中 国 科 学 (A 辑)
第23卷 第4期 SCIENCE IN CHINA (Series A) 1993年4月

强偶合自旋系统的积算符理论

缪希茄* 韩秀文 胡皆汉
(中国科学院大连化学物理研究所,大连 116012)

摘 要

本文把积算符理论发展用于解析求解强偶合自旋系统 ($I = 1/2$) 的时间演化,它以下面两个事实为基础:强偶合自旋系统的 Hamilton 量是一个零量子算符,零量子算符作用到任一个 p-量子算符上,所得结果仍为 p-量子算符,且可表成一组 p-量子算符基的线性组合,而对强偶合自旋系统的 Hamilton 量施行零量子算符的幺正变换,使其化为仅由零量子纵向磁化及自旋有序算符的线性组合。由此可实现解析求解强偶合自旋系统的时间演化.

关键词 核磁共振、强偶合自旋系统、积算符理论、零量子算符

1 理论背景

积算符理论[1-3]以其概念直观、物理图象清析、处理方法简单而在现代核磁共振脉冲实验的理论分析中获得广泛的应用. 目前在弱偶合自旋系统中,非选择性脉冲序列实验的理论分析一般均采用积算符理论. 然而对于强偶合自旋系统,应用积算符理论来解析求解其时间演化是困难的,甚至是不可能的[2].

在积算符理论中, N个 $I = 1/2$ 自旋核组成的自旋系统的 4^N 个积算符基完全集可通过单自旋算符 $\hat{I}_{kx}, \hat{I}_{ky}, \hat{I}_{kz}$ 及 $\hat{E}_k$ (单位算符)的直积来构造[2,4],

$$\hat{B}_i = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^{N} (\hat{I}_{k\alpha})^{a_{ki}}, \tag{1}$$

式中各参数的意义可参看文献[2,4].

积算符基 $\hat{B}_i$ 之间的旋转幺正变换关系是非常简单的[2],

$$\exp(-i\lambda_r \hat{B}_r) \cdot \hat{B}_i \cdot \exp(i\lambda_r \hat{B}_r) = \sum_t b_{it}(\lambda_r) \cdot \hat{B}_t, \tag{2}$$

而自旋系统 Hamilton 量 $\hat{H}$ 则可在此积算符基完全集 $\{\hat{B}_i\}$ 下展开,

$$\hat{H} = \sum_k a_k \hat{B}_k. \tag{3}$$

对于弱偶合自旋系统,(3)式右边的积算符基是相互可对易的[1,2],此时该系统的自由演化传播子 $\hat{R}(t)$ 可表为[1,2,4]

1992-01-30 收稿,1992-09-16 收修改稿.
* 现在工作单位:中国科学院武汉物理研究所波谱及原子分子物理开放实验室,武汉 430071.

$$\hat{R}(t) = \exp(-i\hat{H}t) = \prod_k \exp(-ib_k\hat{B}_k), \tag{4}$$

这里，$b_k = a_k t$，$h = 1$.

对于除单位算符外的任一积算符基 $\hat{B}_r$，我们可构造一个传播子 $\hat{R}(\hat{B}_r)$ 如下：

$$\hat{R}(\hat{B}_r) = \exp(-ib_r\hat{B}_r). \tag{5}$$

显然，在选定 $\hat{B}_r$ 为自旋系统算符基下 $\hat{R}(\hat{B}_r)$ 是自旋系统中最简单、最基本的传播子. 我们称 $\hat{R}(\hat{B}_r)$ 为基元传播子. 对于N个 $I = 1/2$ 核构成的自旋系统，不同的基元传播子总共有 $4^N - 1$ 个.

(4)式表明，弱偶合自旋系统的自由演化传播子可分解为各基元传播子的乘积. 显然，这种分解是彻底的. 而这说明了仅仅根据(2)式可解析求解弱偶合自旋系统的时间演化.

对于强偶合自旋系统，在(3)式右边的积算符基当中有些是相互不对易的[5,6]，使其自由演化传播子不能按(4)式彻底分解为各基元传播子的乘积，因而无法进一步引用(2)式来解析求解其自由演化传播子，这就是积算符理论在强偶合自旋系统中无法应用的主要原因.

显然，如果强偶合自旋系统的自由演化传播子可设法彻底分解成各基元传播子的有序乘积，那么，积算符理论同样也能方便地在强偶合自旋系统中获得应用，这就是本文提出的强偶合自旋系统的积算符理论的要点.

本文根据零量子算符的一个重要特性，即零量子算符作用到任一个 p-量子算符上所得结果仍是 p-量子算符，且可表成一组 p-量子算符基的线性组合以及强偶合自旋系统的 Hamilton 量是一个零量子算符. 通过对该 Hamilton 量施行零量子算符的幺正变换，使其化为仅由零量子纵向磁化及自旋有序算符线性组合成. 这可使该自旋系统的自由演化传播子先分解为一系列零量子幺正指数算符的有序乘积；然后把零量子幺正指数算符彻底分解为各基元传播子的有序乘积，从而实现了强偶合自旋系统自由演化传播子彻底分解为各基元传播子的有序乘积.

2 零量子算符的性质

迄今为止并未给出多量子算符明确的普遍的定义. 文献上通常所指的多量子算符是从弱偶合情形下加以理解的[2,4]. 在弱偶合近似下自旋系统 Hamilton 量 $\hat{H}$ 与总自旋磁量子算符 $\hat{I}_z$ 可对易，此时自旋系统能量本征态可用总自旋磁量子数来刻划，而两个能量本征态的跃迁则可用两状态相应的总自旋磁量子数之差值，即多量子跃迁级来刻划[4]. 然而，如果 $\hat{H}$ 包含非久期项的贡献，则其与 $\hat{I}_z$ 不对易[6]，此时自旋系统能量本征态不能用总自旋磁量子数来刻划，则多量子跃迁及多量子算符的概念就不明确了. 为了更为广泛地使用多量子算符这个概念，下面我们给出多量子算符明确的普遍的定义.

考虑N个自旋核构成的一般自旋系统. 设$|\Psi_r\rangle$是总自旋磁量子算符 $\hat{I}_z$ 的任一本征态，其相应的本征值为 M_r，

$$\hat{I}_z|\Psi_r\rangle = M_r|\Psi_r\rangle, \tag{6}$$

这里，$\hat{I}_z = \sum_{k=1}\hat{I}_{kz}$，$M_r$ 称为总自旋磁量子数.

我们定义自旋系统的 p-量子算符 $\hat{Q}_p$ 为满足如下关系的算符：

$$\hat{I}_z\hat{Q}_p|\Psi_r\rangle = (M_r + p)\hat{Q}_p|\Psi_r\rangle. \tag{7}$$

这样定义的 p-量子算符的物理意义是很明显的：p-量子算符 $\hat{Q}_p$ 作用到 $\hat{I}_z$ 算符的任一本征态 $|\Psi_r\rangle$ 上，所得状态 $\hat{Q}_p|\Psi_r\rangle$ 仍然是 $\hat{I}_z$ 的本征态，且其本征值比原本征态的本征值上升了 p.

这样定义的 p-量子算符与自旋系统 Hamilton 量的本征态无关，因此有着普遍的意义.

可以证明由(7)式定义的自旋系统所有 p-量子算符集合 $\{\hat{Q}_p\}$ 构成一个线性空间[7]，是自旋系统 Lévy 空间[4]的一个线性子空间. 这从(7)式可直接得出，因 $\hat{Q}_p = 0$ 即零算符亦是一个 p-量子算符，且对任意两个 p-量子算符 $\hat{Q}_{pk}$ 和 $\hat{Q}_{pl}$，其线性组合算符 $\alpha\hat{Q}_{pk}+\beta\hat{Q}_{pl}$ 亦是一个 p-量子算符，这里 α,β 是实或复常数.

状态 $|\Psi_r\rangle$ 及 $\hat{Q}_p|\Psi_r\rangle$ 可按算符 $\hat{I}_z$ 的正交归一本征态完全集 $\{|k\rangle\}$ 来展开[8]，

$$|\Psi_r\rangle = \sum_k a_{rk}(0)|k\rangle, \tag{8}$$

$$\hat{Q}_p|\Psi_r\rangle = \sum_{k,l} a_{rk}(0)b_{kl}(p)|l\rangle, \tag{9}$$

这里求和 k 和 l 仅仅遍及本征值分别为 M_r 和 M_r+p 的所有正交归一本征态 $|k\rangle$，其原因是不同本征值的 $\hat{I}_z$ 的本征态是相互正交的.

特别对于零量子算符 $\hat{Q}_0$，从(8)和(9)式得

$$\hat{Q}_0|\Psi_r\rangle = \sum_{l_1} c_{rl_1}(0)|l_1\rangle, \tag{10}$$

$$(\hat{Q}_0)^n|\Psi_r\rangle = \sum_{l_n} c_{rl_n}(0)|l_n\rangle, n = 2,3,\cdots, \tag{11}$$

这里，

$$c_{rl_1}(0) = \sum_k a_{rk}(0)b_{kl_1}(0), \tag{12}$$

$$c_{rl_n}(0) = \sum_{l_{n-1}} c_{rl_{n-1}}(0)b_{l_{n-1}l_n}(0), \quad n = 2,3,\cdots. \tag{13}$$

(10)—(13)式右边的求和仅仅遍及本征值为 M_r 的所有正交归一的本征态 $|k\rangle$.

从(11)和(7)式知，零量子算符的 n 次幂算符 $(\hat{Q}_0)^n (n = 1,2,3,\cdots)$ 亦是零量子算符.

由于指数算符 $\exp(\pm i\lambda\hat{Q}_0)$ 可展开为[3]

$$\exp(\pm i\lambda\hat{Q}_0) = \sum_{n=0} \frac{(\pm i\lambda)^n}{n!}(\hat{Q}_0)^n. \tag{14}$$

又因为算符 $(\hat{Q}_0)^n$ $(n = 0,1,2,\cdots)$ 是零量子算符，而且零量子算符的全体集合 $\{\hat{Q}_0\}$ 构成一个线性空间，故从(14)式知，$\exp(\pm i\lambda\hat{Q}_0)$ 亦是零量子算符. 如果 $\hat{Q}_0$ 是 Hermitian 的且 λ 是实的，则 $\exp(\pm i\lambda\hat{Q}_0)$ 是幺正的，称之为零量子幺正指数算符.

下面证明零量子算符作用到 p-量子算符上，所得算符仍是 p-量子算符且可表成 p-量子算符基的线性组合.

借助(9)和(10)式，我们有

$$\hat{Q}_{0k}\cdot\hat{Q}_p\cdot\hat{Q}_{0l}|\Psi_r\rangle = \sum_{l_3} c'^{lk}_{rl_3}(p)|l_3\rangle, \tag{15}$$

这里，$c'^{lk}_{rl_3}(p) = \sum_{l_1,l_2} c'_{rl_1}(0)\cdot b_{l_1l_2}(p)\cdot b^k_{l_2l_3}(0)$，$\hat{Q}_{0k},\hat{Q}_{0l}$ 均是零量子算符. 则

$$\hat{I}_z(\hat{Q}_{0k}\cdot\hat{Q}_p\cdot\hat{Q}_{0l})|\Psi_r\rangle=(M_r+p)(\hat{Q}_{0k}\cdot\hat{Q}_p\cdot\hat{Q}_{0l})|\Psi_r\rangle. \tag{16}$$

(16)式意味着算符 $(\hat{Q}_{0k}\cdot\hat{Q}_p\cdot\hat{Q}_{0l})$ 是 p-量子算符. 而作为上述结果的推论,算符

$$\exp(-i\lambda\hat{Q}_0)\cdot\hat{Q}_p\cdot\exp(i\lambda\hat{Q}_0)$$

亦是一个 p-量子算符,因为算符 $\exp(\pm i\lambda\hat{Q}_0)$ 是零量子算符. 既然自旋系统所有 p-量子算符的集合构成一个线性空间,则 p-量子算符 $\exp(-i\lambda\hat{Q}_0)\cdot\hat{Q}_{pk}\cdot\exp(i\lambda\hat{Q}_0)$ 可表成 p-量子算符基 $\{\hat{Q}_{pk}\}$ 的线性组合[7],

$$\exp(-i\lambda\hat{Q}_0)\cdot\hat{Q}_{pk}\cdot\exp(i\lambda\hat{Q}_0)=\sum_l B_{kl}\hat{Q}_{pl}, \tag{17}$$

这里展开系数 B_{kl} 依赖于实参数 λ 和零量子算符 $\hat{Q}_0$.

(16)和(17)式表明,零量子算符作用到 p-量子算符上所得结果仍是 p-量子算符且可表成 p-量子算符基的线性组合.

方程(17)对于彻底分解强偶合自旋系统自由演化传播子,起关键的作用.

不失一般性,我们采用单自旋本征基的乘积基函数作为总自旋磁量子算符 $\hat{I}_z$ 的正交归一本征基 $\{|k\rangle\}$[5],

$$|k\rangle=|j_1m_1\rangle\cdot|j_2m_2\rangle\cdots|j_Nm_N\rangle, \tag{18}$$

这里,$|j_km_k\rangle$ 是自旋系统第 k 个自旋核的自旋角动量算符 $\hat{I}_k^2$ 和 $\hat{I}_{kz}$ 的共同的正交归一本征基. 因此有[5,8]

$$\hat{I}_k^2|j_km_k\rangle=j_k(j_k+1)|j_km_k\rangle\ (\hbar=1), \tag{19}$$

$$\hat{I}_{kz}|j_km_k\rangle=m_k|j_km_k\rangle, \tag{20}$$

$$\hat{I}_k^+|j_km_k\rangle=[(j_k+m_k+1)(j_k-m_k)]^{1/2}|j_km_k+1\rangle, \tag{21}$$

$$\hat{I}_k^-|j_km_k\rangle=[(j_k-m_k+1)(j_k+m_k)]^{1/2}|j_km_k-1\rangle. \tag{22}$$

而从(18)和(20)式知,

$$\hat{I}_z|k\rangle=M_k|k\rangle,\ M_k=\sum_{l=1}^{N}m_l. \tag{23}$$

依次引用(8),(18),(9),(19)—(22)和(23),(7)式,可以证明算符 $\hat{I}_k^2$,$\hat{I}_{kz}$,$\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-$ 和 $\hat{I}_k^-\hat{I}_l^+$ 均是零量子算符. 类似地可以证明,对于N个 $I=1/2$ 自旋核构成的自旋系统,一个完整的 p-量子算符基集可由单自旋算符 $\hat{I}_k^+$,$\hat{I}_k^-$,$\hat{I}_{kz}$ 和 $\hat{E}_k$ 的直积来构造,

$$\hat{Q}_{pr}=\mathscr{D}^{(q-1)}\prod_{k=1}^{N}(\hat{I}_k^{\alpha_k})^{a_{kr}},\ p=\sum_k^q\alpha_k, \tag{24}$$

这里,$\alpha_k=-1,\ 0,+1$; $\hat{I}_k^{-1}=\hat{I}_k^-$, $\hat{I}_k^0=\hat{I}_{kz}$, $\hat{I}_k^{+1}=\hat{I}_k^+$; q 是直积算符中单自旋算符的数目;对这 q 个核,$a_{kr}=1$,而对其余$N-q$个核,$a_{kr}=0$;求和 $\sum_k^q$ 是遍及这 q 个核的.

文献中通常遇到的 p-量子算符的形式[2,4,9]一般可统一到(24)式的算符及其各种线性组合算符的形式.

如果 $p=\sum_k^q\alpha_k=0$,则(24)式的算符 $\hat{Q}_{0r}$ 均是零量子算符,完整的零量子算符基集是由 $\binom{2N}{N}$ 个算符组成的. 如果 $p=\sum_k^q\alpha_k=0$ 且对所有 $q(\geq 1)$ 个核有 $\alpha_k=0$,则(24)式的零量子算符称为纵向磁化及自旋有序算符[2],记为 $\hat{Q}_{0r}^m$. 例如,$\hat{I}_{kz}$,$2\hat{I}_{kz}\hat{I}_{lz}$ 和 $4\hat{I}_{kz}\hat{I}_{lz}\hat{I}_{mz}$ 等

皆是纵向磁化及自旋有序算符．这类零量子算符基共有 2^N-1 个．一个特殊的零量子算符是单位算符．如果 $p=\sum_k^q \alpha_k=0$ 且对 q 个核中至少有一个核有 $\alpha_k\neq 0$，则(24)式的零量子算符称为零量子相干算符[2]，记为 $\hat{Q}_{0s}^c$．例如，$2\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-$，$2\hat{I}_k^-\hat{I}_l^+$ 和 $4\hat{I}_{kz}\hat{I}_l^+\hat{I}_m^-$ 等均是零量子相干算符．这类零量子算符基共有 $\binom{2N}{N}-2^N$ 个[4]．

3　强偶合自旋系统自由演化传播子的彻底分解

在高场近似下，只有 Zeeman 作用项 $\hat{H}_0$ 及自旋相互作用的久期项 $\hat{H}_i$ 对自旋系统 Hamilton 量 $\hat{H}$ 有贡献[6]．由于算符 $\hat{I}_k^z$，$\hat{I}_{kz}$，$\hat{I}_{kz}\hat{I}_{lz}$，$\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-$ 和 $\hat{I}_k^-\hat{I}_l^+$ 均是零量子算符，则从 $\hat{H}_0$ 及 $\hat{H}_i$ 的具体表示式[6]知，$\hat{H}_0$ 及 $\hat{H}_i$ 均是零量子算符，因此，在高场近似下自旋系统 Hamilton 量是一零量子算符．为了简单起见，下面的讨论仅限于高分辨 NMR 领域的由 N 个 $I=1/2$ 自旋核组成的强偶合自旋系统．该系统的 Hamilton 量[5]可写为

$$\hat{H}=\sum_k \Omega_k\hat{I}_{kz}+\sum_{k<l}J_{kl}\hat{I}_{kz}\hat{I}_{lz}+\frac{1}{2}\sum_{k<l}J_{kl}(\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-+\hat{I}_k^-\cdot\hat{I}_l^+)。\tag{25}$$

显然(25)式的 $\hat{H}$ 是零量子算符．由于算符 $\hat{I}_{kz}$ 与 $\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-$ 或 $\hat{I}_k^-\hat{I}_l^+$ 不对易，这导致了强偶合自旋系统自由演化传播子的分解变得困难．现在若用一系列不同的零量子幺正指数算符 $\exp(\pm i\lambda_k\hat{Q}_{0k})$ 来作用(25)式的强偶合自旋系统 Hamilton 量，则因其是零量子算符，那么根据(17)式知，作用结果必可表成零量子算符基的线性组合，

$$\prod_{k=1}^{n}\exp(-i\lambda_k\hat{Q}_{0k})\cdot\hat{H}\cdot\prod_{k=1}^{n}\exp(i\lambda_k\hat{Q}_{0k})=\sum_s A_s^m(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n)\cdot\hat{Q}_{0s}^m$$
$$+\sum_s A_s^c(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n)\hat{Q}_{0s}^c,\tag{26}$$

这里，$\hat{Q}_{0s}^m$ 和 $\hat{Q}_{0s}^c$ 由(24)式给出．由于所有零量子纵向磁化及自旋有序算符 $\hat{Q}_{0s}^m$ 之间均相互可对易，而其与零量子相干算符 $\hat{Q}_{0s}^c$ 之间的对易关系则比较复杂，往往表现为不对易，况且零量子相干算符 $\hat{Q}_{0s}^c$ 之间的对易关系亦很复杂，也往往表现为不对易．则适当地选择实参数 $\{\lambda_k\}$ 及 Hermitian 的零量子算符 $\{\hat{Q}_{0k}\}$ 使(26)式右边的零量子相干算符 $\hat{Q}_{0s}^c$ 消灭掉，此时(26)式化为

$$\tilde{H}=\hat{U}^+(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n)\cdot\hat{H}\cdot\hat{U}(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n),\tag{27}$$

这里，

$$\tilde{H}=\sum_s A_s^m(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n)\hat{Q}_{0s}^m=\sum_k\Omega_k'\hat{I}_{kz}+\sum_{k<l}J_{kl}'\cdot 2\hat{I}_{kz}\hat{I}_{lz}$$
$$+\sum_{k<l<m}J_{klm}'\cdot 4\hat{I}_{kz}\hat{I}_{lz}\hat{I}_{mz}+\cdots。\tag{28}$$

零量子幺正变换算符 $\hat{U}(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n)$ 可表为

$$\hat{U}(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n)=\prod_{k=1}^{n}\exp(i\lambda_k\hat{Q}_{0k})。\tag{29}$$

而实参数 $\{\lambda_k\}$ 则由下列方程组决定：

$$A_i^c(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n)=0,\quad i=1,2,\cdots,n。\tag{30}$$

借助(27)和(28)式可把强偶合自旋系统的自由演化传播子写为

$$\hat{R}(t) = \exp(-i\hat{H}t) = \hat{U}(\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n) \cdot \exp(-i\tilde{H}t) \cdot \hat{U}^+(\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n), \quad (31)$$

这里,

$$\exp(-i\tilde{H}t) = \prod_k \exp(-i\Omega'_k \hat{I}_{kz}t) \cdot \prod_{k<l} \exp(-iJ'_{kl} \cdot 2\hat{I}_{kz}\hat{I}_{lz}t)$$

$$\cdot \prod_{k<l<m} \exp(-iJ'_{klm} \cdot 4\hat{I}_{kz}\hat{I}_{lz}\hat{I}_{mz}t) \cdot \cdots. \quad (32)$$

(31),(32)和(29)式表明,强偶合自旋系统的自由演化传播子 $\hat{R}(t)$ 已分解为零量子幺正指数算符的有序乘积了,但 $\hat{R}(t)$ 尚未达到彻底分解的程度,因为,(29)式中零量子幺正指数算符 $\exp(\pm i\lambda_k\hat{Q}_{0k})$ 还未进行彻底的分解。由于我们对 Hermitian 的零量子算符 $\hat{Q}_{0k}$ 的内容未作具体的限制,因此可适当地选择 Hermitian 的零量子算符 $\hat{Q}_{0k}$ 以使算符 $\exp(\pm i\lambda_k\hat{Q}_{0k})$ 能方便地进行彻底分解,那么,强偶合自旋系统的 $\hat{R}(t)$ 的彻底分解也就容易进行了。

虽然 (24) 式给出的零量子算符在形式上是简单的, 但其中的零量子相干算符 $\hat{Q}'_{0k}$ 却是非 Hermitian 的, 为了得到 Hermitian 的零量子相干算符以构造零量子幺正指数算符 $\exp(\pm i\lambda_k\hat{Q}_{0k})$,我们可把(24)式的零量子算符重新进行线性组合,

$$\hat{T}_{kl} = \frac{1}{2}(\hat{I}_k^+\hat{I}_l^- + \hat{I}_k^-\hat{I}_l^+) = \hat{I}_{kx}\hat{I}_{lx} + \hat{I}_{ky}\hat{I}_{ly},$$

$$\hat{S}_{kl} = \frac{1}{2i}(\hat{I}_k^+\hat{I}_l^- - \hat{I}_k^-\hat{I}_l^+) = -\hat{I}_{kx}\hat{I}_{ly} + \hat{I}_{ky}\hat{I}_{lx}. \quad (33)$$

显然 $\hat{T}_{kl}$ 和 $\hat{S}_{kl}$ 均是 Hermitian 的而其它 Hermitian 的零量子相干算符亦可按类似的方式进行构造。例如,对于 4 个零量子相干算符 $\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-\hat{I}_m^+\hat{I}_n^-$, $\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-\hat{I}_m^-\hat{I}_n^+$, $\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^-\hat{I}_l^+\hat{I}_m^+\hat{I}_n^-$ 和 $\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^-\hat{I}_l^+\hat{I}_m^-\hat{I}_n^+$, 我们可以构造出 4 个 Hermitia 的零量子相干算符:

$$\begin{cases}\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-\hat{I}_m^+\hat{I}_n^- \\ \hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-\hat{I}_m^-\hat{I}_n^+\end{cases} \rightarrow \begin{matrix}\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-\hat{T}_{mn} \\ \hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^+\hat{I}_l^-\hat{S}_{mn}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}\hat{I}_{\alpha z}\hat{T}_{kl}\hat{T}_{mn}, \\ \hat{I}_{\alpha z}\hat{S}_{kl}\hat{T}_{mn},\end{matrix}$$

$$\begin{cases}\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^-\hat{I}_l^+\hat{I}_m^+\hat{I}_n^- \\ \hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^-\hat{I}_l^+\hat{I}_m^-\hat{I}_n^+\end{cases} \rightarrow \begin{matrix}\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^-\hat{I}_l^+\hat{T}_{mn} \\ \hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_k^-\hat{I}_l^+\hat{S}_{mn}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}\hat{I}_{\alpha z}\hat{T}_{kl}\hat{S}_{mn}, \\ \hat{I}_{\alpha z}\hat{S}_{kl}\hat{S}_{mn}.\end{matrix}$$

这样构造的的 Hermitian 的零量子相干算符及(24)式的纵向磁化及自旋有序算符,实际上是由算符 $\hat{I}_{kz}, \hat{T}_{kl}, \hat{S}_{kl}$ 及 $\hat{E}_k$ 直积成的。

原则上为了消去(26)式右边的所有零量子相干算符,我们至多可采用

$$Z_c = \binom{2N}{N} - 2^N$$

个,按上述构造的 Hermitian 的零量子相干算符来构造算符 $\exp(\pm i\lambda_k\hat{Q}_{0k})$ 以获得(29)式的零量子幺正变换算符. 此时我们可把(29)式的零量子幺正变换算符 $\hat{U}(\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{Z_c})$ 具体表达出来:

$$\hat{U}(\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{Z_c}) = \prod_{k<l} \exp(i(A_{kl} + A_{kl\alpha}\hat{I}_{\alpha z} + A_{kl\alpha\beta}\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_{\beta z} + \cdots)\hat{S}_{kl})$$

$$\cdot \prod_{k<l} \exp(i(B_{kl} + B_{kl\alpha}\hat{I}_{\alpha z} + B_{kl\alpha\beta}\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_{\beta z} + \cdots)\hat{T}_{kl})$$

$$\cdot \prod_{k<l<m<n} \exp(i(C_{klmn} + C_{klmn\alpha}\hat{I}_{\alpha z} + C_{klmn\alpha\beta}\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_{\beta z} + \cdots)\hat{S}_{kl}\hat{S}_{mn})$$

$$\cdot \prod_{k<l<m<n} \exp(i(D_{klmn} + D_{klmn\alpha}\hat{I}_{\alpha z} + D_{klmn\alpha\beta}\hat{I}_{\alpha z}\hat{I}_{\beta z} + \cdots)\hat{S}_{kl}\hat{T}_{mn}) \cdot \cdots . \quad (34)$$

这里为了书写方便，用符号 A_{kl}, B_{kl}, C_{kl} 和 D_{kl} 等代替参数 $\{\lambda_k\}$ 了。虽然(34)式中用到了N自旋核 $(I = 1/2)$ 系统的所有 Z_c 个 Hermitian 的零量子相干算符基及相应的待定参数 $\{\lambda_k\}$，但实际应用到具体自旋系统时只有少数几个参数 λ_k 不为零，这在下一节的具体例子中可以看到。

(34)式表明，随着强偶合自旋系统自旋核数目的增加，Z_c 剧增，因此 $\hat{U}(\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{Z_c})$ 的表达式变得复杂，这意味着强偶合自旋系统的自由演化传播子彻底分解后的表达式随核数目的增大变得很复杂。

(34)式 $\hat{U}(\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{Z_c})$ 的彻底分解是容易的。这是因为，对于不同指标 α, k, l, m 和 n, 算符 $\hat{I}_{\alpha z}, \hat{T}_{kl}, \hat{S}_{mn}$ 是相互可对易的；对于 $\lambda = \mu$ 和 $\nu = \xi$ 或 $\lambda \neq \mu$ 和 $\nu \neq \xi$, 有算符对易关系[2]，

$$[\hat{I}_{k\lambda}\hat{I}_{l\nu}, \ \hat{I}_{k\mu}\hat{I}_{l\xi}] = 0, \quad (35)$$

这里，$\mu, \nu, \lambda, \xi = x, y, z$.

那么，直接利用(33)式可把 (34) 式彻底分解掉。我们亦可应用如下的二个算符恒等式来彻底分解 (34) 式，

$$\hat{S}_{kl} = \frac{-1}{2} \exp(-i\pi\hat{I}_{ky}\hat{I}_{ly}) \cdot (\hat{I}_{kz} - \hat{I}_{lz}) \cdot \exp(i\pi\hat{I}_{ky}\hat{I}_{ly}),$$

$$\hat{T}_{kl} = -\exp\left(-i\frac{\pi}{4}(\hat{I}_{kz} - \hat{I}_{lz})\right) \cdot \hat{S}_{kl} \cdot \exp\left(i\frac{\pi}{4}(\hat{I}_{kz} - \hat{I}_{lz})\right). \quad (36)$$

一旦 $\hat{U}(\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{Z_c})$ 彻底分解了，则从 (31) 式知，强偶合自旋系统的自由演化传播子即可彻底分解为各基元传播子 $\hat{R}(\hat{B}_s)$ 的有序乘积了，此时 $\hat{R}(t)$ 可形式地写为

$$\hat{R}(t) = \prod_s \exp(-i\theta_s(t)\hat{B}_s). \quad (37)$$

(37)式同(4)式的形式完全一样，但其所包含的乘积项在相同的核数目下要比 (4) 式的多得多，且乘积次序是有序的是不能随便交换的。这表明，强偶合自旋系统的演化过程要比弱偶合自旋系统的复杂得多。(37)式标志着强偶合自旋系统象弱偶合自旋系统一样也能方便地应用积算符理论了。

最后提一下参数 $\{\lambda_k\}$ 等的确定。把彻底分解后的 $\hat{U}(\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{Z_c})$ 代入(26)式左边，并利用(2)式进行展开，然后两边相比较即可得到确定参数 $\{\lambda_k\}$ 的非线性方程组(30)及(28)式的参数 $\{\Omega'_k, J'_{kl}, J'_{klm}, \cdots\}$ 的具体表达式。

可以证明(1)式的积算符基 $\hat{B}_s$ 的指数算符满足如下的关系式：

$$\exp(i\lambda_s\hat{B}_s) = \cos\frac{1}{2}\lambda_s + 2i\hat{B}_s \cdot \sin\frac{1}{2}\lambda_s. \quad (38)$$

为了方便应用(2)式，利用(38)式可把(2)式具体表达出来，

$$\exp(-i\lambda_r\hat{B}_r) \cdot \hat{B}_s \cdot \exp(i\lambda_r\hat{B}_r) = \begin{cases} \hat{B}_s, & [\hat{B}_s, \hat{B}_r] = 0, \\ \hat{B}_s\cos\lambda_r + i[\hat{B}_s, \hat{B}_r]\sin\lambda_r, & [\hat{B}_s, \hat{B}_r] \neq 0, \end{cases} \quad (39)$$

这里，还引用了如下的事实：

当 $[\hat{B}_i,\hat{B}_j]\neq 0$ 时，$\hat{B}_i\hat{B}_j+\hat{B}_j\hat{B}_i=0$。

4 具体例子

根据前面建立起来的理论，下面对一些具体的强偶合自旋系统的自由演化传播子进行彻底分解。

4.1 AB 强偶合自旋系统

这是最简单的强偶合自旋系统，其 Hamilton 量 $\hat{H}$ 可写为

$$\hat{H}=\Omega_1\hat{I}_{1z}+\Omega_2\hat{I}_{2z}+J_{12}\hat{I}_1\cdot\hat{I}_2.$$

(29)式的零量子幺正变换算符可取为[10]，

$$\hat{U}(\theta)=\exp(i\theta\hat{S}_{12}), \tag{40}$$

则，

$$\tilde{H}=\hat{U}^+(\theta)\cdot\hat{H}\cdot\hat{U}(\theta)=\left(\Omega+\frac{1}{2}R\right)\hat{I}_{1z}+\left(\Omega-\frac{1}{2}R\right)\hat{I}_{2z}+J_{12}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}. \tag{41}$$

参数 R,Ω 和 θ 由下列方程决定：

$$R=\sqrt{J_{12}^2+\delta^2}\qquad \Omega=\frac{1}{2}(\Omega_1+\Omega_2),$$

$$\mathrm{tg}\,\theta=-J_{12}/\delta\qquad \delta=\Omega_1-\Omega_2.$$

利用(36)，(40)和(41)式，可把 AB 强偶合自旋系统的自由演化传播子彻底分解为各基元传播子的有序乘积，

$$\begin{aligned}\hat{R}(t)=\hat{U}(\theta)\exp(-i\tilde{H}t)\cdot\hat{U}^+(\theta)=&\exp(-i\pi\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y})\cdot\exp\left(-i\frac{1}{2}\theta\hat{I}_{1z}\right)\\&\cdot\exp\left(i\frac{1}{2}\theta\hat{I}_{2z}\right)\cdot\exp(i\pi\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y})\cdot\exp\left(-i\left(\Omega+\frac{1}{2}R\right)\hat{I}_{1z}t\right)\\&\cdot\exp\left(-i\left(\Omega-\frac{1}{2}R\right)\hat{I}_{2z}t\right)\cdot\exp(-iJ_{12}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}t)\cdot\exp(-i\pi\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y})\cdot\exp\left(-i\frac{1}{2}\theta\hat{I}_{2z}\right)\\&\cdot\exp\left(i\frac{1}{2}\theta\hat{I}_{1z}\right)\cdot\exp(i\pi\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}).\end{aligned}$$

4.2 ABX 强偶合自旋系统

该自旋系统 Hamilton 量为

$$\hat{H}=\Omega_1\hat{I}_{1z}+\Omega_2\hat{I}_{2z}+\Omega_3\hat{I}_{3z}+J_{12}\hat{I}_1\cdot\hat{I}_2+J_{23}\hat{I}_{2z}I_{3z}+J_{31}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{1z},$$

(29)式的零量子幺正变换算符为

$$\hat{U}(\alpha,\beta)=\exp(i\alpha\hat{S}_{12})\cdot\exp(i\beta\hat{I}_{3z}\hat{S}_{12}), \tag{42}$$

则

$$\tilde{H}=\Omega_1'\hat{I}_{1z}+\Omega_2'\hat{I}_{2z}+\Omega_3\hat{I}_{3z}+J_{12}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}+J_{23}'\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z}+J_{31}'\hat{I}_{3z}\hat{I}_{1z}. \tag{43}$$

参数 α,β 由下列方程组决定：

$$2(\Omega_1-\Omega_2)\,\mathrm{tg}\,\alpha+(J_{31}-J_{23})\,\mathrm{tg}\frac{1}{2}\beta+2J_{12}=0,$$

$$(J_{31}-J_{23})\,\mathrm{tg}\,\alpha+2(\Omega_1-\Omega_2)\,\mathrm{tg}\frac{1}{2}\beta-2J_{12}\,\mathrm{tg}\,\alpha\cdot\mathrm{tg}\frac{1}{2}\beta=0.$$

参数 $\Omega'_1,\Omega'_2,J'_{23}$ 和 J'_{31} 的具体表达式比较复杂，这里未列出。

根据(36),(42)和(43)式可把 ABX 强偶合自旋系统的自由演化传播子彻底分解掉。

4.3 ABMX 强偶合自旋系统

该自旋系统 Hamilton 量为

$$\hat{H} = \Omega_1\hat{I}_{1z} + \Omega_2\hat{I}_{2z} + \Omega_3\hat{I}_{3z} + \Omega_4\hat{I}_{4z} + J_{12}\hat{I}_1\cdot\hat{I}_2 + J_{13}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z} + J_{14}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{4z} + J_{23}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} + J_{24}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{4z} + J_{34}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z}.$$

(29)式的零量子幺正变换算符可取为

$$\hat{U}(\alpha,\beta,\gamma,\delta) = \exp(i(\alpha + \beta\hat{I}_{3z} + \gamma\hat{I}_{4z} + \delta\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z})\cdot\hat{S}_{12}), \tag{44}$$

则，

$$\tilde{H} = \Omega'_1\hat{I}_{1z} + \Omega'_2\hat{I}_{2z} + \Omega_3\hat{I}_{3z} + \Omega_4\hat{I}_{4z} + J_{12}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + J'_{13}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z} + J'_{14}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{4z} + J'_{23}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} + J'_{24}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{4z} + J_{34}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z} + J'_{134}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z} + J'_{234}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z}. \tag{45}$$

参数 α,β,γ 和 δ 则由下列算符方程决定：

$$\hat{\Delta}\cdot\sin\hat{\theta} + J_{12}\cos\hat{\theta} = 0,$$

其中，

$$\hat{\theta} = \alpha + \beta\hat{I}_{3z} + \gamma\hat{I}_{4z} + \delta\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z},$$

$$\hat{\Delta} = (\Omega_1 - \Omega_2) + (J_{13} - J_{23})\hat{I}_{3z} + (J_{14} - J_{24})\hat{I}_{4z}.$$

(45)式中的参数的具体表达式比较复杂，这里未列出。

(45)式表明，ABMX 系统的 Hamilton 量经零量子幺正变换后出现三体相互作用项。而在弱偶合形式的 Hamilton 量[1,2,5,6]中是不存在三体或三体以上的相互作用项的。

由(36),(44)和(45)式可把 ABMX 强偶合自旋系统的 $\hat{R}(t)$ 彻底分解掉。

类似于上述的分解过程，可以把 ABMPX··· 强偶合自旋系统的自由演化传播子彻底分解掉。

4.4 ABC 强偶合自旋系统

该系统的 Hamilton 量为

$$\hat{H} = \Omega_1\hat{I}_{1z} + \Omega_2\hat{I}_{2z} + \Omega_3\hat{I}_{3z} + J_{12}\hat{I}_1\cdot\hat{I}_2 + J_{23}\hat{I}_2\cdot\hat{I}_3 + J_{31}\hat{I}_3\cdot\hat{I}_1.$$

(29)式的零量子幺正变换算符可取为

$$\hat{U}(\alpha_{12},\alpha_{23},\alpha_{31};\beta_{12},\beta_{23},\beta_{31}) = \exp(i(\alpha_{12} + \beta_{12}I_{3z})\hat{S}_{12})\cdot\exp(i(\alpha_{23} + \beta_{23}\hat{I}_{1z})S_{23})\cdot\exp(i(\alpha_{31} + \beta_{31}\hat{I}_{2z})\cdot\hat{S}_{31}), \tag{46}$$

则，

$$\tilde{H} = \Omega'_1\hat{I}_{1z} + \Omega'_2\hat{I}_{2z} + \Omega'_3\hat{I}_{3z} + J'_{12}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + J'_{23}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} + J'_{31}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{1z}. \tag{47}$$

决定(46)和(47)式各参数的方程或表达式都是极端复杂的，这里未具体列出。

利用(36),(46)和(47)式即可把 ABC 系统的 $\hat{R}(t)$ 彻底分解掉。

4.5 ABCX 强偶合自旋系统

该系统的 Hamilton 量为

$$\hat{H} = \Omega_1\hat{I}_{1z} + \Omega_2\hat{I}_{2z} + \Omega_3\hat{I}_{3z} + \Omega_4\hat{I}_{4z} + J_{12}\hat{I}_1\cdot\hat{I}_2 + J_{13}\hat{I}_1\cdot\hat{I}_3 + J_{23}\hat{I}_2\cdot\hat{I}_3 + J_{14}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{4z} + J_{24}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{4z} + J_{34}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z}.$$

(29)式的零量子幺正变换算符可取为

$$\hat{U}(\{\alpha_{ij}\},\{\beta_{ij}\}\{\gamma_{ij}\},\{\delta_{ij}\}) = \exp(i(\alpha_{12} + \beta_{12}\hat{I}_{3z} + \gamma_{12}\hat{I}_{4z} + \delta_{12}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z})\cdot\hat{S}_{12})$$

$$\cdot \exp(i(\alpha_{23} + \beta_{23}\hat{I}_{1z} + \gamma_{23}\hat{I}_{4z} + \delta_{23}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{4z}) \cdot \hat{S}_{23})$$
$$\cdot \exp(i(\alpha_{31} + \beta_{31}\hat{I}_{2z} + \gamma_{31}\hat{I}_{4z} + \delta_{31}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{4z}) \cdot \hat{S}_{31}), \tag{48}$$

则

$$\tilde{H} = \Omega'_1\hat{I}_{1z} + \Omega'_2\hat{I}_{2z} + \Omega'_3\hat{I}_{3z} + \Omega_4\hat{I}_{4z} + J'_{12}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + J'_{23}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z} + J'_{31}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{1z} + J'_{14}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{4z}$$
$$+ J'_{24}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{4z} + J'_{34}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z} + J'_{124}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{4z} + J'_{134}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z} + J'_{234}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{3z}\hat{I}_{4z}. \tag{49}$$

根据(36),(48)和(49)式即可把 ABCX 系统的 $\hat{R}(t)$ 彻底分解掉.

类似上述的分解过程，ABCMP··· 强偶合自旋系统的 $\hat{R}(t)$ 也是容易进行彻底分解的.

5 讨 论

(37)式同 (4) 式的形式相同意味着本文提出的强偶合自旋系统的积算符理论不但完整地保留了积算符理论[1-3]的原有风格，而且能统一解析求解强、弱偶合自旋系统 ($I = 1/2$) 的时间演化. 本文理论拓广了积算符理论的应用范围，为研究强偶合自旋系统的演化行为开辟了一条新途径.它还易于采用计算机来统一处理和实施，现有的以积算符理论为基础而设计的用于分析弱偶合自旋系统的脉冲序列实验的计算机程序[9,13,14]，完全可为本文理论所采用，这为广泛应用强偶合自旋系统的积算符理论提供了强有力的补助工具.

参 考 文 献

[1] Packer, K. J., Wright, K. M., *Mol. Phys.*, 1983, **50**: 797.
[2] Sørensen, O. W., Eich, G. W., Levitt, M. H. *et al.*, *Prog. NMR Spectroscopy*, 1983, **16**: 163.
[3] Van, De Ven, F. J M., Hilber, C. W., *J. Magn. Reson.*, 1983, **54**: 512.
[4] Erust, R. R., Bodenhausen, G., Wokaun, A., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
[5] 徐广智编著，高分辨核磁共振波谱解析，科学出版社，北京，1974.
[6] Mehring, M., *Principles of High Resolution NMR in Solids*, 2nd. ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983.
[7] 王萼芳编著，高等代数，上海科学技术出版社，上海，1981.
[8] 曾谨言，量子力学，科学出版社，北京，1981.
[9] Nakashima, T. T., McClung, R. E. D., *J Magn. Reson.*, 1986, **70**: 187.
[10] Banwell, C. N., Primas, H., *Mol. Phys.*, 1963, **6**: 225.
[11] Chandrakumar, N., *J. Magn. Reson.*, 1990, **88**: 86.
[12] Kay, L. E., McClung, R. E. D., *J. Magn. Reson.*, 1988, **77**: 258.
[13] Bock. I., Rösch, P., *J. Magn Reson*, 1987, **74**: 177.
[14] 刘爱琢、裘奉奎，波谱学杂志，1989，6: 53.