统一框架下 Overhauser 效应与固体效应的最佳增强

Sarfraj Fency* 和 Rangeet Bhattacharyya†印度科学教育与研究学院加尔各答分校物理科学系，印度莫汉普尔 *741246*

arXiv:2602.02309v1 [quant-ph] 2 Feb 2026

摘要

奥弗豪泽效应（OE）和固体效应（SE）是两种动态核极化技术。这些双自旋技术被广泛用于制备非平衡核自旋态，使其极化远超平衡态值。OE 常见于液体中，而 SE 是一种固态技术。本文提出一个基于近期提出的量子主方程的统一框架，用以解释 OE 和 SE。为此，我们采用涨落正则化量子主方程，它除了描述标准的环境耗散通道外，还能预测偶极弛豫和驱动诱导耗散。值得注意的是，这种统一方法预测存在能够使 OE 和 SE 增强达到最大的最优微波驱动振幅。我们还报告了电子-核耦合达到最大增强时的最优增强区间。

* smjf21ip029@iiserkol.ac.in

† rangeet@iiserkol.ac.in

I. 引言

超极化用于将核自旋系综制备为强烈的非平衡态，使其产生超过热极限的极化 [1]。动态核极化（DNP）是最成熟且概念上最简洁的超极化机制之一 [2, 3]。在 DNP 中，极化在微波辐照下从电子自旋转移至超精细耦合核自旋 [4–11]。尽管 DNP 仅涉及少数自由度，即使是最简单的电子–核系统也会呈现丰富的频率依赖动力学，因此 DNP 是固态非平衡自旋物理的典型范例。

传统上，在考虑单个电子和单个原子核时，会区分两种不同的动态核极化机制：奥弗豪泽效应（过效应） [4] 和固体效应 [6, 7]。在过效应中，微波辐照使电子自旋能级饱和，而电子—核交叉弛豫则带来核极化增强。另一方面，在固体效应中，微波辐照直接驱动禁戒电子—核跃迁上的极化转移，从而实现核极化增强。因此，通过控制微波辐照频率，可以选择性地利用过效应或固体效应。

通常，过效应和固体效应所涉及的机制被视为彼此独立的现象，它们对应不同的驱动频率，并基于不同的理论假设推导而来[12–15]。尽管二者都源于微波驱动下相同的电子—核相互作用，但传统描述强调不同的理论处理方式，因而掩盖了它们共同的物理起源及相互联系。

动态核极化理论通常采用速率方程 [16–22], 布洛赫方程 [23–25], 自旋温度理论 [8, 26], 自旋密度算符形式 [27]或某些唯象模型 [12, 18]。尽管这些模型取得了成功，但仍缺少一个能够描述动态核极化中两种双自旋机制的统一模型。

为此，我们采用涨落正则化量子主方程（FRQME）来描述动态核极化 [28]的双自旋机制。这一近期提出的形式采用粗粒化方法，在考虑量子系统局域环境涨落的基础上，推导出时间局域量子主方程。FRQME 的重要特点是包含来自微扰哈密顿量的闭式二阶项。因此，主方程中既有源自偶极耦合的偶极弛豫项，也有源自外部驱动的驱动诱导耗散（DID）项 [29]。主方程中包含这些项

有助于解释过效应（源自偶极交叉弛豫）和固体效应（源自驱动与耦合）。值得注意的是，FRQME 已成功应用于量子控制 [30], 预热化区间的量子动力学 [31, 32], 量子基础 [33, 34], 量子传感[35],核磁共振 [36],等领域。

在本文中，我们展示了当微波辐照频率从共振拉莫尔频率（过效应）变化到非共振禁戒跃迁（固体效应）时，FRQME 能够描述动态核极化动力学。此外，由于存在 DID，我们发现存在使核极化增强达到最大的最佳微波功率和耦合强度。我们证明，极化转移对驱动强度和耦合强度呈非单调依赖，这反映了外部驱动与环境耗散之间的竞争。因此，我们获得了适用于这两种动态核极化机制的最佳条件。

II. 模型

我们考虑一个简单的双自旋系统，它由一个偶极耦合的自旋二分之一核自旋和一个自旋二分之一电子自旋组成，其静态塞曼哈密顿量为 $\mathscr{H}_{\circ} = \omega_e S_z + \omega_n I_z$，其中， ω_e 和 ω_n 分别是电子和原子核的拉莫尔频率。$S_z = \mathbb{I} \otimes \frac{1}{2}\sigma_z$ 和 $I_z = \frac{1}{2}\sigma_z \otimes \mathbb{I}$ 是沿 z 方向的电子自旋算符分量和核自旋算符分量。电子与原子核之间耦合的相关部分为$\mathscr{H}_{\mathrm{DD}} = \omega_{\mathrm{d}}($ $CI_+S_z + \bar{C^*}I_-S_z)$， 其中， $C = -\frac{3}{4}\sin 2\theta e^{-i\phi}$、 θ和 ϕ表示偶极矢量 [37]的欧拉角。作用于电子的微波驱动由$\mathscr{H}_{\mathrm{drive}} = \omega_1 (S_x \cos\omega_\mu t + S_y \sin\omega_\mu t)$描述，其中， ω_1和 ω_μ 分别是驱动的振幅和载波频率。为简便起见，我们选择了圆偏振形式。此外，我们假设电子和原子核都与各自的局域环境相连。与局域环境的耦合可方便地用电子的Jaynes-Cummings型哈密顿量$\mathscr{H}_{\mathrm{EL}} = \omega_{\mathrm{EL}} \left(S_+ L^e_- + S_- L^e_+\right)$ 以及$\mathscr{H}_{\mathrm{NL}} = \omega_{\mathrm{NL}} \left(I_+ L^n_- + I_- L^n_+\right)$来描述。这里， L 算符表示局域环境的升降算符。局域环境被建模为电子和原子核的简单共振二能级系统，且处于相同温度。因此，引入浴静态哈密顿量 $\mathscr{H}_{\text{环境}_{\circ}} = \omega_e L^e_z + \omega_n L^n_z$ 以及密度矩阵 $\rho^{eq}_L = exp(-\beta\mathscr{H}_{\text{环境}_{\circ}})/Z$，其中 Z是配分函数， β 是逆温度。我们注意到，对于这一选择的

算符，我们有$\mathrm{Tr_L}\{L_{\pm}^{e,n}\rho_L^{eq}\} = 0$。因此，与局域环境的耦合在主方程中的领头阶贡献出现在二阶。接下来，我们使用FRQME描述该系统的动力学。

按照 FRQME 中的惯例，我们假设这些局域环境会经历热涨落。我们假设电子和原子的局域环境属于温度为 T 的大热库。我们还注意到，FRQME 要求 τ_c 远短于系统的典型演化时标。在我们的系统中，预计热库涨落相较于系统的缓慢 演化非常迅速，因此这一要求得到了充分满足。为方便计算，我们将在微波的驱动参考系中描述动力学，而核部分则在实验室参考系中描述。我们注意到，FRQME 通常是在系统相对于 $\mathscr{H}_{\circ} + \mathscr{H}_{\mathrm{env}\circ}$ 的相互作用绘景中描述的。因此，我们采用额外的变换 $\exp(iHt)$，其中 $H = (\omega_\mu - \omega_e) S_z - \omega_n I_z$，以转换到此参考系。经过这些变换后，微波驱动参考系中的 FRQME 形式为，

$$\dot{\rho}_{\mathrm{s}} = -i[H_{\mathrm{shift}} + H_{\mathrm{eff}}(t),\, \rho_s] - \int_0^{\infty} d\tau\, e^{-\tau/\tau_c}\, [H_{\mathrm{eff}}(t),\, [H_{\mathrm{eff}}(t-\tau),\, \rho_s]]^{\mathrm{sec}} + \mathscr{D}_e(\rho_s) + \mathscr{D}_n(\rho_s) \tag{1}$$

这里，$H_{\mathrm{shift}} = \delta\omega S_z + \omega_n I_z$ 是含失谐 $\delta\omega = \omega_e - \omega_\mu$ 的移位哈密顿量，$H_{\mathrm{eff}} = H_{\mathrm{DD}} + H_{\mathrm{drive}}$ 是电子驱动参考系中的驱动与偶极耦合之和。直立体 H 表示驱动参考系，与实验室参考系中的斜体 $\mathscr{H}$ 相对。 ρ 是密度矩阵， $\rho_{\mathrm{s}} = \mathrm{Tr_L}(\rho)$ 是电子驱动参考系中的系统密度矩阵，而 τ_c 是环境关联时间。在推导 FRQME 的粗粒化方法中，双重对易子中的快速振荡项会消失，只有缓慢变化或恒定的项得以保留。上标“sec”表示这些世俗 项应在计算中保留 [28, 38]。需要注意的是，内层对易子中 $(t-\tau)$ 处的哈密顿量也使用相同的变换转换到新的参考系。 $\mathscr{D}_e(\rho_s)$ 和 $\mathscr{D}_n(\rho_s)$ 分别是电子和原子的 Lindblad耗散子。电子耗散子的显式形式为， $\mathscr{D}_e(\rho_s) = \omega_{EL}^2 \tau_c [e^{\beta\hbar\omega_e/2}(S_-\rho_s S_+ - \frac{1}{2}\{S_+S_-, \rho_s\})/Z + e^{-\beta\hbar\omega_e/2}(S_+\rho_s S_- - \frac{1}{2}\{S_-S_+, \rho_s\})/Z]$，其中 Z 是模型电子热库的配分函数。核部分具有类似的形式。

我们注意到，该形式体系中的新项是引入了方程 (1) 中第二行的积分

。该积分中的偶极-偶极自项负责过效应传递。在固体效应中，第三行的单重对易子和耗散项起主要作用。然而，第二行中的驱动-驱动交叉项会对较大 ω_1 值下的动力学产生不利影响。

III. 结果

由于式 (1) 中的运动方程较为复杂，我们使用实验中常用的参数 [39–41] 进行数值求解。假设温度较低（~ 65K），并使用对应于该温度的玻尔兹曼因子计算平衡态布居。按照惯例，我们将极化增强（ϵ）定义为稳态核极化 P^{SS} 与其平衡值 P^{eq} 的比值，

$$\epsilon = \frac{P^{SS}}{P^{eq}} = \frac{\mathrm{Tr_s}\{\rho_\mathrm{s}(t \to \infty) I_z\}}{\mathrm{Tr_s}\{\rho_\mathrm{s}(t=0) I_z\}} \tag{2}$$

我们在 $\omega_e \pm (\omega_n + 2\pi \times 50)$ M rad s^{-1} 的频率范围内扫描微波辐照频率，以覆盖禁戒跃迁。对于每个频率值，我们求解式 (1) 来计算稳态核极化，并将相应的增强绘制在图 1 的 y 轴上。图中显示了四个峰，与实验观测到的双自旋动态核极化谱一致 [42]。失谐量为 $\Delta\omega = \omega_\mu - \omega_e = \omega_n$ 处的峰源于双量子跃迁，而 $\Delta\omega = -\omega_n$ 处的峰源于零量子跃迁。这两个共振峰共同描述了固体效应机制 [6]。值得注意的是，偶极耦合导致电子和核子系统的能级相互混合，从而允许所谓的禁戒跃迁发生 [2, 26]。我们将零失谐附近的色散曲线归因于广为人知的奥弗豪泽效应，其峰值因能级混合而发生偏移 [4]。

因此，我们的数值研究表明，该系统在多个参数方面均表现出最优特性。我们改变 ω_1 ，并绘制不同 ω_{NL}下相应的核极化增强，见图 2(a)。随着驱动强度增加，极化增强迅速上升，达到最大值后随即下降。因此，在特定驱动强度下，核极化增强达到最大值。当我们改变 ω_d 并绘制相应的

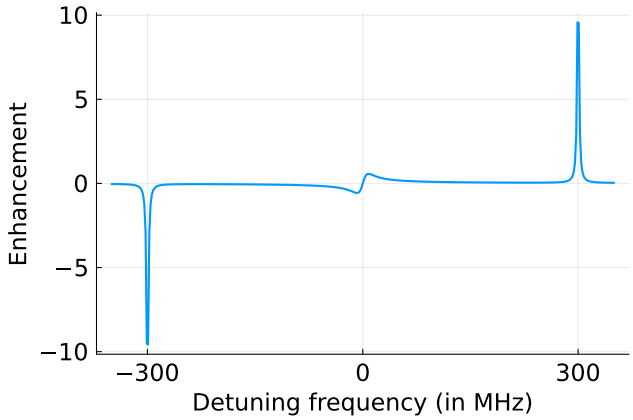

图 1. 扫描驱动频率并绘制相应的核极化增强时，图中显示了四个峰。 $\Delta\omega/2\pi = \pm 300$ MHz 处的峰共同描述了动态核极化的固体效应机制，而 $\Delta\omega/2\pi = 0$ MHz 附近的峰则描述了广为人知的奥弗豪泽效应。所用参数为 $\omega_n/2\pi = 300$MHz、 $\omega_e = 10^3 \times \omega_n$、 $\omega_{\mathrm{d}}/2\pi = 3$ MHz、$\theta = \pi/3$、$\phi = 0$、 $\omega_1/2\pi = 8$ MHz、 $\omega_{\mathrm{EL}}/2\pi = 10$ MHz、 $\omega_{\mathrm{NL}}/2\pi = 0.2$ MHz 和 $\tau_c = 1$ns。

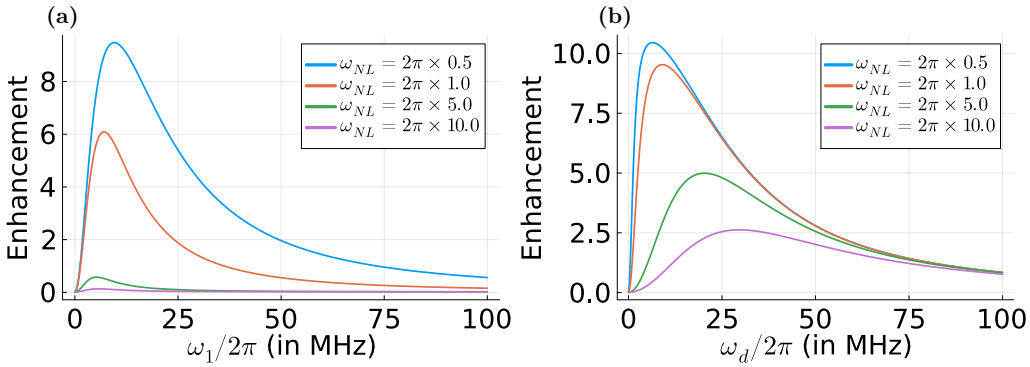

图 2. 绘制了核极化增强的最优表现随以下参数变化的情况：(a) 驱动强度；(b) 偶极耦合强度，其中不同核子系统与局域环境的耦合各不相同。所用参数为 $\omega_n/2\pi = 300$MHz、 $\omega_e = 10^3 \times \omega_n$、$\omega_{\mathrm{d}}/2\pi = 3$MHz（对应 a）、 $\theta = \pi/3$、 $\phi = 0$、 $\omega_1/2\pi = 8$MHz（对应 b）、 $\omega_{\mathrm{EL}}/2\pi = 10$ MHz 和 $\tau_c = 1$ns。这里， ω_{NL} 的单位为 M rad s^{-1}。

不同 ω_{NL}下的核极化增强时，也观察到类似趋势，见图 2(b)。此外，较小的 ω_{NL} 对应较大的最优 ω_1，反之亦然；而较小的 ω_{NL}对应较小的最优 ω_{d} 。在这两种情况下，较小的 ω_{NL} 都会带来更高的核极化增强。

IV. 讨论

为了从物理角度理解最优行为的原因，我们将驱动施加在零量子跃迁频率处，并将驱动强度放大一百倍，在图 3 中绘出了电子—核耦合系统不同能级的稳态密度矩阵对角元素（布居）。这是一个简化的图景，因为它忽略了稳态密度矩阵的非对角项（相干性）。这种处理有助于直观地理解其背后的物理机制，同时不失一般性。就符号而言，对于图中给出的 $|\alpha\beta\rangle$和 $\{\alpha,\beta\}\in\{\uparrow,\downarrow\}$，我们认为 α和 β分别对应核自旋和电子自旋。能级 1-2 与 3-4 之间的布居差产生电子极化，而能级 1-3 与 2-4 之间的布居差产生核极化。

图 3(a) 显示了平衡态下不同能级的布居。由两部分贡献（即能级 1-2 和能级 3-4）产生的电子极化相等。由两部分贡献（即能级 1-3 和能级 2-4）产生的核极化也同样如此。当我们考虑驱动对电子的一阶贡献、偶极耦合以及环境耗散时（见图 3(b)），不同贡献产生的电子极化和核极化都会变得不相等。这里主要是两种效应在相互竞争。驱动施加于电子的能级 2 和 3 之间的零量子跃迁，以使这些能级的布居趋于饱和。另一方面，环境弛豫项则力图在各能级之间建立吉布斯布居比，使其达到相应的热平衡值。这直观地解释了核极化出现最优行为的原因。

此外，我们将驱动诱导耗散纳入系统，这会开启新的弛豫通道。如图 3(c) 所示，这些新通道使不同能级之间发生更多布居泄漏，从而进一步降低核极化增强。这里，我们考虑的是图 2(a) 所示的最优驱动强度。当考虑图 2(a) 尾部对应的驱动强度时，我们注意到电子和核极化均消失了，见图 3(d)。在对系统施加更强驱动时，这一效应会变得显著。这仍是我们的方法与基于布洛赫方程的现有标准方法之间的主要区别。

为了更好地理解 ω_1 和 ω_{d}最优值之间的相关性，我们采用

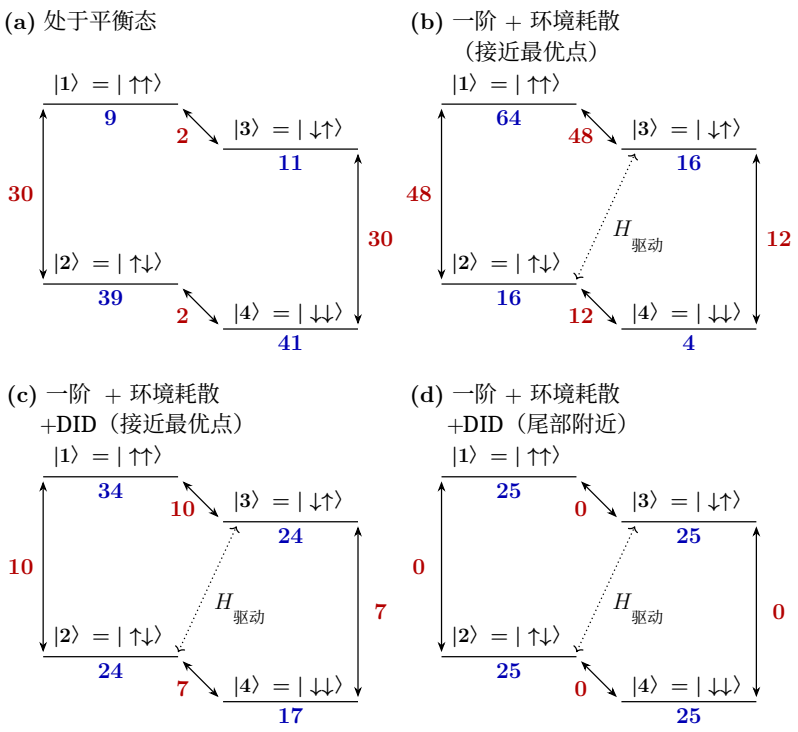

图 3. 图中展示了耦合电子-核系统在不同情况下各能级简化后的布居。（a）处于平衡态时；（b）纳入一阶贡献和环境耗散时；（c）在一阶贡献和环境耗散的基础上加入驱动诱导耗散，并采用图 2a 中的最优驱动强度时；（d）在一阶贡献和环境耗散的基础上加入驱动诱导耗散，并采用图 2a 尾部的次优驱动强度时。此处，驱动（H_{drive}）施加于零量子跃迁（即 能级 2-3），布居约为稳态密度矩阵对角元素的 100 倍。所用参数为 $\omega_n/2\pi = 300$ 兆赫、 $\omega_e = 10^3 \times \omega_n$、 $\omega_{\mathrm{d}}/2\pi = 3$ 兆赫、$\theta = \pi/3$、 $\phi = 0$、 $\omega_1/2\pi = 8$ 兆赫（对应 b、c）、 $\omega_1/2\pi = 80$ 兆赫（对应 d）、 $\omega_{\mathrm{EL}}/2\pi = 10$ 兆赫和 $\tau_c = 1$ 纳秒。

如图 4(a) 所示的等高线图。该等高线图显示， ω_1 与 ω_{d}之间存在正相关：增加 ω_1 会导致更高的 ω_{d}，反之亦然。显然，对于给定的 ω_{NL}，较浅色区域仍然是固体效应的最佳区域。

我们只采用了偶极耦合中对一阶有贡献的部分。其他项确实会对二阶有贡献，但不会对一阶有贡献。无论如何，最优

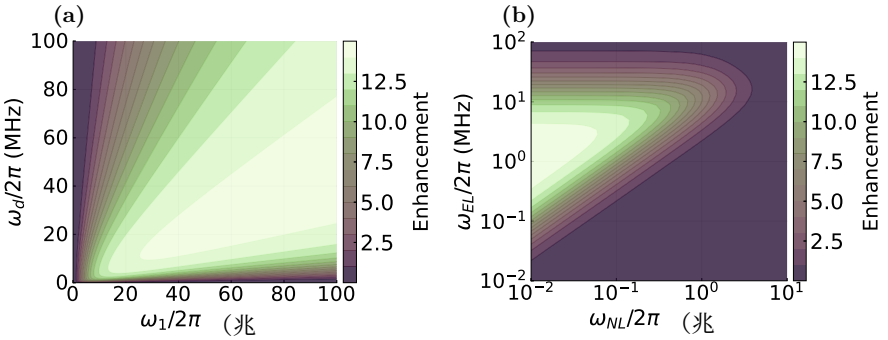

图 4. 展示了（a）驱动强度（ω_1）与偶极耦合强度（ω_{d}）的参数空间，以及（b）原子核和电子子系统与局域环境的耦合强度（$\omega_{\mathrm{NL}}, \omega_{\mathrm{EL}}$）参数空间中的最优区域。所用参数为 $\omega_n/2\pi = 300$ 兆赫、$\omega_e = 10^3 \times \omega_n$、 $\omega_{\mathrm{d}}/2\pi$ =3 兆赫（用于 b）、 $\theta = \pi/3$、 $\phi = 0$、 $\omega_1/2\pi = 8$ 兆赫（用于 b）、$\omega_{\mathrm{EL}}/2\pi = 10$ 兆赫（用于 a）、 $\omega_{\mathrm{NL}}/2\pi = 0.1$ 兆赫（用于 a）以及 $\tau_c = 1$ 纳秒。

由驱动或偶极相互作用导致的行为，不受这些额外项是否存在的影响。

我们从图 2 中得到启示： ω_{NL}的值越小，增强效果越好；图 4(b) 对这一行为进行了定量展示。我们预测，要实现最佳极化转移， ω_{NL}应尽可能小。原因在于，较低的 ω_{NL}意味着原子核的弛豫时间更长，从而确保核增强能够在较长时间内得以保持。我们还注意到，电子与环境之间存在一个最佳耦合强度。较大的 ω_{EL} 意味着电子的弛豫时间较短。为了转移并保持极化，电子的弛豫时间必须比原子核的弛豫时间短若干个数量级。然而，如果 ω_{EL} 过高，电子会在极化转移完成之前发生弛豫。因此，我们预测 ω_{EL} 也存在一个最佳值。图 4(b) 所示的等高线图给出了 ω_{NL} 和 ω_{EL}的最优区域。若选择浅色区域内的耦合强度值，就能获得尽可能大的增强。

我们指出，上述分析是在零量子跃迁处施加驱动得出的。在双量子跃迁或单量子跃迁处施加驱动，也会产生类似的最优行为。因此，该理论对动态核极化的两种双自旋机制均适用即 固体效应和奥弗豪泽效应。我们指出，该模型很容易扩展到交叉效应 [2]以及经过一些修改后的热

混合 [2]。

V. 结论

我们在同一理论框架下，利用涨落正则化量子主方程，对动态核极化的两种双自旋机制进行了统一描述。分析表明，对于动态核极化的这两种双自旋机制，微波驱动强度及其他若干参数均存在最优值；这是因为动力学中加入了驱动诱导耗散及其他高阶过程。我们证明，超过某一限值会损害性能，因此会出现最优行为。我们希望这些预测能够用于设计更优的超极化方案。

---

[1] J. Eills、D. Budker、S. Cavagnero、E. Y. Chekmenev、S. J. Elliott、S. Jannin、A. Lesage、J. Matysik、T. Meersmann、T. Prisner等，《化学评论》**123**，1417（2023）。[2] A. S. Lilly Thankamony、J. J. Wittmann、M. Kaushik 和 B. Corzilius，《核磁共振波谱学进展》**102**，120（2017）。[3] B. Corzilius，《物理化学年度评论》**71**，143（2020）。[4] A. W. Overhauser，《物理评论》**92**，411（1957）。[5] T. R. Carver 和 C. P. Slichter，《物理评论》**92**，212（1957）。[6] C. Jeffries，《物理评论》**106**，164（1957）。[7] M. Odehnal，《捷克斯洛伐克物理学杂志》**9**，421（1959）。[8] M. Goldman 和 A. Landesman，《物理评论》**132**，610（1963）。[9] C. Jeffries，《伦敦皇家学会会刊A辑：数学与物理科学》**283**，471（1965）。[10] M. Abraham、R. Kedzie 和 C. Jeffries，《物理评论》**106**，165（1957）。[11] A. Abragam 和 W. Proctor，《科学院院报》**246**（1958）。[12] C. F. Hwang 和 D. A. Hill，《物理评论快报》**19**，1011（1967）。[13] J. Schaefer，《大分子》**6**，882（1973）。[14] J. Tropp，《化学物理学杂志》**72**，6035（1980）。

[15] K. R. Thurber 和 R. Tycko，《以色列化学杂志》54，39（2014）。[16] O. Leifson 和 C. Jeffries，《物理评论》122，1781（1961）。[17] T. Schmugge 和 C. Jeffries，《物理评论》138，A1785（1965）。[18] D. S. Wollan，《物理评论B辑》13，3671（1976）。[19] A. Abragam 和 M. Goldman，《物理学进展报告》41，395（1978）。[20] C. Farrar、D. Hall、G. Gerfen、S. Inati 和 R. Griffin，《化学物理学杂志》114，4922（2001）。[21] J. H. Ardenkjær-Larsen、S. Macholl 和 H. Johannesson，《应用磁共振》34，509（2008）。[22] A. A. Smith、B. Corzilius、A. B. Barnes、T. Maly 和 R. G. Griffin，《化学物理学杂志》136（2012）。[23] D. D. Thompson、R. J. Brown 和 R. J. Runge，《物理评论》136，A1286（1964）。[24] D. Sezer，《磁共振》4，153（2023）。[25] D. Sezer，《磁共振》4，129（2023）。[26] W. de Boer，《低温物理学杂志》22，185（1976）。[27] Y. Hovav、A. Feintuch 和 S. Vega，《磁共振杂志》207，176（2010）。[28] A. Chakrabarti 和 R. Bhattacharyya，《物理评论A辑》97，063837（2018）。[29] A. Chakrabarti 和 R. Bhattacharyya，《欧洲物理快报》121，57002（2018）。[30] N. Chanda、P. Patnaik 和 R. Bhattacharyya，《物理评论A辑》107，063708（2023）。[31] S. Saha 和 R. Bhattacharyya，《物理评论A辑》107，022206（2023）。[32] S. Saha 和 R. Bhattacharyya，《物理评论A辑》109，012208（2024）。[33] N. Chanda 和 R. Bhattacharyya，《物理评论A辑》104，022436（2021）。[34] G. Das 和 R. Bhattacharyya，《物理评论A辑》110，062211（2024）。[35] A. Chatterjee 和 R. Bhattacharyya，《欧洲物理学杂志D辑》78，44（2024）。[36] S. Saha 和 R. Bhattacharyya，《开放磁共振》10，100046（2022）。[37] S. A. Smith、W. E. Palke 和 J. Gerig，《磁共振概念》4，181（1992）。[38] C. Cohen-Tannoudji、J. Dupont-Roc 和 G. Grynberg，《原子-光子相互作用：基本过程与应用》（约翰·威立父子出版公司，2024）。[39] L. R. Becerra、G. J. Gerfen、R. J. Temkin、D. J. Singel 和 R. G. Griffin，《物理评论快报》71，3561（1993）。[40] R. S. Palani、M. Mardini、Y. Quan 和 R. G. Griffin，《磁共振杂志》349，107411（2023）。

[41] V. V. Kavtanyuk、C. Lee、K. Jeong 和 J. H. Shim，《科学报告》**15**，10896（2025）。
[42] K.-N. Hu、G. T. Debelouchina、A. A. Smith 和 R. G. Griffin，《化学物理学杂志》**134**（2011）。