



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

95-429

P14-95-429

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

О ВОЗНИКНОВЕНИИ ТОРОИДНОГО ОТКЛИКА
В ЯМР

Направлено в «Journal of Magnetic Resonance»

*Пермский государственный университет

1995

1 Введение

При исследовании химических соединений методами ЯМР важную роль играет учет взаимодействия между ядерными спинами. Как известно [1], взаимодействие приводит к расщеплению уровней энергии системы спинов в изучаемой молекуле и, соответственно, к появлению дополнительных линий в спектре магнитного резонанса. Интерпретируя эти линии, можно судить о структуре исследуемой системы, взаимной ориентации ядерных подсистем внутри сложных органических соединений, диффузии молекул и т.д. Обычно проще всего (и важнее) определяется суммарный ядерный магнитный момент системы $\vec{S} = \sum_a \vec{S}_a$, где \vec{S}_a - магнитные моменты отдельных ядер, что позволяет затем опосредованно восстанавливать характер пространственного распределения ядер. В работах [2]-[4] авторами было предложено использовать для наблюдения за поведением системы мультипольные моменты старшего порядка, которые учитывают неоднородность распределения ориентаций магнитных моментов ядер по пространству. Взаимодействие этих мультипольных моментов с неоднородным полем может быть использовано для непосредственного возбуждения переходов между уровнями энергетического спектра в ЯМР медленного прохождения [2]. Кроме того, при импульсном возбуждении ЯМР однородным РЧ полем может наблюдаться перекрестный отклик [3],[4]. То есть после действия импульса РЧ-поля в процессе спада сигнала свободной индукции за счет взаимодействия между спинами происходит расфазировка их взаимной однородной ориентации в образце. При этом в системе появляются спиновые конфигурации, соответствующие более сложным мультипольным моментам. Существенно, что за счет диполь-дипольного взаимодействия формируются вихревые распределения ориентации спинов. Среди них простейшее описывается вектором тороидного момента

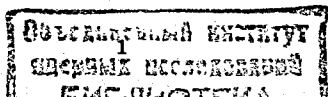
$$\vec{T} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N [\vec{r}_a \vec{S}_a],$$

где \vec{r}_a - радиус-вектор а-го спина. Тороидный момент $\vec{T}(t)$, осциллирующий с частотой прецессии, индуцирует переменное электрическое поле [4]

$$\vec{E}(t) = \frac{\ddot{\vec{T}}r^2 - 3\vec{r}(\ddot{\vec{T}}\vec{r})}{cr^5},$$

которое может быть зарегистрировано по ЭДС, наведенной на обкладках плоского конденсатора, между которыми помещен образец.

Отличие магнитного и тороидного моментов является их разная пространственная четность: магнитный момент — аксиальный вектор, а тороидный —



полярный. Следовательно, перекрестный эффект может существовать только в тех системах, которые по своей симметрии допускают одновременное существование аксиального и полярного векторов. В работе [2], с точки зрения квантовой теории, было показано, что для существования перекрестного эффекта необходимо, чтобы правила отбора допускали одновременное существование матричных элементов магнитного и тороидного моментов для перехода между стационарными состояниями спиновой системы. В работе [4] с помощью модели классических спинов установлено, что перекрестный эффект имеет место, когда хотя бы одно нормальное колебание описывается как магнитным, так и тороидным моментами.

Целью настоящей работы является последовательное выяснение условий возникновения тороидного отклика в ЯМР с помощью аппарата теории групп и численных методов, применительно к классической и квантовой задачам. В качестве иллюстраций рассмотрено расположение ядер различной симметрии. Вычислены формы линии магнитного, тороидного резонансов и перекрестного отклика для конкретных примеров молекул пропина $H_3C-C \equiv CH$ и эпоксида $H_2C-O-CH-CCl_3$. План работы следующий. Во второй части статьи рассматривается спиновая динамика для N классических спинов в линейном приближении по отклонению от положения равновесия и при слабом их взаимодействии друг с другом. Это позволяет свести задачу к исследованию колебаний системы N линейных связанных осцилляторов. Анализ колебательных мод с помощью теории симметрии дает возможность установить условия совместного существования магнитного и тороидного моментов при возбуждении одной колебательной моды. В третьей части работы в том же приближении задача решена для квантовых спинов и показана полная аналогия между квантовым и классическим подходами. В четвертой части статьи теория групп применяется к точной квантовой задаче, для ответа на вопрос о возможности существования перекрестного эффекта в квантовых спиновых системах и классификации состояний спинового гамильтониана.

2 Спин-колебательное приближение

2.1 Классический спин

В настоящем разделе рассмотрена модель "классических" спинов в линейном приближении по отклонению от положения равновесия и слабом взаимодействии их друг с другом (см. также [4]). Решения уравнений, описывающих динамику как отдельных спинов \vec{m}_a , так и мультипольных моментов \vec{M} и \vec{T} , дающих глобальное описание динамики системы, могут быть интерпретированы и проанализированы с помощью теории групп. Оказывается, что знание группы симметрии G_0 молекулы и ориентации постоянного магнитного поля \vec{H} по отношению к ней достаточно для того, чтобы сделать вывод о существовании перекрестного эффекта.

Рассмотрим систему N классических спинов, обозначенных единичными

векторами $\vec{m}_1, \vec{m}_2, \dots, \vec{m}_N$, находящихся в точках $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$. В дальнейшем предполагается, что начало координат выбрано в геометрическом центре системы, то есть выполняется условие $\sum_a \vec{r}_a = 0$. Предположим, что спины находятся в сильном однородном магнитном поле и слабо взаимодействуют между собой, как это обычно имеет место в экспериментах по возбуждению ЯМР. Энергия спиновой системы может быть записана в виде

$$U = -(\vec{H} \cdot \sum_a \vec{m}_a) - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b' (\vec{m}_a \cdot A(\vec{r}_{ab}) \cdot \vec{m}_b), \quad (1)$$

где $A(\vec{r})$ - тензор второго ранга, равный

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

Штрих у знака суммы по b в (1) обозначает, что в сумме исключено слагаемое $b = a$. Первое слагаемое в выражении для энергии (1) описывает зеемановское взаимодействие спинов \vec{m}_a с постоянным магнитным полем \vec{H} , второе слагаемое - диполь-дипольное взаимодействие спинов между собой.

Дифференцируя энергию системы (1) по \vec{m}_a , с учетом постоянства длины этого вектора, получаем уравнения движения в виде

$$\dot{\vec{m}}_a = [\vec{m}_a \vec{H}_a]; \quad \vec{H}_a = \vec{H} + \sum_b' (A(\vec{r}_{ab}) \cdot \vec{m}_b), \quad (3)$$

где для краткости введено обозначение $(A(\vec{r}_{ab}) \cdot \vec{m}_b)_i = A_{ik}(\vec{r}_{ab}) m_{bk}$, \vec{H}_a - локальное магнитное поле, действующее на a -й спин. Уравнение (3) имеет равновесное решение, которое определяется из условия $\dot{\vec{m}}_a = 0$. Обозначим это решение символом \vec{m}_{a0} . Потенциал U имеет минимум при $\vec{m}_a = \vec{m}_{a0}$. Очевидно, что \vec{m}_{a0} направлен по равновесному локальному полю

$$\vec{H}_{a0} = \vec{H} + \sum_b' (A(\vec{r}_{ab}) \cdot \vec{m}_{b0}), \quad (4)$$

где в отличие от \vec{H}_a выражения (3), в данном выражении \vec{m}_b заменен равновесным значением \vec{m}_{b0} .

Рассмотрим решение уравнения (3) в линейном приближении по отклонению от равновесия. Это приближение по аналогии с малыми волновыми колебаниями в кристаллической решетке можно назвать спин-колебательным. Для этого представим \vec{m}_a в виде $\vec{m}_a = \vec{m}_{a0} + \vec{n}_a$ и будем считать \vec{n}_a малой величиной. В линейном приближении по \vec{n}_a и \vec{n}_b уравнения движения имеют вид

$$\dot{\vec{n}}_a = [\vec{n}_a \vec{H}_{a0}] + \left[\vec{m}_{a0} \sum_b' (A(\vec{r}_{ab}) \cdot \vec{n}_b) \right], \quad (5)$$

Для решения этой системы введем на каждом ядре локальную систему координат, ось Z_a которой направлена по полю \vec{H}_{a0} . Разложим \vec{n}_a по базисным векторам $\vec{e}_{ax}, \vec{e}_{ay}$ и \vec{e}_{az} локальной системы координат: $\vec{n}_a = x_a \vec{e}_{ax} + y_a \vec{e}_{ay} + z_a \vec{e}_{az}$,

получим систему уравнений для компонент x_a и y_a вектора \vec{m}_a (в этой системе координат компонента z_a постоянна и в линейном приближении равна нулю):

$$\begin{cases} \dot{x}_a = y_a H_{a0} - \sum_b' (A_{yx}(\vec{r}_{ab})x_b + A_{yy}(\vec{r}_{ab})y_b); \\ \dot{y}_a = -x_a H_{a0} + \sum_b' (A_{xz}(\vec{r}_{ab})x_b + A_{xy}(\vec{r}_{ab})y_b), \end{cases} \quad (6)$$

где обозначено $A_{ik}(\vec{r}_{ab}) = (\vec{e}_{ai} \cdot A(\vec{r}_{ab}) \cdot \vec{e}_{bk})$. Полученная система дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами (6) может быть решена обычными методами.

Исключая переменную y_a , уравнения для компонент x_a в линейном приближении по взаимодействию можно представить в виде

$$\ddot{x}_a + H_{a0}^2 x_a + H \sum_b' A_{zz}(\vec{r}_{ab}) x_b = 0. \quad (7)$$

Причем координаты y_a связаны с x_a и \dot{x}_a соотношением

$$y_a = \frac{1}{H} \left\{ \left(2 - \frac{H_{a0}}{H} \right) \dot{x}_a + \sum_b' [A_{yx}(\vec{r}_{ab}) \frac{\dot{x}_b}{H} + A_{xz}(\vec{r}_{ab}) x_b] \right\}. \quad (8)$$

В принятом приближении компоненты тензора $A_{ik}(\vec{r}_{ab})$ в уравнениях (7), (8) следует вычислять в лабораторной системе координат $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ с осью Z , направленной по полю \vec{H} , то есть здесь $A_{ik}(\vec{r}_{ab}) = (\vec{e}_i \cdot A(\vec{r}_{ab}) \cdot \vec{e}_k)$.

Как можно видеть из (7), систему N спинов приближенно можно рассматривать как линейную колебательную систему с N степенями свободы. Решение системы уравнений (7) можно записать в виде разложения по нормальным модам Q_γ :

$$x_a = \text{Re} \sum_\gamma u_{a\gamma} Q_\gamma; \quad y_a = \text{Re} \sum_\gamma v_{a\gamma} Q_\gamma; \quad Q_\gamma = c_\gamma e^{i\omega_\gamma t}; \quad \gamma = 1, 2, \dots, N, \quad (9)$$

где комплексные коэффициенты c_γ должны определяться из начальных условий, а коэффициенты $u_{a\gamma}$ и $v_{a\gamma}$ зависят от параметров уравнения (7). Из физических соображений ясно, что система (7) не может иметь ни нарастающих, ни затухающих решений, поэтому частоты ω_γ действительны.

Учитывая, что $\vec{m}_a = \vec{m}_{a0} + \vec{n}_a$ и используя решение (9), магнитные моменты ядер можно выразить

$$\vec{m}_a = \vec{m}_{a0} + \sum_\gamma \vec{g}_{a\gamma} Q_\gamma; \quad \vec{g}_{a\gamma} = \vec{u}_{a\gamma} + i\vec{v}_{a\gamma}, \quad (10)$$

где $\vec{u}_{a\gamma}$ и $\vec{v}_{a\gamma}$ — действительные взаимно ортогональные векторы (для упрощения записи здесь и в дальнейшем мы опускаем знак Re , взятия действительной части). С помощью этих выражений для магнитного $\vec{M} = \sum_a \vec{m}_a$ и торондного $\vec{T} = (1/2) \sum_a [\vec{r}_a \vec{m}_a]$ моментов спиновой системы получаем

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + \sum_\gamma \vec{M}_\gamma Q_\gamma; \quad \vec{T} = \vec{T}_0 + \sum_\gamma \vec{T}_\gamma Q_\gamma, \quad (11)$$

где введены обозначения

$$\vec{M}_0 = \sum_a \vec{m}_{a0}; \quad \vec{M}_\gamma = \sum_a \vec{g}_{a\gamma}; \quad \vec{T}_0 = \frac{1}{2} \sum_a [\vec{r}_a \vec{m}_{a0}]; \quad \vec{T}_\gamma = \frac{1}{2} \sum_a [\vec{r}_a \vec{g}_{a\gamma}]. \quad (12)$$

Коэффициенты \vec{M}_γ и \vec{T}_γ определяют вклады той или иной нормальной моды Q_γ в мультипольные моменты. Будем называть те моды, для которых эти коэффициенты отличны от нуля и которые, следовательно, дают вклад в \vec{M} и \vec{T} — "магнитными" и "торондными" модами соответственно. Поскольку магнитный и торондный моменты имеют разные пространственные четности, то множества "магнитных" и "торондных" мод, вообще говоря, не совпадают между собой. Если для данной системы спинов эти множества вообще не пересекаются, то при возбуждении только "магнитных" мод в линейном приближении в системе не может возникнуть торондный момент и наоборот.

Присутствие тех или иных мод в суммах по γ в формулах (11) можно установить, пользуясь методами теории симметрии. Допустим, что расположение ядер в пространстве имеет симметрию, задаваемую группой G_0 . При наложении магнитного поля H симметрия системы изменяется и будет описываться некоторой подгруппой G группы G_0 . Так как вектор магнитного поля входит в уравнение (7) квадратично и, следовательно, поля \vec{H} и $-\vec{H}$ эквивалентны, то симметрию G может иметь фигура, образованная 1) точками, в которых расположены ядра, и 2) прямой линией, параллельной магнитному полю. Так, например, система четырех спинов, расположенных в вершинах квадрата, имеет симметрию $G_0 = D_{4h}$. При наложении магнитного поля в направлении, перпендикулярном плоскости квадрата, симметрия останется той же самой, то есть $G = G_0$. Если же поле направлено по диагонали квадрата, т.е. вдоль оси 2-го порядка, то симметрия системы описывается уже группой $G = D_{2h}$. При произвольной ориентации поля относительно квадрата имеем $G = C_i$.

Каждое нормальное колебание Q_γ под действием операторов группы G преобразуется по тому или иному неприводимому представлению этой группы. Таким образом индекс γ соответствует номеру некоторого неприводимого представления, которое мы будем обозначать тем же символом. Классификацию нормальных колебаний (то есть определения списка возможных значений γ из совокупности всех неприводимых представлений группы G) можно провести следующим образом.

Будем считать точки расположения ядер \vec{r}_a вершинами графа, который изображает матрицу "коэффициентов жесткости" K_{ab} в уравнении (7), если его записать в виде

$$\ddot{x}_a = - \sum_b K_{ab} x_b. \quad (13)$$

То есть каждой вершине \vec{r}_a мы припишем число $K_{aa} = H_a^2$, а каждой связи $a-b$ — число $K_{ab} = H A_{zz}(\vec{r}_{ab})$. Отметим, что этот граф как раз будет иметь симметрию G . Чтобы добиться геометрического соответствия, можно деформировать исходную пространственную конфигурацию ядер, изменив длины ребер графа пропорционально числам K_{ab} . Для примера на рис.1 показаны трехспиновая система в форме правильного треугольника при различных ориентациях

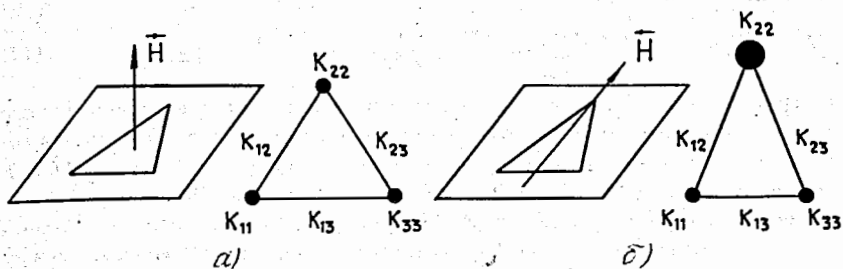


Рис.1 Система трех спинов в вершинах правильного треугольника в магнитном поле \vec{H} и изображающий ее граф: а) поле перпендикулярно плоскости треугольника; б) поле лежит в плоскости треугольника параллельно его медиане

магнитного поля и соответствующие графы.

Рассмотрим набор переменных $\{x_a\}$, заданных на ядрах. Операции симметрии группы G переставляют вершины графа и вместе с ними приписанные им значения x_a , то есть в этом смысле переменные x_a можно считать скалярами. Таким образом, набор чисел $\{x_a\}$ преобразуется по некоторому перестановочному представлению Γ группы G , которое в общем случае является приводимым. В дальнейшем представление Γ группы G , по которому преобразуются переменные x_a , мы будем называть колебательным. Характеры элементов G^α группы G в представлении Γ могут быть определены по формуле

$$\chi^\Gamma(G^\alpha) = N(G^\alpha), \quad (14)$$

где $N(G^\alpha)$ равно числу вершин графа, которые остаются неподвижными при действии на систему операции G^α . Представление Γ можно разложить на неприводимые, причем числа a^γ , показывающие сколько раз данное неприводимое представление γ входит в приводимое Γ определяется по известной формуле (см., например, [5] §94)

$$a^\gamma = \frac{1}{g} \sum_G \chi^\Gamma(G) \chi^\gamma(G)^*, \quad (15)$$

где g — число элементов в группе G , $\chi^\Gamma(G)$ — характер элемента G в неприводимом представлении γ . Суммирование ведется по всем элементам группы G .

Те неприводимые представления, которые войдут в разложение Γ на неприводимые части (для которых $a^\gamma \neq 0$), как раз и будут соответствовать искомым значениям γ , по которым классифицируются колебательные моды (9). Рассмотрим в качестве примера молекулу пропина $H_3C - C \equiv CH$ (рис.2), содер-

жащую четыре атома водорода, расположенных в вершинах трехгранной пирамиды с основанием в форме равностороннего треугольника, образованного метильной группой CH_3 (рис.2). Магнитное поле считаем направленным перпендикулярно плоскости основания. Эта система имеет симметрию $G = C_{3v}$. В соответствии с формулой (14) характеры представления Γ для элементов группы, принадлежащих классам E , $2C_3$ и $3\sigma_v$, равны соответственно 4, 1 и 2. Раскладывая это представление на неприводимые, получаем: $\Gamma = 2A_1 + E$. То есть в данном случае из четырех нормальных координат Q_γ две преобразуются по единичному представлению A_1 и две — по двумерному представлению E .

Возвратимся теперь к обсуждению вкладов колебательных мод данной симметрии G в магнитный и тороидный моменты \vec{M} и \vec{T} (см. выражение (11)). Представление γ может давать вклад в разложение векторной (псевдовекторной) величины только в том случае, если оно входит в состав векторного (псевдовекторного) представления группы. Это условие позволяет заранее определить, какие нормальные моды дают вклад в суммы (11). Для интересующего нас случая перекрестного эффекта необходимо, чтобы мода Q_γ , входящая в состав колебательного представления, давала вклад в магнитный и тороидный моменты (была одновременно магнитной и тороидной).

Основным признаком, по которому можно судить об отсутствии перекрестного эффекта в данной системе, является наличие у данной группы G_0 инверсии как одного из операторов этой группы. Группу G_0 в этом случае называют центросимметричной. Так как вектор \vec{H} выступает как двусторонний, то как бы ни было ориентировано магнитное поле \vec{H} по отношению к исследуемой системе, любая из подгрупп G данной группы G_0 также будет центросимметричной. В то же время известно, что в группах симметрии G , в которых преобразование инверсии \hat{I} содержится в качестве одного из элементов симметрии, вектор и псевдовектор преобразуются по разным неприводимым представлениям. Следовательно, у всех систем с такой симметрией (примерами могут служить центросимметричные группы C_i , C_{nh} , T_d , T_h , O_h и D_{nh} с четным n) заведомо не может наблюдаться перекрестный отклик, так как множества "магнитных" и "тороидных" мод у них не пересекаются.

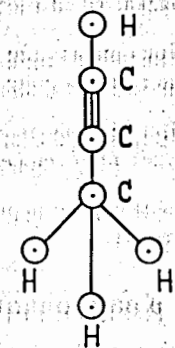


Рис.2. Молекула пропина $H_3C - C \equiv CH$

Наоборот системы с симметрией G типа C_n , C_{nv} , S_4 , D_n , D_{2d} , T , O допускают существование перекрестного отклика, так как одна или несколько компонент аксиального и полярного векторов в этих группах преобразуются по одним и тем же неприводимым представлениям. Так, в рассмотренном выше примере спиновой системы протонов молекулы пропина с симметрией C_{3v} (рис.

2) z -компоненты полярного и аксиального векторов преобразуются по представлениям A_2 и A_1 соответственно, а их x, y -компоненты – по представлению E . Поэтому нормальные моды $\gamma = E(Q_{E_1}, Q_{E_2})$ будут одновременно присутствовать в суммах по γ в (11) как в разложении магнитного, так и тороидного моментов. Следовательно, возбуждение с помощью внешнего однородного поля колебаний магнитного момента эквивалентно возбуждению мод Q_{E_1}, Q_{E_2} . Поскольку эти моды присутствуют в разложении тороидного момента, то однородное поле одновременно приведет к возбуждению также и тороидных мод.

Рассмотрим подробнее системы, имеющие в отсутствие магнитного поля симметрию $G_0 = D_{nh}$. Если n – четно, то любая подгруппа G данной группы G_0 будет центросимметричной, и следовательно, как это было описано выше; не допускает существования перекрестного отклика. При нечетном n отсутствие или наличие перекрестного отклика зависит от ориентации магнитного поля по отношению к молекуле: если поле не понижает симметрии (то есть $G = G_0$), то эффект отсутствует. Если же поле понижает симметрию системы (G оказывается одной из подгрупп группы G_0), то перекрестный эффект существует. Примером может служить система трех спинов, находящихся в вершинах равностороннего треугольника. В отсутствие магнитного поля данная система имеет симметрию $G_0 = D_{3h}$. Рассмотрим три случая:

1. Если магнитное поле \vec{H} направлено вдоль оси симметрии третьего порядка, то симметрия системы G останется прежней $G = G_0 = D_{3h}$.
2. При ориентации магнитного поля \vec{H} вдоль оси второго порядка симметрия системы G понизится и станет равной $G = C_{2v}$.
3. При произвольной ориентации магнитного поля \vec{H} симметрия системы будет простейшей $G = C_1$.

В первом случае перекрестный отклик отсутствует, во втором и третьем — существует.

2.2 Квантование спиновых колебаний

В предыдущем разделе была рассмотрена динамика слабо взаимодействующих классических спинов в приближении их малого отклонения от положения равновесия. В этом разделе мы покажем, что данное приближение применимо и при квантовом описании динамики спинов и является аналогом спин-волнового приближения (см., например, [6]). При этом будет показано, что результаты, полученные при решении квантовой задачи, полностью согласуются с классическими.

В квантовом описании каждому спину будем сопоставлять векторный оператор \hat{S}_a , компоненты которого удовлетворяют соотношениям коммутации:

$$[\hat{S}_{ax}, \hat{S}_{by}] = i\delta_{ab}\hat{S}_{bz} \quad (16)$$

(другие коммутационные соотношения получаются из данных циклической перестановкой индексов). В основном состоянии $|0\rangle$ спины имеют равновесные ориентации вдоль локальных полей \vec{H}_{a0} (см. выше (4)). Направим ось Z_a локальной (то есть связанной с каждым спином) системы координат вдоль равновесного поля \vec{H}_{a0} . При малом возбуждении системы проекцию оператора \hat{S}_a на локальную ось Z_a можно приближенно заменить средним значением $\hat{S}_{bz} \approx \langle \hat{S}_{bz} \rangle$ [6], тогда коммутатор (16) примет вид

$$[\hat{S}_{ax}, \hat{S}_{by}] = i\delta_{ab} \langle \hat{S}_{bz} \rangle, \quad (17)$$

который формально совпадает с коммутатором координат и импульсов.

Как можно показать, в этом приближении спиновый гамильтониан \hat{H}_s сводится к гамильтониану связанных спиновых осцилляторов \hat{H}_{os} , отвечающему полученным выше классическим уравнениям движения (7) и (8). С помощью линейной замены операторов (аналогичной переходу к нормальным модам в классических уравнениях) можно преобразовать \hat{H}_{os} к виду

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (\hat{P}_{\gamma}^2 + \omega_{\gamma}^2 \hat{Q}_{\gamma}^2), \quad (18)$$

где ω_{γ} – частоты рассмотренных выше классических нормальных колебаний, γ , как и прежде, нумерует неприводимые представления группы симметрии G . Если представление γ не одномерное, то в (18) подразумевается также суммирование по компонентам этого представления, как это делается, например, при рассмотрении колебаний многоатомных молекул [5]. Операторы \hat{P}_{γ} и \hat{Q}_{γ} связаны с компонентами операторов спина \hat{S}_a линейными преобразованиями.

Каждой нормальной моде соответствует набор эквидистантных энергетических уровней

$$E_{n_{\gamma}} = (n_{\gamma} + \frac{1}{2})\omega_{\gamma}, \quad (n_{\gamma} = 0, 1, 2, \dots) \quad (19)$$

Введем в рассмотрение операторы рождения и уничтожения квантов \hat{a}_{γ}^+ и \hat{a}_{γ} , связанные с операторами координаты и импульса соотношениями

$$\hat{a}_{\gamma} = (2\omega_{\gamma})^{-1/2}(\omega_{\gamma}\hat{Q}_{\gamma} + i\hat{P}_{\gamma}); \quad \hat{a}_{\gamma}^+ = (2\omega_{\gamma})^{-1/2}(\omega_{\gamma}\hat{Q}_{\gamma} - i\hat{P}_{\gamma}), \quad (20)$$

которые удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[\hat{a}_{\gamma}, \hat{a}_{\gamma}^+] = \delta_{\gamma\gamma'}. \quad (21)$$

В дальнейшем, не выходя за рамки сделанного предположения о малом отклонении спина от положения равновесия, мы ограничимся только одноквантовым возбуждением основного состояния. Тогда собственные векторы $|\psi_{\gamma}\rangle$ гамильтониана (18), соответствующие возбуждению одной колебательной моды квантового осциллятора, получаются однократным действием оператора рождения \hat{a}_{γ}^+ на вектор основного состояния $|0\rangle$

$$|\psi_\gamma\rangle = \hat{a}_\gamma^\dagger |0\rangle. \quad (22)$$

Таким образом, мы рассматриваем только N возбужденных состояний и, следовательно, N одноквантовых переходов, где число N (совпадающее с числом спинов) определяется количеством нормальных мод. При этом частоты переходов между уровнями энергии E_γ и основным состоянием в точности совпадают с частотами нормальных мод классической задачи

$$\omega_\gamma = E_\gamma - E_0. \quad (23)$$

Зависящий от времени тороидный момент $\vec{T}(t)$, возникающий при возбуждении системы однородным переменным полем, определяется выражением [4]:

$$\vec{T}(t) = \sum_{\gamma\gamma''} \{ \langle \psi_{\gamma''} | \vec{T} | \psi_\gamma \rangle \langle \psi_{\gamma''} | \hat{S}_x | \psi_\gamma \rangle e^{i(E_{\gamma''} - E_\gamma)t} \}, \quad (24)$$

где суммирование ведется по всем состояниям спиновой системы. При сделанных выше ограничениях в сумме (24) следует оставить только те слагаемые, которые соответствуют переходам между основным и первым возбужденным состояниями, поэтому выражение для перекрестного отклика примет вид

$$\vec{T}(t) \sim \sum_\gamma \langle 0 | \vec{T} | \psi_\gamma \rangle \langle \psi_\gamma | \hat{S}_x | 0 \rangle e^{i\omega_\gamma t}. \quad (25)$$

Таким образом, для существования перекрестного отклика необходимо, чтобы операторы магнитного \vec{S} и тороидного \vec{T} моментов удовлетворяли одинаковым правилам отбора. Обозначим символами γ_S и γ_T неприводимые представления группы G , по которым преобразуются операторы \vec{S} и \vec{T} .

Матричные элементы $\langle 0 | S_x | \psi_\gamma \rangle$ и $\langle 0 | \vec{T} | \psi_\gamma \rangle$ операторов \vec{S} и \vec{T} будут отличны от нуля только тогда, когда прямое произведение представлений $\gamma_0\gamma$ содержит в себе представления γ_S или γ_T соответственно [5]. Таким образом, для существования перекрестного эффекта необходимо, чтобы представление γ содержало в себе как представление γ_S , так и γ_T . При этом однородное РЧ-поле, взаимодействующее с магнитным моментом спиновой системы \vec{S} и возбуждающее магнитные моды, будет возбуждать также и тороидные моды. Справедливо обратное утверждение: РЧ-вихревое магнитное поле, взаимодействующее с тороидным моментом \vec{T} и возбуждающее тороидные моды, будет возбуждать также магнитные моды, следовательно, в данной системе будет наблюдаться перекрестный магнитно-тороидный или тороидно-магнитный отклик, в зависимости от того, какое поле используется для возбуждения системы. Таким образом, в рассматриваемом приближении мы получили полное соответствие классической и квантовой задач.

3 Задача трех спинов

В настоящем разделе в рамках приближения, использованного выше, подробно рассмотрена задача трех спинов. Эта задача интересна тем, что существует множество молекул, имеющих три водородных атома, на которых наблюдается ЯМР, примером могут служить метильные группы CH_3 . В то же время она достаточно проста, и ее можно решить, не прибегая к численным методам.

Обсуждение задачи начнем с симметричного анализа исследуемой системы. Групповой анализ данной задачи лучше начинать с системы, обладающей наивысшей симметрией, и далее, вводя соответствующие возмущения, понижая ее до простейшей группы C_1 . Наивысшей симметрией $G = D_{3h}$ обладает система трех частиц, находящихся в вершинах равностороннего треугольника, и магнитным полем, направленным по оси симметрии третьего порядка. Она может быть понижена либо изменением геометрии системы, либо изменением ориентации магнитного поля по отношению к этой системе.

Итак, рассмотрим систему, имеющую симметрию $G_0 = D_{3h}$ (рис.1а). Если направить постоянное магнитное поле вдоль оси третьего порядка, то, как уже отмечалось выше, симметрия системы в этом случае не изменится. Пользуясь формулой (14), вычислим характеры элементов группы G для исходного, вообще говоря, приводимого колебательного представления Γ (таблица 1).

Таблица 1

$G = D_{3h}$	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2$	$3\sigma_v$
χ^{Γ}	3	3	0	0	1	1

С помощью этих данных, а также известной таблицы характеров неприводимых представлений [5], по формуле (15) находим, что данное представление Γ содержит одномерное представление A_1' и двумерное представление E' : $\Gamma = A_1' + E'$. Это говорит о том, что система имеет три собственных частоты, одна из которых двукратно вырождена. По одномерному представлению преобразуется z -компонента аксиального, а по двумерному x - и y -компоненты полярного векторов. То есть оба этих вектора преобразуются по разным неприводимым представлениям группы $G = D_{3h}$, и колебания магнитной и тороидной мод происходят независимо друг от друга. Следовательно, для этой системы существование перекрестного отклика невозможно.

Изменим геометрию системы, направив магнитное поле вдоль оси симметрии второго порядка. В этом случае симметрия системы будет определяться группой $G = C_{2v}$ (рис.1б). Если изменить угол φ в треугольнике, то получившаяся в результате данного возмущения система будет иметь также симметрию C_{2v} . Характеры элементов группы исходного приводимого колебательного представления Γ перечислены в таблице 2.

Таблица 2

$G = C_{2v}$	E	C_2	σ_v	σ_v'
χ^{Γ}	3	1	3	1

Разложение данного приводимого представления Γ на неприводимые части показывает, что в нем содержатся три одномерных неприводимых представления: дважды скалярное A_1 и один раз псевдоскалярное B_1 , то есть $\Gamma = 2A_1 + B_1$. Таким образом, изменение ориентации поля по отношению к системе снимает вырождение. По скалярному представлению A_1 преобразуются z — компонента по псевдоскалярному B_1 — x - и y -компоненты полярного и аксиального векторов соответственно. Так как эти векторы преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению, следовательно, при возбуждении магнитных мод будут возбуждаться также и тороидные моды.

Рассмотрим теперь решение системы уравнений (7), соответствующих данной задаче. Будем считать, что частицы находятся в вершинах равнобедренного треугольника с углом при вершине φ . Предположим, что магнитное поле \vec{H} направлено перпендикулярно плоскости треугольника. В этом случае система (молекула + магнитное поле) будет иметь симметрию $G = C_{2v}$. Отметим, что такую же симметрию будет иметь система трех частиц, расположенных в вершинах равностороннего треугольника, но при ориентации магнитного поля \vec{H} вдоль одной из его медиан. Согласно формуле (3), равновесные локальные поля \vec{H}_{a0} , действующие на a -й спин будут равны соответственно

$$H_{1z} = H_{3z} = H_z + (A_{zz}^{12} + A_{zz}^{13}); \quad H_{2z} = H_z + (A_{zz}^{12} + A_{zz}^{23}), \quad (26)$$

где $A_{zz}^{ab} = A_{zz}(\vec{r}_{ab})$. Остальные компоненты векторов \vec{H}_{a0} равны нулю, то есть $\vec{H}_{a0} \parallel \vec{H}$, поэтому локальные системы координат на a -м спине выбираем так, чтобы они совпадали с лабораторной системой координат. В дальнейшем для упрощения записи примем величину внешнего магнитного поля за единицу измерения поля $H = 1$, а для отношений A_{zz}^{ab}/H введем обозначения: $A_{zz}^{12}/H = A_{zz}^{23}/H = a$; $A_{zz}^{13}/H = b$. Тогда система уравнений (7) для данного случая примет вид

$$\begin{cases} \ddot{x}_1 = -(1 + 2(a + b))x_1 - ax_2 - bx_3, \\ \ddot{x}_2 = -ax_1 - (1 + 4a)x_2 - ax_3, \\ \ddot{x}_3 = -bx_1 - ax_2 - (1 + 2(a + b))x_3. \end{cases} \quad (27)$$

Так как первое и третье уравнения системы (27) симметричны относительно перестановки переменных x_1 и x_3 , то, введя две новые переменные

$$x_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_3); \quad x_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_3), \quad (28)$$

получаем независимое уравнение для x_- :

$$\ddot{x}_- = -(1 + 2a + b)x_- \quad (29)$$

и систему связанных уравнений для x_+ и x_2

$$\begin{cases} \ddot{x}_+ = -(1 + 2a + 3b)x_+ - \sqrt{2}ax_2, \\ \ddot{x}_2 = -\sqrt{2}ax_+ - (1 + 4a)x_2. \end{cases} \quad (30)$$

Решая уравнения (29) и систему (30), находим частоты нормальных колебаний

$$\omega_{B_1} = 1 + a + \frac{1}{2}b; \quad \omega_{1A_1} = e + \frac{1}{2}r; \quad \omega_{2A_1} = e - \frac{1}{2}r \quad (31)$$

и собственные векторы

$$u_{1A_1} = \left(\frac{c}{\sqrt{2}}; s; \frac{c}{\sqrt{2}}\right); \quad u_{2A_1} = \left(\frac{s}{\sqrt{2}}; -c; \frac{s}{\sqrt{2}}\right); \quad u_{B_1} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}; 0; -\frac{1}{\sqrt{2}}\right), \quad (32)$$

где $c = \cos(\alpha/2)$ и $s = \sin(\alpha/2)$, при этом $\cos \alpha = (3b/2 - a)/r$. Частоты и собственные векторы соответствуют двум скалярным A_1 и одному псевдоскалярному B_1 представлениям группы C_{2v} . Как видно из (32), все собственные векторы ортогональны и нормированы на единицу ($\sum_a u_{a\gamma}^2 = 1$). Для упрощения записи частот колебаний (31) и собственных векторов (32) были использованы обозначения

$$e = 1 + \frac{3}{2}(a + \frac{1}{2}b); \quad r = \sqrt{2a^2 + (\frac{3}{2}b - a)^2}. \quad (33)$$

Отметим, что для системы с симметрией $G = D_{3h}$ (спины расположены в вершинах равностороннего треугольника) компоненты A_{zz}^{ab} тензора диполь-дипольного взаимодействия равны между собой, поэтому равны и локальные поля H_{a0} , действующие на a -й спин (см. определение H_{a0} (4)). Тогда введенные выше параметры a и b совпадают между собой ($a = b$). При этом параметр r в (33) будет равен $r = \frac{3}{2}a$ и частоты соответствующего одномерного A_1' и двумерного E' нормальных колебаний примут вид

$$\omega_{E'} = 1 + \frac{3}{2}a; \quad \omega_{A_1'} = 1 + 3a, \quad (34)$$

а собственные векторы, соответствующие данным нормальным модам, будут определяться выражениями

$$u_{A_1'} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}; \frac{1}{\sqrt{3}}; \frac{1}{\sqrt{3}}\right); \quad u_{E_1} = \left(\frac{1}{\sqrt{6}}; -\frac{2}{\sqrt{6}}; \frac{1}{\sqrt{6}}\right); \quad u_{E_2} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}; 0; -\frac{1}{\sqrt{2}}\right). \quad (35)$$

Вычислив по формуле (8) координаты y_a вектора \vec{n}_a и используя соотношения (12), можно определить магнитные \vec{M}_γ и тороидные \vec{T}_γ вклады в колебательные моды Q_γ . Для системы с симметрией $G = C_{2v}$ компоненты векторов \vec{M}_γ принимают значения

$$\begin{aligned} \vec{M}_{A_1} &= \vec{e}_1(2u_1 + u_2)\cos \omega_{1A_1}t + \vec{e}_2[2u_1(f + \frac{1}{2}r) + u_2(g + \frac{1}{2}r)]\sin \omega_{1A_1}t, \\ \vec{M}_{2A_1} &= \vec{e}_1(2u_1 - u_2)\cos \omega_{2A_1}t + \vec{e}_2[2u_1(f - \frac{1}{2}r) - u_2(g - \frac{1}{2}r)]\sin \omega_{2A_1}t, \end{aligned} \quad (36)$$

$$\vec{M}_{B_1} = 0; \quad f = 1 + \frac{1}{2}(a - \frac{1}{2}b); \quad g = 1 + \frac{1}{2}(b - a);$$

для тороидных мод \vec{T}_γ , соответственно

$$\begin{aligned}\vec{T}_{A_1} &= \vec{e}_3 \left(\frac{2}{3} \cos \frac{\varphi}{2} u_1 - \frac{2}{3} \cos \frac{\varphi}{2} u_2 \right) \cos \omega_{A_1} t; \\ \vec{T}_{2A_1} &= \vec{e}_3 \left(\frac{2}{3} \cos \frac{\varphi}{2} u_1 + \frac{2}{3} \cos \frac{\varphi}{2} u_2 \right) \cos \omega_{2A_1} t; \\ \vec{T}_{B_1} &= -\vec{e}_3 \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\varphi}{2} \left(1 - \frac{1}{2} b \right) \sin \omega_{B_1} t.\end{aligned}\quad (37)$$

где \vec{e}_i — единичные векторы лабораторной системы координат, φ — угол при вершине равнобедренного треугольника, u_i — компоненты собственного вектора соответствующей гармонике. Из выражений (36) и (37) следует, что в системе, обладающей симметрией $G = C_{2v}$, пересекаются множества магнитных и тороидных мод, а именно, колебания типа $1A_1$ и $2A_1$ одновременно дают вклад в x - y -компоненты суммарного магнитного и в z -компоненту тороидного моментов. Следовательно, в ЯМР будет наблюдаться перекрестный отклик.

Если симметрия системы $G = D_{3h}$, тогда угол $\varphi = \pi/3$, а собственные векторы $\vec{u}_{a\gamma}$ определяются выражением (35). В этом случае значения \vec{M}_γ и \vec{T}_γ принимают вид

$$\vec{M}_{A'_1} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}; \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{A_{zz}^{12}}{H} \right); 0 \right); \quad \vec{M}_{E_1} = 0; \quad \vec{M}_{E_2} = 0; \quad (38)$$

$$\vec{T}_{A'_1} = 0; \quad \vec{T}_{E_1} = \left(0; 0; -\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 - \frac{A_{zz}^{13}}{2H} \right) \right); \quad \vec{T}_{E_2} = \left(0; 0; \frac{1}{2\sqrt{2}} \right), \quad (39)$$

то есть мода A'_1 не дает вклада в тороидный момент ($\vec{T}_{A'_1} = 0$), а моды E_1 , E_2 — в магнитный ($\vec{M}_{E_1} = \vec{M}_{E_2} = 0$). Таким образом, в системе, обладающей симметрией $G = D_{3h}$, множества магнитных и тороидных мод не пересекаются, следовательно, в ЯМР невозможно существование перекрестного магнитно-тороидного отклика.

4 Симметричный анализ точной квантовой задачи

В предыдущих разделах были рассмотрены приближенные методы исследования динамики спиновой системы в постоянном магнитном поле. При этом каждая задача сопровождалась симметричным анализом, позволяющим ответить на вопрос о возможности существования перекрестного эффекта, основываясь только на знании симметрии молекулы G_0 и ориентации магнитного поля \vec{H} по отношению к ней, образующих группу симметрии G . В настоящем разделе теория групп будет применена к точной квантовой задаче.

Симметричный анализ задачи о возникновении перекрестного отклика может быть разделен на две, вообще говоря, независимые части. Первая задача

заключается в определении правил отбора для матричных элементов оператора возбуждения и оператора наблюдаемой величины, позволяющих ответить на вопрос о принципиальной возможности существования перекрестного эффекта в произвольной системе с данной симметрией G . Вторая задача состоит в том, чтобы найти классификацию состояний конкретной спиновой системы по неприводимым представлениям группы симметрии G .

Рассмотрим условия возникновения перекрестного отклика с точки зрения теории симметрии применительно к квантовой задаче. При этом мы будем исходить из общей формулы (24). Допустим, исследуемая система обладает симметрией G . Каждое стационарное состояние системы $|\psi_\gamma\rangle$ преобразуется по некоторому неприводимому представлению γ группы G . Тогда матричные элементы $\langle \psi_\gamma | S_x | \psi_{\gamma'} \rangle$ и $\langle \psi_\gamma | \vec{T} | \psi_{\gamma'} \rangle$ операторов \vec{S} и \vec{T} будут отличны от нуля только тогда, когда прямое произведение представлений γ и γ' содержит в себе представления γ_S и γ_T , по которым преобразуются операторы \vec{S} и \vec{T} соответственно ([5] §97). Поскольку операторы \vec{S} и \vec{T} имеют разную пространственную четность (\vec{S} — аксиальный, а \vec{T} — полярный векторы), для них существуют, вообще говоря, разные правила отбора. Как известно (см., например, [5] §97), для аксиального вектора разрешены переходы между состояниями, обладающими одинаковой, а для полярного — разной пространственной четностью по отношению к инверсии, следовательно, если данная группа симметрии G системы центральносимметрична, то, как и в классическом случае, перекрестный отклик в такой системе невозможен.

Если в данной группе симметрии G инверсия отсутствует как операция группы, то операторы \vec{S} и \vec{T} имеют общие матричные элементы, следовательно, должен существовать перекрестный отклик (исключение составляют группы D_{nh} с нечетным значением n). В качестве примера рассмотрим систему, обладающую симметрией C_{3v} (молекула пропина рис.2, магнитное поле \vec{H} направлено перпендикулярно плоскости расположения атомов водорода метильной группы CH_3). В данной группе симметрии полярный \vec{T} и аксиальный \vec{S} векторы преобразуются по представлениям

$$T_x, T_y \sim E; \quad T_z \sim A_1, \quad S_x, S_y \sim E; \quad S_z \sim A_2, \quad (40)$$

следовательно, правилами отбора разрешены переходы между состояниями, преобразующимися по следующим неприводимым представлениям:

$$\begin{aligned}T_z; S_z: A_1 \leftrightarrow A_2, A_1 \leftrightarrow E, E \leftrightarrow E; \\ T_x, T_y; S_x, S_y: A_1 \leftrightarrow A_2, A_1 \leftrightarrow E, E \leftrightarrow E.\end{aligned}\quad (41)$$

Так как аксиальный и полярный векторы преобразуются по одним и тем же неприводимым представлениям, то операторы \vec{S} и \vec{T} имеют общие правила отбора для матричных элементов, следовательно, для этой системы, согласно (24), будет существовать перекрестный отклик.

Перейдем к задаче о классификации состояний данной конкретной системы спинов по неприводимым представлениям ее группы G . Для этого запишем

гамильтониан спиновой системы в виде суммы эеэмановского \hat{H}_z и диполь-дипольного \hat{H}_{dd} взаимодействий

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{dd}; \quad \hat{H}_z = -(\vec{S} \cdot \vec{H}); \quad \hat{H}_{dd} = -\frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\vec{S}_a \cdot A(\vec{r}_{ab}) \cdot \vec{S}_b), \quad (42)$$

где тензор $A_{ik}(\vec{r}_{ab})$ имеет вид (2). Известно, что если гамильтониан \hat{H} инвариантен по отношению к любым преобразованиям группы симметрии G , то стационарные состояния системы $|\psi_n\rangle$ могут быть проклассифицированы по неприводимым представлениям γ данной группы G .

Для классификации состояний выберем в качестве базиса полный набор собственных векторов $|\phi_n\rangle$ эеэмановской части гамильтониана (42), которые могут быть заданы значениями проекций спинов S_{za} на направление постоянного магнитного поля \vec{H} .

$$|\phi_n\rangle = |\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle, \quad (43)$$

где величины α_i - для спинов $S = 1/2$ принимают значения $\pm 1/2$. Действие операции симметрии G^β на векторы базиса $|\phi_n\rangle$ сводится к перестановке значений α_i между собой. При этом вектор $|\phi_n\rangle$ переходит в некоторый вектор $|\phi_{n'}\rangle$ того же базиса:

$$G^\beta |\phi_n\rangle = |\phi_{n'}\rangle. \quad (44)$$

Поэтому мы можем определить матричные элементы операторов группы G на базисе $|\phi_n\rangle$ как

$$\hat{G}^\beta |\phi_n\rangle = \sum_{nn'} G_{nn'}^\beta |\phi_{n'}\rangle, \quad (45)$$

где матричные элементы $G_{nn'}^\beta$ принимают значения 0 или 1. В этом смысле набор функций $|\phi_n\rangle$ реализует некоторое приводимое представление Γ группы G , характеры $\chi^\Gamma(G^\beta)$ которого будут определяться как суммы диагональных элементов матрицы $G_{nn'}$ в (45)

$$\chi^\Gamma(G^\beta) = \sum_n G_{nn}^\beta. \quad (46)$$

Следует отметить, что диагональные матричные элементы оператора \hat{G}^β отличны от нуля только тогда, когда собственный вектор $|\phi_n\rangle$ под действием операции симметрии G^β переходит сам в себя: $\hat{G}^\beta |\phi_n\rangle = |\phi_{n'}\rangle = |\phi_n\rangle$. Как и прежде, представление Γ может быть разложено на неприводимые, причем коэффициенты разложения могут быть определены по формуле (15). Очевидно, что те неприводимые представления γ , которые войдут в разложение представления Γ , будут классифицировать и собственные состояния спинового гамильтониана (42).

Рассмотрим задачу о классификации состояний спиновой системы на примере уже известной молекулы пропина (рис.2). Направим магнитное поле \vec{H} перпендикулярно плоскости, в которой расположены протоны метильной группы. В этом случае система будет иметь симметрию $G = D_{3h}$. Протоны атомов водорода обладают спином $S = 1/2$, следовательно, всего

$2^N = 16$ стационарных состояний. Характеры рассмотренного выше исходного приводимого представления Γ указаны в таблице 3.

Таблица 3

$G = C_{3v}$	E	C_3	$3\sigma_v$
χ^Γ	16	4	8

Раскладывая представление Γ на неприводимые, получаем, что в нем содержится 8 одномерных представлений A_1 и 4 двумерных представления E : $\Gamma = 8A_1 + 4E$. Согласно (41) матричные элементы операторов \vec{S} и \vec{T} удовлетворяют одним и тем же правилам отбора, следовательно, в ЯМР возможно наблюдение перекрестного отклика.

В качестве конкретных систем для исследования были выбраны молекулы пропина (метилацетилен) $CH \equiv C - CH_3$ и эпоксида $CH_2 - O - CH - CCl_3$. Симметрия этих молекул такова, что при любой ориентации магнитного поля по отношению к ним всегда будет существовать перекрестный отклик. Группа симметрии G_0 пропина C_{3v} . Фигура, образованная атомами водорода данной молекулы, представляет собой треугольную призму с равносторонним треугольником в основании, созданным метильной группой. Так как симметрия такой молекулы описывается группой C_{3v} , то магнитный и тороидный момент преобразуются по общему неприводимому представлению E данной группы и, как это было показано выше (41), они имеют одинаковые правила отбора для матричных элементов, следовательно и общие резонансные частоты. Этот факт наглядно представлен на рис.3, где приведены магнитный (рис.3а), тороидный (рис.3б) резонансы и фурье-преобразование от спада свободной прецессии тороидного момента (перекрестный отклик рис.3в), полученные численным счетом. При вычислении магнитного и тороидного откликов в качестве оператора возбуждения выступала x -компонента оператора полного спина, наблюдаемыми величинами были: компоненты S_x и T_x соответственно. Для наглядности формирования тороидного момента в процессе спада свободной прецессии на рис.4 приведены две кривые: кривая 1 (абсолютное значение которой в начальный момент времени было максимально) соответствует магнитному, кривая 2 (абсолютное значение которой в начальный момент времени было равно нулю) тороидному моментам. Нами также была рассмотрена молекула эпоксида $CH_2 - O - CH - CCl_3$. Симметрия G_0 этой молекулы C_1 ; система имеет простейшую симметрию, так как протоны водорода образуют неправильный треугольник. Магнитный, тороидный резонансы и перекрестный отклик изображены соответственно на рис.4а,б,в. Операторы возбуждения и наблюдения аналогичны тем, что выбраны в предыдущем случае.

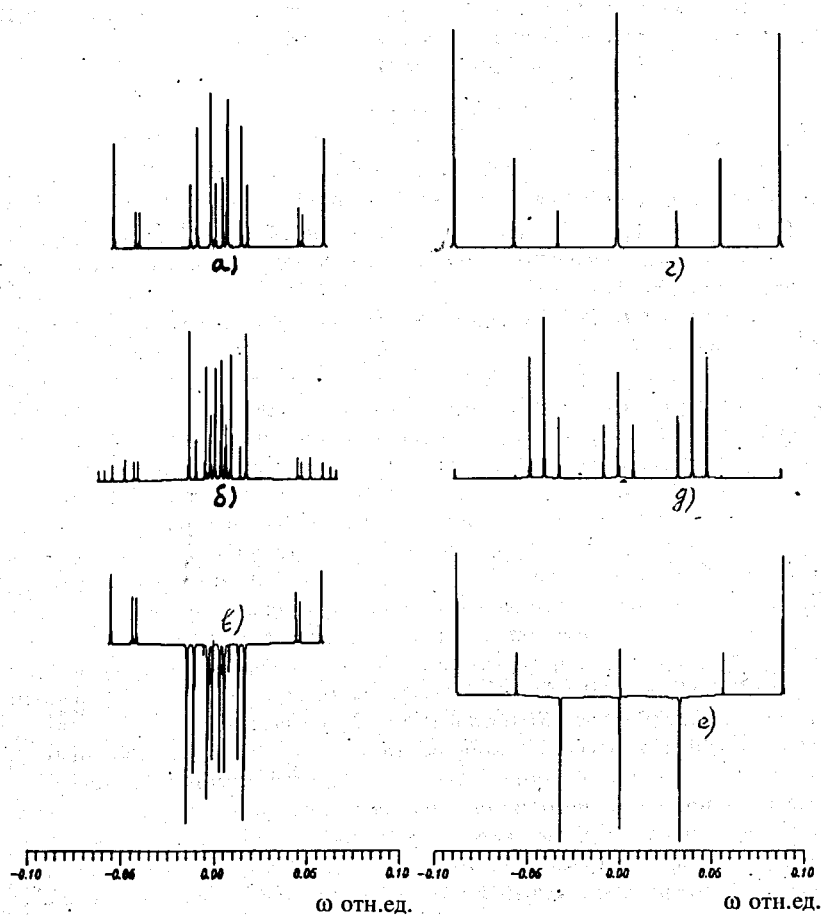


Рис.3 Резонансное поглощение энергии в зависимости от частоты на ядрах водорода молекулы пропина и эпоксида. Рис. а) и г) соответствуют возбуждению однородным полем, а б) и д) вихревым полем. На рис. в) и е) для тех же молекул показано фурье-преобразование от спада сигнала свободной прецессии торoidalного момента $T_z(t)$ при возбуждении системы однородным полем (перекрестный отклик)

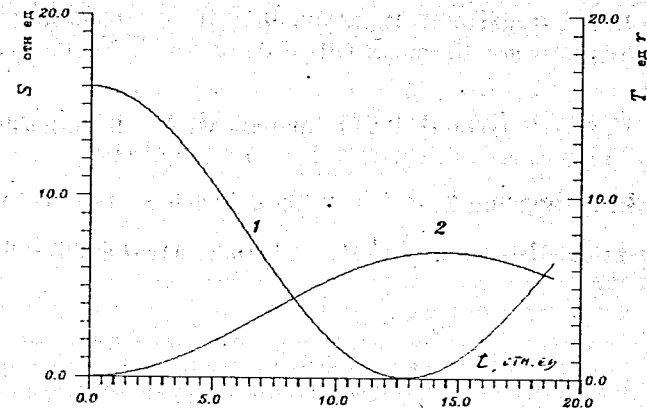


Рис.4 Спад свободной прецессии магнитных моментов ядер молекулы пропина 1) суммарный магнитный момент S_x ; 2) торoidalный момент T_z .

5 Заключение

На основании рассмотренных приближенных классических и квантовых вычислений и точных квантовых расчетов, а также теории групп в настоящей работе показано, что перекрестный магнитно-торoidalный отклик имеет место только в тех спиновых системах, которые допускают одновременное существование аксиального и полярного векторов. Это возможно только тогда, когда вектор и псевдовектор преобразуются по общему неприводимому представлению группы симметрии системы G . В этом случае магнитный и торoidalный моменты удовлетворяют одним и тем же правилам отбора для матричных элементов, а множества магнитных M_γ и торoidalных T_γ колебательных мод пересекаются. Показано также, на классическом и квантовом уровнях, что в молекулах, обладающих центральной симметрией (когда инверсия является собственным оператором группы симметрии), принципиально невозможно существование перекрестного магнитно-торoidalного отклика.

Литература

- [1] Сликтер Ч. - Основы теории магнитного резонанса : Пер. с англ. Изд. 2-ое. М.: Мир, 1981.
- [2] Дубовик В. М., Лунегов И. В., Марценюк М. А. Торoidalное возбуждение ядерного резонанса. Препринт ОИЯИ Р14-92-321. Дубна: Из-во ОИЯИ, 1992. 16с.

- [3] Дубовик В. М., Лунегов И. В., Марценюк М. А. – Тороидный отклик в магнитном резонансе. Препринт ОИЯИ Р6-93-244. Дубна: Из-во ОИЯИ, 1993. 22с.
- [4] Дубовик В. М., Лунегов И. В., Марценюк М. А. – Тороидный отклик в магнитном резонансе. ЭЧАЯ, 1995, т.26, вып.1, с.72-145.
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. – Квантовая механика. М.:Наука, 1989.
- [6] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. – Статистическая физика. Часть 2. М.:Наука, 1978.

Рукопись поступила в издательский отдел
16 октября 1995 года.