ским эффектом. Как известно, такие оценки приводят к недостаточно большому возрасту порядка времени существования земной коры. Если же учесть эффект изменения физических констант в 6-мерной теории, то возраст Вселенной должен быть увеличен. Можно показать, что подобная закономерность имеет место и в других вариантах 6-мерных однородных изотропных космологических решений.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Владимиров Ю. С. Размерность физического пространства-времени и объединение взаимодействий. М., 1987. [2] Калуца Т.//Альберт Эйнштейн и теория гравитации. М., 1979. С. 529. [3] Владимиров Ю. С., Мишаков А. В.//Тез. междунар. симп. «Движение пробных тел в релятивистской теории гравитации». Вильнюс, 1990. С. 16. [4] Vladimirov Yu. S., Miroshnik A. O., Mishakov A. V.// Wissenschaftliche Zeitschrift Universität Jena. 1990. **39**, N 1. P. 128. [5] Владимиров Ю. С., Америко Пераса Альварес//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1992. **33**, № 6. С. 17.

Поступила в редакцию
26.02.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 5

УДК 539.143.43

МЕТОД ПРОЕКЦИОННЫХ ОПЕРАТОРОВ В ТЕОРИИ ЯМР

В. С. Туманов
(кафедра радиофизики)

Предлагается метод проекционных операторов для расчета многоимпульсных и многоквантовых процессов ядерного магнитного резонанса. Рассмотрены применения метода в теории двойного резонанса и для расчета многоквантовой когерентности в системах с квадрупольным моментом и в системах со скалярной спин-спиновой связью.

1. Введение

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений ядерного магнитного резонанса является изучение процессов, в основном многоквантовых, с помощью импульсных экспериментов (подробное изложение методов, их теории и практического применения можно найти, например, в обзорах [1, 2] и монографии [3], содержащих, в частности, подробную библиографию). Теория этих эффектов связана с решением уравнения для оператора плотности. И если в ранних работах решались системы уравнений в матричной форме, то впоследствии стали развиваться операторные методы, имеющие значительные преимущества. Операторный подход последовательно используется и в упомянутых выше работах.

Операторный подход сводится к поэтапному вычислению выражений для оператора плотности

$$\rho(t_2)=\exp\{-i\mathscr{H}(t_2-t_1)\}\rho(t_1)\exp\{i\mathscr{H}(t_2-t_1)\}$$

($\mathscr{H}$ — спиновый гамильтониан в частотных единицах), т. е. представлению их в виде сумм произведений спиновых операторов. В данной работе предлагается метод проекционных операторов, позволяющий эффективно проводить расчеты подобного типа в случае спинов произвольной величины. Это могут быть как спины отдельных ядер, так и суммарные спины групп эквивалентных ядер со спинами 1/2. После изложения метода проекционных операторов в общем виде приводятся примеры, иллюстрирующие возможности этого метода.

2. Метод проекционных операторов

Рассмотрим в общем виде сведение произвольной функции $f(A)$ от оператора A к конечному полиному оператора A. Предполагается, что A имеет конечное число собственных значений A_i ($i=1, 2, ..., n$): $A|A_i\rangle=A_i|A_i\rangle$, $|A_i\rangle$ — собственный вектор оператора A. Проекционный оператор P_{A_i} определяется равенствами

$$P_{A_i}|A_i\rangle=|A_i\rangle, \quad P_{A_i}|A_k\rangle=0 \quad (k\neq i). \tag{1}$$

Функцию $f(A)$ можно представить в виде

$$f(A)=\sum_i f(A_i)P_{A_i}. \tag{2}$$

В случае вырождения соответствующее A_i в сумме (2) достаточно учесть только один раз, поэтому все A_i предполагаются различными. В справедливости равенства (2) нетрудно убедиться, действуя левой и правой частями этого равенства на все векторы $|A_k\rangle$. Формула (2) обобщается и на случай нескольких коммутирующих операторов $f(A, B, C, ...)$, при этом в сумме появятся произведения проекционных операторов $P_{A_i}P_{B_k}P_{C_l}\ldots$. Решение задачи о представлении операторной функции полиномом степени n—1 получается подстановкой в (2) выражения

$$P_{A_i}=\prod_{k(\neq i)}\frac{A-A_i}{A_k-A_i}. \tag{3}$$

В справедливости формулы (3) можно убедиться непосредственной проверкой равенств (1).

3. Применение в теории двойного резонанса

В качестве первого примера рассмотрим применение метода не к теории многоимпульсных процессов, а к теории двойного резонанса, т. е. к задаче, уже решенной другими способами. В теории двойного резонанса Андерсона и Фримэна [4] возникает проблема вычисления матричных элементов

$$\langle m|\exp(iI_y\varphi)|m'\rangle, \tag{4}$$

I_y — оператор y-проекции спина; m, m' — собственные значения оператора I_z. Авторы работы [4] использовали выведенную ранее общую формулу для выражений (4), содержащую произведения степеней величин $\sin(\varphi/2)$ и $\cos(\varphi/2)$. В [5] (с. 185—192) был предложен еще один метод — рекуррентный. Метод проекционных операторов дает возможность рассчитать выражения (4) для конкретных значений спина I наиболее простым путем, при этом результат получается в виде суммы гармонических функций. Например, для спина 1/2 проекционные операторы P_q, соответствующие собственным значениям $q=1/2$ и $q=-1/2$ оператора I_y, равны $P_{1/2}=1/2+I_y$, $P_{-1/2}=1/2-I_y$. Разложение (2) имеет в данном случае вид

$$\exp\{iI_y\varphi\}=P_{1/2}\exp\{i\varphi/2\}+P_{-1/2}\exp\{-i\varphi/2\}=\cos(\varphi/2)+2iI_y\sin(\varphi/2).$$

Используя выражение для матрицы I_y в базисе m, m': $\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}$, можно сразу выписать матрицу элементов (4):

$$\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\cos\frac{\varphi}{2}-\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\sin\frac{\varphi}{2}.$$

Для спина $I=1$:

$$\exp\{iI_y\varphi\}=P_1\exp\{i\varphi\}+P_0+P_{-1}\exp\{-i\varphi\}=I_y^2\cos\varphi+iI_y\sin\varphi+1-I_y^2, \tag{5}$$

так как

$$P_1=(1/2)I_y(I_y+1),\ P_0=(1+I_y)(1-I_y),\ P_{-1}=(1/2)I_y(I_y-1).$$

Матрицы операторов, входящих в выражение (5), имеют вид

$$(I_y)^2=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 0 & -1\\ 0 & 2 & 0\\ -1 & 0 & 1\end{pmatrix},\quad i(I_y)=\frac{1}{2}\sqrt{2}\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 1\\ 0 & -1 & 0\end{pmatrix},$$

$$(1-I_y^2)=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 0 & 1\\ 0 & 0 & 0\\ 1 & 0 & 1\end{pmatrix}.$$

Для спина $I=3/2$:

$$\exp\{iI_y\varphi\}=P_{3/2}\exp\left\{\frac{3}{2}i\varphi\right\}+P_{1/2}\exp\left\{\frac{1}{2}i\varphi\right\}+P_{-1/2}\exp\left\{-\frac{1}{2}i\varphi\right\}+$$
$$+P_{-3/2}\exp\left\{-\frac{3}{2}i\varphi\right\}, \tag{6}$$

где

$$P_{3/2}=\frac{1}{6}\left(I_y+\frac{3}{2}\right)\left(I_y^2-\frac{1}{4}\right),\ P_{-3/2}=-\frac{1}{6}\left(I_y-\frac{3}{2}\right)\left(I_y^2-\frac{1}{4}\right),$$

$$P_{1/2}=-\frac{1}{2}\left(I_y+\frac{1}{2}\right)\left(I_y^2-\frac{9}{4}\right),\ \ P_{-1/2}=\frac{1}{2}\left(I_y-\frac{1}{2}\right)\left(I_y^2-\frac{9}{4}\right).$$

Используя матрицу (I_y) для спина $I=3/2$, нетрудно рассчитать матрицы проекционных операторов и получить матрицу оператора (6).

4. Возбуждение многоквантовой спиновой когерентности в ядрах с квадрупольным моментом

Ядра, обладающие квадрупольным моментом, были одними из первых объектов, на которых наблюдалась многоквантовая спиновая когерентность. В экспериментах этого вида сначала производилось облучение широкополосным $\pi/2$-импульсом, при этом оператор I_z, представляющий исходный оператор плотности, переводился в I_y (во вращающейся системе координат). Затем в процессе свободной эволюции в течение времени τ последний оператор переходит в

$$\exp\{-iaI_z^2\tau\}I_y\exp\{iaI_z^2\tau\}. \tag{7}$$

Для простоты здесь предполагается, что частота переменного поля настроена в резонанс собственной частоте $\omega_0=\gamma H_0$ (H_0 — постоянное магнитное поле); параметр a характеризует квадрупольное взаимодействие, учтенное в первом приближении.

Если, например, спин равен 1, то при использовании метода проекционных операторов достаточно учесть два собственных значения оператора I_z^2 : 0 и 1. В результате

$$\exp\{-iaI_z^2\tau\}=P_0+P_1\exp\{-ia\tau\},$$

где $P_0=1-I_z^2$, $P_1=I_z^2$. При расчете произведения (7) учитываются тождества для спина 1: $P_0I_yP_0=0$, $P_1I_yP_1=0$, $I_zI_yI_z=0$, и выражение (7) приводится к виду

$$I_y\cos a\tau-(I_xI_z+I_zI_x)\sin a\tau.$$

При $a\tau=\pi/2$ и после воздействия еще одного $\pi/2$-импульса получается оператор $-(I_xI_y+I_yI_x)$, соответствующий состоянию двухквантовой спиновой когерентности.

Рассмотрим следующее значение $I=3/2$, при этом

$$\exp\{-iaI_z^2\tau\}=P_{9/4}\exp\left\{-\frac{9}{4}ia\tau\right\}+P_{1/4}\exp\left\{-\frac{1}{4}ia\tau\right\},$$

$$P_{9/4}=\frac{1}{2}\left(I_z^2-\frac{1}{4}\right),\ P_{1/4}=-\frac{1}{2}\left(I_z^2-\frac{9}{4}\right).$$

При расчете выражения (7) удобно использовать тождества $P_{1/4}=-P_{9/4}+1$, $P_{9/4}I_yP_{9/4}=0$. В итоге (7) приводится к виду

$$\frac{5}{4}I_y-\frac{1}{2}(I_yI_z^2+I_z^2I_y)+\frac{1}{2}\left(I_yI_z^2+I_z^2I_y-\frac{1}{2}I_y\right)\cos 2a\tau-$$
$$-\frac{1}{2}(I_xI_z+I_zI_x)\sin 2a\tau.$$

Сходным образом можно провести расчет и для высших значений спина, в частности для спина 2 (соответствующая формула более громоздка и здесь не приводится).

5. Эволюция системы со скалярной спин-спиновой связью

Этот вариант нелинейности, приводящей к многоквантовой когерентности, является наиболее обычным в практике ЯМР. В случае спектров первого порядка гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}=\sum_i\Omega_iI_{iz}+\sum_{i<l}J_{il}I_{iz}I_{lz},$$

I_{iz} — операторы суммарных спинов групп эквивалентных ядер, Ω_i — собственные частоты во вращающейся системе координат, J_{il} — константы спин-спинового взаимодействия. Рассчитаем оператор плотности, соответствующий состоянию после широкополосного импульса и свободной эволюции системы:

$$\exp\{-i\mathcal{H}t\}I_{jy}\exp\{i\mathcal{H}t\} \qquad (8)$$

(здесь выбран один из спинов — с произвольным номером j). В гамильтониане достаточно оставить часть, не коммутирующую с I_{jy}:

$$\mathcal{H}'=\left(\Omega_j+\sum_{k(\neq j)}J_{jk}I_{kz}\right)I_{jz}.$$

Далее используем разложение по проекционным операторам, оставляя в экспоненте оператор I_{jz}:

$$\exp\{-i\mathscr{H}'t\}=\sum_m\left(\prod_k P_{m_k}\right)\exp\left\{-i\left(\Omega_j+\sum_{l(\neq j)}J_{jl}m_l\right)tI_{jz}\right\},$$

где m_k — собственные значения оператора I_{kz}, $P_{m_k}=\sum_{m_k^*(\neq m_k)}(I_{kz}-m_k^*)/(m_k-m_k^*)$, $\sum_m$ обозначает сумму по всем наборам m_1, m_2, ..., m_n, из которых исключено m_j. В произведении $\prod_k P_{m_k}$ также исключается m_j. Аналогично:

$$\exp\{i\mathscr{H}'t\}=\sum_{m'}\left(\prod_k P_{m'_k}\right)\exp\left\{i\left(\Omega_j+\sum_{l(\neq j)}J_{jl}m'_l\right)tI_{jz}\right\}.$$

В результате в выражении (8) возникают произведения $P_{m_k}P_{m'_k}$, равные $P_{m_k}\delta_{m_k,m'_k}$, и $\prod_k P_{m'_k}$ пропадает. После суммирования с δ-символом остается однократная сумма. Затем используется известное тождество

$$\exp\{-i\alpha I_{jz}\}I_{jy}\exp\{i\alpha I_{jz}\}=I_{jy}\cos\alpha-I_{jx}\sin\alpha,$$

характеризующее I_{jz} как оператор вращения. В итоге получаем для (8) окончательное выражение

$$\sum_m\left(\prod_k P_{m_k}\right)\left[I_{jy}\cos\left(\Omega_j+\sum_{l(\neq j)}J_{jl}m_l\right)t-I_{jx}\sin\left(\Omega_j+\sum_{l(\neq j)}J_{jl}m_l\right)t\right]. \qquad (9)$$

Аналогично доказывается формула

$$\exp\{-i\mathscr{H}t\}I_{jx}\exp\{i\mathscr{H}t\}=\sum_m\left(\prod_k P_{m_k}\right)\left[I_{jy}\sin\left(\Omega_j+\sum_{l(\neq j)}J_{jl}m_l\right)t+\right.$$

$$\left.+I_{jx}\cos\left(\Omega_j+\sum_{l(\neq j)}J_{jl}m_l\right)t\right]. \qquad (10)$$

Используя выражения (9), (10), можно описать свободную эволюцию любого произведения операторов спина.

Рассмотренные примеры иллюстрируют эффективность методики проекционных операторов. Результаты других применений метода в теории импульсных процессов ЯМР будут опубликованы в дальнейшем.

В заключение автор выражает благодарность Ю. С. Константинову за полезные обсуждения работы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Sørensen O. W., Eich G. W., Levitt M. H., Bodenhausen G., Ernst R. P.//Progr. in NMR Spectr. 1983. **16**. P. 163. [2] Munowitz M., Pines A.//Adv. Chem. Phys. 1987. **66**. P. 1. [3] Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М., 1990. [4] Anderson W. A., Freeman R.//J. Chem. Phys. 1962. **37**. P. 85. [5] Туманов В. С. Введение в теорию спектров ЯМР. М., 1988.

Поступила в редакцию
28.09.92