

ГИПЕРПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКИ СО СПИНОВЫМ ОБМЕНОМ

*Г. Ю. Григорьев¹, А. С. Лагутин¹, А. В. Максимычев²,
Л. И. Меньшиков^{1,2,*}, П. Л. Меньшиков^{1,2}*

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва
² Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

Дан обзор теоретических представлений о механизмах получения гиперполяризованных по магнитному моменту ядер ^{129}Xe путем оптической накачки щелочных атомов с их последующим столкновительным спиновым обменом с изотопами благородных газов (SEOP). Для полноты изложения также представлен краткий обзор других известных методов поляризации магнитных моментов ядер. При описании наиболее важного в SEOP процесса передачи спиновой поляризации от электронов к ядрам использована простая квантово-механическая модель этого процесса.

A review of the theoretical concepts on the mechanisms of obtaining magnetically hyperpolarized ^{129}Xe nuclei by optical pumping of alkali atoms with their subsequent collisional spin exchange with noble gas isotopes (SEOP) is given. For the sake of completeness, a brief review of other known methods for the polarization of the magnetic moments of nuclei is also presented. In describing the most important process in SEOP for the transfer of spin polarization from electrons to nuclei, a simple quantum mechanical model of this process is used.

PACS: 32.80.Xx; 29.25.Pj; 24.70.+s

ВВЕДЕНИЕ

В медицинской диагностике широко применяется магнитно-резонансная томография (МРТ), которая отличается прежде всего минимальным воздействием на организм, в то же время дает обширную информацию о состоянии различных органов пациентов. Однако чувствительность МРТ-диагностики при использовании ЯМР-сигналов от протонов очень низкая, поскольку при обычных условиях поляризация протонов в магнитном поле томографа составляет порядка 10^{-5} . Предпринимаются попытки повысить чувствительность МРТ путем увеличения магнитного поля томографов, применения малошумящих усилителей, введения

* E-mail: mleonid1954@mail.ru

контрастных агентов. Наиболее перспективным средством решения этих задач представляется увеличение различными способами степени поляризации детектируемых ядер.

Степень спиновой поляризации ядра со спином K определяют как $\psi = \overline{K}_z/K$, где \overline{K}_z — среднее значение проекции спина на ось квантования. При таком определении $-1 \leq \psi \leq 1$. Во избежание излишних подробностей будем иногда опускать знак и говорить о модуле этой величины. Величина $n\hbar\langle K_z \rangle = n\hbar\psi_{Xe}/2$, где n — объемная плотность поляризованных ядер, представляет собой их суммарный спиновый момент количества движения в единице объема.

Использование в МРТ гиперполяризованных (ГП) ядер, т.е. ядер со степенью поляризации ядерных спинов, близкой к единице ($\psi \sim \sim 0,2-0,7$), позволяет на несколько порядков увеличить контрастность и разрешение МРТ [1–3]. ЯМР-сигналы от ГП-ядер улавливаются при их миллимолярных концентрациях внутри организмов, что позволяет визуально проследить за процессами метаболизма и исследовать отдельные функции органов. Стабильный ГП-поляризованный изотоп ^{129}Xe является отличным зондом в МРТ при исследованиях структуры и функции легких, а биомаркеры на его основе применимы для диагностики широкого спектра как легочных, так и других заболеваний [4–6]. Высокая интенсивность ЯМР-сигналов от этих ядер позволяет на два-три порядка уменьшить требуемую величину магнитного поля, что существенно удешевляет стоимость медицинского оборудования. Кроме того, существенно, вплоть до секунд, сокращается время МРТ-обследования пациентов.

В разд. 1 кратко обсуждаются известные методы поляризации магнитных моментов ядер. Они очень разнообразны, но объединены общим принципом: сначала тем или иным способом в определенном пространственном направлении поляризуются спины электронов, а затем за счет сверхтонкого взаимодействия (СТВ) электроны передают часть поляризации ядрам.

Разд. 2 статьи посвящен ретроспективному анализу развития теоретических представлений о самом эффективном методе получения ГП-ядер — оптической поляризации спинов валентных электронов щелочных атомов с последующей передачей этой поляризации ядрам ^{129}Xe (Spin Exchange Optical Pumping, SEOP).

Основные процессы, происходящие при SEOP, более детально обсуждаются в разд. 3. В трех последующих разделах дается их количественное описание в рамках простой квантово-механической модели.

Оценки теоретически достижимой степени поляризации ядер ксенона приведены в разд. 7.

В заключении суммированы выводы, а также обсуждаются новые возможные области применения приложения ГП-ядер.

Наконец, в приложении приведен расчет эффекта усиления передачи поляризации от электронов к ядрам за счет обменного взаимодействия между электронами, являющегося следствием их тождественности.

1. МЕТОДЫ МАГНИТНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

Для общности в этом разделе совсем кратко обсудим некоторые другие подходы к получению поляризованных ядер. Их описание выходит за рамки данного обзора, посвященного теории процессов SEOP.

Спин-поляризованные ядра изначально стали использоваться в физике элементарных частиц и атомного ядра. Создание пучков таких ядер подробно рассмотрено в обзоре [7].

Пучки поляризованных протонов и дейтронов, как правило, получают двумя методами: атомного пучка и Завойского–Лэмба [8, 9]. В первом случае атомы водорода, образующиеся при диссоциации молекул водорода в высокочастотном безэлектродном разряде, разделяются по спиновым состояниям сверхтонкой структуры в неоднородном магнитном поле $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ по методу Штерна–Герлаха. После вылета из поля простой конфигурации имеются два атомных пучка с проекциями спина электрона $+1/2$ и $-1/2$. Ионизуя атомы в одном из них, получаем ядра со средней степенью поляризации $\psi \sim 1/3$, которая определяется прецессией спинов электрона и ядра под действием СТВ. Применяя более сложное магнитное поле, получают более высокие величины ψ .

Метод Завойского–Лэмба изыщен, но более сложен в исполнении. Пучок протонов пропускают сквозь пары цезия, в результате чего часть протонов подхватывает электрон и превращается в атомы водорода. Сечение перезарядки резко возрастает с уменьшением разности энергий электрона в начальном (цезий) и конечном (водород) состояниях [10]. По этой причине атомы водорода образуются главным образом в $2S$ - и $2P$ -состояниях. В состояниях $2P$ они быстро девозбуждаются с испусканием $E1$ -фотонов. Состояние $2S$ является долгоживущим ($\tau = 1/7$ с). Атомы, находящиеся в состоянии $2S_{1/2}$, попадают в область магнитного поля с индукцией $B \approx 570$ Гс, в котором происходит зеемановское

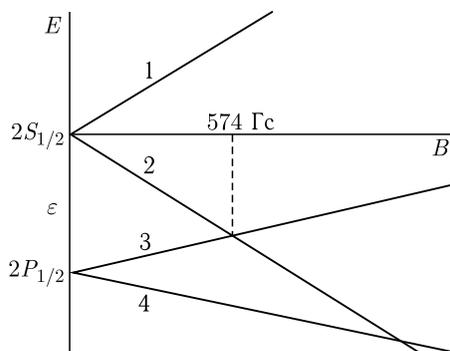


Рис. 1. Зеемановское ($B \neq 0$, $E = 0$) расщепление уровней энергии атома водорода в состояниях с главным квантовым числом $n = 2$ и полным моментом электрона $j = 1/2$ ($\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$). $\varepsilon \approx 4 \cdot 10^{-6}$ эВ — лэмбовский сдвиг уровня $2S_{1/2}$

расщепление их уровней (рис. 1). При этом вначале они с равной вероятностью находятся в состояниях 1 и 2 с орбитальным моментом $l = 0$.

Помимо магнитного в указанной области имеется слабое электрическое поле $E \sim 15$ В/см, которое смешивает состояния 1 и 2 с имеющими противоположную четность состояниями 3 и 4, в которых $l = 1$. В поле $B \approx 570$ Гс, как видно из рисунка, зеемановские энергии состояний 2 и 3 совпадают, поэтому их смешивание наибольшее, а пересечение уровней 2 и 3 превращается в квазипересечение. По этим причинам атомы в состоянии 2 быстро девозбуждаются. Напротив, в состоянии 1 в силу слабости приложенного электрического поля примесь состояний с $l = 1$ мала, поэтому при пролете сквозь указанную область с полем такие атомы практически не девозбуждаются. Добавим, что электрон в состоянии 1 поляризован, поскольку проекция спина на направление магнитного поля равна $+1/2$.

Одновременно с идеей [8] Завойский предложил еще один метод [11]. Протонный пучок пропускается сквозь намагниченную до насыщения ферромагнитную пленку, в которой он при подходящем выборе скорости с вероятностью $\sim 0,5$ подхватывает поляризованный электрон. Покажем, что в результате протон будет поляризован.

Для пары электрон–ядро имеем четыре вектора состояний:

$$\Phi_1 = \alpha a, \quad \Phi_2 = \alpha b, \quad \Phi_3 = \beta a, \quad \Phi_4 = \beta b. \quad (1)$$

В выражениях (1) спиновые функции α и a описывают электрон и ядро со спинами, направленными вдоль магнитного поля (ось z), β и b — против. Гамильтониан СТВ в атоме водорода равен

$$\hat{H}_C = \Delta E(\mathbf{K}s),$$

где $\Delta E = \hbar\omega = 0,6 \cdot 10^{-5}$ эВ — энергия сверхтонкого расщепления, $\omega = 2\pi c/\lambda = 0,9 \cdot 10^{10}$ с $^{-1}$, $\lambda = 21$ см. Сразу после вылета из пленки с вероятностями $1/2$ атом находится в состояниях Φ_1 или Φ_2 . Решая уравнение Шредингера с указанным гамильтонианом, находим поляризацию протонов в полученных атомах:

$$\psi = 2\bar{K}_z = \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right).$$

Таким образом, средняя по времени поляризация составляет 50%.

В опыте Ву [12] по доказательству несохранения четности в слабых взаимодействиях ядра ^{60}Co поляризовались с использованием метода Гортера–Розе–Блини [13, 14]. Вещество, содержащее предназначенные для поляризации ядра, а также парамагнитные атомы, радикалы или ионы, помещается в сильное магнитное поле и охлаждается до низкой температуры. Поляризованные таким образом неспаренные электроны посредством СТВ передают спиновый момент целевым ядрам, после чего магнитное поле выключается, как в [13], или уменьшается по величине,

как в [14]. С целью увеличения величины ψ Хуцишвили предложил использовать вместо парамагнетиков ферромагнетики и создал соответствующую экспериментальную методику [15, 16].

В исследованиях структуры материалов с использованием ядерного магнитного резонанса часто применяется эффект Оверхаузера [17, 18], позволяющий работать при комнатной температуре. Вначале он был предсказан и обнаружен в металлах, электронный газ которых является парамагнитным [19], и позже распространен на вещества других типов, в которых имеются неспаренные электроны — парамагнитные примеси (см. обзор [20] и монографию [21]). Пусть, например, имеются расположенные рядом атом с неспаренным электроном и диамагнитный атом с ядром, имеющим спин $K = 1/2$, ЯМР-сигнал от которого предполагается уловить (в исследуемом образце имеется, конечно же, множество таких пар атом-атом). Они помещены во внешнее магнитное поле B , создающее зеемановское расщепление уровней электрона и ядра. Эффект состоит в том, что, вызывая ЭПР-переход между электронными состояниями, при определенных условиях можно на три порядка усилить ЯМР-сигнал от ядра соседнего атома, что для исследователя открывает широкие возможности. Поясним это обстоятельство.

Энергии состояний (1) в поле B равны (предполагается, что зеемановское расщепление намного превышает сверхтонкое):

$$\begin{aligned} E_1 &= (\mu_e - \mu_n)B, & E_2 &= (\mu_e + \mu_n)B, \\ E_3 &= (-\mu_e - \mu_n)B, & E_4 &= (-\mu_e + \mu_n)B. \end{aligned} \quad (2)$$

Эффект Оверхаузера наблюдается, например, когда диполь-дипольное сверхтонкое взаимодействие \hat{H}_D между магнитными моментами электрона (μ_e) и ядра (μ_n) мало по сравнению с контактными \hat{H}_C , что иногда имеет место (см. приложение). В этом случае в процессах, в которых меняется проекция ядерного спина, преобладают так называемые flip-flop-переходы между состояниями Φ_2 и Φ_3 (см. (1)), когда ядерный спин переворачивается одновременно с электронным. В жидкости это происходит в основном из-за вызванных случайными перемещениями атомов флуктуаций магнитного поля, созданного электроном в точке нахождения ядра, а в твердых телах — из-за спин-решеточной и спин-спиновой релаксации электронной намагниченности.

При тепловом равновесии вероятности нахождения пары в указанных состояниях (населенности) определяются формулами

$$\begin{aligned} n_1 &\approx \frac{1 - \delta_e + \delta_n}{4}, & n_2 &\approx \frac{1 - \delta_e - \delta_n}{4}, \\ n_3 &\approx \frac{1 + \delta_e + \delta_n}{4}, & n_4 &\approx \frac{1 + \delta_e - \delta_n}{4}, \end{aligned}$$

где

$$\delta_e = \frac{\mu_e B}{kT}, \quad \delta_n = \frac{\mu_n B}{kT}.$$

Эти формулы получены путем разложения бoльцмановской экспоненты в ряд Тейлора по малым величинам δ_e и δ_n . Поляризация ядер при этом мала и равна

$$\psi_n = n_1 + n_3 - n_2 - n_4 = \delta_n \sim 10^{-5}. \quad (3)$$

Из (3)

$$\frac{n_4}{n_2} \approx 1 + 2\delta_e, \quad \frac{n_3}{n_2} \approx 1 + 2\delta_e + 2\delta_n. \quad (4)$$

Образец помещается в переменное поле, резонансное с переходами $1 \rightleftharpoons 3$, причем достаточно сильное, чтобы скорость вызванных этим полем переходов намного превышала такую для релаксационных переходов с переворотом спина электрона $1 \rightleftharpoons 3$. В результате населенности состояний 1 и 3 выравниваются. Поле должно быть узкополосным, чтобы не вызывало другие переходы, из которых, согласно указанным выше условиям наблюдения эффекта, остаются существенными только релаксационные переходы с переворотом спина электрона $2 \rightleftharpoons 4$, а также flip-flop-переходы $2 \rightleftharpoons 3$. Резонансное поле не влияет на скорости этих переходов. По этой причине между соответствующими населенностями выполняются прежние соотношения Больцмана (4). Теперь вместе с соотношениями (4) имеем $n_1 \approx n_3$. Отсюда, из (4), с учетом соотношений $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 1$ и с учетом (3) получаем

$$\psi_n = \delta_n + \frac{1}{2}\delta_e \sim 10^{-2}, \quad (5)$$

где мы пренебрегли малой величиной δ_n .

Сравнение (3) и (5) показывает, что насыщение электронного перехода $1 \rightleftharpoons 3$ СВЧ-волной приводит к усилению сигнала ЯМР в радиодиапазоне в $\sim 10^3$ раз. Причиной, как указывалось, является преобладание flip-flop-переходов над всеми другими, сопровождающимися изменением проекции спина ядра.

Оверхаузер изложил свою идею не самым лучшим образом, поэтому на признание этого эффекта потребовалось длительное время. По этой причине поясним последовательность происходящих событий, используя рис. 2, на котором изображены уровни энергий состояний (1), пронумерованные их соответствующими номерами 1, 2, 3 и 4. Слева от номеров указаны населенности уровней при тепловом равновесии. Поскольку скорости резонансного перехода $1 \rightleftharpoons 3$ намного превосходят такие для релаксационных переходов $2 \rightleftharpoons 3$ и $2 \rightleftharpoons 4$, то сразу после включения СВЧ-поля происходит выравнивание населенностей уровней 1 и 3 и они становятся равными $1/4$. При этом с уровня 3 на уровень 1 уходит доля пар атом-атом, равная $\delta_e/4$, а населенности уровней 2 и 4 остаются прежними. Все это происходит слева от штриховой линии. Справа от этой линии действуют более медленные релаксационные процессы. Поскольку населенность уровня 3 под действием СВЧ-поля уменьшилась, то для восстановления бoльцмановского равновесия (4) между уровнями 2 и 3 с уровня 2 на уровень 3 уходит доля пар x . Из них под действием

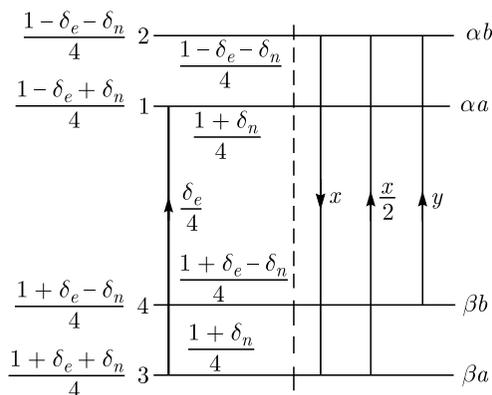


Рис. 2. Пояснение к эффекту Оверхаузера

СВЧ-поля доля $x/2$ сразу же уходит на уровень 1, что восстанавливает постоянное равенство населенностей $n_1 \approx n_3$. Из-за указанного выше ухода доли x нарушается больцмановское равновесие между уровнями 2 и 4. Для его восстановления на уровень 2 с уровня 4 приходит доля пар y . Пользуясь рис. 2, с учетом сказанного получаем следующие выражения для установившейся под воздействием резонансного СВЧ-поля населенности:

$$n_1 = n_3 = \frac{1 + \delta_n}{4} + \frac{x}{2}, \quad n_4 = \frac{1 + \delta_e - \delta_n}{4} - y, \quad n_2 = \frac{1 - \delta_e - \delta_n}{4} - x + y.$$

Отсюда и из соотношений (4) следует

$$x = \frac{\delta_e}{4}, \quad y = \frac{\delta_e}{8},$$

что позволяет найти конкретные выражения для установившихся населенностей, которым соответствует степень ядерной поляризации (5).

Теперь перейдем к рассмотрению некоторых методов получения ГП-ядер с использованием химических реакций. Сюда относятся химическая (ХПЯ, CIDNP) [22–27] и параводородо-индуцированная поляризация ядер (ПВИП, RHIP — Parahydrogen Induced Polarization) [28, 29].

Механизмы ХПЯ довольно разнообразны, и их детальное описание выходит за рамки данной статьи. ХПЯ происходит, например, при диссоциации молекулы на два радикала в присутствии магнитного поля. Если в молекуле электроны образуют ковалентную связь, то у радикалов спины электронов противоположны. Тогда получаем начальное состояние, схожее с таковым при насыщении электронного перехода в эффекте Оверхаузера, поэтому, казалось бы, дальше все происходит по похожему сценарию. Многочисленные опыты показали, что достигаемая при ХПЯ

степень поляризации по порядку величины хотя и согласуется с (5), но все же, как правило, отличается от нее в несколько раз. Удовлетворительное объяснение этого явления дано в работе [27]. Если при сближении рекомбинирующих радикалов имеются пересечения молекулярных термов, то за счет сверхтонкого взаимодействия вблизи точек пересечения происходит передача поляризации от электронов к ядрам. При этом пересечения превращаются в квазипересечения, а вероятности переходов определяются теорией Ландау–Зинера.

Свободная молекула параводорода не дает ЯМР-сигнала, поскольку суммарный спин протонов равен нулю. В методе ПВИП эта молекула присоединяется, например, к органической молекуле, скажем, в результате разрыва двойной связи $C = C$. Протоны оказываются в неравнозначных положениях X и Y . В результате возникают ЯМР-переходы с $\psi_p \approx 1$, соответствующие практически полной поляризации протонов.

Действительно, перекрытие орбитальных волновых функций протонов после их посадки на разные участки молекулы практически исчезает, поэтому с хорошей точностью их можно считать нетождественными, различными частицами. В таком случае в присутствии внешнего магнитного поля их гамильтониан записывается как

$$\hat{H} = -2\mu_p(\mathbf{B}_X \mathbf{K}_1 + \mathbf{B}_Y \mathbf{K}_2).$$

Здесь \mathbf{B}_X и \mathbf{B}_Y — векторы магнитных полей в точках нахождения протонов, которые из-за различающегося электронного окружения в общем случае немного отличаются друг от друга по величине $B = |\mathbf{B}|$ и направлению. Уровни энергии

$$E_1 = -\mu_p(B_X + B_Y), \quad E_2 = -\mu_p(B_X - B_Y), \quad E_3 = -E_2, \quad E_4 = -E_1$$

и соответствующие им приближенные спиновые функции для случая $B_X > B_Y$ приведены на рис. 3. Первый множитель в представленных на рисунке спиновых функциях соответствует проекции на направление магнитного поля \mathbf{B}_X спина протона, находящегося в положении X .

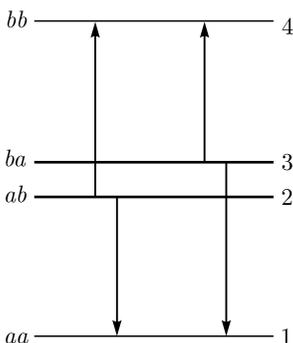


Рис. 3. Зеемановские уровни энергии протонов молекулы параводорода после присоединения ее атомов к органической молекуле

В основе метода ПВИП лежат два обстоятельства: а) посадка входящих в состав молекулы параводорода атомов на центры X и Y определяется взаимодействиями, не зависящими от спиновых переменных протонов, поэтому спины протонов при посадке не переворачиваются; б) в тех же обозначениях, что и на рис. 3, спиновая функция свободной молекулы параводорода равна $(ab - ba)/\sqrt{2}$. Отсюда ясно, что в конечном состоянии система оказывается с равной вероятностью в состоянии либо 2, либо 3. Состояния же 1 и 4 заселяются только в результате действия маловероятных релятивистских эффектов. В результате протоны проявляют себя как ГП-ядра при ЯМР-переходах, показанных стрелками на рис. 3.

В заключение данного вводного раздела совсем кратко упомянем другие применяемые на практике методы ГП.

Метод SABRE [30] (Signal Amplification By Reversible Exchange) является дальнейшим развитием ПВИП.

Динамическая ядерная поляризация (DNP) состоит из нескольких этапов [31]. Сначала нарабатывают радикалы, например, в электрохимических процессах. Затем при низких температурах и большом магнитном поле гиперполяризуют их неспаренные электроны. После этого радикалы добавляют в вещество, содержащее предназначенные для гиперполяризации ядра, где происходит передача спинового момента от электронов к ядрам.

Наконец, известен еще один метод — Brute-Force Hyperpolarization [32]. Образец охлаждают до ~ 2 К и помещают в поле ~ 10 – 15 Тл. Затем, когда это допустимо, используют при обычных температурах и различных, в том числе и низких, полях.

На практике самым популярным и эффективным методом получения ГП-ядер ^{129}Xe является оптическая накачка паров рубидия с последующим спиновым обменом с изотопом ксенона.

Степень поляризации магнитных моментов ядер ксенона при SEOP может достигать десятков процентов, а плотность поляризованных ядер (например, в случае растворения этих газов или заполнения ими пустых пространств в теле человека) может на несколько порядков превышать плотность поляризованных протонов [33, 34]. Молекулярная визуализация на гиперполяризованных газах дает существенные преимущества как при изучении биологических процессов в нормальной физиологии, так и в исследованиях различных заболеваний, определяя местоположение и относительную концентрацию молекул каждого вида, а также их окружение [1, 35, 36].

Подробное описание метода SEOP изложено в монографиях [1, 34, 37] и в ряде обзоров [33–41].

2. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДА SEOP

Наиболее часто используемым способом получения благородных ГП-газов является метод оптической накачки щелочных атомов с последующим спиновым обменом с изотопами благородных газов. Все дальнейшие разработки методики SEOP основаны на пионерских исследованиях ученых Ecole Normale Supérieure de Paris в конце 40-х – начале 50-х гг. XX в. [42–44]. В 1966 г. один из этих ученых (Alfred Kastler) был удостоен Нобелевской премии по физике за демонстрацию того, что электронный спиновый порядок может быть создан в парах щелочных металлов с использованием циркулярно поляризованного света [45].

Поперечные сечения для спинового обмена между валентными электронами атомов Rb и атомарными He, Ne, Kr и молекулярным водородом при их столкновениях были рассчитаны в работе [43]. Сделан вывод, что в результате обмена электронами интенсивность сверхтонкого контактного фермиевского взаимодействия между магнитными моментами валентного электрона и ядра ксенона значительно увеличивается, поэтому их классическим диполь-дипольным взаимодействием можно пренебречь (см. приложение). Кроме того, в указанной работе рассчитаны поперечные сечения дезориентации электронного спина Rb в результате спин-орбитальных взаимодействий при столкновениях с молекулярным водородом. Они оказались значительно больше, чем те, которые наблюдаются при дезориентации паров Rb с оптической накачкой.

В фундаментальной работе [38] рассмотрена оптическая накачка основных и метастабильных атомов и ионов. Представлен критический обзор 1960–1970 гг. по механизмам накачки, распространения света, процессам релаксации, спиновом обмене и по результатам опытов по оптической накачке ряда атомов, в том числе He, Ne, Ar, Kr, Xe.

В исследовании Хаппера и соавторов [47] показано, что спиновый обмен атомов щелочных металлов с тяжелыми благородными газами происходит главным образом в образуемых этими атомами долгоживущих ван-дер-ваальсовых молекулах. Сделано предположение, что передача поляризации от электронов к ядрам в этих комплексах определяется в основном спин-вращательным взаимодействием $\epsilon N s$ между вращательным моментом N пары щелочной металл – благородный газ и электронным спином s атома щелочного металла (см. п. 6.2), а также контактным сверхтонким взаимодействием $D_2 K s$ между s и ядерным спином K атома благородного газа (см. п. 6.1). Приведены точные формальные выражения для коэффициентов спиновой передачи, а также приближенные формулы, основанные на разложении по степеням параметра $(D_2/\epsilon N)^2$. Его малость была подтверждена более поздними опытами.

В статьях [48] и [49] показано, что наиболее важными рассматриваемыми физическими процессами при SEOP являются: 1) сохраняющие спин обменные столкновения между подобными или различающимися атомами щелочного металла, 2) разрушающие спиновую поляризацию

столкновения атомов щелочного металла друг с другом и с атомами буферного газа, 3) электронно-ядерные спин-обменные столкновения между атомами щелочных металлов и атомами ^3He или ^{129}Xe , 4) спиновые взаимодействия в молекулах Ван-дер-Ваальса, состоящих из Xe и атома щелочного металла, 5) оптическая накачка атомов щелочного металла лазерными фотонами, 6) пространственная диффузия атомов с последующей деполяризацией на стенках кюветы, 7) условия, необходимые для получения больших количеств спин-поляризованного газа ^3He или ^{129}Xe .

В течение первых 15 лет XXI в. процесс SEOP последовательно изучался, в результате чего произошел переход от получения детектируемого количества гиперполяризованных газов к возможности наработки и хранения этих газов в значительных количествах (литры) [1, 37, 50, 51], что отмечено в обзорах [33] и [52].

Второе десятилетие XXI в. ознаменовалось существенными достижениями как в экспериментальной технике [33, 34, 52, 53] и медицинских приложениях [4, 54–56], так и в теории SEOP, включая методы численного моделирования данного процесса [57, 58]. В последней работе предстает расчетная модель процессов SEOP с использованием оболочки с открытым кодом ElmerFEM-CSC. В модели учитываются эффекты гетерогенности паров щелочных металлов в оптических ячейках накачки и моделируются эффекты релаксации стенок гиперполяризованного газа с использованием диффузионной модели. Код поддерживает полные трехмерные решения для моделей оптической накачки и учитывает: 1) поглощение лазерного излучения, 2) концентрацию паров щелочных металлов, 3) параметры потока газовой смеси, 4) тепловые эффекты, обусловленные лазерной накачкой.

В работе [41] путем выбора значений скоростей отдельных элементарных процессов сделана попытка устранения сохранявшегося в течение последних 20 лет расхождения между предсказаниями общей теории оптической спиновой накачки и полученными в опытах значениями поляризации ^{129}Xe . Следуя стандартной теории, разработанной в [35] и [47], выведено упрощенное выражение для скорости спинового обмена, которое, как утверждается в работе [41], может быть использовано для прогнозирования значений поляризации ^{129}Xe при любом наборе экспериментальных условий.

Вместе с тем в процессах SEOP принимают участие многоэлектронные атомы и молекулы. Это значит, что обеспечить надежность теоретических предсказаний сложно. По этой причине в публикациях постоянно появляются уточняющие расчеты характеристик элементарных процессов SEOP. В этом случае на первый план выходят полуэмпирические значения этих характеристик, которые мы будем использовать ниже при получении численных оценок.

3. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ SEOP

В данном разделе рассмотрены процессы, происходящие при лазерной поляризации спинов атомов рубидия, и передача этой поляризации ядрам, для конкретности, со спином $K = 1/2$, к которым относится наиболее важный в практических приложениях изотоп ^{129}Xe .

Высокая степень поляризации ядер атомов ^{129}Xe (до $\psi_{\text{Xe}} \sim 0,7$ [50, 59]) достигается в результате одновременного действия двух явлений: оптической поляризации атомов рубидия [38, 45] и передачи поляризации от электрона рубидия к ядрам ксенона за счет контактного взаимодействия их магнитных моментов [60]. Для осуществления этого процесса помимо рубидия и ксенона необходимо присутствие двух других газов: гелия и азота.

Схема процессов приведена на рис. 4.

Укажем типичные параметры используемых газовых смесей: температура $T \sim 380$ К (при такой температуре плотность атомов рубидия в его парах достаточно велика и составляет $\sim 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ — рис. 5), суммарная плотность атомов и молекул ~ 2 амагат ($1 \text{ амагат} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — условная единица измерения объемной плотности атомов или молекул).

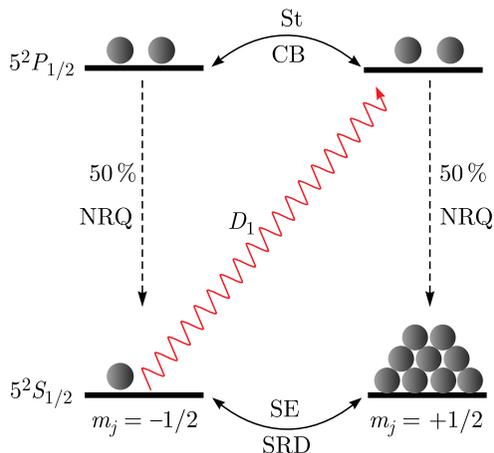


Рис. 4. Общая схема наиболее существенных процессов, происходящих при лазерной поляризации спинов атомов рубидия: D_1 — поглощение лазерного фотона с круговой поляризацией ($3 \cdot 10^3 W$ (Вт), W — мощность лазерного луча); St — штарковские переходы между возбужденными состояниями рубидия в столкновениях с гелием (10^{12}); CB — ударное уширение уровня $5^2P_{1/2}$ в столкновениях с гелием (10^{11}); SE — передача поляризации ядрам ксенона (10^{-2}); SRD — спин-вращательная деполяризация (10^4); NRQ — безрадиационное тушение возбужденных атомов рубидия путем передачи энергии в колебания молекул азота ($2 \cdot 10^8$)

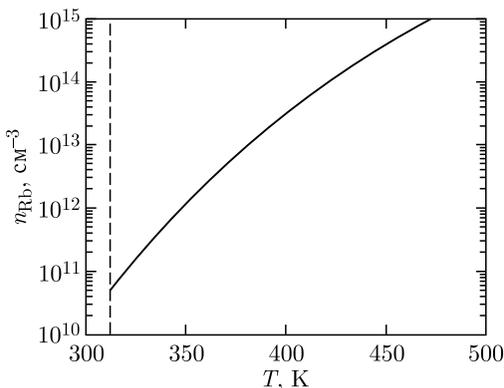


Рис. 5. Зависимость плотности паров рубидия от абсолютной температуры. Вертикальной штриховой линией показана точка плавления (312 К) [61]

При этом молярный (по числу атомов и молекул) состав смеси таков: 3% Xe, 10% N₂, 87% He.

Процесс поляризации ядер ксенона состоит в передаче спинового углового момента от фотонов к электронам атомов рубидия, которые, в свою очередь, передают его ядрам атомов ксенона. Помимо этого, ключевое для SEOP процесса, имеются и потери поляризации атомов рубидия, связанные с их взаимодействием с поверхностными парамагнитными примесными центрами, а также с их спин-вращательным взаимодействием с атомами и молекулами газовой смеси (см. п. 6.2). Происходящие при этом процессы имеют ясный физический смысл, но из-за своей сложности, связанной с большим числом участвующих в них частиц, не могут быть надежно рассчитаны теоретически. По этой причине приходится использовать данные опытов, между которыми в ряде случаев имеется рассогласование.

Рассмотрим для определенности правую поляризацию электромагнитного поля в лазерном луче. Помеченной буквой D_1 волнистой линией со стрелкой на рис. 4 обозначен дипольный переход ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, происходящий в атоме рубидия под действием поля лазерного луча с длиной волны $\lambda = 794,7$ нм (энергия 1,560 эВ) [10]. Вследствие правой круговой поляризации луча имеются правила отбора $\Delta m = +1$ и $\Delta m_S = 0$, поэтому возможен только такой переход.

Задействованные уровни энергии атомов рубидия и соответствующие им векторы состояний представлены на рис. 6. Через α и β обозначены спиновые состояния валентного внешнего электрона атома рубидия, соответствующие проекции $m_S = +1/2$ и $-1/2$ его спина \mathbf{s} на ось z . Цифрами 0, ± 1 обозначены проекции m орбитального момента \mathbf{l} электрона $l = 1$ на эту ось в возбужденных состояниях атома 5^2P_J , где $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ — полный угловой момент электронной оболочки. Эти состояния

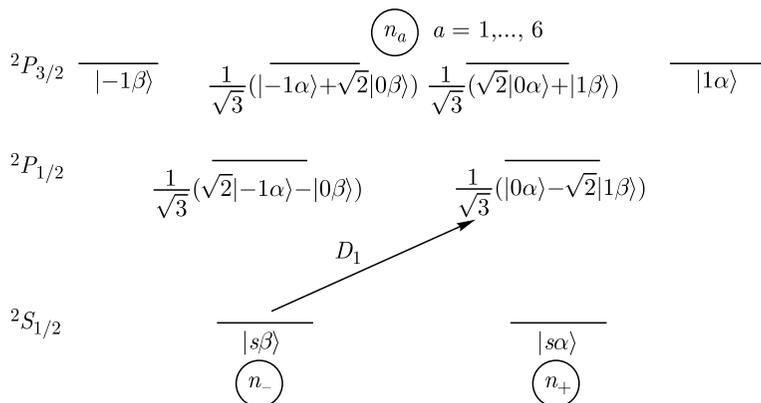


Рис. 6. Векторы задействованных состояний атомов рубидия и соответствующие им уровни энергии. Спин-орбитальное взаимодействие создает тонкую структуру уровней энергии, вследствие чего уровни энергии состояний ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ различаются на величину $\Delta E_{TC} = 0,029$ эВ. Описание дано в тексте

пронумерованы индексом $a = 1, \dots, 6$. Буквы s в обозначениях векторов двух основных энергетических спин-орбитальных состояний означают, что орбитальный момент атома равен нулю. Буквами n_{\pm} и n_a на рис. 6 обозначены объемные плотности атомов рубидия в состояниях, помеченных нижним индексом.

Для упрощения рассуждений и расчетов не будем учитывать взаимодействие магнитного момента внешнего электрона атома рубидия с магнитным моментом ядра, т.е. сверхтонкое взаимодействие в этом атоме. Ниже будет показано, что его учет не меняет выводы теории и вносит лишь малосущественные поправки к величинам, которые нужно знать для осуществления гиперполяризации ядер ксенона. При строгом же подходе речь здесь должна идти о переходах между состояниями сверхтонкой структуры, в результате которых при оптической накачке поляризуется не только внешний электрон атома рубидия, но вслед за ним и его ядро.

Скорость перехода D_1 дается формулой

$$R_P = \frac{6\pi c^2 S}{\hbar(\Delta\omega + \Delta\Omega)\omega_0^3} R_r. \quad (6)$$

Здесь $R_r = 3,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ — скорость радиационного девозбуждения [62], т.е. спонтанного радиационного перехода ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, которому соответствуют стрелки на рис. 4 и 6, направленные в обратную сторону. Далее, $\omega_0 = 2,3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ — круговая частота этого перехода ($\hbar\omega_0 = 1,560$ эВ), S — плотность потока энергии в луче лазера ($\text{эрг/см}^2 \cdot \text{с}$), $\Delta\omega(\text{с}^{-1}) = 1,2 \cdot 10^{11} n_{\text{He}}(\text{амагат})$ — ударная ширина уровня

${}^2P_{1/2}$ [63, 64], $\Delta\Omega(\text{с}^{-1}) = 29 \cdot 10^{11} \Delta\lambda(\text{нм})$ — спектральная ширина лазерного луча по угловым частотам, а $\Delta\lambda$ — соответствующий разброс по длинам волн.

Приведем пример: $\Delta\lambda = 0,2$ нм, $n_{\text{He}} = 2$ амагат, $d = 2$ см — диаметр луча, $W = 6$ Вт — его мощность,

$$S = \frac{W}{(\pi d^2)/4} = 1 \text{ Вт/см}^2, \quad R_P = 4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}. \quad (7)$$

При движении луча по кювете плотность потока энергии в нем падает по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$S(z) = S_0 \exp(-l/l_{\text{погл}}),$$

где l — длина пройденного лучом пути,

$$l_{\text{погл}}(\text{см}) = 20 \frac{10^{13}}{n_{\text{Rb}}(\text{см}^{-3})} \quad (8)$$

— длина поглощения луча.

Гелий необходим для увеличения доли φ поглощаемой атомами рубидия мощности лазерного излучения, которая составляет

$$\varphi = \frac{\Delta\omega}{\Delta\omega + \Delta\Omega} = \frac{1}{1 + \frac{24\Delta\lambda(\text{нм})}{n_{\text{He}}(\text{амагат})}}.$$

Объяснение состоит в том, что разброс лазерного излучения по частотам в отсутствие гелия существенно превышает радиационную ширину R_r уровня ${}^2P_{1/2}$, поэтому в резонанс с переходом ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ попадает лишь малая часть фотонов. Быстро движущиеся легкие атомы гелия создают ударное уширение ${}^2P_{1/2}$ уровня атомов рубидия в результате частых столкновений с этими атомами, что приводит к росту φ . Например, при типичном достижимом на практике разбросе длин волн лазерного луча $\Delta\lambda \sim 0,2$ нм и плотности $n_{\text{He}} = 2$ амагат = $5,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ получаем $\varphi = 0,3$, а при $n_{\text{He}} = 10$ амагат — $\varphi = 0,7$. Выбор гелия связан также с тем, что он не образует с рубидием химических связей, уничтожающих поляризацию электронных спинов.

Добавка в газовую смесь молекул азота способствует росту поляризации рубидия и необходима для того, чтобы в результате столкновений возбужденные атомы рубидия передавали свою энергию возбуждения в колебания этих молекул и, как изображено на рис. 4, безрадиационным образом возвращались в основное состояние. Скорость этого процесса высока, что связано с особенностями колебательного спектра молекул азота, и составляет [65]

$$R_{\text{тушения}}(\text{с}^{-1}) \approx 1 \cdot 10^{10} n_{\text{N}_2}(\text{амагат}).$$

В результате атомы рубидия примерно с равной вероятностью оказываются в нижних состояниях $|s\beta\rangle$ и $|s\alpha\rangle$. При столкновениях возбуж-

денных атомов рубидия и, главным образом, гелия происходят так называемые штарковские переходы [66], в результате которых изменяется проекция m углового момента атома на ось z (штарковское перемешивание). Характерная скорость штарковского перемешивания составляет $R_{\text{шт}}(\text{с}^{-1}) \approx 10^{11} n_{\text{tot}}$ (амагат), где n_{tot} — суммарная плотность атомов и молекул газовой смеси. Одновременно со штарковскими переходами действует и взаимодействие магнитного момента электрона с магнитным полем, созданным орбитальным вращением электрона, т. е. тонкое взаимодействие. На языке классической физики векторы спина электрона $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ и орбитального момента \mathbf{l} вращаются вокруг вектора \mathbf{j} с угловой скоростью $\omega_{\text{ТС}} = \hbar/\Delta E_{\text{ТС}} = 4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. В результате происходит «перемешивание» состояний возбужденного атома рубидия по проекциям m и m_S . Это самый быстрый процесс из всех, происходящих при SEOP. Совместное действие тонкого взаимодействия и штарковских переходов приводит к установлению квазистационарного больцмановского распределения по возбужденным состояниям атомов рубидия 5^2P_j . В литературе этот процесс называют хаотизацией электронов. В итоге он влечет за собой примерно равновероятное «выпадение» атомов рубидия в нижние состояния $|s\beta\rangle$ и $|\alpha\rangle$.

Слишком большая плотность азота невыгодна, поскольку с ростом этой плотности усиливается спин-вращательная деполяризация атомов рубидия на азоте. С учетом этого обстоятельства эмпирически подобранный примерный состав газовой смеси в поляризаторах таков: 1% Xe, 1% N₂, 98% He [67]. При этом температура находится в пределах от 80 до 150°C.

4. КИНЕТИКА ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКИ РУБИДИЯ

С помощью рис. 7 составляем кинетические уравнения для объемных концентраций атомов рубидия в разных состояниях:

$$\dot{n}_- = -(R_P + R)n_- + \sum_a R_{-a}n_a + Rn_+,$$

$$\dot{n}_+ = \sum_a R_{a+}n_a - Rn_+ + Rn_-,$$

$$\dot{n}_a = R_{-a}n_- - R_{a+}n_+ + \sum_b R_{ba}n_b - \sum_b R_{ab}n_b, \quad R_P = \sum_a R_{-a}.$$

Здесь $R(\text{с}^{-1}) \sim 10^{-10} n_{\text{Rb}}(\text{см}^{-3})$ — скорость деполяризации рубидия в столкновениях с рубидием в результате обменного взаимодействия между атомами по механизму Парселла [69]. Как видно из рис. 5, при $T \sim 400 \text{ К}$ $n_{\text{Rb}} \sim 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, поэтому в типичном случае $R \sim 3 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Используя имеющееся в задаче существенное различие между скоростями отдельных процессов, упростим кинетические уравнения, причем проделаем это в два этапа.

Из $R_{шт} \gg R_{тушения} \gg R$ следует, что через время $\sim R_{шт}^{-1} \sim 10^{-11}$ с после включения лазера в состояниях рубидия 2P_j устанавливается квазистационарное равновесие: $n_a \approx p_a n$, где p_a — Больцмановские заселенности состояний 2P_j , $\sum_a p_a = 1$, $n = \sum_a n_a$ — полная плотность возбужденных атомов. В результате имеем

$$\begin{aligned} \dot{n}_- &= -(R_P + R)n_- + R_- n + Rn_+, \\ \dot{n}_+ &= R_+ n - Rn_+ + Rn_-, \\ \dot{n} &= R_P n_- - (R_+ + R_-)n. \end{aligned}$$

Здесь $R_{\pm} = \sum_a R_{a\pm} p_a$. Из изотропии следует $R_+ = R_-$.

Вследствие соотношения $R_{тушения} \gg R$ имеем $n \approx (R_P / (R_+ + R_-)) n_- \ll n_-$. Окончательно получаем более простые уравнения

$$\begin{aligned} \dot{n}_- &= -(r_P + R)n_- + Rn_+, \quad \dot{n}_+ = (r_P + R)n_- - Rn_+, \\ r_P &= \frac{R_+}{R_+ + R_-} R_P = \frac{1}{2} R_P. \end{aligned} \quad (9)$$

Для поляризации рубидия $\psi = 2\langle s_z \rangle = (n_+ - n_-) / (n_+ + n_-)$, отсюда получаем уравнение

$$\dot{\psi} = -(r_P + 2R)\psi + r_P. \quad (10)$$

Его решение имеет вид

$$\psi(t) = \frac{r_P}{r_P + 2R} [1 - e^{-(r_P + 2R)t}].$$

5. ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА СТЕНОК НА ПРОЦЕССЫ SEOP

С учетом диффузии уравнение (10) для поляризации рубидия записываем как

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{r}t)}{\partial t} = -\psi(r_P + 2R) + r_P + D\Delta\psi \quad (11)$$

(в следующих разделах уравнения (10) и (11) будут обобщены с учетом остальных не учтенных здесь процессов потери поляризации). В (11)

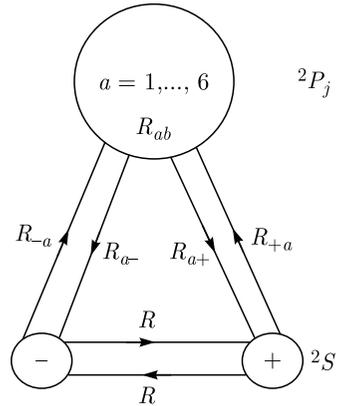


Рис. 7. Формализованная схема процессов оптической накачки атомов рубидия, рассматриваемых как замкнутая система

согласно [70]

$$D = 0,4 \sqrt{\frac{T(\text{K})}{300n_{\text{He}}(\text{амагат})}} \quad (12)$$

— коэффициент диффузии рубидия в гелии.

Теперь обсудим влияние материала стенок кюветы на поляризацию рубидия и ксенона. Это необходимо сделать, в частности, для выяснения граничного условия на стенках к уравнению (11).

Пусть стенки изготовлены из стекла или кварца. В этом случае на поверхностях стенок практически неизбежно имеются парамагнитные центры Fe^{3+} , обычное количество которых составляет примерно один ион на 10^4 атомов кремния. Один раз прилипнув к поверхности кюветы в результате адсорбции, атом обязательно вернется к ней еще много раз [71], поэтому потеряет поляризацию. Таким образом, уравнение (11) должно быть дополнено граничным условием на поверхности кюветы $\psi = 0$.

Безразмерная комбинация параметров, входящих в уравнение (11), имеет вид

$$\frac{r_P + 2R}{D} d^2 > \frac{r_P}{D} d^2 \gtrsim 10^6 \gg 1, \quad (13)$$

где мы учли соотношения (7) и (12). Это означает, что диффузия на стенку кюветы для рубидия несущественна и тушением поляризации рубидия на ней можно пренебречь.

Выше был рассмотрен молекулярный режим диффузии. Добавим, что согласно оценкам, проделанным по формулам и данным многочисленных измерений, приведенным в [72], конвекция начинается лишь при мощности лазерного луча $W \sim 200$ Вт. Учитывая, что согласно (13) имеется значительный «запас прочности» для возможности пренебрежения гибелью поляризации рубидия на стенках, заключаем, что это можно сделать во всех встречающихся на практике случаях. Таким образом, рубидий можно поляризовать в стеклянной или кварцевой кювете, не применяя специальных покрытий.

Магнитный момент ядра ксенона намного меньше такового для электрона, поэтому, казалось бы, выбор материала стенок оказывает еще меньшее влияние на достигаемую степень поляризации ядер ксенона ψ_∞ . Тем не менее опыты показывают противоположное: величина ψ_∞ сильно зависит от материала поверхности стенок. Причина состоит в том, что передача поляризации от рубидия к ксенону происходит гораздо медленнее, чем оптическая поляризация рубидия в луче лазера. Поэтому согласно наблюдениям скорость поверхностной деполяризации ядер ксенона на парамагнитных центрах стенки, если таковые имеются, оказывается сравнимой со скоростью передачи поляризации. По этой причине стенки поляризатора должны быть покрыты слоем специально подобранного материала. Такими же должны быть и стенки сосуда, в который помещается ксенон после гиперполяризации (в связи с этим отметим, что

время деполяризации резко возрастает при замораживании ГП-ксенона). Указанный сосуд должен быть закреплен внутри соленоида с однородным магнитным полем \mathbf{B}_S , существенно превышающим магнитное поле Земли \mathbf{B}_E , причем направления спинов ядер ГП-ксенона должны быть близки к направлению магнитного поля соленоида. В отсутствие поля соленоида спины ядер ксенона будут прецессировать вокруг \mathbf{B}_E с частотой ~ 25 кГц. При перемещении соленоида с находящимся внутри него сосудом вследствие $B \gg B_E \sim 0,5$ Гс спины ядер ксенона будут адиабатически следовать за направлением суммарного поля $\mathbf{B} = \mathbf{B}_S + \mathbf{B}_E \approx \mathbf{B}_S$, т. е. будут оставаться параллельными оси соленоида. Кроме того, поле \mathbf{B}_E необходимо иметь для контроля в контейнере текущей величины ψ_{Xe} .

6. КИНЕТИКА ПОЛЯРИЗАЦИИ КСЕНОНА

6.1. Механизм поляризации ядер ксенона. Для достижения высокой производительности поляризованного ксенона требуются достаточно высокие плотности газовой смеси:

$$n_{\text{смеси}} \gtrsim 1 \text{ амагат.} \quad (14)$$

Поляризация от рубидия к ядру ксенона передается главным образом (см. [46], а также приложение) за счет контактного взаимодействия Ферми с гамильтонианом [73]

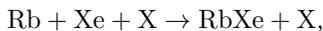
$$\hat{H}_C = \frac{8\pi}{3} (\mu_e \mu_{\text{ядра}}) \varphi_1^2(0) \eta^2 = D_0(\mathbf{K}s). \quad (15)$$

Здесь

$$D_0 = \frac{32\pi}{3} \mu_e \mu_{\text{ядра}} \varphi_1^2(0) \eta^2. \quad (16)$$

Далее, $\varphi_1(0)$ — значение волновой функции валентного электрона атома рубидия на ядре ксенона, η — так называемый множитель спинового усиления — spin enhancement factor [46].

Передача момента от электрона атома рубидия к ядру ксенона происходит как на лету, т. е. при соударении этих атомов, так и в их связанном состоянии — в ван-дер-ваальсовых комплексах XeRb, причем в практически интересном случае (14) главным образом в комплексах (рис. 8, статья [49], а также ссылки в ней). Они образуются в тройных столкновениях



где X — любая третья частица. Согласно детальному расчету [49], проведенному с учетом теории [46], в комплексах

$$D_0 \sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ эВ.} \quad (17)$$

Рассчитаем процесс передачи поляризации на основе простой модели.

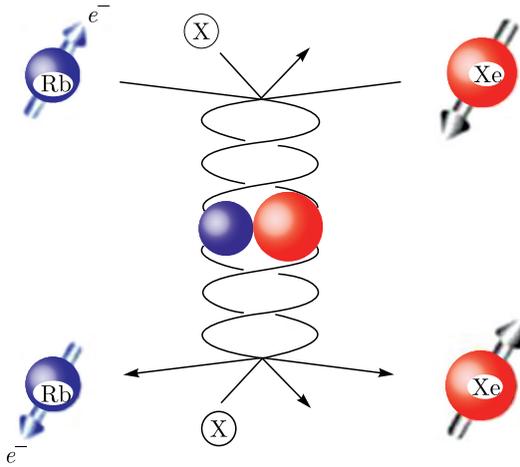


Рис. 8. Передача спинового момента количества движения от электрона атома рубидия к ядру ксенона в связанном комплексе RbXe

Пусть при $t = 0$ образуется комплекс. При $t > 0$ общее решение временного уравнения Шредингера, выраженное через базисные спиновые функции электрона (α и β) и ядра (a и b), имеет вид (см. (1))

$$\Psi = c_1(t) \Phi_1 + c_2(t) \Phi_2 + c_3(t) \Phi_3 + c_4(t) \Phi_4. \quad (18)$$

Уравнения для амплитуд вероятности $c_1(t), \dots, c_4(t)$, следующие из уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_C \Psi, \quad (19)$$

таковы:

$$\begin{aligned} i \frac{dc_1}{dx} &= c_1, & i \left(\frac{dc_2}{dx} + \frac{dc_3}{dx} \right) &= c_2 + c_3, \\ i \left(\frac{dc_2}{dx} - \frac{dc_3}{dx} \right) &= 0, & i \frac{dc_4}{dx} &= c_4, \quad x = \gamma t, \end{aligned} \quad (20)$$

где

$$\gamma = D_0/\hbar \sim 2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}. \quad (21)$$

Для простоты считаем, что D_0 не зависит от времени, хотя это справедливо только для круговых орбит относительного движения атомов в комплексе. Заметим, что сама величина D_0 известна лишь по порядку величины, поэтому наше приближение несущественно влияет на погрешность расчетов.

Пусть до образования комплекса поляризации Rb и Xe равнялись, соответственно, $\psi = w_\alpha - w_\beta = 1 - 2w_\beta$ и $\psi_{Xe} = w_a - w_b = 1 - 2w_b$. Вероятности начальных состояний $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$ при этом равны, соответственно, $w_\alpha w_a$, $w_\alpha w_b$, $w_\beta w_a$ и $w_\beta w_b$.

Рассмотрим, например, случай αb , которому соответствует начальное условие $c_2(0) = 1$, $c_1(0) = c_3(0) = c_4(0) = 0$. Из (17) получаем $c_1 = c_4 = 0$, $c_2(t) = e^{-ix}$, $c_3(t) = e^{-ix} - 1$. Для поляризации Хе находим $\psi_{\text{Хе}}(t) = 2\langle\Psi|K_z|\Psi\rangle = -\cos x$. Аналогично для случаев αa , βa и βb получаем значения 1, $\cos x$ и -1 . С учетом начальных вероятностей получаем $\psi_{\text{Хе}}(t) = w_\alpha w_a - w_\alpha w_b \cos x + w_\beta w_a \cos x - w_\beta w_b$. Отсюда находим изменение поляризации ядра: $\Delta\psi_{\text{Хе}} = \psi_{\text{Хе}}(t) - \psi_{\text{Хе}} = \sin^2(x/2)(\psi - \psi_{\text{Хе}})$. Оператор $K_z + s_z$ коммутирует с гамильтонианом (15), поэтому имеется сохраняющаяся величина

$$\psi_{\text{Хе}}(t) + \psi(t) = \text{const.}$$

Значит,

$$\Delta\psi = -\sin^2(x/2)(\psi - \psi_{\text{Хе}}).$$

Отсюда следуют важные выводы: перед включением лазера $\psi_{\text{Хе}} = 0$, поэтому после его включения всегда $\psi_{\text{Хе}} < \psi$. Только при достаточно длительном облучении наступает насыщение поляризации ксенона: $\psi_{\text{Хе}} \rightarrow \psi$. Соответственно, в течение всего этого процесса поляризация рубидия снижается.

Вероятность того, что комплекс проживет время t и распадется в интервале $(t, t + dt)$, равна $dW = \exp(-t/\tau) dt/\tau$, где τ — среднее время жизни комплексов. Среднее по всем комплексам изменение равно $\Delta\psi_{\text{Хе}} = -f(\psi - \psi_{\text{Хе}})$, где

$$f = \langle \sin^2(x/2) \rangle = \int_0^\infty \sin^2(x/2) \exp(-t/\tau) dt/\tau = \frac{(\gamma\tau)^2}{2[1 + (\gamma\tau)^2]}.$$

Из-за слабости сверхтонкого взаимодействия всегда $\gamma\tau \ll 1$, поэтому $f \approx (\gamma\tau)^2/2$.

При плотностях (14) комплексы образуются по бимолекулярному механизму через образование долгоживущего промежуточного комплекса [74], на что указывают имеющиеся данные опытов (см. ниже). Он состоит в следующем. Вследствие сильного ван-дер-ваальсова притяжения при достаточно малых прицельных параметрах столкновения $\rho < \rho_{\text{кр}}$ атомы рубидия и ксенона совершают несколько оборотов вокруг друг друга. При достаточно высокой плотности в этот довольно длительный промежуток времени с вероятностью порядка единицы их ударяет третья частица и уносит избыточную энергию, вследствие чего атомы оказываются друг с другом в связанном состоянии. За время dt каждый атом ксенона образует число комплексов, равное $n_{\text{Rb}} V \sigma_{\text{компл}} dt$, где

$$\sigma_{\text{компл}} \sim \pi \rho_{\text{кр}}^2 \sim 10^{-15} \text{ см}^2 \quad (22)$$

— типичное сечение образования комплексов. Здесь $V \sim 3 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ — средняя скорость относительного движения атомов Rb и Хе. Отсюда

с учетом (9) получаем дифференциальные уравнения для поляризаций:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_{Xe}}{dt} &= k(\psi - \psi_{Xe}) n_{Rb}, \\ \frac{d\psi}{dt} &= -k(\psi - \psi_{Xe}) n_{Xe} - (r_P + 2R)\psi + r_P. \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь $k = V\sigma_{ex}$,

$$\sigma_{ex} = \sigma_{\text{компл}}(\gamma\tau)^2 \quad (24)$$

— эффективное сечение поляризации ксенона. Учтен дополнительный множитель 2, появляющийся при переходе от кинетических уравнений к уравнениям для поляризаций (ср., например, уравнения (9) и (10)). Согласно опытам, проведенным при плотности газа $n \sim 1$ амагат, $\sigma_{ex} = 0,7 \cdot 10^{-20}$ см² [75, 76]. Теория дает значение $\sigma_{ex} = 1,6 \times 10^{-20}$ см² [49]. Положим $\sigma_{ex} = 1 \cdot 10^{-20}$ см². Отсюда, а также из (22) и (24) следует оценка $\gamma\tau \sim 3 \cdot 10^{-3}$. Комплекс разрушается под действием ударов других частиц газа. С учетом (21) находим среднее время жизни комплекса при плотности газа $n \sim 1$ амагат: $\tau \sim 1,5 \cdot 10^{-11}$ с. Согласно измерениям [77] $\tau \sim (3-6) \cdot 10^{-11}$ с. В работе найдены значения $\tau \sim 5 \cdot 10^{-11}$ с и $\gamma = 3 \cdot 10^8$ с⁻¹. Все результаты находятся в разумном согласии друг с другом, если учесть значительные погрешности опытов и приближенный характер теоретических оценок.

Остается учесть процесс спин-вращательной деполяризации атомов рубидия, который согласно наблюдениям является существенным.

6.2. Спин-вращательная деполяризация рубидия. Движущийся атом, хотя в целом и нейтральный, представляет собой систему движущихся зарядов. Следовательно, он создает магнитное поле в своей ближайшей окрестности. В приложении к нашему случаю это означает, что при столкновении атома рубидия с другим атомом или молекулой в его системе покоя имеется магнитное поле $\mathbf{B}(\mathbf{R})$, которое зависит от радиуса-вектора \mathbf{R} , задающего относительное расположение сталкивающихся частиц. Энергия взаимодействия магнитного момента электрона в атоме рубидия с указанным магнитным полем равна $\hat{H} = -(\boldsymbol{\mu}_e \mathbf{B}) = -2\mu_e(\mathbf{B}s)$. Магнитное поле пропорционально скорости $\dot{\mathbf{R}}$ относительного движения частиц. Во всех имеющихся в литературе расчетах в этой энергии оставляют только часть, связанную с вращением вектора \mathbf{R} , и приближенно полагают

$$\hat{H} \approx \varepsilon(R) \mathbf{N}s. \quad (25)$$

В (25) $\mathbf{N} = M_{\text{пр}}(\mathbf{R} \times \dot{\mathbf{R}})$ — угловой момент относительного движения частиц, $M_{\text{пр}}$ — приведенная масса атомов, $\varepsilon(R)$ — полуэмпирическая величина с размерностью энергии, быстро спадающая с ростом R до нуля.

Уравнения, описывающие процесс гиперполяризации ядер ксенона, принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_{Xe}}{dt} &= k(\psi - \psi_{Xe}) n_{Rb}, \\ \frac{d\psi}{dt} &= -k(\psi - \psi_{Xe}) n_{Xe} - (R_D + r_P + 2R)\psi + r_P, \end{aligned} \quad (26)$$

где R_D описывает спин-вращательную деполяризацию. Отметим, что в представляющих интерес для практических приложений условиях парселловским слагаемым R можно пренебречь, например, вследствие большой эффективной величины скорости оптической накачки $r_P \gg R$. Одновременно это означает, что сверхтонкое взаимодействие практически не влияет на величину достижимой поляризации ксенона, а также на длительность ее установления.

Результаты многочисленных опытов удачно суммированы в диссертации [61]. Приведем эмпирические значения коэффициентов в уравнениях (26):

$$R_D = \Gamma_{SD}^{BC} + \Gamma_{SD}^{vdW},$$

где

$$\Gamma_{SD}^{vdW} (\text{с}^{-1}) = 7 \cdot 10^4 \frac{n_{Xe}}{n_{Xe} + 0,9n_{N_2} + 0,3n_{He}} \left(\frac{T}{420} \right)^{-5/2} \quad (27)$$

— скорость спин-вращательной релаксации поляризации атома рубидия в комплексах $RbXe$,

$$\Gamma_{SD}^{BC} = \sum_i k_{SD}^{Rb-i} n_i \quad (28)$$

— скорость этого процесса «на лету», т.е. при столкновениях атома рубидия с частицей вида $i = Xe, Rb, He, N_2$, не сопровождающихся образованием комплексов $RbXe$. Значения коэффициентов k_{SD}^{Rb-i} приведены в табл. 1.

Аналогично, $k = \gamma_{BC} + \gamma_{vdW}$, где

$$\gamma_{BC} = 2,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \quad (29)$$

— константа, характеризующая передачу поляризации «на лету», а величина

$$\gamma_{vdW} = \left[\sum_{i=Xe, N_2, He} \left(\frac{n_i}{\theta_i} \right) \right]^{-1} \quad (30)$$

Таблица 1

Параметр	i , вид частицы			
	Xe	Rb	N_2	He
k_{SD}^{Rb-i} , $\text{см}^3/\text{с}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-13}$	$6,8 \cdot 10^{-18}$	$9 \cdot 10^{-19}$

Таблица 2

Параметр	<i>i</i> , вид частицы		
	Xe	N ₂	He
θ_i, c^{-1}	5200	5700	17000

описывает этот процесс в комплексах RbXe. Вследствие малости концентрации вкладом от рубидия в знаменатель формулы (30), описывающий разрушение комплексов, можно пренебречь. Коэффициенты θ_i приведены в табл. 2 (отметим, что в формуле (3.6) диссертации [61] имеется существенная опечатка и ее следует понимать как (30)).

Обсудим смысл формулы (27).

Как объяснялось выше, при представляющих наибольший практический интерес плотностях (14) реакция образования связанного комплекса RbXe идет по второму порядку:

$$\frac{d[\text{Rb}]}{dt} \approx -\Lambda[\text{Xe}][\text{Rb}] + \dots$$

Отсюда происходит числитель в формуле (27). Комплекс существует в течение времени τ , за которое рубидий должен успеть передать поляризацию ядру ксенона. Это время тем меньше, чем больше концентрации молекул и атомов, в соударении с которыми комплекс разрушается. Отсюда на качественном уровне становится понятным происхождение знаменателя. Отметим, однако, что согласно формуле (24) знаменатель должен быть пропорционален квадрату плотностей частиц (это же замечание относится и к формуле (30)). Поэтому формулы (27) и (30) являются более «эмпирическими» и описывают меньший диапазон составов газовой смеси по сравнению с формулами (28), (29).

7. ОЦЕНКА ДОСТИЖИМОЙ СТЕПЕНИ ПОЛЯРИЗАЦИИ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ ЯДЕР КСЕНОНА

Приведем значения характерных параметров для поляризатора с используемым на практике составом газовой смеси 1% Xe, 1% N₂, 98% He, температурой 400 К и полной плотностью атомов и молекул $n_{\text{смеси}} = 2$ амагат. Согласно рис. 5 и формуле (8) при этом $n_{\text{Rb}} = 3 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $l_{\text{полл}} = 7 \text{ см}$

$$\gamma_{\text{vdW}} = 3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{c}^{-1}, \quad k = 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{c}^{-1}.$$

Таким образом, при указанном выше составе газовой смеси передача поляризации от рубидия к ксенону происходит как «на лету», так и в комплексах, причем примерно с одинаковой вероятностью. При этом основной вклад в знаменатель выражения (30) происходит от гелия. Это означает, что комплексы RbXe разрушаются преимущественно в соударениях с гелием.

Далее,

$$\Gamma_{SD}^{BC} \approx k_{SD}^{Rb-Xe} n_{Xe} = 6 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1},$$

т. е. спин-вращательная релаксация атомов рубидия «на лету» происходит в основном в их столкновениях с ксеноном.

Слагаемыми с ксеноном и азотом в (27) можно пренебречь. Это означает, что при спин-вращательной релаксации рубидия в комплексах RbXe последние разрушаются главным образом в их соударениях с гелием, что согласуется со сказанным выше по поводу передачи поляризации ксенону. Из (27) получаем

$$\Gamma_{SD}^{vdW} (\text{с}^{-1}) = 2,6 \cdot 10^5 \frac{n_{Xe}}{n_{He}} = 2,6 \cdot 10^3.$$

Таким образом, $R_D \approx 0,9 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$.

Примем для разброса по длинам волн лазерного луча значение $\Delta\lambda = 0,2 \text{ нм}$, а для его диаметра $d = 2 \text{ см}$. Тогда $W = 6 \text{ Вт}$ — его мощность,

$$S = \frac{W}{(\pi d^2)/4} = 1 \text{ Вт/см}^2, \quad r_P = 3 \cdot 10^3 W (\text{Вт}) \text{ с}^{-1}.$$

Из (26) заключаем, что после включения лазера за время

$$\tau_{Rb} = \frac{1}{R_D + r_P} = \frac{0,001}{1 + 0,3W(\text{Вт})} \text{ с}$$

по закону

$$\psi = \psi_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Rb}}\right) \right]$$

устанавливается предельная поляризация рубидия, равная

$$\psi_\infty = \frac{r_P}{R_D + r_P} = \frac{1}{1 + 3/W(\text{Вт})}.$$

После этого за время

$$\tau_{Xe} = \frac{1}{k n_{Rb}} = 60 \text{ с}$$

происходит передача поляризации ксенону в соответствии с уравнением

$$\frac{d\psi_{Xe}}{dt} \approx k(\psi_\infty - \psi_{Xe}) n_{Rb},$$

решение которого имеет вид

$$\psi_{Xe} = \psi_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Xe}}\right) \right].$$

Из приведенных соотношений следует, что теоретически достижима стопроцентная поляризация ядер. Согласно опубликованным результатам опытов верхний достижимый ее предел составляет $\sim 70\%$ [50, 59] и определяется главным образом выбором материала стенок облучаемой лазером кюветы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стандартная МРТ-диагностика основана на сигналах протонов, имеющих очень малую ($\psi \sim 10^{-5}$) степень поляризации. По этой причине она всегда была сложной задачей. Гиперполяризация ядер методом оптической накачки электронных спинов с последующей передачей поляризации от электронов к ядрам (SEOP) позволяет получать макроскопические объемы ГП-газа с $\psi \sim 0,2-0,7$, что на несколько порядков увеличивает как контрастность, так и разрешение МРТ. Из всех ГП-ядер наиболее перспективным в медицинских приложениях считается ^{129}Xe , который применяется в МРТ-исследованиях структуры и функции легких, а также при диагностике ряда заболеваний [34, 78–81].

В данном обзоре обсуждается современное состояние теории элементарных процессов, происходящих при SEOP. Анализ публикаций показывает, что в математическом отношении наиболее сложным является описание процесса передачи поляризации от электронов к ядрам. С целью облегчить восприятие материала для описания этого процесса предложена простая модель.

Гиперполяризованный ксенон может найти применение в квантовой гироскопии [82] (обсуждение этих вопросов выходит далеко за рамки данного обзора). Согласно публикациям на основе гиперполяризованных ядер ^{129}Xe можно создать микроскопические гироскопы со сверхнизким энергопотреблением [83–86]. Такими автономными, не зависящими, например, от спутниковой связи системами навигации можно будет оснащать компактные беспилотные аппараты.

Рассматривается также возможность обнаружения гипотетических частиц темной материи — аксионов — с помощью ЯМР сверхвысокого разрешения [87, 88] с использованием ГП-ксенона.

Авторы надеются обратить внимание читателя на практическую важность работ по гиперполяризации ядер ксенона, в особенности в медицинских приложениях, а также на интересную физику происходящих при этом процессов.

Приложение МНОЖИТЕЛЬ СПИНОВОГО УСИЛЕНИЯ η

В работе [46] показано, что ключевую роль в передаче поляризации от электронов к ядрам атомов играет обменное взаимодействие между электронами, обусловленное их тождественностью, которое приводит к появлению дополнительного множителя η^2 в формуле (16). Так, при передаче поляризации от рубидия к ксенону он составляет $\sim 10^3$. Этот результат в публикациях обычно называют эффектом спинового усиления (см. обзор [49] и ссылки в нем). В результате диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов поляризованного валентного электрона и ядра оказывается возможным пренебречь.

В [46], однако, полностью опущены детали интересных, поучительных, но довольно громоздких вычислений и приведен только конечный ответ для множителя спинового усиления η . Авторы данного обзора не обнаружили этих деталей в публикациях, поэтому посчитали уместным воспроизвести их здесь.

Итак, требуется учесть тождественность валентного электрона щелочного атома с электронами атома благородного газа с атомным номером z . Общее число электронов равно $m = 1 + z$.

Расчеты будем проводить в атомных единицах $\hbar = e = m_e = 1$, начало координат помещаем на ядро атома благородного газа, \mathbf{r} и \mathbf{R} — радиусы-векторы валентного электрона и ядра атома щелочного металла. Орбитальную волновую функцию (далее ВФ) валентного электрона возьмем в виде

$$\varphi_1(\mathbf{r}) \approx \sqrt{\frac{z_1^3}{\pi}} \exp[-z_1|\mathbf{r} - \mathbf{R}|]. \quad (31)$$

В атомных единицах для рубидия $z_1 = 0,55$. Соответствующие спин-орбитали равны $\psi_{1\alpha}(\xi) = \varphi_1(\mathbf{r})\alpha$ и $\psi_{1\beta}(\xi) = \varphi_1(\mathbf{r})\beta$, где $\xi = (\mathbf{r}, \sigma)$ — совокупность пространственных и спиновых координат электронов ($\sigma = \pm$).

С учетом тождественности электронов энергия контактного взаимодействия описывается формулой

$$\hat{H}_C = D_2 \sum_{c=1}^m \mathbf{K} s_c \delta(\mathbf{r}_c). \quad (32)$$

Здесь $D_2 = ((32\pi)/3) \mu_e \mu_{\text{ядра}}$.

С достаточной точностью относительное движение ядер можно описывать классической траекторией $\mathbf{R} = \mathbf{R}(t)$. Состояния электронов в атоме благородного газа описываются спин-орбиталями $\psi_2(\xi), \dots, \psi_m(\xi)$. Возмущением спин-орбиталей, вызванным взаимодействием атомов, пренебрегаем.

Вместо (18) теперь следует пользоваться определителями Слэтера. Так, вместо α необходимо писать

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha &= \frac{1}{\sqrt{m!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_m(1) \\ \psi_{1\alpha}(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_m(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{1\alpha}(m) & \psi_2(m) & \dots & \psi_m(m) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{m!}} \begin{vmatrix} \bar{\psi}_{1\alpha}(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_m(1) \\ \bar{\psi}_{1\alpha}(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_m(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \bar{\psi}_{1\alpha}(m) & \psi_2(m) & \dots & \psi_m(m) \end{vmatrix}. \quad (33) \end{aligned}$$

Здесь для краткости записи вместо переменных ξ пишем номера соответствующих электронов:

$$\bar{\psi}_{1\alpha} = \psi_{1\alpha} - \sum_{b=2}^m \langle \psi_b | \psi_{1\alpha} \rangle \psi_b. \quad (34)$$

В (33) учтено, что детерминант не меняется при добавлении к первому столбцу других столбцов, умноженных на какие-то числа. В новом определителе все спин-орбитали ортогональны друг другу. Отсюда следует, что, аналогично (18), ВФ

$$\Phi_1 = \Psi_{\alpha a}, \quad \Phi_2 = \Psi_{\alpha b}, \quad \Phi_3 = \Psi_{\beta a}, \quad \Phi_4 = \Psi_{\beta b}$$

образуют ортонормированный базис. Вследствие малости скоростей движения ядер по сравнению со скоростями электронов и вытекающей отсюда пренебрежимо малой ролью возбужденных электронных состояний, т. е. в адиабатическом приближении, указанный базис можно считать полным и искать решение уравнения Шредингера (19) в виде (18).

Строго говоря, функцию $\bar{\psi}_{1\alpha}$ следовало бы отнормировать на единицу. Однако нормировочный множитель отличается от единицы на малую величину, пропорциональную $\varphi_1^2(0) \propto \exp(-2z_1 R)$, которой пренебрегаем, поскольку характерные для передачи поляризации расстояния R велики по сравнению с размерами атомов.

Для амплитуд вероятности $c_n(t)$ получаем систему четырех уравнений

$$i\hbar \dot{c}_n = \sum_{n'=1}^4 (\hat{H}_C)_{nn'} c_{n'}.$$

Здесь пренебрегли частными производными от функций Ψ_{α} и Ψ_{β} , что верно в адиабатическом пределе.

Вероятности передачи поляризации за одно столкновение «на лету» W_{TR} или за один акт образования комплекса «атом благородного газа – щелочной атом» малы, поэтому, как и в п. 6.1, могут быть рассчитаны в первом порядке теории возмущений. В этом случае за передачу поляризации отвечает матричный элемент $(\hat{H}_C)_{32} \equiv \langle \Phi_3 | \hat{H}_C | \Phi_2 \rangle$:

$$W_{\text{TR}} \approx \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt (\hat{H}_C)_{32} \right|^2. \quad (35)$$

Все электроны в приведенных формулах равноправны, поэтому каждое из m слагаемых в (32) дает одинаковый вклад в матричный элемент. Следовательно,

$$(\hat{H}_C)_{32} = m D_2 \langle \Phi_3 | \mathbf{K} \mathbf{s}_1 \delta(\mathbf{r}_1) | \Phi_2 \rangle.$$

Введем понижающие и повышающие проекции спинов операторы $K_{\pm} = K_x \pm iK_y$ и $s_{1\pm} = s_{1x} \pm is_{1y}$. Применим соотношение

$$\mathbf{K}s_1 = K_z s_{1z} + \frac{1}{2}K_+ s_{1-} + \frac{1}{2}K_- s_{1+}.$$

Заметим, что ненулевой вклад в матричный элемент дает только второе слагаемое в его правой части, поэтому

$$(\widehat{H}_C)_{32} = \frac{1}{2}mD_1 \langle \Phi_3 | \widehat{A}(1) | \Phi_2 \rangle = \frac{1}{2}mD_1 \langle \Psi_\beta | \widehat{A}(1) | \Psi_\alpha \rangle, \quad (36)$$

где $\widehat{A}(1) = K_+ s_{1-} \delta(\mathbf{r}_1)$.

Раскрывая соответствующие детерминанты Слэтера по первому столбцу, получаем

$$\Phi_2 = b \frac{1}{\sqrt{m}} [\overline{\psi}_{1\alpha}(1)M(2, 3, \dots, m-1, m) + \overline{\psi}_{1\alpha}(2)M(3, 4, \dots, m, 1) + \dots + \overline{\psi}_{1\alpha}(m)M(1, 2, \dots, m-1)], \quad (37)$$

$$\Phi_3 = a \frac{1}{\sqrt{m}} [\overline{\psi}_{1\beta}(1)M(2, 3, \dots, m-1, m) + \overline{\psi}_{1\beta}(2)M(3, 4, \dots, m, 1) + \dots + \overline{\psi}_{1\beta}(m)M(1, 2, \dots, m-1)]. \quad (38)$$

Здесь, например,

$$M(3, 4, \dots, m, 1) = \frac{1}{\sqrt{(m-1)!}} \begin{vmatrix} \psi_2(3) & \dots & \psi_m(3) \\ \psi_2(4) & \dots & \psi_m(4) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_2(1) & \dots & \psi_m(1) \end{vmatrix}.$$

Это ВФ атома благородного газа, содержащего электроны с номерами $3, 4, \dots, m, 1$. Каждое следующее слагаемое в квадратных скобках получается из предыдущего путем циклической перестановки номеров электронов.

Рассмотрим вклад в матричный элемент (36) от первого слагаемого из (38) и второго из (37). Он равен нулю, поскольку пропорционален величине (для упрощения записи ВФ выбираем вещественными)

$$\int d\xi_2 M(2, 3, \dots, m-1, m) \overline{\psi}_{1\alpha}(2) = 0, \quad (39)$$

где $\int d\xi \equiv \sum_{\sigma} \int d^3r$. Выпишем первую строку определителя $M(2, 3, \dots, m-1, m)$:

$$\psi_2(2), \dots, \psi_m(2).$$

После взятия интеграла (39) она превращается в следующую:

$$\int d\xi_2 \psi_2(2) \overline{\psi}_{1\alpha}(2), \dots, \int d\xi_2 \psi_m(2) \overline{\psi}_{1\alpha}(2).$$

Из-за ортогональности подынтегральных функций все числа в этой первой строке получающегося из (39) определителя равны нулю, поэтому и он сам равен нулю.

Вследствие ортогональности ВФ $\bar{\psi}_{1\beta}$ и $\bar{\psi}_{1\alpha}$ равен нулю и вклад от второго слагаемого из (38) со вторым из (37). Не равен нулю только вклад от первого с первым, который легко вычисляется:

$$(\hat{H}_C)_{32} = \frac{1}{2} D_2 \varphi_1^2(0) \eta^2. \quad (40)$$

Здесь

$$\eta = 1 + \sum_n \omega_n, \quad \omega_n = -\frac{\varphi_{ns}(0) \langle \varphi_{ns} | \varphi_1 \rangle}{\varphi_1(0)}. \quad (41)$$

Суммирование в (41) происходит только по занятым электронами оболочкам.

Электрон в рубидии слабосвязанный по сравнению с электронами, находящимися на оболочках атомов благородных газов, поэтому φ_1 меняется медленно по сравнению с φ_{ns} . Следовательно,

$$\langle \varphi_{ns} | \varphi_1 \rangle = \int d^3r \varphi_{ns}(r) \varphi_1(r) \approx \varphi_1(0) \int d^3r \varphi_{ns}(r).$$

Будем считать, что в состоянии ns электрон движется в поле точечного заряда z_n . Используя ВФ водородоподобного иона [73], получаем

$$\omega_n = -8F(-n+1, 3, 2, 2). \quad (42)$$

Здесь

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{\gamma} \frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots$$

— гипергеометрическая функция. Замечательно, что величины ω_n не зависят от z_n , что свидетельствует о приемлемой точности результата (42).

Величины ω_n и η приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Параметр	n					
	1	2	3	4	5	6
ω_n	-8	16	-24	32	-40	48

Таблица 4

Параметр	Атом					
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
η	-7	9	-15	17	-23	25

Как видно из (35) и (40), обмен электронами увеличивает вероятность и сечение передачи поляризации в η^4 раз. Согласно табл. 4 для ксенона $\eta^4 \approx 3 \cdot 10^4$.

Физическая причина столь резкого ускорения передачи поляризации от электронов к ядрам заключается в тождественности электронов. Валентный электрон щелочного металла и электрон, находящийся на какой-либо оболочке атома благородного газа, так же, как и все электроны в целом, представляют собой единую квантово-механическую систему, взаимодействующую с ядром атома. Согласно квантовой теории поля это многочастичное возбужденное состояние электрон-позитронного поля. То есть с ядром взаимодействует это поле, а не отдельный электрон. Вблизи ядра атома благородного газа величина этого поля резко возрастает, чем и объясняется природа множителя спинового усиления η .

Другой подход к расчету множителя η , дающий близкие результаты, представлен в [49].

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hyperpolarized ^{129}Xe Magnetic Resonance: Concepts, Production, Techniques and Applications. Cambridge: Roy. Soc. Chem., 2015.
2. Kunth M., Witte C., Schröder L. Quantitative Chemical Exchange Saturation Transfer with Hyperpolarized Nuclei (qHyper-CEST): Sensing Xenon-Host Exchange Dynamics and Binding Affinities by NMR // J. Chem. Phys. 2014. V. 141, No. 19. P. 194202.
3. Ward K. M., Aletras A. H., Balaban R. S. A New Class of Contrast Agents for MRI Based on Proton Chemical Exchange Dependent Saturation Transfer (CEST) // J. Magn. Res. 2000. V. 143, No. 1. P. 79–87.
4. Kunth M., Witte C., Schröder L. Mapping of Absolute Host Concentration and Exchange Kinetics of Xenon Hyper-CEST MRI Agents // Pharmaceuticals. 2021. V. 14. P. 79–94.
5. Zemerov S. D., Dmochowski I. Cryptophane-Xenon Complexes for ^{129}Xe MRI Applications // Roy. Soc. Chem. Adv. 2021. V. 11. P. 7693–7703.
6. Jayapaul J., Schröder L. Nanoparticle-Based Contrast Agents for ^{129}Xe HyperCEST NMR and MRI Applications // Contrast Media & Molec. Imaging. V. 2019. Article ID 9498173.
7. Плис Ю. А., Сороко Л. М. Современное состояние физики и техники получения пучков поляризованных частиц // УФН. 1972. Т. 107. С. 281–319.
8. Завойский Е. К. О возможных методах поляризации протонных пучков // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 408.
9. Lamb W. E., Retherford R. C. Fine Structure of the Hydrogen Atom. Part I // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 549–572.
10. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа. М.: Наука, 1972.
11. Завойский Е. К. Источник поляризованных ядер для ускорителей // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 731–735.

12. *Wu C. S., Ambler E., Hayward R. W., Hoppes D. D., Hudson R. P.* Experimental Test of Parity Conservation in Beta Decay // *Phys. Rev.* 1957. V. 105, No. 4. P. 1413–1415.
13. *Gorter C. J.* A New Suggestion for Aligning Certain Atomic Nuclei // *Physica.* 1948. V. 14, No. 8. P. 504.
14. *Rose M. E.* On the Production of Nuclear Polarization // *Phys. Rev.* 1949. V. 75, No. 1. P. 213.
15. *Хуцишвили Г. П.* Ориентированные ядра // *УФН.* 1954. Т. 53, № 3. С. 381–412.
16. *Хуцишвили Г. П.* О поляризации ядер ферромагнитных атомов // *ЖЭТФ.* 1955. Т. 29. С. 894–900.
17. *Overhauser A.* Polarization of Nuclei in Metals // *Phys. Rev.* 1953. V. 92. P. 411–415.
18. *Carver T. R., Slichter C. P.* Polarization of Nuclear Spins in Metals // *Ibid.* P. 212–213.
19. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
20. *Хуцишвили Г. П.* Эффект Оверхаузера и родственные явления // *УФН.* 1960. Т. 71, № 1. С. 9–69.
21. *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981.
22. *Bargon J., Fischer H., Johnsen U.* Kernresonanz-Emissionslinien Während Rascher Radikalreaktionen: I. Aufnahmeverfahren und Beispiele // *Z. Naturforsch. A.* 1967. V. 22, No. 10. P. 1551–1555.
23. *Ward H. R., Lawler R. G.* Nuclear Magnetic Resonance Emission and Enhanced Absorption in Rapid Organometallic Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89, No. 21. P. 5518–5519.
24. *Бучаченко А. Л.* Химическая поляризация ядер и электронов. М.: Наука, 1974.
25. *Бучаченко А. Л., Сагдеев П. З., Салихов К. М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978.
26. *Ivanov K. L., Pravdivtsev A. N., Yurkovskaya A. V. et al.* The Role of Level Anti-Crossings in Nuclear Spin Hyperpolarization // *Prog. Nucl. Magn. Spectr.* 2014. V. 81. P. 1–36.
27. *Adams R. W., Aguilar J. A., Atkinson A. D. et al.* Reversible Interactions with Para-Hydrogen Enhance NMR Sensitivity by Polarization Transfer // *Science.* 2009. V. 323. P. 1708–1711.
28. *Natterer J., Bargon J.* Parahydrogen Induced Polarization // *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.* 1997. V. 31, No. 4. P. 293–315.
29. *Vaneekhaute E., De Ridder S., Tyburn J. M. et al.* Long-Term Generation of Longitudinal Spin Order Controlled by Ammonia Ligation Enables Rapid SABRE Hyperpolarized 2D NMR // *Chem. Phys. Chem.* 2021. V. 22, No. 12. P. 1170–1177.
30. *Tamski M., Milani J., Roussel C. et al.* Electrochemical Overhauser Dynamic Nuclear Polarization // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 17769–17776.
31. *Hirsch M. L., Kalechofsky N., Belzer A. et al.* Brute-Force Hyperpolarization for NMR and MRI // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137, No. 26. P. 8428–8434.
32. *Barskiy D. A., Coffey A. M., Nikolaou M. P. et al.* NMR Hyperpolarization Techniques of Gases // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 725–751.

33. Hyperpolarized and Inert Gas MRI: From Technology to Application in Research and Medicine. Amsterdam: Elsevier, 2017.
34. *Chen S., Lan Y., Li H. et al.* Relationship between Lung and Brain Injury in COVID-19 Patients: A Hyperpolarized ^{129}Xe -MRI-based 8-Month Follow-Up // *Biomedicines*. 2022. V. 10. P. 781–795.
35. *Driehuys B., Martinez-Jimenez S., Cleveland Z. et al.* Chronic Obstructive Pulmonary Disease: Safety and Tolerability of Hyperpolarized ^{129}Xe MR Imaging in Healthy Volunteers and Patients // *Radiology*. 2012. V. 262, No. 1. P. 279–289.
36. *Happer W., Yuan-Yu Jau, Walker T.* Optically Pumped Atoms. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
37. *Happer W.* Optical Pumping // *Rev. Mod. Phys.* 1972. V. 44. P. 169–249.
38. *Григорьев Г. Ю., Набиев Ш. Ш.* Получение и применение спин-поляризованных изотопов благородных газов // *Хим. физика*. 2018. Т. 37, № 5. С. 3–18.
39. *Григорьев Г. Ю., Лагутин А. С.* Методы получения поляризованного ксенона для магнитно-резонансной томографии // *ЖТФ*. 2022. Т. 92, № 9. С. 1277–1299.
40. *Kelley M., Branca R. T.* Theoretical Models of Spin-Exchange Optical Pumping: Revisited and Reconciled // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. P. 154901.
41. *Brossel J., Kastler A.* Detection of Magnetic Resonance in Excited Levels — an Effect of Resonance Radiation Depolarization // *Compt. Rend. Hebd. Acad. Sci.* 1949. V. 229, No. 23. P. 1213–1215.
42. *Kastler A.* Quelques Suggestions Concernant la Production Optique et la Détection Optique d'une Inégalité de Population des Niveaux de Quantification Spatiale des Atomes. Application à l'Expérience de Stern et Gerlach et à la Résonance Magnétique // *J. Phys. Radium*. 1950. V. 1, No. 6. P. 255–265.
43. *Brossel J., Kastler A., Winter J.* Gréation Optique d'une Inégalité de Population entre les Sous-Niveaux Zeeman de l'Etat Fondamental des Atomes // *J. Phys. Radium*. 1952. V. 13, No. 12. P. 668.
44. *Кастлер А.* Оптические методы изучения низкочастотных резонансов // *УФН*. 1967. Т. 93, № 1. С. 5–18;
Kastler A. Optical Methods for Studying Hertzian Resonances // *Science*. 1967. V. 158, No. 3798. P. 214–221.
45. *Herman R. M.* Theory of Spin Exchange between Optically Pumped Rubidium and Foreign Gas Nuclei // *Phys. Rev. A*. 1965. V. 137, No. 4. P. 1062–1065.
46. *Happer W., Miron E., Schaefer S. et al.* Polarization of the Nuclear Spins of Noble-Gas Atoms by Spin Exchange with Optically Pumped Alkali-Metal Atoms // *Phys. Rev. A*. 1984. V. 29. P. 3092–3110.
47. *Appelt S., Ben-Amar Baranga A., Erickson C. et al.* Theory of Spin-Exchange Optical Pumping of ^3He and ^{129}Xe // *Phys. Rev. A*. 1998. V. 58, No. 2. P. 1412–1439.
48. *Walker T. G., Happer W.* Spin-Exchange Optical Pumping of Noble-Gas Nuclei // *Rev. Mod. Phys.* 1997. V. 69. P. 629–642.
49. *Zook A. L., Adhyaru B. B., Bowers C. R.* High-Capacity Production of $> 65\%$ Spin Polarized Xenon-129 for NMR Spectroscopy and Imaging // *J. Magn. Res.* 2002. V. 159, No. 2. P. 175–182.

50. *Nikolaou P., Coffey A. M., Walkup L. L. et al.* Near-Unity Nuclear Polarization with an Open-Source ^{129}Xe Hyperpolarizer for NMR and MRI // *PNAS*. 2013. V. 110, No. 35. P. 14150–14155.
51. *Khan A. S., Harvey R. L., Birchall J. R. et al.* Enabling Clinical Technologies for Hyperpolarized ^{129}Xe Magnetic Resonance Imaging and Spectroscopy // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. P. 22126–22147.
52. *Birchall J. R., Nikolaou P., Coffey A. M. et al.* Batch-Mode Clinical-Scale Optical Hyperpolarization of Xenon-129 Using an Aluminum Jacket with Rapid Temperature Ramping // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. P. 4309–4316.
53. *Wai Tung Lee, Gang Zheng, Talbot C. L. et al.* Hyperpolarised Gas Filling Station for Medical Imaging Using Polarised ^{129}Xe and ^3He // *Magn. Res. Imag.* 2021. V. 79, No. 202. P. 112–120.
54. *Grist J. T., Chen M., Collier G. J. et al.* Hyperpolarized ^{129}Xe MRI Abnormalities in Dyspneic Patients 3 Months after COVID-19 Pneumonia: Preliminary Results // *Radiology*. 2021. V. 301, No. 1. P. E353–E360.
55. *Li H., Zhao X., Wang Y. et al.* Damaged Lung Gas Exchange Function of Discharged COVID-19 Patients Detected by Hyperpolarized ^{129}Xe MRI // *Sci. Adv.* 2021. V. 7, No. 1. P. eabc8180.
56. *Skinner J., Ranta K., Coffey A. M. et al.* High Xe Density, High Photon Flux, Stopped-Flow Spin-Exchange Optical Pumping: Simulations versus Experiments // *J. Magn. Res.* 2020. V. 312. P. 106686-1–106686-13.
57. *Schrank G. M.* A Novel, Finite-Element Model for Spin-Exchange Optical Pumping Using an Open-Source Code. arXiv:1911.01574v2 [cond-mat.other].
58. *Ruth U., Hof T., Schmidth J. et al.* Production of Nitrogen-Free, Hyperpolarized ^{129}Xe Gas // *Appl. Phys. B*. 1999. V. 68, No. 1. P. 93–97.
59. *Grover B. C.* Noble-Gas NMR Detection through Noble-Gas-Rubidium Hyperfine Contact Interaction // *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 40. P. 391–392.
60. *Norquay G.* Spin-Exchange Optical Pumping and Nuclear Magnetic Resonance of ^{129}Xe . PhD Thesis. Royal Hallamshire Hospital. Sheffield, UK, 2014.
61. *Радциг А. А., Смирнов Б. М.* Параметры атомов и атомных ионов: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1986.
62. *Ottinger C., Scheps R., York G. W. et al.* Broadening of the Rb Resonance Lines by the Noble Gases // *Phys. Rev. A*. 1975. V. 11. P. 1815–1828.
63. *Romalis M. V., Miron E., Cates G. D.* Pressure Broadening of Rb D_1 and D_2 Lines by ^3He , ^4He , N_2 , and Xe: Line Cores and Near Wings // *Phys. Rev. A*. 1997. V. 56, No. 6. P. 4569–4578.
64. *Sieradzan A., Franz F. A.* Quenching, Depolarization, and Transfer of Spin Polarization in Rb– N_2 Collisions // *Phys. Rev. A*. 1982. V. 25. P. 2985–2995.
65. *Буреева Л. А., Луцица В. С.* Возмущенный атом. М.: ИздАТ, 1997.
66. *Nelson I. A., Walker T. G.* Rb–Xe Spin Relaxation in Dilute Xe Mixtures // *Phys. Rev. A*. 2001. V. 65. P. 012712-1–012712-6.
67. *Hryciyshyn E. S., Krause L.* Inelastic Collisions between Excited Alkali Atoms and Molecules. VII. Sensitized Fluorescence and Quenching in Mixtures of Rubidium with H_2 , HD, D_2 , N_2 , CH_4 , CD_4 , C_2H_4 , and C_2H_6 // *Can. J. Phys.* 1970. V. 48, No. 22. P. 2761–2768.
68. *Purcell E. M., Field G. B.* Influence of Collisions upon Population of Hyperfine States in Hydrogen // *Astrophys. J.* 1956. V. 124. P. 542–549.

69. *Aymar M., Bouchiat M.A., Brossel J.* Étude Expérimentale de la Relaxation du Rubidium en Présence d'Hélium // *J. Phys. France.* 1969. V.30, No.8–9. P.619–629.
70. *Александров Д.А., Воронов А.А., Максимычев А.В. и др.* Особенности ЯМР в пористых средах // *Письма в ЭЧАЯ.* 2021. Т. 18, № 5. С. 453–491.
71. *Михеев М.А., Михеева И.М.* Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977.
72. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.
73. *Практическая химическая кинетика (Химическая кинетика в задачах с решениями).* М.: Изд-во Моск. ун-та; СПб.: Изд-во СПбГУ, 2006.
74. *Bhaskar N.D., Happer W., McClelland T.* Efficiency of Spin Exchange between Rubidium Spins and ^{120}Xe Nuclei in a Gas // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V.49, No. 1. P. 25–28.
75. *Volk C.H., Kwon T.M., Mark J.G.* Measurement of the ^{87}Rb – ^{129}Xe Spin-Exchange Cross Section // *Phys. Rev. A.* 1980. V.21, No. 5. P. 1549–1555.
76. *Bouchiat M.A., Brossel J., Pottier L.C.* Evidence for Rb-Rare-Gas Molecules from the Relaxation of Polarized Rb Atoms in a Rare Gas. Experimental Results // *J. Chem. Phys.* 1972. V.56. P. 3703–3714.
77. *Adamson E.B., Ludwig K.D., Fain S.B. et al.* Magnetic Resonance Imaging with Hyperpolarized Agents: Methods and Applications // *Phys. Med. Biol.* 2017. V.62, No. 13. P. R81–R127.
78. *Navon G., Songt G., Rooms T. et al.* Enhancement of Solution NMR and MRI with Laser-Polarized Xenon // *Science.* 1996. V. 27. P. 1848–1851.
79. *Hollenbach J., Küster C., Uhlig H. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V.121. P. 15804–15814.
80. *MRI of the Lung.* Berlin; Heidelberg: Springer, 2018.
81. *Померанцев Н.М., Скоркоцкий Г.В.* Физические основы квантовой гироскопии // *УФН.* 1970. Т. 100. С. 361–394.
82. *Walker T.G., Larsen M.S.* Spin-Exchange-Pumped NMR Gyros // *Adv. Atom. Molec., Optic. Phys.* 2016. V. 65. P. 373–401.
83. *Умарходжаев Р.М., Павлов Ю.В., Васильев А.Н.* История разработки гироскопа на основе ядерного магнитного резонанса в России в 1960–2000-е годы // *Гироскопия и навигация.* 2018. Т. 26, № 1. С. 3–27.
84. *Вершовский А.К., Литманович Ю.А., Пазгалёв А.С., Пешехонов В.Г.* Гироскоп на ядерном магнитном резонансе: предельные характеристики // *Там же.* С. 55–80.
85. *Zavitaev A.S., Eustifeev M.I.* Estimation of the Nuclear Magnetic Gyroscope Sensitivity to Inertial Influences. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2022. V. 1215. P. 012014-1–012014-8.
86. *Bulatovich M., Griffin R., Larsen M.* Laboratory Search for a Long-Range t -Odd, p -Odd Interaction from Axionlike Particles Using Dual-Species Nuclear Magnetic Resonance with Polarized ^{129}Xe and ^{131}Xe Gas // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 111, No. 10. P. 102001-1–102001-5.
87. *Tullney K., Allmendinger F., Burghoff M. et al.* // *Ibid.* P. 100801-1–100801-5.