

液体高自旋系统的脉冲作用与传播子*

黄 永 仁

(华东师范大学物理系, 上海 200062)

(1993 年 12 月 8 日收到)

用 Liouville 空间投影算符作基, 利用虚拟转动对基作用的性质来解决核磁共振中在脉冲和系统哈密顿作用下, 高自旋系统弱耦合理论。给出演化公式及脉冲算符的解析分解。

PACC: 3325; 7620

1 引 言

对于液体高自旋 ($I > 1/2$) 系统的脉冲核磁共振理论的难点是积算符并不能构成系统的完全集合, 因而很难给出系统的全部信息。目前大多数人均着眼于基算符的选择, 例如选用双能级算符^[1](亦称作单跃迁或拟 $1/2$ 算符^[2,3]), 球张量算符^[4]和不可约张量算符等^[5]。近来有人用 Löwdin 投影算符^[6,10]和广义积算符^[7]。所有这些基都比较复杂, 有些很难看出其物理图像。矩阵法及直接求解运动方程的方法^[8,9]过于繁复, 有些复杂问题用小型计算机也难于解决且看不出整个脉冲作用过程中状态的转变, 而这是现代核磁共振技术发展的重要依据之一。其实, 众所周知, 基的选择是任意的, 其要求是使问题简化且物理图像清晰。Liouville 空间的投影算符正好具有这些必须的性质。本文认为关键不在于基的选择而是如何化简脉冲作用与传播子。根据此种基算符在虚拟转动下的性质, 可以把问题约化为一系列虚转动的乘积, 从而把难解的问题变成简单的可用解析求解的问题, 并给出例子加以说明。

2 理 论

2.1 基的选用与时间传播子

Liouville 空间的基算符定义为 $|m\rangle\langle k|$, 这里 $| \rangle$ 为量子力学中的狄拉克符号。对任何自旋系统组成一个完全、正交和归一化集合^[11]。它们虽然不是厄密的, 不能直接表示物理量。但任何物理量在其上的投影具有明确的物理图像, 例如, 系统密度算符在 E_{kk} 上的投影表示各能级上的布居。在 E_{mk} 上的投影表示相应状态之间的量子相干强度。系统哈密顿算符的投影, 前者表示系统内弱耦合的能量, 后者表示不同状态间强耦合的强度。

* 国家自然科学基金和高等学校博士学科点专项科研基金资助的课题。

并且它们的简单组合就是所谓单跃迁算符的一倍。

$$\begin{aligned} I_{mk} &= E_{mm} + E_{kk}, \quad X_{mk} = E_{mk} - E_{km}, \quad Y_{mk} = i(E_{km} - E_{mk}), \\ Z_{mk} &= E_{mm} - E_{kk}. \end{aligned} \quad (1)$$

不难由基算符的正交关系证明他们之间的对易关系及它们具有明显的角动量性质。它们的物理图像也是明确的。 X_{mk} 和 Y_{mk} 分别表示由状态 m 至 k 的相干跃迁的 x 和 y 分量, I_{mk} 和 z_{mk} 是能级上相对布居和及差。而且它与其他基算符之间存在极其简单的线性关系, 易于相互转换和比较。

设弱耦合系统的哈密顿为 H , 它不存在 E_{mk} 的基上的投影。这时哈密顿本身就是系统的能量 E , 则

$$H = \sum h_k E_{kk}, \quad E_k = h_k. \quad (2)$$

这样, 时间传播子即可求, 在 Hilbert 空间中为

$$U = \exp(iHt) = \sum E_{kk} \exp(ih_k t). \quad (3)$$

在 Liouville 空间中对任意基的演化有简单的关系

$$UE_{mk} = \exp(i\omega_{mk}t)E_{mk}, \quad \omega_{mk} = E_m - E_k.$$

对上述简单组合基的作用得到

$$UX_{mk} = X_{mk}C_{mk} + Y_{mk}S_{mk}, \quad UY_{mk} = Y_{mk}C_{mk} - X_{mk}S_{mk}, \quad \begin{cases} C_{mk} = \cos(\omega_{mk}t); \\ S_{mk} = \sin(\omega_{mk}t). \end{cases} \quad (4)$$

显然, 这是绕 z 轴的双能级真实转动。这与它们的角动量性质完全符合。根据熟知的角动量公式, 得到任意角动量在 Liouville 空间的一般表达式

$$\begin{aligned} (I_{\pm})_{mk} &= \sqrt{I(I+1) - m(m\pm 1)}\delta_{k, m\pm 1}, \\ I_P &= \sum a_{mk}P_{mk} = \sum a'_{mk}E_{mk}, \quad (P = x, y). \end{aligned} \quad (5)$$

这样, 它们的演化便可得到。由此可见, 对于目前所用的基的演化计算结果是对不同的基乘上一个指数振荡函数, 问题变得很简单。即弱耦合系统的难点不在于演化过程而在于脉冲作用。

2.2 脉冲的作用

对于 $I = 1/2$ 自旋的耦合系统, 积算符的数目正好等于 Liouville 空间的维数。众所周知, 脉冲的作用对孤立自旋相当于空间的真实转动。对弱耦合系统, 脉冲的作用对应于自旋分别转动的结果, 即各自转动的乘积。因为对应的空间是各自自旋空间的直积, 问题就自然解决^[1,12]。但对于高自旋的耦合系统则不然。一般积算符的数目远小于空间的维数。为了使之完全化, 必须引入一组正交算符。这就会使问题复杂化。以最简单的 $I = 1, S = 1/2$ 系统为例, 此系统有 6 个波函数 $\alpha|1\rangle, \alpha|0\rangle, \alpha|-1\rangle, \beta|1\rangle, \beta|0\rangle, \beta|-1\rangle$ 组成一个 Hilbert 空间, 而对应的 Liouville 空间为 36 维。直积算符只有 16 个。如果用球张量算符便很复杂。它的子空间维数是 $2L + 1$ 。如上例要取到 $L = 7/2$ 的 8 个子空间才能满足。自旋更大则更复杂。用来实际问题极难且物理图像不够清楚。

这里重新定义双能级转动的扩展为虚转动如下, 设 α 为转角, $p = x, y$ 为转轴, 则

$$\begin{aligned} R_x^{mk}(\alpha) &= c(E_{mm} + E_{kk}) + is(E_{mk} + E_{km}) + \sum E_{rr}, \\ R_y^{mk}(\alpha) &= c(E_{mm} + E_{kk}) - s(E_{mk} - E_{km}) + \sum E_{rr}, \\ R_z^{mk}(\alpha) &= \exp(-i\alpha/2)E_{mm} + \exp(i\alpha/2)E_{kk} + \sum E_{rr}, \quad (m \neq k \neq r), \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $c \equiv \cos(\alpha/2)$, $s \equiv \sin(\alpha/2)$ 以下如未注明均用此规定。不难看出, 它实际上是双能级转动在 N 维空间的表示, 可写成

$$R_r^m(\alpha) = \exp(i\alpha X_{mk}), R_y^m(\alpha) = \exp(i\alpha Y_{mk}), R_z^m(\alpha) = \exp(i\alpha Z_{mk}).$$

对于弱耦合系统中 S 自旋的 x 和 y 分量 S_x 和 S_y 一般总可写成下列形式, 对 $S = 1/2$ 有

$$S_x = (X_{mk} + X_{nl} + \cdots + X_{ri})/2, S_y = (Y_{mk} + Y_{nl} + \cdots + Y_{ri})/2. \quad (7)$$

即组成 S_x 和 S_y 的分量 X_{mk} 和 Y_{mk} 等各自处于自己的不变子空间中。这样, 脉冲作用算符可分解为

$$\exp(i\alpha S_x) = \exp(i\alpha X_{mk}) \cdot \exp(i\alpha X_{nl}) \cdot \exp(i\alpha X_{ri}) \cdots \exp(i\alpha X_{ri}).$$

对 y 脉冲有类似的公式。由此可见, 对 $S = 1/2$ 的自旋在弱耦合系统中, 脉冲对它的作用可以分解为一系列虚转动的连续作用。对于 $I \geq 1$ 的角动量有(见(5)式)

$$I_p = a_{mk}E_{mk} + a_{kl}E_{kl} + a_{ln}E_{ln} + \cdots + a_{ri}E_{ri}. \quad (8)$$

组成 E_{mk} 和 E_{kl} 分量的基本单元相互连接, 不变子空间较大, 但空间的真实转动仍可分解成许多小转动的连续作用。根据(6)式的定义可以证明类似于(4)式的关系

$$R_x^m X_{mk} = X_{mk}, R_x^m Y_{mk} = Y_{mk} \cos \alpha - Z_{mk} \sin \alpha, R_x^m Z_{mk} = Z_{mk} \cos \alpha - Y_{mk} \sin \alpha, \\ R_y^m Y_{mk} = Y_{mk} \cos \alpha - Z_{mk} \sin \alpha, R_y^m X_{mk} = X_{mk}, R_y^m Z_{mk} = Z_{mk} \cos \alpha - X_{mk} \sin \alpha. \quad (9)$$

其实这是单跃迁算符具有角动量性质的必然结果。不过虚转动对其他基仍有作用。例如

$$R_y^m E_{mm} = c^2 E_{mm} + s^2 E_{kk} + cs X_{mk}, R_y^m E_{mr} = c E_{mr} + s E_{kr}, R_y^m E_{kr} = c E_{kr} - s E_{mr}, \\ R_y^m E_{kk} = c^2 E_{kk} + s^2 E_{mm} - cs X_{mk}, R_y^m E_{rm} = c E_{rm} + s E_{rk}, R_y^m E_{rk} = c E_{rk} - s E_{rm}. \quad (10)$$

根据 X_{mk} 的对称性和 Y_{mk} 的反对称性, 可得出角标换算的其他公式。原则上 I 自旋在弱耦合情况下根据(8)式的分解有 $2I$ 项。只要对它按角标的记号作 $2I$ 次虚转动则有 $2I$ 个角参数, 选定后即可使角动量只保存在主基 E_{mm} 上的投影。根据指数算符的性质可得如下结果:

$$R_p(\alpha) = R_{p1}^m(\alpha_1) R_{p2}^m(\alpha_2) \cdots R_{pn}^m(\alpha_n) (\sum \exp(i\alpha_k \alpha) E_{kk}). \quad (11)$$

这样, 脉冲作用算符便可完全分解。其中可证明

$$\sum \exp(i\alpha_k \alpha) E_{kk} = R_{p0}^m(\alpha_a) R_{p0}^m(\alpha_b) \cdots R_x(\alpha). \quad (12)$$

即上式等号右端最后一项可以写成绕 p 轴和 z 轴的虚转动乘积。在实际工作中往往应用如下结果: 虚转动在子空间 $(E_{mm}, E_{mk}, E_{km}, E_{kk})$ 中为全角转动而对子空间 (E_{mr}, E_{kr}) 为半角转动的性质以及 Z_{mk} 和 I_{mk} 的特性, 例如下列的转动不变性:

$$R_p^m(\pi/2) R_p^m(\pi/2) (X_{mr} + X_{ik}) = X_{mr} + X_{ik}, \\ R_p^m(-\pi/2) R_p^m(-\pi/2) (X_{mr} + X_{ik}) = X_{mr} + X_{ik}. \quad (13)$$

先把 $2I$ 个长链断开一环而保持其他不变, 这就把空间分为两个不变子空间。继续类似过程可使分解更容易进行。根据转动在 Liouville 空间的表示有

$$R_x(\alpha) = R_y(\pi/2) R_x(\alpha) R_y(-\pi/2), \\ R_x(\alpha) = R_z(-\pi/2) R_y(\alpha) R_z(\pi/2). \quad (14)$$

即这些虚转动连乘的结果实际上与一个真实转动等价。由于自旋系统为弱耦合, 总波函数为各波函数的直积, 因此, 它们的转动表示是各自转动的乘积。

$$R_p(\alpha) = R_p^I(\alpha) R_p^S(\alpha), \quad (15)$$

3 实 例

这里给出 $IS_m(I \geq 1, S = 1/2)$ 系统脉冲作用算符的分解。至于两个角动量均大于 $1/2$ 的情况,由于应用不多,只给出 $I = S = 1$ 的例子。其中 $I = 1$ 和 $I = 3/2$ 的脉冲作用的推导过程较为详细,目的在于给出确定角度参数的方法以及明确脉冲转动规格化的必要性。其余只给出结果。对于 IS_m 异核体系,根据理论可知,只要分别求出 $R_p^I(\alpha)$ 和 $R_p^S(\alpha)$, S 核的角动量表示由(5)式给出。当 $n = 2$ 时,

$$\begin{aligned} S_{p1} &= (P_{14} + P_{25} + P_{36} + \cdots)/2, \\ S_{p2} &= (P_{17} + P_{28} + P_{39} + \cdots)/2, \quad (p = x, y). \end{aligned} \quad (16)$$

这时,各 P 的下标全不相同。可由定义(1)式及基算符的正交性证明它们是互易的。这样就得到

$$\begin{aligned} R_{p1}^S(\alpha) &= (R_{p1}^{14}(\alpha)R_{p1}^{25}(\alpha)R_{p1}^{36}(\alpha)\cdots)/2, \\ R_{p2}^S(\alpha) &= (R_{p2}^{17}(\alpha)R_{p2}^{28}(\alpha)R_{p2}^{39}(\alpha)\cdots)/2. \end{aligned} \quad (17)$$

$I = 1$ 的角动量 $I_p = (P_{12} + P_{34} + P_{45} + P_{56} + P_{78} + P_{89} + \cdots)/\sqrt{2}$, 它对应的 Liouville 空间可以分为 n 个。相应的角标为 $k, k+1, k+2 \quad (k = 1, 4, 7, \cdots, n)$ 。每个不变子空间除角标外具有完全相同的形式和内容。所以只需求出其中一个其余只要换上相应的角标即可。根据(5),(9)和(10)式得

$$\begin{aligned} I_{x1} &= (X_{12} + X_{23})/\sqrt{2}, \quad I_{x1} = E_{11} - E_{33}, \\ R_y^I(\pi/2)I_{x1} &= X_{23}, \quad R_y^I(\pi/2)R_y^S(\pi/2)I_{x1} = -Z_{23}. \end{aligned}$$

上式虽然已把 I_{x1} 转到主轴上,但仍不符合角动量在旋转下的性质。所以必需规格化。不难看出,只要把下标 2 和 1 互换即得。这样

$$R_y(\pi/2) = R_y^I(\pi)R_y^S(\pi/2)R_y^I(\pi/2), \quad R_x(\alpha) = R_y(\pi/2)R_x(\alpha).$$

同理可得

$$R_y(\alpha) = R_x(\pi/2)R_x(\alpha).$$

换角标后 I 自旋的总转动也就是它的真转动可求

$$R_x^I(\alpha) = R_y^I(\pi)R_y^I(\pi/2)R_y^I(\pi/2)R_y^S(\pi)R_y^S(\pi/2)R_y^S(\pi/2)\cdots R_x(-\alpha).$$

同理, $I = 3/2$ 角动量不变子空间中的第一个单元为

$$I_{x1} = (\sqrt{3}(X_{12} + X_{34}) + 2X_{23})/2.$$

由(13)式可知,上式等号右端前一项在 $R_y^I(\pi/2)R_y^I(\pi/2)$ 转动下不变,而 X_{23} 可用(9)式变为 Z_{23} 。这样子空间(1,2,3,4)便分解为两个不变子空间(1,2)和(3,4)。只要把余下部分各自转一个角度就得到如下结果:

$$\begin{aligned} &R_y^I(\alpha_2)R_y^I(\alpha_1)R_y^I(\pi/2)R_y^I(\pi/2)I_{x1} \\ &= -E_{11}(\sqrt{3}\sin\alpha_1/2 - s_1^2) - E_{22}(\sqrt{3}\sin\alpha_1/2 - c_1^2) \\ &\quad - E_{33}(\sqrt{3}\sin\alpha_2/2 - c_2^2) - E_{44}(\sqrt{3}\sin\alpha_2/2 - s_2^2) \\ &\quad - X_{12}(\sqrt{3}\cos\alpha_1 - \sin\alpha_1)/2 - X_{34}(\sqrt{3}\cos\alpha_2 - \sin\alpha_2)/2. \end{aligned}$$

令 X_{12} 和 X_{34} 的系数为零可求出角度参数 $\alpha_2 = \alpha_1 = -\pi/3$, 同时获得 E_{kk} 的系数

$$\sqrt{3}\sin\alpha_1/2 - s_1^2 = -1/2, \quad \sqrt{3}\sin\alpha_1/2 - c_1^2 = -3/2,$$

结果为

$$R'_x(\alpha) = R_y^{23}(\pi)R_y^{34}(\pi)R_y^{12}(\pi)R_y^{34}(-\pi/3)R_y^{12}(-\pi/3)R_y^{14}(\pi/2)R_y^{23}(\pi/2)R_x(-\alpha).$$

类似地可求其他情况,只要由(5)式写出角动量的形式,分析不变子空间取出第一单元。利用虚转动的性质把第一单元的子空间分解为一维或二维不变子空间。再对二维子空间转动即可得主轴上的结果。最后规格化并换下标即可。

$$I = 2: I_{x1} = (2(X_{12} + X_{45}) + \sqrt{6}(X_{23} + X_{34}))/2,$$

$$R'_x(\alpha) = R_y^{34}(\pi)R_y^{23}(\pi)R_y^{13}(\pi)R_y^{25}(\pi)R_y^{12}(\pi/2)R_y^{34}(\pi/2)$$

$$\times R_y^{35}(-\pi/3)R_y^{24}(\pi/2)R_y^{15}(\pi/2)R_x(-\alpha);$$

$$I = 5/2: I_{x1} = (\sqrt{5}(X_{12} + X_{56}) + 2\sqrt{2}(X_{23} + X_{45}) + 3X_{34})/2,$$

$$R'_{x1}(\alpha) = R_y^{25}(\pi/2)R_y^{16}(\pi/2)R_y^{34}(\pi/2)R_y^{13}(\alpha_1)R_y^{12}(\alpha_2)R_y^{23}(\alpha_3)$$

$$\times R_y^{46}(\alpha_4)R_y^{45}(\alpha_5)R_y^{56}(\alpha_6)R(\alpha);$$

$$I = 3: I_{x1} = (\sqrt{6}(X_{12} + X_{67}) + \sqrt{10}(X_{23} + X_{56}) + \sqrt{12}(X_{34} + X_{45}))/2,$$

$$R'_{x1}(\alpha) = R_y^{57}(\alpha_3)R_y^{46}(\alpha_5)R_y^{47}(\alpha_2)R_y^{56}(\alpha_2)R_y^{23}(\pi/2)$$

$$\times R_y^{13}(\alpha_1)R_y^{15}(\pi/2)R_y^{25}(\pi/2)R_y^{17}(\pi/2)R(\alpha),$$

$$R(\alpha) = \sum \exp(iq_k \alpha) E_{kk},$$

其中 q_k 为角动量对角化后在主轴上的投影。应该指出,规格化过程不一定要在最后进行。如果插在当中有时会使转动角度更容易求取。

$$I = S = 1;$$

这种情况的 Liouville 空间是 81 维,分为三个 9 维不变子空间,其结构形式完全与 $I = 1$ 相同。据上述结果有

$$I_x = (X_{12} + X_{23} + X_{45} + X_{56} + X_{78} + X_{89})/\sqrt{2},$$

$$S_x = (X_{14} + X_{47} + X_{25} + X_{58} + X_{36} + X_{69})/\sqrt{2},$$

$$R'_x(\alpha) = R_y^{12}(\pi)R_y^{23}(\pi/2)R_y^{13}(\pi/2)R_y^{45}(\pi)R_y^{56}(\pi/2)R_y^{46}(\pi/2)$$

$$\times R_y^{78}(\pi)R_y^{89}(\pi/2)R_y^{79}(\pi/2)R_x(-\alpha),$$

$$R'_x(\alpha) = R_y^{14}(\pi)R_y^{47}(\pi/2)R_y^{17}(\pi/2)R_y^{25}(\pi)R_y^{56}(\pi/2)R_y^{28}(\pi/2)$$

$$\times R_y^{36}(\pi)R_y^{59}(\pi/2)R_y^{46}(\pi/2)R_x(-\alpha).$$

以上有些例子未给出 y 轴的转动,因为它可由(14)式直接从 x 轴转动求出。

关于异核 COSY: 此例主要说明上述理论的应用及其综合结果。系统为 $I = 1, S = 1/2$ 的双自旋。已知其哈密顿为

$$H = (\nu_I + \nu_S/2 + J/2)E_{11} + (E_{22} - E_{55})\nu_S/2 - (\nu_I - \nu_S/2 + J/2)E_{33} \\ + (\nu_I - \nu_S/2 - J/2)E_{44} - (\nu_I + \nu_S/2 - J/2)E_{66}.$$

由上面的证明可知,凡规格化的转动均保持角动量本身的性质。这样对开始为平衡态的系统,经 90° 脉冲后便立刻得到 $I_x + S_x$ 。按(16)式写成 Liouville 空间的投影再根据(4)式便可直接写出其演化结果。

$$I_x + S_x \rightarrow (X_{12} + X_{23})\cos(\omega_{12}t)/\sqrt{2} + (X_{45} + X_{56})\cos(\omega_{45}t) \\ + (Y_{12} + Y_{23})\sin(\omega_{12}t)/\sqrt{2} + (Y_{45} + Y_{56})\sin(\omega_{45}t) - S_x.$$

按例中给出的公式可得

$$\begin{aligned}
X_{12} &\xrightarrow{R_y^I(\alpha)R_y^S(\alpha)} (E_{33} - E_{11} + E_{66} - E_{44} - X_{14} + X_{36})\sqrt{2}/4 \\
&\quad - (X_{23} - X_{12} - X_{24} + X_{26} - X_{15} + X_{35} - X_{45} + X_{56})/4, \\
X_{23} &\longrightarrow (E_{33} - E_{11} + E_{66} - E_{44} + X_{14} - X_{36})\sqrt{2}/4 \\
&\quad - (X_{12} - X_{23} + X_{24} - X_{26} + X_{15} - X_{35} + X_{45} - X_{56})/4, \\
X_{45} &\longrightarrow (E_{33} - E_{11} + E_{66} - E_{44} + X_{14} - X_{26})\sqrt{2}/4 \\
&\quad - (X_{23} - X_{12} + X_{24} - X_{26} + X_{15} - X_{35} - X_{45} + X_{56})/4, \\
X_{56} &\longrightarrow (E_{33} - E_{11} + E_{66} - E_{44} - X_{14} + X_{26})\sqrt{2}/4 \\
&\quad - (X_{12} - X_{23} - X_{24} + X_{26} - X_{15} + X_{35} + X_{45} - X_{56})/4, \\
Y_{12} &\longrightarrow \frac{1}{4}\sqrt{2}(Y_{13} + Y_{16} - Y_{34} + Y_{46}) + \frac{1}{4}(Y_{12} + Y_{23} - Y_{24} + Y_{26} \\
&\quad + Y_{15} - Y_{15} + Y_{45} + Y_{56}), \\
Y_{23} &\longrightarrow \frac{1}{4}\sqrt{2}(Y_{34} - Y_{13} - Y_{16} - Y_{46}) + \frac{1}{4}(Y_{12} + Y_{23} - Y_{24} + Y_{26} \\
&\quad + Y_{15} - Y_{35} + Y_{45} + Y_{56}), \\
Y_{45} &\longrightarrow \frac{1}{4}\sqrt{2}(Y_{13} - Y_{16} + Y_{34} + Y_{46}) + \frac{1}{4}(Y_{12} + Y_{23} + Y_{24} - Y_{26} \\
&\quad - Y_{15} + Y_{35} + Y_{45} + Y_{56}), \\
Y_{56} &\longrightarrow \frac{1}{4}\sqrt{2}(Y_{15} - Y_{13} - Y_{34} - Y_{46}) + \frac{1}{4}(Y_{12} + Y_{23} + Y_{24} - Y_{26} \\
&\quad - Y_{15} + Y_{35} + Y_{45} + Y_{56}).
\end{aligned}$$

利用上述公式, $I_x + S_x$ 经演化后再受 $R_y^I(\pi/2)R_y^S(\pi/2)$ 的作用得

$$\begin{aligned}
&\longrightarrow -\frac{1}{4}(E_{11} - E_{33} + E_{44} - E_{66})(\cos(\omega_{12}t) + \cos(\omega_{45}t)) \\
&\quad + \frac{1}{4}(2 - \cos(\omega_{12}t) + \cos(\omega_{45}t))X_{14} + \frac{1}{2}X_{25} + \frac{1}{4}(2 + \cos(\omega_{12}t) \\
&\quad - \cos(\omega_{45}t))X_{36} + (Y_{12} + Y_{23} + Y_{45} + Y_{56})(\sin(\omega_{12}t) + \sin(\omega_{45}t))/\sqrt{2} \\
&\quad + (Y_{15} - Y_{24} - Y_{26} - Y_{35})(\sin(\omega_{12}t) - \sin(\omega_{45}t))/\sqrt{2}.
\end{aligned}$$

由上面整个过程跟踪可知, $R_y^I(90)$ 脉冲作用产生 I 自旋的单量子相干。经演化 和双脉冲作用后, 其 x 分量一部分转化为布居, 另一部分转移给 S 自旋而引起它的单量子相干。其强度受到调制。当 $t = 1/2J$ 时, 将全部转移给 S 自旋。 y 分量则部分被保留, 其余转化为混合的双量子项 Y_{15}, Y_{26} 和混合的零量子项 Y_{24} 和 Y_{35} 。在整个过程中 I 自旋的双量子相干及混合三量子相干始终未受激励。由此可见, 整个过程的物理图像是清晰的, 推导过程也不复杂。

4 讨 论

以上的理论对核磁共振问题是普适的、实用的。它曾用来解决强耦合作用而且系统能量不必已知。因而提供了另一条解决问题的可能途径。另外, 这种方法保留了原来和

算符所描述的清楚的物理图像,使整个过程便于跟踪研究。这将有利于实验技术的发展。而且它补充了积算符的不足。例如最后一例中的混合双量子 and 零量子相干,单用双自旋的积算符不能表示。用三自旋的部分积算符虽然可以但明显地使问题复杂化。特别是演化公式将会失去上述的简明性。因为这时需要脉冲作用和演化作用两方面的公式推导,而不能如上述在演化中简单地乘上相应频率的振荡指数。最后,上述理论公式推导及脉冲作用的结果不难用小型计算机作文字计算得到。而且由于 $I = 1$ 的 A_2 系统和 A_3 系统与孤立自旋 $I = 2$ 和 $I = 3$ 的等价^[11]。所以此法可用于 CD_2 和 CD_3 系统的描述。最后应该指出,本文定义的脉冲公式(6)就是单线选择脉冲。

- [1] A. Abragam, *The Principle of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1961).
- [2] A. Wokaun and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **67**(1977), 1752.
- [3] S. Vega, *J. Chem. Phys.* **68**(1978), 5518.
- [4] T. T. Nakashima and R. E. D. McClung, *J. Magn. Reson.*, **70**(1986), 187.
- [5] B. C. Sanctuary and T. K. Halstead, *J. Magn. Reson.*, **53**(1986), 186.
- [6] N. Chandrakumar, *J. Magn. Reson.*, **88**(1990), 86.
- [7] 高汉宾,波谱学杂志,**5**(1988),37.
- [8] T. D. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.*, **58**(1984), 14.
- [9] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principle of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [10] 林东海、吴钦义,波谱学杂志,**10**(1993),413.
- [11] 黄永仁,核磁共振理论原理(上海:华东师范大学出版社,1992).
- [12] 刘爱琢、裴奉奎,波谱学杂志,**6**(1989),53.

PULSE ROTATION AND PROPAGATOR OF HAMILTONIAN OF $I \geq 1$ SPINS COUPLED SYSTEM IN LIQUID NMR

HUANG YONG-REN

(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062)

(Received 8 December 1993)

ABSTRACT

Theory of pulse rotation and time evolution of Hamiltonian in $I \geq 1$ spins weakly coupled system is derived by means of the so called semi-rotation with the projection operators of Liouville space as basis. Time evolution formula of Hamiltonian and the analytic decomposition forms of pulse rotation are obtained.

PACC: 3325; 7620