

# 磁等性自旋体系 FT-NMR 实验的乘积算符描述\*

刘爱琢 裴奉奎

(中国科学院长春应用化学研究所)

1987 年 4 月 6 日收到

以具有  $m$  个磁等性核的异核  $I_m S (I = 1/2, S = 1/2; m = 2, 3)$  自旋体系为例, 从群论出发, 引入了对称化乘积算符完备集; 并表明各算符间普遍存在简单循环对易关系, 这种对易关系反映了不同极化态矢及各阶量子相干在脉冲序列各时间域哈密顿量作用下的演化规律. 运用对称化乘积算符代数对一些典型的多脉冲及二维 FT-NMR 实验, 特别是 DEPT 脉冲序列进行了分析, 得到了与通常乘积算符分析相一致的结果, 但推导过程得以简化, 物理意义更加明确.

## 一、引 言

经典的 Heisenberg 矢量图象<sup>[1]</sup>及半经典的矢量模型<sup>[2]</sup>对现代多脉冲 FT-NMR 实验的许多现象和机制已无法给出令人满意的描述; 做为严格精确的密度矩阵理论, 虽然对多脉冲及二维 FT-NMR 实验可给出普遍解释, 但其数学上繁琐, 令人望而生畏, 况且物理图象不够直观<sup>[3]</sup>. 1983 年 Ernst 等人根据 Fano 的思想<sup>[4]</sup>提出的(自旋)乘积算符方法<sup>[5-7]</sup>, 一方面保留了经典矢量模型物理意义及图象上的直观性, 同时兼备了密度矩阵理论的严密性, 对非选择性脉冲作用下弱耦合简单自旋体系 FT-NMR 实验的描述十分有效<sup>[5,8]</sup>. 然而对于多核, 特别是等同核自旋体系该方法仍显繁冗.

众所周知, 采用对称化波函数分析磁等性自旋体系, 高分辨 NMR 的许多计算会得到简化, 但算符描述的对称化却被认为没有什么优点而很少被采用<sup>[9]</sup>. 本文中, 我们探讨了对于磁等性自旋体系引入对称化乘积算符的物理背景和数学基础, 试图说明其必要性和优越性; 提出了一套完整的算符代数方法, 并举例说明其运用. 结果表明, 这种描述使计算简化, 物理意义则更加清晰.

## 二、对称化乘积算符的引入

只要能级已知, 密度矩阵(或密度算符  $\hat{\rho}(t)$ ) 将给出体系状态的完全描述. 根据 Fano 的思想<sup>[4]</sup>,  $\hat{\rho}(t)$  可向一组基算符  $\{\hat{B}_i\}$  作展开

\* 中国科学院科学基金资助的课题.

$$\hat{\sigma}(t) = \sum_i b_i(t) \cdot \hat{B}_i. \quad (1)$$

其中算符  $\hat{B}_i$  代表特定的力学量, 而展开系数  $b_i(t)$  表示  $t$  时刻  $\hat{B}_i$  的取值(或谱线强度). 基算符集  $\{\hat{B}_i\}$  的选取一般必须满足线性、正交、厄密、归一及完备性等自然条件.

对于磁等性自旋体系, 由于诸自旋的不可分辨性, 选择激发或检测是不可能. 考虑到自旋全同性, 只需构造满足自旋交换不变性的乘积算符即可. 例如, 对于  $I_2(I = 1/2)$  自旋体系, 可得到下面 10 个对称化乘积算符  $\{\hat{\mathbf{I}}_{\mu\nu\omega}^{(2)}\}_{I_2^0}$ :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}^{(2)} &= \frac{1}{2} \hat{E}_{I_2}, \\ \hat{\mathbf{I}}_x^{(2)} &= \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x}, \quad \hat{\mathbf{I}}_y^{(2)} = \hat{I}_{1y} + \hat{I}_{2y}, \quad \hat{\mathbf{I}}_z^{(2)} = \hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}, \\ \hat{\mathbf{I}}_{xx}^{(2)} &= 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}, \quad \hat{\mathbf{I}}_{yy}^{(2)} = 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}, \quad \hat{\mathbf{I}}_{zz}^{(2)} = 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}, \\ \hat{\mathbf{I}}_{xy}^{(2)} &= 2(\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}), \quad \hat{\mathbf{I}}_{yz}^{(2)} = 2(\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y}), \quad \hat{\mathbf{I}}_{zx}^{(2)} = 2(\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}). \end{aligned} \quad (2a)$$

对于  $I_3(I = 1/2)$  自旋体系可如法引入 20 个对称化乘积算符  $\{\hat{\mathbf{I}}_{\mu\nu\omega}^{(3)}\}_{I_3^{0,1}}$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}^{(3)} &= \frac{1}{2} \hat{E}_{I_3}, \\ \hat{\mathbf{I}}_x^{(3)} &= (\hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x} + \hat{I}_{3x}), \quad \hat{\mathbf{I}}_y^{(3)} = (\hat{I}_{1y} + \hat{I}_{2y} + \hat{I}_{3y}), \quad \hat{\mathbf{I}}_z^{(3)} = (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} + \hat{I}_{3z}), \\ \hat{\mathbf{I}}_{xx}^{(3)} &= 2(\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{3x} + \hat{I}_{2x}\hat{I}_{3x}), \quad \hat{\mathbf{I}}_{yy}^{(3)} = 2(\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{3y} + \hat{I}_{2y}\hat{I}_{3y}), \\ \hat{\mathbf{I}}_{zz}^{(3)} &= 2(\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z}), \\ \hat{\mathbf{I}}_{xy}^{(3)} &= 2(\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{3y} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{3x} + \hat{I}_{2x}\hat{I}_{3y} + \hat{I}_{2y}\hat{I}_{3x}), \\ \hat{\mathbf{I}}_{yz}^{(3)} &= 2(\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} + \hat{I}_{2y}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{2z}\hat{I}_{3y}), \\ \hat{\mathbf{I}}_{zx}^{(3)} &= 2(\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{3x} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{2z}\hat{I}_{3x} + \hat{I}_{2x}\hat{I}_{3z}), \\ \hat{\mathbf{I}}_{xxx}^{(3)} &= 4\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}\hat{I}_{3x}, \quad \hat{\mathbf{I}}_{yyy}^{(3)} = 4\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}\hat{I}_{3y}, \quad \hat{\mathbf{I}}_{zzz}^{(3)} = 4\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z}, \\ \hat{\mathbf{I}}_{xyx}^{(3)} &= 4(\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}\hat{I}_{3y} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y}\hat{I}_{3x} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}\hat{I}_{3x}), \quad \hat{\mathbf{I}}_{yxy}^{(3)} = 4(\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}\hat{I}_{3y} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3y} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}\hat{I}_{3x}), \\ \hat{\mathbf{I}}_{yxz}^{(3)} &= 4(\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3y} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y}\hat{I}_{3y}), \quad \hat{\mathbf{I}}_{zyx}^{(3)} = 4(\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3y}), \\ \hat{\mathbf{I}}_{zxx}^{(3)} &= 4(\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3x} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z}), \quad \hat{\mathbf{I}}_{xzx}^{(3)} = 4(\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}\hat{I}_{3x} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}\hat{I}_{3z}), \\ \hat{\mathbf{I}}_{xyy}^{(3)} &= 4(\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3x} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}\hat{I}_{3y} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3y} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y}\hat{I}_{3x}). \end{aligned} \quad (2b)$$

算符集  $\{\hat{\mathbf{I}}_{\mu\nu\omega}^{(n)}\}_{I_n^0}$  中, 角标  $\mu, \nu, \omega = 0, x, y, z$ , 在角标循环及自旋交换下具有形式不变性.

(2a), (2b) 式中给出的对称化乘积算符是线性厄密的, 因为它们是通常乘积算符的线性结构. 考虑到对称化引起的状态简并, 其正交归一化条件由算符内积给出

$$\text{Tr}\{\hat{\mathbf{I}}_i^{(n)} \cdot \hat{\mathbf{I}}_j^{(n)}\} = P 2^{n-1} \delta_{ij} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{当 } i = j \text{ 时;} \\ 0, & \text{当 } i \neq j \text{ 时;} \end{cases} \quad (3)$$

其中  $n$  为体系核自旋数,  $P$  为  $\hat{\mathbf{I}}_i^{(n)}$  (或  $\hat{\mathbf{I}}_j^{(n)}$ ) 中乘积算符项数. 为了说明  $\{\hat{\mathbf{I}}_{\mu\nu\omega}^{(n)}\}_{I_n^0}$  算符集的完备性, 我们来考察自旋体系对称群的不等价不可约表象下算符矩阵的选择定则. 由于力学量  $\{\hat{I}^2, \hat{I}_z\}$  的空间转动刚好反映了自旋体系对称性, 其共同本征函数  $\{\Psi_{I, m_I} = |I, m_I\rangle\}$  即为自旋体系对称群不可约表象的基函数. 这里  $I$  为磁等性自旋体系组合粒子总自旋量子数,  $m_I = -I, -I + 1, \dots, I$  为相应的磁量子数. 注意到  $\hat{I}^2$  的标量性质

1) 而不是文献 [7] 中认为的需要 24 个.

及  $\hat{I}_{\mu\nu\omega}^{(2)}$  算符的对称化性质, 则

(1) 算符矩阵按组合粒子总自旋量子数块状对角化; 即属于不同  $I$  值的子空间彼此不跃迁.

(2) 属于相同  $I$  值的子空间是简并的, 相对应的矩阵元相等.

据此, 密度矩阵独立矩阵元的数目大大减少, 对于  $I_2, I_3 (I = 1/2)$  体系, 分别为 10 和 20. 每个独立矩阵元对应体系特定的线性独立相干态(非对角元)或极化态(对角元), 因此, 独立矩阵元数目应与基算符的数目相同, 这说明 (2a), (2b) 式中给出的对称化乘积算符集  $\{\hat{I}_{\mu\nu\omega}^{(2)}\}_{I_2}^{10}$  和  $\{\hat{I}_{\mu\nu\omega}^{(3)}\}_{I_3}^{20}$  是完备的.

最后,  $I_2S, I_3S (I = 1/2, S = 1/2)$  自旋体系基算符集可由  $\{\hat{I}_{\mu\nu\omega}^{(2)}\}_{I_2}^{10}$  和  $\{\hat{I}_{\mu\nu\omega}^{(3)}\}_{I_3}^{20}$  分别与  $S$  核自旋算符  $\left\{\frac{1}{2}\hat{E}_s, \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\right\}$  进行 Kronecker 乘积得到, 各包含 40 个和 80 个算符.

### 三、磁等性自旋体系哈密顿量与 Liouville-von Neumann 方程的解

含有  $n$  个磁性等同核的  $I_nS (I = 1/2, S = 1/2)$  弱耦合自旋体系, 自由进动期间及强射频脉冲作用下的哈密顿量为对称化乘积算符的线性函数(见附录), 在诸  $I$  自旋交换下具有形式不变性. 这说明哈密顿量对诸  $I$  自旋的作用是非选择性的, 只要体系初始状态中诸  $I$  自旋具有全同性, 这种性质将保持下去.

描述体系状态的密度算符  $\hat{\sigma}(t)$  在哈密顿量  $\hat{\mathcal{H}}$  作用下的演化由 Liouville-von Neumann 方程给出

$$\dot{\hat{\sigma}} = -i\hat{\mathcal{H}}\hat{\sigma}, \quad (4)$$

其中对易子超算符  $\hat{\mathcal{H}}\hat{\sigma} \equiv [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\sigma}]$ . 当  $\hat{\mathcal{H}}$  不显含时间时, 有通解

$$\hat{\sigma}(t) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \cdot \hat{\sigma}(0), \quad (5)$$

$\hat{\sigma}(0)$  为体系初始态算符. 设  $\hat{\mathcal{H}} \equiv a \cdot \hat{A}$ ,  $\hat{\sigma}(0) \equiv b \cdot \hat{B}$ , 且基算符  $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$  存在循环对易关系  $[\hat{A}, \hat{B}] = p \cdot i\hat{C}$ ,  $p$  为对易子系数. 将 (5) 式中指数超算符作 Taylor 展开, 可得到下面的解析式:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}(t) &= \cos(pat) \cdot b\hat{B} + \sin(pat) \cdot b\hat{C} \\ &= \cos(pat) \cdot \hat{\sigma}(0) - i/na \cdot \sin(pat) \cdot [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\sigma}(0)]. \end{aligned} \quad (6)$$

可见如果  $\hat{\sigma}(t)$  和  $\hat{\mathcal{H}}$  可向同一组基算符  $\{\hat{B}_i\}$  作展开, 则体系状态在不同时间域哈密顿量作用下的演化规律完全由基算符之间的循环对易关系决定.

### 四、观 测 值

当我们观测  $S$  核 NMR 信号时, 实际测量的是力学量  $\hat{S}_x$  (或  $\hat{S}_y$ ) 的平均值  $\langle \hat{S}_x \rangle$ . 由量子力学公式知

$$\langle \hat{S}_x \rangle = \text{Tr}\{\hat{S}_x \cdot \hat{\sigma}(t)\}. \quad (7)$$

从中不难看出,  $\hat{S}_x$  算符矩阵相当于一个“网格罩子”, 以  $I_n S (I = 1/2, S = 1/2; n \geq 2)$  体系为例,  $I_n S$  自旋空间中只有那些“源于”  $I_n$  子空间对角元(极化态)的单量子跃迁才可观测. 谱线强度的精细结构决定于  $I_n$  核组纵向自旋“有序”阶数; 谱线簇关于  $S$  核化学位移或中心对称, 或镜面对称. 在无谱线“消失”的情况下(如在  $2\hat{S}_x \hat{I}_z^2$  算符态下观测, 中线消失), 相邻谱线的距离, 即为  $S$  核与  $I_n$  核组的自旋耦合常数. 谱线的线型由  $S$  核的横向极化与接收器的相对相位决定. 图 1 和图 2 分别给出  $I_2 S, I_3 S$  体系可观测算符态及其时间域 FID 经 FT 的频率谱(吸收型棒线谱).  $\hat{S}_x$  算符态对应无畸变吸收型谱, 谱线强度分布服从二项式展开系数. 其他算符态中  $I_n$  自旋子空间矩阵是无迹的, 对应的积分谱为零. 在相应的  $S$  核  $y$  方向极化算符态下观测, 可得到相应的色散型谱.

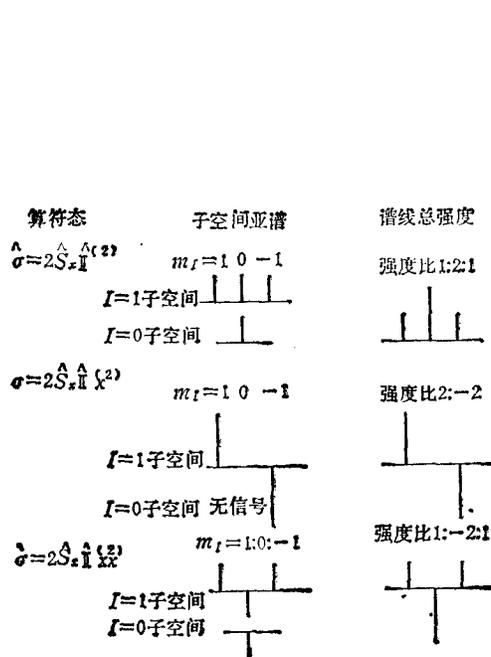


图 1  $I_2 S (I = 1/2, S = 1/2)$  体系可观测算符态及其谱线强度

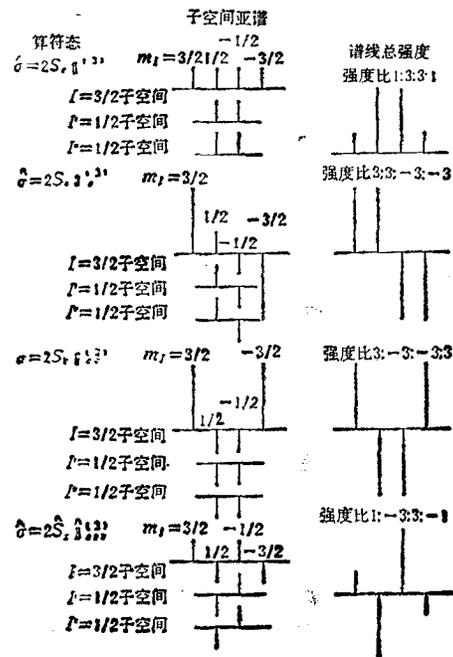


图 2  $I_3 S (I = 1/2, S = 1/2)$  体系可观测算符态及其谱线强度

## 五、算符循环对易关系与态矢演化规律

附录中给出了  $I_n S (I = 1/2, S = 1/2; n = 2, 3)$  自旋体系基算符的循环对易关系, 这种对易关系的循环性是普遍存在的. 由 (6) 式知, 这导致密度算符(体系状态)的演化具有简单的解析表示. 密度算符的循环对易关系实际上表明了极化态矢及各阶量子相干在不同时间域哈密顿量作用下的演化规律.

### 1. $I_2 S (I = 1/2, S \geq 1/2)$ 体系

如果观测  $S$  核(自旋可大于  $1/2$ ) 信号, 与之耦合的两个磁等性  $I$  核的作用与一个自旋为  $I' = 1$  的组合粒子的作用情况<sup>[3]</sup> 具有类似之处.  $S$  核自旋的磁化三重线可分解为

一个中线分量和两对同位相的及反位相的外线分量

$$\begin{aligned} \hat{T}_x &= 2\hat{S}_x(\hat{I}_z^{(2)} - \hat{I}_{zz}^{(2)}) = 2\hat{S}_x(\hat{E}_I' - \hat{I}_z'^2) && \text{中线 } x \text{ 方向磁化分量,} \\ \hat{T}_{x-x} &= 2\hat{S}_x(\hat{I}_z^{(2)} + \hat{I}_{zz}^{(2)}) = 2\hat{S}_x\hat{I}_z'^2 && \text{外线 } x \text{ 方向同位相磁化分量,} \\ \hat{T}_{-x-x} &= 2\hat{S}_x\hat{I}_z^{(2)} = 2\hat{S}_x\hat{I}_z'^2 && \text{外线 } x \text{ 方向反位相磁化分量,} \end{aligned} \quad (8)$$

角标  $x$  换成  $y$  可得到相应的  $y$  方向磁化分量。根据附录表 3 中序号 (7), (8), (10) 对易关系, 中线分量不受自旋耦合作用的影响; 外线分量在自旋耦合作用下的演化与  $I' = 1/2$  时的情况类似, 只是耦合常数应为通常情况的 2 倍。这些演化转换关系可用图 3 统一表示出来。

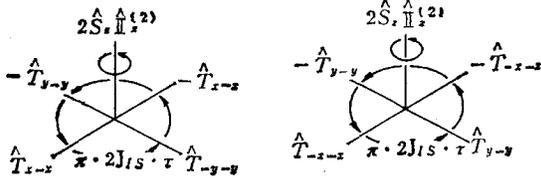


图 3  $I_1S(I = 1/2, S \geq 1/2)$  体系  $S$  自旋三重线的外线磁化分量在自旋耦合作用下的演化规律

### 2. $I_1S(I = 1/2, S \geq 1/2)$ 体系

观测  $S$  核信号, 与之耦合的三个磁等性  $I$  核的作用与一个自旋  $I'' = 3/2$  的组合粒子的耦合情况具有相似性。  $S$  核自旋的磁化四重线可分解为同位相和反位相的一对内线及一对外线分量。

$$\begin{aligned} \hat{Q}_{xx} &= 2\hat{S}_x(3\hat{I}_z^{(3)} - \hat{I}_{zz}^{(3)}) = 2\hat{S}_x\left(\frac{9}{4}\hat{E}_I'' - \hat{I}_z''^2\right) && \text{内线 } x \text{ 方向同位相磁化分量,} \\ \hat{Q}_{-xx} &= 2\hat{S}_x(\hat{I}_z^{(3)} - 3\hat{I}_{zz}^{(3)}) = 4\hat{S}_x\hat{I}_z''\left(\frac{9}{4}\hat{E}_I'' - \hat{I}_z''^2\right) && \text{内线 } x \text{ 方向反位相磁化分量,} \\ \hat{Q}_{x-x} &= 2\hat{S}_x(\hat{I}_z^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)}) = 2\hat{S}_x\left(\hat{I}_z''^2 - \frac{1}{4}\hat{E}_I''\right) && \text{外线 } x \text{ 方向同位相磁化分量,} \\ \hat{Q}_{-x-x} &= 2\hat{S}_x(\hat{I}_z^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)}) = \frac{3}{4}\hat{S}_x\hat{I}_z''\left(\hat{I}_z''^2 - \frac{1}{4}\hat{E}_I''\right) && \text{外线 } x \text{ 方向反位相磁化分量,} \end{aligned} \quad (9)$$

角标  $x$  换成  $y$ , 可得到相应的  $y$  分量  $\hat{Q}_{yy}, \hat{Q}_{-yy}, \hat{Q}_{y-y}, \hat{Q}_{-y-y}$ 。根据附录表 4 中 (15)–(18) 对易关系, 内线分量、外线分量在自旋耦合作用下的演化与  $I'' = 1/2$  时的情况类似, 只是外线演化情况下耦合常数为通常的 3 倍。这些演化转换关系可用图 4 统一表示出来。内线分量、外线分量分别以特定的频率进动演化, 彼此绝不混合, 因为它们分属于

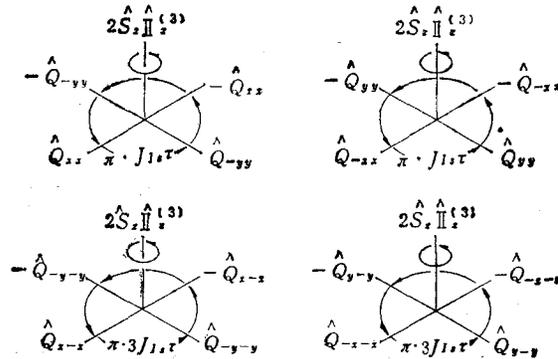


图 4  $I_1S(I = 1/2, S \geq 1/2)$  体系  $S$  自旋四重线在自旋耦合作用下相应磁化分量的演化规律

$I_3$  体系一维转动群的不同不可约表示。

## 六、典型脉冲序列分析

我们利用附录中给出的对称化乘积算符的循环对易关系及其演化公式对  $I_n S (I = 1/2, S = 1/2; n = 2, 3)$  自旋体系的一些典型多脉冲及 2 维 NMR 实验进行了分析<sup>[9]</sup>, 得到的结果与文献报道相符。下面仅以标准 DEPT 脉冲序列<sup>[10]</sup>的分析说明对称化乘积算符代数的运用。图 5 为标准 DEPT 脉冲序列。设体系初始时刻 ( $t = 0$ ) 处于“高温”热平衡状态, 加预脉冲序列消除 S 核初始极化。整个 DEPT 脉冲序列作用期间可不考虑化学位移。

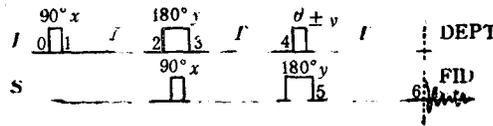


图 5 标准 DEPT 脉冲序列

### 1. $I_2 S (I = 1/2, S = 1/2)$ 体系

初始算符态  $\hat{\sigma}_0 = I_x^{(2)}$ , 密度算符的演化可用下面的“流程”表示:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_0 &\xrightarrow{(\pi/2) \cdot \hat{I}_x^{(2)}} \hat{\sigma}_1 \xrightarrow{\pi J \tau \cdot 2\hat{S}_x I_x^{(2)}} \hat{\sigma}_2 \xrightarrow{\pi \cdot \hat{I}_y^{(2)}} \hat{\sigma}_3 \xrightarrow{(\pi/2) \hat{S}_x} \hat{\sigma}_4 \\ &\xrightarrow{\pi J \tau \cdot 2\hat{S}_x I_x^{(2)}} \hat{\sigma}_5 \xrightarrow{\pm \theta \cdot \hat{I}_y^{(2)}} \hat{\sigma}_6 \xrightarrow{\pi \cdot \hat{S}_y} \hat{\sigma}_7 \xrightarrow{\pi J \tau \cdot 2\hat{S}_x I_x^{(2)}} \hat{\sigma}_8 \end{aligned} \quad (10)$$

利用附录表 1 和表 3 对易关系可直接给出各时刻算符态解析式

$$\hat{\sigma}_1 = -\hat{I}_y^{(2)} \quad \text{利用附录表 1 对易关系 (1);}$$

$$\hat{\sigma}_2 = -c_J \cdot \hat{I}_y^{(2)} + s_J \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)} \quad \text{利用附录表 3 对易关系 (2),}$$

其中  $c_J \equiv \cos(\pi J \tau)$ ,  $s_J \equiv \sin(\pi J \tau)$ ;

$$\hat{\sigma}_3 = -c_J \cdot \hat{I}_y^{(2)} + s_J \cdot 2\hat{S}_y \hat{I}_x^{(2)};$$

$$\hat{\sigma}_4 = -c_J^2 \cdot \hat{I}_y^{(2)} + c_J s_J \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)} + c_J s_J \cdot 2\hat{S}_y \hat{I}_x^{(2)} - s_J^2 \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)} \quad \text{利用附录表 3 对易关系 (2), (5);}$$

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_5 = &-c_J^2 \cdot \hat{I}_y^{(2)} - c_J s_J c_\theta \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)} \pm c_J s_J s_\theta \cdot 2\hat{I}_x^{(2)} \hat{S}_z \\ &+ c_J s_J c_\theta \cdot 2\hat{S}_y \hat{I}_x^{(2)} \mp c_J s_J s_\theta \cdot 2\hat{S}_y \hat{I}_x^{(2)} + s_J^2 c_{2\theta} \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)} \mp s_J^2 s_{2\theta} \cdot 2\hat{S}_x (\hat{I}_{xx}^{(2)} - \hat{I}_{yy}^{(2)}), \end{aligned}$$

其中  $c_\theta \equiv \cos \theta$ ,  $s_\theta \equiv \sin \theta$ ,  $c_{2\theta} \equiv \cos 2\theta$ ,  $s_{2\theta} \equiv \sin 2\theta$ ;

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_6 = &-c_J^2 \cdot \{c_J \cdot \hat{I}_y^{(2)} - s_J \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)}\} - c_J s_J c_\theta \cdot \{c_J \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)} + s_J \cdot \hat{I}_y^{(2)}\} \\ &\pm c_J s_J s_\theta \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)} + c_J s_J c_\theta \cdot \{c_J \cdot 2\hat{S}_y \hat{I}_x^{(2)} - s_J \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)}\} \\ &+ s_J^2 c_{2\theta} \cdot \{c_J \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)} + s_J \cdot 2\hat{S}_y \hat{I}_x^{(2)}\} \quad \text{利用附录表 3 对易关系 (5)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\mp c_J s_J s_\theta \{c_{2J} \cdot \hat{T}_{-y-y} - s_{2J} \cdot \hat{T}_{x-x}\} \mp s_J^2 s_{2\theta} \cdot \\ &\cdot \left\{ \frac{1}{2} (c_{2J} \cdot \hat{T}_{x-x} + s_{2J} \cdot \hat{T}_{-y-y}) - \frac{1}{2} \hat{T}_x \right\} \quad \text{利用附录表 3 对易关系 (11), (13)} \\ &\pm s_J^2 s_{2\theta} \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)}. \end{aligned}$$

S 核可观测量符态

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_0 \propto & \pm (s_1^2 s_{2\theta} + 2c_1^2 s_1^2 s_{3\theta}) \cdot \hat{S}_x \pm (-c_1^2 s_1^2 s_{2\theta} + 2c_1^2 s_1^2 s_{3\theta}) \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(2)} \\ & \pm (-c_1 s_1^3 s_{2\theta} - c_1^3 s_1 s_{3\theta} + c_1 s_1^3 s_{3\theta}) \cdot 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(2)}. \end{aligned} \quad (11)$$

## 2. $I_3 S(I = 1/2, S = 1/2)$ 体系

初始算符态为  $\hat{\sigma}'_0 = \hat{\mathbb{I}}_x^{(3)}$ . 根据 (10) 式流程, 利用附录表 2、表 4 算符对易关系, 与上面推导完全类似地可以得到

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}'_0 = & -c_1^2 \cdot \hat{\mathbb{I}}_y^{(3)} - c_1 s_1 c_{3\theta} \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_x^{(3)} \pm c_1 s_1 s_{3\theta} \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} \\ & + c_1^2 s_1 s_{3\theta} \cdot 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_x^{(3)} \mp c_1^2 s_1 s_{3\theta} \cdot 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} \\ & + c_1 s_1^2 c_{2\theta} \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} \mp c_1 s_1^2 s_{2\theta} \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(2)} \pm c_1 s_1^2 s_{2\theta} \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} \\ & - \frac{3}{4} s_1^2 (c_{3\theta} - c_{3\theta}) 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} \pm \frac{3}{4} s_1^2 (s_{3\theta} + s_{3\theta}) \cdot 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} \\ & - \frac{1}{4} s_1^2 (c_{3\theta} + 3c_{3\theta}) \cdot 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} \pm \frac{1}{4} s_1^2 (s_{3\theta} - 3s_{3\theta}) \cdot 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)}, \end{aligned}$$

其中  $c_{3\theta} \equiv \cos 3\theta$ ,  $s_{3\theta} \equiv \sin 3\theta$ ;

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}'_0 = & -c_1^2 \cdot \{c_1 \cdot \hat{\mathbb{I}}_y^{(3)} - s_1 \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_x^{(3)}\} - c_1 s_1 c_{3\theta} \cdot \{c_1 \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_x^{(3)} + s_1 \cdot \hat{\mathbb{I}}_y^{(3)}\} \\ & \pm c_1 s_1 s_{3\theta} \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} \quad \text{利用附录表 4 对易关系 (2),} \\ & + \frac{1}{2} c_1^2 s_1 c_{3\theta} \cdot \{[c_{21} \cdot (2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_x^{(3)} + 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)}) - s_{21} \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)}] \\ & + [2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_x^{(3)} - 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)}]\} \quad \text{利用附录表 4 对易关系 (20) 及} \\ & [2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_x^{(3)}, 2\hat{S}_y (\hat{\mathbb{I}}_x^{(3)} - \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)})] = 0 \\ & \mp c_1^2 s_1 s_{3\theta} \cdot \left\{ \frac{3}{4} [c_{31} \cdot \hat{Q}_{-y-y} - s_{31} \cdot \hat{Q}_{x-x}] + \frac{1}{4} [c_1 \cdot \hat{Q}_{-yy} - s_1 \cdot \hat{Q}_{xx}] \right\} \\ & \quad \text{注意到 } 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_x^{(3)} = \frac{3}{4} \hat{Q}_{-y-y} + \frac{1}{4} \hat{Q}_{-yy}, \text{ 利用附录表 4 对易关系 (18), (16)} \\ & + c_1 s_1 c_{2\theta} \cdot \{c_{21} \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} + s_{21} \cdot 2\hat{S}_y (\hat{\mathbb{I}}_x^{(3)} + \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)})\} \\ & \pm c_1 s_1^2 s_{2\theta} \cdot \{c_1 \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} + s_1 \cdot 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)}\} \quad \text{利用附录表 4 对易关系 (7)} \\ & \mp c_1 s_1^2 s_{2\theta} \cdot \left\{ \frac{3}{4} [c_{31} \cdot \hat{Q}_{x-x} + s_{31} \cdot \hat{Q}_{-y-y}] - \frac{1}{4} [c_1 \cdot \hat{Q}_{xx} + s_1 \cdot \hat{Q}_{-yy}] \right\} \\ & \quad \text{注意到 } 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} = \frac{3}{4} \hat{Q}_{x-x} - \frac{1}{4} \hat{Q}_{xx}, \text{ 利用附录表 4 对易关系 (18), (16)} \\ & - \frac{3}{4} s_1^2 (c_{3\theta} - c_{3\theta}) \cdot 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} \quad \text{利用 } [2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_x^{(3)}, 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)}] = 0 \\ & \pm \frac{3}{16} s_1^2 (s_{3\theta} + s_{3\theta}) \cdot \{[c_{31} \cdot \hat{Q}_{-y-y} - s_{31} \cdot \hat{Q}_{x-x}] - [c_1 \cdot \hat{Q}_{-yy} - s_1 \cdot \hat{Q}_{xx}]\} \\ & \quad \text{注意到 } 2\hat{S}_y \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)} = \frac{1}{4} \hat{Q}_{-y-y} - \frac{1}{4} \hat{Q}_{-yy} \\ & - \frac{1}{8} s_1^2 (c_{3\theta} + 3c_{3\theta}) \cdot \{[c_{21} \cdot 2\hat{S}_y (\hat{\mathbb{I}}_x^{(3)} + \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)}) - s_{21} \cdot 2\hat{S}_x \hat{\mathbb{I}}_{xx}^{(3)}]\} \end{aligned}$$

$$+ 2\hat{S}_y(\hat{I}_{zz}^{(3)} - \hat{I}_x^{(3)}) \pm \frac{1}{4} s_j^2 (s_\theta - 3s_{3\theta}) \cdot \{c_j \cdot 2\hat{S}_y \hat{I}_{zz}^{(3)} - s_j \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_{zz}^{(3)}\}.$$

S 核可观测算符态

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_0 \propto & \pm 3 \left( \frac{1}{4} s_{3\theta} s_j^6 + \frac{1}{4} s_{\theta} s_j^6 + s_{2\theta} s_j^4 c_j^2 + s_{\theta} s_j^2 c_j^4 \right) \cdot \hat{S}_x \\ & \pm (-3/4 s_{3\theta} s_j^3 c_j + s_{2\theta} s_j^2 c_j - 3/4 s_{\theta} s_j^3 c_j - 2s_{2\theta} s_j^2 c_j^3 + 2s_{\theta} s_j^3 c_j^3 - s_{\theta} s_j c_j^5) \cdot 2\hat{S}_y \hat{I}_z^{(3)} \\ & \pm (-3/4 s_{3\theta} s_j^3 c_j^2 + 2s_{2\theta} s_j^2 c_j^2 - 7/4 s_{\theta} s_j^3 c_j^2 - s_{2\theta} s_j^2 c_j^4 + 2s_{\theta} s_j^2 c_j^4) \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_{zz}^{(3)} \\ & \pm 3(1/4 s_{3\theta} s_j^3 c_j^3 - s_{2\theta} s_j^2 c_j^3 + 5/4 s_{\theta} s_j^3 c_j^3) \cdot 2\hat{S}_y \hat{I}_{zz}^{(3)}. \end{aligned} \quad (12)$$

结果与文献 [11,12] 报道的相符. 对于  $I_n S_m (I = S = 1/2; m, n \geq 2)$  自旋体系, 可以把它们拆成若干个  $I_2 S, I_3 S$  子体系来处理.

## 七、结 论

对称化乘积算符方法特别适用于磁等性自旋体系多脉冲及 2 维 FT-NMR 实验的描述. 由于算符间普遍存在的循环对易关系反映了各阶量子相干的演化规律, 该方法显得比较简单、实用, 物理图象直观、清楚. 该方法不但对现有的脉冲序列的分析行之有效, 重要的是, 可望成为设计新的脉冲序列及揭示微观物理过程的有效手段.

## 附 录

### $I_n S (I = 1/2, S = 1/2; n = 2, 3)$ 自旋体系对称化乘积算符循环对易关系

$I_n S (I = 1/2, S = 1/2; n = 2, 3)$  弱耦合自旋体系  $I$  自旋非选择性脉冲及化学位移作用哈密顿量为

$$\mathcal{H}_I^{(n)} = \theta \cdot \mathcal{E}_I^{(n)} \quad \nu = x, y, z. \quad (A \cdot 1)$$

异核标量  $J$  耦合哈密顿量为

$$\mathcal{H}_J = \pi J \tau \cdot 2\hat{I}_z^{(n)} \hat{S}_z. \quad (A \cdot 2)$$

根据 (6) 式, 如果  $\mathcal{E} = a \cdot \hat{A}$ , 初始算符态  $\hat{\sigma}(0) = b \cdot \hat{B}$ , 且基算符间存在循环对易关系

$$[\hat{A}, \hat{B}] = p \cdot i\hat{C} \quad \text{及} \quad [\hat{A}, \hat{C}] = -p \cdot i\hat{B}, \quad (A \cdot 3)$$

附录表 1  $I_n S (I = 1/2, S = 1/2)$  体系非选择性脉冲及化学位移作用所遵循的算符循环对易关系  
 $I$  自旋  $x$ -脉冲哈密顿量  $\mathcal{E}_I^{(n)} = \theta \cdot \hat{I}_x^{(n)}$

序 号	对易子系数 $p$	初始算符态 $\hat{B}$	目标算符态 $\hat{C}$
(1)	1	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_y^{(2)}$	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_z^{(2)}$
(2)	1	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_x^{(2)}$	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_{zz}^{(2)}$
(3)	2	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_y^{(2)} - \hat{I}_{zz}^{(2)})$	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_z^{(2)}$
(4)	0	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_y^{(2)} + \hat{I}_{zz}^{(2)})$	
(5)	0	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_x^{(2)}$	

注意:  $p = 0$  表示  $[\mathcal{E}_I^{(n)}, \hat{B}] = 0$ , 即哈密顿量  $\mathcal{E}_I^{(n)}$  对算符  $\hat{B}$  无作用.

此时  $\hat{B} \xrightarrow{\mathcal{E}_I^{(n)}} \hat{B}$ . 以下文中类同.

则算符演化解析式为

$$\begin{aligned} \hat{B} &\xrightarrow{a \cdot \hat{A}} \hat{B} \cdot \cos(pa) + \hat{C} \cdot \sin(pa) \\ \text{及 } \hat{C} &\xrightarrow{a \cdot \hat{A}} \hat{C} \cdot \cos(pa) - \hat{B} \cdot \sin(pa). \end{aligned} \quad (A.4)$$

附表 1—4 分别给出  $I_2S, I_3S$  体系算符态在哈密顿量作用下的算符循环对易关系及相应的演化规律。其中  $\{\hat{S}\} \equiv \{\frac{1}{2} \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\}$  表示  $S$  自旋算符集。

附表 2 同附表 1,  $I_2S(I = 1/2, S = 1/2)$  体系

序 号	对易子系数 $p$	初始算符态 $\hat{B}$	目标算符态 $\hat{C}$
(1)	1	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_y^{(3)}$	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_z^{(3)}$
(2)	1	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_x^{(3)}$	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_z^{(3)}$
(3)	1	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_{xz}^{(3)}$	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_{xz}^{(3)}$
(4)	1	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_{yz}^{(3)} + 3\hat{I}_{yy}^{(3)})$	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_{yz}^{(3)} + 3\hat{I}_{zz}^{(3)})$
(5)	3	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_{yz}^{(3)} - \hat{I}_{zz}^{(3)})$	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_{yz}^{(3)} - \hat{I}_{yy}^{(3)})$
(6)	2	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_{yy}^{(3)} - \hat{I}_{zz}^{(3)})$	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_{yz}^{(3)}$
(7)	0	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_{yy}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)})$	
(8)	2	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_{xz}^{(3)} - \hat{I}_{zz}^{(3)})$	$2\{\hat{S}\}\hat{I}_{xz}^{(3)}$
(9)	0	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_{xz}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)})$	

此外,  $[\hat{I}_z^{(3)}; 2\{\hat{S}\}\{\hat{I}_{xz}^{(3)}, \hat{I}_{xz}^{(3)}\}] = 0$ 。

$I$  自旋  $y$ -脉冲及  $z$ -脉冲(或化学位移)遵循的对易关系, 可通过  $x, y, z$  坐标轮换得到。  $S$  自旋脉冲及化学位移作用比较简单, 只决定于  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  算符循环对易关系。

附表 3  $I_2S(I = 1/2, S = 1/2)$  体系异核标量  $J$  耦合作用遵循的算符循环对易关系 哈密顿量  $\hat{\mathcal{H}}_I = \pi J \tau \cdot 2\hat{S}_x \hat{I}_z^{(2)}$

序号	$p$	$\hat{B}$	$\hat{C}$	序号	$p$	$\hat{B}$	$\hat{C}$
(1)	1	$\hat{I}_x^{(2)}$	$2\hat{S}_z \hat{I}_y^{(2)}$	(2)	1	$2\hat{S}_z \hat{I}_x^{(2)}$	$\hat{I}_y^{(2)}$
(3)	1	$\hat{I}_z^{(2)}$	$2\hat{S}_x \hat{I}_y^{(2)}$	(4)	1	$2\hat{S}_z \hat{I}_z^{(2)}$	$\hat{I}_y^{(2)}$
(5)	1	$2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)}$	$2\hat{S}_y \hat{I}_x^{(2)}$	(6)	1	$2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)}$	$2\hat{S}_y \hat{I}_x^{(2)}$
(7)	1	$2\hat{S}_x \hat{I}_y^{(2)}$	$2\hat{S}_y \hat{I}_x^{(2)}$	(8)	1	$2\hat{S}_x \hat{I}_y^{(2)}$	$2\hat{S}_y \hat{I}_y^{(2)}$
(9)	2	$(\hat{I}_x^{(2)} - \hat{I}_y^{(2)})$	$2\hat{S}_z \hat{I}_z^{(2)}$	(10)	2	$2\hat{S}_z (\hat{I}_x^{(2)} - \hat{I}_y^{(2)})$	$\hat{I}_x^{(2)}$
*(11)	2	$2\hat{S}_x (\hat{I}_x^{(2)} + \hat{I}_z^{(2)})$	$2\hat{S}_y \hat{I}_x^{(2)}$	*(12)	2	$2\hat{S}_x \hat{I}_x^{(2)}$	$2\hat{S}_y (\hat{I}_x^{(2)} + \hat{I}_z^{(2)})$
*(13)	0	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_x^{(2)} - \hat{I}_z^{(2)})$		(14)	0	$2\{\hat{S}\}(\hat{I}_x^{(2)} + \hat{I}_y^{(2)})$	

此外,  $[2\hat{S}_z \hat{I}_z^{(2)}, 2\{\hat{S}_x, \hat{S}_y\}\{\hat{I}_x^{(2)}, \hat{I}_x^{(2)}, \hat{I}_y^{(2)}\}] = 0$ 。

附录表 4 同附录表 3,  $I, S(I = 1/2, S = 1/2)$  体系 哈密顿量  $\mathcal{H}_j = \pi J_{\tau} \cdot 2\hat{S}_z \hat{I}_z^{(3)}$ 

序号	$p$	$\hat{B}$	$\hat{C}$	序号	$p$	$\hat{B}$	$\hat{C}$
(1)	1	$\hat{I}_x^{(3)}$	$2\hat{S}_z \hat{I}_y^{(3)}$	(2)	1	$2\hat{S}_z \hat{I}_x^{(3)}$	$\hat{I}_y^{(3)}$
(3)	1	$\hat{I}_x^{(3)}$	$2\hat{S}_x \hat{I}_y^{(3)}$	(4)	1	$2\hat{S}_z \hat{I}_x^{(3)}$	$\hat{I}_{yz}^{(3)}$
(5)	1	$\hat{I}_{xz}^{(3)}$	$2\hat{S}_x \hat{I}_{yz}^{(3)}$	(6)	1	$2\hat{S}_z \hat{I}_{xz}^{(3)}$	$\hat{I}_{yz}^{(3)}$
(7)	1	$2\hat{S}_x \hat{I}_{xz}^{(3)}$	$2\hat{S}_y \hat{I}_{xz}^{(3)}$	(8)	1	$2\hat{S}_x \hat{I}_{xz}^{(3)}$	$2\hat{S}_y \hat{I}_{xz}^{(3)}$
(9)	1	$2\hat{S}_x \hat{I}_{yz}^{(3)}$	$2\hat{S}_y \hat{I}_{yz}^{(3)}$	(10)	1	$2\hat{S}_x \hat{I}_{yz}^{(3)}$	$2\hat{S}_y \hat{I}_{yz}^{(3)}$
(11)	1	$(3\hat{I}_{xx}^{(3)} + \hat{I}_{yy}^{(3)})$	$2\hat{S}_x(\hat{I}_{yx}^{(3)} + 3\hat{I}_{yy}^{(3)})$	(12)	1	$2\hat{S}_x(3\hat{I}_{xx}^{(3)} + \hat{I}_{yy}^{(3)})$	$(\hat{I}_{yx}^{(3)} + 3\hat{I}_{yy}^{(3)})$
(13)	3	$(\hat{I}_{xx}^{(3)} - \hat{I}_{yy}^{(3)})$	$2\hat{S}_x(\hat{I}_{yx}^{(3)} - \hat{I}_{yy}^{(3)})$	(14)	3	$2\hat{S}_x(\hat{I}_{xx}^{(3)} - \hat{I}_{yy}^{(3)})$	$(\hat{I}_{yx}^{(3)} - \hat{I}_{yy}^{(3)})$
(15)	*1	$2\hat{S}_x(\hat{I}_{xz}^{(3)} - 3\hat{I}_{zz}^{(3)})$	$2\hat{S}_y(3\hat{I}_{xz}^{(3)} - \hat{I}_{zz}^{(3)})$	*(16)	1	$2\hat{S}_x(3\hat{I}_{xz}^{(3)} - \hat{I}_{zz}^{(3)})$	$2\hat{S}_y(\hat{I}_{xz}^{(3)} - 3\hat{I}_{zz}^{(3)})$
(17)	*3	$2\hat{S}_x(\hat{I}_{xz}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)})$	$2\hat{S}_y(\hat{I}_{xz}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)})$	*(18)	3	$2\hat{S}_x(\hat{I}_{xz}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)})$	$2\hat{S}_y(\hat{I}_{xz}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)})$
(19)	2	$2\hat{S}_x(\hat{I}_{xz}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)})$	$2\hat{S}_y \hat{I}_{xz}^{(3)}$	(20)	2	$2\hat{S}_x \hat{I}_{xz}^{(3)}$	$2\hat{S}_y(\hat{I}_{xz}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)})$
(21)	2	$2\hat{S}_x(\hat{I}_{yz}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)})$	$2\hat{S}_y \hat{I}_{yz}^{(3)}$	(22)	2	$2\hat{S}_x \hat{I}_{yz}^{(3)}$	$2\hat{S}_y(\hat{I}_{yz}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)})$
(23)	2	$(\hat{I}_{xz}^{(3)} - \hat{I}_{yz}^{(3)})$	$2\hat{S}_x \hat{I}_{xz}^{(3)}$	(24)	2	$2\hat{S}_x(\hat{I}_{xz}^{(3)} - \hat{I}_{yz}^{(3)})$	$\hat{I}_{xz}^{(3)}$
(25)	2	$(\hat{I}_{xz}^{(3)} - \hat{I}_{yz}^{(3)})$	$2\hat{S}_x \hat{I}_{xz}^{(3)}$	(26)	2	$2\hat{S}_x(\hat{I}_{xz}^{(3)} - \hat{I}_{yz}^{(3)})$	$\hat{I}_{yz}^{(3)}$

此外,  $[2\hat{S}_z \hat{I}_z^{(3)}, 2\{\hat{S}_x, \hat{S}_y\}(\hat{I}_x^{(3)} - \hat{I}_{xz}^{(3)}, \hat{I}_y^{(3)} - \hat{I}_{yz}^{(3)})] = 0$ ;

$$[2\hat{S}_z \hat{I}_z^{(3)}, 2\left\{\frac{1}{2}\hat{E}_z, \hat{S}_z\right\}(\hat{I}_{xx}^{(3)} + \hat{I}_{yy}^{(3)}, \hat{I}_{xz}^{(3)} + \hat{I}_{yz}^{(3)})] = 0;$$

$$[2\hat{S}_z \hat{I}_z^{(3)}, 2\hat{S}_z \hat{I}_{\mu\nu\omega}^{(3)}] = 0, \text{ 其中 } \mu, \nu, \omega, \xi = x, y.$$

- [1] D. T. Pegg, M. R. Bendall, and D. M. Doddrell, *J. Magn. Reson.*, **44**(1981), 238.  
 [2] G. A. Morris and R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(1979), 760.  
 [3] W. P. Aue, E. Bartholdi and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **64**(1976), 2229.  
 [4] U. Fano, *Rev. Mod. Phys.*, **29**(1957), 74.  
 [5] O. W. Sorensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen and R. R. Ernst, *Progr. NMR Spectrosc.*, **16**(1983), 163.  
 [6] F. J. M. van de Ven and C. W. Hilbers, *J. Magn. Reson.*, **54**(1983), 512.  
 [7] K. J. Packer and K. M. Wright, *Mol. Phys.*, **50**(1983), 797.  
 [8] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford, (1987).  
 [9] 刘爱琢, 硕士研究生论文, (1987).  
 [10] L. M. Doddrell, D. T. Pegg and M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.*, **48**(1982), 323.  
 [11] O. W. Sorensen and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, **51**(1983), 477.  
 [12] U. B. Sorensen, H. Bildsoe and H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.*, **58**(1984), 517.

## PRODUCT OPERATOR FORMALISM FOR SPIN SYSTEMS WITH MAGNETIC EQUIVALENCE

LIU AI-ZHUO PEI FENG-KUI

*(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)*

### ABSTRACT

A complete set of symmetry-adapted product operator was introduced to analyse multipulse FT-NMR experiments for spin- $\frac{1}{2}$   $I_2S$  and  $I_3S$  systems. General cyclic commutation relations exist among the symmetrized product operators. These commutation relations govern the evolution rules of different order coherences under the action of the Hamiltonian in various stage of pulse sequence. The use of symmetry-adapted product operator algebra simplified the analysis of experiments and revealed more evident physical meaning. The procedure was demonstrated by the treatment of DEPT experiment performed on spin- $\frac{1}{2}$   $I_2S$  and  $I_3S$  systems.