

ВОЗМОЖНЫЕ P , T -НЕЧЕТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ МОЛЕКУЛ

В.Л.Варенцов, В.Г.Горшков, В.Ф.Ежов, М.Г.Козлов,
Л.Н.Лабзовский, В.Н.Фомичев

Предлагается использовать методы ЯМР спектроскопии для экспериментов по поиску P - и T -нечетных эффектов в молекулах. Сделаны оценки на точность таких эффектов, показана возможность понижения существующей верхней границы на величину электрического дипольного момента протона на два порядка.

Наиболее жесткое ограничение на величину электрического дипольного момента (ЭДМ) протона (а тем самым и на величину константы P , T -нечетного взаимодействия электрона с ядром) получено в эксперименте ¹, выполненном методом магнитного резонанса на молекулярном пучке молекул T1F. В настоящей работе мы покажем, что в принципе это ограничение можно еще усилить, используя прецизионные методы ² измерения сдвигов ЯМР.

Эффективное P , T -нечетное взаимодействие электронов с ядром можно записать в виде ³ в единицах $\hbar = e = 1$.

$$V_{P,T} = V_{P,T}^{(1)} + V_{P,T}^{(2)} = \frac{i a^2}{m^3} (Z g_1 S + g_2 I) [P, \delta(r - R)], \quad (1)$$

где m , S , P , r – масса, спин, импульс и координата электрона в молекуле; Z , I , R – заряд, спин и координата ядра; a – постоянная тонкой структуры, $g_{1,2}$ – константы P , T -нечетного взаимодействия нейтральных токов; [...] означает коммутатор.

С помощью методов ЯМР можно определить константу g_2 , ограничение на которую является одновременно ограничением на ЭДМ ядра $d_{\text{я}}$

$$g_2 \leftrightarrow \frac{a m^2}{M} d_{\text{я}}, \quad (2)$$

где M – масса ядра (см. обсуждение аналогичной связи между константой g_1 и ЭДМ электрона в ³).

Матричные элементы $\langle V_{P,T} \rangle$ быстро растут с ростом Z ($\langle V_{P,T}^{(2)} \rangle \sim Z^2$), поэтому выгодно использовать молекулы, содержащие тяжелое ядро. Магнитная сверхтонкая структура (СТС) уровней в таких молекулах определяется взаимодействием $V_{hf} = A \mu_e \mu_{\text{я}}$ (μ_e , $\mu_{\text{я}}$ – магнитные моменты электрона и ядра). Правда, для синглетного, невырожденного состояния (таким обычно является основное состояние молекулы) $\langle \mu_e \rangle = 0$. В этих условиях СТС определяется обычно электрическим квадрупольным моментом тя-

желого ядра. Если же $I = 1/2$, то квадрупольное взаимодействие отсутствует и СТС определяется поправками к V_{hf} , которые учитывают примесь возбужденных электронных состояний за счет взаимодействия электронного движения с вращением $V_{er} = B J L / L$ (орбитальный момент электронов в молекуле, J – полный момент вращения молекулы, B – вращательная постоянная)

$$\Delta E_{hf} = 2 \operatorname{Re} \sum_i \frac{\langle 0 | V_{hf} | i \rangle \langle i | V_{er} | 0 \rangle}{E_0 - E_i}, \quad (3)$$

где $|0\rangle$, $|i\rangle$; E_0, E_i – волновые функции и энергии основного и возбужденных электронных состояний молекулы. По порядку величины в тяжелых молекулах $\Delta E_{hf} \sim 10^5$ Гц.

Во внешнем магнитном поле с напряженностью H зеемановское расщепление уровней ΔE_H тяжелой молекулы в основном определяется взаимодействием $V_H = -\mu_x H$. При $H \sim 10^3$ Гс получаем $\Delta E_H \sim 10^6$ Гц. Следовательно, в таком поле, благодаря малости сверхтонкого взаимодействия ³ СТС молекулы оказывается разорванной и моменты μ_e, μ_y квантуются независимо на направление поля: $\Delta E_H \sim \mu_x H M_I$ (M_I – проекция спина ядра).

Если молекула помещена также во внешнее электрическое поле с напряженностью E , то с учетом взаимодействия $V_{P,T}^{(2)}$ возникает сдвиг частоты магнитного резонанса ³

$$\Delta E_E = 2 \operatorname{Re} \sum_{r'} \frac{\langle r | V_{P,T}^{(2)} | r' \rangle \langle r' | V_E | r \rangle}{E_r - E_{r'}}, \quad (4)$$

где $V_E = -dE$, d – оператор ЭДМ молекулы, $|r\rangle$, $|r'\rangle$, $E_r, E_{r'}$ – волновые функции и энергии вращательных состояний. В сильном магнитном поле $\langle V_{P,T} \rangle \langle V_E \rangle \sim M_I f (M^2)$, M – проекция полного момента J , f – некоторая функция.

Для двухатомных молекул в Σ -состоянии четность вращательного подуровня определяется его квантовым числом J . Суммирование в (4) проводится по состояниям с четностью, противоположной четности состояния $|r\rangle$.

Для многоатомных молекул – стереоизомеров обычно реализуются не состояния $|\pm\rangle$, а правые (левые) состояния $|R, L\rangle$. Суммирование в (4) проводится по вращательным состояниям той же спиральности R, L , которой обладает состояние $|r\rangle$, т.е. просто по состояниям правой (левой) молекулы. При этом $\langle R | V_{P,T} | R \rangle = -\langle L | V_{P,T} | L \rangle$; $\langle R | V_E | R \rangle = -\langle L | V_E | L \rangle$, так что знак поправки одинаков для R, L -молекул.

Основное отличие предлагаемого эксперимента типа ЯМР в жидкой фазе от соответствующего эксперимента на молекулярном пучке ¹ заключается в том, что в последнем случае можно изолировать определенный вращательный уровень, в то время как в первом случае сигнал снимается сразу со всех заселенных при данной температуре уровней. В случае двухатомной молекулы $E_{вр} = B J (J + 1)$ и при температуре $T = 100$ К для $B \sim 1 \text{ см}^{-1}$ (характерная величина для тяжелых молекул) заселены уровни с $J \lesssim 10$.

Для двухатомных молекул можно выделить зависимость матричных элементов от вращательных квантовых чисел ⁴ и, используя формулу (4), результирующий сдвиг частоты для эксперимента в жидкой фазе можно представить в виде

$$\Delta E_E = 2 \frac{\Delta E_E^\circ}{Z_0} \sum_{J,M} \sum_{J',M'} \frac{(2J+1)(2J'+1)}{J'(J'+1) - J(J+1)} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M & q & M \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}, \quad (5)$$

где Z_0 – статистическая сумма
$$= \frac{B J (J + 1)}{k T},$$

$$Z_0 = \sum_J (2J + 1) e \quad (6)$$

ΔE_E° – сдвиг частоты для пучкового эксперимента на нижнем вращательном уровне. Выражение под знаком сумм в (5), за исключением температурного множителя, антисимметрично относительно замены $JM \leftrightarrow J'M'$. Это значит, что различные члены суммы компенсируют друг друга тем больше, чем больше температура, (т.е. чем больше температурный множитель в единице). Раскрывая в (5) сумму по J' , M' и подставляя значения $3j$ -символов, получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_E &= \frac{\Delta E_E^\circ}{Z_0} \sum_{JM} \frac{1}{(2J+1)} \left(e^{-\frac{B J(J+1)}{k T}} - e^{-\frac{B (J+1)(J+2)}{k T}} \right) = \\ &= \frac{\Delta E_E^\circ}{Z_0} \left(\sum_{J=0}^{\infty} e^{-\frac{B J(J+1)}{k T}} - \sum_{J=1}^{\infty} e^{-\frac{B J(J+1)}{k T}} \right) = \frac{\Delta E_E^\circ}{Z_0}. \quad (7) \end{aligned}$$

Оценить статсумму Z_0 можно, заменяя экспоненциальное распределение заселенности прямоугольным, для которого $Z_0 = (J_{max} + 1)^2$. При этом получаем оценку

$$\Delta E_E \sim \frac{\Delta E_E^\circ}{J_{max}^2} \sim 10^{-2} \Delta E_E^\circ, \quad (T \sim 100 \text{ K}). \quad (8)$$

Аналогичные оценки можно провести для многоатомных молекул. В случае шарового волчка в формуле (5) нужно заменить $\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ на $\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -k' & q' & k \end{pmatrix}$, где k – проекция момента J на некоторое внутреннее направление и добавить суммирование по k, k' . При этом остаток суммы (5) будет пропорционален

$$\sum_M^{J_{max}} \sum_k^{J_{max}} \frac{1}{J_{max}} \sim J_{max}.$$

В выражении (6) для Z_0 теперь вместо множителя $(2J + 1)$ нужно поставить $(2J + 1)^2$, так что в прямоугольном приближении $Z_0 \sim J_{max}^3$. В результате приходим к той же самой оценке (8). Случай молекулы – симметричного волчка является промежуточным между линейной молекулой и шаровым волчком, так что оценка (8) должна быть справедлива и в этом случае.

Таким образом, для экспериментов в жидкой фазе существует фактор подавления $\sim 10^{-2}$ при $T \sim 100 \text{ K}$. Поскольку $B J_{max}^2 \cong k T$, этот фактор обратно пропорционален температуре. Его можно также уменьшить, выбирая молекулы с большим значением B , однако это требует больших значений напряженности внешнего электрического поля для компенсации вращательного знаменателя в (4) (без этой компенсации в выражении для ΔE_E возникает дополнительная малость). В случае $B \sim 1 \text{ см}^{-1}$ необходима напряженность $E \sim 10^4 \text{ В/см}^3$.

Прецизионные методы ЯМР спектроскопии позволяют измерять положение и сдвиги линий ЯМР с точностью $\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ Гц за время $\sim 100 \text{ с}^2$. Используя корреляцию сдвига

частоты резонанса с переключением электрического поля, можно еще улучшить точность, увеличивая время регистрации (накопление), не опасаясь долговременных нестабильностей резонансных условий, остаточной неоднородности магнитного поля и т.д.

Таким образом, учитывая, что в эксперименте ¹ точность регистрации составляла $8 \cdot 10^{-2}$ Гц, можно рассчитывать усилить приблизительно в 100 раз полученную в этом эксперименте верхнюю границу для ЭДМ ядра (в случае ядра с одним валентным протоном это будет также оценка на ЭДМ протона d_p) и довести эту границу до $d_p/e \sim 10^{-22}$ см.

Литература

1. *Hinds E.M., Sandars P.G.H.* Phys. Rev., 1980, A21, 471, 480.
2. *Каурин А.М., Фомичев В.Н.* ЖЭТФ, 1981, 80, 199 ; *Константинов Ю.С., Смирнов А.М.* ПТЭ, 1972, № 5, 134.
3. *Горшков В.Г., Лабзовский Л.Н., Москалев А.Н.* ЖЭТФ, 1979, 76, 414.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.; Наука, 1974 г., стр. 517.

Институт ядерной физики им. Б.П.Константинова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
27 мая 1982 г.