

антному результату, а именно к такому обобщению, в котором реализуется следующий

F-принцип. Вместо обычной лоренц-инвариантности действует нелинейная лоренц-инвариантность (описанного выше F -типа).

ЛИТЕРАТУРА

1. Асанов Г. С. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № 2. С. 8. (Moscow University Phys. Bull. 1996. N 2).

Поступила в редакцию
21.04.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1996. № 4

УДК 539.143.43

МЕТОД ПРОЕКЦИОННЫХ ОПЕРАТОРОВ В КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

В. С. Туманов

(кафедра радиофизики)

С помощью метода проекционных операторов получены общие формулы для частот, интенсивностей и фазовых факторов двумерных спектров первого порядка в корреляционной спектроскопии ядерного магнитного резонанса, соответствующих импульсному процессу $(\pi/2)_x - t_1 - (\pi/2)_x - t_2$.

1. Введение

В работах [1, 2] был предложен метод проекционных операторов для расчета импульсных процессов ЯМР и рассмотрены некоторые его применения. В настоящей работе этот метод применяется для расчета общих формул двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР (COSY), относящихся к произвольным спектрам первого порядка.

Отметим, что в случае спектров первого порядка метод проекционных операторов не является единственно возможным. Действительно, оператор спин-спиновой связи можно представить в виде суммы выражений $J_{jk}I_{jz}I_{kz}$, где I_j и I_k — не суммарные, а индивидуальные спины ядер (предполагается, что они равны $1/2$). При этом, как известно, достаточно учесть только взаимодействие между неэквивалентными ядрами. После этого свободная эволюция каждого спина определяется формулой

$$\begin{aligned} & \exp\{-iJ_{jk}I_{jz}I_{kz}t\} I_{kx} \exp\{iJ_{jk}I_{jz}I_{kz}t\} = \\ & = I_{kx} \cos(J_{jk}t/2) + 2I_{jz}I_{ky} \sin(J_{jk}t/2) \end{aligned} \quad (1)$$

и аналогичной формулой для I_{ky} . Равенство (1), справедливое для спинов $1/2$, может быть получено разными способами (например, с помощью соотношений коммутации). Основная задача здесь состоит в том, чтобы учесть все комбинации взаимодействий, число которых может быть велико.

Метод проекционных операторов, помимо его универсальности, имеет то преимущество, что, оперируя с суммарными спинами, упрощает получение общих формул. Это, в частности, иллюстрируется и расчетами данной статьи. Используемые здесь обозначения стандартные и совпадают с обозначениями статей [1, 2].

2. Корреляционная спектроскопия в системах $A_p X_q$

Рассчитывается импульсный процесс $(\pi/2)_x - t_1 - (\pi/2)_x - t_2$. Эта запись означает, что на систему сначала действует широкополосный импульс $\pi/2$ с поляризацией поля вдоль оси x , затем система свободно эволюционирует в течение времени t_1 и т. д. Подробнее различные эксперименты с использованием этого процесса и отдельные теоретические результаты обсуждаются в соответствующих разделах монографии [3]. Рассмотрим сначала систему из двух групп эквивалентных ядер $A_p X_q$. Спектр рассматривается как сумма подспектров $\{I_1, I_2\}$, где I_1 и I_2 — суммарные спины соответственно ядер A и X .

Исходный оператор плотности с точностью до несущественного числового слагаемого и мультипликативного коэффициента равен $-I_{1z} - I_{2z}$ (ось z направлена против постоянного магнитного поля). Первый $\pi/2$ -импульс переводит его в $-I_{1y} - I_{2y}$. Результат последующей эволюции за время t_1 определяется формулой (9) работы [1], и после прохождения второго $\pi/2$ -импульса получается выражение

$$F = \sum_{m_2} P_{m_2}(I_{2y}) [I_{1z} \cos(\omega_1 + Jm_2)t_1 + I_{1x} \sin(\omega_1 + Jm_2)t_1] + \\ + \sum_{m_1} P_{m_1}(I_{1y}) [I_{2z} \cos(\omega_2 + Jm_1)t_1 + I_{2x} \sin(\omega_2 + Jm_1)t_1], \quad (2)$$

где m_1 и m_2 — собственные значения операторов I_{1z} и I_{2z} ; P_{m_1} и P_{m_2} проекционные операторы; ω_1, ω_2 — собственные частоты во вращающейся системе координат; $J = J_{12}$.

Последний период свободной эволюции переводит это выражение в $\exp\{-i\mathcal{H}t_2\} F \exp\{i\mathcal{H}t_2\}$

(\mathcal{H} — спиновый гамильтониан). В итоге среднее значение y -компоненты намагниченности пропорционально

$$\text{Sp}[\exp\{i\mathcal{H}t_2\} I_{1y} \exp\{-i\mathcal{H}t_2\} F]$$

и соответствующему выражению с I_{2y} . Подставляя сюда (2), получаем сумму выражений

$$\sum_{m_2} \text{Sp}[\exp\{i\mathcal{H}t_2\} I_{1y} \exp\{-i\mathcal{H}t_2\} I_{1x} P_{m_2}(I_{2y})] \sin(\omega_1 + Jm_2)t_1 \quad (3)$$

и

$$\sum_{m_1} \text{Sp}[\exp\{i\mathcal{H}t_2\} I_{1y} \exp\{-i\mathcal{H}t_2\} I_{2z} P_{m_1}(I_{1y})] \cos(\omega_2 + Jm_1)t_1. \quad (4)$$

Вычисление шпуров в (3) и (4) приводит соответственно к формулам

$$\frac{1}{3} I_1(I_1 + 1)(2I_1 + 1) \sum_{m_2} \sum_{m_2'} \langle m_2' | P_{m_2}(I_{2y}) | m_2 \rangle \times \\ \times \sin(\omega_1 + Jm_2)t_1 \cdot \sin(\omega_1 + Jm_2')t_2 \quad (5)$$

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_1'} \langle m_1' | I_{1y} P_{m_1}(I_{1y}) | m_1 \rangle m_2 \cos(\omega_2 + Jm_1)t_1 \cdot \cos(\omega_1 + Jm_2)t_2. \quad (6)$$

Учитывая тождество $I_{1y} P_{m_1}(I_{1y}) = m_1 P_{m_1}(I_{1y})$, которое получается операторным унитарным преобразованием очевидного аналогичного соотношения для I_{2y} , и тождество $\sum_{m_1'} \langle m_1' | P_{m_1}(I_{1y}) | m_1 \rangle = 1$, приводим (6)

к простому виду

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} m_1 m_2 \cos(\omega_2 + Jm_1)t \cdot \cos(\omega_1 + Jm_2)t_2. \quad (7)$$

Формулы (5) и (7) соответствуют двум блокам частот, наблюдаемых в экспериментах двумерной спектроскопии — диагональному:

$$\Omega_1 = \omega_1 + Jm_2, \quad \Omega_2 = \omega_1 + Jm_2' \quad (8)$$

и недиагональному:

$$\Omega_1 = \omega_2 + Jm_1, \quad \Omega_2 = \omega_1 + Jm_2 \quad (9)$$

(Ω_1 и Ω_2 — компоненты двумерной частоты, соответствующие временам t_1 и t_2). Коэффициенты при тригонометрических функциях в (5) и (7) определяют интенсивности линий. Формулы для остальных блоков — диагонального ($\Omega_1 \approx \omega_2$, $\Omega_2 \approx \omega_2$) и недиагонального ($\Omega_1 \approx \omega_1$, $\Omega_2 \approx \omega_2$) — получаются из (5) и (7) заменой индексов $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$.

Для определения полных интенсивностей линий остается произвести суммирование по всем возможным значениям I_1 , I_2 с учетом кратности состояний. В формуле (7) коэффициенты не зависят от значений I_1 , I_2 . Поэтому упомянутое суммирование сводится к умножению на число возможных вариантов для значения m_1 :

$$\binom{p}{p/2 + m_1} = p! / [(p/2 + m_1)! (p/2 - m_1)!]$$

и аналогично для m_2 . Таким образом, интенсивности для частот (9) определяются формулой

$$\binom{p}{p/2 + m_1} \binom{q}{q/2 + m_2} m_1 m_2 \quad (10)$$

($p/2 \geq m_1 \geq -p/2$; $q/2 \geq m_2 \geq -q/2$), p и q — числа ядер в системе $A_p X_q$; предполагается, что спины ядер равны $1/2$.

Интенсивности линий для частот блока (8) равны произведению величин

$$\frac{1}{3} \sum_{I_1} I_1 (I_1 + 1) (2I_1 + 1) \quad (11)$$

и

$$\sum_{I_2} \langle m_2' | P_{m_2}(I_{2y}) | m_2 \rangle. \quad (12)$$

Сумма (11) равна

$$2 \sum_{I_1} \sum_{m_1} |\langle m_1 - 1 | I_{1x} | m_1 \rangle|^2 = p^{2p-2} \quad (13)$$

(см., напр., [4, с. 42]).

3. Применение представления невзаимодействующих эквивалентных ядер

Рассчитаем сумму (12). Для простоты обозначений индекс «2» опускаем:

$$\sum_I \langle m' | P_m(I_y) | m' \rangle. \quad (14)$$

Реальные состояния системы эквивалентных ядер являются состояниями с определенными значениями суммарного спина I , возникающими в результате спин-спинового взаимодействия. Однако взаимодействие между эквивалентными ядрами не влияет на вид спектра. Поэтому при расчетах можно оперировать с невзаимодействующими эквивалентными ядрами. Этот подход будет использован при расчете суммы (14).

Пусть n — количество отдельных спинов, равных $1/2$. Представим I_y в виде суммы: $I_y = \sum_{i=1}^n I_{iy}$ (в этом разделе I_i обозначают спины отдельных ядер). Обозначим максимальное значение I через I_0 и представим проекционный оператор P_{I_0} в виде произведения:

$$P_{I_0}(I_y) = (I_{1y} + 1/2)(I_{2y} + 1/2) \dots (I_{ny} + 1/2). \quad (15)$$

$P_m(I_y)$ получены из $P_m(I_z)$ заменой $I_z \rightarrow I_y$. Поэтому формула типа (15), справедливая для z -компонент, будет справедлива и для y -компонент, переход от z -компонент к y -компонентам осуществляется упомянутым в разделе 2 операторным унитарным преобразованием. Диагональный матричный элемент от оператора (15) по состояниям $|m'\rangle = |m'_1, m'_2, \dots, m'_n\rangle$ ($m'_i = \pm 1/2$) равен $(1/2)^n$, так как I_{iy} не имеют диагональных элементов. Для вычисления суммы по I остается учесть число различных базисных векторов для заданного m' . В результате получаем

$$\sum_I \langle m' | P_{I_0}(I_y) | m' \rangle = 2^{-n} \binom{n}{n/2 + m'}.$$

Следующему значению $m = I_0 - 1$ соответствует формула

$$\begin{aligned} P_{I_0-1}(I_y) = & (1/2 - I_{1y})(I_{2y} + 1/2) \dots (I_{ny} + 1/2) + \\ & + (I_{1y} + 1/2)(1/2 - I_{2y})(I_{3y} + 1/2) \dots (I_{ny} + 1/2) + \\ & + \dots + (I_{1y} + 1/2) \dots (I_{n-1y} + 1/2)(1/2 - I_{ny}). \end{aligned} \quad (16)$$

Выражение (14) для этого случая равно вкладу от каждого слагаемого (16), умноженному на количество слагаемых:

$$\sum_I \langle m' | P_{I_0-1}(I_y) | m' \rangle = 2^{-n} \binom{n}{n/2 + m'} \binom{n}{n-1}.$$

Продолжая эти рассуждения, получаем окончательную формулу:

$$\sum_I \langle m' | P_m(I_y) | m' \rangle = 2^{-n} \binom{n}{n/2 + m'} \binom{n}{n/2 + m}. \quad (17)$$

Возвращаясь к исходным обозначениям $n=q$, $m=m_2$ и умножая на (13), получаем итоговую формулу для интенсивности линий диагонального блока (8):

$$p2^{p-q-2} \binom{q}{q/2+m_2'} \binom{q}{q/2+m_2}, \quad (18)$$

$$q/2 \geq (m_2, m_2') \geq -q/2.$$

4. Обобщение на произвольный спектр первого порядка

Рассмотрим обобщение полученных формул на случай произвольного спектра первого порядка $A_{p_1} N_{p_2} \dots X_{p_n}$. Пусть широкополосное облучение распространяется на все подспектры, тогда в формуле (3) вместо $P_{m_2}(I_{2y})$ появится произведение $\prod_{k \neq 1} P_{m_k}(I_{ky})$. Вместо частот (8)

имеем в данном случае

$$\Omega_1 = \omega_1 + \sum_{k \neq 1} J_{1k} m_k, \quad \Omega_2 = \omega_1 + \sum_{k \neq 1} J_{1k} m_k'. \quad (19)$$

Каждый проекционный оператор дает множитель вида (17). Поэтому интенсивности линий с частотами (19) определяются формулой

$$p_1 2^{p_1-2} \prod_{k \neq 1} 2^{-p_k} \binom{p_k}{p_k/2+m_k'} \binom{p_k}{p_k/2+m_k}. \quad (20)$$

Аналогично — для всех остальных диагональных участков двумерного спектра.

Для недиагонального участка (на пересечении частот ω_1 и ω_2) вместо (9) имеем

$$\Omega_1 = \omega_2 + \sum_{k \neq 2} J_{2k} m_k, \quad \Omega_2 = \omega_1 + \sum_{k \neq 1} J_{1k} m_k'. \quad (21)$$

В формулу (4) надо дополнительно ввести произведение $P_{m_2}(I_{2y}) \times \dots \times P_{m_n}(I_{ny})$. Шпуры от этих операторов равны 1. Остается просуммировать по всем I_k для заданного m_k , что сводится к умножению на число состояний. В итоге вместо (10) получаем

$$m_1 m_2 \prod_k \binom{p_k}{p_k/2+m_k}. \quad (22)$$

Рассмотрим теперь случай, когда широкополосное облучение распространяется только на область частот ω_1 и ω_2 . Формула (22) не изменится, так как оператор $P_{m_k}(I_{kz})$ дает тот же результат, что и $P_{m_k}(I_{ky})$.

В формулу (3) надо ввести $\prod_{k \neq 1,2} P_{m_k}(I_{kz})$, при вычислении шпуров

$\sum_{m_k} \langle m_k | \dots | m_k' \rangle$ это приведет к тому, что в выражении останутся только матричные элементы с $m_k' = m_k$. Таким образом, частоты будут

иметь вид

$$\Omega_1 = \omega_1 + J_{12}m_2 + \sum_{k \neq 1,2} J_{1k}m_k, \quad (23)$$

$$\Omega_2 = \omega_1 + J_{12}m_2 + \sum_{k \neq 1,2} J_{1k}m_k.$$

Суммирование по I_k сводится к умножению на число возможных вариантов для заданного значения m_k . В итоге линии с частотами (23) имеют следующие интенсивности:

$$p_1 2^{p_1 - p_2 - 2} \binom{p_2}{p_2/2 + m_2} \prod_{k \neq 1} \binom{p_k}{p_k/2 + m_k}. \quad (24)$$

Полученные формулы дают полное теоретическое описание рассмотренного процесса в случае произвольных спектров первого порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов В. С. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. № 5. С. 21 (Moscow University Phys. Bull. 1993. N 5. P. 18).
2. Туманов В. С. // Там же. 1993. № 6. С. 3. (Ibid. 1993. N 6. P. 1).
3. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М., 1990.
4. Туманов В. С. Введение в теорию спектров ЯМР. М., 1988.

Поступила в редакцию
10.11.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1996. № 4

УДК 539.12.01

О СООТНОШЕНИИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ ШРЕДИНГЕРА

Ю. И. Воронцов

(кафедра молекулярной физики и физических измерений)

Исследованы особенности состояний, на которых в соотношении неопределенностей Шрёдингера $\Delta^2 A \Delta^2 B \geq (\hbar^2/4) |\langle C \rangle|^2 / (1-r^2)$ ($\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}] / i\hbar$, r — коэффициент корреляции \hat{A} и \hat{B}) имеет место знак равенства. Показано, что если независимо от состояния можно получить $\langle C \rangle = 0$ путем простого изменения начала отсчета, то состояние $|\Psi\rangle$, удовлетворяющее равенству в соотношении Шрёдингера, является собственным состоянием оператора \hat{A} или \hat{B} и не соответствует аналитическому решению уравнения $\hat{A}|\Psi\rangle = \alpha \hat{B}|\Psi\rangle$ (α — с-число). Показано, что в случае $\hat{A} = \hat{p}^2$, $\hat{B} = \hat{x}$ состояние, на котором асимптотически выполняется равенство $\Delta^2 p^2 \Delta^2 x = (\hbar^2/4) |\langle p \rangle|^2$, можно рассматривать как предел гауссовского при $\Delta p \rightarrow 0$.

Соотношение Гейзенберга между дисперсиями координаты и импульса

$$\Delta^2 x \Delta^2 p \geq \hbar^2/4 \quad (1)$$

с годами усложнялось и обобщалось. Было доказано, что для любых эрмитовых операторов A и B справедливо соотношение

$$\Delta^2 A \Delta^2 B \geq (\hbar^2/4) |\langle C \rangle|^2 / (1-r^2), \quad (2)$$

где