EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 29. KÕIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1980, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 29
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1980, № 4

https://doi.org/10.3176/phys.math.1980.4.02

УДК 539.28

В. СИНИВЕЭ

АНАЛИЗ КВАНТОВОКИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ БЛОКА

(Представил Э. Липпмаа)

Выведенные Блоком квантовокинетические уравнения [1] широко применяются в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) жидкостей. Сходные уравнения оправдали себя также в других областях радиоспектроскопии и в квантовой электронике [2–4].

Более систематический анализ физического содержания уравнений Блока [1] требует подходящего математического аппарата. В [5] указывалось, что таковым мог бы служить аппарат теории групп $\mathbf{GL}(n^2, R)$ и их алгебр Ли. В данной работе этот вопрос изучается на примере n-уровневых спиновых систем, находящихся в условиях слабого возбуждения и слабой релаксации. Устанавливаются общие ограничения, налагаемые на пропагаторы уравнениями Блока. Общие свойства этих уравнений выражены на языке пропагаторов.

Здесь уравнения Блока рассмотрены с феноменологической точки зрения. Показано, что вид этих уравнений почти полностью определяется такими требованиями общего характера, как свойства оператора плотности, линейность кинетики, свойства симметрии релаксационного процесса, больцмановский закон равновесного состояния и существование шредингеровской поддинамики, описывающей предельный случай обратимых процессов. Теория относится к больцмановскому ансамблю n-уровневых квантовых систем без указания на конкретную природу системы и ее взаимодействий. Этим объясняется применимость теории Блока вне рамок ЯМР.

Квантовокинетическое уравнение Блока

Временная эволюция оператора плотности $P(t)$ n-уровневой спиновой системы описывается n^2 линейными, однородными дифференциальными уравнениями [1]. Если рассматривать $P(t)$ в качестве вектора n^2-мерного унитарного пространства $\mathbf{O}$ [6] и ввести действующие в $\mathbf{O}$ супероператоры [6, 7], то уравнениям Блока [1] можно придать следующий компактный вид

$$\frac{dP}{dt} = (\mathfrak{H}(t) + \mathfrak{G})P. \tag{1}$$

Входящий в уравнение (1) антиэрмитовый супероператор $\mathfrak{H}(t)$ (супергамильтониан) состоит из постоянной и переменной частей

$$\mathfrak{H}(t) = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_E(t). \tag{2}$$

$\mathfrak{H}_E(t)$ описывает взаимодействие спиновой системы с внешними (классическими) переменными полями, $\mathfrak{H}_0$ же ответствен за взаимодействие с постоянными полями и за усредненное взаимодействие с молекулярным окружением спиновой системы (с термостатом) [1, 8]. Если гамильтонианом спиновой системы является эрмитовый оператор

$$H(t)=H_0+H_E(t)\in \mathbf{O}, \tag{3}$$

то соответствующий супергамильтониан вычисляется по уравнению

$$\mathfrak{H}(t)P=-i[H(t),P]. \tag{4}$$

Супероператор релаксации $\mathfrak{G}$ характеризует стохастические (тепловые) взаимодействия между спиновой системой и термостатом [8]. Конкретный вид супероператора релаксации раскрывается ниже. Будет показано, что $\mathfrak{G}$ в значительной мере предопределяется следующими требованиями:

$$\mathfrak{H}(t)+\mathfrak{G}\in \mathbf{gl}(n^2,R), \tag{5}$$

$$\operatorname{tr} P(t)=1, \tag{6}$$

$$0<(P(t),P(t))\leqslant 1, \tag{7}$$

$$[\mathfrak{G},\mathfrak{H}_0]=0, \tag{8}$$

$$P^0=(1/Z)\exp(-\hbar H_0/kT), \tag{9}$$

$$Z=\operatorname{tr}\exp(-\hbar H_0/kT). \tag{10}$$

Требования (5)—(7) вытекают из основных свойств оператора плотности. В условиях релаксации ($H_E(t)=0$) спиновой ансамбль, движение которого подчиняется уравнениям (1), (5)—(7), будет стремиться к равновесному состоянию P^0, которое должно быть, согласно (9) и (10), больцмановским распределением. С этим согласуется требование (8).

A-базис пространства **O**. Базис, составленный из собственных векторов A_{mk} $(m,\ k=1,2,\ \ldots,\ n)$ супероператора $\mathfrak{H}_0$, назовем *A*-базисом [6]. Если

$$H_0|m\rangle=\overset{0}{\omega}_m|m\rangle \quad (m=1,\ 2,\ \ldots,\ n), \tag{11}$$

то базису $|m\rangle\in\mathbf{C}$ (пространство чистых квантовых состояний) соответствует ортонормированный *A*-базис:

$$\mathfrak{H}_0A_{mk}=\overset{0}{\omega}_{mk}A_{mk}, \tag{12}$$

где

$$\overset{0}{\omega}_{mk}=\overset{0}{\omega}_m-\overset{0}{\omega}_k \tag{13}$$

— т. н. резонансная частота перехода $m\rightarrow k$.

Условия применимости теории Блока. Будем различать общие условия применимости теории Блока [1] и более специфические дополнительные условия, принятые в данной работе.

Общими условиями являются:

$$1/\tau_c,\ kT/\hbar\gg|\mathfrak{H}_E|,\ |\mathfrak{G}|. \tag{14}$$

В неравенствах (14) знак абсолютного значения указывает на порядок величины матричных элементов вписанного супероператора. τ_c — время корреляции стохастических взаимодействий [8].

В качестве специальных условий слабого возбуждения и слабой релаксации принимаем:

$$|\overset{0}{\omega}_{mn}|,\ |\overset{0}{\omega}_{mn}-\overset{0}{\omega}_{kl}|\gg|\mathfrak{H}_E|,\ |\mathfrak{G}| \tag{15}$$

при $m\neq n\neq k\neq l$. Итак, уровни энергии $\omega_m{}^0$ невырождены и равные резонансные частоты (13) отсутствуют. Более того, эти частоты достаточно велики и достаточно хорошо разделены.

Неравенство

$$\hbar\overset{0}{\omega}_{mn}/kT\ll 1 \tag{16}$$

выражает условие «высокотемпературного приближения». Оно в ЯМР всегда хорошо соблюдается, хотя обусловливает лишь небольшое упрощение кинетики.

Супероператор релаксации. По требованию (5) $\mathfrak{G}$ должен преобразовывать эрмитовый оператор $P(t)$ опять же в эрмитовый. Для этого необходимо и достаточно, чтобы между матричными элементами

$$G_{mn,kl}=(\mathfrak{G}A_{kl}, A_{mn}) \tag{17}$$

существовали зависимости

$$G_{nm,lk}=(G_{mn,kl})^*. \tag{18}$$

В частности, матричные элементы

$$\Gamma_{km}=G_{kk,mm} \tag{19}$$

должны быть действительными числами.

Полезно представить пространство $\mathbf{O}$ в виде прямой суммы

$$\mathbf{O}=\mathbf{O}_A\dotplus\mathbf{O}_\perp. \tag{20}$$

n-мерное подпространство $\mathbf{O}_A$ натянуто на A_{mm}, а $\mathbf{O}_\perp$, соответственно, на A_{mn}, $m\neq n$.

В силу условий симметрии (8) супероператор релаксации распадается по тем же подпространствам

$$\mathfrak{G}=\mathfrak{G}_A\dotplus\mathfrak{G}_\perp. \tag{21}$$

При этом в клеточной матрице (21) $\mathfrak{G}_\perp$ — диагональная подматрица.

В блоковской теории $\mathfrak{G}_\perp$ к тому же эрмитовый супероператор:

$$(\mathfrak{G}_\perp)^*=\mathfrak{G}_\perp. \tag{22}$$

Поэтому, учитывая (18), имеем

$$G_{mn,mn}=G_{nm,nm}=-1/\tau_{mn} \tag{23}$$

в качестве единственных неисчезающих элементов матрицы $\mathfrak{G}_\perp$. В силу условия (7) введенное в (23) время поперечной релаксации τ_{mn} перехода $m\to n$ оказывается положительным (см. ниже).

Специальным результатом блоковской теории, не вытекающим из требований (5)—(10), является следующая зависимость величин (23) от матричных элементов (19):

$$1/\tau_{mn} = (1/2)\,(\Gamma_{mn} + \Gamma_{nm}) + \sum_{k \neq m,n} (\Gamma_{km} + \Gamma_{kn}). \tag{24}$$

Действующая только в подпространстве $\mathbf{O}_A$ подматрица $\mathfrak{G}_A$ состоит из действительных чисел (19) — из вероятностей релаксационных переходов $m \to k$.

Ниже показывается, что следствием условия (6) является

$$\Gamma_{mm} = -\sum_{k \neq m} \Gamma_{km}, \tag{25}$$

а следствием условий (9) и (10) —

$$\Gamma_{mk}/\Gamma_{km} = \exp(\hbar \overset{0}{\omega}_{km}/kT). \tag{26}$$

По (26) величины Γ_{mk}, Γ_{km} должны иметь одинаковый знак. В силу условия (7)

$$\Gamma_{mk} > 0. \tag{27}$$

В общем случае супероператор

$$\mathfrak{G}_A \in \mathbf{gl}\,(n, R) \tag{28}$$

обладает как симметрической, так и кососимметрической составляющей. В частности, преобразование

$$\mathfrak{G}_A E = \sum_k \gamma_k A_{kk}, \tag{29}$$

$$\gamma_k = \sum_m \Gamma_{km} = \sum_{m \neq k} (\Gamma_{km} - \Gamma_{mk}) \tag{30}$$

определяется только кососимметрической составляющей $\mathfrak{G}_A$.

Нетрудно убедиться, что следствиями уравнения (25) являются:

$$\mathrm{tr}\,(\mathfrak{G} A_{mm}) = 0, \tag{31}$$

$$\det \mathfrak{G} A = 0. \tag{32}$$

Стало быть, $\mathfrak{G}_A$ проектирует в $(n-1)$-мерное подпространство $\mathbf{O}_A{}^0$, ортогональное к E и содержащее операторы с нулевым следом.

Подматрицу супероператора $\mathfrak{G}_A$, действующую только в $\mathbf{O}_A{}^0$, будем обозначать через $\mathfrak{G}_A{}^0$. В приближении (16) $\Gamma_{mk} \approx \Gamma_{km}$ и

$$(\overset{0}{\mathfrak{G}_A})^{+} = \overset{0}{\mathfrak{G}_A}, \tag{33}$$

но $\mathfrak{G}_A$ в целом должен содержать кососимметрическую часть. Необходимость в этом возникает при введении равновесного состояния (9), отличного (хотя и мало) от $(1/n)\,E$.

Благодаря свойству (32) решение уравнения

$$\mathfrak{G}_A P^0 = 0 \tag{34}$$

существует. Оно единственно, если только

$$\det \overset{0}{\mathfrak{G}_A} \neq 0. \tag{35}$$

Вследствие соотношений (25) выраженное на языке A-базиса уравнение (34) принимает вид уравнения детального баланса. Оно имеет решение

$$\overset{0}{\pi}_m / \overset{0}{\pi}_k = \Gamma_{mk}/\Gamma_{km}, \tag{36}$$

совпадающее с больцмановским распределением только в силу (26).

Введем в подпространство $\mathbf{O}_A$ новый ортогональный базис J_j $(j=1, 2, \ldots, n)$ (J-базис) такой, что

$$J_1=(1/n)E, \tag{37}$$

$$(J_j, J_k)=(1/n)\,\delta_{jk}. \tag{38}$$

Тогда $\mathbf{O}_A{}^0$ будет натянуто на J_j $(j>1)$, а первый ряд матрицы $\mathfrak{G}_A$ (на том же базисе) будет состоять из нулей. Пусть

$$\mathfrak{G}_A J_1=\sum_{j=2}^{n}\delta_j J_j. \tag{39}$$

Принимая во внимание свойство (33), выберем J-базис таким, чтобы

$$\overset{0}{\mathfrak{G}}_A J_j=-(1/\tau_j)\,J_j. \tag{40}$$

В силу (7) времена продольной релаксации τ_j $(j=2, 3, \ldots, n)$ будут положительными (см. ниже). Если на языке J-базиса

$$P^0=J_1+\sum_{j=2}^{n}\overset{0}{\pi}_j J_j, \tag{41}$$

то по уравнениям (34), (39)

$$\delta_j=\overset{0}{\pi}_j/\tau_j. \tag{42}$$

Подпространство

$$\mathbf{O}^0=\overset{0}{\mathbf{O}}_A\dotplus\mathbf{O}_\perp \tag{43}$$

инвариантно относительно $\mathfrak{H}(t)\dotplus\mathfrak{G}$. Суперопeратор

$$\mathfrak{G}^0=\overset{0}{\mathfrak{G}}_A\dotplus\mathfrak{G}_\perp \tag{44}$$

действует только в $\mathbf{O}^0$. Согласно изложенному выше,

$$(\mathfrak{G}^0)^+=\mathfrak{G}^0, \tag{45}$$

$$(\mathfrak{H}(t))^+=-\mathfrak{H}(t). \tag{46}$$

Подведем некоторые итоги. Определенные условия опыта описываются гамильтонианом (3), температурой T и матрицей $\mathfrak{G}_A$. Располагая этими данными, можно построить управляющий движением суперопeратор $\mathfrak{H}(t)+\mathfrak{G}$. За исключением правил (22), (24), способ построения $\mathfrak{G}$ однозначно вытекает из постулатов (5)—(10).

Основные свойства уравнения Блока

Линейность. Общее решение линейного уравнения (1) компактно выражается с помощью зависящего от времени суперопeратора (пропагатора) $\mathfrak{L}(t, 0)$ [6]:

$$P(t)=\mathfrak{L}(t, 0)\,P(0). \tag{47}$$

Пропагатор подчиняется уравнению движения

$$\frac{d\mathfrak{L}(t,0)}{dt} = (\mathfrak{H}(t) + \mathfrak{G})\,\mathfrak{L}(t,0) \tag{48}$$

и начальному условию

$$\mathfrak{L}(0,0) = \mathfrak{E}, \tag{49}$$

где $\mathfrak{E}$ — единичный супероператор.

Зависимость движения $P(t)$ от $P(0)$ отражена в пропагаторе. Поэтому проблема предсказания движения сводится к установлению взаимно-однозначного соответствия

$$\mathfrak{H}(t) + \mathfrak{G} \leftrightarrow \mathfrak{L}(t,0). \tag{50}$$

При этом требования (5)—(10) устанавливают определенные ограничения на выбор величин, входящих в соответствие (50).

Так как $P(t)$ эрмитовый оператор, то должно быть верно не только (5), но и

$$\mathfrak{L}(t,0) \in \mathbf{GL}(n^2, R). \tag{51}$$

Это приводит к зависимости типа (18) между матричными элементами супероператоров $\mathfrak{H}(t)$, $\mathfrak{G}$, $\mathfrak{L}(t,0)$.

Чтобы выяснить ограничения, налагаемые требованием (6), разложим $P(t)$ на A-базисе и составим уравнение

$$\frac{d}{dt}(\operatorname{tr} P) = 0. \tag{52}$$

Поскольку уравнение (52) должно соблюдаться при любом $P(t)$, то

$$(\mathfrak{G}A_{kl}, E) = 0. \tag{53}$$

Частным видом уравнения (53) являются соотношения (25).

Итак, $\mathfrak{G}$ и $\mathfrak{H}(t)$ проектируют в $\mathbf{O}^0$, являющееся, тем самым, инвариантным подпространством движения. Зависящая от времени часть $P(t)$ управляется действующим только в $\mathbf{O}^0$ пропагатором $\mathfrak{L}^0(t,0)$. Уравнением движения этого пропагатора является

$$\frac{d\mathfrak{L}^0(t,0)}{dt} = (\mathfrak{H}(t) + \mathfrak{G}^0)\,\mathfrak{L}^0(t,0). \tag{54}$$

Чтобы расширить $\mathfrak{L}^0(t,0)$ до $\mathfrak{L}(t,0)$, из матричных элементов

$$\lambda_{jk}(t,0) = (\mathfrak{L}(t,0)\,J_k, J_j) \tag{55}$$

следует дополнительно указать элементы

$$\lambda_{1k}(t,0) = \delta_{1k} \tag{56}$$

и элементы $\lambda_{j1}(t,0)$. Последние нужны для описания траектории

$$\mathfrak{L}(t,0)\,J_1 = J_1 + \sum_{j=2}^{n} \lambda_{j1}(t,0)\,J_j. \tag{57}$$

Эти матричные элементы подчиняются своей особой, неоднородной, системе уравнений:

$$\frac{d\lambda_{j1}(t,0)}{dt} = \delta_j + \sum_{k=2}^{n} \left\{ \mathfrak{H}_E(t)_{jk} - \frac{1}{\tau_k}\delta_{jk} \right\} \lambda_{k1}(t,0). \tag{58}$$

Включив в уравнения (57), (58) только члены $j, k = 2, 3, \ldots, n$, мы учли тем самым требования (8)—(10).

Если некоторые супероператоры $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$ обладают свойством (56), то тем же свойством обладает произведение $\mathfrak{L}\mathfrak{M}$, но не $\mathfrak{L}^{-1}$. Поэтому допустимые пропагаторы $\mathfrak{L}(t, 0)$ ограничены пределами определенной полугруппы, входящей в состав $\mathbf{GL}(n^2, R)$ (см. ниже).

Необратимость. Пусть $P_s(t)$ — некоторая траектория из семейства (47). Введем оператор девиации

$$\Delta(t) = P(t) - P_s(t) \in \mathbf{O}^0. \tag{59}$$

На основе вышеизложенного

$$\Delta(t) = \mathfrak{L}^0(t, 0)\Delta(0), \tag{60}$$

$$\frac{d\Delta}{dt} = (\mathfrak{H}(t) + \mathfrak{G}^0)\Delta. \tag{61}$$

В силу свойств супероператора $\mathfrak{H}(t)$ скорость изменения

$$\frac{d}{dt}(\Delta, \Delta) = 2(\mathfrak{G}^0\Delta, \Delta) \leqslant 0 \tag{62}$$

зависит только от $\mathfrak{G}^0$ и имеет постоянный знак. Чтобы требование (7) о конечности длин векторов выполнялось, этот знак должен быть отрицательным, а все $\tau_j > 0$, $\tau_{mn} > 0$. Знак нуль в неравенстве (62) относится к случаю $P(t) = P_s(t)$. Стало быть,

$$\Delta(t) \to 0 \quad \text{при} \quad t \to \infty. \tag{63}$$

Семейство (47) постепенно сжимается к одной траектории $P_s(t)$. В случае релаксации полезно выбирать $P_s(t) = P^0$. Тогда (63) даст приближение к равновесному состоянию P^0. Ясно, что таких состояний может быть только одно. Поэтому должны соблюдаться уравнения (32), (35).

На языке пропагаторов свойство необратимости (63) гласит:

$$\mathfrak{L}^0(t, 0) \to 0, \tag{64}$$

$$\mathfrak{L}(t, 0) J_1 \to P_s(t). \tag{65}$$

Все пропагаторы $\mathfrak{L}(t_2, t_1)$ [6] со свойством $t_1 \leqslant t_2$ принадлежат к полугруппе допустимых пропагаторов, определяемых по

$$0 < \det \mathfrak{L}(t_2, t_1) \leqslant 1. \tag{66}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Bloch, F., Phys. Rev., 102, № 1, 104—135 (1956).
2. Бломберген Н., Нелинейная оптика, М., «Мир», 1966.
3. Файн В. М., Ханин Я. И., Квантовая радиофизика, М., «Сов. радио», 1965.
4. Бертен Ф., Основы квантовой электроники, М., «Мир», 1971.
5. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 29, № 3, 288—295 (1980).
6. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 24, № 1, 35—48 (1975).
7. Binch, G., Mol. Phys., 15, № 5, 469—480 (1968).
8. Hubbard, P. S., Rev. Mod. Phys., 33, № 2, 249—264 (1961).

Институт химической и биологической физики Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию 9/II 1980

V. SINIVEE

BLOCHI KVANTKINEETILISTE VÕRRANDITE ANALÜÜS

Uurimuses on lineaarteisenduste keelt kasutades kirjeldatud n-nivoolise spinnsüsteemi Blochi võrrandite üldisi omadusi.

V. SINIVEE

ANALYSIS OF THE BLOCH MASTER EQUATION

General solutions of the Bloch master equation of a n-level spin system can be described in terms of time-dependent linear superoperators $\mathfrak{L}\ (t, 0)$ as shown by Eq. (47). The propagator $\mathfrak{L}\ (t, 0)$ belongs to the group $\mathbf{GL}(n^2, R)$, whereas its infinitesimal superoperator $\mathfrak{H}(t)+\mathfrak{G}$ is governed by the corresponding Lie algebra $\mathbf{gl}(n^2, R)$. If $P(t)$ is considered as a vector of the n^2-dimensional space $\mathbf{O}$ of linear operators, the antihermitean superoperator (2) is defined by the spin Hamiltonian (3), whereas the linear superoperator $\mathfrak{G}$ describes interactions with the thermal bath. A list of requirements (5)—(10) can be set up, which determine the actual shape of $\mathfrak{G}$ and of the Bloch equations up to the relationships (22), (24). This list includes general properties (5)—(7) of the density operator, a symmetry property (8) of $\mathfrak{G}$ as well as the Boltzman Law (9), (10) for the equilibrium state P^0. It turns out that the propagator belongs to a semigroup of $\mathbf{GL}(n^2, R)$ defined by the condition that the (n^2-1)-dimensional subspace $\mathbf{O}^0$ of traceless operators must be an invariant subspace of $\mathfrak{L}(t, 0)$. $\mathfrak{G}^0$ is a hermitean linear superoperator acting in $\mathbf{O}^0$. $\mathfrak{G}$ projects into $\mathbf{O}^0$. The propagator induces rotations and contractions of the space $\mathbf{O}^0$. As a consequence, the whole family of trajectories contracts into one trajectory — into the steady state.