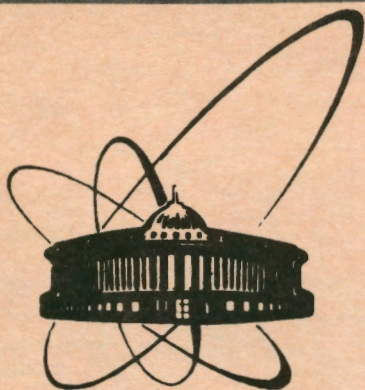


92-321



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-92-321

В.М.Дубовик, И.В.Лунегов *, М.А.Марценюк *

ТОРОИДНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Направлено в "ЖЭТФ"

*Пермский государственный университет

1992

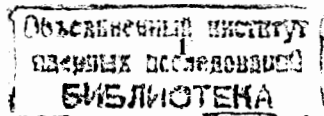
Введение

Исследование пространственной корреляции спинов с помощью магнитного резонанса является важным инструментом для наблюдения процессов перестройки расположения частиц в твердом теле, таких как диффузия атомов, кластеризация ионов и др. Для этой цели используется метод наблюдения ЯМР в неоднородном магнитном поле [1-3], который получил название метода ЯМР-микроскопии [2]. Этот метод основан на том, что в неоднородном поле частота резонанса зависит от местоположения спина и при перестройке расположения частиц будет изменяться величина поглощения на данной частоте. Пространственное разрешение метода достигает 10^{-2} см.

Основная цель настоящей работы состоит в том, чтобы показать, во-первых, что если переменное неоднородное поле использовать непосредственно для возбуждения резонанса (а не как дополнительный фактор, влияющий на параметры ЯМР), то это так же, как и метод ЯМР-микроскопии, дает возможность исследовать пространственное расположение спинов, но при этом упрощается схема проведения эксперимента: отпадает необходимость в устройстве для формирования импульсов переменного однородного поля. Во-вторых, если вихревое магнитное поле создается токами смещения: $\text{rot } \vec{H} = \vec{E}$, то в условиях, близких к линейному эффекту Штарка, пространственное разрешение может быть увеличено до 10^{-4} см. Кроме того, поскольку тороидный момент, описывающий поляризацию частиц в вихревом поле является полярным вектором, то вихревое поле возбуждает "запрещенные" переходы, что может служить источником дополнительных данных при расшифровке сложных спектров ЯМР.

Следует отметить, что "идеальные" тороидные моменты, подробно описанные в работе [4], отличаются от рассматриваемых здесь моментов спиновой системы в том отношении, что последняя имеет конечное число степеней свободы и поэтому тороидный момент выступает здесь как независимый параметр, описывающий магнитные состояния наряду с полным спином и квадрупольным моментом, а все остальные мультипольные моменты спиновой системы оказываются линейно зависимыми от них. По этой причине "конечные тороиды" могут, например, взаимодействовать друг с другом через свои вклады в другие (зависимые) мультипольные моменты. Важное отличие заключается также в том, что из-за дискретности распределения спинов по пространству магнитные поля, действующие на отдельные спины рассматриваемой системы в целом, могут иметь вихревую конфигурацию даже в том случае, когда внешнее поле является безвихревым (каковым оно и является вне области протекания токов). По этой причине тороидная поляризация спин-системы может возникнуть даже и без "истинно" вихревого поля.

План работы следующий. В первом разделе гамильтониан спиновой системы в



неоднородном магнитном поле переформулируется на языке мультипольных моментов - магнитного, скалярного, тороидного, квадрупольного. Этих моментов достаточно, чтобы точно описать взаимодействие с неоднородным полем системы, состоящей из небольшого числа спинов ($N \leq 4$). В более общем случае требуется введение моментов высокого порядка. В этом же разделе обсуждаются способы формирования вихревого поля, которое может быть создано либо с помощью токов смещения (для этого образец должен быть помещен, например, между обкладками плоского конденсатора), либо с помощью неоднородного поля, которое эффективно будет иметь вихревую конфигурацию при данном расположении спинов относительно источников поля. Показано, что в условиях, близких к линейному эффекту Штарка, внешнее электрическое поле, формирующее токи смещения, играет роль фактора, управляющего электрическим полем электронов, создаваемым ими на ядрах, и, таким образом, может быть эффективно усилено. Если принять чувствительность ЯМР порядка 1Θ , то разрешение может составить около 10^{-4} см.

Во втором разделе особенности тороидного возбуждения магнитного резонанса демонстрируются на примере модельной системы, состоящих из трех частиц со спином $1/2$. Как показывают численные и аналитические вычисления, в этом случае наблюдается сильная зависимость интенсивности линий резонанса, а также поглощаемой мощности переменного поля от расположения спинов. В третьем разделе поглощение спиновой системой энергии вихревого магнитного поля анализируется феноменологически на языке комплексной тороидной восприимчивости. Показано, что среда, способная приобрести тороидную поляризацию под действием вихревого поля и заполняющая пространство между обкладками плоского конденсатора, вносит индуктивный вклад в реактивное сопротивление электрической цепи, что является характерным признаком тороидного поглощения.

1. Постановка задачи

Переходя к точной постановке задачи, запишем гамильтониан взаимодействия системы N спинов S_a ($a = 1, \dots, N$) с неоднородным магнитным полем $\vec{H}(\vec{r})$ в виде:

$$\hat{H} = -\gamma\hbar \sum_a H_i(r_a) \hat{S}_{ai} + \hat{V} \quad ; \quad \hat{V} = \gamma^2 \hbar^2 \sum_{a < b} A_{ik}(\vec{r}_{ab}) \hat{S}_{ai} \hat{S}_{bk}, \quad (1.1)$$

где \hat{V} - оператор дипольного взаимодействия спинов, тензор $A_{ik}(\vec{r}_{ab})$ имеет вид:

$$A_{ik}(r) = \frac{r^2 \delta_{ik} - 3x_i x_k}{r^5}. \quad (1.2)$$

В дальнейшем для упрощения записи мы примем систему единиц, в которой гиромагнитное отношение γ и постоянная Планка \hbar считаются равными единице ($\gamma = 1, \hbar = 1$). Предполагая, что масштаб неоднородности магнитного поля L превосходит размер спиновой системы l : $l \ll L$, приближенно имеем

$$H_k(\vec{r}_a) \approx H_k(0) + x_i \nabla_i H_k(0). \quad (1.3)$$

При этом считается, что начало координат выбрано в геометрическом центре спиновой системы, так что выполняется условие

$$\sum_a \vec{r}_a = 0. \quad (1.4)$$

Раскладывая тензор второго ранга $\nabla_i H_k$ на неприводимые части, мы можем формально выделить из него скаляр f , равный дивергенции поля ($f = \text{div} \vec{H}$), вектор $\vec{g} = \text{rot} \vec{H}$ и неприводимый тензор второго ранга $h_{ik} = \{\nabla_i H_k\}$, что дает возможность записать его в виде

$$\nabla_i H_k = \frac{1}{3} f \delta_{ik} + \frac{1}{2} \epsilon_{ikl} g_l + h_{ik}. \quad (1.5)$$

Подставляя разложение (1.3) в гамильтониан системы (1.1) и используя представление (1.5) для градиента поля, а также разделяя однородную часть поля $\vec{H}(0)$ на постоянную и переменную части: $\vec{H}(0) = \vec{H}_0 + \vec{h}(t)$, получим

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4; \quad \hat{H}_0 = -(\vec{H}_0 \cdot \vec{\hat{S}}) + \hat{V};$$

$$\hat{H}_1 = -(\vec{h}(t) \cdot \vec{\hat{S}}); \quad \hat{H}_2 = -(\vec{g}(t) \cdot \vec{\hat{T}}); \quad \hat{H}_3 = -f(t) \hat{P}; \quad \hat{H}_4 = -h_{ik}(t) \hat{Q}_{ik}, \quad (1.6)$$

где введены операторы мультипольных моментов спиновой системы: $\vec{\hat{S}}$ - полный спин, $\vec{\hat{T}}$ - тороидный момент, \hat{Q}_{ik} - магнитный квадрупольный момент (его следует отличать от электрического квадрупольного момента отдельных ядер), а также скалярный момент \hat{P} , которые являются линейными комбинациями ядерных спинов $\vec{\hat{S}}_a$:

$$\vec{\hat{S}} = \sum_a \vec{\hat{S}}_a; \quad \vec{\hat{T}} = \frac{1}{2} \sum_a [r_a^2 \vec{\hat{S}}_a]; \quad \hat{P} = \frac{1}{3} \sum_a (\vec{r}_a \cdot \vec{\hat{S}}_a);$$

$$\hat{Q}_{ik} = \frac{1}{2} \sum_a (r_{ai} S_{ak} + r_{ak} S_{ai} - \frac{2}{3} (\vec{r}_a \cdot \vec{\hat{S}}_a) \delta_{ik}). \quad (1.7)$$

Первое слагаемое в сумме (1.6) - оператор \hat{H}_0 - мы будем считать невозмущенным гамильтонианом системы, а все остальные - малыми возмущениями, зависящими от времени. Таким образом, здесь предполагается, что, как и в обычном резонансе, спектр энергии ядерной спиновой системы формируется с помощью сильного однородного магнитного поля \vec{H}_0 . Для оценки считаем, что частота резонанса ω составляет по порядку величины 10^8 Гц.

В дальнейшем мы будем предполагать, что образец в целом состоит из ряда тождественных спиновых систем, слабо взаимодействующих друг с другом, каждая из которых описывается гамильтонианом \hat{H} , но со своими значениями полей \vec{h}, \vec{g}, f и h_{ik} . Для краткости мы будем называть эти системы "молекулами" или "зернами". Конкретным примером может служить нематический жидкий кристалл или раствор ориентированных макромолекул, а также суспензия немагнитных микрочастиц. Для получения полного гамильтониана образца мы должны просуммировать гамильтонианы отдельных молекул. Очевидно, что вместо этого можно считать, что все молекулы находятся в одних и тех же - средних по пространству полях, а

гамильтониан всего образца получается простым умножением \hat{H} на число молекул. В дальнейшем мы будем считать процедуру усреднения выполненной и под \vec{h}, \vec{g}, f и h_{ik} будем понимать поля, усредненные "по молекулам".

Оператор \hat{H}_1 в гамильтониане (1.6) описывает взаимодействие спинов с однородным переменным магнитным полем $\vec{h}(t)$. Под действием этого поля происходит обычное (мы будем также говорить "дипольное") возбуждение магнитного резонанса. Остальные слагаемые соответствуют возбуждению системы неоднородным магнитным полем. Операторы \hat{P}, \hat{T} и \hat{Q}_{ik} отличаются от оператора полного спина \hat{S} по своей тензорной природе и по четности, а следовательно, и по правилам отбора для матричных элементов. Наибольший интерес представляет оператор тороидного момента, который обладает той же (векторной) тензорностью, что и оператор \hat{S} , но противоположной ему пространственной четностью. При воздействии на систему переменным вихревым магнитным полем $\vec{g}(t)$ естественно говорить о тороидном возбуждении магнитного резонанса. Если пренебречь магнитной поляризацией среды как фактора, изменяющего значения поля на ядрах (то есть, попросту говоря, мы считаем материал образца диамагнитным или слабо парамагнитным), а также считать, что образец не проводит электрического тока, то магнитное поле $\vec{H}(\vec{r})$ удовлетворяет уравнениям Максвелла

$$\operatorname{div} \vec{H}(\vec{r}) = 0; \quad \operatorname{rot} \vec{H}(\vec{r}) = \frac{1}{c} \dot{\vec{E}}. \quad (1.8)$$

Отсюда следует, что скалярное поле f можно считать равным нулю, а вихревое поле существует только при наличии тока смещения.

Рассмотрим подробнее условия возбуждения тороидного резонанса электрическим полем. Будем считать, что образец находится в плоском конденсаторе, в котором создано переменное поле $\mathcal{E} \sim 10^3$ ед CGS ($3 \cdot 10^4$ В/см) на частоте магнитного резонанса $\omega \sim 10^8$ Гц. В этом случае амплитуда вихревого поля g оценивается как $\omega \mathcal{E} / c$ и составит по порядку величины $g \sim 10$ э/см. Переменное поле δh , действующее на каждый спин в рассматриваемой "усредненной" молекуле, можно оценить как $\delta h \sim gl$. По условиям наблюдения резонанса это поле должно быть не меньше порога чувствительности метода ЯМР, который оценивается как 1э. Отсюда находим разрешающую способность метода (характерный размер "молекулы" или "зерна"): $d \sim \delta h / g \sim 10^{-1}$ см. В общем случае эта оценка мало меняется и при учете поляризации электронов. Будем считать, что коэффициент поляризации пропорционален l^3 , то есть электрический дипольный момент молекулы $P \sim l^3 \mathcal{E}$. Поляризованные электроны создают на ядрах поле $E \sim P / l^3$, откуда находим, что $E \sim \mathcal{E}$.

Значительного увеличения разрешения можно достичь в условиях, близких к линейному эффекту Штарка. А именно, предположим, что электроны в атомах могут занимать состояния Ψ_1 и Ψ_2 , отделенные друг от друга по энергии на малую величину $\Delta \epsilon = e a \mathcal{E}^*$, где e - заряд электрона, a - атомный размер, \mathcal{E}^* - параметр порядка амплитуды внешнего поля \mathcal{E} (в случае полного вырождения, когда $\Delta \epsilon = 0$, в приведенных ниже оценках следует заменить $\Delta \epsilon$ на $k_B T$). Внешнее поле $\mathcal{E}(t)$ можно считать квазистатическим, причем, как легко подсчитать (ср. [5]), используя теорию возмущений для вырожденного спектра, в этом случае дипольный

момент атома $P_a \sim (ea)^2 \mathcal{E} / \Delta \epsilon = ea \mathcal{E} / \mathcal{E}^*$, а электрическое поле, действующее на ядро, расположенное на расстоянии a , равно $E \sim P_a / a^3 \sim e \mathcal{E} / a^2 \mathcal{E}^*$. При значениях $a \sim 10^{-8}$ см, $\mathcal{E}^* \sim 10^3$ получим $E \sim 10^3 \mathcal{E}$. То есть в этом случае внешнее поле \mathcal{E} играет роль фактора, управляющего большим полем на ядрах, создаваемом электронами. Таким образом может быть достигнуто значительное увеличение пространственного разрешения $d \sim \frac{c}{\omega} 10^3 \mathcal{E} \sim 10^{-4}$ см.

Рассмотренный способ возбуждения тороидного резонанса обладает очевидными ограничениями. Из-за малой чувствительности ЯМР приходится создавать поле достаточно большой амплитуды. Но в обычных условиях величина тока смещения ограничена сверху, так как электрическое поле по крайней мере не должно превышать величину поля пробоя диэлектрика, что для большинства диэлектрических материалов составляет максимум 10^5 В/см. Кроме того, ограничена и частота изменения поля, так как она равна резонансной частоте ЯМР, а последняя определяется величиной однородного магнитного поля, формирующего уровни энергии спиновой системы. Даже в современных ЯМР-спектрометрах, использующих сверхпроводящие магниты, эта частота не превышает $10^8 \dots 10^9$ Гц. Таким образом, градиент магнитного поля на ядрах ограничен по величине максимальным значением $g \sim 10^2$ э/см.

Однако оказывается, что существует еще один способ получения вихревого поля на ядрах, который не имеет указанных ограничений. При определенном пространственном расположении спинов в неоднородном поле $\vec{H}(\vec{r})$ магнитные поля $\vec{H}(\vec{r}_a)$, действующие на спиновые ядра, могут иметь вихревую конфигурацию даже в том случае, когда само поле $\vec{H}(\vec{r})$ не является вихревым. Действительно, запишем гамильтониан системы (1.1) в виде

$$\hat{H} = - \sum_a (\hat{S}_a \cdot \vec{H}_a) + \hat{V}, \quad (1.9)$$

где $\vec{H}_a \equiv \vec{H}(\vec{r}_a)$ - значение неоднородного поля в точке расположения a -го ядра. Очевидно, что с помощью линейного преобразования можно перейти от $3N$ переменных \vec{H}_a , задающих конфигурацию поля на ядрах, к некоторым новым переменным. Выберем в качестве этих новых переменных тензорные параметры $G_{j_1 \dots j_n}^{(n)}$, которые связаны со старыми соотношениями

$$H_{aj} = G_j^{(0)} + G_{j_1}^{(1)} x_{a_1} + G_{j_1 j_2}^{(2)} x_{a_1} x_{a_2} + \dots + G_{j_1 j_2 \dots j_n}^{(n)} x_{a_1} x_{a_2} \dots x_{a_n}, \quad (1.10)$$

которые можно представить в матричной форме

$$\begin{pmatrix} H_{1j} \\ \vdots \\ H_{Nj} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & x_{1i_1} & x_{1i_1} x_{1i_2} & \dots & x_{1i_1} x_{1i_2} \dots x_{1i_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{Ni_1} & x_{Ni_1} x_{Ni_2} & \dots & x_{Ni_1} x_{Ni_2} \dots x_{Ni_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_j^{(0)} \\ \vdots \\ G_{j_1 \dots j_n}^{(n)} \end{pmatrix}. \quad (1.10')$$

Подчеркнем, что в отличие от приближенного разложения (1.3), преобразования (1.10), (1.10') являются точными и соответствуют переходу от одного набора переменных к другим. При этом новые переменные подбираются таким образом, чтобы преобразование было невырожденным.

Тензоры $G_{j_1 \dots j_s}^{(s)}$, задающие конфигурацию поля, по определению симметричны по s последним индексам, однако в общем случае они не симметричны относительно перестановки первого индекса j с любым из последующих индексов i_k . Поэтому после подстановки полей \vec{H}_a в виде (1.10) в гамильтониан (1.9) последний будет содержать операторы, соответствующие мультиполям тороидного ряда (тороидный диполь, тороидный квадруполь и т.д.)

Рассмотрим для примера систему двух спинов. В этом случае в преобразовании (1.10) можно ограничиться только двумя слагаемыми

$$H_{aj} = G_j^{(0)} + G_{ji}^{(1)} x_{ai}. \quad (1.11)$$

Для двух частиц поля \vec{H}_a ($a = 1, 2$) имеют шесть компонент. Поэтому новые переменные - вектор $G_j^{(0)}$ и тензор $G_{ji}^{(1)}$ в сумме должны содержать шесть независимых компонент. Для вычисления новых параметров поля выберем систему координат с началом в геометрическом центре системы, чему соответствует равенство $\vec{r}_1 = -\vec{r}_2$, а ось X направим по вектору $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, соединяющему ядра. В этом случае из равенства (1.11) легко находим, что

$$\vec{G}^{(0)} = \frac{\vec{H}_1 + \vec{H}_2}{2}; \quad G_{ji}^{(1)} = \frac{H_{1j} - H_{2j}}{d}; \quad G_{ji}^{(1)} = 0 \quad (i \neq 1), \quad (1.12)$$

где d - расстояние между спинами. Найденные отличные от нуля шесть величин являются в данном случае новыми параметрами неоднородного поля. Тензор $G_{ji}^{(1)}$ оказывается в этом случае приводимым. Если ввести скаляр $f = G_{11}^{(1)}$ (свертка тензора) и вектор \vec{g} с компонентами $(0; G_{31}^{(1)}; -G_{21}^{(1)})$, а затем перейти к произвольной системе координат, то связь между \vec{H}_a и $\vec{G}^{(0)}$ $\vec{H}_a = \vec{h} + f\vec{r}_a + [\vec{g}\vec{r}_a]$; $(\vec{g} \cdot \vec{r}_{12}) = 0$.

$$\vec{H}_a = \vec{h} + f\vec{r}_a + [\vec{g}\vec{r}_a]; \quad (\vec{g} \cdot \vec{r}_{12}) = 0. \quad (1.13)$$

Этому соотношению можно придать наглядный геометрический смысл. Предположим, что рассматриваемая двухспиновая система (молекула) находится в неоднородном поле, которое не предполагается вихревым (в соответствии с уравнениями Максвелла (1.8) вне источников магнитное поле является и потенциальным и соленоидальным). Силовые линии такого поля показаны пунктиром на рис. 1(а); вертикальная и горизонтальная линии ориентированы по главным осям тензора градиента магнитного поля. Как показано на том же рисунке, магнитные поля \vec{H}_1 и \vec{H}_2 , непосредственно действующие на ядерные спины, могут быть разложены по двум составляющим - параллельным и перпендикулярным линии 1-2, соединяющей центры ядер, что как раз соответствует представлению поля в виде (1.13) (однородная составляющая \vec{h} в этом случае предполагается отсутствующей). Составляющие полей, направленные по линии 1-2, описываются скалярным параметром f (второе слагаемое в уравнении (1.13)), а проекции на перпендикулярное направление - вектром эффективного вихря магнитного поля \vec{g} (последнее слагаемое в (1.13)). Если молекулы образца в среднем ориентированы по отношению к неоднородному полю так, как это показано на рис.1(б), чтобы их оси были направлены по биссектрисе угла между главными осями тензора градиента поля, а

сам образец расположен симметрично относительно центра поля, то на молекулы в среднем будет действовать только вихревое поле, а остальные составляющие, описываемые параметрами \vec{h} , f и h_{ik} , будут отсутствовать.

Переходя к оценке амплитуды вихревого поля, отметим, что для градиента поля можно получить оценку $g \sim J/cL^2$, где J - величина линейного тока, текущего по проводу, L - характерный размер катушки. Для целей ЯМР-микроскопии созданы миниатюрные источники импульсного неоднородного поля с амплитудой $g \sim 10^3 \text{ Э/см}$, что соответствует пространственному разрешению $d \sim 10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ см}$.

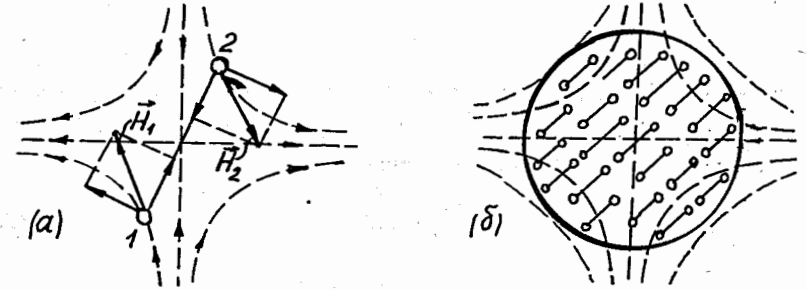


Рис. 1. Слева (а) крупным планом показаны силовые линии неоднородного поля (с исключенной однородной составляющей) в месте расположения одной молекулы. Разложение полей \vec{H}_1 и \vec{H}_2 , действующих на спиновые частицы, по составляющим эквивалентно представлению поля в виде суммы расходящейся и вихревой компонент в соответствии с формулой (1.13). Справа показано размещение образца в неоднородном поле (б). Молекулы ориентированы таким образом, что расходящаяся составляющая поля, описываемая параметром f , усредняется до нуля. Так как образец расположен симметрично относительно центра поля, то и однородная составляющая \vec{h} в среднем также равна нулю.

2. Тороидное поглощение

Перейдем к детальному исследованию особенностей возбуждения резонанса вихревым магнитным полем. В дальнейшем мы будем учитывать в гамильтониане только два оператора возмущения - \hat{H}_1 и \hat{H}_2 . Остальные слагаемые в (1.6) могут быть рассмотрены аналогично, но это не входит сейчас в нашу задачу.

Матричные элементы операторов возмущения \hat{H}_1 и \hat{H}_2 по отношению к собственным состояниям $|\Psi_n\rangle$ невозмущенного гамильтониана \hat{H}_0 определяют правила отбора и относительные интенсивности спектральных линий. Если, как это обычно делается, ограничиться секулярной частью дипольного взаимодействия \hat{V} , то состояния $|\Psi_n\rangle$ могут быть охарактеризованы величиной полного спина S и его проекции на ось Z : $|\Psi_n\rangle \cong |KSM\rangle$, где символ K обозначает набор остальных квантовых чисел. В соответствии с теоремой Вигнера-Экарта (см., например, [6]) матричные элементы векторного оператора $\langle K'S'M'|\hat{S}_a|KSM\rangle$

пропорциональны коэффициенту Клебша-Гордона $C_{S'M'SM}^{1q} = \langle S'M'|C^{1q}|SM \rangle$

$$\langle K'S'M'|\hat{S}_a|KSM \rangle = C_{S'M'SM}^{1q} \langle K'S'|\hat{S}_a|KS \rangle, \quad (2.1)$$

где $\langle K'S'|\hat{S}_a|KS \rangle$ - величины, не зависящие от M, M', q ; их называют приведенными матричными элементами. Коэффициент Клебша-Гордона далее удобно рассматривать как декартовый векторный оператор \tilde{C} . В соответствии с этим, равенство (2.1) для оператора \tilde{S}_a может быть записано в виде

$$\tilde{S}_a = \hat{u}_a \tilde{C}, \quad (2.2)$$

где \hat{u}_a - скалярный оператор, диагональный по J и S и не зависящий от координат спинов. Подставим в формулу (1.7) для оператора тороидного момента \tilde{T} вместо оператора \tilde{S}_a выражение (2.2), тогда получим

$$\tilde{T} = \sum_a \hat{u}_a [\tilde{r}_a \tilde{C}]. \quad (2.3)$$

Поскольку оператор \tilde{C} не зависит от координат частиц, его можно вынести из под знака суммы (2.3), в результате, если ввести векторный оператор \tilde{K}

$$\tilde{K} \equiv \sum_a \tilde{r}_a \hat{u}_a, \quad (2.4)$$

получаем следующие выражения для операторов \tilde{S} и \tilde{T}

$$\tilde{T} = [\tilde{K} \tilde{C}], \quad \tilde{S} = \hat{u} \tilde{C}, \quad \hat{u} = \sum_a \hat{u}_a, \quad (2.5)$$

где матричные элементы операторов \hat{u} и \tilde{K} являются приведенными матричными элементами операторов полного спина \tilde{S} и тороидного момента \tilde{T} соответственно.

В качестве конкретного примера рассмотрим систему трех частиц, обладающих спином $S_a = 1/2$. Матричные элементы операторов полного спина и тороидного момента легко могут быть найдены в представлении собственных векторов отдельных спинов. Затем, с помощью коэффициентов Клебша-Гордона, можно перейти в представление базисных векторов полного спина, используя схему сложения моментов $j = S_1 + S_2; S = j + S_3$, (при $j = 0; S = 1/2$, а при $j = 1; S = 1/2, 3/2$).

$$\begin{aligned} \langle S'j'M'|\hat{S}_a|SjM \rangle = \\ = C_{S_1 m_1 S_2 m_2}^{j m_{12}} C_{S'_1 m'_1 S'_2 m'_2}^{j' m'_{12}} C_{j' m'_{12} S_3 m'_3}^{S' M'} C_{j m_{12} S_3 m_3}^{SM} \langle m'_1 m'_2 m'_3 | \hat{S}_a | m_1 m_2 m_3 \rangle. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Тогда, после простых вычислений, сравнивая с выражениями (2.2) и (2.4), получаем следующие значения для матрицы \hat{U} :

$$\langle S'j'|\hat{U}|Sj \rangle = \begin{array}{c|ccc} & S & 3/2 & 1/2 & 1/2 \\ \hline S' & j' \setminus j & & & \\ \hline 3/2 & 1 & 2\sqrt{15} & 0 & 0 \\ \hline 1/2 & 1 & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ \hline 1/2 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} \end{array}; \quad (2.7)$$

и матрицы \hat{R} :

$$\langle S'j'|\hat{R}|Sj \rangle = \begin{array}{c|ccc} & S & 3/2 & 1/2 & 1/2 \\ \hline S' & j' \setminus j & & & \\ \hline 3/2 & 1 & 0 & 2\sqrt{6}\tilde{r}_3 & 2\sqrt{2}\tilde{r}_{12} \\ \hline 1/2 & 1 & 2\sqrt{6}\tilde{r}_3 & \sqrt{6}\tilde{r}_3 & -\sqrt{2}\tilde{r}_{12} \\ \hline 1/2 & 0 & 2\sqrt{2}\tilde{r}_{12} & -\sqrt{2}\tilde{r}_{12} & \sqrt{6}\tilde{r}_3 \end{array}; \quad (2.8)$$

Здесь предполагалось, что начало координат выбрано в геометрическом центре системы и введен вектор $\tilde{r}_{12} = \tilde{r}_1 - \tilde{r}_2$. Таким образом, для оператора \tilde{K} выполняются правила отбора по числу $S: S' = S, S \pm 1$ и он линейно выражается через координатные векторы спинов \tilde{r}_a . Хотя полярный вектор \tilde{T} имеет в общем случае диагональные по числу S матричные элементы, это не означает нарушений правил отбора [6]: они должны выполняться только по отношению к значениям полного момента импульса системы (спин + орбита).

Из приведенных выше таблиц видно, что матричные элементы операторов \tilde{S} и \tilde{T} обладают различными правилами отбора, следовательно, при воздействии на систему вихревым магнитным полем могут возбуждаться переходы, запрещенные для обычного ЯМР, что может значительно повысить информативность магнитного резонанса при исследовании спиновых систем.

Интенсивности спектральных линий I_{nm} пропорциональны квадратам соответствующих матричных элементов оператора возмущения ($\langle \Psi_n | \hat{H}_1 | \Psi_m \rangle$ или $\langle \Psi_n | \hat{H}_2 | \Psi_m \rangle$), а суммарная интенсивность $I = \sum I_{nm}$, пропорциональная поглощаемой мощности Q_α , - шпuru от квадрата оператора возмущения

$$Q_\alpha \approx S p_{KSM} \hat{H}_\alpha \hat{H}_\alpha^\dagger, \quad (\alpha = 1, 2) \quad (2.9)$$

Для вычисления поглощаемой мощности Q_α операторы возмущения \hat{H}_1 и \hat{H}_2 удобно выразить через векторный оператор \tilde{C} , используя полученные выше формулы (2.5):

$$\hat{H}_1 = -\hbar \hat{u} \tilde{C}, \quad \hat{H}_2 = -\hbar [\tilde{K} \tilde{C}] \quad (2.10)$$

Тогда скорость поглощения энергии Q_1 спиновой системой в обычном резонансе может быть записана в виде

$$Q_1 \sim h_i h_k S_{PKSM} \dot{U} \dot{U}^+ \hat{C}_i \hat{C}_k. \quad (2.11)$$

Учитывая ортогональность коэффициентов Клебша-Гордона [6]:

$$S_{PM} \hat{C}_i \hat{C}_k = \delta_{ik}, \quad (2.12)$$

выражение (2.11) приводим к виду:

$$Q_1 \sim h^2 S_{PKS} \dot{U} \dot{U}^+. \quad (2.13)$$

Подобные выкладки можно проделать и для оператора тороидного момента \hat{T} . Расписав векторное произведение $[\hat{R}\hat{C}]$ покомпонентно с помощью символов e_{ijk} :

$$Q_2 \sim g_i g_k S_{PKSM} \{e_{ilm} \hat{R}_l \hat{C}_m e_{kjm} \hat{R}_j^+ \hat{C}_n\} \quad (2.14)$$

и используя формулу (2.12), окончательно получаем

$$Q_2 \sim g_i g_k S_{PKS} \{ \hat{R}_j \hat{R}_j^+ \delta_{ki} - \hat{R}_k \hat{R}_i \}. \quad (2.15)$$

Таким образом, из (2.15) следует, что в тороидном резонансе поглощаемая мощность определяется тремя факторами: интенсивностью приложенного магнитного поля, расположением частиц, а также взаимной ориентацией поля и исследуемой спин-системы. В то время как в обычном резонансе, согласно (2.13), скорость поглощения энергии определяется только величиной возмущающего поля.

Это свойство тороидного взаимодействия может быть проанализировано на примере системы трех спинов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника с углом α при вершине. В этом случае, подставив в явном виде компоненты векторного оператора \hat{R} , выраженные через координаты частиц \vec{r}_{12}, \vec{r}_3 , из таблицы (2.8), получим следующее выражение для Q_2 :

$$Q_2 \sim g_i g_k \{ (3r_3^2 + r_{12}^2) \delta_{ki} - 3x_{3k} x_{3i} - x_{12k} x_{12i} \}. \quad (2.16)$$

При рассмотрении равностороннего треугольника координаты частиц удобно выражать через угол α , тогда при вычислениях в дальнейшем у нас будет фигурировать только одна переменная, хорошо описывающая качественные изменения, происходящие в геометрии системы.

Возможно две основных пространственных ориентации спин-системы: в одной плоскости треугольника, в котором расположены спины, параллельна постоянному магнитному полю \vec{H}_0 , в другой - перпендикулярна \vec{H}_0 . При этом линейная комбинация этих двух состояний определяет произвольную ориентацию. Выберем ось Z , как это обычно делается, по направлению постоянного магнитного поля и рассмотрим обе ситуации.

1) Все частицы расположены в плоскости XY . Поскольку векторы \vec{r}_{12} и \vec{r}_3 взаимно перпендикулярны, для простоты рассмотрения их удобно направить по осям X и Y соответственно, тогда их координаты имеют вид:

$$\vec{r}_3 = (0; \frac{2}{3} a \cos \frac{\alpha}{2}; 0), \quad \vec{r}_{12} = (2a \sin \frac{\alpha}{2}; 0; 0), \quad (2.17)$$

где a - длина боковой стороны треугольника. Подставляя эти выражения в (2.16), получаем

$$Q_2 \sim g_i g_k \{ (\frac{1}{3} a \cos^2 \frac{\alpha}{2} + a \sin^2 \frac{\alpha}{2}) \delta_{ik} - \frac{1}{3} a \cos^2 \frac{\alpha}{2} \delta_{iy} - a \sin^2 \frac{\alpha}{2} \delta_{ix} \}. \quad (2.18)$$

Для различных ориентаций возбуждающих полей \vec{g} мощность Q_2 пропорциональна следующим значениям

$$\begin{aligned} \vec{g} &= (g; 0; 0); & Q_2 &\sim \frac{1}{3} g^2 a \cos^2 \frac{\alpha}{2}; \\ \vec{g} &= (0; g; 0); & Q_2 &\sim g^2 a \sin^2 \frac{\alpha}{2}; \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\vec{g} = (0; 0; g); \quad Q_2 \sim g^2 a \left(\frac{1}{3} \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right).$$

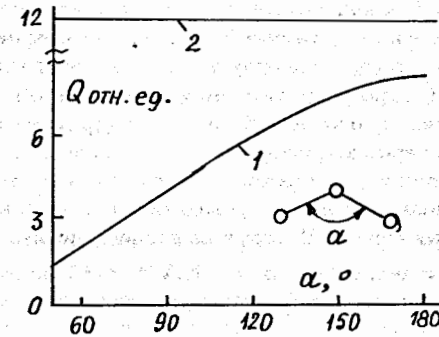


Рис. 2. Зависимость мощности переменного поля, поглощаемой спиновой системой в случае возбуждения резонанса врезным (1) и однородным (2) магнитными полями от пространственного расположения спинов в трехатомной молекуле, параметризуемого углом α .

2) Все частицы расположены в плоскости XZ . В этом случае векторы \vec{r}_3 и \vec{r}_{12} , выраженные через угол α , равны соответственно

$$\vec{r}_3 = (0; 0; \frac{2}{3} a \cos \frac{\alpha}{2}), \quad \vec{r}_{12} = (2a \sin \frac{\alpha}{2}; 0; 0), \quad (2.20)$$

и тогда для трех ориентаций возбуждающих полей \vec{g} имеем следующие значения поглощаемой мощности Q_2 :

$$\begin{aligned} \vec{g} &= (g; 0; 0); & Q_2 &\sim \frac{1}{3} g^2 a \cos^2 \frac{\alpha}{2}; \\ \vec{g} &= (0; g; 0); & Q_2 &\sim g^2 a \left(\frac{1}{3} \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right); \\ \vec{g} &= (0; 0; g); & Q_2 &\sim g^2 a \sin^2 \frac{\alpha}{2}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Таким образом, мы получили, что мощность поглощения энергии Q_2 сильно зависит от структуры исследуемой системы, при этом для различных пространственных ориентаций частиц существуют разные условия, при которых можно получить максимальную информацию о ее геометрии. В одном случае возбуждающее поле \vec{g} должно быть перпендикулярно постоянному магнитному полю \vec{H}_0 (частицы расположены в плоскости XY), в другом - вихревое поле должно совпадать по направлению с \vec{H}_0 (частицы расположены в плоскости YZ или XZ). Для иллюстрации на рис.2 показана зависимость от угла α мощностей Q_1 и Q_2 .

Полученные выше аналитические выражения хорошо согласуются с результатами численных экспериментов, в которых моделировалось возбуждение резонанса вихревым $\vec{g}(t)$ и однородным $\vec{h}(t)$ магнитными полями в присутствии диполь-дипольного взаимодействия в системе трех спинов с произвольной геометрией. При этом были установлены следующие результаты:

1. При торондном возбуждении в энергетическом спектре системы вызываются переходы между уровнями, которые "запрещены" в обычном ЯМР, этот факт является следствием того, что в отличие от аксиального вектора спина \vec{S} торондный момент \vec{T} является полярным вектором и его матричные элементы подчиняются другим правилам отбора, что и отражено на рисунке-схеме 3, где представлены переходы, возбуждаемые в дипольном ЯМР (а) и торондном ЯМР (б). При этом необходимо отметить, что вычисления собственных значений гамильтониана \hat{H}_0 проводились в представлении собственных векторов отдельных спинов. Поэтому на данном рисунке правила отбора для \vec{S} : $\Delta S = 0, \Delta M = \pm 1$ и \vec{T} : $\Delta S = \pm 1, \Delta M = \pm 1$ не отражаются в явном виде, но в тоже время можно уловить принципиальное различие двух типов возбуждения.
2. Были определены частоты переходов $\omega_{nm} = E_n - E_m$ и относительные интенсивности спектральных линий I_{nm} дипольного (рис.3(в)) и торондного ЯМР (рис.3(г)). При расчетах предполагалось, что отношение $d^3 H_0 / \gamma \hbar = 10^3$, при этом $\vec{g} \parallel \vec{H}_0$, а постоянное магнитное поле \vec{H}_0 направлено по медиане треугольника от основания к вершине. Спектр энергии системы спинов, расположенных в вершинах правильного треугольника, в обычном резонансе состоит из трех групп линий. Центральная группа содержит в себе линию, соответствующую основной частоте резонанса $\omega_0 = \gamma H_0$, две другие группы расположены симметрично относительно основной частоты на расстоянии, определяемом энергией диполь-дипольного взаимодействия. Присутствие нескольких линий в группах объясняется наличием несекулярной части диполь-дипольного взаимодействия, включенного в рассмотрение. Интенсивности представленных на рис.3(в) групп соответствуют отношению 2:1:2. Спектральные линии торондного резонанса расположены так же симметрично относительно основной частоты, но при этом в данном спектре отсутствует центральная линия и, в отличие от дипольного резонанса, спектральные линии расположены на других частотах, поскольку переходы осуществлялись между разными уровнями энергии (см. предыдущий пункт).

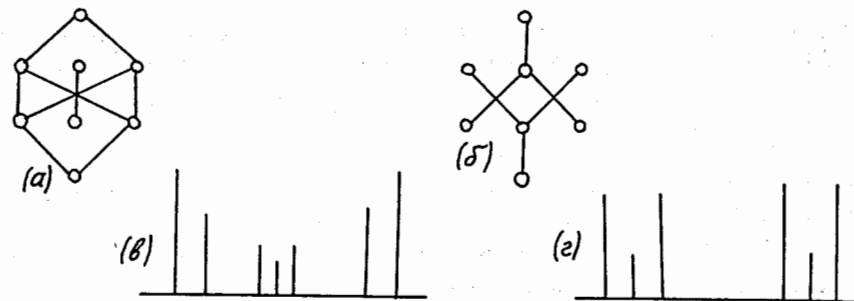


Рис.3. Схема переходов между уровнями энергии спиновой системы (на рисунке обозначены кружками), возбуждаемых однородным (а) и вихревым магнитными полями (б). Относительные интенсивности спектральных линий для тех же случаев показаны на рис. (в) и (г) соответственно.

3. При изменении угла α происходит смещение линий симметрично относительно основной частоты, сопровождающееся изменением их относительной интенсивности. Вычисления суммарной интенсивности и средней частоты, проведенные по правилам

$$I = \sum I_{nm}, \quad \bar{\omega} = \frac{\sum \omega_{nm} I_{nm}}{I}, \quad (2.22)$$

показали, что с изменением угла в обычном резонансе суммарная интенсивность и средняя частота остаются постоянными, не зависящими от α , и определяются только величиной приложенного магнитного поля \vec{H}_0 и $\vec{h}(t)$, причем средняя частота $\bar{\omega}$ соответствует основной частоте магнитного резонанса. В торондном резонансе происходит плавное изменение суммарной интенсивности: в одном случае - увеличение, когда $\vec{g}(t) \parallel \vec{H}_0$, в другом - уменьшение, когда $\vec{g}(t) \perp \vec{H}_0$. При этом форма кривых хорошо согласуется с аналитическими расчетами (2.19).

3. Торондная восприимчивость

Перейдем к обсуждению особенностей измерения поглощения спиновой системой вихревого магнитного поля. Предположим сначала для простоты, что спины не взаимодействуют друг с другом. В этом случае отличие от поглощения в однородном поле состоит только в том, что на каждый спин действует "свое" переменное магнитное поле. Поэтому средняя мощность, поглощаемая одной "молекулой" за период за период изменения поля, как известно [7], может быть записана в виде

$$Q = 2\omega \chi''_{\mu} \sum_{\alpha} H_{1z}^2(\vec{r}_{\alpha}, 0), \quad (3.1)$$

где χ''_{μ} - мнимая часть магнитной восприимчивости, отнесенная к одной спиновой частице, $H_{1z}(\vec{r}_{\alpha}, 0)$ - z-компонента вихревого поля в точке \vec{r}_{α} , при этом ось X

предполагается направленной перпендикулярно однородному полю $\vec{H}_0 = H_0 \vec{n}$. Вектор $\vec{H}_1(\vec{r}, t)$ однозначно связан с вихрем поля $\vec{g}(t)$:

$$\vec{H}_1(\vec{r}_a, t) = \frac{1}{2} \sum_a [\vec{g} \vec{r}_a]. \quad (3.2)$$

Подставляя это выражение в (3.1) и считая для простоты, что вихрь поля \vec{g} параллелен \vec{H}_0 , получим

$$Q = 2\omega \chi_T'' g^2, \quad (3.3)$$

где введена тороидная восприимчивость спиновой системы

$$\chi_T'' = \chi_\mu'' F_{ik} n_i n_k; \quad F_{ik} = \langle \sum_a (r_a^2 \delta_{ik} - x_{ai} x_{ak}) \rangle. \quad (3.4)$$

В этом выражении угловые скобки обозначают усреднение по объему образца в целом.

Полученные выражения показывают, что тороидная восприимчивость зависит от распределения спинов по пространству, и поэтому, измеряя поглощение энергии в вихревом поле, можно исследовать структурные изменения в системе. Предположим, например, что первоначально все спиновые частицы были равномерно распределены по объему образца. В этом случае при возбуждении системы неоднородным полем поглощение энергии будет определяться только изотропной частью тензора F_{ik} . Предположим далее, что система может испытывать переход в новое структурное состояние, в котором образуются зерна с ориентированным несферичным распределением спинов, как это схематически показано на рис.1(б). В этом случае возникает анизотропное поглощение энергии поля, по которому можно судить о происшедшем переходе.

В общем случае тороидная восприимчивость может быть введена феноменологически как "обобщенная восприимчивость" системы [8] по отношению к вихрю магнитного поля $\vec{g}(t)$. Откликом системы на действие поля $\vec{g}(t)$ в соответствие с видом гамильтониана \hat{H}_2 в выражении (1.6) является средний тороидный момент системы $\langle \vec{T} \rangle$, причем между фурье-компонентами поля и отклика существует линейная связь вида

$$\langle \vec{T} \rangle = \chi_T(\omega) \vec{g}_\omega. \quad (3.5)$$

Для простоты мы ограничились здесь случаем изотропной среды. Мнимая часть тороидной восприимчивости $\chi_T(\omega)$ определяет поглощение энергии в соответствии с выражением (3.3), а действительная часть χ_T' дает вклад в изменение реактивной части сопротивления переменному току того элемента электрической цепи, который содержит поляризующееся вещество.

Допустим, например, что поле создается на образце с помощью плоского конденсатора, имеющего электрическую емкость C и расстояние между обкладками d . Среднюю энергию образца в поле \vec{g} , в соответствии с видом гамильтониана \hat{H}_2 и выражением (3.5), можно записать как

$$U = -(\langle \vec{T} \rangle \vec{g}) = -\chi_T g^2. \quad (3.6)$$

Учитывая, что электрическое поле E в плоском конденсаторе выражается через заряд q на его обкладках как $E = q/Cd$, а также, принимая во внимание, что $\vec{g} = \text{rot} \vec{H} = \vec{E}/c$, мы можем переписать выражение (3.6) в виде

$$U = -\frac{L_T \dot{q}^2}{2c^2}, \quad (3.7)$$

где введен коэффициент эффективной "тороидной" индуктивности плоского конденсатора

$$L_T = \frac{2\chi_T}{C^2 d^2}. \quad (3.8)$$

Таким образом, в цепи переменного тока конденсатор, заполненный тороидно поляризуемой средой, будет обладать комплексным сопротивлением Z , которое выражается через его емкость C и эффективную индуктивность L_T

$$Z = -i(\omega L_T - \frac{1}{\omega C}). \quad (3.9)$$

Получившийся таким образом колебательный контур имеет частоту резонанса, равную $\omega_0 = \sqrt{L_T C}$.

В том случае, когда эффективное вихревое поле создается системой проводников с текущими по ним токами J_A , среднее значение вихря магнитного поля на образце можно считать пропорциональным величинам токов J_A

$$\vec{g} = \frac{1}{c} \sum_A \vec{K}_A J_A, \quad (3.10)$$

где \vec{K}_A - некоторые обобщенные коэффициенты "вихревой индуктивности", которые определяются геометрическим расположением проводников. Подставляя выражение (3.10) в (3.6), мы можем представить тороидный вклад в энергию системы в виде

$$U = \frac{1}{2c^2} \sum L_{AB} J_A J_B, \quad (3.11)$$

где введены эффективные коэффициенты взаимной индуктивности проводников с током, связанные с наличием поляризующейся среды

$$L_{AB} = 2\chi_T (\vec{K}_A \vec{K}_B). \quad (3.12)$$

Таким образом, и в данном случае присутствие среды может быть замечено как изменение индуктивности цепи.

4. Заключение

В работе рассмотрен только один вариант возбуждения магнитного резонанса в пространственно распределенной спиновой системе с помощью неоднородного магнитного поля, основанный на взаимодействии вихревого поля с тороидным моментом спин-системы. В этом случае пространственная конфигурация поля "сравнивается" с конфигурацией системы, что позволяет "распознавать" расположение

ядер. Этот метод может оказаться полезным, например, при исследовании изменений формы ориентированных макромолекул в растворах или микрочастиц суспензии под влиянием внешних воздействий. Очевидно, что для этой же цели могут быть использованы мультипольные взаимодействия более высокого порядка, рассмотренные в работе [4]. При этом могут быть исследованы более тонкие детали формы молекул (более высокие моменты функции распределения спинов по пространству).

Литература

1. Р. Фаррар, Э.Беккер. *Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР* М.: Мир - 1973.
2. P.T.Callaghan, Y.Xia. *J. Mag. Res.*(1991), v. 91, 326.
3. L.D.Holl, T.J.Norwood. *J. Mag. Res.*(1990), v. 88, 192.
4. V.M.Dubovik, V.V.Tugushev. *Phys. Rep.*(1990), v. 187, 145.
5. А.С.Давыдов. *Квантовая механика*. М.:Наука - 1963.
6. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Квантовая механика*. М.:Наука - 1989.
7. А.Абрагам. *Ядерный магнетизм*. М.: Мир - 1969.
8. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Статистическая физика, ч. 1*. М.:Наука - 1976.

Рукопись поступила в издательский отдел

23 июля 1992 года.

Дубовик В.М., Лунегов И.В., Марценюк М.А. P14-92-321
Тороидное возбуждение
ядерного магнитного резонанса

Показано, что в обычных условиях магнитного резонанса (спиновая система в однородном магнитном поле), переходы в спектре энергии могут возбуждаться переменным вихревым магнитным полем, взаимодействующим с тороидным моментом спиновой системы. Выяснено, что в этом случае могут наблюдаться "запрещенные" переходы и что поглощение энергии сильно зависит от пространственного расположения спинов.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1992

Перевод Г.Г.Сандуковской

Dubovik V.M., Lunegov I.V., Martsenyuk M.A. P14-92-321
Toroid Excitation of Nuclear
Magnetic Resonance

Some new approach in the NMR spectroscopy is discussed by which one can investigate a space distribution of nuclear spins and observe a "forbidden" transition in the energy spectrum. It is based on the possibility of bringing about the transitions by vertex vector field interacting with the toroid moment of a spin system.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1992