

# ТОРОИДНЫЙ ОТКЛИК В ЯДЕРНОМ МАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ

*В.М.Дубовик*

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

*И.В.Лунецов, М.А.Марценюк*

Пермский государственный университет

Дан обзор развиваемой в последнее время теории магнитодипольного и тороидного откликов ядерной спиновой системы на воздействие переменными магнитными полями — однородным и вихревым. С помощью различных приближенных методов и численного моделирования подробно исследуется динамика системы взаимодействующих ядерных спинов с учетом неоднородного распределения ориентации спинов по пространству. Проанализированы условия возбуждения и наблюдения ядерного резонанса в рассматриваемом случае как в стационарном, так и в импульсном режимах. Показано, что введение новых функций отклика значительно повысит информационные возможности методов ЯМР для исследования структуры молекул, особенно молекул с асимметричным распределением ядер, что важно для биологических приложений.

The developed in recent times theory of magneto-dipolar and toroid response of the nuclear spin system on the action of alternative uniform and vortex magnetic fields is observed. Detail consideration of spin-system dynamic is given by the different approximate approaches and by the computer simulation when the nonuniform distribution of spin orientations in space is taken into account. The conditions of magnetic resonance excitation by vortex field and observation of toroid polarization of nuclear system are discussed for steady-state and pulse experimental methods. It is shown that introduced new response functions broaden the scope of applications of NMR method and its information possibilities what is especially important for the biological molecular structural investigations.

## ВВЕДЕНИЕ

Современные методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко используются в физико-химических исследованиях [1]—[7]. Ядерные спины играют роль «меток», по которым можно выявить пространственное распределение ядер и их взаимодействие с окружением, что дает возможность

решать задачи определения внутренней структуры исследуемых веществ и изучать различные динамические процессы. Для этой цели исследуемый образец помещается в однородное магнитное поле, вызывающее зеемановское расщепление спектра энергии, и с помощью переменного однородного магнитного поля возбуждаются переходы в этом спектре. Так как ядерные спины взаимодействуют между собой, то сдвиги уровней энергии зависят от расположения спинов, что и позволяет получить информацию о положении ядер и о действующих на них полях. С помощью специально подобранной последовательности импульсов переменного поля удается исключить влияние тех или иных взаимодействий, что дополнительно повышает точность и информативность методов ЯМР. Для исследования пространственных перемещений ядер используются также методы наблюдения ЯМР в неоднородном магнитном поле (ЯМР-микроскопия [8,9]). Этот метод основан на том, что частота резонанса в неоднородном поле оказывается зависящей от местоположения спина даже в том случае, когда спины не взаимодействуют между собой. Метод ЯМР-микроскопии позволяет достигнуть пространственного разрешения порядка  $10^{-2}$  см.

В качественном отношении дальнейшее развитие методов ядерного магнитного резонанса состоит в расширении круга измеряемых величин. Кроме суммарного дипольного магнитного момента системы спинов, который обычно наблюдается в ЯМР, могут быть измерены и другие мультипольные моменты ядерной подсистемы, рассматриваемой как система магнитных диполей, неоднородно распределенных в пространстве. С этой точки зрения наибольший интерес представляет тороидный момент спиновой системы, который может быть возбужден вихревым магнитным полем. Подробное изложение электродинамики тороидных моментов и некоторых ее приложений можно найти в работах [10,13] (см. также указанную там литературу). В соответствии с уравнениями Максвелла вихревое поле может быть создано токами смещения:  $\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{E}/c$  (или токами проводимости, которые возможны только в проводящих образцах; далее мы ограничимся наиболее важным случаем непроводящих сред). Поэтому для возбуждения тороидных переходов необходимо произвести замену катушки с током, в которую помещают исследуемый образец в спектрометре ЯМР, на плоский конденсатор.

Тороидный момент является величиной, характеризующей вихревое распределение ориентации ядерных спинов в пространстве. Дипольное взаимодействие, которое дает основной вклад во взаимодействие ядерных спинов между собой при компактном расположении ядер в молекуле, стремится выстроить их спины именно в отдельные вихревые структуры. Поэтому наблюдение тороидного момента позволяет получить в принципе более полную информацию о структуре исследуемого объекта, чем обычные методы ЯМР. Естественно, что наблюдение мультиполей более высокого поряд-

ка, чем диполь, предъявляет повышенные требования к точности измерений. Однако она находится в пределах возможностей современных измерительных устройств, таких, например, как сквид, о чем свидетельствует постановка экспериментов по наблюдению косвенного влияния ядерных квадрупольных моментов на электронную подсистему, предпринятая недавно Ханом с сотр. [14].

Большой интерес представляет исследование «перекрестных» эффектов, то есть наблюдение тороидного отклика при возбуждении системы однородным переменным полем и, наоборот, наблюдение магнитодипольного отклика при возбуждении системы вихревым полем. Поскольку векторы магнитного дипольного и магнитного тороидного моментов имеют разные пространственные четности (магнитный момент — аксиальный вектор, а тороидный момент — полярный), то появление перекрестных откликов возможно только для асимметричного (например, хирального) распределения ядер, т.е. в этом случае по данным ЯМР можно получить прямую информацию о степени асимметрии молекул, что представляет большой интерес для химических и биологических приложений. Введение в число наблюдаемых новой величины — тороидного момента — требует пересмотра теории магнитного резонанса. В данной работе сделан обзор полученных к настоящему времени теоретических результатов, которые частично опубликованы в работах авторов [15,18]. С помощью различных приближенных методов, а также путем численного моделирования подробно исследуется динамика системы ядерных спинов с учетом неоднородного их распределения в пространстве. Анализируются условия возбуждения и наблюдения резонанса вихревым и однородным полями как в стационарном, так и в импульсном режимах. Обзор состоит из четырех частей. В первом разделе рассматривается динамика невзаимодействующих спинов. При этом анализируется взаимодействие системы спинов с переменным полем — как однородным, так и вихревым. Во втором разделе решается задача о поведении системы взаимодействующих спинов в отсутствие переменных полей. Выясняются условия формирования вихревой структуры спинов в зависимости от их начальных ориентаций и геометрии системы. В третьем разделе исследуется отклик системы на импульсное воздействие однородного и вихревого магнитного поля. Наконец, в четвертом разделе рассмотрена тороидная восприимчивость и обсуждены условия измерения тороидного отклика. В заключении суммированы основные результаты работы.

## 1. ДИНАМИКА СПИНОВ В ПЕРЕМЕННОМ ПОЛЕ

Основным объектом нашего рассмотрения будет система взаимодействующих спинов, находящихся в сильном однородном магнитном поле  $H_0$  и

подвергающихся воздействию переменного поля  $\mathbf{h}(t)$ . Однако в данном разделе мы будем пренебрегать взаимодействием спинов между собой, так как его можно считать слабым по сравнению с их взаимодействием с полем  $\mathbf{H}_0$ , и поэтому в момент действия импульсов переменного поля оно не успевает оказать заметного влияния на поведение спиновой системы. В теории ядерного магнитного резонанса обычно предполагается, что переменное поле  $\mathbf{h}(t)$  перпендикулярно однородному  $\mathbf{H}_0$ . Однако при воз-

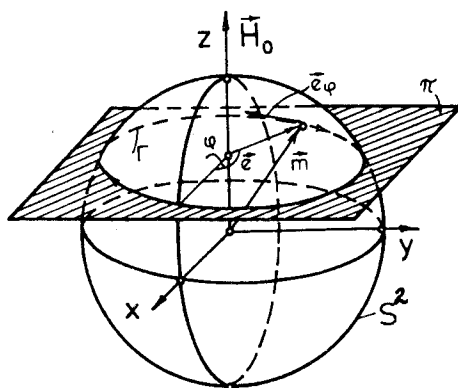


Рис. 1. Фазовое пространство классического спина

действии на систему переменного вихревого магнитного поля это условие в общем случае не может быть выполнено для каждого из спинов одновременно. Поэтому мы подробно рассматриваем приближенное решение задачи о динамике спина в переменном поле при произвольной взаимной ориентации полей  $\mathbf{H}_0$  и  $\mathbf{h}(t)$ . В теории ЯМР очень часто используются так называемые классические спины, когда каждому спину сопоставляется единичный «классический» вектор. Обычно считается, что в таком подходе мы получаем приближенное «квазиклассическое» описание поведения спинов, далекое от квантового. В действительности каждому классическому спину может быть однозначно сопоставлено квантовое состояние, называемое когерентным. Вопрос о связи между классическим и квантовым описанием спиновых состояний в литературе по магнитному резонансу освещен недостаточно ясно, а последние исследования квантовых когерентных состояний дают возможность проследить за этой связью с необходимой полнотой.

**1.1. Классический спин в постоянном магнитном поле.** Наиболее простое и наглядное представление о динамике ядерных спинов можно получить с помощью классической картины движения спинов. В этом подходе каждому спину системы сопоставляется некоторый единичный вектор  $\mathbf{m}$ , который движется по поверхности сферы  $S^2$  (рис.1), играющей роль фазового пространства этой системы. Как известно (см., например, [23], гл.4), вектору  $\mathbf{m}$  может быть сопоставлено квантовое когерентное состояние  $|\mathbf{m}\rangle$ , заданное в  $(2S + 1)$ -мерном пространстве состояний спина  $S$ , натянутом на базисные векторы  $|S, \mu\rangle$  (здесь  $\mu = -S, -S + 1, \dots, S$ ). Поэтому решение классической задачи одновременно позволяет получить решение и квантовой.

Пусть классическая частица обладает механическим моментом импульса  $\hbar \mathbf{S}$ . Здесь  $\mathbf{S}$  — безразмерный вектор фиксированной длины, что учитывает его спиновое происхождение. Спиновый момент связан с магнитным моментом частиц  $\mathbf{m}$  гиромагнитным соотношением

$$\mathbf{m} = \gamma \hbar \mathbf{S}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, которое в общем случае может быть тензорной величиной, но здесь для простоты мы считаем его скаляром. Уравнение движения классического механического момента имеет вид

$$\hbar \dot{\mathbf{S}} = \mathbf{K}, \quad (2)$$

где  $\mathbf{K}$  — момент силы. Будем считать, что частица находится в магнитном поле  $\mathbf{H}$ , причем энергия взаимодействия с полем равна

$$U = -(\mathbf{mH}). \quad (3)$$

Момент силы  $\mathbf{K}$  можно получить, дифференцируя энергию по  $\mathbf{m}$  с учетом постоянства длины этого вектора:

$$\mathbf{K} = - \left[ \mathbf{m} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{m}} \right] U = \mathbf{m} \times \mathbf{H}. \quad (4)$$

Подставляя это выражение в уравнение (2) и используя связь (1) между  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{m}$ , получаем

$$\dot{\mathbf{m}} = \gamma [\mathbf{mH}]. \quad (5)$$

В дальнейшем удобно перейти к системе единиц измерения, в которой вектор  $\mathbf{m}$  имеет единичную длину и постоянная  $\gamma$  также равна единице. В этой системе уравнение (5) будет иметь вид

$$\dot{\mathbf{m}} = [\mathbf{mH}]. \quad (6)$$

Для обратного перехода к размерным единицам в окончательных формулах следует заменить  $\mathbf{H}$  на  $\gamma \mathbf{H}$ , а  $\mathbf{m}$  на  $\gamma \hbar \mathbf{S}$ .

В постоянном магнитном поле  $\mathbf{H}_0$  энергия спина  $U$  сохраняется. Поверхность постоянной энергии  $U = \text{const} = -(\mathbf{mH}_0)$  в  $\mathbf{m}$ -пространстве представляет собой плоскость  $\pi$ , перпендикулярную вектору  $\mathbf{H}_0$ . Пересечение плоскости  $\pi$  со сферой  $S^2$  определяет траекторию движения вектора  $\mathbf{m}$  в фазовом пространстве, которая в данном случае представляет собой окружность (рис.1). Характер движения фазовой точки по траектории  $\Gamma$  легко определить, решая уравнение движения (6). Спроектируем вектор  $\mathbf{m}$  на оси цилиндрической системы координат:

$$\mathbf{m} = z \mathbf{k} + \rho \mathbf{e}, \quad (7)$$

где  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{e}$  — единичные векторы, ориентированные соответственно по оси  $z$  и по направлению проекции вектора  $\mathbf{m}$  на плоскость  $\pi$  (рис.1). Дифференцируя (7) по времени и учитывая, что  $\dot{\mathbf{e}} = \dot{\varphi} \mathbf{e}_\varphi$ , где  $\mathbf{e}_\varphi$  — единичный вектор касательной к окружности  $\Gamma$ , получаем  $\dot{\mathbf{m}} = \dot{z} \mathbf{k} + \dot{\rho} \mathbf{e} + \rho \dot{\varphi} \mathbf{e}_\varphi$ . Подставляя выражение (7) в правую часть уравнения (6), находим

$$[\mathbf{mH}] = [(z \mathbf{k} + \rho \mathbf{e})H_0 \mathbf{k}] = -\rho H_0 \mathbf{e}_\varphi. \quad (8)$$

Используя полученное выше выражение для  $\dot{\mathbf{m}}$ , найдем уравнения движения в виде

$$\dot{z} = 0; \quad \dot{\rho} = 0; \quad \rho \dot{\varphi} = -\rho H_0, \quad (9)$$

имеющие решение  $z = \text{const}$ ,  $\rho = \text{const}$ ,  $\dot{\varphi} = -H_0$ . Это значит, что фазовая точка равномерно вращается по часовой стрелке (противоположно направлению отсчета угла  $\varphi$ ) вдоль траектории  $\Gamma$ , а вектор магнитного момента прецессирует вокруг направления магнитного поля. Отметим, что расстояние плоскости  $\pi$  от центра сферы  $S^2$ , которое определяется координатой  $z = \cos \theta$ , а также радиус окружности  $\Gamma$ , равный цилиндрической координате  $\rho = \sin \theta$ , однозначно связаны с сохраняющейся энергией  $U$  (здесь  $\theta$  — угол между направлением спина и полем  $H_0$ ):

$$z = \cos \theta = -U/H_0; \quad \rho^2 + z^2 = 1. \quad (10)$$

Энергия минимальна при  $z = 1$  (при этом  $\theta = 0$ ,  $\rho = 0$ ) и максимальна при  $z = -1$  (при этом  $\theta = \pi$ ,  $\rho = 0$ ).

Решение рассмотренной задачи может быть также получено непосредственно в декартовых координатах вектора  $\mathbf{m}$ . Мы убедимся в дальнейшем, что этот метод наиболее удобен при исследовании динамики взаимодействующих спинов. Как и для всякого линейного уравнения, решение уравнения (6) можно искать в виде:  $\mathbf{a} \exp\{-i \omega t\}$ , где  $\mathbf{a}$  — некоторый постоянный вектор. Подставляя это решение в уравнение, получим для  $\mathbf{a}$  и  $\omega$  уравнение на собственные значения

$$(iH_{jk} - \omega \delta_{jk})a_k = 0, \quad (11)$$

где  $iH_{jk} = ie_{jkl} H_{0l}$  — эрмитова матрица  $3 \times 3$ . После простых вычислений можно найти три собственных значения этой матрицы:  $\omega_{1,2} = \pm H_0$ ,  $\omega_3 = 0$  и соответствующие им собственные векторы:  $\mathbf{a}_{1,2} = c_{1,2}(\pm i \mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)$ ;  $\mathbf{a}_3 = c_3 \mathbf{e}_z$ , где  $c_1 = c_2^*$ ,  $c_3 = c_3^*$  — постоянные, которые должны определяться из начальных условий, а  $\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$  и  $\mathbf{e}_z$  — единичные векторы декартовой системы координат, показанной на рис.1. Общее решение можно представить в виде

$$\mathbf{m} = \sum_n \mathbf{a}_n e^{-i\omega_n t} = \sin \theta [\sin(H_0 t + \varphi_0) \mathbf{e}_x + \cos(H_0 t + \varphi_0) \mathbf{e}_y], \quad (12)$$

где  $\varphi_0$  — начальная фаза, а угол  $\theta$  определяется начальной энергией спина (10). Очевидно, что это решение совпадает с приведенным выше решением уравнений (9).

**1.2. Когерентные состояния.** Как уже было отмечено выше, классическое описание динамики спина с помощью единичного вектора  $\mathbf{m}$  однозначно связано с квантовым когерентным состоянием. В общем случае квантовое состояние спина  $S$  задается  $(2S + 1)$ -мерным вектором  $|\Psi\rangle$ , который подчиняется уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle. \quad (13)$$

Оператор Гамильтона  $\hat{\mathcal{H}}$  можно получить из классического выражения для энергии (3) в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma\hbar (\hat{\mathbf{S}}\mathbf{H}), \quad (14)$$

где  $\hat{\mathbf{S}}$  — оператор спина. Подставляя это выражение в уравнение (13) и используя те же единицы измерения, что и в классическом уравнении движения (6), получаем

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = -(\hat{\mathbf{S}}\mathbf{H}) |\Psi\rangle. \quad (15)$$

В заданном базисе спиновых состояний  $|S, \mu\rangle$ , где  $\mu = -S, -S + 1, \dots, S$ , уравнение (15) соответствует системе  $(2S + 1)$  линейных уравнений для комплексных переменных  $c_\mu(t) = \langle S, \mu | \Psi \rangle$ , которые являются коэффициентами разложения вектора  $|\Psi\rangle$  по базисным векторам:

$$|\Psi\rangle = \sum_\mu c_\mu(t) |S, \mu\rangle. \quad (16)$$

Однако в этом общем подходе упускаются главные особенности динамики спиновой системы, которые связаны с ее групповой структурой. Операторы спина  $\hat{\mathbf{S}}$  в уравнении Шредингера (15) являются образующими алгебры Ли группы  $SU(2)$ . Поэтому временная эволюция квантового состояния спина определяется изменением со временем небольшого числа параметров, задающих элемент группы  $SU(2)$ , которые можно считать «классическими» переменными. Наиболее последовательно групповая структура уравнений учитывается с помощью базиса когерентных состояний  $|\mathbf{m}\rangle$  [23]. С одной стороны, когерентное состояние  $|\mathbf{m}\rangle$  является  $(2S + 1)$ -мерным вектором квантового состояния системы, и подобно лю-

бому вектору он может быть разложен по базисным векторам  $|S, \mu\rangle$  (ср. с (16)):

$$|\mathbf{m}\rangle = \sum_{\mu} u_{\mu}(\mathbf{m})|S, \mu\rangle. \quad (17)$$

А с другой стороны, компоненты  $u_{\mu}$  этого квантового вектора однозначно связаны с компонентами единичного 3-мерного («классического») вектора  $\mathbf{m}$  [23]:

$$u_{\mu}(\mathbf{m}) = \langle S, \mu | \mathbf{m} \rangle = \left( \frac{(2S)!}{(S+\mu)!(S-\mu)!} \right)^{1/2} \left( -\sin \frac{\theta}{2} \right)^{S+\mu} \left( \cos \frac{\theta}{2} \right)^{S-\mu} e^{-i(S+\mu)\varphi}, \quad (18)$$

где  $\theta$  и  $\varphi$  — сферические углы вектора  $\mathbf{m}$ :

$$m_x = \sin \theta \cos \varphi; \quad m_y = \sin \theta \sin \varphi; \quad m_z = \cos \theta. \quad (19)$$

Чтобы получить когерентное состояние  $|\mathbf{m}\rangle$ , задаются каким-либо базисным вектором  $|\Phi_0\rangle$  (обычно вектором  $|S, -S\rangle$ , соответствующим минимальному значению проекции спина  $\mu = -S$ ) и действуют на него оператором поворота  $\hat{D}_{\mathbf{m}}$ , который параметризуется вектором  $\mathbf{m}$ :

$$|\mathbf{m}\rangle = \hat{D}_{\mathbf{m}} |\Phi_0\rangle. \quad (20)$$

В явном виде оператор  $\hat{D}_{\mathbf{m}}$  может быть записан с помощью другого единичного вектора —  $\mathbf{n}$ , который имеет компоненты  $n_x = \sin \varphi$ ,  $n_y = -\cos \varphi$ ,  $n_z = 0$ :

$$\hat{D}_{\mathbf{m}} = \exp \{i \theta (\mathbf{n} \hat{S})\}. \quad (21)$$

При повороте на угол  $\theta$  вокруг вектора  $\mathbf{n}$  вектор  $\mathbf{m}_0$ , направленный по оси Z, совмещается с вектором  $\mathbf{m}$ . Можно показать, что среднее значение оператора спина  $\hat{S}$  в когерентном состоянии имеет вид

$$\langle \mathbf{m} | \hat{S} | \mathbf{m} \rangle = -S \mathbf{m}. \quad (22)$$

Совокупность когерентных состояний  $\{|\mathbf{m}\rangle\}$ , где конец единичного вектора  $\mathbf{m}$  обегает все точки поверхности единичной сферы  $S^2$ , удовлетворяет условию полноты:

$$(2S+1) \int |\mathbf{m}\rangle \langle \mathbf{m}| d\mathbf{m} = \hat{I}, \quad (23)$$

где  $\hat{I}$  — единичный оператор, а  $d\mathbf{m}$  — элемент поверхности единичной сферы:  $d\mathbf{m} = \sin \theta d\theta d\varphi / 4\pi$ . Это условие позволяет использовать когерентные состояния как базис, по которому можно разложить произвольный вектор состояния  $|\Psi\rangle$ :



$$|\Psi\rangle = (2S + 1) \int \Psi(\mathbf{m}) |\mathbf{m}\rangle d\mathbf{m}. \quad (24)$$

Коэффициенты  $\Psi(\mathbf{m})$  в (24) могут быть выражены через коэффициенты разложения состояний  $|\Psi\rangle$  и  $|\mathbf{m}\rangle$  по базисным векторам  $|S, \mu\rangle$ :

$$\Psi(\mathbf{m}) = \langle \mathbf{m} | \Psi \rangle = \sum_{\mu} \langle \mathbf{m} | S, \mu \rangle \langle S, \mu | \Psi \rangle = \sum_{\mu} u_{\mu}^*(\mathbf{m}) c_{\mu}, \quad (25)$$

где  $c_{\mu}$  и  $u_{\mu}(\mathbf{m})$  определены соотношениями (16) и (18) соответственно.

При разложении (24) интегрирование по углам может быть заменено суммированием по некоторому набору  $(2S + 1)$  когерентных состояний  $|\mathbf{m}_a\rangle$ , где индекс  $a$  пробегает  $(2S + 1)$  значений. Дело в том, что система когерентных состояний  $\{|\mathbf{m}\rangle\}$  является сверхполной. Это значит, что из них можно отобрать  $(2S + 1)$  состояний  $|\mathbf{m}_a\rangle$ , где векторы  $\mathbf{m}_a$  не параллельны между собой; их можно считать базисом квантового пространства состояний. Таким образом, наряду с разложениями (16) и (24), мы можем также написать для произвольного вектора  $|\Psi\rangle$ :

$$|\Psi\rangle = \sum_a b_a |\mathbf{m}_a\rangle. \quad (26)$$

Базисные состояния  $|\mathbf{m}_a\rangle$  не ортогональны между собой, поэтому для вычисления коэффициентов разложения  $b_a$  необходимо решить систему линейных уравнений, которую мы не будем здесь выписывать в явном виде. Преимущество этого базиса по сравнению с другими заключается в том, что, зная динамику классических векторов  $\mathbf{m}_a$  и начальный вектор квантового состояния (то есть коэффициенты  $b_a$  в начальный момент времени), можно однозначно определить квантовое состояние во все последующие моменты для любого спина  $S$ .

Чтобы в этом убедиться, возвратимся к рассмотрению задачи о динамике квантового спинового состояния в магнитном поле. Будем считать, что в начальный момент времени  $t = 0$  спин находится в некотором когерентном состоянии  $|\mathbf{m}(0)\rangle$ . Поскольку, согласно уравнению (15), гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}$  линеен по операторам спина  $\hat{\mathbf{S}}$ , которые, как уже отмечалось, являются образующими алгебры Ли группы  $SU(2)$ , оператор временной эволюции системы совпадает с представлением  $\hat{\mathcal{D}}(g_t)$  некоторого элемента  $g_t$  группы  $SU(2)$ . Таким образом, решение уравнения Шредингера (15) может быть записано в виде

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{D}}(g_t) |\mathbf{m}(0)\rangle. \quad (27)$$

В соответствии с выражением (20) начальное состояние  $|\mathbf{m}(0)\rangle$  можно представить в виде

$$|\mathbf{m}(0)\rangle = \hat{\mathcal{D}}(g_0)|\Psi_0\rangle, \quad (28)$$

где  $g_0$  — некоторый элемент группы  $SU(2)$ . Учитывая, что по свойству представлений группы  $\hat{\mathcal{D}}(g_t)\hat{\mathcal{D}}(g_0) = \hat{\mathcal{D}}(g_t, g_0)$ , а также принимая во внимание, что при действии на состояние  $|\Psi_0\rangle$  любой оператор  $\hat{\mathcal{D}}$  можно представить в виде  $\exp(i\phi)\hat{\mathcal{D}}_{\mathbf{m}}$ , где  $\phi$  — некоторая фаза, а оператор  $\hat{\mathcal{D}}_{\mathbf{m}}$  определен уравнением (21), после простых преобразований выражений (27), (28) получаем

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{D}}(g_t, g_0)|\Psi_0\rangle = e^{i\phi(t)}|\mathbf{m}(t)\rangle, \quad (29)$$

т.е., если в начальный момент времени состояние системы было когерентным, то с точностью до фазы  $\phi$  оно остается когерентным и в любой последующий момент времени.

Подставляя функцию (29) в уравнение Шредингера, получаем уравнение для когерентного состояния

$$i\dot{|\mathbf{m}\rangle} = (\hat{\mathcal{H}} - \dot{\phi})|\mathbf{m}\rangle. \quad (30)$$

Продифференцируем по времени правую и левую части (22) и воспользуемся для преобразований уравнением (30), явным видом гамильтониана (14) и соотношениями коммутации операторов спина. В результате мы получим для вектора  $\mathbf{m}$  уравнение движения, совпадающее с классическим:

$$\dot{\mathbf{m}} = [\mathbf{m}\mathbf{H}]. \quad (31)$$

Что касается фазы  $\phi$ , то, как можно показать [23], она подчиняется уравнению движения

$$\dot{\phi} = S(\mathbf{H}(\mathbf{m} + \mathbf{m}_0)), \quad (32)$$

где единичный вектор  $\mathbf{m}_0$  направлен по оси квантования, использованной для построения состояния  $|\Psi_0\rangle$ .

Возвратимся теперь к вопросу о динамике произвольного квантового вектора состояния  $|\Psi(t)\rangle$ , удовлетворяющего уравнению Шредингера (15). Пусть  $|\Psi(0)\rangle$  — известное начальное значение этого вектора, которое разложено по некоторому базису когерентных состояний  $|\mathbf{m}_a(0)\rangle$  в соответствии с выражением (26). Действуя на вектор  $|\Psi(0)\rangle$  оператором временной эволюции  $\hat{\mathcal{D}}(g_t)$ , в соответствии с (27)—(29) мы можем представить вектор  $|\Psi(t)\rangle$  в виде

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_a b_a e^{i\phi_a(t)} |\mathbf{m}_a(t)\rangle, \quad (33)$$

где  $b_a$  — коэффициенты разложения начального состояния  $|\Psi(0)\rangle$  по базису  $|\mathbf{m}_a(0)\rangle$ , «классические» величины — векторы  $\mathbf{m}_a$  и фазы  $\phi_a$  — определяются путем решения уравнений (31) и (32) с начальными значениями  $\mathbf{m} = \mathbf{m}_a(0)$  и  $\phi = 0$  соответственно. При этом в уравнении (32) следует заменить  $\mathbf{m}$  на  $\mathbf{m}_a$ .

Рассмотрим несколько подробнее вопрос о связи между «классическим» вектором  $\mathbf{m}$  и когерентным квантовым состоянием  $|\mathbf{m}\rangle$ . Наиболее прост случай спина  $S = 1/2$ . Квантовое состояние описывается двухкомпонентным спинором  $|\mathbf{m}\rangle = |\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$ , причем в соответствии с общим выражением (18) эти компоненты имеют вид

$$\Psi_1 = u_{1/2} = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi}; \quad \Psi_2 = u_{-1/2} = \cos \frac{\theta}{2}. \quad (34)$$

Составляя из этих компонент симметричный спинорный тензор, который имеет вид  $\{\psi_\mu \psi_\nu \dots \psi_\rho\}$ , где фигурные скобки  $\{\}$  обозначают симметризацию по спинорным индексам  $\mu, \nu, \dots, \rho$ , можно показать, что независимые компоненты этого тензора как раз совпадают с компонентами когерентного состояния для спина  $S$ . Таким образом, вместо классического вектора  $\mathbf{m}$  можно пользоваться и более простым в математическом отношении объектом — двухкомпонентным спинором.

Физически прозрачный путь установления соответствия между классическим и квантовым описанием спина  $S = 1/2$  состоит в следующем. Сопоставим вектору  $\mathbf{m}$  спинорный тензор 2-го ранга (т.е. — матрицу плотности спина  $1/2$ ):

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (\hat{1} + \mathbf{m}\hat{\sigma}), \quad (35)$$

где  $\hat{\sigma}$  — матрицы Паули,  $\hat{1}$  — единичная  $2 \times 2$ -матрица:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \hat{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (36)$$

Так как в нашем случае вектор  $\mathbf{m}$  — единичный, то нетрудно проверить, что оператор  $\hat{\rho}$  является идемпотентом, т.е.  $\hat{\rho}\hat{\rho} = \hat{\rho}$ . Поэтому  $2 \times 2$  матрицу  $\hat{\rho}$  можно представить в виде прямого произведения 2-мерных нормированных векторов  $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$  и  $\langle\psi| = (\psi_1^* \psi_2^*)$ :

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|, \quad \langle\psi|\psi\rangle = 1, \quad (37)$$

так как в этом случае условие идемпотентности выполняется автоматически:  $\hat{\rho}\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi||\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho}$ . Связь между компонентами спинора  $|\psi\rangle$  и вектора  $\mathbf{m}$  задается соотношением, следующим из (35) и (37):

$$\mathbf{m} = \text{Sp}\{\hat{\rho}\hat{\sigma}\} = \langle\psi|\hat{\sigma}|\psi\rangle. \quad (38)$$

Мы получим тождество, если в качестве компонент 2-спинора  $|\psi\rangle$  используем здесь компоненты когерентного состояния, заданные формулами (34). Легко также убедиться, что соотношение (38) соответствует общей формуле (22), если под  $|\psi\rangle$  понимать когерентное состояние спина.

**1.3. Спин в переменном поле.** Исследование спиновой динамики в переменном магнитном поле  $\mathbf{h}(t)$  имеет важнейшее значение для магнитного резонанса, так как по отклику системы на переменное поле можно получить сведения о ее внутренней структуре. Обычно в ЯМР используется комбинация двух полей: большого по величине постоянного поля  $\mathbf{H}_0$  и перпендикулярного ему вращающегося поля

$$\mathbf{h}(t) = h(\mathbf{e}_x \cos \omega t + \mathbf{e}_y \sin \omega t). \quad (39)$$

В системе координат  $K_{\text{rot}}$ , вращающейся вместе с переменным полем  $\mathbf{h}$ , на спин будет действовать постоянное эффективное поле  $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + h \mathbf{e}_x$ . Поэтому в этой системе спин будет прецессировать вокруг  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ , как это было описано выше. В лабораторной системе координат  $K_{\text{lab}}$  спин будет совершать сложное движение прецессии и вращения, так как в  $K_{\text{lab}}$  сама ось прецессии вращается вокруг постоянного поля  $\mathbf{H}_0$ .

В слабом поле  $\mathbf{h}(t)$  его влияние на движение системы в общем случае будет незначительно. Оно сводится к некоторым небольшим искажениям траектории движения: она перестает быть плоской (см. рис.1), а само движение по траектории становится неравномерным. Значительной величины эффект влияния даже слабого переменного поля достигается в случае резонанса, когда частота вращения поля  $\omega$  и частота  $\omega_0 = -H_0$  лармовской прецессии спина в поле  $H_0$  совпадают между собой. В этом случае траектория спина на сфере  $S^2$  представляет собой винтовую (спиральную) линию, которая «наматывается» на сферу сверху вниз, а затем в обратном направлении и т.д. Амплитуда поля  $h$  определяет шаг этой спирали.

Фактическое решение уравнений динамики спина во вращающемся магнитном поле  $\mathbf{h}(t)$  легче всего провести в 2-спинорном представлении (ср. [21], с.547). Подставив в гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}$  поле  $\mathbf{H}$  в виде суммы  $\mathbf{H}_0 + \mathbf{h}(t)$ , мы

получим уравнение Шредингера в исходной лабораторной системе координат  $K_{\text{lab}}$  в виде

$$i\hat{\Psi} = \hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle; \quad \hat{\mathcal{H}} = -H_0\hat{S}_z - h(\hat{S}_x \cos \omega t - \hat{S}_y \sin \omega t). \quad (40)$$

Перейдем во вращающуюся систему координат  $K_{\text{rot}}$ . Вектор состояния в этой системе  $|\Psi_{\text{rot}}\rangle$  связан с вектором  $|\Psi\rangle$  унитарным преобразованием вращения вокруг оси  $z$ :  $\hat{U}_z(\omega t) = \exp(i\omega\hat{S}_z t)$ ,  $|\Psi_{\text{rot}}\rangle = \hat{U}_z(\omega t)|\Psi\rangle$ .

Дифференцируя это соотношение по времени и учитывая, что  $\dot{\hat{U}}_z = i\omega\hat{S}_z\hat{U}_z$ , можно найти, что вектор  $|\Psi_{\text{rot}}\rangle$  также удовлетворяет уравнению Шредингера, но с эффективным гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = \omega\hat{S}_z + \hat{U}_z\hat{\mathcal{H}}\hat{U}_z^+ = -(H_0 + \omega)\hat{S}_z - h\hat{S}_x. \quad (41)$$

При выводе этого выражения учитывалось, что действие любого оператора поворота  $\hat{U}$  на спиновые операторы сводится к линейному преобразованию

$$\hat{U}\hat{S}_i\hat{U}^+ = U_{ik}\hat{S}_k, \quad (42)$$

причем

$$\hat{U}_z(\omega t) = \begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix}; \quad U_{zik} = \begin{pmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t & 0 \\ -\sin \omega t & \cos \omega t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (43)$$

Как можно заключить, анализируя выражение (41) для гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}$  в системе  $K_{\text{rot}}$  эффективное поле постоянно и имеет компоненты, равные  $\mathbf{H}_{\text{eff}} = (h, 0, H_0 + \omega)$ . Перейдем в новую систему координат  $K'_{\text{rot}}$ , в которой ось  $Z$  будет направлена по эффективному полю. Этот переход сводится к повороту системы  $K_{\text{rot}}$  вокруг оси  $Y$  на угол  $\alpha$ , причем  $\text{tg } \alpha = h/(H_0 + \omega)$ , т.е.  $\alpha$  определен как угол между полями  $\mathbf{H}_0$  и  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ . Оператор поворота  $\hat{U}_y(\alpha) = \exp(-i\hat{S}_y\alpha)$  в явной форме имеет вид

$$\hat{U}_y(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\alpha}{2} & -\sin \frac{\alpha}{2} \\ \sin \frac{\alpha}{2} & \cos \frac{\alpha}{2} \end{pmatrix}. \quad (44)$$

Гамильтониан в системе  $K'_{\text{rot}}$  равен

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{rot}} = \hat{U}_y(\alpha)\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}\hat{U}_y^+(\alpha) = -\Omega\hat{S}_z; \quad \Omega = H_{\text{eff}} = \sqrt{h^2 + (H_0 + \omega)^2}. \quad (45)$$

Гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{rot}}$  управляет динамикой вектора  $|\psi'_{\text{rot}}\rangle = \hat{\mathcal{U}}_y(\alpha) |\psi_{\text{rot}}\rangle$ , а именно  $i\dot{|\psi'_{\text{rot}}\rangle} = \hat{\mathcal{H}}'_{\text{rot}} |\psi'_{\text{rot}}\rangle$ . Решение этого уравнения можно записать в виде  $|\psi'_{\text{rot}}(t)\rangle = \hat{\mathcal{U}}_z(\Omega t) |\psi'_{\text{rot}}(0)\rangle$ , где оператор  $\hat{\mathcal{U}}_z(\Omega t)$  определен соотношениями (43), а  $|\psi'_{\text{rot}}(0)\rangle$  — начальное значение вектора состояния в системе  $K'_{\text{rot}}$ .

Учитывая все полученные соотношения, можно записать решение уравнения Шредингера в исходной системе  $K_{\text{lab}}$  в виде

$$|\psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{U}}_z^+(\omega t) \hat{\mathcal{U}}_y^+(\alpha) \hat{\mathcal{U}}_z(\Omega t) \hat{\mathcal{U}}_y(\alpha) |\psi(0)\rangle, \quad (46)$$

где  $|\psi(0)\rangle$  — начальное состояние спина в системе  $K_{\text{lab}}$ . Перемножая матрицы в выражении (46), получим окончательно для компонент спинора  $|\psi\rangle$ :

$$\begin{aligned} \psi_1(t) &= e^{-i\omega t/2} \left[ \left( \cos \frac{\Omega}{2} t + i \cos \alpha \sin \frac{\Omega}{2} t \right) \psi_1(0) - i \sin \alpha \sin \frac{\Omega}{2} t \psi_2(0) \right]; \\ \psi_2(t) &= e^{i\omega t/2} \left[ -i \sin \alpha \sin \frac{\Omega}{2} t \psi_1(0) + \left( \cos \frac{\Omega}{2} t - i \cos \alpha \sin \frac{\Omega}{2} t \right) \psi_2(0) \right]. \end{aligned} \quad (47)$$

Рассмотрим начальное состояние  $|\psi(0)\rangle$ , в котором спин ориентирован по полю  $H_0$ , т.е. предположим, что  $\psi_1(0) = 1$ ,  $\psi_2(0) = 0$ . Учитывая, что

$$\sin \alpha = \frac{h}{\sqrt{h^2 + (H_0 + \omega)^2}}, \quad (48)$$

можно видеть, что вдали от резонанса, когда  $(H_0 + \omega) \sim H_0 \gg h$ , имеем  $\sin \alpha \sim h/H_0$  и поэтому  $\alpha \rightarrow 0$ . В этом случае при выбранных начальных условиях  $\psi_2(t) \rightarrow 0$ , и траектория будет в основном сосредоточена вблизи северного полюса сферы  $S^2$  на рис.1 (напомним, что для получения зависимости  $\mathbf{m}(t)$  следует использовать соотношение (38)). Вблизи резонанса имеем  $\omega \approx \omega_0 = -H_0$ , а потому  $\sin \alpha \rightarrow 1$ , т.е.  $\alpha \rightarrow \pi/2$ , частота  $\Omega$  согласно выражению (45) будет иметь значение  $\Omega \approx h$ , и, следовательно, в данном случае из выражений (47) получим

$$\psi_1(t) = e^{-i\omega t/2} \cos \frac{h}{2} t; \quad \psi_2(t) = -i e^{i\omega t/2} \sin \frac{h}{2} t. \quad (49)$$

Вычисляя среднее значение спина по формулам (38), можно убедиться в том, что в резонансе зависимость вектора  $\mathbf{m}$  от времени может быть выра-

жена через сферические углы  $\theta$ ,  $\varphi$  в виде (19), причем  $\theta = ht$ ,  $\varphi = \omega_0 t - \pi/2$ . В условиях магнитного резонанса обычно  $h \ll H_0$ ; отсюда следует, что средний магнитный момент быстро вращается вокруг оси  $Z$  и одновременно медленно увеличивается угол  $\theta$ . При этом фазовая траектория будет представлять собой спираль с угловым шагом (по углу  $\theta$ ), равным амплитуде вращающегося поля  $h$ .

**1.4. Возбуждение резонанса вихревым полем.** Обсудим теперь условия возбуждения магнитного резонанса вихревым полем, по-прежнему пренебрегая взаимодействием между спинами. Рассмотрим систему  $N$  ядерных спинов, имеющих координаты  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ . В дальнейшем будем считать, что начало координат находится в геометрическом центре системы, т.е. выполнено условие

$$\sum_a \mathbf{r}_a = 0. \quad (50)$$

Предположим, что спины взаимодействуют с неоднородным магнитным полем  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ . Энергия взаимодействия может быть записана в виде

$$U = \sum_a (\mathbf{m}_a \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}_a)). \quad (51)$$

Будем считать неоднородность поля слабой, т.е. масштаб изменения поля считаем большим по сравнению с размерами спиновой системы (мультипольное приближение). В этом случае поле  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  можно разложить в степенной ряд по координатам в окрестности центра системы спинов ( $\mathbf{r} = 0$ ) и ограничиться первым приближением по  $\mathbf{r}$ :

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}_a) \approx \mathbf{H}(0) + (\mathbf{r}_a \nabla) \mathbf{H} \Big|_{\mathbf{r}=0}. \quad (52)$$

Разложим тензор градиента магнитного поля  $\nabla_i H_k$  на неприводимые части в соответствии с общей формулой такого разложения для произведения двух векторов  $a_i$  и  $b_k$ :

$$a_i b_k = \frac{1}{3} (\mathbf{ab}) \delta_{ik} + \frac{1}{2} e_{ikj} [\mathbf{ab}]_j + \{\mathbf{ab}\}_{ik}, \quad (53)$$

где круглыми и квадратными скобками, как обычно, обозначены скалярное и векторное произведения векторов, а фигурные скобки использованы для обозначения тензорного произведения, т.е. неприводимого тензора второго ранга, составленного из компонент  $a_i$  и  $b_k$ :

$$\{\mathbf{ab}\}_{ik} = \frac{1}{2} \left( a_i b_k + b_k a_i - \frac{2}{3} (\mathbf{ab}) \delta_{ik} \right). \quad (54)$$

Применяя эти формулы к тензору  $\nabla_r H_k$  и учитывая, что в соответствии с уравнением Максвелла  $\operatorname{div} \mathbf{H} = 0$ , можно записать разложение (54) в виде

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}_a) = \mathbf{H} + \frac{1}{2} [\mathbf{G} \mathbf{r}_a] + \mathbf{r}_a \cdot \{\nabla \mathbf{H}\} \Big|_{\mathbf{r}=0}, \quad (55)$$

где  $\mathbf{H} = \mathbf{H}(0)$ ,  $\mathbf{G} = \operatorname{rot} \mathbf{H} \Big|_{\mathbf{r}=0}$ .

Таким образом, в этом приближении на каждый спин действуют: 1) однородное поле  $\mathbf{H}$  и 2) неоднородное, которое в свою очередь состоит из двух частей — вихревого поля  $\frac{1}{2} [\mathbf{G} \mathbf{r}_a]$  и симметричного градиентного поля  $\mathbf{r}_a \cdot \{\nabla \mathbf{H}\}$ . Каждое из этих полей создается «своим» источником: однородное поле — цилиндрической катушкой с током, вихревое поле — токами смещения в конденсаторе, а градиентное поле — системой катушек. Поэтому мы можем рассматривать каждое слагаемое в выражении (55) независимо. В дальнейшем нас будут интересовать только однородное и вихревое поля, т.е. считаем, что  $\{\nabla \mathbf{H}\} = 0$ .

Подставляя поле  $\mathbf{H}(\mathbf{r}_a)$  в виде (55) в выражение для энергии (51), получаем

$$U = - \sum_a (\mathbf{m}_a \mathbf{H}) - \frac{1}{2} \sum_a (\mathbf{m}_a [\mathbf{G} \mathbf{r}_a]). \quad (56)$$

Это выражение можно также представить в виде

$$U = -(\mathbf{M}\mathbf{H}) - (\mathbf{T}\mathbf{G}), \quad (57)$$

где введены магнитный и тороидный моменты спиновой системы:

$$\mathbf{M} = \sum_a \mathbf{m}_a; \quad \mathbf{T} = \frac{1}{2} \sum_a [\mathbf{r}_a \mathbf{m}_a]. \quad (58)$$

Моменты  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{T}$  имеют следующий геометрический смысл. Полный магнитный момент  $\mathbf{M}$  описывает однородное распределение ориентации спинов в пространстве — он имеет максимальное значение, когда все спины параллельны между собой. Тороидный момент максимален, когда распределение спинов имеет вихревую конфигурацию [25].

Возвращаясь к выражению (56), можно видеть, что в вихревом поле на каждую частицу действует «свое» поле, которое зависит не только от амплитуды вихря поля  $\mathbf{G}$ , но также и от пространственного расположения ядер. В предыдущем разделе было рассмотрено возбуждение магнитного резонанса однородным переменным полем  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}(t)$ , при этом счита-



лось, что  $\mathbf{h}(t) \perp \mathbf{H}_0$ . Здесь мы рассмотрим условия возбуждения резонанса переменным вихревым полем. В соответствии с выражением (55) мы считаем теперь, что на каждый спин действует поле  $\mathbf{H}_a = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}_a(t)$ , причем

$$\mathbf{h}_a(t) = \frac{1}{2} [\mathbf{g}(t) \mathbf{r}_a], \quad (59)$$

где  $\mathbf{g}(t)$  — переменный вихрь магнитного поля, который периодически меняется со временем:

$$\mathbf{g}(t) = \mathbf{g} \cos(\omega t + \delta). \quad (60)$$

Эта ситуация будет возникать, например, в плоском конденсаторе, где  $\mathbf{g}(t) = (1/c)\mathbf{E}(t)$ . Обращаясь к задаче о магнитном резонансе всей системы  $N$  спинов, мы видим, что в этих условиях переменное поле  $\mathbf{h}_a(t)$ , локализованное на  $a$ -м спине, во-первых, не перпендикулярно  $\mathbf{H}_0$  (т.е. имеет параллельную  $\mathbf{H}_0$  составляющую) и, во-вторых, оно имеет разную величину в разных точках пространства. В слабом поле ( $h_a \ll H_0$ ) и вблизи резонанса в хорошем приближении можно учитывать только одну составляющую переменного поля, а именно перпендикулярную  $\mathbf{H}_0$  и вращающуюся вместе со спином. Этот результат получен в [1] на основе теории возмущений для классических спинов. Поскольку в вихревом поле условия резонанса в обычной постановке ( $\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{h}$ ) принципиально не могут быть выполнены для всех спинов сразу, то мы покажем справедливость результата [1] другим способом — с помощью приближенного метода Капицы [16,22], решая уравнение Шредингера для частицы со спином  $1/2$ . В дальнейшем эти результаты могут быть применены к частицам с произвольным спином, как это было показано в п.1.2.

В исходной лабораторной системе координат  $K_{lab}$  гамильтониан  $a$ -го спина (далее для упрощения записи мы опустим индекс  $a$ ) имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = -H_0 \hat{S}_z - (\mathbf{h}\mathbf{S}) \cos(\omega t + \delta), \quad (61)$$

где обозначено  $\mathbf{h} = (1/2)[\mathbf{g}\mathbf{r}_a]$ . Переходя во вращающуюся систему координат  $K_{rot}$ , как это было описано выше, в данном случае мы получаем эффективный гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}}_{rot} = -(H_0 + \omega) \hat{S}_z - h_i U_{zik}(\omega) \hat{S}_k \cos(\omega t + \delta), \quad (62)$$

где  $U_z(\omega)$  — это  $3 \times 3$ -матрица, определенная выражением (43); при выводе формулы (62) было использовано соотношение (42). Таким образом, в отличие от выражения (41), в данном случае гамильтониан во вращающейся системе координат оказывается зависящим от времени. Будем считать,

что частота колебаний поля достаточно велика, т.е.  $\omega$  порядка или больше  $H_0$ . Используя явный вид матрицы преобразования (43), представим гамильтониан (62) в виде суммы, состоящей из постоянной и осциллирующих частей:

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} = -(\mathbf{H}_{\text{eff}} \cdot \hat{\mathcal{S}}) - \sum_n (\mathbf{h}_n(t) \cdot \hat{\mathcal{S}}), \quad (63)$$

здесь индекс  $n$  принимает два значения:  $n = 1, 2$ , а поля  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  и  $\mathbf{h}_n(t)$  имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{eff}} &= (H_0 + \omega) \mathbf{e}_z + (h_x \cos \delta + h_y \sin \delta) \mathbf{e}_x + (h_y \cos \delta - h_x \sin \delta) \mathbf{e}_y; \\ \mathbf{h}_n(t) &= \mathbf{h}_n^{(c)} \cos(n\omega t) + \mathbf{h}_n^{(s)} \sin(n\omega t), \end{aligned} \quad (64)$$

где введены амплитуды  $\mathbf{h}_n^{(c)}$  и  $\mathbf{h}_n^{(s)}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_1^{(c)} &= h_z \cos \delta \mathbf{e}_z; \quad \mathbf{h}_1^{(s)} = -h_z \sin \delta \mathbf{e}_z; \\ \mathbf{h}_2^{(c)} &= \frac{1}{2} [(h_x \cos \delta - h_y \sin \delta) \mathbf{e}_x + (h_y \cos \delta + h_x \sin \delta) \mathbf{e}_y]; \end{aligned} \quad (65)$$

$$\mathbf{h}_2^{(s)} = \frac{1}{2} [-(h_x \sin \delta + h_y \cos \delta) \mathbf{e}_x + (h_x \cos \delta - h_y \sin \delta) \mathbf{e}_y],$$

где  $h_x$ ,  $h_y$  и  $h_z$  — проекции поля  $\mathbf{h}$  на оси системы  $K_{\text{lab}}$ , а  $\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$  и  $\mathbf{e}_z$  — единичные векторы, направленные по осям системы координат  $K_{\text{rot}}$ . Из этих формул видно, что поле  $\mathbf{h}_1$  направлено по оси  $Z$  и осциллирует с частотой  $\omega$ ; поле  $\mathbf{h}_2$  — перпендикулярно  $\mathbf{H}_0$  и меняется с удвоенной частотой  $2\omega$ .

Представим решение уравнения Шредингера  $i\dot{|\psi_{\text{rot}}\rangle} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} |\psi_{\text{rot}}\rangle$  в виде суммы постоянной  $|\psi_0\rangle$  и осциллирующих частей  $|\psi_n\rangle$ :

$$|\psi_{\text{rot}}\rangle = |\psi_0\rangle + |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle \quad (66)$$

и, подставив его в уравнение Шредингера, получим

$$\begin{aligned} i\dot{|\psi_0\rangle} + i \sum_n |\dot{\psi}_n\rangle &= -(\mathbf{H}_{\text{eff}} \cdot \hat{\mathcal{S}}) |\psi_0\rangle - \sum_n (\mathbf{h}_n \cdot \hat{\mathcal{S}}) |\psi_0\rangle - \\ &- \sum_n (\mathbf{H}_{\text{eff}} \cdot \hat{\mathcal{S}}) |\psi_n\rangle - \sum_{nn'} (\mathbf{h}_n \cdot \hat{\mathcal{S}}) |\psi_n\rangle. \end{aligned} \quad (67)$$

Для быстроосциллирующих частей в первом приближении получим (ср. [22], § 30):

$$i\dot{\psi}_n\rangle = - \sum_n (\mathbf{h}_n \hat{\mathcal{S}}) |\psi_0\rangle; \quad n = 1, 2. \quad (68)$$

Считая в том же приближении, что в этих уравнениях  $|\psi_0\rangle$  не зависит от времени, т.е.  $|\psi_0\rangle = \text{const}$ , после интегрирования находим

$$|\psi_n\rangle = \frac{i}{n\omega} ((\sin(n\omega t) \mathbf{h}_n^{(c)} - \cos(n\omega t) \mathbf{h}_n^{(s)}) \hat{\mathcal{S}}) |\psi_0\rangle. \quad (69)$$

Подставив последнее выражение в уравнение и усреднив по времени, получим

$$i\dot{\psi}_0\rangle = - \left( \left( \mathbf{H}_{\text{eff}} + \sum_n [\mathbf{h}_n^{(c)} \mathbf{h}_n^{(s)}] \frac{1}{n\omega} \right) \hat{\mathcal{S}} \right) |\psi_0\rangle. \quad (70)$$

При выводе этого соотношения было использовано известное свойство матриц Паули

$$(\hat{\sigma} \mathbf{a})(\hat{\sigma} \mathbf{b}) = (\mathbf{a} \mathbf{b}) + i(\hat{\sigma} [\mathbf{a} \mathbf{b}]). \quad (71)$$

Используя формулы (64), легко видеть, что  $[\mathbf{h}_1^{(c)} \mathbf{h}_1^{(s)}] = 0$ , а векторное произведение  $[\mathbf{h}_2^{(c)} \mathbf{h}_2^{(s)}]$  направлено по оси  $Z$ . Таким образом, можно сказать, что под влиянием переменного вихревого поля каждый спин в среднем движется так, как будто на него в системе  $K_{\text{rot}}$  действует эффективное постоянное поле, которое направлено по оси  $Z$  и равно  $\mathbf{H}_0 + [\mathbf{h}_2^{(c)} \mathbf{h}_2^{(s)}]$ , и перпендикулярное ему эффективное вращающееся поле с амплитудой, равной проекции вектора  $\mathbf{h} = (1/2) [\mathbf{g} \mathbf{r}_a]$  на плоскость  $XY$  л.с.к. Изменение продольного поля несколько меняет частоту резонанса, и при слабом вихревом поле им можно пренебречь. Что касается амплитуды и направления эффективного вращающегося поля, то, как можно было видеть из рассмотрения, проведенного выше, ими определяются, соответственно, скорость переориентации спина в вертикальном направлении (т.е. шаг спиральной траектории фазовой точки) и фаза вращения вокруг постоянного поля  $\mathbf{H}_0$ .

Рассмотрим два примера поведения спиновой системы в импульсном вихревом магнитном поле с резонансной частотой  $\omega = -H_0$ . Предположим сначала, что вихрь поля  $\mathbf{g}$  ориентирован вдоль оси  $Z$  параллельно  $\mathbf{H}_0$  (рис.2). Из выражений (59) и (60) следует, что силовые линии вихревого поля представляют собой окружности, центры которых лежат на оси  $Z$ , проходящей через начало координат (точка  $\mathbf{r} = 0$ ). Пусть до начала действия поля спины были сориентированы по направлению поля  $\mathbf{H}_0$  (по оси  $Z$ ). Их начальные положения отмечены на рисунке цифрами 1. При включении

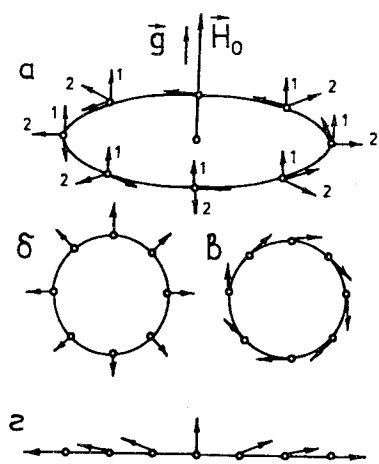


Рис. 2. Система спинов в вихревом магнитном поле. Вихрь поля  $\mathbf{g}$  параллелен однородному полю  $\mathbf{H}_0$

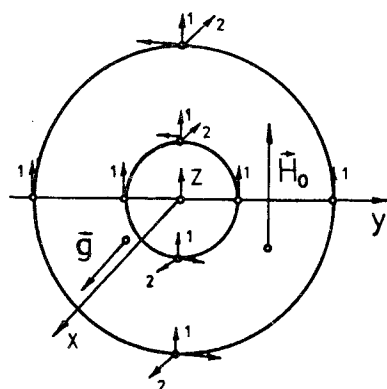


Рис. 3. То же, что на рис. 2. Вихрь поля  $\mathbf{g}$  перпендикулярен однородному полю  $\mathbf{H}_0$

поля каждый спин во вращающейся системе координат  $K_{\text{rot}}$  будет поворачиваться вокруг локального эффективного поля, которое в рассматриваемом случае направлено по касательным к окружности. Через некоторое время спины, лежащие на данной силовой линии, примут положения, отмеченные на рис.2 цифрами 2, т.е. спиновая конфигурация будет иметь «веерную» (или «цветковую») структуру. Относительно л.с.к. каждый спин не только переориентируется в вертикальном направлении, но еще и вращается вокруг поля  $\mathbf{H}_0$ . Поэтому в системе  $K_{\text{lab}}$  веерная структура спинов будет периодически сменяться вихревой (рис.2,б,в). В то же время спины, которые находятся на разных расстояниях от центра системы (то есть на окружностях различных радиусов), за одно и то же время успевают повернуться на разные углы — чем дальше от центра, тем больше вихревое поле и тем больше угол поворота (рис.2,г).

Допустим теперь, что вихрь  $\mathbf{g}$  ориентирован по оси  $X$ , т.е. перпендикулярно однородному полю  $\mathbf{H}_0$  (рис.3), а спины, как и раньше, в начальный момент времени ориентированы по оси  $Z$ , как это отмечено на рисунке цифрами 1. Окружности, лежащие в плоскости  $YX$ , изображают силовые линии вихревого поля. Как можно видеть из рисунка, для спинов, которые лежат в плоскости  $XY$ , вихревое поле не имеет компонент, перпендикулярных  $\mathbf{H}_0$ , и поэтому спины ядер, находящиеся в этой плоскости, не будут изменять свою ориентацию под действием переменного поля. В то же время

спинов, лежащие над плоскостью  $XU$  (с положительной координатой  $Z$ ) будут вращаться в сторону, противоположную вращению спинов, лежащих под плоскостью  $XU$  (с отрицательной координатой  $Z$ ). Поэтому система спинов в целом будет описываться магнитным и тороидным моментами, причем относительно л.с.к. тороидный момент вращается в плоскости  $XU$  с частотой  $\omega_0$ .

**1.5. Спиновая релаксация.** Для полного описания явления ЯМР необходимо учитывать магнитную релаксацию ядерных спинов. Действительно, в отсутствие релаксации спиновая система сначала поглощает энергию переменного магнитного поля, а затем снова возвращает ее. Это связано с компактностью фазового пространства, в котором движутся спины, что существенно отличает их от линейных осцилляторов, где амплитуда колебаний в резонансе может возрастать неограниченно. Благодаря релаксации спиновая система теряет часть своей энергии на «трение», и в результате устанавливается некоторый баланс между поглощаемой и диссипируемой энергией. Выявление релаксационных механизмов дает ценную информацию о внутренних процессах, идущих в системе [1—6].

В данном обзоре мы не ставим целью рассмотрение релаксационных процессов со всей полнотой и ограничиваемся только кратким описанием новых подходов к исследованию спиновой кинетики, основанных на использовании концепции когерентного состояния. Проблема введения диссипации в квантовые уравнения здесь решается особенно наглядно, так как параметры, описывающие квантовые состояния, подчиняются классическим уравнениям движения. Кроме того, эти методы позволяют легко включать новые переменные, к числу которых относится интересующий нас тороидный момент.

Рассмотрим квантовую систему, которая взаимодействует с «решеткой» (как принято называть все неспиновые степени свободы), имеющей только классические степени свободы. Состояния системы в целом описываются набором переменных  $|\Psi\rangle$ ,  $\langle\Psi|$  и  $X$ , где  $|\Psi\rangle$  — квантовое состояние, а  $X$  — классические переменные. Отметим, что сопряженное состояние  $\langle\Psi|$  также включено в набор переменных, так как в общем случае вектор  $|\Psi\rangle$  имеет комплексные компоненты. Введем классическую функцию Гамильтона, которая зависит от всех указанных переменных:

$$\mathcal{H}(|\Psi\rangle, \langle\Psi|, X) = \langle\Psi|\hat{\mathcal{H}}(X)|\Psi\rangle + V(X), \quad (72)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}(X)$  — квантовый оператор Гамильтона,  $V(X)$  — энергия классических степеней свободы. В принципе, в этом выражении, кроме координат  $X$ , могут быть учтены и сопряженные им импульсы, но в целях упрощения мы считаем классическое движение сильно демпфированным, т.е., что трение велико, а инерционными эффектами можно пренебречь.

Кроме того, допускаем, что на классическую систему действуют случайные силы (тепловые флуктуации). В результате уравнение движения для классических переменных может быть записано в виде

$$\dot{X} = -\frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial X} \beta \mathcal{H} + K(t), \quad (73)$$

где  $\beta = 1/kT$ , причем произведение  $\tau kT$  представляет собой коэффициент трения, в котором для удобства выделено время релаксации  $\tau$ . Случайные силы считаются  $\delta$ -коррелированными по времени (белый шум). В принципе, добавляя в число параметров состояния новые переменные, можно учитывать не только белый шум, но также и «цветной».

К квантовому уравнению Шредингера можно прийти с помощью функции Гамильтона (72). Оно получается как «классическое» уравнение Гамильтона путем дифференцирования функции (72) по сопряженным переменным:

$$i\dot{\Psi} = \frac{1}{i\hbar} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \langle \Psi |}, \quad \langle \dot{\Psi} | = -\frac{1}{i\hbar} \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial |\Psi\rangle}. \quad (74)$$

Так как в уравнениях (73) присутствуют случайные силы, то все переменные состояния будут случайными функциями времени. Поэтому для вероятностного описания системы (спины плюс решетка) введем функцию распределения:

$$W = W(|\Psi\rangle, \langle \Psi |, X, t). \quad (75)$$

С помощью общих методов теории случайных процессов [30] из уравнений (73), (74) может быть получено кинетическое уравнение Фоккера — Планка для функции распределения  $W$  [27—29]:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial |\dot{\Psi}\rangle W}{\partial |\Psi\rangle} + \frac{\partial \langle \dot{\Psi} | W}{\partial \langle \Psi |} + \frac{\partial}{\partial X} \dot{X} W = 0, \quad (76)$$

которое имеет вид обычного уравнения непрерывности  $\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} \dot{y} W = 0$ .

Для получения замкнутого уравнения в это выражение следует подставить производные (73), (74) и, кроме того, сделать формальную замену

$$K(t) = -\frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial X} \ln W. \quad (77)$$

Зная функцию распределения  $W$ , можно усреднить любую функцию от переменных  $|\Psi\rangle$ ,  $\langle \Psi |$  и  $X$ . Так, например, усредняя матрицу плотности чистого состояния  $|\Psi\rangle\langle \Psi |$ , получаем оператор

$$\hat{\rho}(X, t) = \int |\Psi\rangle\langle \Psi | W(|\Psi\rangle, \langle \Psi |, X, t) d|\Psi\rangle d\langle \Psi |, \quad (78)$$

который носит название «не полностью усредненной матрицы плотности» и для которого с помощью кинетического уравнения (76) может быть получено так называемое стохастическое уравнение Лиувилля:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(X,t) = -i \omega \left[ \hat{\mathcal{H}}(X), \hat{\rho}(X,t) \right] + \frac{1}{\tau} \hat{\mathcal{L}}_X \hat{\rho}(X,t). \quad (79)$$

Это уравнение впервые было получено в [31] другим методом — путем редукции динамических уравнений при рассмотрении медленных движений классической системы (в пределе  $\omega \tau \gg 1$ ). В изложенном выводе не учитывается только обратное влияние спиновой системы на решетку (что справедливо в высокотемпературном приближении), а ограничений на временные интервалы не предполагается. Как можно показать [27], в пределе быстрых движений  $\omega \tau \ll 1$  из уравнения (79) может быть получено известное уравнение Блоха — Редфилда [1—6].

Рассмотрим в качестве примера применение этой общей теории к релаксации спина [28]. Как было показано выше, квантовые состояния могут описываться единичным вектором  $\mathbf{m}$ , а уравнение Шредингера эквивалентно уравнению спиновой прецессии  $\dot{\mathbf{m}} = [\mathbf{m} \times \mathbf{H}]$ . Предположим, что классическая подсистема создает на ядре флуктуирующее магнитное поле

$$\dot{\mathbf{m}} = [\mathbf{m} \times (\mathbf{H} + H_1 \mathbf{e})], \quad (80)$$

где  $\mathbf{e}$  — классический единичный вектор, который подчиняется уравнению движения

$$\dot{\mathbf{e}} = [\Omega \mathbf{e}]; \quad \Omega = -\frac{1}{\tau} \hat{\mathcal{R}} \beta V(\mathbf{e}) + \mathbf{K}(t), \quad (81)$$

здесь  $\Omega$  — угловая скорость вращения единичного вектора  $\mathbf{e}$ ,  $V(\mathbf{e})$  — классический потенциал,  $\mathbf{K}(t)$  — случайный момент сил,  $\hat{\mathcal{R}} = \left[ \mathbf{e} \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} \right]$  — оператор бесконечно малого поворота вектора  $\mathbf{e}$ .

Из уравнений (80) и (81) можно получить уравнение Фоккера — Планка для функции распределения  $W(\mathbf{m}, \mathbf{e}, t)$ :

$$\frac{\partial W}{\partial t} - \frac{1}{\tau} \hat{\mathcal{R}} (W \hat{\mathcal{R}} \beta V + \hat{\mathcal{R}} W) - ((\mathbf{H}_0 + H_1 \mathbf{e}) \hat{\mathcal{L}}) W = 0, \quad (82)$$

где  $\hat{\mathcal{L}} = \left[ \mathbf{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{m}} \right]$ . Умножая это уравнение на  $\mathbf{m}$  и интегрируя по переменным  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{e}$ , получаем уравнение для момента  $\langle \mathbf{m} \rangle = \mathbf{M}$ :

$$\dot{\mathbf{M}} = [\mathbf{M} \mathbf{H}] + H_1 \langle [\mathbf{m} \mathbf{e}] \rangle, \quad (83)$$

которое содержит момент более высокого порядка  $\langle [\mathbf{m} \mathbf{e}] \rangle$ . Расщепление системы уравнений для моментов можно провести с помощью обычной

для кинетической теории вариационной процедуры. Будем искать функцию распределения в виде:

$$W = W_0(1 + \langle \mathbf{p}(t) \mathbf{m} \rangle), \quad (84)$$

где  $W_0 = c \exp(-\beta V)$  — равновесная функция распределения,  $\mathbf{p}(t)$  — вариационный параметр, который связан с  $\langle \mathbf{m} \rangle$  с помощью равновесных моментов. В пределе быстрой релаксации уравнение для  $\mathbf{M}$  сводится к уравнению Блоха

$$\dot{\mathbf{M}} = [\mathbf{M}\mathbf{H}] - \mathbf{k} \frac{M_z - M_{z0}}{T_1} - \frac{1}{T_2} \mathbf{M}_\perp, \quad (85)$$

времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  зависят здесь от поля и температуры [29], причем эта зависимость выражается в явном виде через равновесные средние.

**1.6. Порог поля возбуждения.** Диссипативные процессы оказывают значительное влияние на динамику спиновой системы и служат причиной уширения линии магнитного резонанса и сдвига резонансных частот [1—8]. Кроме того, оказывается, что при наличии диссипации возбуждение магнитного резонанса возможно только в том случае, когда амплитуда переменного поля  $h$  превышает некоторое пороговое значение  $h_c$ . Этот вопрос освещен в литературе недостаточно подробно. В то же время оценка порогового поля представляется важной для выяснения общих условий наблюдения тороидного отклика спиновой системы, так как при возбуждении резонанса вихревым магнитным полем существуют физические ограничения на амплитуду локального переменного поля на ядре  $h_{\text{loc}}$ . Например, в диэлектрическом образце вихревое поле может быть создано только токами смещения, индуцируемыми переменным электрическим полем  $E(t)$ , которое ограничено по амплитуде, в частности, величиной поля электрического пробоя диэлектрика. Очевидно, что если  $h_{\text{loc}} \sim \omega E/c$  будет меньше порогового поля ( $h_{\text{loc}} < h_c$ ), то наблюдение тороидного отклика на вихревое поле вообще невозможно.

Для наших целей удобно учесть диссипацию в уравнении движения спина в форме известного релаксационного члена Ландау и Лифшица:

$$\dot{\mathbf{m}} = [\mathbf{m}\mathbf{H}] - \alpha [\mathbf{m}[\mathbf{m}\mathbf{H}]], \quad (86)$$

который описывает релаксацию спина к равновесному значению, определяемому направлением поля  $\mathbf{H}$ . При слабом отклонении магнитного момента  $\mathbf{m}$  от равновесного значения  $\mathbf{H}/H$  в линейном приближении по отклонению от равновесия  $\delta \mathbf{m}$  уравнение (86) переходит в уравнение



Блоха (85):  $\delta \dot{\mathbf{m}} \approx [\delta \mathbf{m} \mathbf{H}] - \alpha H \delta \mathbf{m}_\perp$ , откуда можно видеть, что параметр  $\alpha$  пропорционален обратному времени поперечной релаксации  $T_2$ :

$$\alpha = 1/T_2 H. \quad (87)$$

Для решения уравнения (86) удобно использовать стереографическую проекцию точек сферы  $S^2$  (которая, напомним, играет роль фазового пространства классического спина) из ее южного полюса на плоскость комплексной переменной  $\zeta$ , которая может быть выражена через сферические углы  $\theta$  и  $\varphi$  вектора  $\mathbf{m}$  (19) в виде:  $\zeta = -\text{tg} \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi}$ .

Переходя к циклическим компонентам векторов  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{H}$ :

$$H_0 = H_z; \quad H_\pm = H_x \pm iH_y; \quad z = m_z; \quad x = m_x - im_y, \quad (88)$$

перепишем сначала уравнение движения (86) в этих компонентах:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= x(i + \alpha z)H_0 + \frac{1}{2}(\alpha - 2iz + \alpha z^2)H_- - \frac{1}{2}\alpha x^2 H_+; \\ \dot{z} &= \alpha(1 - z^2)H_0 + \frac{1}{2}x^*(i - \alpha z)H_- - \frac{1}{2}x(i + \alpha z)H_+. \end{aligned} \quad (89)$$

Учитывая, что комплексная переменная  $\zeta$  выражается через  $x$  и  $z$ :

$$\zeta = -\frac{x}{1+z} = -\frac{1-z}{x^*}, \quad (90)$$

после простых преобразований получаем уравнение движения спина

$$\frac{i}{1+i\alpha} \dot{\zeta} = -\frac{1}{2}H_- - \zeta H_0 + \frac{1}{2}\zeta^2 H_+. \quad (91)$$

Таким образом, в этих переменных роль диссипации, описываемой нелинейным релаксационным членом Ландау и Лифшица сводится к перенормировке времени:  $t \rightarrow (1 + i\alpha)t$ , что подробно обсуждается в [33]. В постоянном поле  $H$ , направленном по оси  $Z$  (при условии  $H_+ = H_- = 0$ ), уравнение (91) становится линейным и его решение имеет вид:  $\zeta = \zeta_0 \exp((i - \alpha)H_0 t)$ . Это значит, что в плоскости комплексной переменной  $\zeta$  фазовая точка движется по спирали, приближаясь к началу координат  $\zeta = 0$ , которое отвечает положению равновесия, а фазовая точка на сфере  $S^2$  будет приближаться к северному полюсу, который отвечает ее равновесному положению.

В общем случае уравнение (91) представляет собой нелинейное уравнение Риккати и его решение нельзя найти в квадратурах [34,35]. Важное исключение представляет случай, когда магнитное поле является суммой постоянного поля  $H_0$  и перпендикулярного ему вращающегося поля  $\mathbf{h}$  (39), т.е.  $H_{\pm} = h e^{\pm i\omega t}$ ,  $H_0 = \text{const}$ . Введем новую переменную  $v$ , связанную с  $\zeta$  соотношением

$$\zeta = \frac{2i}{H_+(1+i\alpha)} \frac{\dot{v}}{v}. \quad (92)$$

Для этой переменной уравнение Риккати преобразуется в линейное уравнение второго порядка

$$\ddot{v} - (iH_0 + \dot{H}_+/H_+)(1+i\alpha)\dot{v} + \frac{1}{4} H_- H_+ (1+i\alpha)^2 v = 0, \quad (93)$$

которое для вращающегося поля становится уравнением с постоянными коэффициентами

$$\ddot{v} - i(H_0(1+i\alpha) + \omega)\dot{v} + \frac{1}{4} h^2(1+i\alpha)^2 v = 0. \quad (94)$$

Вдали от области резонанса, то есть когда  $\omega$  значительно отличается от  $H_0$ , роль слабого переменного поля  $h \ll H_0$  незначительна, так как оно входит в уравнения квадратично. Предположим, что частота переменного поля находится в точном резонансе, то есть  $\omega = -H_0$ . В этом случае второе слагаемое в уравнении (94) принимает вид  $\alpha H_0 \dot{v}$ . Ищем решение уравнения в виде  $v \sim \exp(i\lambda t)$ . Для декремента  $\lambda$  получаем характеристическое уравнение

$$\lambda^2 - i\alpha H_0 \lambda - \frac{1}{4} h^2(1+i\alpha)^2 = 0, \quad (95)$$

которое имеет корни

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} H_0 \left( i\alpha \pm \sqrt{\frac{h^2}{H_0^2} (1+i\alpha)^2 - \alpha^2} \right). \quad (96)$$

В отсутствие трения ( $\alpha = 0$ ) корни характеристического уравнения действительны:  $\lambda_{1,2} = \pm h/2$ , что соответствует случаю резонансного воздействия переменного поля на спиновую систему, как это обсуждалось в п.1.3. Предполагая параметр  $\alpha$  малым по сравнению с единицей ( $\alpha \ll 1$ ) и считая, что  $\alpha$  и  $h/H_0$  имеют одинаковый порядок малости, корни уравнения можно представить в виде

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} H_0 \alpha \left( i \pm \sqrt{\frac{h^2}{H_0^2 \alpha^2} - 1} \right). \quad (97)$$

Таким образом, если  $h$  меньше, чем  $h_c = \alpha H_0$ , то декременты будут чисто мнимыми. При условии  $h < h_c$  решение уравнения движения будет иметь характер чистого затухания (релаксации), т.е. при столь малой амплитуде переменного поля возбуждение резонанса оказывается невозможным. Переходя к размерным переменным и учитывая связь (87) параметра  $\alpha$  с поперечным временем релаксации, окончательно получаем в этом приближении условие возбуждения резонанса

$$h > 1/\gamma T_2. \quad (98)$$

Полученные для декрементов соотношения (97) позволяют также проводить анализ решения и при других соотношениях между параметром  $\alpha$  и  $h/H_0$ .

В заключение этого раздела обсудим кратко важный вопрос о связи диссипативного классического уравнения движения (86) с квантовым уравнением Шредингера. Поскольку уравнение (86) сохраняет нормировку вектора  $\mathbf{m}$ , то диссипативная система имеет то же фазовое пространство, что и система без диссипации, и мы можем по-прежнему сопоставлять вектору  $\mathbf{m}$  квантовое когерентное состояние  $|\mathbf{m}\rangle$ , как это было описано выше в п.1.2. Однако встает вопрос: каков же квантовый гамильтониан, управляющий движением этой системы? Наиболее простой ответ можно получить, опираясь на полуклассическую теорию Джеймса [36]. В этой теории трение учитывается путем добавки к гамильтониану слагаемых, принимающих во внимание самодействие системы, возникающее из-за потери энергии на излучение. Очевидно, что этот подход находится в соответствии с феноменологической теорией Ландау и Лифшица. В рассматриваемом случае квантовую систему мы можем сопоставить классической системе с гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = -(\hat{\mathcal{S}}(\mathbf{H} - \alpha [\mathbf{m}\mathbf{H}])), \quad (99)$$

где под  $\mathbf{m}$  следует понимать среднее значение момента  $\mathbf{m} = \langle \Psi | \hat{\mathcal{S}} | \Psi \rangle$ . Таким образом, уравнение Шредингера оказывается нелинейным уравнением относительно вектора состояния  $|\Psi\rangle$ .

## 2. ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИЕ СПИНЫ

В современных методах наблюдения сигналов ядерного магнитного резонанса используется та или иная последовательность импульсов переменного магнитного поля, с помощью которой можно привести систему спинов в некоторое начальное состояние. После этого начинается движение спинов в однородном поле, которое при наблюдении дает сигнал свободной

индукции. Слабое взаимодействие спинов между собой относительно медленно изменяет их состояния, поэтому во время действия коротких импульсов переменного поля им можно пренебречь, что обычно и делается при теоретическом рассмотрении [1—5]. Однако в дальнейшем, в процессе «свободной» прецессии спинов, пренебрегать взаимодействием уже нельзя, так как на достаточно больших временах оно успеет заметно проявиться.

На качественном уровне роль спин-спинового взаимодействия можно понять, рассматривая поведение спиновой системы после действия так называемого 90-градусного импульса переменного поля. Пусть, например, до прихода импульса спиновая система находилась в тепловом равновесии, так что все спины были в среднем ориентированы по полю  $H_0$ , т.е. направлены на северный полюс фазовой сферы  $S^2$  на рис.1. При наложении однородного вращающегося поля с резонансной частотой  $\omega = \gamma H$  углы разворота конусов прецессии  $\theta$  (рис.1) у всех спинов будут линейно увеличиваться со временем, как это было показано в п.1.3. Будем считать, что продолжительность импульса такова, что угол  $\theta$  изменится от 0 до 90°. В результате после импульса спины будут прецессировать в плоскости, перпендикулярной полю  $H_0$ , и в этой же плоскости будет лежать их суммарный магнитный момент  $M$ .

С течением времени согласованная (когерентная) прецессия спинов разрушается, так как вследствие спин-спинового взаимодействия будет происходить расфазировка их вращения. (Здесь мы отвлекаемся от диссипативных процессов, которые также могут вызвать расфазировку.) Если учесть, что ядерные спины каким-то образом распределены в пространстве (попросту говоря, они находятся в разных точках), то можно прийти к выводу, что вследствие спин-спинового взаимодействия начальное (возникшее сразу после импульса) однородное распределение их ориентаций постепенно сменяется другим — пространственно неоднородным. Как известно [25], распределение диполей описывается мультипольными моментами, одним из которых, соответствующим однородному распределению, является магнитный момент  $M$ , а следующими (по параметру мультипольности) — тороидный  $T$ , квадрупольный и другие.

На языке мультипольных моментов мы можем описать рассмотренную выше картину поведения спинов следующим образом. Непосредственно после импульса система имеет максимальный магнитный момент, который с течением времени будет уменьшаться, а другие мультипольные моменты — увеличиваться. Очевидно, что наблюдение более высоких мультиполей даст ценную информацию о поведении и структуре спиновой системы. Однако обычно в магнитном резонансе они не учитываются. В этом разделе подробно рассматривается роль взаимодействия между спинами в формировании мультипольной структуры. При этом основное внимание уделяется

условиям возникновения тороидного момента, как наиболее близкого к магнитному моменту по условиям наблюдения.

Как будет показано далее, динамика системы взаимодействующих спинов определяется тремя основными факторами: 1) начальным состоянием; 2) симметрией расположения ядер и 3) ориентацией магнитного поля относительно системы. Так, рассмотренный выше случай возбуждения системы 90-градусным импульсом однородного поля  $\mathbf{h}(t)$  приводит к начальному состоянию с максимальным магнитным моментом  $\mathbf{M}$ . Если воздействовать на систему импульсом вихревого поля  $\mathbf{g}(t)$ , то спиновая система будет иметь в начальный момент времени максимальный тороидный диполь. Но при определенной геометрии системы возможны и «перекрестные» эффекты — начальный тороидный момент может возникнуть и при воздействии однородным полем, так же как магнитный момент — при воздействии вихревым. Как мы увидим, уже само по себе существование перекрестных эффектов позволяет сделать важные заключения о симметрии системы. Мы обсуждаем здесь также вопрос о связи между классическим и квантовым описаниями системы взаимодействующих спинов.

**2.1. Приближение классических спинов.** Рассмотрим систему взаимодействующих «классических» спинов  $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \dots, \mathbf{m}_N$  находящихся в точках пространства  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ . В дальнейшем предполагается, что начало координат выбрано в геометрическом центре системы, т.е. выполняется условие (50). Предположим, что спины находятся в сильном однородном магнитном поле и слабо взаимодействуют между собой. Энергия спиновой системы имеет вид

$$U = -(\mathbf{H} \cdot \sum_a \mathbf{m}_a) - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b' (\mathbf{m}_a \cdot A(\mathbf{r}_{ab}) \cdot \mathbf{m}_b), \quad (100)$$

где  $A(\mathbf{r})$  — тензор второго ранга, равный

$$A_{ik}(\mathbf{r}) = \frac{3x_i x_k - r^2 \delta_{ik}}{r^5}. \quad (101)$$

Штрих у знака суммы по  $b$  означает, что в сумме исключено слагаемое  $b = a$ . В выражении (100) во втором слагаемом использовано краткое обозначение умножения двух векторов на тензор, которым мы будем пользоваться и в дальнейшем:

$$(\mathbf{a} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{b}) = a_i A_{ik} b_k. \quad (102)$$

Это же правило будет использоваться и для сокращенной записи умножения тензора на вектор:

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{b})_i = A_{ik} b_k; \quad (\mathbf{b} \cdot \mathbf{A})_i = b_k A_{ki}. \quad (103)$$

Получившийся в результате такого умножения вектор  $((\mathbf{A}\cdot\mathbf{b})$  или  $(\mathbf{b}\cdot\mathbf{A}))$  будет далее рассматриваться как обычный вектор, и поэтому он может фигурировать, например, в выражениях вида  $[\mathbf{a}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{b})]$  или  $[\mathbf{a}(\mathbf{b}\cdot\mathbf{A})]$ , где он векторно умножается на  $\mathbf{a}$ .

Дифференцируя энергию (100) по  $\mathbf{m}_a$  с учетом постоянства длины этого вектора (ср. с (4)), получаем уравнение движения  $a$ -го спина

$$\dot{\mathbf{m}}_a = [\mathbf{m}_a \mathbf{H}] + [\mathbf{m}_a \sum_b (A(\mathbf{r}_{ab}) \cdot \mathbf{m}_b)]. \quad (104)$$

Видно, что система уравнений нелинейная. В нулевом приближении по взаимодействию она описывает  $N$  спинов, независимо прецессирующих вокруг направления магнитного поля  $H$  с частотой  $-\gamma H$ . Если «включить» взаимодействие, то можно ожидать появления следующих эффектов. Во-первых, каждый спин создает на соседних спинах переменное магнитное поле резонансной частоты, что вызывает резонансную передачу энергии от одного спина к другому. Это явление аналогично колебаниям связанных осцилляторов с близкими частотами (сравните с описанием колебаний симпатических маятников в [32], § 20). Такого рода «внутренние резонансы» можно учесть уже в линейном приближении. Во-вторых, в силу нелинейности взаимодействия, могут появиться колебания на кратных частотах, а также зависимость частоты прецессии от энергии. Так как взаимодействие между спинами является слабым, то и нелинейные эффекты тоже будут малы, и поэтому в дальнейшем мы ограничимся в основном линейным приближением. В-третьих, следует отметить, что сам по себе потенциал диполь-дипольного взаимодействия имеет несколько минимумов, каждый из которых соответствует некоторой фиксированной ориентации спинов. В слабом внешнем поле  $H$  (порядка или меньше энергии взаимодействия) можно было бы наблюдать качественную перестройку движения спиновой системы в зависимости от величины и ориентации внешних полей. Однако, поскольку в ЯМР внешнее магнитное поле, как правило, очень велико (обычно энергия взаимодействия спинов на 2-3 порядка меньше их энергии взаимодействия с однородным полем), то все такого рода эффекты «перемагничивания» заведомо можно не учитывать.

Для линеаризации уравнений движения следует сначала найти равновесные ориентации спинов  $\mathbf{m}_{10}, \mathbf{m}_{20}, \dots, \mathbf{m}_{N0}$ , при которых потенциал  $U$  имеет минимум. Перепишем уравнения движения (104) в виде

$$\dot{\mathbf{m}}_a = [\mathbf{m}_a \mathbf{H}_a] + [\mathbf{m}_a \sum_b (A(\mathbf{r}_{ab}) \cdot (\mathbf{m}_b - \mathbf{m}_{b0}))], \quad (105)$$

где введено

$$\mathbf{H}_a = \mathbf{H} + \sum_b (A(\mathbf{r}_{ab}) \cdot \mathbf{m}_{b0}) \quad (106)$$

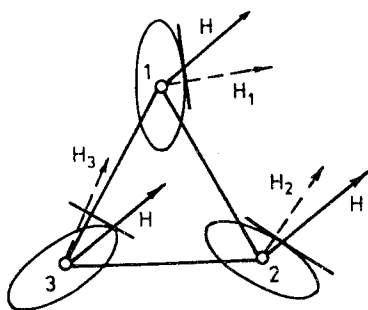


Рис. 4. Схема определения эффективных магнитных полей на ядрах с помощью построения Пуансо

— равновесное поле, действующее на  $a$ -й спин. По условию выбора равновесных значений  $\mathbf{m}_{a0}$  они должны обращать правую часть уравнения (105) в нуль, что будет возможно, если векторы  $\mathbf{m}_{a0}$  и  $\mathbf{H}_a$  параллельны друг другу. Учитывая, что вектор  $\mathbf{m}_{a0}$  имеет единичную длину, мы можем записать уравнение для его определения в виде  $\mathbf{m}_{a0} = \mathbf{H}_a / H_a$ . Это уравнение легко может быть решено методом итераций. В нулевом приближении  $\mathbf{m}_{a0} = \mathbf{H} / H$ , а в линейном приближении по взаимодействию получаем

$$\mathbf{m}_{a0} \approx \mathbf{H}_1 - [\mathbf{H}_1 [\mathbf{H}_1 \mathbf{A}_a]]; \quad \mathbf{H}_1 = \mathbf{H} / H; \quad \mathbf{A}_a = \sum_b' (A(\mathbf{r}_{ab}) \cdot \mathbf{H}_1). \quad (107)$$

Пользуясь уравнениями (106), (107), в том же приближении представим связь между полями  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{H}_a$  в виде

$$\mathbf{H}_a = (\beta^{(a)} \cdot \mathbf{H}); \quad \beta_{ik}^{(a)} = \delta_{ik} + \frac{1}{H} \sum_b' A_{ik}(\mathbf{r}_{ab}), \quad (108)$$

где введен «тензор поляризуемости»  $\beta^{(a)}$ , который целиком определяется геометрическим расположением спинов. Это выражение позволяет находить ориентацию векторов  $\mathbf{H}_a$  по заданной ориентации внешнего поля с помощью известного построения Пуансо (см., например, [32], § 24). Построим вокруг каждого ядра, как около центра, эллипсоид Пуансо, задаваемый уравнением  $(\mathbf{r} \cdot \beta^{(a)} \cdot \mathbf{r}) = 1$  (рис.4). Если теперь из центра ядра провести вектор  $\mathbf{H}$ , и в точке его пересечения с эллипсоидом построить плоскость, касательную к поверхности эллипсоида, то, как следует из уравнения (108), вектор  $\mathbf{H}_a$  будет направлен по нормали к этой плоскости. Изменение пространственного расположения ядер вызовет изменения «тензоров поляризации»  $\beta^{(a)}$ , что отразится на ориентации и форме эллипсоидов Пуансо.

Из уравнения движения (105) следует, что влияние взаимодействия сводится, во-первых, к перенормировке магнитного поля, действующего на каждую частицу ( $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H}_a$ ), и, во-вторых, к «перемешиванию» состояний

частиц, за что отвечает второе слагаемое в уравнении (105). При малом отклонении  $\mathbf{m}_a$  от  $\mathbf{m}_{a0}$  уравнение (105) можно линеаризовать по малым разностям  $\mathbf{n}_a = \mathbf{m}_a - \mathbf{m}_{a0}$ , для которых с помощью (105) получаем линейные уравнения вида

$$\dot{\mathbf{n}}_a = [\mathbf{n}_a \mathbf{H}_a] + [\mathbf{m}_{a0} \sum_b (A(\mathbf{r}_{ab}) \cdot \mathbf{n}_b)] \quad (109)$$

Умножая это уравнение скалярно на  $\mathbf{m}_{a0}$ , легко убедиться, что продольные по полю  $\mathbf{H}_a$  компоненты векторов  $\mathbf{n}_a$  не изменяются со временем, а учитывая условие нормировки  $|\mathbf{m}_a| = 1$ , в соответствии с принятым линейным приближением можно считать эти компоненты вообще равными нулю. Таким образом, каждый вектор  $\mathbf{n}_a$  изменяется, оставаясь в плоскости, перпендикулярной «своему» полю  $\mathbf{H}_a$ .

Для решения системы уравнений (109) введем на каждом ( $a$ -м) ядре свою систему координат  $K_a$ , у которой ось  $Z_a$  направлена по полю  $\mathbf{H}_a$ . Разложим вектор  $\mathbf{n}_a$  по базисным векторам  $\mathbf{e}_{ax}$ ,  $\mathbf{e}_{ay}$ , направленным по осям системы  $K_a$ :  $\mathbf{n}_a = x_a \mathbf{e}_{ax} + y_a \mathbf{e}_{ay}$ . Для компонент  $x_a$  и  $y_a$  с помощью (109) получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \dot{x}_a = y_a H_a - \sum_b (A_{yx}(\mathbf{r}_{ab}) x_b + A_{yy}(\mathbf{r}_{ab}) y_b); \\ \dot{y}_a = -x_a H_a + \sum_b (A_{xx}(\mathbf{r}_{ab}) x_b + A_{xy}(\mathbf{r}_{ab}) y_b). \end{cases} \quad (110)$$

При вычислении компонент тензора  $A(\mathbf{r}_{ab})$  вида  $(\mathbf{e}_{ai} \cdot A(\mathbf{r}_{ab}) \cdot \mathbf{e}_{bk})$  мы приближенно заменили базисные векторы  $\mathbf{e}_{ar}$ ,  $\mathbf{e}_{bk}$  систем  $K_a$  и  $K_b$  на базисные векторы  $\mathbf{e}_i$  л.с.к.  $K_{lab}$ , у которой ось  $Z$  направлена по внешнему полю  $\mathbf{H}$ . Исключая переменную  $y_a$  из системы уравнений (110), для переменной  $x_a$  получаем уравнение

$$\ddot{x}_a + H_a^2 x_a + H \sum_b A_{zz}(\mathbf{r}_{ab}) x_b = 0, \quad (111)$$

причем координаты  $y_a$  можно найти по известным  $x_a$  и  $\dot{x}_a$  с помощью соотношения

$$y_a = \frac{1}{H} \left\{ \left( 2 - \frac{H_a}{H} \right) \dot{x}_a + \sum_b \left[ A_{yx}(\mathbf{r}_{ab}) \frac{\dot{x}_b}{H} + A_{xx}(\mathbf{r}_{ab}) x_b \right] \right\}. \quad (112)$$



Таким образом, как можно видеть из уравнения (111), в линейном приближении систему  $N$  спинов можно рассматривать как колебательную систему с  $N$  степенями свободы. Поскольку поля  $H_a$  мало отличаются от  $H$ , то здесь мы имеем дело со случаем  $N$  слабо связанных одномерных осцилляторов с близкими частотами (ср. [32], § 20). Решение системы уравнений (111), как обычно (см., например, [22], § 23), можно записать в виде разложения по нормальным координатам. Учитывая связь (112), окончательно получаем

$$x_a = \sum_{\gamma} u_{a\gamma} Q_{\gamma}; \quad y_a = \sum_{\gamma} v_{a\gamma} Q_{\gamma}; \quad Q_{\gamma} = c_{\gamma} e^{i\omega_{\gamma} t}; \quad \gamma = 1, 2, \dots, N, \quad (113)$$

где  $Q_{\gamma}$  — так называемые нормальные координаты, а комплексные коэффициенты  $c_{\gamma}$  должны определяться из начальных условий. Что касается собственных частот нормальных колебаний  $\omega_{\gamma}$  и элементов матрицы  $u_{a\gamma}$ , то они выражаются через коэффициенты уравнения (111).

С помощью простых преобразований полученное решение (113) уравнения (109) можно также представить в виде

$$\mathbf{n}_a = \sum_{\gamma} [\mathbf{u}_{a\gamma} \cos(\omega_{\gamma} t + \beta_{\gamma}) + \mathbf{v}_{a\gamma} \sin(\omega_{\gamma} t + \beta_{\gamma})], \quad (114)$$

где  $\mathbf{u}_{a\gamma}$  и  $\mathbf{v}_{a\gamma}$  — действительные взаимно перпендикулярные векторы,  $\beta_{\gamma}$  — начальные фазы. Таким образом, если возбуждено только одно нормальное колебание (одно слагаемое в сумме по  $\gamma$  в формуле (114)), то фазовые траектории векторов  $\mathbf{n}_a$  представляют собой эллипсы, лежащие в плоскостях, перпендикулярных векторам  $\mathbf{H}_a$ . При этом все спины вращаются когерентно с фиксированным относительным сдвигом фазы. Если же одновременно возбуждены хотя бы две нормальные моды, то вращения спинов будут иметь характер биений, при которых энергия периодически перекачивается от одного спина к другому и обратно, что и приводит к расфазировке прецессии спинов.

Рассмотрим в качестве примера систему из двух спинов. В соответствии с общей формулой (100) энергия взаимодействия спинов

$$U = -(\mathbf{m}_1 \mathbf{H}) - (\mathbf{m}_2 \mathbf{H}) - (\mathbf{m}_1 \cdot A \cdot \mathbf{m}_2), \quad (115)$$

откуда получим систему уравнений для спиновых векторов  $\mathbf{m}_1$ ,  $\mathbf{m}_2$ :

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{m}}_1 = [\mathbf{m}_1 \mathbf{H}] + [\mathbf{m}_1 (A \cdot \mathbf{m}_2)]; \\ \dot{\mathbf{m}}_2 = [\mathbf{m}_2 \mathbf{H}] + [\mathbf{m}_2 (A \cdot \mathbf{m}_1)]. \end{cases} \quad (116)$$

Согласно (107) в равновесии спины параллельны между собой:

$$\mathbf{m}_0 = \mathbf{m}_{10} = \mathbf{m}_{20} \approx \mathbf{H}_1 - [\mathbf{H}_1[\mathbf{H}_1(\mathbf{A} \cdot \mathbf{H}_1)]], \quad (117)$$

и также параллельны и равны между собой действующие на них эффективные поля:  $\mathbf{H}_a = \mathbf{H} + (\mathbf{A} \cdot \mathbf{H}_1) \equiv \mathbf{H}_e$ , где  $a = 1, 2$ .

В линейном приближении по отклонению от равновесных значений система уравнений (116) может быть представлена в виде

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{n}}_1 = [\mathbf{n}_1 \mathbf{H}_e] + [\mathbf{m}_0(\mathbf{A} \cdot \mathbf{n}_2)]; \\ \dot{\mathbf{n}}_2 = [\mathbf{n}_2 \mathbf{H}_e] + [\mathbf{m}_0(\mathbf{A} \cdot \mathbf{n}_1)]. \end{cases} \quad (118)$$

Записывая эти уравнения в переменных  $x_a, y_a$ , как это было сделано выше, можно представить решение этих уравнений в виде (113), причем частоты собственных колебаний и нормальные координаты определяются следующими выражениями:

$$\omega_{1,2} = H + A_{zz} \pm \frac{1}{2} A_{zz}; \quad Q_{1,2} = x_1 \pm x_2. \quad (119)$$

Более наглядная картина движения двух спинов может быть получена непосредственно из уравнений (118). Складывая и вычитая эти уравнения одно из другого, можно получить два не связанных между собой уравнения для переменных  $\mathbf{n}_{\pm} = \mathbf{n}_1 \pm \mathbf{n}_2$ :

$$\dot{\mathbf{n}}_{\pm} = [\mathbf{n}_{\pm} \mathbf{H}_e] \pm [\mathbf{m}_0(\mathbf{A} \cdot \mathbf{n}_{\pm})]. \quad (120)$$

Отсюда следует, что если в начальный момент времени спины были параллельны между собой ( $\mathbf{n}_{\pm}(0) = 0$ ), то они останутся параллельными и во все последующие моменты времени. Аналогично останется фиксированной относительная фаза, если возбуждена только лишь одна гармоника  $\mathbf{n}_{-}$  и при этом  $\mathbf{n}_{+}(0) = 0$ . В обоих этих случаях фазовые траектории векторов  $\mathbf{n}_a$  будут представлять собой эллипсы. Если же в начальный момент времени возбуждены оба нормальных колебания  $\mathbf{n}_{\pm}$ , то в системе будут наблюдаться «биения». Фазовые траектории спинов представляют собой спирали, которые периодически раскручиваются и скручиваются «до нуля». При этом в тот момент, когда один спин находится «в нуле», другой — на максимальном удалении от нуля, и наоборот. Качественно похожая на эту картина получена также и при численном решении нелинейных уравнений (116). Только в этом случае траектории лежат не в плоскости, а на поверхности фазовой сферы.

**2.2. Мультипольное приближение.** Выше были выяснены основные особенности движения взаимодействующих спинов во внешнем магнитном поле в рамках линейного приближения по взаимодействию и по отклонению от равновесия. Рассмотрим теперь в том же приближении поведение мультипольных моментов спиновой системы. Как было показано выше (см. (113)), компоненты векторов  $\mathbf{n}_a$  выражаются в виде линейных комбинаций нормальных координат  $Q_\gamma$ , т.е.  $\mathbf{n}_a = \sum_\gamma v_{a\gamma} Q_\gamma$ . С учетом этого соотношения магнитные моменты ядер могут быть представлены в виде

$$\mathbf{m}_a = \mathbf{m}_{a0} + \sum_\gamma v_{a\gamma} Q_\gamma. \quad (121)$$

Используя эти выражения для вычисления магнитного и тороидного моментов спиновой системы (58), получаем

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \sum_\gamma \mathbf{M}_\gamma Q_\gamma; \quad \mathbf{T} = \mathbf{T}_0 + \sum_\gamma \mathbf{T}_\gamma Q_\gamma, \quad (122)$$

где введены обозначения

$$\mathbf{M}_0 = \sum_a \mathbf{m}_{a0}, \quad \mathbf{M}_\gamma = \sum_a v_{a\gamma} \mathbf{m}_{a0}, \quad \mathbf{T}_0 = \frac{1}{2} \sum_a [\mathbf{r}_a \mathbf{m}_{a0}], \quad \mathbf{T}_\gamma = \frac{1}{2} \sum_a [\mathbf{r}_a v_{a\gamma}]. \quad (123)$$

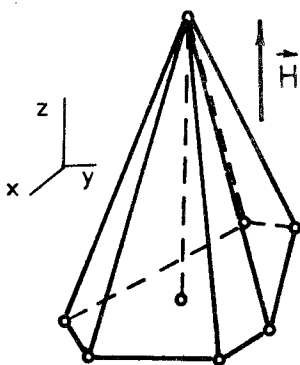
Коэффициенты  $\mathbf{M}_\gamma$  и  $\mathbf{T}_\gamma$  определяют вклады той или иной нормальной моды  $Q_\gamma$  в мультипольные моменты. Будем называть те моды, для которых эти коэффициенты отличны от нуля и которые, следовательно, дают вклад в  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{T}$ , «магнитными» и «тороидными» модами соответственно. Поскольку магнитный и тороидный моменты имеют разные пространственные четности, то множества «магнитных» и «тороидных» мод, вообще говоря, не совпадают между собой. Если для данной системы спинов эти множества не пересекаются, то, когда возбуждаются только «магнитные» моды, в системе не может возникнуть тороидный момент, и наоборот. Например, для рассмотренной выше системы из двух спинов находим:  $\mathbf{M} = 2\mathbf{m}_0 + \mathbf{n}_+$ ;  $\mathbf{T} = [\mathbf{r}_{12} \mathbf{n}_-]$ , т.е. у этой системы магнитный и тороидный моменты зависят от разных нормальных координат ( $\mathbf{n}_+$  и  $\mathbf{n}_-$  соответственно) и поэтому возбуждаются независимо.

Присутствие тех или иных мод в суммах по  $\gamma$  в формулах (122) 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  $G_H$  группы  $G_0$ . При определении груп-

пы  $G_H$  следует учитывать, что магнитное поле  $\mathbf{H}$  входит в уравнение (111) квадратично, поэтому направления  $\mathbf{H}$  и  $-\mathbf{H}$  оказываются эквивалентными. Симметрию  $G_H$  будет 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  $D_{4h}$ . При наложении магнитного поля в направлении, перпендикулярном плоскости квадрата, симметрия останется той же самой, т.е.  $G_H = D_{4h}$ . Если поле будет направлено по диагонали квадрата, то симметрия системы описывается уже группой  $G_H = D_{2h}$ . При произвольной ориентации поля относительно квадрата имеем  $G_H = C_i$ .

Каждое нормальное колебание  $Q_\gamma$  под действием преобразований группы  $G_H$  трансформируется по какому-либо неприводимому представлению группы. Таким образом, индекс  $\gamma$  соответствует номеру некоторого неприводимого представления, которое мы будем обозначать тем же символом. Классификацию нормальных колебаний (т.е. определение списка возможных значений  $\gamma$  на совокупности неприводимых представлений группы  $G_H$ ) можно провести следующим образом. Будем считать точки расположения ядер  $\mathbf{r}_a$  вершинами графа, который изображает матрицу «коэффициентов жесткости»  $K_{lab}$  в уравнении (111), если его записать в виде  $\ddot{x}_a = - \sum_b K_{ab} x_b$ . Каждой вершине  $\mathbf{r}_a$  припишем число  $K_{aa} = H_a^2$ , а каждой связи  $a-b$  — число  $K_{ab} = HA_{zz}(\mathbf{r}_{ab})$ . Отметим, что этот граф будет иметь симметрию  $G_H$ . Операции симметрии группы  $G_H$  переставляют между собой некоторые вершины графа, которые считаются эквивалентными (принадлежат одной орбите). Рассмотрим набор скалярных функций  $\{\phi_a\}$ , заданных на ядрах, причем эквивалентные ядра имеют совпадающие между собой функции  $\phi_a$ . Эти функции будем считать базисом представления, а колебательные координаты  $x_a$  — коэффициентами разложения вектора состояния  $\psi$  по базису. Набор базисных функций реализует некоторое, вообще говоря, приводимое представление  $\Gamma$  группы  $G_H$ . Характеры элементов группы в представлении  $\Gamma$  равны числам вершин графа, которые остаются неподвижными при действии этих элементов. Те неприводимые представления, которые войдут в разложение  $\Gamma$  на неприводимые части, как раз и будут соответствовать искомым значениям  $\gamma$ .

Рассмотрим в качестве примера систему, состоящую из семи ядерных спинов, расположенных в вершинах шестигранной пирамиды, показанной

Рис. 5. Пример расположения ядер с симметрией  $C_{3v}$ 

на рис.5. Магнитное поле считаем направленным перпендикулярно плоскости основания. Эта система имеет симметрию  $G_H = C_{3v}$ . Характеристики представления  $\Gamma$  для элементов группы, принадлежащих классам  $E$ ,  $2C_3$  и  $3\sigma_v$ , равны, соответственно, 7, 1 и 1. Раскладывая это представление на неприводимые, получаем  $\Gamma = 2A_1 + A_2 + 2E$ . В данном случае из семи нормальных координат  $Q_\gamma$  две преобразуются по полностью симметричному представлению  $A_1$ , одна — по антисимметричному представлению  $A_2$  и четыре — по двумерному представлению  $E$ .

Представление  $\gamma$  может давать вклад в разложение векторной (псевдовекторной) величины только в том случае, если оно входит в состав векторного (псевдовекторного) представления группы. Это условие позволяет определить, какие нормальные моды дают вклад в суммы (122). В частности, одна и та же мода  $Q_\gamma$  может давать вклад в магнитный и тороидный моменты только в том случае, если в группе  $G_H$  существует неприводимое представление  $\gamma$ , ей соответствующее, по которому преобразуются и вектор, и псевдовектор. В группах симметрии  $G_H$  у которых преобразование инверсии  $\hat{I}$  содержится в качестве одного из элементов симметрии, вектор и псевдовектор преобразуются по разным неприводимым представлениям. Поэтому у всех систем с такой симметрией (примерами могут служить группы  $C_i$ ,  $C_{nh}$ ,  $D_{nh}$ ,  $T_d$ ,  $T_h$  и  $O_h$ ) заведомо не может наблюдаться перекрестный отклик при любой ориентации магнитного поля, поскольку множества «магнитных» и «тороидных» мод у них не пересекаются.

Пользуясь теми же рассуждениями, можно показать, что системы с симметрией  $G_H$  типа  $C_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $S_4$ ,  $D_2$ ,  $T$ ,  $O$  допускают существование перекрестного отклика. Так, в рассмотренном выше примере спиновой системы с симметрией  $C_{3v}$  (рис.5) две нормальные моды  $A_1$  входят в разложение  $z$ -компоненты магнитного момента, а мода  $A_2$  — в разложение  $z$ -компоненты тороидного. В то же время моды, преобразующиеся по представлению  $E$ , входят в разложение  $x$ ,  $y$ -компонент как магнитного так и тороидного моментов. Поэтому начальное состояние, в котором магнитный момент имел компоненты  $x$  и  $y$ , вызовет также появление  $x, y$ -компонент тороидного момента, и наоборот.

**2.3. Связь классического и квантового описания взаимодействующих спинов.** До сих пор, исследуя динамику спиновой системы, мы использовали модель взаимодействующих классических спинов. С квантовой точки зрения, энергия (100) должна быть заменена оператором Гамильтона

$$\hat{\mathcal{H}}(1,2, \dots, N) = -(\mathbf{H} \cdot \sum_a \hat{\mathbf{S}}_a) - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\hat{\mathbf{S}}_a \cdot A(\mathbf{r}_{ab}) \cdot \hat{\mathbf{S}}_b), \quad (124)$$

где  $\hat{\mathbf{S}}_a$  — оператор спина  $a$ -го ядра. Вектор квантового состояния этой системы  $|\psi(1,2, \dots, N, t)\rangle$  удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \dot{|\psi(1,2, \dots, N, t)\rangle} = \hat{\mathcal{H}}(1,2, \dots, N) |\psi(1,2, \dots, N, t)\rangle. \quad (125)$$

Для дальнейших рассуждений удобно ввести матрицу (оператор) плотности  $\hat{\rho}(t)$ , которая имеет вид

$$\hat{\rho}(1,2, \dots, N, t) = |\psi(1,2, \dots, N, t)\rangle \langle \psi(1,2, \dots, N, t)|. \quad (126)$$

Дифференцируя этот оператор по времени, с помощью уравнения Шредингера получаем для него уравнение движения

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(1,2, \dots, N, t) = [\hat{\mathcal{H}}(1,2, \dots, N), \hat{\rho}(1,2, \dots, N, t)]. \quad (127)$$

Покажем теперь, что представление классических спинов, использованное выше, соответствует приближенному одночастичному описанию квантовой системы в рамках метода самосогласованного поля Хартри. Представим приближенно оператор плотности в виде произведения одночастичных операторов:

$$\hat{\rho}(1,2, \dots, N) = \hat{\rho}_1(1) \hat{\rho}_2(2) \dots \hat{\rho}_N(N), \quad (128)$$

где одночастичные матрицы плотности связаны с некоторыми одночастичными состояниями соотношением

$$\hat{\rho}(a) = |\psi_a(a)\rangle \langle \psi_a(a)|. \quad (129)$$

В качестве одночастичных состояний выберем когерентные состояния отдельных спинов  $|\mathbf{m}_a\rangle$ , свойства которых обсуждались выше в п.1.2. Было показано, что ограничившись случаем, когда ядра обладают спинами, равными  $1/2$ , мы можем затем построить когерентные состояния для произвольного спина. Когерентному состоянию спина  $S = 1/2$  соответствует матрица плотности вида (ср. (35)):

$$\hat{\rho}_a = \frac{1}{2} (\hat{1} + (\mathbf{m}_a \hat{\boldsymbol{\sigma}}_a)), \quad (130)$$

где  $\mathbf{m}_a$  — единичный вектор ( $|\mathbf{m}_a| = 1$ ).

Выбор параметров  $\mathbf{m}_a$ , наилучшим образом описывающих много-частичные состояния, определяется известной вариационной процедурой (метод самосогласованного поля Хартри), которая сводится к следующим операциям. Подставляя в уравнение (127) вместо  $\hat{\rho}(1,2,\dots, N)$  его приближенное значение (128), причем одночастичные матрицы следует брать в виде (130), а гамильтониан — в виде (124), а затем умножая уравнение на оператор  $\hat{\sigma}_a$  и вычисляя шпур по всем состояниям, мы получаем в данном приближении уравнения эволюции для векторов  $\mathbf{m}_a$ , которые, как оказывается, совпадают с классическими уравнениями движения (104). Отсюда следует, что модель «классических спинов», которая была использована выше, соответствует приближенному одночастичному квантовому описанию.

Соотношение между приближенной картиной и точной мы рассмотрим на примере системы из двух спинов. Как известно, в этом случае любой оператор может быть разложен по полному набору операторов  $\hat{\sigma}_1$ ,  $\hat{\sigma}_2$ ,  $\hat{\sigma}_{1i}$ ,  $\hat{\sigma}_{2k}$  и  $\hat{1}$ . Поэтому *точная* матрица плотности  $\hat{\rho}(1,2)$  может быть записана в виде

$$\hat{\rho}(1,2) = \frac{1}{4} (\hat{1} + (\boldsymbol{\mu}_2 \hat{\sigma}_1) + (\boldsymbol{\mu}_2 \hat{\sigma}_2) + (\hat{\sigma}_1 \cdot \mathbf{v} \cdot \hat{\sigma}_2)), \quad (131)$$

где векторы  $\boldsymbol{\mu}_1$  и  $\boldsymbol{\mu}_2$ , а также тензор второго ранга  $v_{ik}$  — действительные параметры. Поскольку мы предполагаем, что в данном случае матрица плотности описывает чистое состояние, то (кроме условия нормировки) она также должна удовлетворять условию идемпотентности

$$\text{Sp } \hat{\rho} = 1; \quad \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}. \quad (132)$$

Смысл параметров  $\boldsymbol{\mu}_1$ ,  $\boldsymbol{\mu}_2$  и  $\mathbf{v}$  можно выяснить, вычисляя с помощью оператора (131) средние значения компонент спиновых операторов  $\hat{\sigma}_{1i}$ ,  $\hat{\sigma}_{2k}$ , а также их произведение. Как нетрудно убедиться, векторы  $\boldsymbol{\mu}_1$  и  $\boldsymbol{\mu}_2$  представляют собой средние значения спинов  $\langle \hat{\mathbf{S}}_a \rangle$  (далее, в отличие от векторов  $\mathbf{m}_a$ , которые были названы «классическими спинами», мы будем называть векторы  $\boldsymbol{\mu}_a$  квантовыми векторами спина), а среднее произведения  $\langle S_{1i} S_{2i} \rangle$  — это тензор  $v_{ik}$ .

Перепишем точную матрицу плотности (131) в виде, наиболее близком к приближенному выражению (128):

$$\hat{\rho}(1,2) = \hat{\rho}_1(1) \hat{\rho}_2(2) + \frac{1}{4} (v_{ik} - \mu_{1i} \mu_{2k}) \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_k, \quad (133)$$

где мы выделили произведение одночастичных матриц плотности  $\hat{\rho}_a(a) = \frac{1}{2}(\hat{1} + \mu_a \hat{\sigma}_a)$ . Таким образом, отличие приближенной матрицы плотности от точной описывается тензором квантовой корреляции спинов

$$\Delta_{ik} = v_{ik} - \mu_{1i} \mu_{2k} = \langle \hat{S}_{1i} \hat{S}_{2k} \rangle - \langle \hat{S}_{1i} \rangle \langle \hat{S}_{2k} \rangle. \quad (134)$$

Запишем теперь уравнение Шредингера в терминах параметров  $\mu_a$  и

$v_{ik}$ . Для этого подставим в уравнение  $i \dot{\hat{\rho}} = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}]$  матрицу плотности в виде (131) и умножим его последовательно на операторы  $\hat{\sigma}_{1i}$ ,  $\hat{\sigma}_{2i}$  и  $\hat{\sigma}_{1i} \hat{\sigma}_{2k}$ , а затем вычислим свертку этих произведений (при этом удобно пользоваться соотношением (71)), в результате получим систему линейных уравнений

$$\begin{aligned} \dot{\mu}_1 &= [\mu_1 \mathbf{H}] + [\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}]; & \dot{\mu}_2 &= [\mu_2 \mathbf{H}] + [\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}]; \\ \dot{\mathbf{v}} &= [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] + [\mathbf{H} \times \mathbf{v}] - [\mu_1 \times \mathbf{A}] - [\mathbf{A} \times \mu_2]. \end{aligned} \quad (135)$$

Если в первых двух уравнениях выделить квантовую корреляционную функцию спиновых операторов, сделав замену  $v_{ik} = \Delta_{ik} + \mu_{1i} \mu_{2k}$ , то первые два уравнения могут быть переписаны в виде

$$\begin{aligned} \dot{\mu}_1 &= [\mu_1 \mathbf{H}] + [\mu_1 (\mathbf{A} \cdot \mu_2)] + [\mathbf{A} \cdot \Delta]; \\ \dot{\mu}_2 &= [\mu_2 \mathbf{H}] + [\mu_2 (\mathbf{A} \cdot \mu_1)] + [\Delta \cdot \mathbf{A}]. \end{aligned} \quad (136)$$

Таким образом, эти уравнения переходят в классические, если пренебречь корреляциями между спинами, т.е. положить  $\Delta = 0$ . Как можно видеть из полученных уравнений, первое важное отличие квантовых векторов спина  $\mu_1$  и  $\mu_2$  от классических  $\mathbf{m}_1$ ,  $\mathbf{m}_2$  состоит в том, что длины этих векторов не сохраняются. Это видно также и из условия идемпотентности (132), которое накладывает на длины векторов связь  $\mu_1^2 + \mu_2^2 + v_{ik} v_{ki} = 3$ . Таким образом, в квантовом случае фазовые траектории взаимодействующих спинов уже не будут представлять собой линии на сфере  $S^2$ . Тем не менее при слабом взаимодействии мы можем по-прежнему пользоваться классической картиной движения спинов, учитывая, однако, что за счет взаимодействия фазовая сфера имеет разрыхленный (размазанный) поверхностный слой. Во избежание недоразумений отметим, что несохранение длины среднего спина  $\mu_i^2 = \langle \hat{S}_i \rangle^2$  вовсе не означает, что среднее от квадрата спина  $\langle \hat{S}_i^2 \rangle$  тоже не сохраняется. Эта последняя величина, как и должно быть, имеет фиксированное значение.



Вторая (очевидная) особенность квантовых уравнений состоит в том, что, в отличие от приближенных классических, они линейны по переменным состояниям и содержат значительно большее число неизвестных. Легко проверить, что это число экспоненциально растет с увеличением числа спинов  $N$  как  $(2S + 1)^N$ . В то же время число «классических» переменных  $m_a$  растет пропорционально  $N$ , а в линейном приближении по взаимодействию оно равно самому  $N$  (см. уравнение (111)), что значительно упрощает исследование динамики взаимодействующих спинов и во многих случаях позволяет получать более наглядные результаты.

**2.4. Квантовая динамика спиновой системы.** Динамика квантовой системы с гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}$ , не зависящим от времени (а именно такой случай мы сейчас рассматриваем), целиком определяется его спектром энергии  $E_n$  и стационарными состояниями  $|\psi_n\rangle$ :

$$\hat{\mathcal{H}} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad (137)$$

Зная эти величины, любой вектор состояния  $|\psi(t)\rangle$  можно записать в виде

$$|\psi(t)\rangle = \sum C_n e^{-iE_n t} |\psi_n\rangle, \quad (138)$$

где коэффициенты  $C_n$  определяются начальным состоянием  $|\psi(0)\rangle$ :  $C_n = \langle \psi_n | \psi(0) \rangle$ . По этой причине здесь мы сосредоточим внимание на анализе спектра энергии и собственных состояний спиновой системы с гамильтонианом (124).

Так как взаимодействие между спинами мало, можно использовать теорию возмущений. Сложность, однако, заключается в том, что невозмущенный гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -(\mathbf{H} \sum_a \hat{\mathbf{S}}_a) \quad (139)$$

имеет вырожденный спектр. Действительно, сумма  $\hat{\mathbf{S}} = \sum_a \hat{\mathbf{S}}_a$ , стоящая в гамильтониане, представляет собой полный спин системы. Оператор  $\hat{\mathcal{H}}_0$  коммутирует с оператором квадрата полного спина  $\hat{\mathbf{S}}^2$ . Считая, что поле направлено по оси  $Z$ , находим спектр невозмущенного гамильтониана в виде

$$E_M^{(0)} = -HM; \quad M = S, (S-1), \dots, -(S-1), -S, \quad (140)$$

при этом собственные состояния нумеруются числами  $K, S, M$  (здесь  $K$  — все другие квантовые числа, кроме относящихся к полному спину). Таким образом, спектр энергии  $E_M^{(0)}$  вырожден по числам  $K$  и  $S$ .

Значения полного спина  $S$  по заданным спином ядра  $S_1, S_2, \dots, S_N$  определяются правилами сложения моментов. Например, для трех спинов  $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$  сумма спинов первой и второй частиц  $S_{12}$  принимает два значения — 0 и 1, а при сложении спинов  $S_{12}$  и  $S_3$  получаем следующие значения полного спина:  $S = 1/2$  — дважды, при  $S_{12} = 0$  и  $S_{12} = 1$ , и  $S = 3/2$ . Таким образом, в этом примере уровни энергии при  $M = 0$  и  $M = \pm 1/2$  вырождены трижды (т.е. каждому из них соответствует по три состояния), а при  $M = \pm 3/2$  — не вырождены. Из этого следует, что при введении возмущения необходимо использовать теорию возмущений для вырожденного спектра.

Как правило [1,2], при решении задач магнитного резонанса диполь-дипольное взаимодействие рассматривается в так называемом секулярном приближении, т.е. оператор дипольного взаимодействия  $\hat{U}_{dd}$  проектируется на подпространство с заданными значениями  $S$ , а всеми матричными элементами, не диагональными по  $S$ , пренебрегают. Отчасти это приближение оправдывается тем, что обычно в магнитном резонансе не наблюдают высшие мультиполи, а для описания магнитного момента оно может быть достаточным. Как показывают численные расчеты, в этом приближении средние значения спинов вращаются в постоянном поле, оставаясь параллельными или антипараллельными друг другу. Торoidalный момент в этом случае может возникнуть только за счет изменения проекций спинов на общее направление. Чтобы учесть расфазировку вращений спинов, необходимо выйти за рамки секулярного приближения.

Построим приближение, которое позволяет выделить главный вклад дипольного взаимодействия в динамику спиновой системы. Для этого будем рассматривать тензор  $A_{ik}(\mathbf{r}_{ab})$ , которым определяется величина дипольного взаимодействия в гамильтониане (124), как квадратную матрицу  $B$  размером  $3N \times 3N$ :

$$B_{aibk} = A_{ik}(\mathbf{r}_{ab}), \quad (141)$$

и найдем собственные значения  $\mathcal{E}_p$  и собственные векторы  $u_{ai}^{(p)}$  этой матрицы, которые удовлетворяют уравнению

$$B_{aibk} u_{bk}^{(p)} = \mathcal{E}_p u_{ai}^{(p)}. \quad (142)$$

Собственные векторы  $u_{ai}^{(p)}$  при данном  $p$  мы можем рассматривать как набор трехмерных векторов  $\mathbf{u}_a^{(p)}$ , заданных на каждом  $a$ -ядре. Таким образом, все собственные состояния матрицы можно наглядно представить как наборы таких векторов, которые мы для краткости будем называть

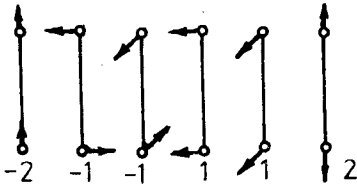


Рис. 6. Векторы собственных состояний дипольной матрицы для системы двух спинов. Цифры внизу указывают соответствующее значение энергии дипольного взаимодействия

дипольными конфигурациями или d-конфигурациями. Для примера на рис.6 показаны все d-конфигурации для системы двух спинов. Смысл векторов  $\mathbf{u}_a^{(p)}$  состоит в том, что они определяют точки экстремума дипольного потенциала при заданном пространственном расположении спинов (магнитных диполей). Энергетически наиболее выгодную d-конфигурацию, с минимальной энергией  $\mathcal{E}_p$ , мы будем далее называть *основной* и обозначать  $\mathbf{u}_a^{(0)}$ , а ее энергию —  $\mathcal{E}_0$ . Для двух спинов основной конфигурацией является их параллельная ориентация (крайняя левая конфигурация на рис.6).

Качественное представление о направлениях векторов  $\mathbf{u}_a^{(0)}$  в основной d-конфигурации можно получить, если предположить, что в точках расположения ядер находятся точечные магнитные диполи («магнитные стрелки»), которые за счет магнитного притяжения формируют некоторую ориентационную структуру. Для примера на рис.7 показаны основные конфигурации для трех и четырех диполей с различным пространственным расположением ядер.

Зная собственные значения и собственные векторы матрицы  $B$ , мы можем записать ее в виде

$$B_{aibk} = \sum_p \mathcal{E}_p u_{ai}^{(p)} u_{bk}^{(p)}, \quad (143)$$

что дает возможность переписать гамильтониан спиновой системы (124) в следующей форме:

$$\hat{\mathcal{H}} = -(\mathbf{H} \sum_a \hat{\mathbf{S}}_a) - \frac{1}{2} \sum_p \mathcal{E}_p \hat{\mathbf{S}}_p^2, \quad (144)$$

где введены линейные комбинации операторов спина на ядрах, соответствующие d-конфигурациям:

$$\hat{\mathbf{S}}_p = \sum_a (\mathbf{u}_a^{(p)} \hat{\mathbf{S}}_a). \quad (145)$$

Очевидно, что мы сможем учесть главный вклад дипольного взаимодействия, если оставим в выражении (122) только одно слагаемое в сумме

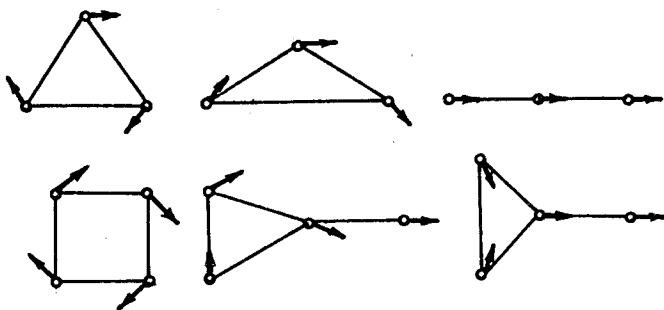


Рис. 7. Примеры основных конфигураций дипольной матрицы

по  $p$ , которое соответствует основной  $d$ -конфигурации  $\mathbf{u}_a^{(0)}$ . Таким образом, мы получаем приближенный гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}} \approx -(\mathbf{H}\hat{\mathbf{S}}) - \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 \left( \sum_a (\mathbf{u}_a^{(0)} \hat{\mathbf{S}}_a) \right)^2, \quad (146)$$

в котором ориентационный вклад дипольного взаимодействия полностью задается системой векторов  $\mathbf{u}_a^{(0)}$ .

Предположим сначала, что спиновая система представляет собой линейную цепочку. В этом случае все векторы  $\mathbf{u}_a^{(0)}$  можно считать параллельными друг другу:  $\forall \mathbf{u}_a^{(0)} = \mathbf{u}$  и гамильтониан (146) принимает вид

$$\hat{\mathcal{H}} = -(\mathbf{H}\hat{\mathbf{S}}) - \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 (\mathbf{u}\hat{\mathbf{S}})^2, \quad (147)$$

где  $\hat{\mathbf{S}}$  — оператор полного спина. Поскольку в этом случае гамильтониан зависит только от полного спина, секулярное приближение здесь вполне применимо. Формально гамильтониан (147) описывает квадрупольное ядро (с электрическим квадрупольным моментом), находящееся в неоднородном электрическом поле и однородном магнитном поле.

Предположим теперь, что  $d$ -конфигурация спинов в основном состоянии имеет кольцевую структуру, как это изображено на рис.7 на примерах правильного треугольника или квадрата. Очевидно, что в этом случае уже нельзя выносить векторы  $\mathbf{u}_a^{(0)}$  из под знака суммы в выражении (146) и оператор диполь-дипольного взаимодействия уже не будет коммутировать с оператором квадрата полного спина. В этом случае полный спин не будет сохраняющейся величиной, взаимодействие заведомо «перепутает» вырожденные состояния невозмущенного гамильтониана с разными значениями  $S$ .

Это означает, что в данном случае будут возникать неоднородные конфигурации спинов.

Поясним эту ситуацию на следующем простом примере. Предположим, что спиновую систему можно представить себе состоящей из двух расположенных рядом взаимодействующих линейных цепочек со спинами  $\hat{S}_1$  и  $\hat{S}_2$  (считаем, что  $S_1 = S_2 > 1/2$ ). Если цепочки расположены параллельно, эффективное диполь-дипольное взаимодействие имеет минимум при антипараллельной ориентации диполей, т.е. соответствующие спинам  $S_1, S_2$  векторы основной d-конфигурации  $\mathbf{u}_1^{(0)}$ ;  $\mathbf{u}_2^{(0)}$  связаны между собой соотношением  $\mathbf{u}_1^{(0)} = -\mathbf{u}_2^{(0)} = \mathbf{u}$ . С учетом выражения (147) эффективный гамильтониан этой системы

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = -(\mathbf{H}\hat{S}) - \frac{1}{2} \mathcal{E}(\mathbf{u}(\hat{S}_1 - \hat{S}_2))^2. \quad (148)$$

Для упрощения предположим, что  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{u} \parallel OZ$ , тогда оператор (148) даст следующий энергетический спектр:

$$E_{m_1 m_2} = -H(m_1 + m_2) - \frac{1}{2} \mathcal{E}(m_1 - m_2)^2. \quad (149)$$

В соответствующих состояниях этого гамильтониана полный спин не сохраняется, в то же время, как легко убедиться, отличен от нуля средний тороидный момент (имеющий компоненты в плоскости XY).

**2.5. Квантовые мультиполи.** Для качественного понимания условий возникновения тороидного отклика полезно ввести на квантовом уровне приближенное мультипольное описание спиновой системы. С этой целью будем раскладывать все функции координат в степенной ряд вблизи начала  $\mathbf{r} = 0$  и ограничиваться только однородным и вихревым вкладом (напомним, что начало координат определено соотношением (50)). Так, например, собственные векторы матрицы дипольного взаимодействия  $\mathbf{u}_a^{(p)}$  при данном  $p$  мы можем рассматривать как значения некоторой функции  $\mathbf{u}^{(p)}(\mathbf{r})$  в точках  $\mathbf{r}_a$ , т.е.  $\mathbf{u}_a^{(p)} = \mathbf{u}^{(p)}(\mathbf{r}_a)$ . Раскладывая эту функцию в ряд, получаем

$$\mathbf{u}_a^{(p)} \approx \mathbf{u}^{(p)} + \frac{1}{2} [\mathbf{g}^{(p)} \mathbf{r}_a]. \quad (150)$$

Чтобы определить параметры  $\mathbf{u}^{(p)}$  и  $\mathbf{g}^{(p)}$  по заданным значениям  $\mathbf{u}_a^{(p)}$ , найдем сначала сумму правой и левой частей этого равенства по всем ядрам. Тогда с учетом формулы (50) получим для однородной части  $\mathbf{u}^{(p)}$ :

$$\mathbf{u}^{(p)} = \sum_a \mathbf{u}_a^{(p)} / N. \quad (151)$$

Умножим правую и левую части равенства (150) векторно на  $\mathbf{r}_a$  и просуммируем по  $a$ . В результате получим

$$\mathbf{g}^{(p)} = (I^{-1} \cdot \sum_a [\mathbf{r}_a \mathbf{u}_a^{(p)}]); \quad I_{ik} = \sum_a (r_a^2 \delta_{ik} - x_{ai} x_{ak}), \quad (152)$$

где  $(I_{ik}^{-1})$  — тензор второго ранга, обратный тензору  $I_{ik}$ . Подставляя (150)—(152) в формулу (145), можно представить ее в виде

$$\hat{S}_p = (\mathbf{u}^{(p)} \cdot \hat{\mathcal{S}}) + (\mathbf{g}^{(p)} \cdot \hat{\mathcal{T}}), \quad (153)$$

где введены операторы полного спина  $\hat{\mathcal{S}}$  и тороидного момента  $\hat{\mathcal{T}}$ :

$$\hat{\mathcal{S}} = \sum_a \hat{\mathcal{S}}_a; \quad \hat{\mathcal{T}} = \frac{1}{2} \sum_a [\mathbf{r}_a \hat{\mathcal{S}}_a]. \quad (154)$$

С помощью этого представления операторов  $\hat{S}_p$  гамильтониан (144) нетрудно преобразовать к следующей форме:

$$\hat{\mathcal{H}} = -(\mathbf{H} \hat{\mathcal{S}}) - k_{ik} \hat{\mathcal{S}}_i \hat{\mathcal{S}}_k - l_{ik} \hat{\mathcal{T}}_i \hat{\mathcal{S}}_k - l_{ki} \hat{\mathcal{S}}_i \hat{\mathcal{T}}_k + \frac{1}{2} n_{ik} \hat{\mathcal{T}}_i \hat{\mathcal{T}}_k. \quad (155)$$

Здесь тензоры второго ранга  $k_{ik}$ ,  $l_{ik}$  и  $n_{ik}$  составлены из компонент векторов  $\mathbf{u}^{(p)}$  и  $\mathbf{g}^{(p)}$ :

$$k_{ik} = \frac{1}{2} \sum_p \mathcal{E}_p u_i^{(p)} u_k^{(p)}; \quad l_{ik} = \frac{1}{2} \sum_p \mathcal{E}_p u_k^{(p)} g_i^{(p)}; \quad n_{ik} = - \sum_p \mathcal{E}_p g_i^{(p)} g_k^{(p)}. \quad (156)$$

Таким образом, если учитывать вихревую структуру d-конфигураций взаимодействия, мы получаем приближенный гамильтониан (155), квадратичный по операторам  $\hat{\mathcal{S}}$  и  $\hat{\mathcal{T}}$ .

Заметим, что второе из выражений в (156) говорит о том, что для существования «перекрестного» тензора  $l_{ik}$ , ответственного в гамильтониане (155) за связь между полным спином и тороидным моментом, необходимо, чтобы пространственная конфигурация спинов допускала одновременное существование псевдовектора  $\mathbf{g}^{(p)}$  и вектора  $\mathbf{u}^{(p)}$ . Например, как можно видеть из рис.6, ни одна из d-конфигураций системы из двух частиц таким свойством не обладает. А из основных d-конфигураций фигур, показанных на рис.7, отличным от нуля тензором  $l_{ik}$  описываются только «неправильные» фигуры — равнобедренный треугольник и изображенная под ним фигура из четырех ядер — правильный треугольник с четвертой частицей у вершины. Эти выводы имеют важное практическое значение: если для данного расположения спинов тензор  $l_{ik}$  отличен от нуля, то при возбуждении магнитного резонанса с помощью импульса однородного магнитного поля,

которое формирует начальное состояние с однородным намагничиванием, заведомо может наблюдаться тороидный отклик (на «чужое» поле). При этом предварительную оценку эффекта можно сделать с помощью формул (156). Анализ условий возникновения перекрестного эффекта на основании соображений симметрии был рассмотрен выше в п.2.2 на основе приближения классических спинов.

В том же приближении, которое предполагалось при выводе гамильтониана (155), могут быть найдены коммутационные соотношения между операторами  $\hat{S}_i$  и  $\hat{T}_i$ , определенными формулами (154). Исходя из точных соотношений коммутации:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = ie_{ijk} \hat{S}_k; \quad [\hat{S}_i, \hat{T}_j] = iK_{il} e_{jlm} I_{mk}^{-1} \hat{T}_k; \quad [\hat{T}_i, \hat{T}_j] = \frac{1}{4} e_{ijk} K_{lk} \hat{S}_k, \quad (157)$$

где  $K_{ik} = \sum_a x_{ai} x_{ak} / N$ , и ограничиваясь линейным приближением по  $\mathbf{r}_a$ , получаем

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_k] = ie_{ikj} \hat{S}_j; \quad [\hat{S}_i, \hat{T}_k] = \frac{1}{4} ie_{ikl} \hat{T}_l; \quad [\hat{T}_i, \hat{T}_k] = 0. \quad (158)$$

Эти соотношения соответствуют алгебре Ли полной группы движений 3-мерного пространства [27]. При этом оператор тороидного момента соответствует оператору трансляций (аналог оператора импульса  $\hat{\mathbf{p}}$ ). Заменяя формально в гамильтониане (155)  $\hat{T}$  на  $\hat{\mathbf{p}}$ , можно привести его к виду гамильтониана частицы с тензором обратной массы  $n_{ik}$ :

$$\hat{\mathcal{H}} = -(\mathbf{H}\hat{\mathbf{S}}) - k_{ik} \hat{S}_i \hat{S}_k - l_{ik} \hat{p}_i \hat{S}_k - l_{ki} \hat{S}_i \hat{p}_k + \frac{1}{2} n_{ik} \hat{p}_i \hat{p}_k \quad (159)$$

Перекрестные члены (пропорциональные аксиальному тензору  $l_{ik}$ ) описывают связь поступательного и вращательного движения этой «частицы» (аналог «спирального» взаимодействия релятивистской спиновой частицы). Несохранение полного спина на этом языке интерпретируется как возможность поляризации частицы при ее поступательном движении и, наоборот, обратного влияния поляризации на поступательное движение.

### 3. ТОРОИДНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

В предыдущих разделах подробно рассмотрена квантовая динамика системы ядерных спинов и показано, что при воздействии на нее переменных полей — вихревого или однородного — в общем случае возникает не-

однородное по пространству распределение ориентаций спиновых диполей. Очевидно, что кроме суммарного магнитного момента ядер, который обычно наблюдается в ЯМР, эта система должна описываться и другими мультиполями, среди которых по условиям наблюдения и возбуждения наиболее важен тороидный момент. В конечном счете все особенности поведения системы обнаруживаются по величине соответствующих наблюдаемых — частот и интенсивностей спектральных линий, поглощаемой мощности переменного поля, восприимчивостей и др.

В этом разделе развита теория поглощения с учетом реакции спиновой системы на вихревое магнитное поле. Основная цель 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 с  $\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{E}$ , 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.

**3.1. Тороидное поглощение.** Для построения теории поглощения энергии вихревого поля будем использовать схему вычислений, обычно применяемую для этих целей в теории магнитного резонанса. Представим оператор взаимодействия спиновой системы с внешними переменными полями — однородным и вихревым — в виде

$$\hat{\mathcal{V}} = -(\hat{\mathbf{S}}\mathbf{h}(t)) - (\hat{\mathbf{T}}\mathbf{g}(t)). \quad (160)$$

При этом считаем зависимость полей от времени периодической:

$$\mathbf{h}(t) = \mathbf{h}e^{-i\omega t} + \mathbf{h}^*e^{i\omega t}; \quad \mathbf{g}(t) = \mathbf{g}e^{-i\omega t} + \mathbf{g}^*e^{i\omega t}, \quad (161)$$

где  $\mathbf{h}$  и  $\mathbf{g}$  — комплексные амплитуды полей. Подставляя (161) в (160), получаем энергию взаимодействия

$$\hat{\mathcal{V}} = \hat{\mathcal{F}}e^{-i\omega t} + \hat{\mathcal{F}}^*e^{i\omega t}; \quad \hat{\mathcal{F}} = -(\hat{\mathbf{S}}\mathbf{h}) - (\hat{\mathbf{T}}\mathbf{g}). \quad (162)$$

Эта энергия, рассматриваемая как возмущение, вызывает переходы в спектре энергии системы  $E_n \rightarrow E_m$ . Вероятность перехода  $W_{nm}$  (в единицу времени) можно вычислить, пользуясь теорией возмущений, зависящих от времени:



$$W_{nm} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |F_{nm}|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{nm}) + \delta(\omega + \omega_{mn}) \}, \quad (163)$$

где  $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ . Учитывая, что при каждом переходе система поглощает (или отдает) квант энергии  $\hbar\omega_{nm}$ , можно вычислить поглощаемую мощность

$$Q = \sum_{nm} \rho_n W_{nm} \hbar\omega_{nm}, \quad (164)$$

где  $\rho_n$  — равновесная функция распределения по состояниям:

$$\rho_n = Z e^{-\beta E_n}; \quad Z^{-1} = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (165)$$

в которой  $Z$  — статистическая сумма,  $\beta$  — обратная температура в энергетических единицах.

Учитывая, что вероятность перехода (163) симметрична относительно перестановки индексов  $n$  и  $m$ , мы можем представить (164) в виде

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar} \sum_{nm} |F_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}) \omega_{nm} (\rho_n - \rho_m). \quad (166)$$

Как известно, в ядерном магнитном резонансе с хорошей степенью точности можно использовать высокотемпературное приближение:  $\beta E_n \ll 1$  (см. подробнее [1,2]), что позволяет приближенно представить разность  $\rho_n - \rho_m$  в виде  $Z\beta\hbar\omega_{nm}$ . Используя это значение, в результате получаем

$$Q = \frac{1}{2} \pi \beta \omega^2 Z \sum_{nm} |F_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}). \quad (167)$$

Согласно этой формуле, поглощение, как функция частоты  $\omega$ , представляет собой совокупность резонансных «линий» на частотах перехода  $\omega_{nm}$ , которые соответствуют  $\delta$ -функциям в сумме (167). Квадраты модулей матричных элементов  $|F_{nm}|^2$  определяют правила отбора резонансных частот: в сумме могут присутствовать только те частоты, для которых соответствующие матричные элементы отличны от нуля. В магнитном резонансе обычно учитываются только магнитодипольные правила отбора, а остальные переходы считаются запрещенными. Появление в энергии взаимодействия (160) нового оператора — тороидного момента — изменяет правила отбора, т.е., воздействуя на систему вихревым магнитным полем, можно возбудить переходы в спектре энергии спиновой системы, которые были запрещены в случае возбуждения системы однородным

полем. Матричные элементы  $|F_{nm}|^2$  определяют, кроме того, относительные интенсивности спектральных линий.

Для дальнейшего анализа формулы поглощения (167) удобно ввести обобщенные восприимчивости (ср. [21], §123—126). Введем собирательные обозначения для амплитуд переменных полей  $\mathbf{h}$  и  $\mathbf{g}$  и для операторов спинового и тороидного моментов  $\hat{\mathbf{S}}$  и  $\hat{\mathbf{T}}$ :

$$f_j = (h_1, h_2, h_3, g_1, g_2, g_3); \quad \hat{\mathcal{X}}_{\mathcal{K}} = (\hat{S}_1, \hat{S}_2, \hat{S}_3, \hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3), \quad (168)$$

где индексы  $J$  и  $\mathcal{K}$  пробегает значения от 1 до 6. Обобщенные восприимчивости определяются как коэффициенты связи между средними значениями операторов  $\hat{\mathcal{X}}_{\mathcal{K}}$  и переменными полями  $f_j$ . Если предположить, что поле  $f_{\mathcal{K}}(t)$  меняется со временем периодически,  $f_{\mathcal{K}}(t) = \overline{f_{\mathcal{K}\omega}} e^{-i\omega t}$ , то отклик системы  $\overline{\mathcal{X}_j}(t)$  также будет периодическим:  $\overline{\mathcal{X}_j}(t) = \overline{\mathcal{X}_{j\omega}} e^{-i\omega t}$ , а связь между полем и откликом определяется обобщенными восприимчивостями:

$$\overline{\mathcal{X}_{j\omega}} = \alpha_{j\mathcal{K}}(\omega) f_{\mathcal{K}\omega}. \quad (169)$$

В этой формуле, как и ниже, по повторяющимся индексам  $J, \mathcal{K}, \dots$  подразумевается суммирование от 1 до 6. Если же предположить, что возмущение меняется со временем, как в соотношении (161):

$$f_j(t) = \frac{1}{2} (f_j e^{-i\omega t} + f_j^* e^{i\omega t}), \quad (170)$$

то, с одной стороны, связь между  $\overline{\mathcal{X}_j}$  и  $f_{\mathcal{K}}$  может быть записана в виде

$$\overline{\mathcal{X}_j}(t) = \frac{1}{2} [\alpha_{j\mathcal{K}}(\omega) f_{\mathcal{K}} e^{-i\omega t} + \alpha_{j\mathcal{K}}^*(\omega) f_{\mathcal{K}}^* e^{i\omega t}]. \quad (171)$$

С другой стороны, поглощаемая мощность выражается через внешнее возмущение согласно соотношению  $Q = -\langle f_j \overline{\mathcal{X}_j} \rangle$ , где угловые скобки обозначают усреднение по времени. Используя соотношения (170), (171), получаем окончательно

$$Q = \frac{i\omega}{4} (\alpha_{j\mathcal{K}}^* - \alpha_{j\mathcal{K}}) f_j f_{\mathcal{K}}^*. \quad (172)$$

Как известно [21], матрица  $\alpha_{j\mathcal{K}}$  обладает определенным свойством симметрии (аналогичным симметрии кинетических коэффициентов, определяющейся соотношениями Онзагера). Это свойство зависит от того, как ведут себя величины  $\mathcal{X}_j$  и  $\mathcal{X}_{\mathcal{K}}$  при обращении времени — одинаково или противоположно. В нашем случае роль операторов  $\hat{\mathcal{X}}_j$  играют магнитный и то-

роидный моменты спиновой системы, которые при обращении времени ведут себя одинаково, поэтому свойство симметрии имеет вид (см. [21], § 125):

$$\alpha_{\mathcal{JK}}(\omega, \mathbf{H}) = \alpha_{\mathcal{JK}}(\omega, -\mathbf{H}), \quad (173)$$

где  $\mathbf{H}$  — однородное магнитное поле. Разделим матрицу  $\alpha_{\mathcal{JK}}$  на две части — четную и нечетную по полю  $\mathbf{H}$ :

$$\alpha_{\mathcal{JK}}(\mathbf{H}) = \alpha_{\mathcal{JK}}^{(0)}(\mathbf{H}) + \alpha_{\mathcal{JK}}^{(1)}(\mathbf{H}) \quad (174)$$

(для краткости здесь и ниже опущен аргумент  $\omega$ ), причем

$$\alpha_{\mathcal{JK}}^{(0)}(\mathbf{H}) = \alpha_{\mathcal{JK}}^{(0)}(-\mathbf{H}); \quad \alpha_{\mathcal{JK}}^{(1)}(\mathbf{H}) = -\alpha_{\mathcal{JK}}^{(1)}(-\mathbf{H}). \quad (175)$$

Тогда, в соответствии с соотношениями симметрии (173), получаем

$$\alpha_{\mathcal{JK}}^{(0)}(\mathbf{H}) = \alpha_{\mathcal{JK}}^{(0)}(\mathbf{H}); \quad \alpha_{\mathcal{JK}}^{(1)}(\mathbf{H}) = -\alpha_{\mathcal{JK}}^{(1)}(\mathbf{H}), \quad (176)$$

т.е. четная по полю матрица  $\alpha^{(0)}$  симметрична по индексам  $\mathcal{J}$  и  $\mathcal{K}$ , а нечетная — антисимметрична.

Представляя обобщенную восприимчивость в виде суммы действительной и мнимой частей:

$$\alpha_{\mathcal{JK}} = \text{Re } \alpha_{\mathcal{JK}} + i \text{Im } \alpha_{\mathcal{JK}} \quad (177)$$

и учитывая соотношения симметрии (176), мы можем представить поглощение (172) в виде

$$Q = \frac{1}{2} \omega \beta_{\mathcal{JK}} f_{\mathcal{J}} f_{\mathcal{K}}^*; \quad \beta_{\mathcal{JK}} = \text{Im } \alpha_{\mathcal{JK}}^{(0)} + i \text{Re } \alpha_{\mathcal{JK}}^{(1)}. \quad (178)$$

Таким образом, поглощение определяется мнимой частью четной по полю восприимчивости  $\alpha^{(0)}$  и действительной частью нечетной  $\alpha^{(1)}$ .

Возвратимся теперь к исходным обозначениям полей  $f_{\mathcal{J}}$  в соответствии с их определением (168). Предварительно разобьем матрицу  $\beta_{\mathcal{JK}}$ , имеющую размер  $6 \times 6$ , на четыре тензорных блока размером  $3 \times 3$  каждый:

$$\beta = \begin{pmatrix} \chi & \gamma \\ \gamma^+ & \kappa \end{pmatrix}. \quad (179)$$

Тензоры  $\chi$  и  $\kappa$  имеют смысл магнитной и тороидной восприимчивостей соответственно, а  $\gamma$  — перекрестная, магнитотороидная восприимчивость. Используя эти обозначения, мы можем представить поглощение (178) в виде

$$Q = \frac{1}{2} \omega \{ (\mathbf{h} \cdot \chi \cdot \mathbf{h}^*) + (\mathbf{h} \cdot \gamma \cdot \mathbf{g}^*) + (\mathbf{g} \cdot \gamma^+ \cdot \mathbf{h}^*) + (\mathbf{g} \cdot \kappa \cdot \mathbf{g}^*) \}. \quad (180)$$

Обращаясь к полученной выше формуле для поглощения (167) и возвращаясь к исходным обозначениям (168) для операторов магнитного и

тороидного моментов, мы можем выразить восприимчивости  $\chi$ ,  $\kappa$  и  $\gamma$  через матричные элементы операторов  $\hat{S}$  и  $\hat{T}$ :

$$\chi_{ik} = \frac{1}{2} \pi \beta \omega Z \sum_{nm} (S_i)_{nm} (S_k)_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn});$$

$$\kappa_{ik} = \frac{1}{2} \pi \beta \omega Z \sum_{nm} (T_i)_{nm} (T_k)_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn}); \quad (181)$$

$$\gamma_{ik} = \frac{1}{2} \pi \beta \omega Z \sum_{nm} (S_i)_{nm} (T_k)_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn}).$$

Из свойства симметрии (173), а также из общих свойств матричных элементов операторов  $\hat{S}$  и  $\hat{T}$  следует, что магнитная и тороидная восприимчивости — тензоры  $\chi$  и  $\kappa$  — являются эрмитовыми матрицами. Если учесть, что магнитный и тороидный моменты имеют противоположные пространственные четности, то можно видеть, что тензор перекрестной восприимчивости  $\gamma_{ik}$  при инверсии координат меняет знак, т.е. является аксиальным (тензоры  $\chi$  и  $\kappa$  — полярные).

**3.2. Особенности тороидного поглощения.** Как было отмечено выше, тороидная восприимчивость  $\kappa$  зависит от взаимного расположения спинов образца. Для выяснения характера этой зависимости предположим сначала, что спины не взаимодействуют друг с другом. В этом случае образец в целом можно рассматривать как совокупность односпиновых «систем», а учесть неоднородность возбуждающего поля можно, предполагая, что на каждый спин действует «свое» переменное поле  $\mathbf{h}(\mathbf{r}_a, t)$  с амплитудой

$$\mathbf{h}(\mathbf{r}_a) = \mathbf{h} + \frac{1}{2} [\mathbf{g} \mathbf{r}_a]. \quad (182)$$

В соответствии с полученной выше формулой (180) поглощение на отдельном спине имеет вид  $Q_a = \frac{1}{2} \omega (\mathbf{h}_a \chi_1 \mathbf{h}_a^*)$ , где  $\chi_1$  — магнитная восприимчивость единичного спина. Суммируя  $Q_a$  по всем спином образца и подставляя вместо  $\mathbf{h}_a$  его значение (182), для полного поглощения на всем образце получаем

$$Q = \sum_a Q_a = \frac{1}{2} \omega N (\mathbf{h} \chi_1 \mathbf{h}^*) + \frac{1}{8} \omega \sum_a ([\mathbf{g} \mathbf{r}_a] \chi_1 [\mathbf{g}^* \mathbf{r}_a]). \quad (183)$$

Сравнивая это выражение с общей формулой (180), можно видеть, что в данном случае магнитная и тороидная восприимчивости имеют вид

$$\chi = N \chi_1; \quad \kappa = -\frac{1}{4} \sum_a \mathbf{r}_a \times \chi_1 \times \mathbf{r}_a. \quad (184)$$

Что касается перекрестной восприимчивости  $\gamma$ , то для невзаимодействующих спинов она обращается в нуль. В данном разделе мы не будем обсуждать свойства этой величины, так как в стационарных экспериментах (или, как еще говорят, в условиях медленного прохождения линий ЯМР) эту величину, пропорциональную малому взаимодействию между спинами, трудно измерить на фоне относительно больших величин — магнитной и тороидной восприимчивостей.

Полученное выражение (184) показывает, что тороидная восприимчивость  $\kappa$  зависит от координат спинов и поэтому, измеряя поглощение энергии в вихревом магнитном поле, можно исследовать структурные изменения в системе. Предположим, например, что первоначально все спиновые частицы были равномерно распределены по объему образца, а сам образец имел сферическую форму. В этом случае тензор  $\sum_a x_{ai} x_{ak}$  пропорционален

$\delta$ -символу:

$$\sum_a x_{ai} x_{ak} = \frac{1}{3} N \langle r_a^2 \rangle \delta_{ik}, \quad (185)$$

где  $\langle r_a^2 \rangle$  — средний квадрат расстояния спиновых частиц от начала координат. В результате для тороидной восприимчивости получаем

$$\kappa_{ik}^{(0)} = \frac{1}{3} N \langle r_a^2 \rangle (\chi_{1ik} - \chi_{1jj} \delta_{ik}). \quad (186)$$

Главные оси тензоров  $\chi$  и  $\kappa$  совпадают между собой. Если же предположить, что распределение спинов несферическое (например, как следствие структурных изменений), то вместо выражения (185) мы будем иметь некоторый неизотропный тензор. Выделяя изотропную часть, мы можем записать его в виде

$$\sum_a x_{ai} x_{ak} = N \langle r_a^2 \rangle \left( K_{ik} + \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad (187)$$

где  $K_{ik}$  — неприводимый тензор 2-ранга («второй момент» распределения спинов в пространстве). Тороидная восприимчивость в этом случае может быть представлена в виде

$$\kappa = \kappa^{(0)} + \kappa^{(1)};$$

$$\kappa_{ik}^{(1)} = N \langle r_a^2 \rangle [2K_{ij} \chi_{1jk} - \chi_{1jj} K_{ik} - K_{jl} \chi_{1lj} \delta_{ik}]. \quad (188)$$

Обычно в теории ЯМР в невозмущенном гамильтониане ограничиваются секулярной частью диполь-дипольного взаимодействия. Тогда стационарные состояния  $|\Psi_n\rangle$ , переходы между которыми возбуждаются переменными

полями, могут быть охарактеризованы величиной полного спина  $S$  и его проекции  $M$  на направление постоянного магнитного поля (ось  $Z$ ):  $|\Psi_n\rangle \equiv |KSM\rangle$ , где символ  $K$  обозначает набор остальных квантовых чисел. В соответствии с теоремой Вигнера — Эккарта (см., например, [20]) матричные элементы оператора  $a$ -го спина  $\langle K'S'M'|\hat{S}_a|KSM\rangle$ , как и любого векторного оператора, пропорциональны коэффициенту Клебша — Гордона  $C_{S'M'SM}^{1q} = \langle S'M'|C^{1q}|SM\rangle$ :

$$\langle K'S'M'|\hat{S}_a|KSM\rangle = C_{S'M'SM}^{1q} \langle K'S'|\hat{S}_a|KS\rangle, \quad (189)$$

где введены коэффициенты  $\langle K'S'|\hat{S}_a|KS\rangle$ , не зависящие от  $M, M', q$ , которые называются приведенными матричными элементами оператора. Коэффициенты Клебша — Гордона  $C_{S'M'SM}^{1q}$  можно рассматривать как матричные элементы векторного оператора  $\hat{C}^{1q}$ . Далее удобно вместо сферических компонент, нумеруемых индексом  $q = 0, \pm 1$ , ввести декартовы компоненты этого вектора и иметь дело с оператором  $\hat{C}$ . В соответствии с этим равенство (189) для оператора  $\hat{S}_a$  может быть записано в виде

$$\hat{S}_a = \hat{S}_a \hat{C}, \quad (190)$$

где  $\hat{S}_a$  — скалярный оператор приведенного матричного элемента оператора  $a$ -го спина. Подставив последнее выражение в определение операторов полного спина  $\hat{S} = \sum_a \hat{S}_a$  и тороидного момента

$$\hat{T} = (1/2) \sum_a [\mathbf{r}_a \hat{S}_a], \text{ получим}$$

$$\hat{S} = \hat{S} \hat{C}; \quad \hat{T} = [\hat{\mathcal{R}}\hat{C}]; \quad \hat{S} = \sum_a S_a; \quad \hat{\mathcal{R}} = \sum_a \hat{S}_a \mathbf{r}_a, \quad (191)$$

где матричные элементы операторов  $\hat{S}$  и  $\hat{\mathcal{R}}$  являются приведенными матричными элементами операторов полного спина  $\hat{S}$  и тороидного момента  $\hat{T}$  соответственно.

В качестве конкретного примера рассмотрим систему трех ядер, 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 коэффициента 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  $j = 1$ ,  $S = 1/2, 3/2$ ). После вычислений получим приведенные матричные элементы для операторов  $\hat{S}$  и  $\hat{T}$ :

$$\langle S' j' \hat{U} | S j \rangle = \begin{array}{c|cccc} & S & 3/2 & 1/2 & 1/2 \\ \hline S & j' \setminus j & 1 & 1 & 0 \\ \hline 3/2 & 1 & 2\sqrt{15} & 0 & 0 \\ \hline 1/2 & 1 & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ \hline 1/2 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} \end{array} \quad (192)$$

$$\langle S' j' \hat{R} | S j \rangle = \begin{array}{c|cccc} & S & 3/2 & 1/2 & 1/2 \\ \hline S & j' \setminus j & 1 & 1 & 0 \\ \hline 3/2 & 1 & 0 & 2\sqrt{6} r_3 & 2\sqrt{2} r_{12} \\ \hline 1/2 & 1 & 2\sqrt{6} r_3 & \sqrt{6} r_3 & -\sqrt{2} r_{12} \\ \hline 1/2 & 0 & 2\sqrt{2} r_{12} & -\sqrt{2} r_{12} & -\sqrt{6} r_3 \end{array} \quad (193)$$

При вычислениях предполагалось, что начало координат выбрано в геометрическом центре системы и введен вектор  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Таким образом, для оператора  $\hat{R}$  выполняются следующие правила отбора по числу  $S$ :  $S' = S, S \pm 1$ , и он линейно выражается через радиусы-векторы спинов  $\mathbf{r}_a$ . Матричные элементы операторов  $\hat{S}$  и  $\hat{T}$  обладают различными правилами отбора, следовательно, при воздействии на систему вихревым магнитным полем могут возбуждаться переходы, запрещенные для обычного ЯМР. Хотя полярный вектор  $\hat{T}$  имеет в общем случае диагональные по числу  $S$  матричные элементы, это не означает нарушений правил отбора [20]: они должны выполняться только по отношению к значениям полного момента импульса системы (спин + орбита).

Как было показано выше, интенсивности спектральных линий  $I_{nm}$  пропорциональны (далее мы будем писать знак равенства, опуская коэффициент пропорциональности) квадратам соответствующих матричных эле-

ментов  $|F_{nm}|^2$  оператора возмущения (162), а суммарная интенсивность  $I = \sum_{nm} I_{nm}$  — шпuru от квадрата оператора возмущения:

$$I = \text{Sp}_{KSM} \hat{\mathcal{F}} \hat{\mathcal{F}}^+. \quad (194)$$

Для дальнейших вычислений разобьем оператор возмущения (162) на дипольную и тороидную части  $\hat{\mathcal{F}}_1$  и  $\hat{\mathcal{F}}_2$  и выразим их через векторный оператор  $\hat{\mathcal{C}}$ , используя полученные выше формулы (191):

$$\hat{\mathcal{F}} = \hat{\mathcal{F}}_1 + \hat{\mathcal{F}}_2; \quad \hat{\mathcal{F}}_1 = -\hat{S}(\mathbf{h}\hat{\mathcal{C}}), \quad \hat{\mathcal{F}}_2 = -(\mathbf{g}[\hat{\mathcal{R}}\hat{\mathcal{C}}]). \quad (195)$$

Подставим в формулу (194) оператор  $\hat{\mathcal{F}}_1$  и вычислим сначала суммарную интенсивность линий в обычном резонансе:

$$I_1 = h_i h_k \text{Sp}_{KSM} \hat{S} \hat{S}^+ \hat{\mathcal{C}}_i \hat{\mathcal{C}}_k. \quad (196)$$

Учитывая ортогональность коэффициентов Клебша — Гордона [20]:

$$\text{Sp}_M \hat{\mathcal{C}}_i \hat{\mathcal{C}}_k = \delta_{ik}, \quad (197)$$

выражение (196) приводим к виду

$$I_1 = h^2 \text{Sp}_{KS} \hat{S} \hat{S}^+. \quad (198)$$

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

$$I_2 = g_i g_k \text{Sp}_{KSM} \{e_{ilm} \hat{\mathcal{R}}_l \hat{\mathcal{C}}_m e_{kjm} \hat{\mathcal{R}}_j^+ \hat{\mathcal{C}}_n\} \quad (199)$$

и, используя формулу (197), окончательно найдем

$$I_2 = g_i g_k \text{Sp}_{KS} \{\hat{\mathcal{R}}_j \hat{\mathcal{R}}_j^+ \delta_{ki} - \hat{\mathcal{R}}_k \hat{\mathcal{R}}_i\}. \quad (200)$$

Из последнего выражения следует, что в тороидном резонансе суммарная интенсивность резонансных линий определяется тремя факторами: 1) интенсивностью приложенного вихревого магнитного поля, 2) расположением частиц, а также 3) взаимной ориентацией поля и исследуемой спин-системы. Заметим для сравнения, что в обычном резонансе, согласно (198), эта величина определяется только величиной возмущающего поля.

Рассмотренные особенности тороидного поглощения могут быть проанализированы на примере системы трех спинов, расположенных в вершинах равнобедренного треугольника с углом  $\alpha$  при вершине. Подставив в явном виде компоненты векторного оператора  $\hat{\mathcal{R}}$ , выраженные через координаты частиц  $\mathbf{r}_{12}$  и  $\mathbf{r}_3$ , из (193), находим:



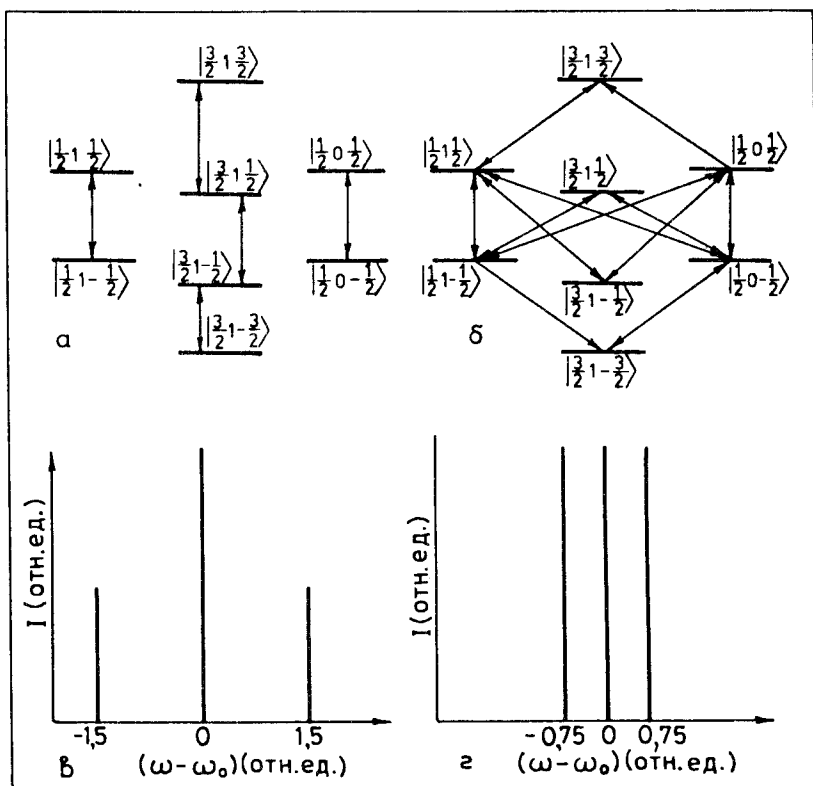


Рис.8. Схема переходов между уровнями энергии спиновой системы (обозначены стрелками), возбуждаемых однородным (а) и вихревым (б) магнитными полями. Относительные интенсивности спектральных линий для тех же случаев — (а) и (б) соответственно

$$I_2 = g_i g_k \{ (3r_3^2 + r_{12}^2) \delta_{ik} - 3x_{3i} x_{3k} - x_{12i} x_{12k} \}. \quad (201)$$

При рассмотрении равнобедренного треугольника координаты частиц удобно выражать через угол  $\alpha$ ; тогда в дальнейших вычислениях у нас будет фигурировать только одна переменная, хорошо описывающая качественные изменения, происходящие в геометрии системы.

Ориентируем ось  $Z$ , как это обычно делается, по направлению постоянного магнитного поля и рассмотрим ситуацию, когда все спины расположены в плоскости  $XY$ . Поскольку векторы  $\mathbf{r}_{12}$  и  $\mathbf{r}_3$  взаимно перпендикулярны, их удобно направить по осям  $X$  и  $Y$  соответственно; тогда их координаты примут вид:

$$\mathbf{r}_3 = \left( 0; \frac{2}{3} a \cos \frac{\alpha}{2}; 0 \right), \quad \mathbf{r}_{12} = \left( 2a \sin \frac{\alpha}{2}; 0; 0 \right), \quad (202)$$

где  $a$  — длина боковой стороны треугольника. Ориентацию вихревого магнитного поля  $\mathbf{g}$  удобно задать в сферической системе координат:

$$\mathbf{g} = g (\sin \theta \cos \varphi; \sin \theta \sin \varphi; \cos \theta). \quad (203)$$

Подставляя эти выражения в (201), получаем

$$I_2 = 4g^2 a^2 \left\{ \left( 1 - \frac{2}{3} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right) - \frac{1}{3} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi - \sin^2 \frac{\alpha}{2} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \right\}. \quad (204)$$

Найденные аналитические выражения хорошо согласуются с результатами численных экспериментов, в которых моделировалось возбуждение резонанса вихревым  $\mathbf{g}(t)$  и однородным  $\mathbf{h}(t)$  магнитными полями в системе трех спинов при наличии диполь-дипольного взаимодействия. На этом основании были сделаны следующие выводы.

1. При тороидном возбуждении в энергетическом спектре системы вызываются переходы между уровнями, которые «запрещены» для обычного ЯМР. Этот факт обусловлен тем, что, в отличие от аксиального вектора полного спина  $\mathbf{S}$ , тороидный момент  $\mathbf{T}$  является полярным вектором и его матричные элементы подчиняются другим правилам отбора. Для примера на рис. 8 представлены переходы, возбуждаемые в спиновой системе однородным полем ЯМР ( $a$ ) и вихревым полем ( $b$ ).

2. Определены частоты переходов  $\omega_{nm} = E_n - E_m$  и относительные интенсивности спектральных линий  $I_{nm}$  «дипольного» (рис. 8,  $a$ ) и «тороидного» ЯМР (рис. 8,  $b$ ). При расчетах предполагалось, что отношение  $H_0 d^3 / \hbar \gamma = 10^3$ , при этом  $\mathbf{g}$  параллельно  $\mathbf{H}_0$ , а постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}_0$  направлено перпендикулярно плоскости треугольника. Спектр энергии системы спинов, расположенных в вершинах правильного треугольника, в обычном резонансе состоит из трех линий, с интенсивностями, удовлетворяющими отношению 1:2:1 (рис. 8,  $a$ ). Спектр «тороидного» резонанса имеет три линии, но, в отличие от обычного ЯМР, все три линии имеют одинаковые интенсивности и расположены на частотах, отличающихся от частот обычного ЯМР.

3. При изменении угла  $\alpha$  происходит смещение линий относительно основной частоты, сопровождающееся изменением их относительной интенсивности. Вычисления суммарной интенсивности и средней частоты, проведенные по формулам

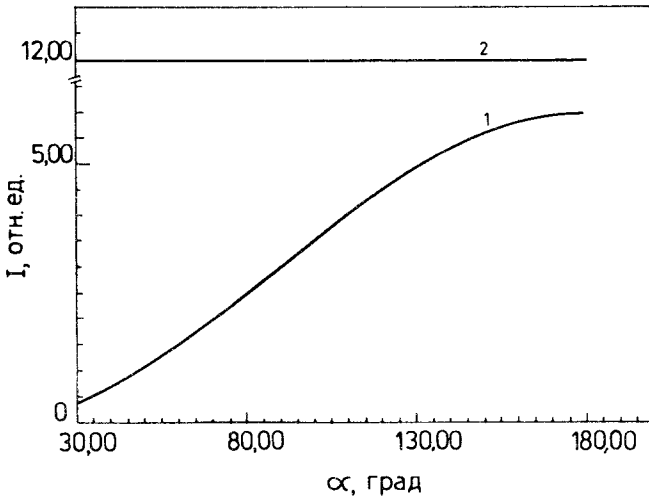


Рис.9. Зависимость суммарной интенсивности спектральных линий от пространственного расположения ядер в трехатомной молекуле (молекула имеет форму равностороннего треугольника с углом  $\alpha$  при вершине) для случаев возбуждения резонанса вихревым (1) и однородным (2) магнитными полями

$$I = \sum_{nm} I_{nm}, \quad \bar{\omega} = \frac{\sum_{nm} \omega_{nm} I_{nm}}{I}, \quad (205)$$

показали, что с изменением угла  $\alpha$  в обычном резонансе суммарная интенсивность и средняя частота остаются постоянными, не зависящими от  $\alpha$  (рис.9(1)) и определяются только величиной приложенного переменного магнитного поля  $\mathbf{h}(t)$ . В «тороидном» резонансе происходят плавные изменения суммарной интенсивности (см. рис.9(2)), причем характер кривых  $I(\alpha)$  зависит от взаимных ориентаций постоянного и переменного вихревого магнитных полей, а также расположения спинов в пространстве. При этом форма кривых хорошо согласуется с результатами расчетов с помощью формулы (204).

**3.3. Условия тороидного возбуждения резонанса.** При воздействии на систему переменным вихревым магнитным полем  $\mathbf{g}(t)$  естественно говорить о тороидном возбуждении магнитного резонанса. Если пренебречь магнитной поляризацией среды как фактором, изменяющим величину магнитного поля на ядрах (т.е., попросту говоря, мы считаем образец диамагнитным или слабопарамагнитным), а также считать, что образец не

проводит электрического тока, то магнитное поле  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  удовлетворяет уравнениям Максвелла

$$\operatorname{div} \mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0; \quad \operatorname{rot} \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{E}}. \quad (206)$$

Отсюда следует, что в рассматриваемом случае вихревое поле будет существовать 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  $\mathcal{E} \sim (3 \cdot 10^4 \text{ В/см})$  на частоте магнитного резонанса  $\omega \sim 10^9 \text{ Гц}$ . В этом случае амплитуда вихревого поля  $g$  оценивается как  $\omega \mathcal{E} / c$  и составляет  $g \sim 10 \text{ Э/см}$ . Переменное поле  $\delta h$ , действующее на каждый спин в некоторой «усредненной» молекуле, имеющей размер  $l$ , можно оценить как  $\delta h \sim gl$ . По условиям наблюдения резонанса это поле должно быть не меньше порога чувствительности метода ЯМР, который оценим как  $\delta h \sim 1 \text{ Э}$ . Отсюда находим разрешающую способность метода, то есть характерный размер различаемой «молекулы» или «зерна»:  $l \sim \delta h / g \sim 10^{-1} \text{ см}$ . В общем случае эта оценка мало меняется и при учете поляризации электронов. Будем считать, что коэффициент поляризации пропорционален  $l^3$ , следовательно, 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 разрешающей способности можно достичь в условиях, близких к линейному эффекту Штарка. А именно, предположим, что электроны в атомах могут занимать состояния  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , отделенные друг от друга по энергии на малую величину  $\Delta \varepsilon = ea\mathcal{E}^*$ , где  $e$  — заряд электрона,  $a$  — атомный размер,  $\mathcal{E}^*$  — параметр порядка амплитуды внешнего поля  $\mathcal{E}$  (в случае полного вырождения, когда  $\Delta \varepsilon = 0$ , в приведенных ниже оценках следует заменить  $\Delta \varepsilon$  на тепловую энергию  $k_B T$ ). Внешнее поле  $\mathcal{E}(t)$  можно считать квазистатическим, причем, как легко подсчитать (ср. [20]), используя теорию возмущений для вырожденного спектра, в этом случае дипольный момент атома  $P_a \sim (ea)^2 \mathcal{E} / \Delta \varepsilon = ea \mathcal{E} / \mathcal{E}^*$ , 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  $a \sim 10^{-8} \text{ см}$ ,  $\mathcal{E}^* \sim 10^3$ , получим  $E \sim 10^3 \mathcal{E}$ . Следовательно, в этом случае внешнее поле  $\mathcal{E}$  играет роль фактора, управляющего большим полем на ядрах, создаваемым электронами. Таким способом может быть достигнуто значительное увеличение пространственного разрешения  $d \sim \frac{c}{\omega} 10^3 \mathcal{E} \sim 10^{-4} \text{ см}$ .

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  $10^8 + 10^9$  Гц. Таким образом, градиент магнитного поля ограничен по величине максимальным значением  $g \sim 10^2$  Э/см.

Остановимся кратко на условиях измерения тороидной восприимчивости спиновой системы. В п.3.1 она была введена феноменологически как «обобщенная восприимчивость» системы [21] по отношению к вихрю магнитного поля  $\mathbf{g}(t)$ . Откликом системы на действие поля  $\mathbf{g}(t)$  в соответствии с видом гамильтониана (160) является средний тороидный момент системы  $\langle \hat{\mathcal{T}} \rangle$ , причем между фурье-компонентами поля и отклика существует линейная связь вида

$$\langle \hat{\mathcal{T}} \rangle = \kappa(\omega) \mathbf{g}_\omega. \quad (207)$$

Для упрощения мы ограничились здесь случаем изотропной среды. Мнимая часть тороидной восприимчивости  $\kappa''(\omega)$  определяет поглощение энергии, а действительная часть  $\kappa'(\omega)$  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  $\mathbf{g}$ , в соответствии с видом гамильтониана (160) и выражением (207), можно записать как

$$U = - \langle (\mathcal{T}) \mathbf{g} \rangle = - \kappa g^2. \quad (208)$$

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  $\mathbf{g} = \text{rot } \mathbf{H} = E/c$ , мы можем переписать выражение (208) в виде

$$U = - \frac{L_T \dot{q}^2}{2c^2}, \quad (209)$$

где введен коэффициент эффективной «тороидной» индуктивности плоского конденсатора

$$L_T = \frac{2\kappa}{C^2 d^2}. \quad (210)$$

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

$$Z = -i \left( \omega L_T - \frac{1}{\omega C} \right). \quad (211)$$

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

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  $J_A$ , а именно:

$$\mathbf{g} = \frac{1}{c} \sum_A \mathbf{K}_A J_A, \quad (212)$$

где  $\mathbf{K}_A$  — некоторые обобщенные коэффициенты «вихревой индуктивности», которые определяются геометрическим расположением проводников. Подставляя выражение (212) в (208), мы можем представить тороидный вклад в энергию системы в виде

$$U = \frac{1}{2c^2} \sum L_{AB} J_A J_B, \quad (213)$$

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

$$L_{AB} = 2\kappa (\mathbf{K}_A \mathbf{K}_B). \quad (214)$$

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

#### 4. ТОРОИДНЫЙ ОТКЛИК СПИНОВОЙ СИСТЕМЫ

Как известно [1—7], существуют два основных метода наблюдения магнитного резонанса в ядерных спиновых системах — стационарный и импульсный. Первый метод (называемый также методом медленного про-

хождения) связан с получением кривой поглощения при долговременном воздействии на систему РЧ-поля  $\mathbf{h}(t)$ . Импульсные методы основаны на взаимодействии спиновой системы с импульсами РЧ-поля и наблюдением формы сигнала затухания свободной индукции, следующего за импульсами. В предыдущем разделе рассмотрен стационарный метод. Здесь будет исследован отклик системы на импульсное воздействие вихревого поля.

**4.1. Теория отклика.** Будем искать отклик спиновой системы на импульсное воздействие неоднородного по пространству переменного РЧ-поля  $\mathbf{h}_a(t) = \mathbf{h}(t) + \mathbf{h}(\mathbf{r}_a, t)$ . Как известно [1], состояние системы в произвольный момент времени описывается матрицей плотности  $\hat{\rho}(t)$ , которая удовлетворяет уравнению движения

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = i [\hat{\rho}(t), \hat{\mathcal{H}}], \quad (215)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}$  — гамильтониан системы спинов:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{dd} + \hat{\mathcal{V}}(t); \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = -H_0 \hat{S}_z; \quad \hat{\mathcal{V}}(t) = - \sum_a (\hat{\mathbf{S}} \mathbf{h}_a(t)). \quad (216)$$

Здесь  $\hat{\mathcal{H}}_{dd}$  — оператор диполь-дипольного взаимодействия (146). Решение уравнения (215) может быть записано в виде

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\mathcal{U}}(t, 0) \hat{\rho}(0) \hat{\mathcal{U}}^+(t, 0), \quad (217)$$

где  $\hat{\mathcal{U}}(t, 0)$  — оператор эволюции,  $\hat{\rho}(0)$  — матрица плотности в начальный момент времени:

$$\hat{\rho}(0) = \frac{1}{Z} e^{-\hat{\mathcal{H}}_0 \beta}; \quad Z = \text{Sp} \{ e^{-\hat{\mathcal{H}}_0 \beta} \}; \quad 1/\beta = k_B T^0. \quad (218)$$

На временной оси событий можно выделить два интервала:  $(0, t_p)$  и  $(t_p, t)$ . Первый из них соответствует периоду приготовления системы, а второй — периоду отклика или спада свободной прецессии. На стадии приготовления спиновая система подвергается воздействию импульса РЧ-поля, интенсивность которого обычно велика по сравнению с величиной диполь-дипольного взаимодействия  $|\hat{\mathcal{V}}| \gg |\hat{\mathcal{H}}_{dd}|$ , при этом длительность импульса настолько мала, что эффекты, связанные с присутствием взаимодействия, не успевают проявиться и ими можно пренебречь. Следовательно, на стадии приготовления поведение спиновой системы будет определяться гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_1(t) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{V}}(t)$ .

От временной зависимости в операторе  $\hat{\mathcal{H}}_1(t)$  можно избавиться, перейдя во вращающуюся систему координат  $K_{\text{rot}}$  (подробно процедура перехода описана в п.1.3, 1.4):

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = \hat{\mathcal{U}}_z^+(t) \hat{\mathcal{H}}_1(t) \hat{\mathcal{U}}_z(t), \quad \hat{\mathcal{U}}_z(t) = e^{i\omega_0 \hat{S}_z t}. \quad (219)$$

Считая, что частота переменного поля  $\omega$  совпадает с частотой резонанса  $\omega_0 = -H_0$ , получаем

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = - \sum_a (\mathbf{H}_{a \text{ eff}} \hat{\mathbf{S}}_a), \quad (220)$$

где эффективное магнитное поле  $\mathbf{H}_{a \text{ eff}} = \omega_{ai} \mathbf{e}_i$ , действующее на  $a$ -й спин, определяется выражением (78).

Несмотря на большую величину постоянного магнитного поля  $\mathbf{H}_0$ , на интервале  $(t_p, t)$  взаимодействием пренебрегать нельзя, так как, действуя в течение длительного времени, оно проявляется в расфазировке спинов (подробно поведение системы взаимодействующих спинов было описано в разд.2), поэтому поведение системы во время спада свободной прецессии будет определяться гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_2 = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{dd}$ .

Так как поведение системы во время действия импульса и на стадии спада свободной прецессии определяется разными гамильтонианами  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}$  и  $\hat{\mathcal{H}}_2$ , следовательно, оператор  $\hat{\mathcal{U}}(t, 0)$  в выражении (217) может быть представлен в виде произведения двух операторов эволюции  $\hat{\mathcal{U}}(t_p, 0)$  и  $\hat{\mathcal{U}}(t, t_p)$ , действующих на интервалах  $(0, t_p)$  и  $(t_p, t)$  соответственно:

$$\hat{\mathcal{U}}(t, 0) = \hat{\mathcal{U}}(t, t_p) \hat{\mathcal{U}}_z(t_p) \hat{\mathcal{U}}(t_p, 0), \quad (221)$$

где операторы  $\hat{\mathcal{U}}(t_p, 0) \equiv \hat{\mathcal{U}}(t_p)$  и  $\hat{\mathcal{U}}(t, t_p) = \hat{\mathcal{U}}(t - t_p) \equiv \hat{\mathcal{U}}(\tau)$  имеют вид

$$\hat{\mathcal{U}}(t_p) = \exp \{-i\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} t_p\}; \quad \hat{\mathcal{U}}(\tau) = \exp \{-i\hat{\mathcal{H}}_2 \tau\}; \quad \tau = t - t_p, \quad (222)$$

а  $\hat{\mathcal{U}}_z(t_p)$  описывает переход из вращающейся системы координат в лабораторную по окончании действия импульса. Подставив явный вид оператора  $\hat{\mathcal{U}}(t, 0)$  в выражение (217), получим

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\mathcal{U}}(\tau) \hat{\mathcal{U}}_z(t_p) \hat{\mathcal{U}}(t_p) \hat{\rho}(0) \hat{\mathcal{U}}^+(t_p) \hat{\mathcal{U}}_z^+(t_p) \hat{\mathcal{U}}^+(\tau). \quad (223)$$



Используя высокотемпературное приближение  $\omega_0 \beta \ll 1$  (которое обычно справедливо для системы ядерных спинов), матрицу плотности  $\hat{\rho}(0)$  (218) можно представить в виде ряда, оставляя только первые члены разложения:

$$\hat{\rho}(0) = \frac{1}{\text{Sp} \{ \hat{1} \}} \{ \hat{1} - \hat{\mathcal{H}}_0 \beta \}. \quad (224)$$

Поддействовав операторами эволюции  $\hat{U}(t_p)$  и  $\hat{U}_z(t_p)$  на матрицу плотности (224), получим выражение для матрицы плотности в момент времени  $t_p$ :

$$\hat{\rho}(t_p) = \frac{1}{\text{Sp} \{ \hat{1} \}} \left\{ \hat{1} - H_0 \beta \sum_a \left[ \hat{S}_{az} \cos \lambda_a t_p + \frac{\omega_{ai}}{\lambda_a} \sin \lambda_a t_p (e_{zik} \hat{S}_{ak} \cos \omega_0 t_p + \hat{S}_{ai} \sin \omega_0 t_p) \right] \right\}, \quad (225)$$

где введено обозначение  $\lambda_a \equiv \sqrt{\omega_{ai} \omega_{ai}}$ .

Чтобы получить наглядное представление о динамике спинов, рассмотрим секулярное приближение, в котором оператор дипольного взаимодействия  $\hat{\mathcal{H}}_{dd}$  коммутирует с оператором  $\hat{\mathcal{H}}_z$ ; тогда, в соответствии с полученными формулами, средние значения операторов тороидного момента  $\hat{T}$  и  $\hat{S}$  на стадии свободной прецессии будут определяться выражениями

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_j \rangle &= \frac{-H_0 \beta}{\text{Sp} \{ \hat{1} \}} \left\{ \sum_a \text{Sp} \{ \hat{S}_{az}^2 \} \delta_{zj} \cos \lambda_a t_p + \right. \\ &+ \sum_a \frac{\omega_{ai}}{\lambda_a} \sin \lambda_a t_p [e_{zik} \text{Sp} \{ \hat{S}'_{ak} \hat{S}_{aj} \} \cos \omega_0 t + \\ &\left. + \text{Sp} \{ \hat{S}'_{ai} \hat{S}_{aj} \} \sin \omega_0 t \right\}; \quad (226) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{T}_j \rangle &= \frac{H_0 \beta}{\text{Sp} \{ \hat{1} \}} \left\{ \sum_a e_{ijz} x_{ai} \text{Sp} \{ \hat{S}_{az}^2 \} \cos \lambda_a t_p + \right. \\ &+ \sum_a \frac{\omega_{ai}}{\lambda_a} e_{jlm} x_{al} \sin \lambda_a t_p [e_{zik} \text{Sp} \{ \hat{S}'_{ak} \hat{S}_{am} \} \cos \omega_0 t + \\ &\left. + \text{Sp} \{ \hat{S}'_{ai} \hat{S}_{am} \} \sin \omega_0 t \right\}. \quad (227) \end{aligned}$$

В данном и последующих выражениях для сокращения записи использовано обозначение  $\hat{S}'_{ak} = e^{i\hat{\mathcal{H}}_{dd}t} \hat{S}_{ak} e^{-i\hat{\mathcal{H}}_{dd}t}$ . Полученные выражения позволяют построить схему описания откликов в магнитном резонансе на базе магнитного и тороидного моментов; из нее следует, что любой из импульсов переменного поля, однородного или вихревого, формирует не только «собственный» (магнитный или тороидный) момент, но, благодаря взаимодействию между спинами, создает основу для формирования «перекрестных» моментов (подробно процесс формирования перекрестных моментов был рассмотрен в разд.2).

Рассмотрим процесс формирования тороидного момента по окончании действия импульса однородного магнитного поля, направленного вдоль оси  $Y$ , который имеет длительность, удовлетворяющую условию  $\lambda t_p = \pi/2$  (положим также разность фаз  $\delta = 0$  (78)). Тогда выражения (226) и (227) примут вид

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_x \rangle &= -\frac{H_0 \beta}{\text{Sp} \{ \hat{1} \}} \sum_a \text{Sp} \{ \hat{S}'_{ax} \hat{S}_{ax} \} \cos \omega_0 t; \\ \langle \hat{S}_y \rangle &= \frac{H_0 \beta}{\text{Sp} \{ \hat{1} \}} \sum_a \text{Sp} \{ \hat{S}'_{ay} \hat{S}_{ay} \} \sin \omega_0 t, \end{aligned} \quad (228)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{T}_j \rangle &= \frac{H_0 \beta}{\text{Sp} \{ \hat{1} \}} \sum_a x_{al} \{ e_{ljx} \text{Sp} \{ \hat{S}'_{ax} \hat{S}_{ax} \} \cos \omega_0 t + \\ &+ e_{jly} \text{Sp} \{ \hat{S}'_{ay} \hat{S}_{ay} \} \sin \omega_0 t \}. \end{aligned} \quad (229)$$

На основе полученных выражений можно провести качественный анализ условий возникновения «перекрестного» тороидного отклика в экспериментах импульсного ЯМР. Как видно из выражения (229), основной причиной появления у исследуемого образца тороидного момента является наличие диполь-дипольного взаимодействия между спинами, которое разрушает первоначальную параллельную ориентацию спинов, заставляя их прецессировать с разной частотой вокруг постоянного магнитного поля. Если  $\hat{\mathcal{H}}_{dd} = 0$  в выражении (229), то  $\langle \hat{T}_j \rangle = 0$ . Так как шпур  $\text{Sp} \{ \hat{S}_{ay} \hat{S}_{ay} \} = \text{Sp} \{ \hat{1} \}$  и не зависит от  $a$ , его можно вынести из под знака суммы. В этом случае остается суммирование только по координатам спинов, а эта сумма равна нулю, так как начало координат выбрано в геометрическом центре системы. Аналогичная ситуация сразу после окон-

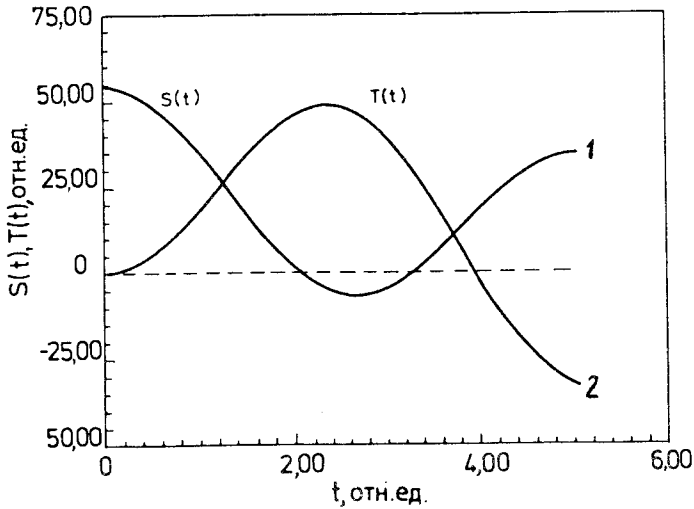


Рис. 10. Огибающие сигнала спада свободной прецессии магнитного (1) и тороидного (2) моментов после действия импульса. Для наглядности масштаб на кривой 2 увеличен по вертикали в 5 раз

чания импульса в момент времени  $t = t_p$ . Особенность тороидного отклика в том, что выражение для  $\langle \hat{T}_j \rangle$  содержит в явном виде координаты спинов, что позволяет значительно повысить информативность методов ЯМР, особенно при исследовании асимметричных «хиральных» систем.

Проводились аналитические (с помощью теории возмущений [17]) и численные расчеты тороидного отклика для модельных систем, состоящих из трех и четырех частиц, которые хорошо согласуются друг с другом. Для иллюстрации на рис.10 показаны огибающие спада свободной индукции магнитного и тороидного откликов для системы трех спинов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника с углом  $\alpha = \pi/2$ , ориентированного перпендикулярно постоянному магнитному полю (в этом случае отлична от нуля только  $z$ -компонента тороидного момента). На рис.11 и 12 приведены спектры, полученные после фурье-преобразования сигналов магнитного и тороидного отклика для  $\alpha = \pi/2$ . Для сравнения на рис.13 показан спектр тороидного поглощения при  $\alpha = \pi/3$ .

**4.2. Оценка условий наблюдений тороидного отклика.** При исследовании магнитного резонанса наблюдаемой величиной обычно является магнитный момент  $\mathbf{M}$  некоторой выделенной системы спинов, который представляет собой среднее от полного суммарного оператора спина

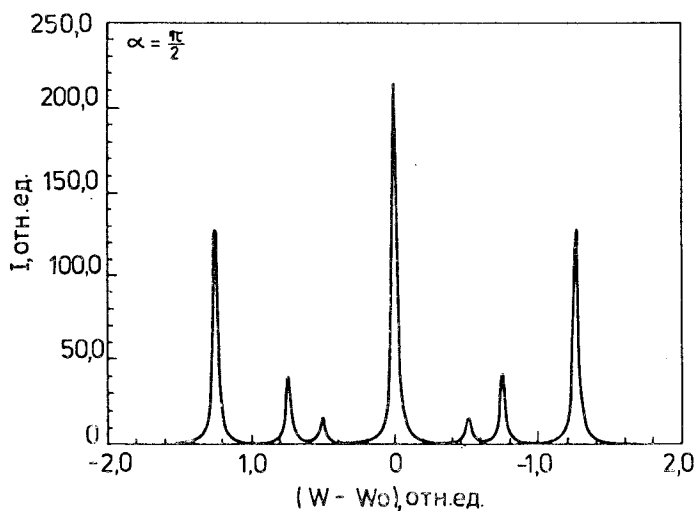


Рис. 11. Спектральные линии, полученные после фурье-преобразования сигналов свободной прецессии магнитного момента. Для наглядности в спектры искусственно введена ширина линии. Нуль соответствует основной частоте резонанса

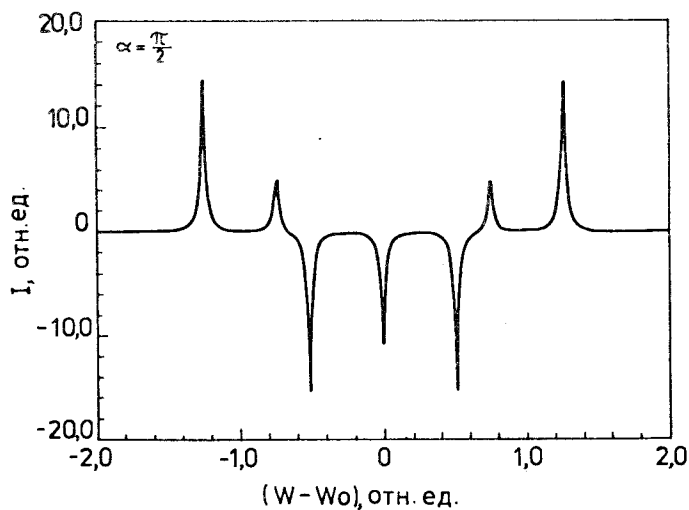


Рис. 12. Спектральные линии, полученные после фурье-преобразования сигналов свободной прецессии тороидного момента

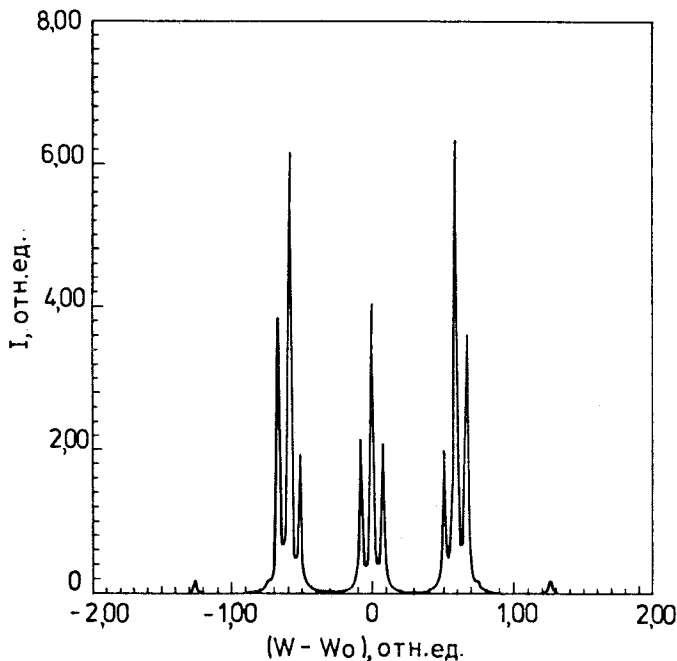


Рис. 13. Спектр поглощения для системы частиц, находящихся в вершинах равностороннего треугольника (тороидный резонанс)

$\hat{S} = \sum_a \hat{S}_a$ ;  $M = \langle \hat{S} \rangle$ ; угловые скобки здесь обозначают усреднение как по

квантовому состоянию, так и по «ансамблю» спиновых систем. Однако очевидно, что система спинов, распределенных в пространстве, каковой в действительности является ядерная подсистема (для определенности далее обсуждается система именно ядерных спинов), может описываться в дополнение к дипольному моменту  $M$  и другими мультиполями — квадрупольным, октупольным и т.д., которые более чувствительны к деталям пространственного распределения спинов. Тем не менее в ядерном резонансе поля высших мультиполей обычно не рассматриваются. Дело в том, что магнитное поле  $H_l$  мультиполя  $l$ -ранга падает с расстоянием как  $1/r^{2+l}$ . Рассматривая макроскопический образец размером  $L$  и суммируя поля, создаваемые каждым мультиполем, мы видим, что в дипольном случае (соответствующем  $l = 1$ ) полный дипольный момент растет как  $ML^3$  (здесь  $M$  — плотность дипольного момента), а его поле  $H_1$  на границе образца, которое

обычно наблюдается в эксперименте, меняется как  $ML^3/L^3$ , т.е. оно оказывается пропорциональным намагниченности  $M$ . В то же время поле  $H_l$  мультиполя более высокого ранга  $l > 1$ , имеющего объемную плотность  $Q_l$ , на границе образца убывает как  $H_l \sim Q_l / L^{l-1}$ , что и позволяет пренебрегать этим полем.

Однако существует один важный случай, когда поле мультиполя, описывающего систему ядерных спинов, ведет себя подобно полю магнитного диполя. Мы имеем в виду поле тороидного момента, который был введен и подробно исследован в работах [13—15]. Будем рассматривать ядерные спины как совокупность классических магнитных диполей  $\mathbf{m}_a = \langle \hat{\mathbf{S}}_a \rangle$  (здесь подразумевается то же самое усреднение, что и при введении суммарного магнитного момента), расположенных в точках пространства  $\mathbf{r}_a$ . Тороидный момент системы определяется как сумма произведений вида

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \sum_a [\mathbf{r}_a \mathbf{m}_a]. \quad (230)$$

Как показано в работах [13—15], статический (то есть не меняющийся со временем) тороидный момент не создает ни электрического, ни магнитного полей, а только лишь поле векторного потенциала, которое имеет вид

$$\mathbf{A} = \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{Tr}) - \mathbf{Tr}^2}{r^5}. \quad (231)$$

Это выражение может быть получено путем суммирования потенциалов  $A_a$ , которые создаются отдельными магнитными диполями  $\mathbf{m}_a$ , и последующим использованием обычного мультипольного разложения по степеням отношения размера системы к расстоянию до точки наблюдения. Один из вкладов в это разложение определяется тороидным моментом (230) и имеет вид (231). В ядерном магнитном резонансе средние значения спинов  $\mathbf{m}_a$  являются функциями времени, и вместе с ними будет зависеть от времени тороидный момент  $\mathbf{T}(t)$ , а также создаваемое им поле векторного потенциала (231). Но, как известно, производная векторного потенциала по времени пропорциональна электрическому полю

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} = \frac{\dot{\mathbf{T}}r^2 - 3\mathbf{r}(\dot{\mathbf{T}}r)}{cr^5}. \quad (232)$$

Это поле формально эквивалентно полю электрического диполя  $\mathbf{P}$ , имеющего величину  $\mathbf{P} = -\mathbf{T}/c$ , и может обнаруживать свое «тороидное происхождение» только в интерференционных опытах при изучении спектральных характеристик (см. [12], приложение 3). Как и у магнитного

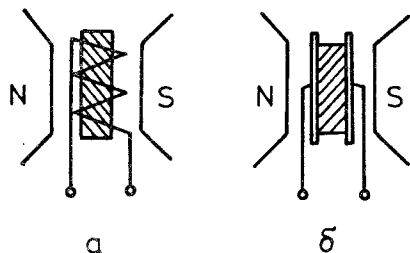
дипольного момента, поле образца с макроскопическими размерами  $L$  не зависит от  $L$  и целиком определяется плотностью электрического дипольного момента  $\mathbf{P}$ . Оценивая производную по времени в (232) как величину, пропорциональную частоте магнитного резонанса  $\omega$ , можно видеть, что электрическая составляющая поля отличается от магнитной на множитель, равный безразмерному параметру  $a\omega/c$ , где  $a$  — размер спиновой системы, или, если учесть, что  $\lambda = c/\omega$ , на множитель  $a/\lambda$ . Частоты ЯМР обычно лежат в диапазоне  $\omega \sim 10^6 + 10^9$  Гц, что соответствует длинам волн  $\lambda \sim 10 + 10^4$  см. При размерах  $a \sim 1$  см электрическое поле оказывается на несколько порядков меньше магнитного, но оно линейно растет с увеличением частоты резонанса.

Проведенные рассуждения ясно показывают, что следующим после магнитного момента  $\mathbf{M}$  «претендентом» для наблюдения в ЯМР является тороидный момент спиновой системы  $\mathbf{T}$ , причем он определяет электрическую составляющую электромагнитного поля, индуцируемого магнитодипольной системой в окружающем пространстве (здесь мы говорим о том, что поля именно индуцируются, а не излучаются, так как всюду рассматривается поле в «ближней зоне», которое обычно и измеряется в магнитном резонансе). Экспериментальная методика прецизионных измерений электрического поля в магнитном резонансе была недавно разработана и использована для измерения величины обратного влияния квадрупольного поля ядер на электронную подсистему Ханом с сотр. [14].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами рассмотрен один из способов возбуждения магнитного резонанса в пространственно распределенной спиновой системе с помощью неоднородного магнитного поля, основанный на взаимодействии вихревого поля с тороидным моментом системы спинов. В этом случае пространственная конфигурация поля «сравнивается» с конфигурацией системы, что позволяет «распознавать» расположение ядер. Данный метод может оказаться полезным, например, при исследовании изменений формы ориентированных макромолекул в растворах или поведения микрочастиц суспензии под влиянием внешних воздействий. Очевидно, для той же цели могут учитываться различного типа мультипольные взаимодействия более высоких порядков, рассмотренные в [10—13]. При этом могут быть обнаружены более тонкие детали структуры молекул (более высокие моменты функции распределения спинов по пространству). Проведенное в работе детальное рассмотрение показывает, что в процессе свободной индукции можно наблюдать не только сигнал от прецессирующего магнитного момента образца, но также сигнал от его тороидного момента. Магнитный момент наблю-

Рис. 14. Принципиальная схема устройства для наблюдения магнитного (а) и тороидного (б) откликов ядерной системы спинов



дается стандартными методами ЯМР, в основе которых лежит измерение ЭДС, индуцируемой в приемной катушке (рис.14,а). Как было показано в п.4.2, величина магнитного поля в этом случае пропорциональна намагниченности образца:  $H \sim M$ , а ЭДС в катушке — скорости изменения магнитного потока

$$\Phi_M \approx \frac{\omega}{c} ML^2, \quad (233)$$

где  $L^2$  — площадь поперечного сечения катушки, которую мы считаем по порядку величины равной квадрату размера образца  $L$ . Вследствие переменной тороидной поляризации образца у поля возникает электрическая компонента, на что указывалось во введении. Нетрудно показать, что разность потенциалов на обкладках конденсатора (рис.14,б) по порядку величины составит

$$\Phi_T \approx 4\pi PL \approx 4\pi TL \frac{\omega}{c}. \quad (234)$$

С помощью полученных формул может быть оценено отношение магнитного и тороидного сигналов:

$$\frac{\Phi_T}{\Phi_M} = \frac{4\pi \frac{\omega}{c} TL}{\frac{\omega}{c} ML^2} \sim \frac{a}{L}, \quad (235)$$

где для оценки было принято, что  $T \sim Ma$ , где  $a$  — размер спиновой системы. Величина  $a$  определяется радиусом пространственной корреляции системы спинов. Если спины не коррелированы, то тороидный сигнал усредняется до нуля. Если же  $a$  увеличивается (например, при возрастании пространственных флуктуаций взаимодействующих частиц в процессе фазового перехода жидкость — твердое тело), то, соответственно, будет возрастать и величина сигнала тороидного отклика.

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что наблюдение тороидного отклика дает новую возможность исследования пространственных корреляций в спиновой системе и тем самым расширяет сферу применения ЯМР.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрагам А. — Ядерный магнетизм. М.: ИИЛ, 1969.
2. Сликтер Ч. — Основы теории магнитного резонанса: Пер. с англ. Изд. 2-е. М.: Мир, 1981.
3. Лундин А.Г., Федин Э.И. — ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986.
4. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. — Магнитный резонанс и его применение в химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1970.
5. Эрнст Р.Р., Боденхаузен Г., Вокаун А. — Принципы ядерного магнитного резонанса в одном и двух измерениях: Пер. с англ. М.: Мир, 1990.
6. Уо Дж. — Новые методы ЯМР в твердых телах: Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
7. Pines A. — Lectures on Pulsed NMR. Proc. of the 100th School of Physics «Enrico Fermi», North Holland, Amsterdam, 1988, p.43.
8. Фаррар Р., Беккер Э. — Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР: Пер. с англ. М.: Мир, 1973.
9. Holl L.D., Norwood T.J. — J. Mag. Res., 1990, vol.88, p.192.
10. Дубовик В.М., Чешков А.А. — ЭЧАЯ, 1974, т.5, вып.3, с.791.
11. Dubovik V.M., Shabanov S.V. — In special issue «Essays on the Formal Aspects of Electromagnetic Theory». Ed. A.Lakhtakia, Singapore: WS, 1993, p.499.
12. Дубовик В.М., Тосунян Л.А. — ЭЧАЯ, 1983, т.14, вып.5, с.1193.
13. Dubovik V.M., Tugushev V.V. — Phys. Reports, 1990, vol.187, No.4, p.145.
14. Sleator T., Hahn E.L., Heaney M.B. et al. — Phys. Rev., 1988, vol.38B, No.13, p.8609.
15. Дубовик В.М., Лунегов И.В., Марценюк М.А. — Препринт ОИЯИ P14-92-321, Дубна, 1992.
16. Дубовик В.М., Лунегов И.В., Марценюк М.А. — В сб.: «Радиоспектроскопия» (под ред. И.Г.Шапошникова). Пермь: Из-во Перм. ун-та, 1993, с.38.
17. Дубовик В.М., Лунегов И.В., Марценюк М.А. — Препринт ОИЯИ P6-93-244, Дубна, 1993.
18. Dubovik V.M., Lunegov I.V., Martsenuyk M.A. — Toroid Excitation of Nuclear Magnetic Resonance. Ext. abstr. of XXVI Congress AMPERE (Athens, September 1992). Athens, 1992, p.587.
19. Давыдов А.С. — Квантовая механика. М.: Наука, 1963.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. — Квантовая механика. М.: Наука, 1989.
21. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. — Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч.1.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. — Механика. М.: Наука, 1984.
23. Переломов А. — Когерентные состояния. М.: Наука, 1987.
24. Vuorimäki A.H., Punkkinen M. — J. Phys.: Condens. Matter, 1989, vol.1, p.9219.
25. Дубовик В.М., Марценюк М.А., Марценюк Н.М. — ЭЧАЯ, 1993, т.24, вып.4, с.1056.
26. Желобенко Д.П., Штерн А.И. — Представления групп Ли. М.: Наука, 1983.
27. Марценюк М.А., Ощепков А.Ю. — В сб.: «Радиоспектроскопия» (под ред. И.Г.Шапошникова). Пермь: Из-во Перм. ун-та, 1985, с.205.
28. Марценюк М.А., Ощепков А.Ю. — В сб.: «Радиоспектроскопия» (под ред. И.Г.Шапошникова). Пермь: Из-во Перм. Ун-та, 1980, с.119.
29. Martsenuyk M.A., Shaposhnikov I.G. — J. of Mol. Structure, 1980, vol.58, p.323.

30. **Кляцкин В.И.** — Стохастическое описание динамики систем с флуктуирующими параметрами. М.: Наука, 1975.
31. **Корст Н.Н., Анциферова Л.И.** — УФН, 1978, т.126, вып.1, с.67.
32. **Зоммерфельд А.** — Механика. М.: Из-во ин. лит., 1947.
33. **Скороцкий Г.В.** — УФН, 1984, т.144, вып.4, с.681.
34. **Степанов В.В.** — Дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1959.
35. **Тонков Е.М.** — Риккати-уравнение. Математическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, т.4, 1984.
36. **Jaunes E.T.** — In: «Foundation of Radiation Theory and Quantum Electrodynamics». Ed. by A.Barut. N.Y.: Plenum, 1980.