ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 539.143.43

МЕТОД ПРОЕКЦИОННЫХ ОПЕРАТОРОВ В ТЕОРИИ ИМПУЛЬСНЫХ ПРОЦЕССОВ ЯМР С СЕЛЕКТИВНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

В. С. Туманов

(кафедра радиофизики)

Метод проекционных операторов применяется к теории импульсных процессов ядерного магнитного резонанса с селективным облучением. Рассмотрено применение метода проекционных операторов в сочетании с методом однопереходных операторов и независимо от него. В частности, получены общие формулы, описывающие эволюцию оператора плотности в случае произвольных спектров первого порядка.

1. Введение

Теория импульсных процессов ЯМР сводится к расчету оператора плотности. Этот расчет распадается на последовательные этапы, соответствующие периодам воздействия импульсов и периодам свободной эволюции ядерной системы. Описание воздействия широкополосных импульсов относительно несложно, так как соответствующий гамильтониан линейный и преобразование операторов спина, входящих в оператор плотности, является преобразованием вращения. Периоды свободной эволюции определяются уже нелинейным гамильтонианом. В работе [1] был предложен метод проекционных операторов и с его помощью были получены общие формулы, определяющие эволюцию операторов спина под действием скалярного взаимодействия для случая произвольных спектров первого порядка (спектры, наблюдаемые на современной аппаратуре с сильными постоянными полями, в большинстве случаев являются спектрами такого типа). Чтобы иметь математический аппарат для расчета любого импульсного процесса в спектрах первого порядка, остается рассмотреть импульсные воздействия с селективным облучением. Эта задача рассматривается в данной работе. Так же, как и в [1], используется метод проекционных операторов. Рассмотрены два варианта — метод проекционных операторов в сочетании с известным методом однопереходных операторов (или методом фиктивного спина) и независимый метод проекционных операторов. В результате выведены общие формулы, описывающие эволюцию системы при селективном облучении (раздел 4). Комбинированный метод (раздел 3) иллюстрируется расчетом двух известных эффектов.

2. Общая формулировка метода в применении к селективному облучению

Рассмотрим эволюцию оператора плотности под действием гамильтониана $\mathcal{H}=\mathcal{H}_0+V$ (во вращающейся системе координат), $\mathcal{H}_0$ — спиновый гамильтониан системы, имеющий собственные векторы $|i\rangle$, V — гамильтониан взаимодействия с переменным полем: $V=-\gamma H_1 I_x$, H_1 — амплитуда переменного поля. При селективном облучении в гамильтониане $V=\sum\limits_{i,k} P_i V P_k$ (P_i — проекционные операторы) достаточно оставить его часть

$$V' = P_1VP_2 + P_2VP_1. \tag{1}$$

Здесь предполагается, что частота переменного поля близка к частоте одного перехода $|1\rangle \to |2\rangle$, а другие переходы не возбуждаются вследствие соотношения $\gamma H_1 \ll |E_i - E_k|$. Строгое доказательство применимости выражения (1) ввиду ограниченного размера статьи здесь не приводится, однако смысл этого выражения достаточно очевиден. Используя тождества $P_i = |i\rangle\langle i|$, получаем для (1) формулу

$$-\gamma H_1 \langle 1|I_x|2\rangle (|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|). \tag{2}$$

Будем считать, что частота переменного поля настроена точно в резонанс переходу $|1\rangle \to |2\rangle$, это эквивалентно тому, что энергии во вращающейся системе координат совпадают: $E_1 = E_2$. В результате $\mathcal{H}_0$ содержит оператор $E_1(|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|)$ и коммутирует с V' и преобразуемым оператором плотности I_z. Поэтому $\mathcal{H}_0$ не влияет на результат, и достаточно рассчитать выражение

$$\exp\{-iV't\} I_z \exp\{iV't\}. \tag{3}$$

Вариант с расстройкой ($E_1 \neq E_2$) также был рассчитан, но для краткости изложения здесь не приводится.

Для расчета выражения (3) достаточно использовать разложение по проекционным операторам:

$$\exp\left\{\frac{1}{2} i\varphi a_{12}\right\} = P_0(a_{12}) + P_1(a_{12}) \exp\left\{\frac{1}{2} i\varphi\right\} + P_{-1}(a_{12}) \exp\left\{-\frac{1}{2} i\varphi\right\}, \tag{4}$$

$\varphi = 2\gamma H_1 \langle 1|I_x|2\rangle t$, $a_{12} = |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|$, проекционные операторы для собственных значений оператора a_{12}, равных 0, 1, —1, определяются формулами

$$P_0(a_{12}) = (1 - a_{12})(1 + a_{12}), \quad P_1(a_{12}) = \frac{1}{2} a_{12}(a_{12} + 1),$$
$$P_{-1}(a_{12}) = \frac{1}{2} a_{12}(a_{12} - 1). \tag{5}$$

Если в резонанс попадают несколько переходов (это будет, например, в том случае, когда количество эквивалентных ядер в системах больше одного), то исходное выражение (1) должно быть дополнено соответствующими проекционными операторами.

3. Метод проекционных операторов в сочетании с методом однопереходных операторов

Операторы $c_{ik} = |i\rangle\langle k|$ называются однопереходными операторами. Методика однопереходных операторов (или эквивалентный ей вариант — методика фиктивного спина) в применении к ЯМР была предложена в работах [2—4], см. также монографию [5]. Исходная идея принадлежит Фейнману и др. [6]. Термин «фиктивный спин» возник в результате того, что, например, оператор $a_{12} = c_{12} + c_{21}$ в базисе $|1\rangle$, $|2\rangle$ имеет матрицу, совпадающую с матрицей Паули σ_1, двум другим матрицам Паули соответствуют операторы $-i(|1\rangle\langle 2| - |2\rangle\langle 1|)$, $|1\rangle\langle 1| - |2\rangle\langle 2|$. При расчетах с однопереходными операторами удобно использовать тождества $c_{ik}c_{k'j} = c_{ij}\delta_{kk'}$. При этом выражения (5) преобразуются к виду

$$P_0 = 1 - c_{11} - c_{22},\ P_1 = \frac{1}{2}(c_{11}+c_{22}+c_{12}+c_{21}),$$

$$P_{-1} = \frac{1}{2}(c_{11}+c_{22}-c_{12}-c_{21}).$$

В качестве примера рассмотрим двухспиновую систему AX, ядра A и X обозначим соответственно номерами 1 и 2. Состояния $|m_1, m_2\rangle$ (m_1, m_2 — значения z-проекций спинов) пронумеруем следующим образом: $|1\rangle = |-1/2, -1/2\rangle$, $|2\rangle = |1/2, -1/2\rangle$, $|3\rangle = |-1/2, 1/2\rangle$, $|4\rangle = |1/2, 1/2\rangle$. Рассчитаем оператор плотности (3) для селективного перехода $|1\rangle \to |2\rangle$. Расчет с использованием разложения (4) приводит к следующей формуле:

$$F = \exp\left\{\frac{1}{2} i\varphi (c_{12}+c_{21})\right\} I_{1z} \exp\left\{-\frac{1}{2} i\varphi (c_{12}+c_{21})\right\} =$$

$$= \frac{1}{2}(-c_{33}+c_{44}) + \frac{1}{2}(-c_{11}+c_{22})\cos\varphi + \frac{1}{2} i(-c_{21}+c_{12})\sin\varphi. \qquad (6)$$

Здесь учтено, что преобразование воздействует только на спин ядра A: $I_{1z} = (1/2)(-c_{11}+c_{22}-c_{33}+c_{44})$, спин $I_{2z} = (1/2)(-c_{11}-c_{22}+c_{33}+c_{44})$ остается без изменений. Присутствие в формуле (6) операторов c_{21} и c_{12} свидетельствует о возникновении одноквантовой когерентности на переходе $1 \to 2$, что соответствует прецессии намагниченности на частоте этого перехода.

Если после этого на систему подается, например, второй селективный импульс, но уже на частоте перехода $2 \to 4$, то расчет приводит к появлению в операторе плотности одноопереходных операторов, соответствующих уже двухквантовой когерентности (c_{14} и c_{41}). Если этот импульс был π-импульсом, то операторы одноквантовой когерентности исчезнут.

Рассмотрим более подробно результат воздействия второго широкополосного импульса на частотах подспектра X, т. е. для переходов $2 \to 4$, $1 \to 3$. Задача сводится к расчету выражения

$$\exp\{i\chi I_{2x}\} F \exp\{-i\chi I_{2x}\}. \qquad (7)$$

Здесь достаточно использовать разложение $\exp\{i\chi I_{2x}\} = \cos(\chi/2) + 2iI_{2x}\sin(\chi/2)$ и сопряженное ему выражение (они справедливы для спина 1/2). Для краткости сразу положим $\chi = \pi$ (π-импульс), тогда (7) приводится к виду $4I_{2x}FI_{2x}$, расчет последнего выражения с учетом (6) приводит к результату

$$\frac{1}{2}[-c_{11}+c_{22}+(-c_{33}+c_{44})\cos\varphi + i(c_{34}-c_{43})\sin\varphi].$$

Появление здесь операторов c_{34} и c_{43} вместо c_{12} и c_{21} в формуле (6) характеризуется как перенос когерентности, т. е. превращение намагниченности, прецессирующей с частотой $\omega_1 - J/2$, в намагниченность, прецессирующую с частотой $\omega_1 + J/2$.

Расчеты по данной методике, изложенные здесь без подробностей, достаточно громоздки, хотя был рассмотрен простейший вариант — двухспиновая система. В следующем разделе предлагается еще одна методика — без использования одноопереходных операторов, в которой преимущества применения проекционных операторов особенно заметны.

4. Метод проекционных операторов в применении к произвольному спектру первого порядка

Рассмотрим произвольный подспектр $\{I_1, I_2\}$ спектра A_pX_q и рассчитаем результат селективного облучения на частоте подспектра A, соответствующей переходам $|m_1-1, m_2\rangle \to |m_1, m_2\rangle$ (проекция m_2 фиксирована, частоты переходов для всех значений m_1 одинаковы). Ясно, что в этом случае оператором, осуществляющим переход, будет $I_{1x}P_{m_2}$, где $P_{m_2}=P_{m_2}(I_{2z})$ — проекционный оператор. Если в какой-либо промежуточный момент оператор плотности является некоторой линейной комбинацией произведений операторов спина, то для определения воздействия селективного импульса достаточно рассмотреть его действие на операторы I_{1z} и I_{1y}, а также на I_{2x} и I_{2y} (остальные он не изменяет). Решение этой задачи для I_{1z} и I_{1y} дается равенствами

$$\exp\{i\varphi I_{1x}P_{m_2}\}\, I_{1z}\exp\{-i\varphi I_{1x}P_{m_2}\}=I_{1z}(1-P_{m_2})+(I_{1z}\cos\varphi+I_{1y}\sin\varphi)\,P_{m_2}, \tag{8}$$

$$\exp\{i\varphi I_{1x}P_{m_2}\}\, I_{1y}\exp\{-i\varphi I_{1x}P_{m_2}\}=I_{1y}(1-P_{m_2})+(I_{1y}\cos\varphi-I_{1z}\sin\varphi)\,P_{m_2}. \tag{9}$$

Доказательство равенств (8), (9) можно, например, получить, используя коммутаторы

$$\begin{aligned}&[I_{1x}P_{m_2},\ I_{1z}]=-iI_{1y}P_{m_2},\\ &[I_{1x}P_{m_2},\ I_{1y}]=iI_{1z}P_{m_2}.\end{aligned} \tag{10}$$

Если ввести обозначения $I_{1z}(\varphi)$ и $I_{1y}(\varphi)$ для левых частей равенств (8), (9) и использовать коммутаторы (10), то для $I_{1z}(\varphi)$, $I_{1y}(\varphi)$ получается система дифференциальных уравнений первого порядка, решение которой при соответствующих начальных условиях приводит к тождествам (8), (9).

Однако еще проще получить тождества (8), (9), вводя проекционные операторы P_0 и P_1 от проекционного оператора P_{m_2}, собственные значения которого равны 0 и 1. Тогда $\exp\{i\varphi I_{1x}P_{m_2}\}=P_0+P_1\exp\{i\varphi I_{1x}\}$ где $P_0=1-P_{m_2}$, $P_1=P_{m_2}$. Используя это и сопряженное выражения, а также тождество $P_{m_2}^2=P_{m_2}$ и обычные формулы поворота, сразу получаем (8), (9).

Сходным образом доказывается равенство

$$\begin{aligned}&\exp\{i\varphi I_{1x}P_{m_2}\}\, I_{2x}\exp\{-i\varphi I_{1x}P_{m_2}\}=I_{2x}+P_{m_2}I_{2x}-I_{2x}P_{m_2}+\\ &+P_{m_2}I_{2x}\exp\{i\varphi I_{1x}\}+I_{2x}P_{m_2}\exp\{-i\varphi I_{1x}\},\end{aligned} \tag{11}$$

в которое затем подставляется разложение

$$\exp\{i\varphi I_{1x}\}=\sum_{m_1}P_{m_1}(I_{1x})\exp\{i\varphi m_1\}$$

и сопряженное ему разложение. При выводе формулы (11) учтено тождество $P_{m_2}I_{2x}P_{m_2}=0$. Формула для I_{2y} получается из (11) заменой индексов «$2x$» на «$2y$».

Формулы (8), (9) обобщаются и на подспектры $\{I_1, I_2, \ldots, I_n\}$ для произвольного спектра первого порядка от систем, состоящих из любого числа групп эквивалентных ядер. В этом случае

$$\exp\{i\varphi I_{kx}P'\}\, I_{kz}\exp\{-i\varphi I_{kx}P'\}=I_{kz}(1-P')+(I_{kz}\cos\varphi+I_{ky}\sin\varphi)\,P',$$

$$\exp\{i\varphi I_{kx}P'\}\, I_{ky}\exp\{-i\varphi I_{kx}P'\}=I_{ky}(1-P')+(I_{ky}\cos\varphi-I_{kz}\sin\varphi)\,P',$$

где

$$P' = \prod_{j(\neq k)} P_{m_j}.$$

В конце раздела 3 было показано, что воздействие на систему AX широкополосного импульса после селективного приводит к переносу когерентности. Выведенная общая формула дает возможность получить обобщение на случай произвольного спектра. Действительно, из (8) следует, что при $\varphi=\pi/2$ исходный оператор плотности I_{1z} превращается в $I_{1y}P_{m_2}$. Воздействие последующего широкополосного π-импульса на частотах второго подспектра переводит I_{2z} в $-I_{2z}$, т. е. $P_{m_2}(I_{2z})$ переходит в $P_{m_2}(-I_{2z})$. Из явного выражения проекционного оператора

$$P_{m_2}(I_{2z}) = \prod_{m_2'(\neq m_2)} \frac{I_{2z} - m_2'}{m_2 - m_2'}$$

следует, что $P_{m_2}(-I_{2z}) = P_{-m_2}(I_{2z})$. Таким образом, прецессия намагниченности с частотой $\omega_1 + Jm_2$ (где J — константа спин-спинового взаимодействия) переходит в прецессию с частотой $\omega_1 - Jm_2$. Аналогичный эффект существует и в случае систем с произвольным числом групп эквивалентных ядер.

Автор благодарит Ю. С. Константинова за полезные обсуждения работы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Туманов В. С.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. 34, № 5. С. 21. [2] Vega S., Pines A.//J. Chem. Phys. 1977. **66**. P. 5624. [3] Wokaun A., Ernst R. R.//J. Chem. Phys. 1977. **67**. P. 1752. [4] Vega S.//J. Chem. Phys. 1978. **68**. P. 5518. [5] Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М., 1990. [6] Feynman R. P., Vernon F. L., Hellwarth R. W.//J. Appl. Phys. 1957. **28**. P. 49.

Поступила в редакцию
19.10.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 6

УДК 530.1;514.7;517.9

ФАЗОВЫЕ ПРОСТРАНСТВА НЕНУЛЕВОЙ КРИВИЗНЫ И ЭВОЛЮЦИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМ

А. Г. Попов

(кафедра математики)

Для описания физических явлений предлагается использование фазовых пространств ненулевой кривизны (неевклидовых фазовых пространств). Имеющимся особенностям таких пространств отвечают инвариантные (равновесные) состояния физических систем. Исследуются псевдосферические фазовые пространства, на которых реализуется геометрия Лобачевского. Формулируются общие принципы эволюции явлений, описываемых, в частности, уравнениями sin-Гордона, Кортевега—де Фриза, Бюргерса, Лиувилля и др.

1. Введение

В настоящей статье анонсируется геометрический подход к интерпретации динамики физических процессов, задаваемых нелинейными