EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 24. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1975, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 24
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1975, № 1

https://doi.org/10.3176/phys.math.1975.1.06

УДК 539.28

В. СИНИВЕЭ

ГРУППОВОЙ ПОДХОД В ДИНАМИКЕ МНОГОСПИНОВЫХ СИСТЕМ. I

Предметом настоящей серии работ является теория ядерного магнитного резонанса (ЯМР) жидкостей. Рассматриваются обратимые процессы, протекающие в спиновой системе и в спиновом ансамбле, помещенном в переменное магнитное поле в течение времени достаточно короткого, чтобы оправдать пренебрежение релаксационными явлениями. Спиновая система — это система ядерных спинов одной молекулы. Если не оговорено противное, система состоит из спинов 1/2. Спиновой ансамбль означает совокупность всех спиновых систем исследуемого образца, которая рассматривается в качестве статистического ансамбля. Предполагается оправданным неучет радиационного затухания и межмолекулярных эффектов.

К этой проблематике прилагается аппарат теории непрерывных групп и их представлений [1-4] наряду с общими положениями теории ЯМР [5].

Возможность применения групп связана с тем, что в квантовой динамике преобразования движения образуют группу унитарных операторов, а гамильтониан системы принадлежит к инфинитезимальному кольцу этой группы, рассматриваемой в качестве группы Ли. Такая же ситуация имеется в классической теории элементарного магнитного резонанса [6].

Более глубокий смысл применения теории групп автор видит в том, что формулировка общих закономерностей естественно приводит к рассмотрению множеств переменных магнитных полей, типов спиновых систем и их взаимодействий. В динамическом аспекте — это множества гамильтонианов, обладающие некоторой алгеброй Ли. Соответствующая группа Ли (вместе с определенными на ней функциями времени) и служит выражением закономерности в уже достаточно интегрированном виде.

На основе выводимых общих соотношений можно приступить к решению конкретных проблем. Формулировка общих соотношений в виде «нейтральных» двусторонних соответствий гамильтониан — преобразование движения должна при этом обеспечить приспособляемость теории к различным постановкам конкретных задач.

Содержание настоящего, первого, сообщения можно охарактеризовать как постановку проблемы. Вводятся основные понятия, обозначения и некоторые общие соотношения.

1. Динамическая группа и представления динамики

1.1. Пусть $x \in \mathbf{L}$ — векторы конечномерного линейного пространства $\mathbf{L}$, обладающего некоторой метрикой [4]. Пусть $U \in \mathbf{G}$ — элементы группы $\mathbf{G}$ линейных операторов, действующих в $\mathbf{L}$. Предполагается, что $\mathbf{G}$ — это компактная группа Ли [1, 2], имеющая конечную размерность r. Над $\mathbf{G}$ определены двухвременные дифференцируемые функции

$U(t_2,t_1)$, $0 \leqslant t_1$, $t_2 \leqslant \infty$. Каждая такая функция описывает некоторое преобразование движения

$$x(t_2) = U(t_2,t_1)\,x(t_1). \tag{1.1}$$

В частности, функция $U(t,0)$ характеризует семейство траекторий $x(t)$. Предполагается, что преобразования $U(t_2,t_1)$ сохраняют метрику в $\mathbf{L}$ и удовлетворяют следующим условиям:

$$U(t_2,0) = U(t_2,t_1)\,U(t_1,0), \tag{1.2}$$

$$U(t_1,t_2) = U(t_2,t_1)^{-1}, \tag{1.3}$$

$$U(t,t) = E, \tag{1.4}$$

где E — единичный оператор. Каждая функция $U(t,0)$ определяет в $\mathbf{G}$ гладкую кривую, берущую начало от точки E. К этой же кривой примыкают функции $U(t_2,\ t_1)$, определяемые функцией $U(t,0)$ согласно уравнениям (1.2)—(1.4).

Группу $\mathbf{G}$, над которой могут быть определены преобразования движения описанного выше типа, будем называть динамической. Поскольку $\mathbf{G}$ — группа Ли, то ей соответствует инфинитезимальное кольцо $\mathbf{G}^0$ [ ], обладающее некоторой алгеброй Ли. Назовем $\mathbf{G}^0$ динамическим кольцом группы $\mathbf{G}$. Подразумеваем, что над $\mathbf{G}^0$ установлены непрерывные функции времени, определяющие преобразования движения $U(t,0)$ над $\mathbf{G}$ (см. ниже).

Разложение инфинитезимального преобразования $U(t+\Delta t,t)$ в ряд по степеням малого Δt

$$U(t+\Delta t,t) = E + \Delta t\,V(t) + \ldots \tag{1.5}$$

определяет элементы $V \in \mathbf{G}^0$ в виде функции

$$V(t) = \left(\frac{\partial U(t+\Delta t,t)}{\partial \Delta t}\right)_{\Delta t=0}. \tag{1.6}$$

Каждой $V(t)$ соответствует определенная $U(t,0)$. В силу (1.2)

$$U(t+\Delta t,0) = U(t+\Delta t,t)\,U(t,0). \tag{1.7}$$

Используя (1.5), имеем в пределе $\Delta t \to 0$

$$\frac{dU(t,0)}{dt} = V(t)\,U(t,0). \tag{1.8}$$

Уравнение движения (1.8) и начальное условие (1.4) однозначно определяют соответствие

$$V(t) \leftrightarrow U(t,0). \tag{1.9}$$

Из (1.1) и (1.8) вытекает также уравнение движения векторов $x(t)$

$$\frac{dx}{dt} = V(t)\,x. \tag{1.10}$$

Если $\mathbf{L}$ унитарное пространство [4], то U — унитарный, а V — антиэрмитовый операторы. В этом случае уравнение (1.10) имеет вид уравнения Шредингера, если только эрмитовый оператор $iV(t)$ — гамильтониан спиновой системы. Если же $\mathbf{L}$ эвклидовое пространство [4], то U — ортогональный, а V — кососимметрический операторы [3]. Пример динамики в эвклидовом пространстве рассматривался в [6], где x был определен как ядерный магнитный момент, а $\mathbf{G}$ — группа вращений.

Приведенные примеры поясняют физический смысл понятия динамической группы. Однако мы не будем требовать, чтобы $\mathbf{G}$ была обязательно группой движений в некоторой физической задаче. Мы отводим эту роль представлениям группы $\mathbf{G}$ (см. ниже) в пространствах различных размерностей и метрик. Тем самым решения уравнения (1.8) распространяются на различные задачи спиновой динамики.

В группе Ли $\mathbf{G}$ можно ввести, по меньшей мере, локальные координаты (карты [2]). Если $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_r$ такая карта в окрестности E, то, вводя функции $\alpha_j(t+\Delta t, t)$, $j=1, 2, \ldots, r$, получаем $U(\alpha_1, \ldots) = U(t+\Delta t, t)$. Тогда согласно (1.6) имеем

$$V(t)=\sum_{j=1}^{r}\omega_j(t)A_j, \tag{1.11}$$

где

$$\omega_j(t)=\left(\frac{\partial\alpha_j(t+\Delta t, t)}{\partial\Delta t}\right)_{\Delta t=0}, \tag{1.12}$$

$$A_j=\left(\frac{\partial U(\alpha_1, \ldots, \alpha_r)}{\partial\alpha_j}\right)_0. \tag{1.13}$$

Производные в (1.13) берутся в точке $\alpha_k=0$ $(k=1, 2, \ldots, r)$. Мы условились также, что

$$U(0, \ldots, 0)=E. \tag{1.14}$$

Операторы A_j образуют базис r-мерного эвклидового пространства $\mathbf{G}^0$. В этом пространстве определена операция коммутирования

$$[A_i, A_j]=\sum_{k=1}^{r}\gamma_{ij}^{k}A_k, \tag{1.15}$$

описывающая алгебру Ли в динамическом кольце $\mathbf{G}^0$. Структурные постоянные γ_{ij}^k — действительные числа, зависящие от выбора карт [1].

1.2. Пусть $\mathbf{C}$ d-мерное пространство состояний спиновой системы. Представление

$$U(t, 0)\rightarrow D(t, 0) \tag{1.16}$$

группы $\mathbf{G}$ на группу $\mathbf{D}$ унитарных операторов D, удовлетворяющее условиям (1.2)—(1.4), определяет унитарное представление $\mathbf{D}$ динамической группы $\mathbf{G}$. Ясно, что $\mathbf{D}$ — тоже компактная группа Ли, размерность которой может быть, однако, и меньше r.

Уравнения (1.1)—(1.10) имеют аналог в $\mathbf{D}$. Вводя в $\mathbf{D}$ координаты так, чтобы, по меньшей мере, в окрестности E соответствие (1.16) вытекало бы из соответствия

$$U(\alpha_1, \ldots, \alpha_r)\rightarrow D(\alpha_1, \ldots, \alpha_r), \tag{1.17}$$

в силу одинаковых $\alpha_j(t, 0)$ получаем представление [3]

$$V(t)\rightarrow H(t), \tag{1.18}$$

где

$$H(t)=\sum_{j=1}^{r}\omega_j(t)J_j, \tag{1.19}$$

а J_j соответствует A_j. Соответствие (1.18) выражает представление $\mathbf{D}^0$ динамического кольца $\mathbf{G}^0$ [3].

Как отмечалось выше, $\mathbf{D}^0$ должно состоять из антиэрмитовых операторов. Однако в силу понятных физических соображений в качестве $\mathbf{D}^0$ мы выбираем изоморфное кольцо, состоящее из эрмитовых операторов. Следовательно, аналогом (1.13) будет

$$J_j = \mathrm{i}\left(\frac{\partial D(\alpha_1, \ldots, \alpha_r)}{\partial \alpha_j}\right)_0, \tag{1.20}$$

а аналогами уравнений (1.15), (1.5) и (1.8) будут соответственно

$$-i[J_i, J_j] = \sum_{k=1}^{r} \gamma_{ij}^k J_k, \tag{1.21}$$

$$D(t+\Delta t, t) = E - i\Delta t H(t) + \ldots, \tag{1.22}$$

$$i\frac{dD(t,0)}{dt} = H(t)D(t,0). \tag{1.23}$$

В случае эвклидового пространства состояний мы сохраняем прежние определения и для представления.

Если представление **D** изоморфно, то $\mathbf{D}^0$ — r-мерное эвклидовое пространство, натянутое на базисные операторы (1.20). Если же представление лишь гомоморфно, то среди операторов (1.20) существуют линейные зависимости.

Представление должно быть однозначным. В противном случае следует расширить **G** до накрывающей группы.

1.3. Представление **D** состоит из преобразований движения спиновой системы в определенных физических условиях. Мы говорим о физической реализации представления **D** группы **G**, если кольцо $\mathbf{D}^0$ состоит из гамильтонианов (1.19). Кольцо $\mathbf{D}^0$ может возникать как при рассмотрении разных временных зависимостей гамильтониана данной системы (разные условия опыта), так и в силу сравнения поведения различных спиновых систем с одинаковым числом спинов.

В данном пространстве квантовых состояний **C** данной группе **G** соответствует множество представлений. Они возникают вследствие двух причин: а) существуют представления, эквивалентные данному (см. п. 3.1), б) существует множество неэквивалентных приводимых представлений (см. п. 3.2). Из всех этих математически возможных представлений отбираем те, которые допускают физическую реализацию.

Данной **G** могут быть сопоставлены представления в пространствах **C** различных размерностей. В этом случае в **G** заключены общие динамические закономерности спиновых систем с различным числом спинов.

В случае каждого представления имеют место три вида представлений.

1. Само представление **D** в пространстве квантовых состояний **C** спиновой системы.

2. Представления в операторных пространствах спиновой системы — супероператорные представления. Сюда относятся как гейзенберговское представление, так и представление в пространстве состояний ϱ (оператор плотности) спинового ансамбля. Будем различать: а) унитарное представление в операторном пространстве **O** и б) ортогональное представление в эрмитовом операторном пространстве **H**.

3. Представление в пространстве значений наблюдаемой макровеличины — вектора ядерной намагниченности или даже одной его компоненты (т. е. на числовой оси).

Все эти представления, описываемые динамической группой **G**, объединяются общими закономерностями.

2. Линейные пространства

2.1. Описание начнем с установления лабораторного репера $\vec{a}_j$ ($j = x, y, z$). К реперу относятся (безразмерные) односпиновые операторы $I_j^{(\lambda)}$ ($j = x, y, z$; $\lambda = 1, 2, \ldots, N$). Каждому спину (со спиновым квантовым числом 1/2) соответствует 2-мерное унитарное пространство $\mathbf{C}^{(\lambda)}$ квантовых состояний. Пространство квантовых состояний N-спиновой системы получается в виде прямого произведения

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(2)} \times \ldots \times \mathbf{C}^{(N)}. \tag{2.1}$$

В пространстве $\mathbf{C}$ устанавливается ортонормированный базис a_m ($m = 1, 2, \ldots, d$), позволяющий выписывать матрицы операторов. Примеры обозначений матричного элемента: $(H(t))_{mn}$, $(I_x^{(1)})_{mn}$.

2.2. Линейные операторы, действующие в пространстве, можно рассматривать в качестве векторов d^2-мерного операторного пространства $\mathbf{O}$. Если $X, Y \in \mathbf{O}$, то скалярное произведение в $\mathbf{O}$ определяется согласно

$$(X, Y) = \operatorname{tr} XY^+. \tag{2.2}$$

В случае эрмитовых операторов знак сопряжения «+», конечно, отпадает.

Базису a_m в $\mathbf{C}$ соответствует ортонормированный A-базис в $\mathbf{O}$. Этот базис составлен из операторов A_{mn} ($m, n = 1, 2, \ldots, d$), определяемых по

$$A_{mn} x = (x, a_n) a_m. \tag{2.3}$$

В качестве примера выпишем разложение оператора плотности на A-базисе

$$\varrho(t) = \sum_m \sum_n \varrho_{mn}(t) A_{mn}. \tag{2.4}$$

Элементы матрицы плотности выступают в качестве компонент вектора ϱ. В частности, матрица оператора A_{mn} имеет единицу на перекрестке m-ряда и n-столбца в качестве единственного ненулевого элемента. Ясно, что

$$\operatorname{tr} A_{mn} = \delta_{mn}. \tag{2.5}$$

Произведения базисных операторов в большинстве случаев представляют собой нули. Отличный от нуля результат дают сомножители, имеющие общий «внутренний» индекс

$$A_{mk} A_{kn} = A_{mn}. \tag{2.6}$$

Такие же пары базисных операторов являются единственно некоммутирующими. Согласно (2.6) в качестве примера имеем

$$[A_{mn}, A_{nm}] = A_{mm} - A_{nn}, \tag{2.7}$$

$$[(A_{mm} - A_{nn}), A_{mn}] = 2A_{mn}. \tag{2.8}$$

Базисы, составленные целиком из эрмитовых операторов, назовем эрмитовыми. Так, базис, составленный из операторов «перехода» (m, n)

$$X_{mn} = \frac{1}{2}(A_{mn} + A_{nm}),$$

$$Y_{mn} = -\frac{i}{2}(A_{mn} - A_{nm}),$$

$$Z_{mn} = \frac{1}{2}(A_{mm} - A_{nn}), \tag{2.9}$$

есть ортогональный эрмитовый базис некоторого подпространства в **O**. Отметим вытекающие из (2.7)—(2.9) коммутационные соотношения этих операторов

$$-i[X_{mn}, Y_{mn}] = Z_{mn}, \tag{2.10}$$

совпадающие с известными коммутационными соотношениями компонент момента количества движения.

Выделяя полный эрмитовый базис в **O** и отбирая лишь те операторы, которые имеют (на этом базисе) действительные компоненты, получим эрмитовое операторное пространство **H**, соответствующее **O**.

Операторы (2.9) составляют базис в 3-мерном подпространстве в **H**. Согласно (2.10) это подпространство может служить динамическим кольцом унитарного представления группы (3-мерных) вращений. В силу этого 2-мерное подпространство в **C**, натянутое на a_m, a_n, и 4-мерное подпространство в **O**, натянутое на A_{mm}, A_{nn}, A_{mn}, A_{nm}, представляют собой подпространства, в которых движение системы (или ансамбля) такое же, как в случае единичного спина. Физическая реализация достигается в опытах по селективному возбуждению перехода (n, m) (монорезонанс). Аналоги эффектов тиклинга [7] и комбинационных частот [8, 9] описываются в подпространствах бо́льших размерностей. Выделив подпространства, замкнутые относительно операции коммутирования (системы связанных переходов), получим теорию этих явлений на групповом языке.

2.3. Операторное пространство **O** конструируется на основе 4-мерных пространств односпиновых операторов $\mathbf{O}^{(\lambda)}$ путем образования прямого произведения

$$\mathbf{O} = \mathbf{O}^{(1)} \times \mathbf{O}^{(2)} \times \ldots \times \mathbf{O}^{(N)}. \tag{2.11}$$

Справедливость

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(1)} \times \mathbf{H}^{(2)} \times \ldots \times \mathbf{H}^{(N)} \tag{2.12}$$

хорошо иллюстрируется конструированием так наз. *I*-базиса.

Дополним набор операторов спина λ оператором $I_0^{(\lambda)} = \frac{1}{2} E^{(\lambda)}$, где $E^{(\lambda)}$ — единичный оператор пространства $\mathbf{C}^{(\lambda)}$. Отметим следующие свойства операторов $I_j^{(\lambda)}$ $(j = 0, x, y, z)$:

$$(I_j^{(\lambda)}, I_k^{(\lambda)}) = \frac{1}{2}\delta_{jk}, \tag{2.13}$$

$$\operatorname{tr} I_j^{(\lambda)} = \delta_{j0}. \tag{2.14}$$

Операторы $I_j^{(\lambda)}$ образуют (ортогональный) *I*-базис в $\mathbf{O}^{(\lambda)}$ и $\mathbf{H}^{(\lambda)}$. *I*-базис пространств **O** и **H** составлен из операторов

$$I_{j1j2\ldots jN} = \overset{(1)}{I_{j1}} \times \overset{(2)}{I_{j2}} \times \ldots \times \overset{(N)}{I_{jN}}, \tag{2.15}$$

$$j_1,\ j_2,\ \ldots,\ j_N = 0,\ x,\ y,\ z.$$

Этот базис эрмитовый и ортогональный

$$(I_{j1j2\ldots},\ I_{k1k2\ldots}) = (1/2^N)\,\delta_{j1k1}\delta_{j2k2\ldots} \tag{2.16}$$

$$\operatorname{tr} I_{j1j2\ldots} = \delta_{j10}\delta_{j20}\ldots\delta_{jN0}. \tag{2.17}$$

Все операторы с ненулевым следом натянуты на $I_{00\ldots} = (1/2^N)E$. Пространство **H** может служить динамическим кольцом унитарной группы **U**. Ортогональное дополнение к E может служить динамическим кольцом для унимодулярной группы $\mathbf{U}$. Гамильтонианы этой группы — это эрмитовые операторы, ограниченные условием

$$\operatorname{tr} H = 0. \tag{2.18}$$

Встречающиеся в теории ЯМР гамильтонианы удовлетворяют условию (2.18). Для нас представляют интерес динамические группы $\mathbf{G} \subset \mathbf{U}$. На возможность существования таких подгрупп (допускающих физическую реализацию) указывает то обстоятельство, что гамильтонианы теории ЯМР образуют лишь подпространство в $\mathbf{H}$ со значительно уменьшенными размерами.

Наиболее общий эрмитовый оператор N-спиновой системы имеет вид

$$H(t) = \sum_{j1} \sum_{j2} \ldots \omega_{j1j2\ldots}(t)\, I_{j1j2\ldots}, \tag{2.19}$$

причем

$$\omega_{0\ldots0}(t) = \operatorname{tr} H(t). \tag{2.20}$$

Согласно (2.20) условие (2.18) исключает лишь одно составляющее в (2.19). Однако то обстоятельство, что гамильтонианы теории ЯМР содержат лишь парные спин-спиновые взаимодействия, сокращает выражение (2.19) еще значительнее.

Сгруппируем в гамильтониан (2.19) раздельно такие суммы, индексы базисных операторов которых — нули, за исключением соответственно одного, двух и т. д. Оказывается, что такие суммы составлены из компонент тензорных спиновых операторов соответственно первого, второго и т. д. ранга. Ограничение парными спин-спиновыми взаимодействиями исключает тензорные операторы выше второго ранга. Итак, достаточно общий гамильтониан спиновой системы имеет вид

$$H(t) = \sum_{\lambda=1}^{N} H^{(\lambda)}(t) + \sum_{\lambda<\mu} \sum H^{(\lambda\mu)}, \tag{2.21}$$

где

$$H^{(\lambda)}(t) = \sum_{j=x}^{z} \omega_j^{(\lambda)}(t)\, I_j^{(\lambda)}, \tag{2.22}$$

$$H^{(\lambda\mu)} = \sum_{j=x}^{z} \sum_{k=x}^{z} \omega_{jk}^{(\lambda\mu)} I_{jk}^{(\lambda\mu)}. \tag{2.23}$$

В выражениях (2.22) и (2.23) применены сокращения. Так, например, $\omega_j^{(1)}(t) = \frac{1}{2^{N-1}}\omega_{j0\ldots0}$ и $I_j^{(1)} = 2^{N-1} I_{j0\ldots0}$. Аналогично: $\omega_{jk}^{(12)} = \frac{1}{2^{N-2}}\omega_{jk0\ldots0}$ и $I_{jk}^{(12)} = 2^{N-2} I_{jk0\ldots0}$. Числовые наборы $\omega_j^{(\lambda)}$ и $\omega_{jk}^{(\lambda\mu)}$ есть компоненты вектора и тензора второго ранга соответственно. Величины $\omega_j^{(\lambda)}(t)$ характеризуют взаимодействие спина λ с внешним магнитным полем $\vec{B}(t)$ и экранирующее влияние электронной оболочки [5]. В случае отсутствия экранировки каждому спину λ соответствует вектор Лармора

$$\vec{\omega}^{(\lambda)}(t) = -\gamma_\lambda \vec{B}(t), \tag{2.24}$$

имеющий $\omega_j^{(\lambda)}$ в качестве компонент (относительно лабораторного репера). Постоянные спин-спинового взаимодействия $\omega_{jk}^{(\lambda\mu)}$ могут быть компонентами тензоров диполь-дипольного и косвенного спин-спинового взаимодействий [5]. При составлении (2.21) предполагалось, что временная зависимость гамильтониана возникает лишь в силу взаимодействий с переменным внешним магнитным полем.*

Дальнейшее сокращение гамильтониана (2.21) достигается благодаря быстрым молекулярным движениям в жидкости. Величины $\omega_j^{(\lambda)}(t)$, $\omega_{jk}^{(\lambda\mu)}$ приобретают смысл усредненных величин. Так, в изотропных жидкостях (2.23) заменяется на

$$H^{(\lambda\mu)} = J^{(\lambda\mu)} \sum_{j=x}^{z} I_{jj}^{(\lambda\mu)}, \tag{2.25}$$

где $J^{(\lambda\mu)}$ — (скалярная) постоянная косвенного спин-спинового взаимодействия. Существование групп магнитно-эквивалентных ядер [11] еще сильнее сужает то подпространство $\mathbf{H}^{(H)} \subset \mathbf{H}$, которое содержит возможные гамильтонианы спиновых систем данного типа.

Для того чтобы некоторое подпространство в $\mathbf{H}^{(H)}$ было динамическим кольцом, необходима замкнутость этого подпространства относительно операции коммутирования (1.21). Отсюда задача: выделить возможные кольца Ли в подпространстве $\mathbf{H}^{(H)}$ и установить соответствующие группы Ли.

2.4. Ортогональный J-базис представления $\mathbf{D}$ динамической группы $\mathbf{G}$ состоит из эрмитовых операторов J_k $(k = 0, 1, \ldots, (d^2 - 1))$ пространства $\mathbf{O}$ или $\mathbf{H}$, выбранных следующим образом. J_0 пропорционально E. Операторы J_j $(j = 1, 2, \ldots, r)$ являются операторами (1.20) динамического кольца $\mathbf{D}^0$. Операторы с индексами $k > r$ выбираются таким образом, чтобы натянутые на них подпространства оказались бы инвариантными подпространствами супероператорного представления, сопряженного с $\mathbf{D}$ (см. п. 4).

3. Конструирование представлений и групп

3.1. Если в пространстве $\mathbf{C}$ определено некоторое представление $\mathbf{D}$ группы $\mathbf{G}$, то новые представления получаются путем построения эквивалентных представлений $\mathbf{D}_T$, определяемых по

$$D_T(t, 0) = TD(t, 0)T^{-1}, \tag{3.1}$$
$$H_T(t) = TH(t)T^{-1}. \tag{3.2}$$

Предполагается, что $D(t, 0) \in \mathbf{D}$, а T — унитарный оператор. Преобразование движения (3.1) удовлетворяет уравнению (1.23) с гамильтонианом (3.2) и начальному условию (1.14). Гамильтонианы обоих представлений подобны в том, что имеют одинаковые собственные значения, но различные собственные векторы.

В зависимости от T полезно различать два случая.

1. Динамическое кольцо инвариантно относительно преобразования (3.2). Если $T \in \mathbf{D}$, имеем внутренний автоморфизм группы $\mathbf{D}$. В противном случае подгруппа $\mathbf{D} \subset \mathbf{U}$ — нормальный делитель [1, 3]. В обоих случаях подпространства $\mathbf{D}^0$, $\mathbf{D}^0_T$ совпадают.

2. $\mathbf{D}^0$ не инвариантно относительно преобразования (3.2). В данном случае подпространства $\mathbf{D}^0$ и $\mathbf{D}^0_T$ не совпадают (хотя могут иметь общие части). Допустимы такие T, чтобы $\mathbf{D}^0_T \subset \mathbf{H}^{(H)}$.

* В принципе (по-видимому, и в практике) возможны эксперименты, включающие модуляцию спин-спинового взаимодействия. Сильное внешнее электрическое поле ориентирует молекулы изотропной жидкости, вызывая тем самым появление диполь-дипольного взаимодействия [10]. Переменное электрическое поле создает модулированное диполь-дипольное взаимодействие.

3.2. Представления часто бывают приводимыми. Пусть **D** такое, что **C** распадается на прямую сумму

$$\mathbf{C} = {}^{(1)}\mathbf{C} \dotplus {}^{(2)}\mathbf{C} \dotplus \ldots \tag{3.3}$$

неприводимых подпространств ${}^{(q)}\mathbf{C}$ ($q = 1, 2, \ldots$). При подходящем выборе базиса a_m (приспособленный к **D** a_m-базис) матрицы операторов $D(t, 0)$, $H(t)$, J_j ($j = 1, 2, \ldots, r$) имеют квазидиагональный вид. Это можно выписать также в виде прямой суммы операторов

$$D(t, 0) = {}^{(1)}D(t, 0) \dotplus {}^{(2)}D(t, 0) \dotplus \ldots, \tag{3.4}$$

$$H(t) = {}^{(1)}H(t) \dotplus {}^{(2)}H(t) \dotplus \ldots, \tag{3.5}$$

где ${}^{(q)}D(t, 0)$, ${}^{(q)}H(t)$ — операторы, действующие только в подпространстве ${}^{(q)}\mathbf{C}$ (индуцированные представления группы **D** и кольца $\mathbf{D}^0$ соответственно). Подпространство ${}^{(q)}\mathbf{C}$ замкнуто для движения — уравнение (1.23) распадается на несколько независимых уравнений

$$i \frac{d\,{}^{(q)}D(t, 0)}{dt} = {}^{(q)}H(t)\,{}^{(q)}D(t, 0), \tag{3.6}$$

$${}^{(q)}D(0, 0) = {}^{(q)}E, \tag{3.7}$$

где

$${}^{(q)}H(t) = \sum_{j=1}^{r} \omega_j(t)\,{}^{(q)}J_j. \tag{3.8}$$

Отдельные неприводимые представления различаются размерностью и расположением подпространств ${}^{(q)}\mathbf{C}$. Среди них могут быть эквивалентные представления. Но временные зависимости индуцированных представлений «синхронизованы», т. е. все они вытекают на основе функций $U(t, 0)$ и $V(t)$. Если d_q — размерность ${}^{(q)}\mathbf{C}$, то

$$d = \sum_q d_q, \quad d_q^2 \geqslant r. \tag{3.9}$$

Пусть $m \in q$ означает $a_m \in {}^{(q)}\mathbf{C}$ и $\overset{(qp)}{A_{mn}}$ означает $m \in q$, $n \in p$ (приспособленный к **D** A-базис). Тогда в разложении операторов J_j ($j = 1, 2, \ldots, r$)

$$J_j = \sum_q \sum_m \sum_n ({}^{(q)}J_j)_{mn} \overset{(qq)}{A_{mn}} \tag{3.10}$$

выступают элементы $({}^{(q)}J_j)_{mn}$ матриц неприводимых представлений группы **G**. В операторных пространствах **O** и **H** выделяются подпространства $\mathbf{O}^{(qq)}$ и $\mathbf{H}^{(qq)}$ соответственно. Первое из них натянуто на базисные операторы $\overset{(qq)}{A_{mn}}$. Динамическое кольцо $\mathbf{D}^0$ представления **D** составляет r-мерное подпространство

$$\mathbf{D}^0 \subset \sum_q \mathbf{H}^{(qq)} \tag{3.11}$$

в согласии с (3.10).

Если приводимое представление **D** задано, то разложения (3.3)—(3.5) определяются с точностью до эквивалентных неприводимых представлений. Если же задана только динамическая группа **G** и наборы неприводимых представлений в виде матриц $({}^{(q)}U(t, 0))_{mn}$, то путем составления прямых сумм (3.4) можно сконструировать все допустимые приводимые представления группы **G** в пространстве **C**. Из них следует выбрать те, которые в качестве прямой суммы (3.5) приводят к физически реализуемым гамильтонианам.

3.3. Динамические группы (и их представления) можно составить в виде прямого произведения групп меньшей размерности. Рассмотрим случай прямого произведения двух представлений $\mathbf{D}^{(1)}$ и $\mathbf{D}^{(2)}$.

Пусть в пространствах $\mathbf{C}^{(1)}$ и $\mathbf{C}^{(2)}$ заданы $D^{(1)}(t,0) \in \mathbf{D}^{(1)}$ и $D^{(2)}(t,0) \in \mathbf{D}^{(2)}$, служащие представлениями r-мерной группы $\mathbf{G}^{(1)}$ и s-мерной группы $\mathbf{G}^{(2)}$ соответственно. Пусть $H^{(1)}(t)$ и $H^{(2)}(t)$ — элементы их динамических колец. Тогда представление $\mathbf{D} = \mathbf{D}^{(1)} \times \mathbf{D}^{(2)}$ группы $\mathbf{G} = \mathbf{G}^{(1)} \times \mathbf{G}^{(2)}$ задано в пространстве $\mathbf{C} = \mathbf{C}^{(1)} \times \mathbf{C}^{(2)}$ в виде прямого произведения

$$D(t,0) = D^{(1)}(t,0) \times D^{(2)}(t,0). \tag{3.12}$$

Динамическое кольцо $\mathbf{D}^0$ имеет вид

$$H(t) = H^{(1)}(t) \times E^{(2)} + E^{(1)} \times H^{(2)}(t). \tag{3.13}$$

Определяя координаты α_j $(j = 1, 2, \ldots, (r+s))$ так, чтобы первые r индексов относились бы к группе $\mathbf{G}^{(1)}$, получаем (3.12) в виде

$$D(\alpha_1, \ldots, \alpha_{r+s}) = D^{(1)}(\alpha_1, \ldots, \alpha_r) \times D^{(2)}(\alpha_{r+1}, \ldots). \tag{3.14}$$

Поэтому базисные операторы (1.20) принимают вид

$$\begin{aligned} J_j &= J_j^{(1)} \times E^{(2)}, \quad j = 1, 2, \ldots, r, \\ J_j &= E^{(1)} \times J_j^{(2)}, \quad j = r+1, \ldots, r+s. \end{aligned} \tag{3.15}$$

Динамическое кольцо слагается из r-мерного и s-мерного подпространств.

Группам $\mathbf{D}^{(1)}$ и $\mathbf{D}^{(2)}$ можно придать смысл подгрупп в $\mathbf{D}$, считая их элементами операторы $D^{(1)}(t,0) \times E^{(2)}$ и $E^{(1)} \times D^{(2)}(t,0)$ соответственно. В этом случае (3.12) преобразуется в обыкновенное операторное произведение. Элементы обеих подгрупп взаимно коммутируют. Обе подгруппы — нормальные делители [1]. В этом случае динамическое кольцо, скажем, подгруппы $\mathbf{D}^{(1)}$ состоит из операторов $H^{(1)}(t) \times E^{(2)}$. Динамическое кольцо $\mathbf{D}^0$ аддитивно слагается из взаимно коммутирующих операторов двух взаимно ортогональных подпространств в $\mathbf{H}^{(H)}$.

Естественная физическая интерпретация прямого произведения динамических групп состоит в разложении спиновой системы на две невзаимодействующие подсистемы. Состояния подсистем заданы пространствами $\mathbf{C}^{(1)}$ и $\mathbf{C}^{(2)}$, их гамильтонианы — $H^{(1)}(t)$ и $H^{(2)}(t)$. В частности, N-спиновая система (без спин-спиновой связи) описывается прямым произведением N неприводимых представлений группы вращения. В этом случае размерность динамической группы равна $3N$. J-базис совпадает с I-базисом. $\mathbf{D}^0$ слагается из 3-мерных подпространств, натянутых на операторы типа $I_{j0\ldots0}^{(1)}$ $(j = x, y, z)$.

В общем случае прямое произведение динамических групп можно интерпретировать как разложение спиновой системы на формальные подсистемы — квазисистемы. Квазисистемы обладают независимыми динамиками.

Особым случаем является прямое произведение, скажем, двух представлений $\mathbf{D}^{(1)}$ и $\mathbf{D}^{(2)}$ одной и той же группы $\mathbf{G}$. В этом случае оба сомножителя в (3.14) зависят от одних и тех же координат. Динамическое кольцо r-мерно. Оно натянуто на базис

$$J_j = J_j^{(1)} \times E^{(2)} + E^{(1)} \times J_j^{(2)} \quad (j = 1, 2, \ldots, r). \tag{3.16}$$

В частности, если $J_j^{(\lambda)} = I_j^{(\lambda)}$, то (3.16) определяет суммарный спин системы.

4. Сопряженное супероператорное представление и динамика ансамбля

4.1. Значительную часть явлений ЯМР жидкостей удается объяснить, рассматривая исследуемый образец как статистический ансамбль спиновых систем молекул (см., однако, [12]). Состояния спинового ансамбля описываются оператором плотности $\varrho \in \mathbf{O}$ или $\varrho \in \mathbf{H}$. В случае обратимых процессов, рассматриваемых здесь, преобразования $D(t, 0)$ в $\mathbf{C}$ однозначно определяют преобразование движения в $\mathbf{O}$

$$\varrho(t) = \mathfrak{D}(t, 0)\varrho(0) = D(t, 0)\varrho(0)D(t, 0)^{-1}. \tag{4.1}$$

Унитарное (супероператорное) преобразование $\mathfrak{D}(t, 0)$ определяет семейство траекторий над $\mathbf{O}$. Поступая аналогично п. 1, получим уравнения движения

$$i\frac{d\mathfrak{D}(t, 0)}{dt} = \mathfrak{H}(t)\mathfrak{D}(t, 0), \tag{4.2}$$

$$\mathfrak{D}(0, 0) = \mathfrak{E}, \tag{4.3}$$

$$i\frac{d\varrho}{dt} = \mathfrak{H}(t)\varrho. \tag{4.4}$$

Супероператор Гамильтона (Лиувилля) $\mathfrak{H}(t)$ определяется по

$$\mathfrak{H}(t) = i\left(\frac{\partial\mathfrak{D}(t+\Delta t, t)}{\partial \Delta t}\right)_{\Delta t=0}. \tag{4.5}$$

В силу (4.1) и (4.5) имеем

$$\mathfrak{H}(t)X = [H(t), X], \quad \text{если} \quad X \in \mathbf{O}. \tag{4.6}$$

Если $D(\alpha_1, \ldots, \alpha_r)$ — элементы представления $\mathbf{D}$ группы $\mathbf{G}$, то соответствующие им унитарные супероператоры $\mathfrak{D}(\alpha_1, \ldots, \alpha_r)$ тоже образуют изоморфную с $\mathbf{D}$ группу. Представление

$$U(t, 0) \to D(t, 0) \to \mathfrak{D}(t, 0), \tag{4.7}$$

определяемое по (4.1), назовем унитарным супероператорным представлением, сопряженным с $\mathbf{D}$, и будем придерживаться этого определения независимо от физической природы элементов $\mathbf{O}$.

Соответствие

$$H(t) \to \mathfrak{H}(t), \tag{4.8}$$

определяемое по (4.6), есть представление $\mathbf{D}^0$ в $\mathbf{O}$. Получается инфинитезимальное кольцо унитарного супероператорного представления, имеющее ту же алгебру Ли, что и кольцо $\mathbf{D}^0$. После введения координат в супероператор получаются базисные супероператоры $\mathfrak{J}_j$, соответствующие J_j согласно (4.6). Среди супероператоров существуют точные аналогии соотношений (1.19)—(1.22).

4.2. Оператор плотности — эрмитовый. Поэтому все состояния спинового ансамбля описываются вектором $\varrho \in \mathbf{H}$, удовлетворяющим дополнительным ограничениям

$$0 \leqslant (\varrho, \varrho) \leqslant 1, \tag{4.9}$$

$$\operatorname{tr}\varrho = 1. \tag{4.10}$$

Переход от $\mathbf{O}$ к $\mathbf{H}$ предполагает введение эрмитового базиса в $\mathbf{O}$. Если таким базисом служит J-базис, получим

$$\varrho(t) = \sum_{k=0}^{d^2-1} \varrho_k(t) J_k, \tag{4.11}$$

где действительные числа $\varrho_k(t)$ ограничены условием (4.9). Условие (4.10) означает постоянство компоненты $k=0$

$$\varrho_0 = 1/\mathrm{tr}\, E. \tag{4.12}$$

Поэтому в динамике спинового ансамбля достаточно ограничиться гамильтонианами, удовлетворяющими (2.18).

Ортогональное супероператорное представление (группы $\mathbf{G}$) в пространстве $\mathbf{H}$, сопряженное с $\mathbf{D}$

$$U(t,0) \to D(t,0) \to \mathfrak{R}(t,0), \tag{4.13}$$

определим так, чтобы матрицы соответствующих супероператоров на J-базисе совпадали бы

$$(\mathfrak{R})_{jk} = (\mathfrak{D})_{jk}; \quad j,k = 0,\ 1,\ \ldots,\ (d^2-1). \tag{4.14}$$

При этом $(\mathfrak{R})_{jk}$ — элемент ортогональной матрицы с $\det \mathfrak{R} = 1$. Итак, имеем группу многомерных вращений [3].

Представление (4.13) сопровождается представлением $\mathbf{D}^0$ в $\mathbf{H}$

$$H(t) \to \mathfrak{K}(t) = -i\mathfrak{H}(t) = \sum_j \omega_j(t)\mathfrak{A}_j, \tag{4.15}$$

$$J_j \to \mathfrak{A}_j = -i\mathfrak{J}_j; \quad j = 1,\ 2,\ \ldots,\ r. \tag{4.16}$$

Супероператоры $\mathfrak{A}_j$ представлены кососимметрическими матрицами. Их действие на операторы J-базиса выражается соотношениями

$$\mathfrak{A}_i J_j = -i[J_i, J_j] = \sum_k \gamma_{ij}^k J_k. \tag{4.17}$$

Лишь в случае $k, j = 1,\ 2,\ \ldots,\ r$ действительные числа γ_{ij}^k в (4.17) совпадают со структурными постоянными в (1.21).

В силу (4.15) нетрудно получить аналоги уравнений (4.2)—(4.4). Так, аналог уравнения (4.4), выписанный в компонентах J-базиса ϱ_k, выглядит следующим образом:

$$\frac{d\varrho_k}{dt} = \sum_{j=0}^{d^2-1} (\mathfrak{K})_{kj}\varrho_j. \tag{4.18}$$

Ввиду (4.15) и (4.17) имеем

$$(\mathfrak{K}(t))_{kj} = \sum_{i=1}^{r} \omega_i(t)\gamma_{ij}^k. \tag{4.19}$$

4.3. Система уравнений (4.18) распадается по неприводимым подпространствам ортогонального супероператорного представления на несколько независимых подсистем. Неприводимые подпространства в $\mathbf{H}$ являются одновременно неприводимыми относительно супероператоров (4.16). Матрицы супероператоров $\mathfrak{R}(t,0)$ и $\mathfrak{K}(t)$ квазидиагональны на J-базисе. В силу (4.14) приведение $\mathbf{O}$ и $\mathbf{H}$ происходит одновременно.

Ясно, что на J_0 натянуто одномерное неприводимое подпространство. На операторы J_j ($j = 1, 2, \ldots, r$) натянуто неприводимое подпространство $\mathbf{D}^0$. Остальные базисные операторы $J_k, k > r$, распределены по другим неприводимым подпространствам супероператорного представления.

Поясним вопрос о связи задач приведения пространств $\mathbf{C}$ и $\mathbf{O}$.

Пусть $a_{\underline{m}}$ — базис, приспособленный к представлению $\mathbf{D}$ в $\mathbf{C}$, а $A_{mn}^{(qp)}$ соответствующий A-базис в $\mathbf{O}$ (см. п. 3.2). На этом базисе матрица супероператора $\mathfrak{D}(t,0)$ имеет ненулевые элементы

$$(\mathfrak{D}^{(qp)}(t,0)_{mn,kl} = ({}^{(q)}D(t,0))_{mk}({}^{(p)}D(t,0)^*_{nl}. \tag{4.20}$$

Ясно, что пространство **O** распадается на прямую сумму инвариантных подпространств $\mathbf{O}^{(qp)}$ (базис $A_{mn}^{(qp)}$). Инвариантное подпространство $\mathbf{O}^{(qp)}$ соответствует паре неприводимых ${}^{(q)}\mathbf{C}$, ${}^{(p)}\mathbf{C}$, заданных в определенном порядке. Матрицы супероператоров $\mathfrak{D}(t,0)$, $\mathfrak{H}(t)$ квазидиагональны на этом базисе — один диагональный блок для каждого $\mathbf{O}^{(qp)}$. Матрица плотности (2.4) состоит из прямоугольных блоков (qp), замкнутых для движения

$$(\varrho^{(qp)})_{mn}=\sum_k\sum_l({}^{(q)}D(t,0))_{mk}({}^{(p)}\overset{*}{D}(t,0))_{nl}(\varrho^{(qp)}(0))_{kl}. \tag{4.21}$$

Уравнение (4.4) распадается на систему независимых уравнений — одно на каждое $\mathbf{O}^{(qp)}$

$$i\frac{d}{dt}(\varrho^{(qp)})_{mn}=\sum_k\sum_l(\mathfrak{H}^{(qp)})_{mn,kl}(\varrho^{(qp)})_{kl}, \tag{4.22}$$

где

$$(\mathfrak{H}^{(qp)})_{mn,kl}=\delta_{ln}({}^{(q)}H(t))_{mk}-\delta_{km}({}^{(p)}H(t))_{ln}. \tag{4.23}$$

Особенность подпространств $\mathbf{O}^{(qq)}$ состоит в том, что у них уравнения (4.22) имеют вид уравнения (4.4)

$$i\frac{d\varrho^{(qq)}}{dt}=[{}^{(q)}H(t),\varrho^{(qq)}]. \tag{4.24}$$

Итак, приведение **C** не означает еще полного приведения **O**. Подпространства $\mathbf{O}^{(qp)}$ могут содержать в себе неприводимые подпространства, выявляемые в ходе введения J-базиса. Поэтому не система (4.22), а система (4.18) наиболее приведенная. Представляется рациональным непосредственное определение представления группы **G** в пространстве **H**, минуя явное указание на представление **D** в **C**. В этом можно увидеть динамическую формулировку так наз. прямого метода в ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Понтрягин Л. С., Непрерывные группы, М., 1973.
2. Кириллов А. А., Элементы теории представлений, М., 1972.
3. Boerner H., Representations of Groups, North-Holland, 1963.
4. Гельфанд И. М., Лекции по линейной алгебре, М., 1966.
5. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963.
6. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **23**, 220 (1974).
7. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **37**, 2053 (1962).
8. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, 1444 (1967).
9. Bystrov V. F., J. Molec. Spectr., **28**, 81 (1968).
10. Buckingham A. D., McLauchlan K. A., Progr. NMR Spectroscopy **2**, 63 (1967).
11. Hoffmann R. A., Forsen S., Gestblom B., NMR Basic Principles and Progress, **5**, 4 (1971).
12. Sinivee V., J. Magn. Reson., **7**, 127 (1972).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/VI 1974

V. SINIVEE

RÜHMADE TEOORIA RAKENDAMISEST MITMESPINNI SÜSTEEMIDE DÜNAAMIKA UURIMISEKS

Käsitletakse pidevate rühmade teooria rakendamist vedelike tuumse magnetilise resonantsi probleemide uurimiseks.

V. SINIVEE

GROUP APPROACH IN DYNAMICS OF MANY-SPIN SYSTEMS

The author presents a discussion of the use of continuous groups in the theory of NMR of liquids.