 2\tau = -\sigma \beta' \left(\frac{P}{P_{**}} - 1 \right) - \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{P_{**}} \right)$$

ove

$$\sigma = \frac{\tau}{T_s} \frac{E_z}{E_{ph}} = \frac{\tau}{T_s} \frac{\text{Energia Zeeman}}{\text{Energia fononi}}$$

$$e \approx \frac{P_0}{w} = T_s \quad e$$

(3.22)

$$E_{ph} = 2\pi \hbar \nu \varrho \Delta \left[h \left(\frac{\nu}{T_0} \right) + \frac{1}{2} \right] = 2\pi \hbar \nu \varrho \frac{1}{2P_0}$$

$$E_z = 2\pi \hbar \nu N \frac{P_0}{2}$$

In queste relazioni $\varrho \Delta$ è il numero di modi oscillatori nella banda Δ con densità ϱ , e si sono fatte le approssimazioni

$$E_z(\nu_s) \approx E_z(\bar{\nu}), \quad E_{ph}(\nu_s) \approx E_{ph}(\bar{\nu})$$

dalle (3.18) e (3.21) si ha il sistema di equazioni differenziali:

$$(3.23) \quad \begin{aligned} -\frac{dp}{dt} &= (p-p_0) \left[2w_I + \beta' \frac{w}{P_0} \frac{1-P_0 P + \beta' \sigma (1-P^2)}{1+\beta' \sigma P/P_0} \right] + W_+(p-P) + W_-(p+P) \\ +\frac{dP}{dt} &= (P-P_0) \frac{w}{P_0} \left[\frac{\alpha}{1+\alpha \sigma P/P_0} + \frac{\beta'}{1+\beta' \sigma P/P_0} \right] + W_+(P-p) + W_-(P+p) \end{aligned}$$

ove, si può dimostrare⁽²¹⁾ mediante un calcolo microscopico che:

- per il sistema (I)

$$\beta' = \frac{N}{n} \beta$$

- per il sistema (S)

$$(3.24) \quad \alpha = \frac{(1 - \sum \epsilon_j^2)^2}{(1 + \sum \epsilon_j^2)^2}, \quad \beta' = \beta = \frac{4 \sum \epsilon_j^2}{(1 + \sum \epsilon_j^2)^2}$$

la somma è su tutti i protoni.

Analogamente porremo

$$W_+^-(\nu_s \pm \nu_I) = \frac{N}{n} \beta W(\nu_s) \quad \text{per (I)}$$

$$W_+^-(\nu_s \pm \nu_I) = \beta W(\nu_s) \quad \text{per (S)}$$

3.4. - Linearizzazione. -

Il sistema di equazioni differenziali è non lineare, ma si può linearizzare tenendo presente che al limite $p \rightarrow \pm P$. Cioè si ha il trasferimento totale di polarizzazione dal sistema (S) al sistema (I).

Sotto la condizione limite dalle relazioni (3.4) si ha:

$$(3.25) \quad (\mu_3 - \mu_1)_{\pm} (\mu_2 - \mu_1) = 2\pi \hbar (\nu_s \pm \nu_I)$$

perciò i rapporti di popolazione sono:

$$(3.26) \quad \frac{n_2^*}{n_1^*} = \frac{n_-}{n_+} = \exp \left[\frac{(\mu_2 - \mu_1) - 2\pi \hbar \nu_I}{KT_0} \right] =$$

$$\begin{aligned}
&= \exp \frac{\overline{+(\mu_3 - \mu_1) + 2\pi\hbar\nu_s}}{KT_o} \xrightarrow{(\mu_3 - \mu_1) \rightarrow 0} \exp \left(\frac{+2\pi\hbar\nu_s}{KT_o} \right) = \\
(3.26) \quad &= \exp \left(\frac{+2\pi\hbar\nu_I}{KT_{s^*}} \right) \\
\frac{n_3^*}{n_1^*} &= \frac{N_+}{N_-} = \exp \left[\frac{(\mu_3 - \mu_1) - 2\pi\hbar\nu_s}{KT_o} \right] \xrightarrow{(\mu_3 - \mu_1) \rightarrow 0} \exp \left(-\frac{2\pi\hbar\nu_s}{T_o} \right)
\end{aligned}$$

Esse mostrano che il totale trasferimento di energia è possibile solo se:

$$(3.27) \quad \mu_3 - \mu_1 \rightarrow 0, \quad \mu_2 - \mu_1 = \pm 2\pi\hbar(\nu_s \pm \nu_I).$$

$T_{s^*} = \pm T_o(\nu_I / \nu_s)$ è la temperatura assunta dal sistema (I), la cui frequenza di risonanza ν_I , mentre il sistema (S) rimane a temperatura T_o del termostato alla frequenza di risonanza ν_s .

Perciò, nei limiti di validità di 3.27, si può scrivere

$$(3.28) \quad \frac{P}{P_o} \simeq 1, \quad 1 - P_o \simeq 1 - P_o^2$$

D'altra parte da (2.18) e da (3.25) deve essere

$$\begin{aligned}
(3.29) \quad (\mu_3 - \mu_1) &= \frac{2\pi\hbar(\nu_s \pm \nu_I)}{1 + \frac{T_I}{T_{s^*}} \frac{P - P_o}{P - p_o}} \rightarrow 0 \\
(\mu_2 - \mu_1) &= \frac{\pm 2\pi\hbar(\nu_s \pm \nu_I)}{1 + \frac{T_I}{T_{s^*}} \frac{P - p_o}{P - P_o}} \rightarrow \pm 2\pi\hbar(\nu_s \pm \nu_I)
\end{aligned}$$

che sono soddisfatte (se $w_I = 0$) quando

$$(3.30) \quad \frac{T_{s^*}}{T_I} = \frac{\frac{N}{n} \beta (1 - P_o^2)}{\frac{\alpha}{1 + \alpha\sigma} + \frac{\beta}{1 + \beta\sigma}} \rightarrow 0$$

Dalle (3.23) si ricava nel caso di linearizzazione:

$$(3.31) \quad T_I^{-1} = T_S^{-1} \beta' \left[\frac{(1-P_O^2)(1+\beta'\sigma)}{1+\beta'\sigma} \right] = T_S^{-1} \frac{N}{n} \beta(1-P_O^2)$$

che è indipendente dal parametro σ di phonon-bottle-neck.

$$(3.32) \quad T_{S^*}^{-1} = T_S^{-1} \left[\frac{1+\sigma(1+\alpha\beta\sigma)}{1+2\alpha\beta\sigma} \right]^{-1} \simeq T_S^{-1} (1+\sigma)^{-1}$$

mentre T_S è affetto da fonon bottle-neck.

Infine la soluzione stazionaria di (3.23) è:

$$P = \frac{P_O (1 + T_{S^*} \beta W) + T_I \frac{N}{n} \beta W P_O}{1 + (1 + \frac{n}{N} \frac{T_{S^*}}{T_I}) T_I \frac{N}{n} \beta W}$$

$$P = \frac{P_O + T_{S^*} \beta W P}{1 + T_{S^*} \beta W}$$

4.1. - La teoria moderna della risonanza magnetica. -

Il problema della polarizzazione dinamica è stato impostato e risolto nel paragrafo 3.3 sotto un certo numero di ipotesi che qui riassumiamo.

- 1) La larghezza delle righe dello spettro ionico assimilabili a delle δ di Dirac, in pratica una richiesta meno forte è che la larghezza della riga centrale sia molto minore della frequenza di Larmor dei nuclei.
- 2) Non esistono rilassamenti ($w_I = 0$) che by-passano il rilassamento dei nuclei tramite gli ioni.
- 3) Il sistema di spin nucleari isolato termicamente dal termostato ed il sistema di ioni in stretto contatto termico con il termostato, $\tau_S / \tau_I \rightarrow 0$.

Le richieste 2) e 3) in generale possono essere soddisfatte scegliendo opportunamente le sostanze su cui operare, ma la richiesta 1) non è riscontrabile nella pratica. Il fatto che le righe dello spettro ionico siano state assimilate a δ di Dirac, mentre hanno una larghezza ben definita e non trascurabile, già ci dice che la teoria svolta, non solo, è approssimata, ma addirittura, non tiene in conto l'effetto di campi locali.

Il campo locale è strettamente legato alla interazione dipolo-dipolo e la parte secolare della interazione, $\mathcal{H}_{d,d}^{ss}$, determina la larghezza della riga. Inoltre, ad alte intensità del campo elettromagnetico inducente, la teoria della risonanza magnetica di Block, Bloembergen, Purcell, Paund non spiega gli effetti osservati sperimentalmente proprio a causa della sua non considerazione dei campi locali. Un effetto vistoso della discordanza tra la vecchia teoria ed i fatti sperimentali è che, ad alte intensità di irradiazione discoste dal centro della riga, si ha un aumento del segnale di assorbimento paramagnetico ed un forte restringimento della riga, ciò è contrario alla teoria.

Redfield nel 1955 nell'intento di spiegare(9, 29) questi effetti ha ipotizzato la esistenza di una temperatura di spin in un sistema di riferimento in cui l'Hamiltoniano del sistema conserva l'energia. Questa temperatura è postulata differente da quella del termostato. La teoria spiega i fatti sperimentali; essa ha dato luogo ad una vastissima letteratura (teorica e sperimentale) anche se è necessario effettuare approssimazioni dovute alla impossibilità pratica di risolvere le equazioni della teoria in termini finiti.

Come già detto, il "goal" della teoria consiste nello scrivere l'Hamiltoniano totale del sistema di spin in un riferimento in cui esso conservi l'energia, dopodichè si introduce l'ipotesi di Redfield.

Supponiamo di avere un sistema di spin, S , (30) tra di essi agisce la interazione dipolo-dipolo, e siano immersi nel campo magnetico:

$$(4.1) \quad \bar{H}(t) = H\bar{K} + \underline{C}_1 H_{1x} \cos \omega t + \underline{C}_2 H_{1y} \sin \omega t$$

ove \bar{K} , \underline{C}_1 , \underline{C}_2 sono i versori del riferimento fisso nel laboratorio di assi (z, x, y) rispettivamente, $\omega = 2\pi\nu$ sia una frequenza prossima alla frequenza di Larmour $\omega_0 = \hbar \gamma_s H_0$, con H_0 sufficientemente grande, per esempio, 10^4 G.

L'Hamiltoniano del sistema è:

$$(4.2) \quad \mathcal{H} = \hbar \gamma_s \left[H S_z + H_1 (S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t) \right] + \\ + \frac{1}{4} \hbar^2 \frac{\gamma_s^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \left[3 S_z S_z - \bar{S} \cdot \bar{S} \right] + \mathcal{H}(t)$$

Ove l'Hamiltoniano di interazione è stato separato nella parte che commuta con S_z e nella parte che non commuta con S_z . Questo Hamiltoniano, \mathcal{H} , dipende esplicitamente dal tempo, perciò non conserva l'energia. La soluzione agli autovalori porta a risolvere la equazione di Schrödinger:

$$(4.3) \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \psi$$

ma se operiamo la trasformazione $\psi = \exp(-i\omega t S_z) \psi^*$ al sistema di riferimento ruotante con angolo ωt al tempo t si ottiene:

$$(4.4) \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \hbar \gamma_s \left[\left(\frac{\omega_s}{\gamma_s} - H \right) S_z + H_1 S_x \right] \psi^* \\ + \frac{1}{4} \frac{\gamma_s^2 \hbar^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \left[3 S_z S_z - \bar{S} \cdot \bar{S} \right] \psi^* \\ + \mathcal{H}^*(t) \psi^* = \mathcal{H}^* \psi^* + \mathcal{H}^*(t) \psi^*$$

Nella (4.4), trascurando la parte dipendente dal tempo, cioè $\mathcal{H}^*(t)$, si ha un Hamil

toniano indipendente dal tempo, la cui soluzione agli autovalori è data dalla soluzione di $\mathcal{H}^* \psi^* = E \psi^*$; l'Hamiltoniano \mathcal{H}^* conserva l'energia. L'Hamiltoniano di interazione è stato troncato e sono stati tralasciati i termini non invariati per rotazioni attorno all'asse z ; cioè è stata ritenuta la parte invariante:

$$(4.5) \quad \mathcal{H}_{d.d.}^0 = \frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \gamma_S^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) (2 S_z S_z - \bar{S} \cdot \bar{S})$$

Si nota che, ad alti campi magnetici, il termine $(\hbar^2 \gamma_S^2 / r^3)$ è l'energia di interazione tra due paramagneti a distanza r , mentre l'Hamiltoniano Zeeman dà, per l'energia magnetica $2 \gamma_S \hbar H_0$, e poichè $r \approx 20 \text{ \AA}$ si ha che: $E(\text{interazione}) \ll E(\text{Zeeman})$ nel sistema del laboratorio e quindi a parte i suoi effetti quantistici può essere trascurato. Al contrario, nel sistema di riferimento ruotante $E(\text{Zeeman}) = \hbar \omega_S - \hbar \omega$ è dello stesso ordine di grandezza di $E(\text{interazione})$, perciò nel sistema di riferimento ruotante il termine $\mathcal{H}_{d.d.}^0$ non può essere trascurato.

Perciò in assenza del campo e.m. inducente l'energia è conservata nel sistema di riferimento ruotante come pure è conservata nel sistema del laboratorio.

Quando è introdotto il campo e.m. all'istante t_0 l'energia è conservata solo nel sistema di riferimento ruotante. Perciò, allo stato stazionario, deve valere la seguente relazione tra le energie medie (non vengono presi in considerazione i transienti che accadranno in un tempo prossimo a t_0):

$$(4.6) \quad E_{R.R.}(\omega - \omega_0, \mathcal{H}_{d.d.}^0, H_1 = 0) = E_{R.R.}(\omega - \omega_0, \mathcal{H}_{d.d.}^0, H_1 \neq 0)$$

Prima della introduzione del campo e.m. il sistema di spin è in equilibrio termico con il termostato a temperatura T_0 , la matrice densità, che determina la distribuzione di popolazione nei livelli di energia, è quindi:

$$(4.7) \quad \rho = \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{KT_0}\right) \left\{ \text{TR} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{KT_0}\right) \right\}^{-1}$$

Per la determinazione di $E_{R.R.}$ al tempo t_0 prendiamo la matrice ridotta:

$$(4.8) \quad \rho = \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{KT_0}\right) \approx 1 - \frac{\mathcal{H}}{KT_0}$$

e $\mathcal{H} = \hbar \gamma_S H S_z$.

Dopo un certo tempo, allo stato stazionario, si stabilisce una nuova distribuzione di popolazione alla temperatura $T \neq T_0$; la matrice densità ridotta è ora

$$(4.9) \quad \rho^* = \exp\left(-\frac{\mathcal{H}^*}{KT}\right) \approx 1 - \frac{\mathcal{H}^*}{KT}$$

E' questa l'ipotesi di Redfield, cioè il postulare una temperatura della distribuzione di popolazione degli spin nel sistema di riferimento ruotante diversa da quella nel riferimento fisso.

E' immediato calcolare i valori medi

$$\langle \mathcal{H}^*_{(H_1=0)} \rangle \quad e \quad \langle \mathcal{H}^*_{(H_1 \neq 0)} \rangle$$

rispettivamente al tempo t_0 quando si introduce H_1 , ed al tempo $t \gg t_0$ quando $H_1 = \text{cost.}$:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{H}^*_{(H_1=0)} \rangle &= \text{TR} \left\{ e^{\mathcal{H}^*_{(H_1=0)}} \right\} \\
 &= \text{TR} \left\{ \left(1 - \frac{\hbar \gamma_s H S_z}{KT_0} \left[\hbar \gamma_s \left(\frac{\omega_s}{\gamma_s} - H \right) S_z + \mathcal{H}^0_{d.d.} \right] \right) \right\} \\
 &= - \frac{S(S+1)}{KT_0} \hbar^2 \omega_s (\omega_s - \omega) \\
 \langle \mathcal{H}^*_{(H_1 \neq 0)} \rangle &= \text{TR} \left\{ e^{\mathcal{H}^*_{(H_1 \neq 0)}} \right\} \\
 (4.10) \quad &= \text{TR} \left\{ \left(1 - \hbar \gamma_s \left[\left(\frac{\omega_s}{\gamma_s} - H \right) S_z + H_1 S_x \right] - \mathcal{H}^0_{d.d.} \right) \cdot \right. \\
 &\quad \left. \cdot \left(\hbar \gamma_s \left[\left(\frac{\omega_s}{\gamma_s} - H \right) S_z + H_1 S_x \right] + \mathcal{H}^0_{d.d.} \right) \right\} \frac{1}{KT} \\
 &= - \hbar^2 \left[(\omega_s - \omega)^2 + \omega_1^2 + \omega_L^2 \right] \frac{1}{KT} S(S+1)
 \end{aligned}$$

$$\text{ove } \omega_L = \left[\text{TR}(\mathcal{H}^0_{d.d.}) \right]^2 / \left[\text{TR}(S_z^2) \right].$$

Indicando con $\alpha = 1/KT$ e $\alpha_{L0} = 1/KT_0$ si ha:

$$(4.11) \quad \frac{\alpha}{\alpha_{L0}} = \frac{\omega_s (\omega_s - \omega)}{(\omega_s - \omega)^2 + \omega_1^2 + \omega_L^2} \simeq \frac{\omega_s (\omega_s - \omega)}{(\omega_s - \omega)^2 + \omega_L^2}$$

espressione che da la funzione $\alpha(\omega)$ nel sistema di riferimento ruotante (vedesi la fig. 14), l'approssimazione fatta è lecita in quanto nei solidi ω_1 è molto piccolo essendo il tempo di rilassamento spin-termostato sufficientemente lungo.

Questa espressione è stata ricavata mediante un ragionamento estremamente semplice^(31, 32) e con metodi matematici ordinari, ma essa è una espressione limite nel senso che una opportuna ampiezza H_1 del campo e.m. rende uguali le temperature delle energie Zeeman (nel riferimento ruotante) $(\omega_s - \omega)^2/T$, e della energia di interazione, ω_L^2/T . Inoltre si è supposto tacitamente che il rilassamento termico fosse assente, cioè consideravamo un sistema di spin isolato.

E' chiaro che un trattamento rigoroso deve tenere conto non solo della variabilità di H_1 , ma pure dell'effetto del rilassamento termico.

Provotorov nel 1962⁽¹⁰⁾, per la prima volta, ha dato una trattazione completa del problema della risonanza magnetica, dando luogo ad una vasta letteratura successiva che può denominarsi: teoria moderna della risonanza magnetica.

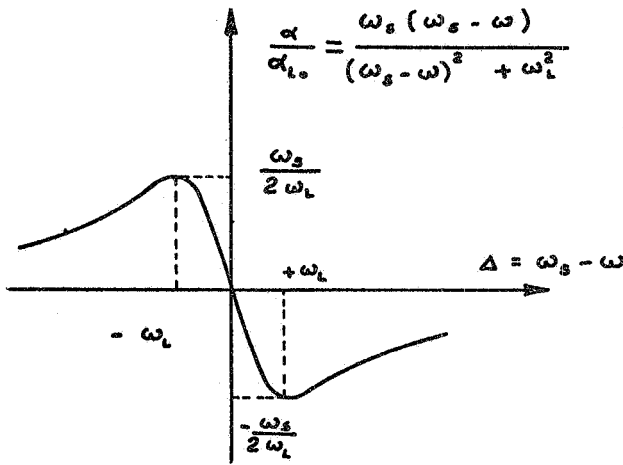


FIG. 14 - Andamento della (4.11)

4.2. - I risultati della teoria della risonanza magnetica di Pro_votorov. -

La vecchia teoria della risonanza magnetica da, per la differenza di popolazione di due livelli energetici tra i quali il campo e. m. induce le transizioni, l'espressione:

$$(4.12) \quad \frac{d}{dt} n(t) = - \gamma^2 H_1^2 \pi g(\omega_0 - \omega) + [n_0 - n(t)] T_1^{-1}$$

ove n_0 è la differenza di popolazione all'equilibrio Boltzmaniano T_1 il tempo di rilassamento spin-reticolo, $g(\omega_0 - \omega)$ la forma della riga di risonanza normalizzata ad 1.

Allo stato stazionario si ottiene:

$$(4.13) \quad n = \frac{n_0}{1 + WT_1}$$

ove $W = \gamma^2 H_1^2 \pi g(\omega_0 - \omega)$ è la probabilità di transizione indotta alla frequenza ω .

In un esperimento di risonanza magnetica la grandezza osservata è l'assorbimento di energia dovuto alla variazione di popolazione in un circuito oscillante accordato su ω_0 . La potenza assorbita è:

$$(4.14) \quad \mathcal{H} = \hbar \omega n(t) W(\omega_0 - \omega) = \frac{\hbar \omega}{2} n_0 \frac{W}{1 + WT_1} \approx \frac{(\hbar \omega_0)^2}{4KT_0} N \frac{W}{1 + WT_1}$$

ove N è il numero totale di spin.

Nel caso $WT_1 \ll 1$, $\mathcal{H} = (\hbar \omega_0 / 2) (n_0 W)$ che è la situazione comunemente osservata nella risonanza magnetica a piccoli valori di H_1^2 , ma all'aumentare di H_1^2 la riga di assorbimento dovrebbe allargarsi e ridursi in ampiezza secondo la (4.14), e tendere al limite $\mathcal{H}(w = \infty) = (\hbar \omega_0 / 2T_1) n_0$.

Al contrario l'esperienza mostra che, per valori sufficientemente elevati di H_1^2 , la larghezza della riga di assorbimento si restringe acquistando una forma Lorentziana. Questo fatto è spiegato dalla espressione dell'assorbimento data da Provotorov:

$$(4.15) \quad \mathcal{H} = \frac{\hbar\omega}{2} n_0 \frac{W}{1 + WT_1 \left[1 + (\omega_0 - \omega)^2 \frac{T_1'}{T_1} \frac{\hbar^2}{\omega_L^2} \right]}$$

ove T_1' è il tempo di rilassamento della energia di interazione dipolo-dipolo e ω_L^2 è il secondo momento della riga legato al campo locale.

Si nota che per $WT_1 \gg 1$:

$$(4.16) \quad \mathcal{H} = \frac{\hbar\omega}{2T_1} n_0 \frac{\frac{T_1}{T_1'} \frac{\omega_L^2}{\hbar^2}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{T_1}{T_1'} \frac{\omega_L^2}{\hbar^2}} \equiv \frac{\hbar\omega n_0}{2T_1} \frac{1}{1 + \frac{(\omega_0 - \omega)^2}{(\omega_L')^2}}$$

che è una Lorentziana, essa per $\omega = \omega_0$ dà il valore limite dato dalla vecchia teoria. Inoltre per $WT_1 \ll 1$, ancora si ha il risultato della vecchia teoria dato dalla (4.15). I risultati limite ad alta e bassa potenza concordano tra le due teorie, la vecchia e la nuova, ma quest'ultima prevede l'andamento intermedio, oltre a dare una diversa visione del fenomeno della risonanza magnetica.

Al fine di specificare il significato della (4.16) e come essa venga collegata alla (4.11) che esprime la temperatura di spin nel riferimento ruotante, seguiranno i punti fondamentali della teoria di Provotorov.

L'Hamiltoniano indipendente dal tempo che descrive il sistema di spin S nel riferimento ruotante è:

$$(4.17) \quad \mathcal{H} = \hbar(\omega_s - \omega)S_z + \mathcal{H}_{d.d.}^0 + \hbar \gamma_S H_1 S_x$$

In assenza del campo e. m. ($\omega_1 \equiv \gamma_S H_1 = 0$) tra i valori medi dei restanti termini non può aversi scambio di energia in quanto essi commutano.

Poichè il termine irradiante, $\omega_1 S_x$, non commuta con alcuno degli altri termini di (4.17), esso rende necessario lo scambio di energia tra i valori medi di ciascuno dei tre termini in (4.17), dovendo essere conservata l'energia totale dell'Hamiltoniano. Se allora il termine $\hbar \gamma_S H_1 S_x$ è piccolo esso può essere considerato una perturbazione il cui effetto è quello di eguagliare le energie degli altri due termini.

La matrice densità ridotta è allora:

$$(4.18) \quad \rho = \left[1 - \frac{\mathcal{H}(\text{Zeeman})}{KT} - \frac{\mathcal{H}_{d.d.}^0}{KT_x} \right] + \rho^-$$

ove \bar{q} è un termine non diagonale, il quale è trascurabile nella valutazione delle tracce. Provotorov ha dimostrato rigorosamente che l'effetto del termine irradante tende ad eguagliare le temperature $\alpha = 1/KT$ e $\beta = 1/KT_x$ dando luogo alla semplice equazione differenziale tra le temperature inverse:

$$(4.19) \quad \frac{d}{dt} \alpha(t) = -W [\alpha(t) - \beta(t)]$$

La relazione differenziale $d\beta/dt$ è subito ricavata; poichè la energia è conservata deve essere:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ \text{TR}(e^{\mathcal{H}}) \right\} &= 0 \\ \text{TR}(e^{\mathcal{H}}) &= \text{TR} \left\{ \left[1 - \alpha \mathcal{H}(z) - \beta \mathcal{H}_{d.d.}^0 \right] \left[\Delta S_z + \mathcal{H}_{d.d.}^0 \right] \right\} \\ &= \text{TR} \left\{ -\alpha \Delta^2 S_z^2 - \beta (\mathcal{H}_{d.d.}^0)^2 \right\} \end{aligned}$$

da cui:

$$\frac{d}{dt} \alpha(t) \cdot \text{TR}(\Delta S_z)^2 = - \frac{d}{dt} \beta(t) \cdot \text{TR}(\mathcal{H}_{d.d.}^0)^2$$

perciò usufruendo della (4.8) si ottiene:

$$(4.20) \quad \frac{d}{dt} \beta(t) = \frac{\Delta^2}{\omega_L^2} W [\alpha(t) - \beta(t)]$$

avendo posto

$$\omega_L^2 = \frac{\text{TR}(\mathcal{H}_{d.d.}^0)^2}{\text{TR}(S_z^2) \hbar^2 \gamma_s^2}$$

Il sistema di equazioni differenziali (4.19) e (4.20) determinano la evoluzione delle temperature inverse, α e β , nel riferimento ruotante.

Esse sono formalmente molto semplici e sono alla base della teoria moderna della risonanza magnetica. Esse determinano la evoluzione delle temperature inverse sotto l'azione del campo elettromagnetico di ampiezza H_1 , più avanti verrà introdotto il rilassamento termico.

E' utile osservare che la introduzione di una matrice densità, in cui ogni termine dell'Hamiltoniano ha una sua propria temperatura diverse l'una dall'altra, porta alla conservazione dell'energia bilanciando le energie medie dei vari termini. Al contrario l'ipotesi di una sola temperatura porta alla conservazione dell'energia in un solo caso, quando $\Delta \equiv \omega_s - \omega = 0$, cioè esattamente alla risonanza. Infatti prendendo $q = 1 - \alpha \mathcal{H}$ deve essere:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ \text{TR}(\rho \mathcal{H}) \right\} &= \frac{d}{dt} \left\{ \alpha \Delta^2 \left[\text{TR}(S_z^2) + \text{TR}(\mathcal{H}_{\text{d.d.}}^2) \right] \right\} \\ &= \Delta^2 \left\{ \text{cost.} \right\} \frac{d\alpha}{dt} \end{aligned}$$

che per

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta = 0 \quad \text{è} \quad = 0 \\ \Delta \neq 0 \quad \text{è} \quad \neq 0 \end{array} \right.$$

E' utile scrivere le (4.19) e (4.20) nel sistema del Laboratorio. A questo scopo si tenga presente che \mathcal{H} (Zeeman Laboratorio) = $\hbar \omega_s S_z$, \mathcal{H} (Zeeman riferimento ruotante) = $\hbar \Delta S_z$ e poichè S_z è invariante si ha: $\mathcal{H}(z) = (\omega_s/\Delta) \mathcal{H}(\text{R.R.})$, relazione che deve valere pure tra energie medie:

$$\langle \mathcal{H}(z, \text{Lab.}) \rangle = \frac{\omega_s}{\Delta} \langle \mathcal{H}(\text{R.R.}) \rangle$$

ma poichè i valori medi delle energie Zeeman sono:

$$\langle \mathcal{H}(z, \text{Lab.}) \rangle = \omega_s^2 \alpha_L$$

$$\langle \mathcal{H}(z, \text{R.R.}) \rangle = \Delta^2 \alpha$$

si ottiene la relazione tra le temperature inverse nel laboratorio e nel riferimento ruotante

$$(4.21) \quad \omega_s \alpha_L = \Delta \alpha$$

Questa relazione permette di scrivere le (4.19) e (4.20) nel laboratorio:

$$(4.22) \quad \frac{\omega_s}{\Delta} \frac{d}{dt} \alpha_L = -W \left(\frac{\omega_s}{\Delta} \alpha_L - \beta \right)$$

$$\Delta \frac{d}{dt} \beta = W \left(\omega_s \alpha_L - \Delta \beta \right) \frac{\Delta^2}{\omega_L^2}$$

D'altra parte il valore medio della grandezza S_z , proporzionale alla magnetizzazione, è:

$$\langle S_z \rangle = \text{TR}(\rho S_z) = \alpha_L \omega_s \text{TR}(S_z^2)$$

per cui si può scrivere:

$$(4.23) \quad \frac{d}{dt} \langle S_z \rangle = -W \left[\langle S_z \rangle - \Delta \beta \text{TR}(S_z^2) \right] - \left[\langle S_z \rangle - \langle S_{z0} \rangle \right] T_1^{-1}$$

$$(4.23) \quad \Delta \text{TR}(S_z^2) \frac{d\beta}{dt} = W \left[\langle S_z \rangle - \Delta \beta \text{TR}(S_z^2) \right] \frac{\Delta^2}{\omega_L^2} - [\beta - \beta_0] \Delta \text{TR}(S_z^2) \cdot T_1^{-1}$$

Nelle (4.23) espresse nel laboratorio si è assunto il rilassamento termico di $\langle S_z \rangle$ al valore $\langle S_{z0} \rangle$ di equilibrio termodinamico con costante di tempo T_1 ; la quantità $y = \Delta \beta \text{TR}(I_z^2)$ rappresenta un termine proporzionale alla temperatura inversa della interazione dipolo-dipolo, la quale assumiamo decada al valore y_0 di equilibrio Boltzmanniano con costante di tempo T_1' .

Le equazioni accoppiate (4.23) determinano la evoluzione del sistema di spin, esse sono le equazioni di Provotorov espresse nel riferimento del laboratorio.

E' immediato determinare il segnale di assorbimento paramagnetico. Dalle (4.23) si determinano i valori stazionari che risultano essere:

$$(4.24) \quad \langle I_z \rangle = \frac{W T_1 y_0 + \langle I_{z0} \rangle \left(1 + \frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2} W T_1 \right)}{1 + W T_1 \left(1 + \frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2} \right)}$$

$$y = \frac{y_0 + \langle I_z \rangle}{1 + \frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2} W T_1}$$

La potenza assorbita è:

$$(4.25) \quad \mathcal{A} = \hbar \omega W \left[\langle I_z \rangle - y \right]$$

$$= \frac{\hbar \omega}{T_1} \frac{T_1 W \langle I_{z0} \rangle}{1 + W T_1 \left(1 + \frac{\Delta^2}{\omega_L^2} \frac{T_1'}{T_1} \right)}$$

Dalle (4.24) si deduce che: nel caso $\Delta = 0$ l'energia dipolo-dipolo di interazione non è cambiata, $y \equiv \Delta \beta \text{TR}(I_z^2) = 0$, dopo che il campo e.m. è stato introdotto ed il valore medio $\langle I_z \rangle$ tende a zero per $W \rightarrow \infty$, come nella vecchia teoria.

Una situazione completamente diversa sorge nel caso $\Delta \neq 0$; ora l'assorbimento di ciascun quanto di energia del campo e.m. è accompagnato da una variazione della energia dipolo-dipolo. Questo processo porta ad una limitazione della capacità di assorbimento da parte del sistema di spin, come conseguenza $\langle I_z \rangle$ non tende più a zero confronta con (4.13) bensì ad un valore limite per $W \rightarrow \infty$.

La espressione (4.25) può essere scritta in termini delle temperature inverse espresse nel riferimento ruotante, rendendo immediato il significato della temperatura in tale riferimento. Tenendo presenti le relazioni $\langle I_z \rangle = \alpha_L \omega_s \text{TR}(I_z^2)$

e $\alpha = (\omega_s/\Delta) \alpha_L$, si ottiene:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \hbar \omega W \left[\langle I_z \rangle - y \right] \\
 (4.26) \quad &= \hbar \omega W \left[\alpha_L \omega_s \text{TR}(I_z^2) - \Delta \beta \text{TR}(I_z^2) \right] \\
 &= \hbar \omega W \Delta \text{TR}(I_z^2) \left[\alpha - \beta \right]
 \end{aligned}$$

Le equazioni di Provotorov espresse nel riferimento ruotante sono:

$$\begin{aligned}
 (4.27) \quad \frac{d\alpha}{dt} &= -W \left[\alpha - \beta \right] - \left[\alpha - \alpha_0 \right] T_1^{-1} \\
 \frac{d\beta}{dt} &= W \frac{\Delta^2}{\omega_L^2} \left[\alpha - \beta \right] - \left[\beta - \beta_0 \right] T_1'
 \end{aligned}$$

ove α_0 e β_0 sono le temperature inverse nel riferimento ruotante di equilibrio termico. La soluzione stazionaria del sistema (4.27) è:

$$\begin{aligned}
 (4.28) \quad \alpha &= \alpha_0 \frac{\left(1 + \frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2} W T_1\right) + W T_1 \frac{\beta_0}{\alpha_0}}{1 + W T_1 \left(1 + \frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2}\right)} \\
 \beta &= \frac{\beta_0 + \frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2} W T_1 \alpha}{\frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2} W T_1}
 \end{aligned}$$

Trascurando β_0 rispetto a α_0 , otteniamo:

$$(4.29) \quad \alpha - \beta = \frac{\alpha_0}{1 + W T_1 \left(1 + \frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2}\right)}$$

donde la potenza assorbita è, mediante la (4.26):

$$(4.30) \quad \mathcal{H} = \hbar \omega W \Delta \text{TR}(I_z^2) \frac{\alpha_0}{1 + W T_1 \left(1 + \frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2}\right)}$$

e poichè $\alpha_0 = (\omega_s/\Delta) \alpha_{L0}$ e $\Delta \text{TR}(I_z^2) \alpha_0 = \Delta \text{TR}(I_z^2) (\omega_s/\Delta) \alpha_{L0} = \langle I_{z0} \rangle$ si ottiene di nuovo la espressione (4.14):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \hbar \omega W \frac{\langle I_{z0} \rangle}{1 + WT_1 \left(1 + \frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2}\right)} \\ &= N \frac{(\hbar \omega)^2}{4KT_0} \frac{W}{1 + WT_1 \left(1 + \frac{T_1'}{T_1} \frac{\Delta^2}{\omega_L^2}\right)} \end{aligned}$$

che è l'espressione (4.15).

4.3. - Fenomenologia del mescolamento termico tra due insiemi di spin, condizioni necessarie. -

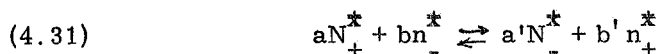
Al fine di far intervenire i campi locali nell'effetto solido e di conseguenza superare la restrizione delle righe strette, presente nella teoria esposta al paragrafo 3.3., dovremo usare la teoria di Provotorov.

Prima di affrontare questo problema è necessario indagare sul concetto di mescolamento termico tra due specie di spin; in particolare ricercare le condizioni necessarie affinché due specie di spin assumano una temperatura comune.

L'argomento esposto sarà puramente qualitativo e per una trattazione rigorosa si rimanda alla letteratura^(33, 34).

Abbiamo visto, nel paragrafo 2.1, l'effetto della interazione dipolo-dipolo tra due specie di spin S ed I. Essa possiede termini, che combinati con un opportuno campo e.m., inducono transizioni tali per cui è $\Delta m_S = -\Delta m_I = \pm 1$. Queste transizioni danno luogo ad un simultaneo ribaltamento di uno spin S ed uno spin I.

La situazione può essere vista come una reazione chimica:



ove a, b, a', b' rappresentano le moli (divise per il numero totale di moli N+n) delle specie chimiche N_+^* , n_-^* , N_-^* , n_+^* rispettivamente.

Supponiamo che la reazione chimica sia all'equilibrio termodinamico a temperatura T, allora deve accadere:

$$(4.32) \quad \mu_+^{(S)} - \mu_-^{(S)} = \mu_+^{(I)} - \mu_-^{(I)}$$

ove i μ rappresentano i potenziali chimici delle specie chimiche: N_+^* , N_-^* corrispondenti al sistema S e n_+^* , n_-^* corrispondenti al sistema I.

Poichè la reazione (4.31) avviene all'equilibrio termodinamico si può applica

re la equazione di Van't Hoff:

$$(4.33) \quad \frac{d}{dT} \log x = \frac{\Delta u}{KT^2}$$

ove $x = \frac{a b}{a' b'} = \frac{N_+ n_-}{N_- n_+}$, e Δu è il calore di reazione. Esso esprime il fatto che: se a moli di N_+^* e b moli di n_-^* sono convertiti a temperatura e pressione costanti in a' moli di N_-^* e b' moli di n_+^* , allora il calore trasferito sarà uguale alla entalpia finale $a'h(N_-^*) + b'h(n_+^*)$ meno l'entalpia iniziale $a h(N_+^*) + b h(n_-^*)$. L'entalpia $h = U + PV$, ove U è l'energia, V il volume che si trasforma nel campo magnetico costante H , P la pressione che si trasforma nella magnetizzazione M , si esprime nella forma differenziale:

$$dh = dU + HdM + MdH = dU$$

e perciò

$$(4.34) \quad \begin{aligned} \Delta U = U_f - U_i = h_f - h_i &= \frac{N_-}{N+n} E_-^{(S)} + \frac{n_+}{N+n} E_+^{(I)} - \frac{N_+}{N+n} E_+^{(S)} - \frac{n_-}{N+n} E_-^{(I)} \simeq \\ &\simeq - \frac{N}{2(N+n)} (E_+^{(S)} - E_-^{(S)}) + \frac{n}{2(N+n)} (E_+^{(I)} - E_-^{(I)}) \end{aligned}$$

Nell'ultimo passaggio si è fatta una approssimazione valida alle alte temperature ($N_- \simeq N_+ \simeq N/2$, $n_- \simeq n_+ \simeq n/2$).

Dalla (4.33) si ottiene:

$$(4.35) \quad \frac{N_+ n_-}{N_- n_+} = \exp \left[\frac{-N \Delta E_S + n \Delta E_I}{2(N+n) KT} \right]$$

La costante di integrazione della (4.33) è determinata per $T = \infty$ e $(N_+ n_-)/(N_- n_+) = 1$. Poichè per l'equilibrio termodinamico a temperatura costante deve essere rispettata la (4.32), dalle (8) paragrafo 3.3 si ricavano le espressioni:

$$\Delta \mu_S = \Delta E_S (1 - T_0/T_S) \quad \Delta \mu_I = \Delta E_I (1 - T_0/T_I)$$

possono aversi due sole possibilità:

a) $\Delta \mu_S = \Delta \mu_I \neq 0$

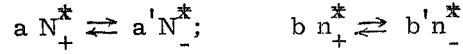
I due sistemi S ed I acquistano la temperatura $T_S = T_I = T \neq T_0$ con $\Delta E_S = \Delta E_I$.

b) $\Delta \mu_S = \Delta \mu_I = 0$

I due sistemi S ed I hanno la stessa temperatura $T_S = T_I = T_0$ con $\Delta E_S \neq \Delta E_I$.

Necessariamente nel caso a) tra i due sistemi agisce una energia di interazione che bilancia esattamente le differenze di energia Zeeman.

Nel caso b) i due sistemi sono energeticamente distanti, per cui sono separati e la reazione (4.31) si sdoppia nelle due:



Per il caso a) si ottiene che i rapporti di popolazione dei due sistemi sono uguali, ovvero i due sistemi acquistano la stessa magnetizzazione.

Nel caso $N < n$, deriviamo rispetto al tempo la (4.35) sviluppata in serie degli esponenti e passiamo agli incrementi finiti:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{N_+ n_-}{N_- n_+} \right) &= 0 \simeq [2(N+n)T]^{-1} \left\{ - \frac{d(N\Delta E_S)}{dt} + \frac{d(n\Delta E_I)}{dt} \right\} = \\ &= - \frac{N}{\tau_S} \delta(\Delta E_S) + \frac{n}{\tau_I} \delta(\Delta E_I) \end{aligned}$$

relazione che, per $\Delta E_S = \Delta E_I$, da $N/\tau_S = n/\tau_I$. Cioè l'equilibrio a temperatura T , è raggiunto se il numero delle transizioni del sistema S è superiore al numero delle transizioni del sistema I, o meglio se $\tau_S \ll \tau_I$.

Si conclude dicendo che: condizione necessaria affinché due sistemi di spin interagenti, S ed I, assumano la stessa temperatura di equilibrio interno, ma non di equilibrio con il termostato, e inoltre abbiano la stessa magnetizzazione è che la loro separazione energetica sia circa la stessa.

E' ora immediato vedere come sia possibile il raggiungimento di una temperatura comune tra il sistema S di elettroni ed il sistema I di protoni. Infatti passando al riferimento ruotante con il sistema S e rimanendo nel riferimento del laboratorio con il sistema I, si ha lo schema energetico dei livelli di fig. 15. Le condizioni per cui $\Delta E_S = \Delta E_I$ sono verificate quando $\Delta - \omega_I \simeq 0$ e $\Delta + \omega_I \simeq 0$, e poichè nel riferimento ruotante la temperatura del sistema S è espressa dalla relazione (4.11), e inoltre gli elettroni hanno capacità termica superiore a quella dei protoni, in definitiva questi ultimi acquistano la temperatura dei primi, perciò la polarizzazione del sistema I diviene:

$$(4.36) \quad p \simeq \omega_I \alpha = \alpha_{Lo} \omega_I \frac{\omega_S(\omega_S - \omega)}{(\omega_S - \omega)^2 + \omega_L^2}$$

La espressione (4.36), quando $\Delta + \omega_I = 0$, da:

$$p = \pm P_{oS} \frac{\omega_I^2}{\omega_I^2 + \omega_L^2} \leq P_{oS} \quad \text{per} \quad \omega_L \ll \omega_I$$

è il caso del doppio effetto, quando il campo e.m. ha una frequenza per cui non si ha il massimo raffreddamento degli elettroni.

Infine immaginiamo di avere preparato il sistema S alla minima temperatura (o massima) consentita dalla (4.11) mediante una frequenza di pompaggio oppor-

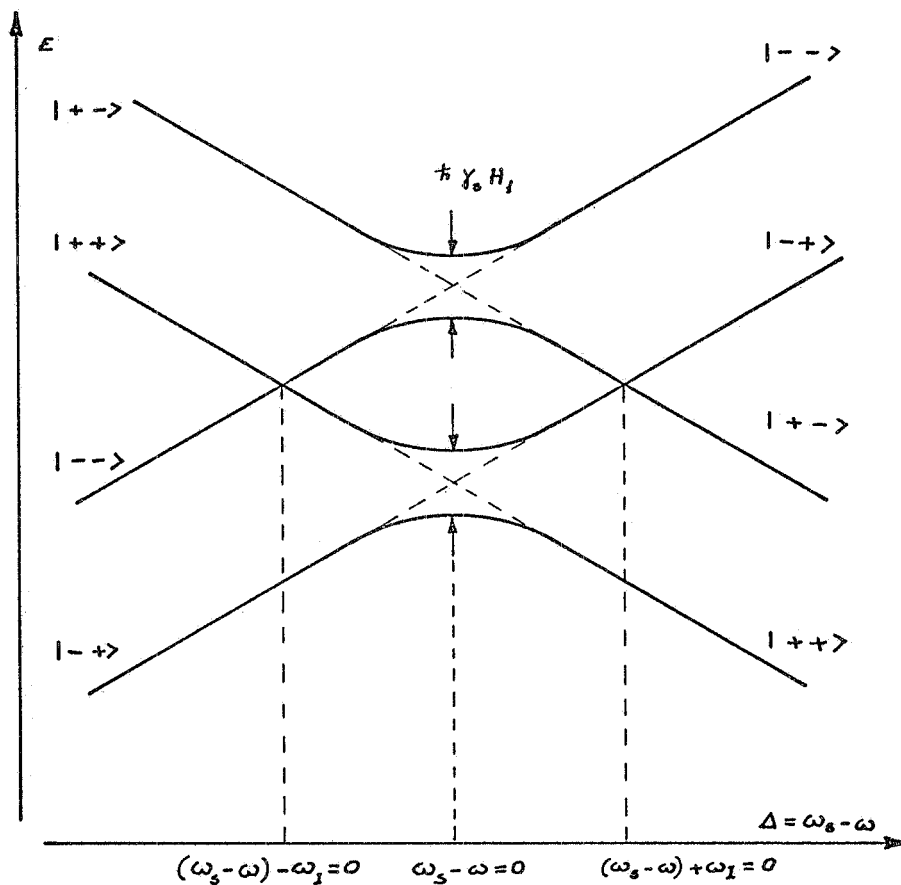


FIG. 15 - Schema energetico dei livelli non perturbati nel riferimento ruotante; $E(|++\rangle) = E(|--\rangle)$ ed $E(|-+\rangle) = E(|+-\rangle)$, dando luogo al mescolamento termico tra il sistema $S = 1/2$ ed il sistema $I = 1/2$, alle frequenze $\omega = \omega_S \mp \omega_I$. L'Hamiltoniano del sistema è: $\hbar \mathcal{K} = \Delta S_z + \omega_1 S_x + \omega_I I_z$.

tuna, la temperatura inversa sarà $\alpha_{\text{MAX}} = \omega_S / 2\omega_L$, se ora operiamo il contatto termico alla frequenza $\Delta - \omega_I = 0$, avremo:

$$p = \alpha_{\text{Lo}} \omega_I \frac{\omega_S}{2\omega_L} = P_{\text{oS}} \frac{\omega_I}{2\omega_L}$$

che per $\omega_L \ll \omega_I$ è maggiore di P_{oS} .

E' bene notare esplicitamente che nel riferimento ruotante gli spin S sono visti dagli I come un sistema avente uno spazimento energetico prossimo al proprio. Perciò i due sistemi raggiungono una temperatura comune con magnetizzazione costante, $d/dt(S_z + I_z) = 0$, sotto l'azione di una perturbazione che permette la reazione (4.31), cioè transizioni simultanee del sistema S e del sistema I .

5.1. - L'effetto solido risolto. -

Il termine irradiante, ω_1 , nella (4.17) è trattato come una perturbazione che induce le transizioni di risonanza magnetica. La teoria di Provotorov dimostra che l'effetto di questo termine è quello di eguagliare, allo stato stazionario, le energie medie Zeeman e di interazione; ciò è concretizzato nella equazione differenziale (4.19).

Si tratta, ora, di applicare questo metodo ad un sistema composto da due specie di spin, gli elettroni S ed i protoni I.

Poichè dovremo operare con il sistema di spin S nel riferimento ruotante e con il sistema I nel riferimento del laboratorio dovrà scriversi un Hamiltoniano contenente un termine perturbativo che induce le transizioni simultanee capaci di portare ad una temperatura comune i due sistemi di spin. Si deve ricordare che nel riferimento ruotante la interazione dipolo-dipolo non è più trattabile come un termine perturbativo, essendo dello stesso ordine delle energie Zeeman.

Nel riferimento del laboratorio l'Hamiltoniano è (d'ora in avanti scriveremo gli Hamiltoniani in unità di frequenza):

$$(5.1) \quad \mathcal{H} = \omega_{Iz} I_z + \omega_{S_z} S_z - 2H_1 (\gamma_{I_x} I_x + \gamma_{S_x} S_x) \cos \omega t + \mathcal{H}_{SI}^0 + \mathcal{H}_{SI}^{00}$$

ove $\mathcal{H}_{SI}^0 + \mathcal{H}_{SI}^{00} = \mathcal{H}_{SI}$ è la interazione dipolo-dipolo, essa è stata divisa nelle due parti: la secolare e la non secolare rispettivamente.

Consideriamo gli Hamiltoniani:

$$(5.2) \quad \mathcal{H}_{00} = \omega_{Iz} I_z + \omega_{S_z} S_z + \mathcal{H}_{SI}^{00}; \quad \mathcal{H}_z = \omega_{Iz} I_z + \omega_{S_z} S_z$$

i loro autovalori differiscono al secondo ordine, e le loro autofunzioni differiscono al primo ordine in $\simeq (H_{10c}/H_0)$. Si può applicare un teorema della teoria delle perturbazioni secondo cui:

$$(5.3) \quad \mathcal{H}_{00} = e^{-iR} (\omega_{Iz} I_z + \omega_{S_z} S_z) e^{iR}$$

ove R è un operatore determinato (a meno di termini di ordine superiore al secondo in R, vedi appendice) dalla relazione:

$$(5.4) \quad i \left[\omega_{Iz} I_z + \omega_{S_z} S_z, R \right] = \mathcal{H}_{SI}^{00}$$

che definisce l'operatore unitario $\xi = \exp(-iR)$. Tenendo presente il suaccennato teorema si può scrivere:

$$(5.5) \quad \mathcal{H}_{SI}^0 = \xi^* \xi \mathcal{H}_{SI}^0 \xi^* \xi = \xi^* (\mathcal{H}_{SI}^0)^* \xi = (\mathcal{H}_{SI}^0)_{+i} \left[(\mathcal{H}_{SI}^0)^*, R \right] +$$

+ termini di ordine superiore in R.

Tramite le (5.3), (5.5) si può scrivere l'Hamiltoniano:

$$(5.6) \quad \mathcal{H}(\xi) = \xi(\omega_{I_z} + \omega_{S_z})\xi^* + (\mathcal{H}_{SI}^0)^* - 2H_1(\gamma_{I_x} + \gamma_{S_x})\cos\omega t$$

Perciò l'Hamiltoniano effettivo sarà:

$$(5.7) \quad \begin{aligned} \mathcal{H} &= \xi^* \mathcal{H}(\xi) \xi = \omega_{I_z} + \omega_{S_z} + \mathcal{H}_{SI}^0 - \xi^* 2H_1(\gamma_{I_x} + \gamma_{S_x})\cos\omega t \xi \\ &= \omega_{I_z} + \omega_{S_z} + \mathcal{H}_{SI}^0 - 2H_1 \cos\omega t \left\{ (\gamma_{I_x} + \gamma_{S_x}) + i \left[R, (\gamma_{I_x} + \gamma_{S_x}) \right] \right\} \end{aligned}$$

In esso i termini superiori al secondo in R sono stati trascurati; inoltre trascureremo i termini $(\gamma_{I_x} + \gamma_{S_x})\cos\omega t$ in quanto eccitano risonanze alle frequenze ω_S ed ω_I lontane da $\omega_S - \omega_I$ nel riferimento ruotante.

Rimane da determinare il termine:

$$V = -2i H_1 \cos\omega t \left[\gamma_{I_x} + \gamma_{S_x}, R \right]$$

Esso deve essere determinato, tramite la (5.4) in modo che dia simultanei ribaltamenti degli spin S ed I, cioè deve avere la forma:

$$(5.7') \quad a I_+ S_- + b I_- S_+$$

ove a e b sono costanti. Il calcolo lungo, anche se non complicato porta al risultato:

$$(5.8) \quad V = -\frac{H_1}{H_0} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} (a I_+ S_- + b I_- S_+) \cos\omega t$$

In definitiva l'Hamiltoniano che useremo per descrivere l'effetto solido diviene:

$$(5.9) \quad \mathcal{H} = \omega_{I_z} + \omega_{S_z} + \mathcal{H}_{SI}^0 - \frac{H_1}{H_0} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} (a I_+ S_- + b I_- S_+) \cos\omega t$$

Passando al sistema di riferimento ruotante mediante la trasformazione unitaria $A = \exp(-i\omega_S t)$ si ha:

$$(5.10) \quad \begin{aligned} \mathcal{H}_{R.R.} &= \omega_{I_z} + (\omega_S - \omega) S_z + \mathcal{H}_{SI}^0 - \frac{H_1}{H_0} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{\gamma_S \gamma_I}{r^3} t \\ &\times (a' I_+ S_- + b' I_- S_+) \end{aligned}$$

E' questo un Hamiltoniano i cui tre primi termini sono dello stesso ordine di grandezza che commutano tra loro, mentre il quarto termine è diversi ordini di grandezza inferiore che non commuta con alcuno degli altri. Siamo nelle condizioni per applicare la teoria di Provotorov; introducendo le temperature inverse:

$$\frac{1}{KT_I} = \alpha_I, \quad \frac{1}{KT_S} = \alpha_S, \quad \frac{1}{KT_X} = \beta$$

si associa all'Hamiltoniano (5.10) la matrice densità ridotta:

$$(5.11) \quad \rho = 1 - \alpha_I \omega_I I_Z - \alpha_S (\omega_S - \omega) S_Z - \beta \mathcal{H}_{SI}^0 + \bar{\rho}$$

ove $\bar{\rho}$ è la parte della matrice densità propria del termine perturbativo; nella valutazione dei valori medi non verrà considerata.

Questa scrittura della matrice densità ridotta associata all'Hamiltoniano (5.10) non ci dice niente riguardo al fatto che la magnetizzazione $\{I_Z + S_Z\}$ è costante ad una certa temperatura costante. Come abbiamo visto nel paragrafo 4.3 ciò accade quando $\Delta - \omega_I = 0$ e $\Delta E_S = \Delta E_I$.

Si deve, perciò, ricercare una matrice densità in cui compaia una energia $\{I_Z + S_Z\} \delta$ costante ove $\delta = 1/KT$, e T è una certa temperatura.

A questo scopo introduciamo l'operatore

$$(5.12) \quad P = \mathcal{H} - \frac{M \text{TR}(\mathcal{H} M)}{\text{TR}(M^2)}$$

ove $M = \{I_Z + S_Z\}$. Ponendo $\omega_S - \omega = \Delta$ si ha:

$$\begin{aligned} \text{TR}(\mathcal{H} M) &= \omega_I \text{TR}(I_Z^2) + \Delta \text{TR}(S_Z^2) \\ &= \omega_I \frac{nI(I+1)}{3} + \frac{\Delta NS(S+1)}{3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{TR}(M^2) &= \text{TR}(I_Z^2) + \text{TR}(S_Z^2) = \\ &= \frac{1}{3} [NS(S+1) + nI(I+1)] = \mathcal{N} \end{aligned}$$

per cui la (5.12) assume la forma:

$$(5.13) \quad P = \omega_I I_Z + \Delta S_Z - \left\{ S_Z + I_Z \right\} (\omega_I C_I + \Delta C_S) + \mathcal{H}_{SI}^0 + V' \quad \text{ove}$$

$$C_I + C_S = 1; \quad C_I = n(N+n)^{-1}.$$

L'Hamiltoniano (5.10) è quindi scritto in modo completamente equivalente nella forma:

$$(5.14) \quad \mathcal{H} = P + \frac{M \text{TR}(\mathcal{H} M)}{\text{TR}(M^2)} = (\omega_I - \Delta) \left\{ C_S I_Z - C_I S_Z \right\} + (C_I \omega_I + C_S \Delta) \cdot \left\{ I_Z + S_Z \right\} + \mathcal{H}_{SI}^0 + V'$$

All'Hamiltoniano (5.14) si associa la matrice densità ridotta:

$$(5.15) \quad \rho \left\{ I_z + S_z \right\} = 1 - a(\omega_I - \Delta) \left\{ C_{S I_z} - C_{I S_z} \right\} \\ - \beta \mathcal{H}_{SI}^0 \\ - \delta (C_I \omega_I + C_S \Delta) \left\{ I_z + S_z \right\} + \bar{\rho}$$

ove il termine contenente la temperatura inversa δ è costante; a parte questo termine $\rho \left\{ I_z + S_z \right\}$ è dello stesso tipo della matrice densità (4.18). Quindi sotto l'azione della perturbazione V si ha una evoluzione delle temperature inverse α e β come nella teoria di Provotorov, e potremo scrivere le equazioni differenziali (4.19) e (4.20).

Basta esprimere α e β in funzione di α_S e α_I tramite le due matrici densità equivalenti (5.15) e (5.11):

$$(5.16) \quad a(\omega_I - \Delta) \left\{ C_{S I_z} - C_{I S_z} \right\} + \delta (C_I \omega_I + C_S \Delta) \left\{ I_z + S_z \right\} = \alpha_I \omega_I I_z + \alpha_S \Delta S_z$$

da cui:

$$(5.17) \quad \alpha C_S (\omega_I - \Delta) + \delta (C_I \omega_I + C_S \Delta) = \alpha_I \omega_I$$

$$(5.18) \quad -\alpha C_I (\omega_I - \Delta) + \delta (C_I \omega_I + C_S \Delta) = \alpha_S \Delta$$

In definitiva facendo la differenza e differenziando si ha:

$$(5.19) \quad \alpha = \frac{\alpha_I \omega_I - \alpha_S \Delta}{\omega_I - \Delta}; \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_I}{dt} \frac{\omega_I}{C_S (\omega_I - \Delta)}; \quad \frac{d\alpha}{dt} = - \frac{d\alpha_S}{dt} \frac{\Delta}{C_I (\omega_I - \Delta)}$$

Le (5.19) introdotte nelle (4.19) e (4.20) danno il sistema di equazione differenziale che regolano la evoluzione delle temperature inverse $\alpha_S, \alpha_I, \beta$:

$$(5.20) \quad \frac{d\alpha_S}{dt} = \frac{C_I W}{\Delta} \left[\alpha_I \omega_I - \alpha_S \Delta - \beta (\omega_I - \Delta) \right] \\ \frac{d\alpha_I}{dt} = - \frac{C_S}{\omega_I} W \left[\alpha_I \omega_I - \alpha_S \Delta - \beta (\omega_I - \Delta) \right] \\ \frac{d\beta}{dt} = \frac{W}{\omega_L^2} (\omega_I - \Delta) \left[\alpha_I \omega_I - \alpha_S \Delta - \beta (\omega_I - \Delta) \right]$$

Le (5.20) valgono per tempi di rilassamento infinito, e quando il campo e. m. inducente interessa solo una riga dello spettro elettronico, cioè, come si dice, per un effetto solido risolto. Questa trattazione può essere ripetuta punto per punto al caso in cui la frequenza di pompaggio è $\omega = \omega_S + \omega_I$, allora l'operatore $\{I_z - S_z\}$ è costante. Si ottiene lo stesso sistema di equazioni (5.20) facendo le sostituzioni $-\Delta = -(\omega_S + \omega)$ al posto di $\Delta = (\omega_S - \omega)$ ed indicando la probabilità di transizione indotta con W_+ e W_- rispettivamente alle frequenze $\omega_S - \omega$ e $\omega_S + \omega_I$ e inoltre prendendo il termine (5.7') nella forma $\bar{a} I_+ S_+ + \bar{b} I_- S_-$ a cui corrisponde un termine analogo alla (5.8) dato da:

$$V'' = - \frac{H_1}{H_0} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} (\bar{a} I_+ S_+ + \bar{b} I_- S_-).$$

In definitiva si ottiene, introducendo i tempi di rilassamento, il sistema completo:

$$(5.21) \quad \begin{aligned} \frac{d\alpha_S}{dt} &= \frac{n}{N+n} \frac{W_+}{\Delta} \left[\alpha_I \omega_I \bar{+} \alpha_S \Delta - \beta(\omega_I \bar{+} \Delta) \right] - (\alpha_S - \frac{\omega_S}{\Delta} \beta_L) \tau_S^{-1} \\ \frac{d\alpha_I}{dt} &= - \frac{N}{N+n} \frac{W_+}{\omega_I} \left[\alpha_I \omega_I \bar{+} \alpha_S \Delta - \beta(\omega_I \bar{+} \Delta) \right] - (\alpha_I - \beta_L) \tau_I^{-1} \\ \frac{d\beta}{dt} &= W_{\pm} \frac{\omega_I \bar{+} \Delta}{\omega_L^2} \left[\alpha_I \omega_I \bar{+} \alpha_S \Delta - \beta(\omega_I \bar{+} \Delta) \right] - (\beta - \beta_L) \tau_d^{-1} \end{aligned}$$

ove il segno superiore vale per $\omega = \omega_S - \omega_I$ e l'inferiore per $\omega = \omega_S + \omega_I$, inoltre $\alpha_0 = \beta_L(\omega_S/\Delta)$ è la temperatura inversa nel riferimento rotante, mentre β_L è la temperatura nel laboratorio, ω_L^2 è espresso dalla relazione:

$$\omega_L^2 = \frac{\text{TR}(\mathcal{H}_{SI}^0)^2}{C_I C_S \mathcal{W}^2}$$

5.2. - La soluzione stazionaria. -

Il sistema di equazioni differenziali (5.21) è risolubile una volta con W_+ ed una volta con W_- , dando luogo alla soluzione stazionaria per le temperature inverse dei protoni:

$$(5.22) \quad \begin{aligned} \alpha_I &= \alpha_0 \frac{\Delta}{\omega_I} \frac{C_S \tau_I W_+}{1 + W_+ C_S \tau_I (1 + \frac{n}{N} \frac{\tau_S}{\tau_I}) + (\frac{\omega_I - \Delta}{\omega_L})^2 \tau_d W_+} = \\ &= \beta_L \frac{\omega_S}{\omega_I} \frac{C_S \tau_I W_+}{1 + W_+ C_S \tau_I (1 + \frac{n}{N} \frac{\tau_S}{\tau_I}) + (\frac{\omega_I - \Delta}{\omega_L})^2 \tau_d W_+} \end{aligned}$$

per concentrazioni di spin S molto inferiori agli spin I, $N \ll n$ ed allora $C_S = (N/N+n) \approx N/n$, $C_I \approx 1$, inoltre quando $\Delta = \omega_S - \omega = \omega_S - (\omega_S - \omega_I)$, si ottiene:

$$(5.23) \quad a_I = \beta_L \frac{\omega_S}{\omega_I} \frac{(N/n) \tau_I W_+}{1+W_+ \frac{N}{n} \tau_I (1 + \frac{n}{N} \frac{\tau_S}{\tau_I})}$$

Mentre la temperatura inversa degli elettroni è:

$$(5.24) \quad a_S \Delta = \frac{\beta_L \omega_S \left[1+W_+ \tau_I C_S + W_+ \tau_I C_I \frac{\tau_S}{\tau_I} + \left(\frac{\omega_I - \Delta}{\omega_L} \right)^2 \tau_d W_+ \right] - C_I \frac{\tau_S}{\tau_I} \Delta \beta_L \frac{\omega_S}{\omega_I} \tau_I W_+}{1+W_+ \tau_I C_S \left(1 + \frac{C_I}{C_S} \frac{\tau_S}{\tau_I} \right) + \left(\frac{\omega_I - \Delta}{\omega_L} \right)^2 \tau_d W_+}$$

Nel sistema di riferimento ruotante quando $\Delta = \omega_I$, $C_S \approx N/n$, $C_I \approx 1$ si ottiene:

$$(5.25) \quad a_S \Delta = \beta_L \omega_S \frac{1+W_+ \tau_I \frac{N}{n}}{1+W_+ \tau_I \frac{N}{n} \left(1 + \frac{n}{N} \frac{\tau_S}{\tau_I} \right)}$$

Se inoltre $n/N (\tau_S / \tau_I) \ll 1$, si ottiene:

$$(5.26) \quad \Delta a_S = \beta_L \omega_S$$

mentre per $W \tau_I \gg 1$ da (5.23) otteniamo:

$$(5.27) \quad a_I \omega_I = \Delta a_S = \beta_L \omega_S \left(1 + \frac{n}{N} \frac{\tau_S}{\tau_I} \right)^{-1}$$

Infine la temperatura inversa della interazione risulta essere:

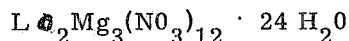
$$(5.28) \quad \beta = \frac{\omega_I - \Delta}{\omega_L^2 C_I} \frac{\tau_d}{\tau_S} \Delta a_S$$

Essa per $\Delta = \omega_I$ da $\beta = 0$.

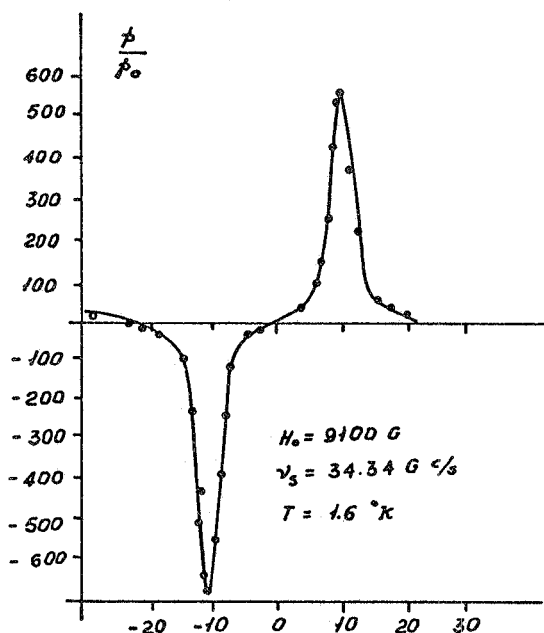
Dalla (5.28) si nota che quando la frequenza di pompaggio è esattamente centrata su di una delle righe laterali dello spettro elettronico, la energia di interazione non è mutata, cioè si ritorna al caso proprio della teoria di Bloembergen. Non si ha raffreddamento o riscaldamento del sistema di spin S, infatti $\beta = 0$. Gli spin S rimangono alla temperatura, T_0 , del termostato. In questo caso l'energia dipolo-dipolo non scambia energia media e non fa sentire i suoi effetti, a parte gli effetti quantistici. In definitiva si hanno due punti di vista: dell'effetto solido: 1) trasferimento di energia del sistema S, a temperatura T_0 del termostato, al sistema I. Essi stanno nel sistema del laboratorio, caso trattato nel paragrafo 3.3, pe

rò è necessario che le frequenze di pompaggio stiano esattamente al centro delle righe laterali; 2) mescolamento termico tra il sistema S nel riferimento ruotante ed il sistema I nel laboratorio. Naturalmente il secondo punto di vista comprende il primo come caso particolare.

Attualmente la sostanza a cui si può applicare con buona approssimazione questa teoria è il sole diamagnetico



drogato con l'impurità paramagnetica Nd^{3+} . Questo sale ha uno spettro elettronico, fig. 5, sufficientemente risolto da dare magnetizzazioni del protone sufficientemente amplificate quando la frequenza di pompaggio avviene ad ω_+ od ω_- .



La fig. 16 mostra il comportamento della magnetizzazione protonica sotto pompaggio costante in funzione del campo magnetico, la caratteristica principale dello spettro di magnetizzazione è la separazione dei due massimi, oltre all'alto valore di polarizzazione raggiunto $\simeq 30\%$.

FIG. 16 - Rapporti del segnale di polarizzazione dei protoni sotto pompaggio al segnale dei protoni all'equilibrio Boltzmanniano, nel sole LMN + 1% Nd.

$$P_0 = 2.4 \times 10^{-5} \frac{39.75 \text{ M(c/s)}}{1.6 \text{ (OK)}} = 5.956 \cdot 10^{-4}$$

(V. Montelativi - Lab. Nat. Frascati).

Nelle figure 17, 18, 19 si danno alcuni valori sperimentali.

5.3. - L'effetto solido non risolto. -

Nel caso in cui l'effetto solido è non risolto allora la frequenza di pompaggio interessa tutte le righe dello spettro degli spin S e le equazioni (5, 21) debbono essere completate da un termine che implica una probabilità di transizione indotta, W_0 , la cui regola di selezione è $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$; non solo, ma saranno operati contemporaneamente le due probabilità di transizione W_+ e W_- .

Il sistema di equazioni di evoluzione delle temperature inverse è ora:

$$(5.29) \quad \frac{da_I}{dt} = - \frac{C_S}{\omega_I} W_+ \left[a_I \omega_I - \alpha_S \Delta - \beta (\omega_I - \Delta) \right] - \\ - \frac{C_S}{\omega_I} W_- \left[a_I \omega_I + \alpha_S \Delta - \beta (\omega_I + \Delta) \right] - \tau_I^{-1} (a_I - \beta_L)$$

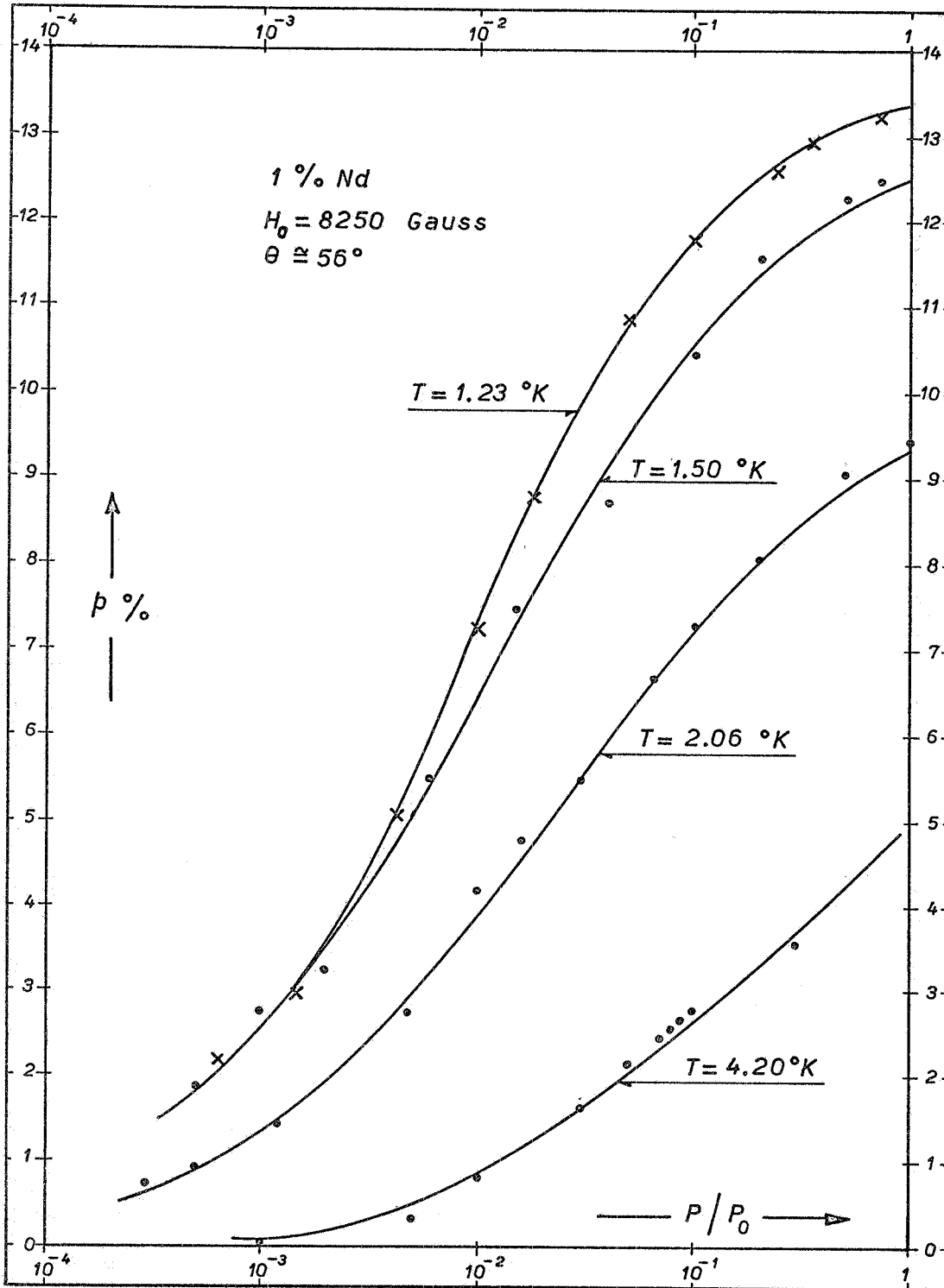


FIG. 17 - Polarizzazione in funzione della potenza di pompaggio, nel sale LMN + 1% Nd (G. Baldacchini, V. Montelatici - Lab. Naz. di Frascati).

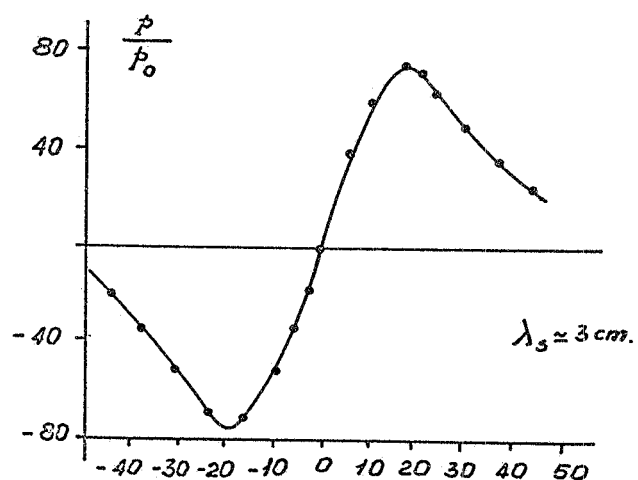


FIG. 19 - Polarizzazione in LMN + 1% Ce (Swanenburg, Van den Henvel, Paulis - *Physica* 33, 707, 1967).

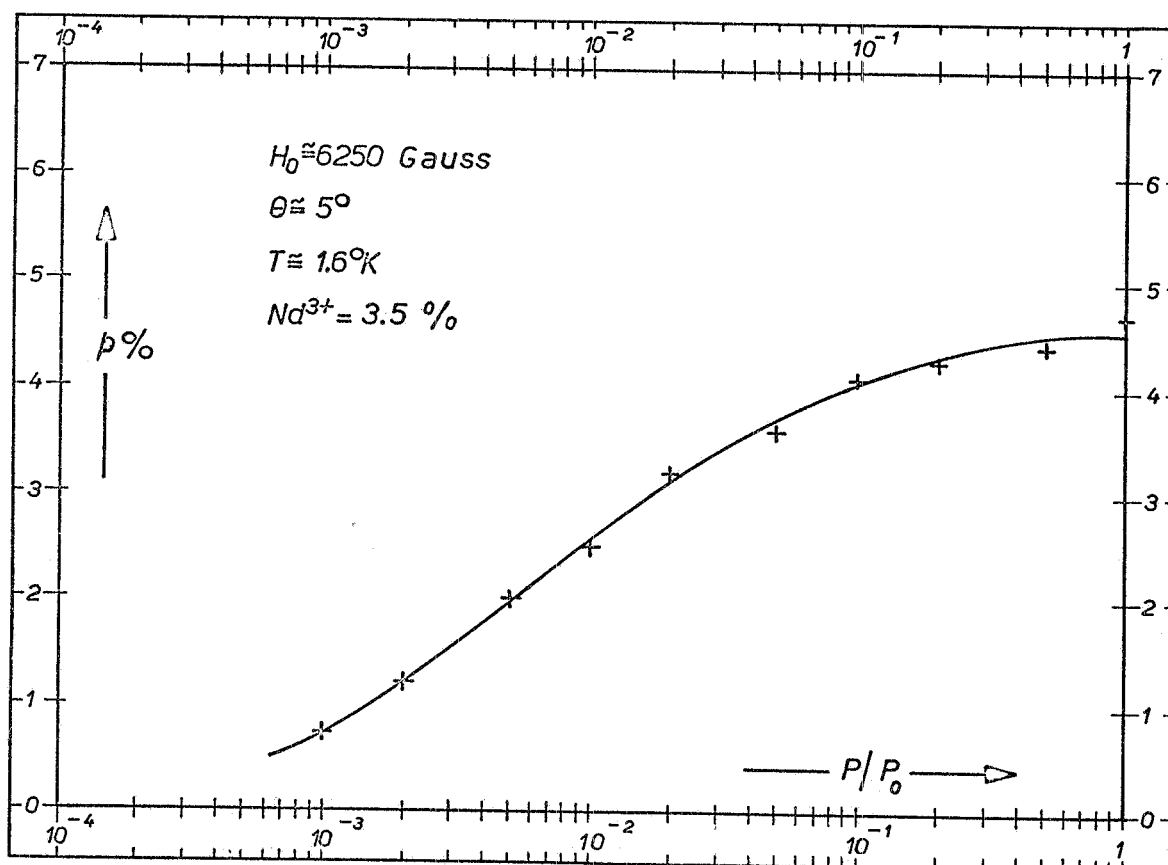


FIG. 18 - Polarizzazione in funzione della potenza di pompaggio nel sale LMN + 3.5% Nd (G. Baldacchini, V. Montelatici - LNF).

$$\frac{d\alpha_S}{dt} = -W_o(\alpha_S - \beta) - \tau_S^{-1}(\alpha_S - \beta_L \frac{\omega_S}{\Delta})$$

(5.29)

$$\frac{d\beta}{dt} = W_o \frac{\Delta^2}{C_I \omega_L^2} (\alpha_S - \beta) - \tau_d^{-1}(\beta - \beta_L)$$

La soluzione stazionaria di (5.20) è

$$\alpha_I = \frac{\beta_L + C_S \frac{\Delta}{\omega_I} (W_+ - W_-) \tau_I (\alpha_S - \beta) + C_S \tau_I (W_+ + W_-) \beta}{1 + \tau_I C_S (W_+ + W_-)}$$

$$(5.30) \quad \alpha_S = \beta_L \frac{\omega_S}{\Delta} \frac{1 + W_o \tau_d \frac{\Delta^2}{C_I \omega_L^2}}{1 + W_o (\tau_S + \tau_d \frac{\Delta^2}{C_I \omega_L^2})}$$

$$\beta = \beta_L \frac{\omega_S}{\Delta} \frac{W_o \tau_d \frac{\Delta^2}{C_I \omega_L^2}}{1 + W_o (\tau_S + \tau_d \frac{\Delta^2}{C_I \omega_L^2})}$$

che da per la temperatura inversa dei protoni, avendo trascurato β_L :

$$(5.31) \quad \alpha_I = \beta_L \frac{\omega_S}{\omega_I} \frac{C_S \tau_I (W_+ - W_-) + C_S \tau_I (W_+ + W_-) W_o \tau_d \frac{\omega_I \Delta}{C_I \omega_L^2}}{\left[1 + \tau_I C_S (W_+ + W_-) \right] \left\{ 1 + W_o \left[\tau_S + \tau_d \frac{\Delta^2}{C_I \omega_L^2} \right] \right\}}$$

Si nota che per $\omega = \omega_S - \omega_I$ si hanno termini supplementari in cui compare W_o . L'effetto solido non è più piccato come nel caso in cui le righe sono molto strette, ma assume l'andamento dispersivo; l'esperienza è stata eseguita su $\text{La}_3\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \times 24\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{ Ce}$. Nel Ce le righe dello spettro elettronico sono sufficientemente larghe da mettere in evidenza questo andamento (fig. 19).

APPENDICE -

Sia l'Hamiltoniano

$$(A.1) \quad H = H_0 + V$$

ove H_0 è l'Hamiltoniano non perturbato con f. d. 0. ψ_{0i} e autovalori E_{0i} . V è un Hamiltoniano perturbativo formato dal prodotto di una grandezza costante ε per certi operatori, lo scriveremo $V = \varepsilon H''$.

La soluzione di (A.1) nelle autofunzioni e autovalori è dalla teoria della perturbazione:

$$(A.2) \quad \psi_i = \psi_{0i} + \varepsilon \sum_j \frac{\langle \psi_{0i} | H'' | \psi_{0j} \rangle}{E_j - E_i} \psi_{0j}$$

$$(A.3) \quad E_i = E_{0i} + \varepsilon \langle \psi_{0i} | H'' | \psi_{0i} \rangle + \varepsilon^2 \sum_j \frac{|\langle \psi_{0i} | H'' | \psi_{0j} \rangle|^2}{E_j - E_i}$$

Teniamo presente che il termine perturbativo connette stati per cui $i \neq j$, e non ha elementi di matrice tale che $i = j$. Cioè si hanno autofunzioni al primo ordine in ε , ma non si hanno autovalori al primo ordine in ε ; bensì si hanno autovalori al secondo ordine in ε^2 .

Per comodità scriveremo le (A.2) e (A.3) nella forma

$$(A.4) \quad \psi = \psi_0 + \frac{\varepsilon}{E_0} \psi_1; \quad E = E_0 + \left(\frac{\varepsilon}{E_0}\right)^2 E_2$$

ove con E_0 si intende il più piccolo dei valori $E_j - E_i$; ψ_1 e E_2 sono gli elementi di matrice dovuti a H'' .

Ci proponiamo di legare l'Hamiltoniano H con l'Hamiltoniano H_0 tramite un operatore unitario in un certo grado di approssimazione.

A questo scopo cerchiamo un insieme di f. d. 0. della forma:

$$(A.5) \quad \psi = e^{-iS} \psi_0 = \left(1 - iS - \frac{S^2}{2} + \dots\right) \psi_0$$

ove S è un operatore Hermitiano. Gli elementi di matrice di H saranno ($i \neq j$):

$$(A.6) \quad \int \psi_i^* H \psi_j d\tau = \int (e^{-iS} \psi_{0i})^* H e^{-iS} \psi_{0j} d\tau = \int \psi_{0i}^* e^{iS} H e^{-iS} \psi_{0j} d\tau = \\ = \int \psi_{0i}^* H' \psi_{0j} d\tau$$

Si deve, perciò, cercare l'Hamiltoniano trasformato $H' = e^{iS} H e^{-iS}$.

$$\begin{aligned}
H' &= e^{iS} H e^{-iS} = (1+iS - \frac{S^2}{2} + \dots) H (1 - iS - \frac{S^2}{2} + \dots) = \\
&= (1 + iS - \frac{S^2}{2}) (H - i H S - H \frac{S^2}{2}) = H - iHS - H \frac{S^2}{2} + \\
(A.7) \quad &+ iSH - i^2 SHS - \frac{i}{2} SH S^2 - \frac{S^2}{2} H + \frac{i}{2} S^2 H S + \frac{1}{4} S^2 H S^2 = \\
&= H - i [H, S] + (SHS - \frac{1}{2} S^2 H - \frac{1}{2} H S^2) - \frac{i}{2} (SHS^2 - S^2 HS) + \\
&+ \frac{1}{4} S^2 HS^2
\end{aligned}$$

Ora per confronto di (A.4) e (A.3) l'operatore S è dell'ordine di ϵ/E_0 per un elemento di matrice dell'ordine dell'unità; perciò si arresta lo sviluppo ai termini al primo ordine in S (cioè in ϵ/E_0).

Si ha:

$$H' = e^{iS} H e^{-iS} = H - i [H, S] = H_0 + V - i [H_0, S] - i [V, S]$$

Il secondo termine $V = \epsilon H''$ può essere eliminato se prendiamo l'operatore S in modo tale che risulti:

$$V = i [H_0, S]$$

Trascurando il commutatore $[V, S]$, poichè è dell'ordine di ϵ^2 , si ottiene:

$$H' = H_0$$

ovvero:

$$H_0 + V = H = e^{-iS} H_0 e^{iS}$$

Sviluppando in serie di S , si ha:

$$\begin{aligned}
H_0 + V &= (1 - iS) H_0 (1+iS) = (1-iS)(H_0 + iH_0 S) = H_0 - iSH_0 + iH_0 S - i^2 SH_0 S = \\
&= H_0 - i [S, H_0] + SH_0 S
\end{aligned}$$

l'ultimo termine, dell'ordine di ϵ^2 , è trascurato; per cui si ottiene il legame tra l'Hamiltoniano perturbato H e l'Hamiltoniano principale H_0 , tramite un operatore unitario al primo ordine da determinare con la relazione:

$$V = i [H_0, S]$$

La relazione richiesta in approssimazione al secondo ordine negli autovalori è

54.

$$H \equiv H_0 + \varepsilon H'' = H_0 - i [S, H_0]$$

Prendiamo di autovalori dell'Hamiltoniano $e^{-iS}H_0e^{iS}$ nella forma

$$E = E_0 + \varepsilon E_1 + \varepsilon^2 E_2$$

Avremo:

$$e^{-iS} H_0 e^{iS} \psi = E \psi$$

ove

$$\psi = e^{iS} \varphi_0 = (1 - iS) \psi_0$$

$$(1 - iS) H_0 \psi_0 = (E_0 + \varepsilon E_1 + \varepsilon^2 E_2) (1 - iS) \psi_0$$

$$\begin{aligned} H_0 \psi_0 - i S H_0 \psi_0 &= E_0 \psi_0 - i E_0 S \psi_0 + \varepsilon E_1 \psi_0 - \varepsilon (\varepsilon E_2 \psi_0 + \\ &+ i \varepsilon E_2 S \psi_0 + i E_1 S \psi_0) \end{aligned}$$

ove i termini al primo ordine in ε sono identicamente nulli poichè gli stati con in dicesi $i = j$ sono nulli. Poichè al primo membro si hanno gli autovalori di H si ha che la differenza tra gli autovalori perturbati e quelli dell'Hamiltoniano principale H_0 differiscono per termini al secondo ordine in ε .

BIBLIOGRAFIA -

- (1) - A. Abragam, The principles of nuclear magnetism (Oxford Press, 1961).
- (2) - A. Abragam, M. Borghini, in Proc. in Low Temp. Phys., Amsterdam (1964), vol. 4.
- (3) - Proc. Int. Conference on Polarized Targets and Ion Source, Saclay, 1966 (CEN, Saclay).
- (4) - M. Goldman, Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids (Oxford Press, 1970).
- (5) - M.J. Klein, P.H.E. Meijer and A. Abragam, Phys. Rev. 96, 250 (1954).
- (6) - W.G. Proctor, Phys. Rev. 109, 1441 (1958).
- (7) - Block, Phys. Rev. 70, 460 (1946).
- (8) - N. Bloembergen, Thesis, Leiden (1948).
- (9) - A.G. Redfield, Phys. Rev. 98, 1787 (1955).
- (10) - B.N. Provotorov, Sov. Phys. JETP 14, 1126 (1962).
- (11) - M. Goldman, Physique 25, 843 (1964).
- (12) - J. Ubersfeld, J.L. Motchane and E. Erb, Coll. Int. LXXXVI, Centre Nat. Rech. Scientifique, Paris, 1958).
- (13) - C.D. Jeffries, Phys. Rev. 117, 1056 (1960).
- (14) - O.S. Leifson and C.D. Jeffries, Phys. Rev. 122, 1781 (1961).
- (15) - J.J. Schumugge and C.D. Jeffries, Phys. Rev. 138, A 1785 (1965).
- (16) - J.C. Wheatley, D.E. Vilches and W.R. Abel, Physics 4, 1 (1968).
- (17) - K.H. Langley and C.D. Jeffries, Phys. Rev. 152, 358 (1966).
- (18) - J.R. McColl and C.D. Jeffries, Phys. Rev. 1, 2917 (1970).
- (19) - M.J. Steenland and H.A. TolHock, Prog. in Low Temp. Phys. (North-Holland, 1957).
- (20) - V. Montelatici, Nuovo Cimento 47 B, 104 (1967).
- (21) - G. Baldacchini and V. Montelatici, Nuovo Cimento 69 B, 253 (1970).
- (22) - J. Pescia, Physique, 27, 782 (1966).
- (23) - L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Statistical Physics (London, 1958).
- (24) - I. Prigogine, Thermodynamics of Irreversible Processes, (London, 1961).
- (25) - A.J.F. Siegert, Phys. Rev. 76, 170 B (1949).
- (26) - M.W.P. Strandberg, Phys. Rev. 110, 65 (1958).
- (27) - B.W. Faughnom, and M.W.P. Strandberg, Phys. Chem. Solids 19, 155 (1961).
- (28) - P.L. Scott and C.D. Jeffries, Phys. Rev. 110, 65 (1958).
- (29) - A.G. Redfield, Science 164, 1015 (1969).
- (30) - C.P. Suchter, Principles of magnetic Resonance (Harper Int., London, 1963).
- (31) - I. Solomon and J. Ezratty, Phys. Rev. 127, 78 (1962).
- (32) - I. Solomon, Proc. Colloque Ampere 1962 (North. Holland, Amsterdam).
- (33) - N. Bloembergen, S. Shapiro, P.S. Pershan and J.D. Artman, Phys. Rev. 114, 445 (1959).
- (34) - W.J.C. Grant, Phys. Rev. 134, A1554 (1964).

INDICE -

INTRODUZIONE

1.1. - Parametri di orientazione	pag.	3
1.2. - Il metodo statico	"	3
1.3. - Conclusioni	"	5
2.1. - La polarizzazione dinamica, ed il ruolo della interazione dipolare magnetica	"	6
2.2. - Schema della polarizzazione dinamica, valutazione degli ordini di grandezza dei parametri di orientazione, condizioni necessarie.	"	13
3.1. - Teoria dell'effetto solido con righe molto strette	"	16
3.2. - Brevi considerazioni sul rilassamento nei cristalli ionici	"	18
3.3. - Teoria dell'effetto solido dal punto di vista termodinamico	"	19
3.4. - Linearizzazione	"	26
4.1. - La teoria moderna della risonanza magnetica	"	28
4.2. - I risultati della teoria di Provotorov	"	32
4.3. - Fenomenologia del mescolamento termico tra due insiemi di spin, condizioni necessarie	"	38
5.1. - L'effetto solido risolto	"	42
5.2. - La soluzione stazionaria	"	46
5.3. - L'effetto solido non risolto	"	48

APPENDICE