EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 30. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1981, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 30
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1981, № 1

УДК 539.28

В. СИНИВЕЭ

ЯМР СПИНА $^1/_2$ И ГРУППА *GL* (4,*R*). II

(Представил Э. Липпмаа)

Данная статья служит иллюстрацией применения развитого в [1] метода пропагаторов для изучения необратимых процессов в спиновой динамике (ссылки на формулы [1] снабжены индексом 1). Рассмотрен монорезонанс — как в режиме медленного прохождения спектра, так и в переходном и импульсном режимах. Даны наметки на способ построения пропагаторов в случае действия более сложных видов переменного магнитного поля.

Монорезонанс

Условия опыта. Кроме постоянного поля (1.2), на образец действует левовращающееся магнитное поле

$$\vec{B}_E(t)=\vec{B}_1(t)=B_1\Omega(\vec{a}_z, -\nu_1 t)\vec{a}_x, \tag{1}$$

где $\Omega \in \mathbf{SO}(3)$ описывает вращение пространства $\mathbf{V}(3)$. Полю (1) соответствует переменный гамильтониан

$$H_E(t)=H_1(t)=\mathfrak{R}_1(I_z, -\nu_1 t)H_1(0), \tag{2}$$

где

$$H_1(0)=-\omega_1 I_x, \tag{3}$$

$$\omega_1=\gamma B_1. \tag{4}$$

Входящий в уравнение (2) ортогональный супероператор $\mathfrak{R}_1(t,0)$ обладает кососимметрическим инфинитезимальным супероператором $\mathfrak{A}_1$, который, в свою очередь, соответствует эрмитовому оператору

$$A_1=-\omega_1 I_z. \tag{5}$$

По правилу (1. П7) полному гамильтониану $H(t)=H_0+H_1(t)$ сопоставляется супергамильтониан

$$\mathfrak{H}(t)=\mathfrak{H}_0+\mathfrak{H}_1(t), \tag{6}$$

входящий в квантовокинетические уравнения (1. 5) и (1. 36).

Адиабатические процессы. Под этим термином будем подразумевать процессы, подчиняющиеся уравнению (1. П8). В условиях монорезонанса ортогональный пропагатор процесса разлагается мультипликативно

$$\mathfrak{R}(t,0)=\mathfrak{R}_1(t,0)\,\mathfrak{R}_2(t,0), \tag{7}$$

где пропагатор

$$\mathfrak{R}_2(t,0)=\mathfrak{R}_2(I_f,-\omega_f t) \tag{8}$$

описывает левое вращение с угловой частотой

$$\omega_f=\sqrt{\Delta\nu_1^2+\omega_1^2}, \tag{9}$$

$$\Delta\nu_1=\omega_0-\nu_1 \tag{10}$$

вокруг направления, задаваемого спиновым оператором

$$I_f=(\Delta\nu_1/\omega_f)\,I_z+(\omega_1/\omega_f)\,I_x. \tag{11}$$

Представление (7) — это хорошо известное в ЯМР разложение движения спина на прецессионную и нутационную составляющие. При этом пропагатор нутационного движения (8) соответствует эффективному гамильтониану

$$F_1=-\omega_f I_f\to\mathfrak{F}_1, \tag{12}$$

обладающему супергамильтонианом $\mathfrak{F}_1$.

Возбуждению (2) присущи резонансные свойства. Вдали от точки резонанса $\Delta\nu_1=0$ имеем в хорошем приближении

$$F_1=-\Delta\nu_1 I_z,\qquad A_1+F_1=H_0.$$

Пропагатор (7) будет описывать прецессию с ларморовой частотой ω_0. В области резонанса компонента вектора (11) на направление I_x изменяется согласно форм-функции

$$g(\Delta\nu_1)=\omega_1/\sqrt{\Delta\nu_1^2+\omega_1^2}, \tag{13}$$

имеющей максимум в точке $\Delta\nu_1=0$ и ширину порядка ω_1.

В случае адиабатических процессов изменение внутренней энергии

$$\langle H(t)\rangle=(\varrho(t),H(t)) \tag{14}$$

спинового ансамбля (отнесенное к одной молекуле и выраженное в единицах $\hbar=1$) следует приписывать работе магнитного поля над спином. В условиях монорезонанса внутренняя энергия спинового ансамбля (и магнитного поля) колеблется с частотой нутации (9). Этому, на языке A-базиса, соответствует колебание населенностей уровней энергии.

Необратимые процессы. Так как в действительности времена релаксации не бесконечно велики, то не уравнение (1. П8), а временно-необратимое уравнение (1. 36) определяет движение $\varrho(t)$. Взамен ортогонального пропагатора (7) имеем общий линейный пропагатор $\mathfrak{L}(t,0)$, принадлежащий к полугруппе $\mathbf{K}\subset\mathbf{GL}(4,R)$, определяемой дополнительными условиями (1. 39), (1. 40).

В случае монорезонанса мультипликативное разложение (7) заменяется на

$$\mathfrak{L}(t,0)=\mathfrak{R}_1(t,0)\,\mathfrak{L}_2(t,0). \tag{15}$$

В формуле (15) $\mathfrak{R}_1(t,0)$ имеет прежний смысл, а линейный пропагатор $\mathfrak{L}_2(t,0)$ подчиняется уравнению

$$\frac{d\mathfrak{L}_2(t,0)}{dt}=(\mathfrak{F}_1+\mathfrak{G})\mathfrak{L}_2(t,0) \tag{16}$$

затухающей нутации (см. ниже).

Подпространство $\mathbf{H}(3)$ инвариантно относительно супероператора (15) [1]. Действующие только в $\mathbf{H}(3)$ супероператоры будем обозначать верхним индексом «прим» [1]. Уравнения (15) и (16) тоже верны применительно к этим супероператорам.

Стационарный процесс. Так как $\det(\mathfrak{F}_1+\mathfrak{G})=0$, а

$$\det(\mathfrak{F}_1+\mathfrak{G}')=-[1+(\Delta\nu_1\tau_2)^2+\omega_1^2\tau_1\tau_2]/\tau_1\tau_2^2\neq 0, \tag{17}$$

то алгебраическое уравнение

$$(\mathfrak{F}_1+\mathfrak{G})\varrho_s(0)=0 \tag{18}$$

имеет единственное решение. В силу этого в семействе траекторий, описываемом пропагатором (15), существует траектория со свойством

$$\mathfrak{L}_2(t,0)\varrho_s(0)=\varrho_s(0). \tag{19}$$

Назовем эту траекторию

$$\varrho_s(t)=\mathfrak{R}_1(t,0)\varrho_s(0) \tag{20}$$

стационарной.

Подстановка выражений (2), (20) в формулу (14) позволяет установить

$$\frac{d}{dt}\langle H(t)\rangle=0. \tag{21}$$

Отметим, что условие стационарности внутренней энергии (21) могло бы служить определением стационарного процесса (20).

Представим скорость изменения внутренней энергии (14) в виде суммы

$$\frac{d}{dt}\langle H(t)\rangle=\frac{dw}{dt}+\frac{dq}{dt}, \tag{22}$$

где

$$\frac{dw}{dt}=\left(\varrho(t),\frac{dH}{dt}\right) \tag{23}$$

есть скорость передачи энергии от поля к спину в виде работы, а

$$\frac{dq}{dt}=\left(\frac{d\varrho}{dt},H(t)\right)=(\mathfrak{G}\varrho(t),H(t)) \tag{24}$$

— скорость передачи энергии от термостата к спину в виде теплоты. Тогда в случае стационарного процесса

$$\frac{dw}{dt}=-\frac{dq}{dt}=\frac{1}{2}\nu_1\omega_1\pi_y^s(0). \tag{25}$$

При расчете формулы (25) использовалось разложение

$$\varrho_s(t)=I_0+\sum_{j=x}^{z}\pi_j^s(t)I_j. \tag{26}$$

Решения уравнения (18) (на языке I-базиса) имеют следующий, хорошо известный в ЯМР, вид

$$\pi_x^s(0) = (\omega_1\tau_2\tau_{12}^0/s)\,\Delta\nu_1\tau_2 g(\Delta\nu_1), \tag{27}$$

$$\pi_y^s(0) = (\omega_1\tau_2\tau_{12}^0/s)\,g(\Delta\nu_1), \tag{28}$$

$$\pi_z^s(0) = \pi_{12}^0[1+(\Delta\nu_1\tau_2)^2]/[1+(\Delta\nu_1\tau_2)^2+\omega_1^2\tau_1\tau_2], \tag{29}$$

где

$$s = 1+\omega_1^2\tau_1\tau_2, \tag{30}$$

$$g(\Delta\nu_1) = 1/[1+(\Delta\nu_1\tau_e)^2], \tag{31}$$

$$1/\tau_e = (1/\tau_2)\sqrt{1+\omega_1^2\tau_1\tau_2}\,. \tag{32}$$

Итак, в стационарном процессе (20) существует прецессия, но отсутствует нутация. Вращающаяся в фазе с полем (1) компонента (27) именуется дисперсионной, а сдвинутая по фазе на $\pi/2$ компонента (28) — абсорбционной. Смысл последнего термина поясняет формула (25).

Резонанс существует также при стационарном процессе. Но форм-функция (31) абсорбционного процесса (28) имеет иную форму и ширину, нежели форм-функция адиабатического процесса (13).

В пределе малых амплитуд поля (1), когда

$$\omega_1 \ll 1/\tau_1\tau_2, \tag{33}$$

имеем: $\pi_z^s(0) = \pi_{12}^0$, $s=1$, $\tau_e = \tau_2$. Сигналы (27), (28) пропорциональны амплитуде B_1 поля (1) и равновесной разности населенностей π_{12}^0. Ширина спектральной линии $1/\tau_2$ может оказаться значительно меньше соответствующей величины ω_1 адиабатического процесса. Область (33) соответствует условиям пригодности теории линейной реакции Кубо [2, 3].

П е р е х о д н ы й п р о ц е с с. Семейство траекторий

$$\varrho(t) = \varrho_s(t) + \varkappa(t), \tag{34}$$

описываемое пропагатором (15), постепенно сжимается к одной траектории $\varrho_s(t)$ [1]. Если в качестве последней принимать стационарный процесс (20), то оператор девиации $\varkappa(t)$ будет характеризовать процесс установления стационарного движения

$$\varkappa(t) = \mathfrak{R}'_1(t,0)\,\mathfrak{L}'_2(t,0)\,\varkappa(0) \in \mathbf{H}(3). \tag{35}$$

Решить уравнение (16) проще всего в случае изотропной релаксации, когда

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau \tag{36}$$

и

$$\mathfrak{G}' = -(1/\tau)\,\mathfrak{E}'. \tag{37}$$

В этих условиях

$$\varkappa(t) = \exp(-t/\tau)\,\mathfrak{R}_1(t,0)\,\mathfrak{R}_2(t,0)\,\varkappa(0). \tag{38}$$

Нутационное движение затухает равномерно по экспоненциальному закону. В литературе по ЯМР это явление именуется осцилляциями Торри [4, 5].

В более общем случае ($\tau_1 \neq \tau_2$) следует учитывать, что

$$[\mathfrak{F}_1, \mathfrak{G}'] \neq 0. \tag{39}$$

В этом заключено основное отличие уравнения (16) от уравнения (1, П11).

Перейдем от действительного пространства эрмитовых операторов $\mathbf{H}(3)$ к комплексному пространству линейных операторов $\mathbf{O}(3)$. В $\mathbf{O}(3)$ линейный оператор $\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{G}'$ обладает собственными векторами $\mathfrak{J}_j$ ($j = 1, 2, 3$) и собственными значениями γ_j

$$(\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{G}') J_j = \gamma_j J_j. \tag{40}$$

Примем

$$(J_j, J_j) = 1, \quad \text{но} \quad (J_j, J_k) \neq 0. \tag{41}$$

Так как относительно I-базиса $\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{G}'$ есть действительная матрица, то

$$\lambda_3^* = \lambda_3, \quad \lambda_2 = \lambda_1^*, \tag{42}$$

$$J_3^+ = J_3, \quad J_2 = J_1^+. \tag{43}$$

Неортогональными являются неэрмитовые операторы J_1, J_2. Обозначим

$$\gamma_1 = -(1/\tau_{12}) + i\omega_e, \tag{44}$$

$$\gamma_2 = -(1/\tau_{12}) - i\omega_e, \tag{45}$$

$$\gamma_3 = -(1/\tau_3). \tag{46}$$

Относительно базиса J_j матрица $\mathfrak{L}_2'(t, 0)$ — диагональная

$$\mathfrak{L}'_2(t, 0) J_j = \exp(\gamma_j t) J_j. \tag{47}$$

Разложим оператор девиации

$$\varkappa(t) = \sum_{j=1}^{3} \varkappa_j(t) J_j(t) \in \mathbf{O}(3) \tag{48}$$

на подвижном базисе

$$J_j(t) = \mathfrak{D}_1(t, 0) J_j, \tag{49}$$

где $\mathfrak{D}_1(t, 0)$ — унитарный супероператор, соответствующий ортогональному пропагатору $\mathfrak{R}_1(t, 0)$.

Подстановкой уравнения (47) в разложение (48) получим

$$\varkappa_j(t) = \varkappa_j(0) \exp(\gamma_j t). \tag{50}$$

Так как $\varkappa(t)$ эрмитовый оператор, то

$$\varkappa_2(t) = \varkappa_1(t)^*. \tag{51}$$

Чтобы осуществить обратный переход в пространство $\mathbf{H}(3)$, введем эрмитовые неортогональные базисные операторы

$$K_1=\frac{1}{2}(J_1+J_2),$$

$$K_2=-\frac{i}{2}(J_1-J_2),$$

$$K_3=J_3 \tag{52}$$

и соответствующий подвижный базис

$$K_j(t)=\mathfrak{R}_1(t,0)K_j. \tag{53}$$

Если к тому же ввести начальные фазы по

$$\varkappa_j(0)=|\varkappa_j(0)|\exp(i\varphi) \tag{54}$$

и учитывать соотношение (51), то

$$\varkappa(t)=\varkappa_3(0)\exp(-t/\tau_3)K_3(t)+$$

$$+2|\varkappa_1(0)|\exp(-t/\tau_{12})[\cos(\omega_e t+\varphi)K_1(t)-\sin(\omega_e t+\varphi)K_2(t)]. \tag{55}$$

Чтобы выявить картину движения (55), рассмотрим частный случай точного резонанса

$$\nu_1=\omega_0. \tag{56}$$

В этом случае секулярное уравнение к проблеме (40) имеет вторую степень. В области

$$\omega_1>\left|\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right)\right| \tag{57}$$

имеем $\tau_3=\tau_2$ и

$$1/\tau_{12}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_2}+\frac{1}{\tau_1}\right), \tag{58}$$

$$\omega_e=\sqrt{\omega_1^2-\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right)^2}, \tag{59}$$

$$K_1=-I_z+\cos\alpha I_y,$$

$$K_2=-I_z+\sin\alpha I_y,$$

$$K_3=I_y, \tag{60}$$

где

$$\cos\alpha=-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right)\Big/\omega_1, \tag{61}$$

$$\sin\alpha=\omega_e/\omega_1. \tag{62}$$

Базисные векторы K_1 и K_2 не только не ортогональны, но и различны по длине.

В то время как по направлению K_3 движение (55) монотонно спадает, по направлениям K_1 и K_2 оно имеет вид затухающих колебаний с частотой (59) и скоростью релаксации (58).

В области

$$\omega_1 \leqslant \left|\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right)\right| \tag{63}$$

все собственные значения (44)—(46) — действительные. Движение (55) имеет вид монотонного спада. Однако время релаксации τ_{12} зависит от ω_1.

Общая динамика спина 1/2. Характерное свойство возбуждения (2), приводящее к резонансным явлениям, отражено в формуле

$$[H_E(t), H_0] \neq 0. \tag{64}$$

Более общее, чем возбуждение (2), переменное поле, гамильтониан которого имеет свойство (64), получается при модуляции как частоты ν_1, так и амплитуды B_1 поля (1). Способы построения пропагаторов адиабатического процесса для таких видов возбуждения рассмотрены в [6].

Переменный гамильтониан $H_M(t)$, соответствующий модуляции амплитуды постоянного магнитного поля, обладает свойством

$$[H_M(t), H_0] = 0. \tag{65}$$

Действие такой модуляции поля носит нерезонансный характер и легко учитывается на основе подхода, применяемого в теории релаксационного процесса [1].

Наиболее общий гамильтониан

$$H(t) = H_0 + H_M(t) + H_E(t) \tag{66}$$

включает в себя оба вида ((64) и (65)) возбуждения спина. Благодаря резонансным свойствам возбуждения следующие два предельных класса условий опыта (нашедшие применение в ЯМР) выделяются здесь простотой форм движения:

1) метод дифференцирования [5] — частота модуляции постоянного поля или частоты ν_1 много меньше ширины спектральной линии;

2) метод боковых полос — частота модуляции постоянного поля много больше ширины линии.

Применительно к спину $^1/_2$ метод боковых полос рассматривался во многих работах [7, 8]. Случай многоспиновых систем без учета релаксации исследовался в [9], с учетом релаксации и многих частот модуляции — в [10]. Способ перевода результатов статьи [10] на язык пропагаторов на основе вышеизложенного и статьи [1] представляется ясным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **29**, № 3, 288—295 (1980).
2. Кубо Р., В кн.: Вопросы квантовой теории необратимых процессов, М., ИИЛ, 1961, с. 39—71.
3. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., ИИЛ, 1963.
4. Torrey, H. C., Phys. Rev., **76**, 1059—1068 (1949).
5. Lösche, A., Kerninduktion, VEB Deutscher Verlag der Wissensch., Berlin, 1957.
6. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **27**, № 3, 295—306 (1978).
7. Владимирский К. В., Докл. АН СССР, **58**, 1625—1628 (1947).
8. Primas, H., Helv. Phys. Acta, **31**, № 1, 17—26 (1958).
9. Pettig, M., Habilitätsschrift, Jena, 1967.
10. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **21**, № 2, 174—179 (1972).

Институт химической и биологической физики Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию 6/VI 1980

V. SINIVEE

$^1/_2$-SPINNI TUUMARESONANTS JA RÜHM GL (4, R). II

Eelmise samanimelise töö täiendusena on käesolevas käsitletud monoresonantsi eksperimente.

V. SINIVEE

NMR OF SPIN $^1/_2$ AND THE GROUP GL (4, R). II

In order to illustrate the Group Approach developed in the first paper of this series, single resonance is considered in some detail. In case the relaxation is neglected (adiabatic processes), the propagator describing time-development of density operators is an orthogonal superoperator which belongs to the adjoint representation of the group SU (2). In case of single resonance this propagator decomposes multiplicatively as shown by Eq. (7). Its two components describe precessional and nutational motions, respectively. If relaxation is taken into account, the propagator belongs to a semigroup of the group GL (4, R). In the multiplicative decomposition (15) of this propagator, the nutational component is exchanged by a linear superoperator $\mathbf{L}_2(t, \theta)$ which describes damped oscillations. The frequency (59) of these oscillations as well as at least one decay time (58) differ both from the nutational frequency (9) and from the relaxational times τ_1, τ_2, respectively. The case of equal relaxation times presents an exception in this respect. If, on the other hand, the difference of the relaxation times is sufficiently large, the Torrey oscillations of the transient process disappear. The propagators (7), (15) describe a family of trajectories of density operators of different initial states. There is a single trajectory (20) of the family which shares the property (19), belonging to the steady state precession observed in slow sweep spectra. It corresponds to the case of stationary energy transfer from the magnetic field to the thermostate. A brief discussion of build up of propagators for the case of more sophisticated time-dependence of the external magnetic field is given.