ВЕСТНИК
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 3 — 1976

УДК 539.143.43

М. Ф. СОКОЛОВ, В. С. ТУМАНОВ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СУПЕРОПЕРАТОРОВ ДЛЯ РАСЧЕТА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ЯМР

Выведены общие выражения для параметров релаксации, вызванной случайными полями. Эти выражения, применимые в случае произвольных спектров ЯМР высокого разрешения, заданы как функции коэффициентов векторов состояния. На примере данного расчета показано, что применение супероператорного метода в сочетании с операторным позволяет значительно упростить вычисления.

В течение последних лет были опубликованы работы, в которых для описания релаксационных процессов ЯМР использовался метод супероператоров (например, [1—9]). Этот метод удобен для расчета на ЭВМ формы спектров [1—4], он дает возможность эффективно использовать свойства симметрии молекул для упрощения вычислений. В настоящей работе выводятся общие формулы для релаксационных параметров уравнения Редфилда. Будет показано, что в этом случае целесообразно применять супероператорный метод в сочетании с операторным. Рассматривается механизм релаксации, обусловленный действием случайных полей. Релаксационные параметры будут выражены через коэффициенты векторов состояния системы. Значения этих коэффициентов с учетом химических сдвигов и спин-спинового взаимодействия могут быть рассчитаны операторным методом по крайней мере в численном виде для каждой конкретной системы.

Релаксационные параметры при условии экстремального сужения определяются формулой

$$\Gamma_{cdab} = \tau_c \hbar^{-2}\, \mathrm{Spur}\,(Q_{cd}^{+} \hat{\bar{\mathscr{H}}}{}_1^2 Q_{ab}), \tag{1}$$

где $\mathscr{H}_1$ — гамильтониан релаксации, τ_c — время корреляции,

$$Q_{ab} = |a> < b| \tag{2}$$

$|a>$, $|b>$, $|c>$, $|d>$ — собственные векторы гамильтониана системы (без учета релаксации). Для деривационных супероператоров используется обозначение вида $\hat{A}$, по определению $\hat{A}Q = AQ - QA$, где A — оператор, которому соответствует супероператор $\hat{A}$, Q — произвольный оператор. $\hat{\mathscr{H}}_1^2$ обозначает произведение $\hat{\mathscr{H}}_1\hat{\mathscr{H}}_1$ (это выражение не совпадает с супероператором, соответствующим оператору $\mathscr{H}_1^2$).

Предполагается, что в $\mathscr{H}_1^2$ оставлены только секулярные члены. В рассматриваемом случае релаксации, вызванной случайными полями, параметры (1) имеют вид

$$\Gamma_{cd,ab} = \frac{1}{3}\tau_c\gamma^2\sum_i \overline{H_i^2}\,\mathrm{Spur}\,\{Q_{cd}^+(\hat{I}_{iz}^2 + \hat{R}_i)\,Q_{ab}\} +$$

$$+\frac{1}{3}\tau_c\gamma^2\sum_{i\neq j} c_{ij}\overline{H}_i\overline{H}_j\,\mathrm{Spur}\,\{Q_{cd}^+(\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} + \hat{R}_{ij})\,Q_{ab}\}. \qquad (3)$$

$\overline{H_i^2}$ — среднее квадратичное значение случайного поля, действующего на ядро с номером i; c_{ij} — коэффициенты корреляции;

$$\hat{R}_{ij} = \frac{1}{2}(\hat{I}_{i+}\hat{I}_{j-} + \hat{I}_{i-}\hat{I}_{j+}), \qquad \hat{R}_i = \hat{R}_{ii}, \qquad (4)$$

$$I_{j\pm} = I_{jx} \pm iI_{jy}.$$

Для векторов состояния $|\alpha\rangle$ введем следующую запись:

$$|a\rangle = \sum_\lambda a_\lambda |\lambda\rangle, \qquad (5)$$

где $|\lambda\rangle$ — мультипликативные базисные векторы, a_λ — коэффициенты; λ обозначает совокупность значений z-проекций спинов m_i при заданной величине суммарной проекции $m = \sum_i m_i$. Подобным же образом вводятся линейные комбинации с коэффициентами b_μ для векторов $|b\rangle$ (μ соответствует некоторой суммарной проекции m') и аналогичные линейные комбинации для $|c\rangle$ и $|d\rangle$.

Будем рассматривать системы спинов $1/2$, для проекций $m_i = 1/2$ и $-1/2$ используем обычные символы α и β. Для того чтобы учесть действие суперoccператоров $\hat{I}_{iz}$ и $\hat{R}_i$ на операторы (2), в каждом $|\lambda\rangle$ и $|\mu\rangle$ выделим в явном виде состояние ядра i:

$$|a\rangle = \sum_{\lambda_1} a_{\lambda_1\alpha_i}|\lambda_1\alpha_i\rangle + \sum_{\lambda_2} a_{\lambda_2\beta_i}|\lambda_2\beta_i\rangle,$$

$$|b\rangle = \sum_{\mu_1} b_{\mu_1\alpha_i}|\mu_1\alpha_i\rangle + \sum_{\mu_2} b_{\mu_2\beta_i}|\mu_2\beta_i\rangle, \qquad (6)$$

здесь λ_1 обозначает совокупность проекций спинов всех ядер, кроме ядра i, с суммарным значением $m - 1/2$; λ_2 соответствует суммарной проекции $m + 1/2$ и т. д. В результате для оператора (2) получаем разложение по базисным операторам

$$Q_{ab} = \sum_{\lambda_1,\mu_1} a_{\lambda_1\alpha_i} b_{\mu_1\alpha_i}|\lambda_1\alpha_i\rangle\langle\mu_1\alpha_i| + \sum_{\lambda_1,\mu_2} a_{\lambda_1\alpha_i} b_{\mu_2\beta_i}|\lambda_1\alpha_i\rangle\langle\mu_2\beta_i| +$$

$$+\sum_{\lambda_2,\mu_1} a_{\lambda_2\beta_i}\beta_{\mu_1\alpha_i}|\lambda_2\beta_i\rangle\langle\mu_1\alpha_i| + \sum_{\lambda_2,\mu_2} a_{\lambda_2\beta_i} b_{\mu_2\beta_i}|\lambda_2\beta_i\rangle\langle\mu_2\beta_i|. \qquad (7)$$

Действие спиновых суперoператоров любой частицы на ее базисные операторы определяется формулами

$$\hat{I}_z|\alpha\rangle\langle\alpha| = 0, \qquad \hat{I}_z|\beta\rangle\langle\beta| = 0,$$

$$\hat{I}_z|\alpha\rangle\langle\beta| = |\alpha\rangle\langle\beta|, \qquad \hat{I}_z|\beta\rangle\langle\alpha| = -|\beta\rangle\langle\alpha|,$$

$$\hat{I}_+|\alpha\rangle\langle\alpha| = -|\alpha\rangle\langle\beta|, \qquad \hat{I}_+|\beta\rangle\langle\beta| = |\alpha\rangle\langle\beta|,$$
$$\hat{I}_+|\alpha\rangle\langle\beta| = 0, \qquad \hat{I}_+|\beta\rangle\langle\alpha| = |\alpha\rangle\langle\alpha| - |\beta\rangle\langle\beta|,$$
$$\hat{I}_-|\alpha\rangle\langle\alpha| = |\beta\rangle\langle\alpha|, \qquad \hat{I}_-|\beta\rangle\langle\beta| = -|\beta\rangle\langle\alpha|,$$
$$\hat{I}_-|\alpha\rangle\langle\beta| = |\beta\rangle\langle\beta| - |\alpha\rangle\langle\alpha|, \qquad \hat{I}_-|\beta\rangle\langle\alpha| = 0. \tag{8}$$

Отсюда следуют соотношения:

$$\hat{I}_z^2|\alpha\rangle\langle\alpha| = 0, \qquad \hat{I}_z^2|\beta\rangle\langle\beta| = 0,$$
$$\hat{I}_z^2|\alpha\rangle\langle\beta| = |\alpha\rangle\langle\beta|, \qquad \hat{I}_z^2|\beta\rangle\langle\alpha| = |\beta\rangle\langle\alpha|, \tag{9}$$
$$\hat{R}|\alpha\rangle\langle\alpha| = |\alpha\rangle\langle\alpha| - |\beta\rangle\langle\beta|, \qquad \hat{R}|\beta\rangle\langle\beta| = |\beta\rangle\langle\beta| - |\alpha\rangle\langle\alpha|,$$
$$\hat{R}|\alpha\rangle\langle\beta| = |\alpha\rangle\langle\beta|, \qquad \hat{R}|\beta\rangle\langle\alpha| = |\beta\rangle\langle\alpha|. \tag{10}$$

Для упрощения записи у супероператоров и проекций α_i, β_i в формулах (8)—(10) опущены индексы i.

Обозначим через m_c и m_d суммарные проекции спинов для состояний $|c\rangle$ и $|d\rangle$. Из выписанных выше формул видно, что $\Gamma_{cd,ab}$ отлично от нуля в трех случаях:

$$m_c = m,\ m_d = m';\quad m_c = m+1,\ m_d = m'+1;\quad m_c = m-1,\ m_d = m'-1; \tag{11}$$

причем в двух последних вариантах в параметры $\Gamma_{cd,ab}$ вносят вклад только супероператоры $\hat{R}$ и $\hat{R}_{ij}$.

Рассмотрим сначала вариант $m_c = m$, $m_d = m'$. В этом случае состояния c и d обозначим через a' и b'. Согласно формулам (10) действие $\hat{R}_i$ на Q_{ab} можно представить в виде

$$\hat{R}_i Q_{ab} = Q_{ab} + Q', \tag{12}$$

где Q' — оператор, ортогональный ко всем $Q_{a'b'}$ ($\mathrm{Spur}\,(Q^+_{a'b'}Q') = 0$), Q' вносит вклад в $\Gamma_{cd,ab}$ только в двух последних вариантах (11). Из (12) вследствие условия ортонормировки $\mathrm{Spur}\,(Q^+_{a'b'}Q_{ab}) = \delta_{a'a}\delta_{b'b}$ получаем

$$\mathrm{Spur}\,(Q^+_{a'b'}\hat{R}_i Q_{ab}) = \delta_{a'a}\delta_{b'b}. \tag{13}$$

Из формул (9) следует, что действие супероператора $\hat{I}_{iz}^2$ на оператор (7) вырезает из него вторую и третью суммы. Используя условия ортонормировки базисных операторов, находим

$$\mathrm{Spur}\,(Q^+_{a'b'}\hat{I}_{iz}^2 Q_{ab}) = \sum_{\lambda_1,\mu_2} a'_{\lambda_1\alpha_i} a_{\lambda_1\alpha_i} b'_{\mu_2\beta_i} b_{\mu_2\beta_i} +$$
$$+ \sum_{\lambda_2,\mu_1} a'_{\lambda_2\beta_i} a_{\lambda_2\beta_i} b'_{\mu_1\alpha_i} b_{\mu_1\alpha_i}, \tag{14}$$

штрихами отмечены коэффициенты разложений состояний $|a'\rangle$ и $|b'\rangle$.

Аналогичным способом нетрудно рассчитать выражение

$$\mathrm{Spur}\,(Q^{+}_{a'b'}\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz}Q_{ab}) = \sum_{\lambda_{11},\mu_{22}} a'_{\lambda_{11}\alpha\alpha}\, a_{\lambda_{11}\alpha\alpha}\, b'_{\mu_{22}\beta\beta}\, b_{\mu_{22}\beta\beta} +$$

$$+ \sum_{\lambda_{22},\mu_{11}} a'_{\lambda_{22}\beta\beta}\, a_{\lambda_{22}\beta\beta}\, b'_{\mu_{11}\alpha\alpha}\, b_{\mu_{11}\alpha\alpha} -$$

$$- \sum_{\lambda_{12},\mu_{12}} (a'_{\lambda_{12}\alpha\beta}\, a_{\lambda_{12}\alpha\beta}\, b'_{\mu_{12}\beta\alpha}\, b_{\mu_{12}\beta\alpha} + a'_{\lambda_{12}\beta\alpha}\, a_{\lambda_{12}\beta\alpha}\, b'_{\mu_{12}\alpha\beta} b_{\mu_{12}\alpha\beta}). \qquad (15)$$

Для упрощения записи в формулах (15) и (17) у проекций α, β опущены индексы i (у символа, стоящего на первом месте) и j (у второго символа); так, под $a_{\lambda_{11}\alpha\alpha}$ подразумевается $a_{\mu_{11}\alpha_i\alpha_j}$. λ_{11} обозначает совокупность проекций всех спинов, кроме i и j, и соответствует суммарной проекции $m-1$. Аналогично определяются остальные индексы λ_{12}, λ_{22}, μ_{11}, μ_{12}, μ_{22}.

Сравним проведенные расчеты с расчетами операторным методом. Величина

$$\mathrm{Spur}\,(Q^{+}_{cd}\hat{A}\hat{B}Q_{ab}),$$

где $\hat{A}$ и $\hat{B}$ — произвольные супероператоры, эквивалентна выражению

$$\langle c\,|\,AB\,|\,a\rangle\,\delta_{bd} + \langle b\,|\,BA\,|\,d\rangle\,\delta_{ac} -$$

$$- \langle c\,|\,A\,|\,a\rangle\,\langle b\,|\,B\,|\,d\rangle - \langle c\,|\,B\,|\,a\rangle\,\langle b\,|\,A\,|\,d\rangle. \qquad (16)$$

Если $\mathrm{Spur}\,(Q^{+}_{a'b'}\hat{I}^{2}_{iz}\,Q_{ab})$ рассчитать по формуле (16), то получится выражение, содержащее 4 суммы. Для приведения его к более простому виду (14) требуются дополнительные преобразования. Расчет величины $\mathrm{Spur}\,(Q^{+}_{a'b'}\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz}Q_{ab})$ по формуле (16) приводит к выражению, содержащему 16 сумм, и приведение его к более простой форме (15) требует длительных преобразований. Таким образом, супероператорная методика имеет преимущество перед операторной, так как она дает возможность сразу получить выражения (14) и (15). Что касается величины $\mathrm{Spur}\,(Q^{+}_{a'b'}\hat{R}_iQ_{ab})$, то ее расчет одинаково прост и в супероператорной, и в операторной форме, но при этом расчет супероператорным методом более нагляден.

Для определения параметров $\Gamma_{a'b',ab}$ остается вычислить вклад от $\hat{R}_{ij}$. В этом случае более простым является расчет по формуле (16), в которой надо учесть два первых слагаемых. В результате находим

$$\mathrm{Spur}\,(Q^{+}_{a'b'}\hat{R}_{ij}Q_{ab}) = \frac{1}{2}\,\delta_{b'b}\sum_{\lambda_{12}}(a'_{\lambda_{12}\alpha\beta}\, a_{\lambda_{12}\beta\alpha} + a'_{\lambda_{12}\beta\alpha}\, a_{\lambda_{12}\alpha\beta}) +$$

$$+ \frac{1}{2}\,\delta_{a'a}\sum_{\mu_{12}}(b_{\mu_{12}\alpha\beta}\, b_{\mu_{12}\beta\alpha} + b'_{\mu_{12}\beta\alpha}\, b_{\mu_{12}\alpha\beta}). \qquad (17)$$

Формулы (13), (14), (15) и (17) полностью определяют параметры $\Gamma_{a'b',ab}$.

Вследствие тождества $\Gamma_{cd,ab} = \Gamma_{ab,cd}$ из двух остающихся вариантов (11) достаточно рассмотреть один:

$$m_c = m + 1, \quad m_d = m' + 1.$$

Соответствующие параметры $\Gamma_{cd,ab}$ определяются выражениями

$$\mathrm{Spur}\,(Q_{cd}^{+}\widehat{R}_i Q_{ab}) = -\sum_{\lambda_2,\mu_2} c_{\lambda_2\alpha_i} a_{\lambda_2\beta_i} d_{\mu_2\beta_i} b_{\mu_2\beta_i}, \tag{18}$$

$$\mathrm{Spur}\,(Q_{cd}^{+}\widehat{R}_{ij}Q_{ab}) = -\frac{1}{2}\sum_{\lambda_2,\mu_2}(c_{\lambda_2\alpha_i} a_{\lambda_2\beta_i} d_{\mu_2\alpha_j} b_{\mu_2\beta_j} + c_{\lambda_2\alpha_j} a_{\lambda_2\beta_j} d_{\mu_2\alpha_i} b_{\mu_2\beta_i}). \tag{19}$$

Соотношение (18) нетрудно вывести с помощью супероператорного и операторного методов, в последнем случае ненулевой вклад дают два последних слагаемых выражения (16). При выводе формулы (19) предпочтительнее использовать операторный метод, здесь тоже достаточно учесть два последних слагаемых выражения (16).

Подводя итоги, можно сделать вывод, что нет необходимости пользоваться каким-либо одним методом: супероператорным либо операторным. Исходные выражения удобно записать в супероператорной форме (см., в частности, формулу (3)). Последующие расчеты шпуров можно провести частично в супероператорной и частично в операторной форме.

В заключение рассмотрим некоторые частные следствия из выведенных общих формул. Преобразуя выражение (14) с помощью условий ортонормировки, записанных в виде

$$\sum_{\lambda_1} a'_{\lambda_1\alpha_i} a_{\lambda_1\alpha_i} = \delta_{a'a} - \sum_{\lambda_2} a'_{\lambda_2\beta_i} a_{\lambda_2\beta_i},$$

$$\sum_{\mu_2} b'_{\mu_2\beta_i} b_{\mu_2\beta_i} = \delta_{b'b} - \sum_{\mu_1} b'_{\mu_1\alpha_i} b_{\mu_1\alpha_i},$$

находим

$$\mathrm{Spur}\,(Q_{a'b'}^{+}\widehat{I}_{iz}^{2} Q_{ab}) = \delta_{b'b}\sum_{\lambda_1} a'_{\lambda_1\alpha_i} a_{\lambda_1\alpha_i} -$$

$$- \delta_{a'a}\sum_{\mu_1} b'_{\mu_1\alpha_i} b_{\mu_1\alpha_i} + 2\sum_{\lambda_2,\mu_1} a'_{\lambda_2\beta_i} a_{\lambda_2\beta_i} b'_{\mu_1\alpha_i} b_{\mu_1\alpha_i}. \tag{20}$$

Если все $\overline{H}_i^2$ одинаковы, то в формулу для параметра $\Gamma_{a'b',ab}$ войдет сумма по i от выражения (20). Докажем тождество

$$\sum_i\sum_{\lambda_1} a'_{\lambda_1\alpha_i} a_{\lambda_1\alpha_i} = \left(m + \frac{1}{2}N\right)\delta_{a'a}, \tag{21}$$

где N — число магнитных ядер в молекуле. Пусть k — число символов α, входящих в каждый набор λ; нетрудно показать, что $k = m + N/2$. В индексах суммы $\sum\limits_i\sum\limits_{\lambda_1} a'_{\lambda_1\alpha_i} a_{\lambda_1\alpha i}$ каждый набор λ встречается k раз. Например, набор $\beta\alpha\alpha\beta\alpha\beta\ldots$ появится по одному разу при $i = 2$, $i = 3$, $i = 5$ и т. д. Следовательно, $\sum\limits_i\sum\limits_{\lambda_1} a'_{\lambda_1\alpha_i} a_{\lambda_1\alpha_i} = k\sum\limits_{\lambda} a'_{\lambda} a_{\lambda}$, и тождество (21) доказано. Аналогично

$$\sum_i\sum_{\mu_1} b'_{\mu_1\alpha_i} b_{\mu_1\alpha_i} = \left(m' + \frac{1}{2}N\right)\delta_{b'b}. \tag{22}$$

Из формул (20) — (22) получаем

$$\sum_i \mathrm{Spur}\,(Q^{+}_{a'b'}\, \widetilde{I}^2_{iz}\, Q_{ab}) = (m - m')\, \delta_{a'a}\, \delta_{b'b} +$$

$$+ 2 \sum_i \sum_{\lambda_2, \mu_1} a'_{\lambda_2 \beta_i}\, a_{\lambda_2 \beta_i}\, b'_{\mu_1 \alpha_i}\, b_{\mu_1 \alpha_i}. \tag{23}$$

Для определенности будем считать, что $m' \leqslant m$. Это условие не налагает каких-либо ограничений, так как $\Gamma_{cd,ab} = \Gamma_{dc,ba}$. В частности, для параметров релаксации, соответствующих одноквантовым переходам, $m' = m - 1$.

Если корреляция между случайными полями отсутствует ($c_{ij} = 0$), то в параметрах релаксации $\Gamma_{a'b',ab}$ достаточно учесть вклады (13) и (23). Рассмотрим переходы с участием состояния с максимальной проекцией суммарного спина ($|a\rangle = |\alpha\alpha \ldots \alpha\rangle$, при этом $|a'\rangle = |a\rangle$). Тогда сумма в выражении (23) исчезает, так как все слагаемые равны нулю. В результате

$$\Gamma_{ab',ab} = \frac{1}{3} \tau_c \gamma^2 \bar{H}^2 (N + m - m')\, \delta_{b'b} \tag{24}$$

$$(\bar{H}^2 = \bar{H}^2_i, \quad m = I_{\max}).$$

Аналогично для $|b\rangle = |b'\rangle = |\beta\beta \ldots \beta\rangle$ получаем выражение

$$\Gamma_{a'b,ab} = \frac{1}{3} \tau_c \gamma^2 \bar{H}^2 (N + m - m')\, \delta_{a'a} \tag{25}$$

$$(m' = -I_{\max}).$$

Таким образом, при отсутствии корреляции релаксационные параметры (24) не зависят от коэффициентов, определяющих состояние $|b\rangle$, а релаксационные параметры (25) не зависят от коэффициентов состояния $|a\rangle$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Banwell C. N., Primas H. «Mol. Phys.», 6, 225, 1963.
2. Binsch G. «Mol. Phys.», 15, 469, 1968.
3. Binsch G. «J. Amer. Chem. Soc.», 91, 1304, 1969.
4. Kleier D. A., Binsch G. «J. Magn. Res.», 3, 146, 1970.
5. Hoffman R. A. «Adv. in Magn. Res.», 4, 88, 1970.
6. Cohen S. M. «J. Chem. Phys.», 52, 234, 1970.
7. Pyper N. C. «Mol. Phys.», 21, 961, 1970; 21, 977, 1970.
8. Pyper N. C. «Mol. Phys.», 22, 433, 1971.
9. Gestblom B. «J. Magn. Res.», 5, 174, 1971.

Поступила в редакцию
16.5 1975 г.

Кафедра
радиофизики