

5. Асанов Г.С. // Там же. 1995. №4. С. 7 (Ibid. 1995. N4. P.6).
 6. Асанов Г.С. // Там же. 1996. №1. С. 18 (Ibid. 1996. N1. P.15).
 7. Асанов Г.С. // Там же. №2. С. 8 (Ibid. N2. P.6).
 8. Асанов Г.С. // Там же. №3. С. 8 (Ibid. N3. P.1).

9. Asanov G.S. // Repots on Math. Phys. 1997. 39, N1. P.69.
 10. French A.P. Special Relativity. N.Y., 1968.

Поступила в редакцию
25.03.96

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 539.143.43

ТЕОРИЯ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ЯМР С ЭСТАФЕТНЫМ ПЕРЕНОСОМ КОГЕРЕНТНОСТИ

В.С.Туманов

(кафедра радиофизики)

С помощью метода проекционных операторов рассчитаны двумерные спектры ЯМР для варианта корреляционной спектроскопии с эстафетным переносом когерентности. Рассмотрены произвольные спектры первого порядка от систем с тремя группами эквивалентных ядер. Формулируются некоторые общие расчетные правила метода проекционных операторов.

1. Введение

В статье изложена теория двумерных спектров ЯМР для последовательности импульсов

$$(\pi/2)_x - t_1 - (\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_x - \tau/2 - (\pi/2)_x - t_2, \quad (1)$$

осуществляющей эстафетный перенос когерентности [1,2]. В результате такого эксперимента в системах $A_p N_q X_r$, для которых $J_{12} = 0$, а $J_{13}, J_{23} \neq 0$, на плоскости двумерных частот появляются сигналы в области двумерной частоты (ω_1, ω_2) , свидетельствующие о наличии косвенной связи $A \rightarrow X \rightarrow N$, эта информация используется для анализа спектров (индексы 1,2,3 обозначают соответственно ядра A, N, X). Более подробные сведения об экспериментах и ссылки на другие работы можно найти в монографиях [3, раздел 8.3.4] и [4, раздел 8.4.4]. В [3] приводится также теоретический результат для случая трех ядер со спином $1/2$. В настоящей статье рассмотрен общий случай спектров $A_p N_q X_r$ и используется методика проекционных операторов [5,6]. Теория корреляционных экспериментов с прямой передачей когерентности была изложена в статье [7].

Рассчитывая конкретные импульсные процессы ЯМР, следует также иметь в виду перспективу построения общей теории этих процессов. Такая теория должна содержать систему достаточно общих правил, унифицирующих процесс расчета. В данной статье при изложении расчета процесса (1) формулируются некото-

рые из таких правил, которые могут быть использованы и в других случаях.

Обозначения, применяемые в статье, в большинстве случаев стандартные и соответствуют обозначениям работ [5-7].

2. Некоторые общие правила и приемы расчетной методики

В качестве первого примера общего правила можно назвать независимость от взаимодействия между эквивалентными ядрами. Это правило, известное в теории одномерных спектров, распространяется и на любой импульсный процесс и сразу следует из коммутативности гамильтонианов спин-спинового взаимодействия между эквивалентными ядрами с остальной частью полного гамильтониана и с оператором плотности. Эта коммутативность существует только в том случае, когда эквивалентные (в смысле химического сдвига) ядра одновременно магнитно-эквивалентны. К таким системам и относится данное правило.

Сущность метода проекционных операторов состоит в том, что с его помощью осуществляется спектральное разложение оператора плотности. Поясним это на примере процесса (1). Все импульсы предполагаются здесь широкополосными. Первый импульс осуществляет поворот на угол $\pi/2$ вокруг оси x и переводит составляющие исходного оператора плотности $-I_{iz}$ в $-I_{iy}$. Выбе-

рем, например, компоненту $-I_{1y}$. Согласно формуле (9) статьи [5], после первого периода свободной прецессии $-I_{1y}$ переходит в

$$-\sum_{m_3} P_{m_3}(I_{3z}) [I_{1y} \cos(\omega_1 + J_{13}m_3)t_1 - I_{1x} \sin(\omega_1 + J_{13}m_3)t_1]. \quad (2)$$

(В отличие от статьи [5] собственные частоты во вращающейся системе координат так же, как и в [7], обозначаются здесь ω_j , а обозначения Ω_1 и Ω_2 используются для компонент частоты двумерного резонанса.) Частотно-временная зависимость вида (2) возникает во всех процессах, начинающихся с широкополосного импульса. Она соответствует эволюции состояния с одноквантовой когерентностью. То же самое относится и к заключительному этапу (в данном случае на временном интервале t_2). Действительно, наблюдаемая величина — y -компонента намагниченности, например, для спинов с номером 2, пропорциональна выражению $\text{Sp}[I_{2y} \exp(-i\mathcal{H}t_2)\rho \exp(i\mathcal{H}t_2)]$, где ρ — оператор плотности в начале периода t_2 . Представим последнее выражение в виде $\text{Sp}[\exp(i\mathcal{H}t_2)I_{2y} \exp(-i\mathcal{H}t_2)\rho]$. Согласно формуле (9) из [5],

$$\begin{aligned} \exp(i\mathcal{H}t_2)I_{2y} \exp(-i\mathcal{H}t_2) &= \\ &= \sum_{m'_3} P_{m'_3}(I_{3z}) [I_{2y} \cos(\omega_2 + J_{23}m'_3)t_2 + \\ &+ I_{2x} \sin(\omega_2 + J_{23}m'_3)t_2]. \quad (3) \end{aligned}$$

Причина появления выражения (3), подобного выражению (2), состоит в том, что на последнем этапе наблюдения из всего оператора плотности выделяется лишь его часть, соответствующая одноквантовой когерентности.

Рассмотрим теперь промежуточный этап $\tau/2 - (\pi)_x - \tau/2$. Нетрудно получить общее правило для определения эволюции системы в таком процессе. Соответствующий унитарный оператор представим в виде $\exp(-i\mathcal{H}\tau/2) \exp(i\pi I_x) \exp(-i\mathcal{H}\tau/2) \exp(-i\pi I_x) \exp(i\pi I_x)$ (I_x — оператор проекции суммарного спина). Произведение трех центральных сомножителей равно $\exp(-i\tilde{\mathcal{H}}\tau/2)$, где $\tilde{\mathcal{H}}$ отличается от \mathcal{H} измененным знаком зеемановской части гамильтониана. Используя равенство $\exp(-i\mathcal{H}\tau/2) \exp(-i\tilde{\mathcal{H}}\tau/2) = \exp\{-i(\mathcal{H} + \tilde{\mathcal{H}})\tau/2\}$, справедливое для спектров первого порядка (\mathcal{H} и $\tilde{\mathcal{H}}$ коммутируют между собой), приходим к заключению, что на этапе $\tau/2 - (\pi)_x - \tau/2$ достаточно воспользоваться формулами (9), (10) из [5], исключив из них Ω_j . Предварительно надо изменить знак у I_{jy} . Воздействие на I_{jz} сводится только к изменению знака.

Применяя эти формулы к операторной функции, в данном случае к $P_{m_3}(I_{3y})$, нет необходимости вводить проекционные операторы в аргумент, их достаточно учесть только один раз — в виде общих множителей:

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} P_{m_1}(I_{1z}) P_{m_2}(I_{2z}) P_{m_3}(g_{m_1 m_2}), \quad (4)$$

где $g_{m_1 m_2} = -\exp(-i\varphi_{m_1 m_2} I_{3z}) I_{3y} \exp(i\varphi_{m_1 m_2} I_{3z}) = -I_{3y} \cos \varphi_{m_1 m_2} + I_{3x} \sin \varphi_{m_1 m_2}$, $\varphi_{m_1 m_2} = (J_{13}m_1 + J_{23}m_2)\tau$.

Для дальнейшего расчета выражение (4) удобно представить в виде

$$\begin{aligned} \sum_{m_1} \sum_{m_2} P_{m_1}(I_{1z}) P_{m_2}(I_{2z}) \exp(-i\varphi_{m_1 m_2} I_{3z}) \times \\ \times P_{m_3}(-I_{3y}) \exp(i\varphi_{m_1 m_2} I_{3z}). \end{aligned}$$

В конечном итоге для оператора плотности сразу после последнего $\pi/2$ -импульса получается следующее выражение:

$$\begin{aligned} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} P_{m_1}(I_{1y}) \times \\ \times P_{m_2}(I_{2y}) \cdot \exp(-i\varphi_{m_1 m_2} I_{3y}) P_{m_3}(I_{3z}) \exp(i\varphi_{m_1 m_2} I_{3y}) \times \\ \times \left[-I_{1y} \cos(\omega_1 + J_{13}m_3)t_1 + \right. \\ \left. + \sum_{m''_3} P_{m''_3}(I_{3y}) (I_{1x} \cos J_{13}m''_3\tau - I_{1z} \sin J_{13}m''_3\tau) \times \right. \\ \left. \times \sin(\omega_1 + J_{13}m_3)t_1 \right]. \quad (5) \end{aligned}$$

Отсюда видно, что при последующем вычислении шпуров появятся функции

$$f_{m_3 m'_3}(\varphi_{m_1 m_2}) = \langle m_3 | \exp(i\varphi_{m_1 m_2} I_{3y}) | m'_3 \rangle. \quad (6)$$

Функции такого типа возникают и при расчетах других процессов, содержащих промежуточные интервалы свободной эволюции. Функции $f_{mm'}(\varphi)$ известны из теории двойного резонанса. Традиционное выражение для $f_{mm'}(\varphi)$ (оно приводится, например, в [8, с.185]) представляет собой степенной ряд тригонометрических функций половинного аргумента. В работе [5] был предложен вывод этих функций в другой форме, которая соответствует их спектральному разложению с целыми или полуцелыми коэффициентами кратности (в зависимости от целого или полуцелого значения спина I). Поскольку в данный расчет такие функции входят квадратично, то коэффициенты кратности получаются целочисленными, до $2I$ включительно. Полученные частоты комбинируются затем с частотами от остальной части выражения (5). Таким образом, метод проекционных операторов дает спектральное разложение и на промежуточных этапах, соответствующих эволюции состояний многоквантовой когерентности.

Приведем тождества для $f_{mm'}$, доказанные в [8, с.188-189]:

$$f_{mm'}(-\varphi) = f_{m'm}(\varphi), f_{-m-m'}(\varphi) = f_{m'm}(\varphi).$$

Можно также доказать тождество $f_{m'm}^2(\varphi) = f_{mm'}^2(\varphi)$.

3. Вычисление шпуров

Для расчета недиагонального блока двумерных частот $(\Omega_1, \Omega_2) \approx (\omega_1, \omega_2)$ надо вычислить шпур от произведения операторов (3) и (5), для расчета диагонального блока $(\Omega_1, \Omega_2) \approx (\omega_1, \omega_1)$ вычисляется шпур от произведения оператора $\sum_{m'_3} P_{m'_3}(I_{3z}) [I_{1y} \cos(\omega_1 + J_{13}m'_3)t_2 + I_{1z} \sin(\omega_1 + J_{13}m'_3)t_2]$ и оператора (5). Шпуры по состояниям каждой группы эквивалентных ядер вычисляются отдельно.

Рассмотрим некоторые общие правила, применяемые при расчете шпуров. Индексы, определяющие номер группы эквивалентных ядер, для простоты не выписываются. Операторные равенства и шпуры инвариантны относительно унитарных преобразований. Например, из равенства $I_z P_m(I_z) = m P_m(I_z)$ получается $I_y P_m(I_y) = m P_m(I_y)$ с помощью унитарного преобразования $\exp(i\pi I_x/2) I_z \exp(-i\pi I_x/2) = I_y$. Аналогично, из равенства $\text{Sp} P_m(I_z) = 1$ следует $\text{Sp} P_m(I_y) = 1$. В общем же случае выполняется следующее правило: операторные равенства остаются в силе, а шпуры не меняют своего значения при обходной замене проекций с изменением знака одной из проекций (например, $I_z \rightarrow I_y, I_y \rightarrow -I_z$; одна из проекций может отсутствовать). В некоторых случаях удобно переводить $P_m(I_y)$ в $P_m(I_z)$ с последующей подстановкой $P_m(I_z) = |m\rangle\langle m|$.

Поворотам на угол π соответствует изменение знака операторов двух проекций. Например, $\text{Sp}(I_x^{2n+1} I_y^{2r+1} I_z^{2s})$ (n, r, s — целые, включая нуль) равен $-\text{Sp}(I_x^{2n+1} I_y^{2r+1} I_z^{2s})$ (поворот вокруг оси y); следовательно шпур равен нулю. Точно так же равен нулю шпур от $(I_x^{2n+1} I_y^{2r} I_z^{2s})$ (операторы проекций не обязательно должны быть сгруппированы и могут быть расположены в произвольном порядке). Таким образом, ненулевыми являются шпуры от операторов, содержащих только четные степени проекций спинов или только нечетные, но в последнем случае должны присутствовать все проекции. Проекционные операторы P_m являются полиномами, содержащими как четные, так и нечетные степени аргумента, исключение составляет лишь оператор P_0 , содержащий только четные степени. Нулевая степень включается в число четных степеней.

При расчете шпуров наряду с функциями $f_{mm'}$ возникают выражения

$$h_{m'', m''', m'} = \langle m''' | P_{m''}(I_y) | m' \rangle. \quad (7)$$

Они подчиняются соотношениям

$$h_{m'', m''', m'}^* = h_{-m'', m''', m'}. \quad (8)$$

Можно также показать, что для $m''' - m'$ четных они действительны, а для $m''' - m'$ нечетных — мнимые. Кроме того,

$$h_{m'', -m''', -m'} = h_{m'', m', m''}. \quad (9)$$

Эти свойства доказываются с помощью замены $P_{m''}(I_y) = \exp(-i\pi I_x/2) P_{m''}(I_z) \exp(i\pi I_x/2)$, $P_{-m''}(I_y) =$

$P_{m''}(-I_y) = \exp(i\pi I_x/2) P_{m''}(I_x) \exp(-i\pi I_x/2)$ с учетом того, что матричные элементы от I_x действительны. Величины (7) вычисляются непосредственно с использованием явных выражений для проекционных операторов.

4. Общие формулы двумерных спектров для процесса с эстафетным переносом когерентности

Применение перечисленных выше правил приводит к следующему результату.

Недиагональный блок частот:

$$\sum_{m_3} \sum_{m'_3} A_{m_3 m'_3} \cos(\omega_1 + J_{13}m_3)t_1 \cos(\omega_2 + J_{23}m'_3)t_2, \quad (10)$$

$$A_{m_3 m'_3} = - \sum_{m_1} \sum_{m_2} m_1 m_2 f_{m_3 m'_3}^2(\varphi_{m_1 m_2}). \quad (11)$$

Диагональный блок частот:

$$\sum_{m_3} \sum_{m'_3} [B_{m_3 m'_3} \cos(\omega_1 + J_{13}m_3)t_1 \cos(\omega_1 + J_{13}m'_3)t_2 + C_{m_3 m'_3} \sin(\omega_1 + J_{13}m_3)t_1 \cdot \sin(\omega_1 + J_{13}m'_3)t_2], \quad (12)$$

$$B_{m_3 m'_3} = - \sum_{m_1} \sum_{m_2} m_1^2 f_{m_3 m'_3}^2(\varphi_{m_1 m_2}), \quad (13)$$

$$C_{m_3 m'_3} =$$

$$= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m''_3} \sum_{m'''_3} f_{m_3 m'_3}(\varphi_{m_1 m_2}) f_{m_3 m''_3}(\varphi_{m_1 m_2}) \cdot h_{m''_3, m'''_3, m'_3} \times \{ (1/2)[I_1(I_1 + 1) - m_1^2] \cos J_{13}m''_3 \tau - (i/2)m_1 \sin J_{13}m''_3 \tau \} \quad (14)$$

Выражения (10), (12) должны быть просуммированы по всем значениям I_j , возникающим при суммировании спинов эквивалентных ядер. Ввиду ограниченного размера статьи результаты для отдельных частных случаев здесь не приводятся.

В заключение отметим одну особенность полученных формул, которая может проявиться и при других расчетах. Выражение (14) содержит комплексные коэффициенты. Это связано с тем обстоятельством, что используемое здесь спектральное разложение оператора плотности привело к неэрмитовым амплитудам. Однако полный оператор плотности эрмитов, и полное выражение для шпура должно быть действительным. В частности, в данном случае хорошо видно, что суммирование по m''_3 в (14) приводит к исключению мнимых составляющих — слагаемые с m''_3 и $-m''_3$ компенсируются вследствие тождества (8). В общем же случае достаточно воспользоваться следующим приемом: если в коэффициентах появятся мнимые составляющие, то их можно просто отбросить, так как они обязаны скомпенсировать друг

друга вследствие эрмитовости полного оператора плотности. В принципе, возможно получение и эрмитовых амплитуд спектрального разложения путем симметризации исходных операторов на ранних стадиях расчета. Например, в выражении (2) $P_{m_3}(I_{3z})I_{1y}$ следует заменить на $[P_{m_3}(I_{3z})I_{1y} + I_{1y}P_{m_3}(I_{3z})]/2$. Однако в этом нет особой необходимости, и достаточно воспользоваться сформулированным выше правилом.

Литература

1. Eich G.W., Bodenhausen G., Ernst R. // J. Am. Chem. Soc. 1982. 104. P.3731.
2. Bolton P.H., Bodenhausen G. // Chem. Phys. Lett. 1982. 89. P.139.
3. Эрнст Р., Боденгаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М., 1990.

4. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М., 1992.
5. Туманов В.С. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. №5. С.21 (Moscow University Phys. Bull. 1993. N5. P.18).
6. Туманов В.С. // Там же. 1993. №6. С.3 (Ibid. 1993. N6. P.1).
7. Туманов В.С. // Там же. 1996. №4. С.7 (Ibid. 1996. N4).
8. Туманов В.С. Введение в теорию спектров ЯМР. М., 1988.

Поступила в редакцию
08.04.96

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 539.12.01

ОСЦИЛЛЯЦИИ НЕЙТРИНО В ЗАМАГНИЧЕННОЙ НЕЙТРОННОЙ ЗВЕЗДЕ С УЧЕТОМ РЕАЛИСТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

А.М.Егоров, Г.Г.Лихачев, А.И.Студеникин

(кафедра теоретической физики, кафедра квантовой статистики и теории поля)

С учетом изменения плотности вещества нейтронной звезды, описывающегося реалистическим уравнением состояния, детально рассмотрен "пограничный эффект", в основе которого лежат осцилляции нейтрино в магнитном поле — переход под действием магнитного поля половины активных нейтрино в стерильные при выходе нейтрино за пределы нейтронной звезды. На основе проведенных численных расчетов сделан вывод, что осцилляции нейтрино могут становиться существенными в областях вблизи границы нейтронной звезды и до расстояний порядка 600 радиусов звезды.

Известно, что при наличии у нейтрино ненулевого магнитного или переходного момента возможно возникновение нейтринных осцилляций, вызванных взаимодействием нейтрино с магнитным полем, интенсивность которого характеризуется величиной $\tilde{\mu}B_{\perp}$ (где $\tilde{\mu}$ — магнитный (переходный) момент нейтрино, B_{\perp} — проекция вектора напряженности магнитного поля на плоскость, перпендикулярную импульсу нейтрино). Такие осцилляции могут служить основой для решения проблемы солнечных нейтрино [1,2]. Проведенные исследования (см., напр., [3] и цитированную там литературу) показывают, что в солнечных полях с напряженностью $B \sim 10^5$ Гс нейтринные осцилляции могут становиться существенными даже с учетом современных эксперимен-

тальных ограничений на верхнюю границу величины магнитного момента нейтрино [4] (которые колеблются от $5 \cdot 10^{-13} \mu_B$ до $7 \cdot 10^{-10} \mu_B$).

Интерес к исследованиям нейтринных осцилляций в магнитном поле связан также и с ролью, которую играют нейтрино при взрыве сверхновых и при остывании нейтронных звезд, где, по современным оценкам, напряженность магнитного поля на поверхности нейтронной звезды может достигать громадных величин: $B \sim 10^{12} - 10^{14}$ Гс [5-7], а во внутренних областях — еще больших, вплоть до $B \sim 10^{16}$ Гс (см., напр., [8]).

Вопрос о нейтринных осцилляциях в условиях нейтронных звезд неоднократно рассматривался в литературе (см., напр., [3, 9-22]).