EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 29. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1980, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 29
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1980, № 3

УДК 539.28

*В. СИНИВЕЭ*

# ЯМР СПИНА $^1/_2$ И ГРУППА $GL$ (4, $R$)

*(Представил Э. Липпмаа)*

Математический аппарат теории групп и алгебры Ли может быть успешно использован для изучения не только свойств симметрии систем, но и их динамики [1]. Общее решение как уравнения Шредингера, так и кинетического уравнения заселенности уровней компактно описывается пропагаторами, принадлежащими к определенным линейным группам Ли [2]. Знание этих групп, их представлений и структуры позволяет вывести общие закономерности динамики, выделить поддинамики с более простыми свойствами и подготовить рациональный способ решения уравнений движения.

В серии работ, начинающихся со статьи [3], исследовалось применение групп $SU(n)$ к ядерному магнитному резонансу (ЯМР) жидкостей. Рассматривались опыты, в которых релаксационными явлениями можно пренебречь. Цель настоящей работы — изучить проблемы, возникающие при включении релаксации в рамки нашего группового подхода в спиновой динамике.

Линейность и однородность квантовокинетического уравнения Вангснеса—Блока—Редфильда [4–6] наводят на мысль о том, что динамику $n$-уровневой системы можно описывать в рамках некомпактной группы $GL(n^2, R)$. В данной статье эта возможность изучается на примере двухуровневой системы. Терминология, символика и некоторые дополнения приведены в Приложении.

## Квантовокинетическое уравнение Блока

Квантовокинетическое уравнение. Рассмотрим совокупность ядерных спинов жидкого образца в качестве больцмановского ансамбля односпиновых ($I=1/2$) систем, взаимодействующих с внешним магнитным полем

$$\vec{B}(t)=\vec{B}_0+\vec{B}_E(t)\in \mathbf{V}(3), \tag{1}$$

$$\vec{B}_0=B_0\vec{a}_z \tag{2}$$

и термостатом.

Состояния спина будем описывать векторами пространства $\mathbf{C}(2)$, состояния спинового ансамбля — операторами плотности

$$\varrho=I_0+P\in \mathbf{H}(4), \tag{3}$$

где оператор поляризации

$$P=\pi_{12}I_n=\sum_{j=x}^{z}\pi_j I_j\in\mathbf{H}(3), \tag{4}$$

а $I_n$ — спиновый оператор, соответствующий единичному вектору направления $\vec{n}\in\mathbf{V}(3)$.

Квантовокинетическое уравнение, эквивалентное феноменологическому уравнению Блока [7], имеет следующий вид

$$\frac{d\varrho}{dt}=(\mathfrak{H}(t)+\mathfrak{G})\,\varrho. \tag{5}$$

В нем супероператор $\mathfrak{H}(t)$ (супергамильтониан) характеризует зеемановское взаимодействие спина с полем (1), а супероператор $\mathfrak{G}$ — взаимодействие спинового ансамбля с термостатом.

В классической теории [7] взаимодействие спина с магнитным полем $\vec{B}=B\vec{k}$ (для краткости временная зависимость $B$ и $\vec{k}$ здесь не указывается) описывается ларморовым вектором

$$\vec{\omega}=-\gamma\vec{B}=-\omega\vec{k}\in\mathbf{V}(3). \tag{6}$$

В квантовой теории вектору (6) соответствует гамильтониан

$$\hbar H=-BM_k=-\hbar\omega I_k\in\mathbf{H}(3), \tag{7}$$

а единичному вектору $\vec{k}$ сопоставляются спиновый оператор $I_k$ и оператор ядерного магнитного момента

$$M_k=\gamma\hbar I_k \tag{8}$$

того же направления $\vec{k}$.

Гамильтониану $H$, в свою очередь, сопоставляется супергамильтониан $\mathfrak{H}$. Тем самым устанавливается взаимно-однозначное соответствие

$$\vec{\omega}(t)\leftrightarrow H(t)\leftrightarrow\mathfrak{H}(t), \tag{9}$$

основывающееся на изоморфизме алгебры Ли $so(3)$ пространства $\mathbf{V}(3)$ с алгеброй Ли $su(2)$ пространства $\mathbf{H}(3)$ и на представлении этих алгебр в виде кососимметричных супергамильтонианов (П7).

В частном случае постоянного поля (2) имеем

$$H_0=-\omega_0 I_z, \tag{10}$$

где

$$\omega_0=\gamma B_0 \tag{11}$$

— ларморова частота ядра с гиромагнитным отношением $\gamma>0$.

Супероператор термического взаимодействия $\mathfrak{G}$ зависит от $\vec{B}_0$ и от температуры $T$ термостата. Его матрица на $I$-базисе квазидиагональна:

$$\mathfrak{G}=\left[\begin{array}{cc:cc} 0 & 0 & & \\ \delta & -1/\tau_1 & \multicolumn{2}{c}{0} \\ \hdashline & & -1/\tau_2 & 0 \\ \multicolumn{2}{c:}{0} & 0 & -1/\tau_2 \end{array}\right]. \tag{12}$$

Порядок следования рядов матрицы (12) следующий (считая сверху вниз): $I_0$, $I_z$, $I_x$, $I_y$.

Между положительными числами $\delta(\omega_0, T)$ и $\tau_1(\omega_0, T)$ существует зависимость

$$\delta\tau_1 = \overset{0}{\pi}_{12}. \tag{13}$$

В силу соотношения (13) супероператор $\mathfrak{G}$ обладает свойством

$$\mathfrak{G}\varrho^0 = 0, \tag{14}$$

где $\varrho^0$ — оператор плотности термического равновесного состояния спинового ансамбля в поле (2):

$$\varrho^0 = I_0 + P^0 = (1/Z)\exp\left(-\frac{\hbar H_0}{kT}\right), \tag{15}$$

$$Z = \operatorname{tr}\exp\left(-\frac{\hbar H_0}{kT}\right). \tag{16}$$

Эрмитовый оператор (15) имеет собственные векторы $|a_m\rangle \in \mathbf{C}(2)$ и собственные значения $\pi_m{}^0$ (равновесные популяции уровней энергии). Разность

$$\overset{0}{\pi}_{12} = \overset{0}{\pi}_1 - \overset{0}{\pi}_2 \tag{17}$$

определяет оператор равновесной поляризации

$$P^0 = \overset{0}{\pi}_{12} I_z. \tag{18}$$

Матрица супероператора $\mathfrak{G}$ на $A$-базисе (П5) отличается от матрицы (12) только видом $(2\times2)$-подматрицы в левом верхнем углу. Если элементы этой подматрицы

$$\Gamma_{mn} = (\mathfrak{G}A_{nn}, A_{mm}) \tag{19}$$

удовлетворяют условиям

$$\Gamma_{mn} > 0 \quad \text{при} \quad m \neq n, \tag{20}$$

$$\Gamma_{mm} = -\sum_{n\neq m}\Gamma_{nm}, \tag{21}$$

$$\Gamma_{12}/\Gamma_{21} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right), \tag{22}$$

то решением уравнения (14) будет оператор (15). При этом

$$\delta = \Gamma_{12} - \Gamma_{21}, \tag{23}$$

$$1/\tau_1 = \Gamma_{12} + \Gamma_{21}. \tag{24}$$

Величина (19) интерпретируется как вероятность безызлучательного перехода $n \to m$ (см. Приложение).

Как $\mathfrak{H}(t)$, так и $\mathfrak{G}$ имеют $\mathbf{H}(3)$ в качестве инвариантного подпространства. Относительно $\mathbf{H}(3)$ супероператор $\mathfrak{G}$ — симметричный оператор с собственными векторами

$$\mathfrak{G}I_j = -(1/\tau_j)I_j \quad \text{при} \quad j \neq 0. \tag{25}$$

Здесь $\tau_z = \tau_1$ (время продольной релаксации), а $\tau_x = \tau_y = \tau_2$ (время поперечной релаксации).

Равенство $\tau_x = \tau_y$ — следствие аксиальной симметрии $\mathfrak{G}$

$$\mathfrak{R}(I_z, \psi)\mathfrak{G}\mathfrak{R}(I_z, \psi)^{-1} = \mathfrak{G}, \tag{26}$$

отвечающей симметрии поля (2).

Феноменологическое уравнение Блока. Поскольку

$$\operatorname{tr} \varrho(t) = 1, \tag{27}$$

временная зависимость оператора (3) происходит от компоненты (4). В силу инвариантности подпространства $\mathbf{H}(3)$ существует кинетическое уравнение, содержащее только $P(t)$:

$$\frac{dP}{dt} = \mathfrak{H}(t)P + \mathfrak{G}(P - P^0). \tag{28}$$

В классической теории Блока состояние спинового ансамбля описывается вектором ядерной намагниченности

$$\vec{M} = M\vec{n} \in \mathbf{V}(3). \tag{29}$$

Приняв

$$M = \langle M_n \rangle N = N(\varrho, M_n) = (1/2)\gamma\hbar N \pi_{12} \tag{30}$$

($N$ — число ядер в единице объема), получим соответствие

$$\vec{M}(t) \leftrightarrow P(t) \tag{31}$$

между величинами (29) и (4). Так как это соответствие опирается на изоморфизм алгебр пространств $\mathbf{V}(3)$ и $\mathbf{H}(3)$, то из уравнения (28) непосредственно следует феноменологическое уравнение Блока [7]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = [\vec{\omega}(t), \vec{M}] + \mathfrak{G}(\vec{M} - \vec{M}^0), \tag{32}$$

записано оно в операторной форме [8]. Здесь $\vec{M}^0$ соответствует $P^0$, а $\mathfrak{G}$ рассматривается только в подпространстве $\mathbf{H}(3)$.

Если принять уравнение (32) за исходное, то переход к уравнению (5) (квантование уравнения Блока) представляется как способ гомогенизации неоднородного уравнения (32) путем расширения $\mathbf{H}(3) \rightarrow \mathbf{H}(4)$. Как следствия имеем:

1) возможность описания движения ансамбля с помощью пропагаторов $\mathfrak{L}(t, 0) \in GL(4, R)$,

2) в случае отсутствия термостата (обратимые, или адиабатические, процессы) пропагатор относится к представлению шредингеровской динамики в $\mathbf{C}(2)$ [9],

3) влияние термостата описывается на языке модели квантовых переходов (см. Приложение),

4) равновесное распределение имеет место над дискретным, а не над непрерывным спектром уровней энергии,

5) определенное указание на способ обобщения теории на случай многоуровневых систем.

По внешней форме выведенное в [5, 6] квантовокинетическое уравнение многоуровневой системы не отличается от уравнения (5). Основное различие в детальных свойствах симметрии $\mathfrak{G}$.

Линейность спиновой кинетики. Общее решение уравнения (5) может быть представлено с помощью пропагатора $\mathfrak{L}(t, 0)$

$$\varrho(t) = \mathfrak{L}(t, 0)\varrho(0) \tag{33}$$

с начальным значением

$$\mathfrak{L}(0, 0) = \mathfrak{E}. \tag{34}$$

Применение пропагаторов предполагает существование множества функций $\mathfrak{L}(t_2, t_1)$ [3], частным видом которых является инфинитезимальный пропагатор

$$\mathfrak{L}(t+\Delta t, t) = \mathfrak{E} + \Delta t(\mathfrak{H}(t) + \mathfrak{G}). \tag{35}$$

Движение представлено в виде последовательности малых преобразований (35). В пределе $\Delta t \to 0$ получим кинетическое уравнение для пропагатора

$$\frac{d\mathfrak{L}(t, 0)}{dt} = (\mathfrak{H}(t) + \mathfrak{G})\mathfrak{L}(t, 0), \tag{36}$$

равносильное уравнению (5). Уравнение (36) и условие (34) устанавливают взаимно-однозначное соответствие

$$\mathfrak{B}(t) = \mathfrak{H}(t) + \mathfrak{G} \leftrightarrow \mathfrak{L}(t, 0), \tag{37}$$

опирающееся на соотношение между группой Ли $GL(4, R)$ и ее алгеброй Ли $gl(4, R)$ [10].

Обратимые линейные операторы $\mathfrak{L}(t_2, t_1)$ принадлежат к связному окружению $\mathfrak{E}$ группы $GL(4, R)$, выделяемому условием

$$\det \mathfrak{L}(t, 0) > 0. \tag{38}$$

Чтобы длина вектора $\varrho(t)$ оставалась конечной, на пропагаторы $\mathfrak{L}(t_2, t_1)$ с $t_1 < t_2$ следует налагать более строгие ограничения

$$0 < \det \mathfrak{L}(t_2, t_1) \leqslant 1, \tag{39}$$

выделяющие полугруппу в $GL(4, R)$. При этом знак равенства в (39) относится к адиабатическим процессам.

Однако не все $\mathfrak{L}(t_2, t_1)$ со свойством (39) допустимы в качестве пропагаторов. В силу условия (27) супероператоры $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{B}$ должны иметь $\mathbf{H}(3)$ в качестве инвариантного подпространства:

$$2(\mathfrak{L}I_j, I_0) = \delta_{j0}, \tag{40}$$

$$2(\mathfrak{B}I_j, I_0) = 0. \tag{41}$$

Супероператоры $\mathfrak{L}$ со свойствами (38), (40) образуют некоторую подгруппу $\mathbf{K} \subset GL(4, R)$, внутри которой условия (39) выделяют полугруппу допустимых пропагаторов. Супероператоры $\mathfrak{B}$ со свойством (41) принадлежат инфинитезимальному кольцу группы $\mathbf{K}$.

Уравнение (36) замкнуто относительно действующих в $\mathbf{H}(3)$ подматриц $\mathfrak{L}'(t, 0)$ и $\mathfrak{B}'(t)$. Кососимметричная часть в $\mathfrak{B}'(t)$ составляет $\mathfrak{H}(t)$, симметричная часть — $\mathfrak{G}$.

Матричные элементы $\mathfrak{L}(t, 0)_{j0}$ ($j = x, y, z$) подчиняются своей собственной системе уравнений:

$$\left(\frac{d\mathfrak{L}}{dt}\right)_{j0}=\mathfrak{B}_{j0}+\sum_{k\neq 0}\mathfrak{B}_{jk}(t)\mathfrak{L}_{k0}. \tag{42}$$

Благодаря присутствию этих матричных элементов, семейство траекторий (33) имеет предельный вид $\varrho_s(t)$ (см. ниже).

Необратимость спиновой кинетики. Пусть $\varrho_s(t)$ — некоторое частное решение уравнения (5). Введем оператор девиации

$$\chi(t)=\varrho(t)-\varrho_s(t)=P(t)-P_s(t)\in \mathbf{H}(3), \tag{43}$$

который подчиняется кинетическому уравнению

$$\frac{d\chi}{dt}=\mathfrak{B}'(t)\chi. \tag{44}$$

По (25) и (44) имеем

$$\frac{d}{dt}(\chi,\chi)=2(\mathfrak{S}\chi,\chi)\leqslant 0, \tag{45}$$

где знак равенства относится только к случаю $\chi(0)=0$.

Стало быть, разница между длинами векторов $\varrho(t)$ монотонно уменьшается:

$$\varrho(t)\to\varrho_s(t)\quad\text{при}\quad t\to\infty. \tag{46}$$

Все семейство траекторий $\varrho(t)$ постепенно сжимается в одну предельную траекторию $\varrho_s(t)$. Нетрудно убедиться, что

$$\det\mathfrak{L}(t,0)\to 0\quad\text{при}\quad t\to\infty. \tag{47}$$

Так как

$$\det\mathfrak{L}(t,0)=\det\mathfrak{L}'(t,0), \tag{48}$$

то за свойство (47) ответственна именно подматрица $\mathfrak{L}'(t,0)$, все элементы которой стремятся к нулю. Так как

$$\mathfrak{L}(t,0)I_0\to\varrho_s(t)\quad\text{при}\quad t\to\infty, \tag{49}$$

то решения системы (42) при $t\to\infty$ определяют $\varrho_s(t)$. Равновесное состояние (15) и стационарное состояние в монорезонансе являются частными видами $\varrho_s(t)$.

## Приложение

Линейные пространства

**V**(3) — обыкновенное векторное пространство с алгеброй Ли $so(3)$.

**C**(2) — 2-мерное унитарное пространство чистых состояний спина 1/2.

**H**(4) — 4-мерное евклидовое пространство эрмитовых операторов, действующих в **C**(2). Алгебра $u(2)$ с Ли произведением в виде коммутатора $-i[H_1,H_2]$. Скалярное произведение

$$(H_1,H_2)=\operatorname{tr}H_1H_2. \tag{П1}$$

**H**(3) ⊂ **H**(4) — 3-мерное подпространство с алгеброй $su(2)$. Базис: $I_j$ $(j=x,y,z)$. Изоморфизм алгебр в **V**(3) и **H**(3) установлен на основе соответствия базисов

$$\vec{a}_j \leftrightarrow I_j. \tag{П2}$$

$\mathbf{H}_A$ — 2-мерное коммутативное подпространство с базисом $A_{11}$, $A_{22}$ или $I_0$, $I_z$.

Ортогональные базисы

$\vec{a}_j \in \mathbf{V}(3)$ $(j = x, y, z)$ — ортонормированный лабораторный репер. Ось z выбрана в соответствии с (2).

$I_j \in \mathbf{H}(4)$ $(j = 0, x, y, z)$ — $I$-базис. $I_0 = E/2$ ($E$ — единичный оператор в $\mathbf{C}(2)$). $I_j$ при $j \neq 0$ — спиновые операторы по $\overset{\mapsto}{a}_j$.

$$(I_j, I_k) = \delta_{jk}/2. \tag{П3}$$

$|a_m\rangle \in \mathbf{C}(2)$ $(m = 1, 2)$ — ортонормированный базис.

$$I_z |a_m\rangle = \mu_m |a_m\rangle, \tag{П4}$$

где $\mu_1 = +1/2$, $\mu_2 = -1/2$.

$A$-базис пространства $\mathbf{H}(4)$:

$$A_{11} = I_0 + I_z, \quad A_{22} = I_0 - I_z,$$

$$X_{12} = I_x, \quad Y_{12} = I_y. \tag{П5}$$

Супероператоры

Линейные операторы, действующие в $\mathbf{H}(4)$. Обладают алгеброй $gl(4, R)$. Обратимые супероператоры образуют группу $GL(4, R)$.

$\mathfrak{E}$ — единичный супероператор.

$\mathfrak{R}$ — ортогональный супероператор с инвариантным подпространством $\mathbf{H}(3)$.

$$\mathfrak{R} I_0 = I_0 \tag{П6}$$

$\mathfrak{R}(I_z, \psi)$ вращает $\mathbf{H}(3)$ на угол $\psi$ вокруг оси $I_z$.

$\mathfrak{H}$ — супергамильтониан. Кососимметричный супероператор с инвариантным подпространством $\mathbf{H}(3)$. Каждому гамильтониану $H$ соответствует свой $\mathfrak{H}$:

$$\mathfrak{H} \varrho = -i[H, \varrho]. \tag{П7}$$

$\mathfrak{R}(t, 0)$ — пропагатор адиабатического процесса. Уравнение движения:

$$\frac{d\mathfrak{R}(t, 0)}{dt} = \mathfrak{H}(t) \mathfrak{R}(t, 0), \tag{П8}$$

$$\mathfrak{R}(0, 0) = \mathfrak{E}. \tag{П9}$$

Модель квантовых переходов

Релаксация в постоянном поле (2) описывается пропагатором

$$\mathfrak{L}(t, 0) = \mathfrak{R}(t, 0) \mathfrak{S}(t, 0), \tag{П10}$$

где (в данном случае) $\mathfrak{R}(t, 0)$ соответствует $\mathfrak{H}_0$ и описывает свободную прецессию вокруг $I_z$. Пропагатор $\mathfrak{S}(t, 0)$ определяется уравнением

$$\frac{d\mathfrak{S}(t, 0)}{dt} = \mathfrak{G} \mathfrak{S}(t, 0). \tag{П11}$$

На $I$-базисе $\mathfrak{S}(t, 0)$ имеет такой же квазидиагональный вид, как и матрица (12). Подматрица в верхнем левом углу следующая:

$$\mathfrak{S}(t,0)=\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \pi^0_{12}(1-\exp(-t/\tau_1)) & \exp(-t/\tau_1) \end{bmatrix}. \qquad (\Pi 12)$$

Относительно пространства $\mathbf{H}_A$ уравнение (5) упрощается:

$$\frac{d\varrho}{dt}=\mathfrak{G}\varrho. \qquad (\Pi 13)$$

Если $\varrho(0)\in\mathbf{H}_A$, то на языке $A$-базиса уравнение (П13) является кинетическим уравнением популяции $\pi_m$ уровней энергии:

$$\frac{d\pi_m}{dt}=\sum_{n\neq m}(\Gamma_{mn}\pi_n-\Gamma_{nm}\pi_m), \qquad (\Pi 14)$$

а на языке $I$-базиса — уравнением продольной релаксации.

ЛИТЕРАТУРА


1. Малкин И. А., Манько В. И., Динамические симметрии и когерентные состояния квантовых систем, М., «Наука», 1979.
2. Wei, J., Norman, E., J. Math. Phys., 4, № 4, 575—581 (1963).
3. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 24, № 1, 35—48 (1975).
4. Wangsness, R. K., Bloch, F., Phys. Rev., 89 728 (1953).
5. Bloch, F., Phys. Rev., 102, № 1, 104—135 (1956).
6. Redfield, A. G., Adv. Magn. Resonance, 1, 1—32 (1965).
7. Bloch, F., Phys. Rev., 70, № 7/8, 460—473 (1946).
8. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 25, № 3, 251—259 (1976).
9. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 27, № 3, 296—306 (1978).
10. Boerner, H., Representations of Groups, North—Holland, Amsterdam, 1963.


*Институт кибернетики*
*Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
18/X 1979

*V. SINIVEE*

**1/2-SPINNI TUUMARESONANTS JA RÜHM *GL* (4,*R*)**

Uurimus käsitleb seost Blochi kvantkineetilise võrrandi ja rühma $GL$ (4,$R$) vahel.

*V. SINIVEE*

**NMR OF SPIN 1/2 AND THE GROUP *GL* (4,*R*)**

General solutions (33) of the density matrix equation (5) for a nuclear spin 1/2, interacting with external magnetic field (1) and with thermal bath of a liquid sample, can be presented by propagators $\mathfrak{L}(t,0)\in GL(4,R)$. The propagators belong to a subgroup K of $GL(4,R)$ defined by Eq. (38), (40). The superoperator of interactions $\mathfrak{B}(t)\in gl\ (4,R)$ belongs to the Lie ring of K. Propagators $\mathfrak{L}(t,\ 0)$ with $t\geqslant 0$ make up a semigroup in K defined by Eq. (39). As time proceeds, the family of trajectories (33) contracts into a single trajectory $\varrho_s(t)$, as shown by Eq. (46) or by Eq. (49). The corresponding irreversibility of the propagator is given by Eq. (47). The state of thermal equilibrium and the steady state of the single resonance experiment are special cases of $\varrho_s(t)$. Transient phenomena (43) are described by representations of $GL\ (3,R)$. Only in the high temperature limit these representations include also the case $\varrho_s(t)$. Representations of $SO$ (3) (orthogonal propagators) describe time reversible adiabatic processes governed by the superhamiltonian $\mathfrak{H}(t)$. Time irreversibility and the state of thermal equilibrium (together with thermodynamical relationships) is imbedded in the superoperator $\mathfrak{G}$.