

KOMPENDIUM I TEORIN FÖR KÄRNMAGNETISK RELAXATION

Sammanställt av Håkan Wennerström 1973

I Allmänt om kärnresonans

De grundläggande principerna för kärnresonans^Cexperimentet betraktas här som kända. Alla kärnresonans^Vexperiment bygger på att man bestrålar ett prov insatt i ett statiskt magnetfält med ett elektromagnetiskt fält med en frekvens vid eller nära den så kallade resonans-frekvensen för en typ av kärnor i provet. Denna bestrålning kan ske pulsvis eller kontinuerligt. Det egentliga experimentella resultatet är sedan systemets svar på bestrålningen. Det finns en förbluffande mängd sätt att utföra experimenten på och beroende på hur de utförs fås olika information. De olika parametrar man kan få ut av ett kärnresonansexperiment kan delas upp i två kategorier; statiska och dynamiska parametrar. Denna uppdelning är inte entydig men kan ändå vara fruktbar. Statiska parametrar är mått på statiska växelverkningar i det studerade systemet medan de dynamiska som namnet antyder ger upplysning om dynamiska förlopp i systemet d.v.s. tidsberoende fenomen. Exempel på statiska parametrar är kemiska skift, spinn-spinn kopplingar och i flytande kristaller och fast^aämnen dipol-kopplingar och kvadrupol-kopplingar. Det var i studiet av sådana parametrar som kärnresonansspektroskopin hade sina första tillämpningar på kemiska system, och kvantitativt sett är det fortfarande den mest betydande delen av tillämpningarna. De dynamiska parametrarna är främst de så kallade relaxations-tiderna. Den mest bekanta är spinn-gitter relaxationstiden

eller den longitudinella relaxationstiden T_1 och spinn-spinn relaxationstiden eller den transversella relaxationstiden T_2 . Det finns också andra relaxationstider av vilka bara skall nämnas $T_{1\rho}$ spinn gitter relaxationstiden i ett roterande koordinatsystem (se nedan). Denna skrift skall redogöra för den teoretiska behandlingen av dessa relaxationstider. En relaxationstid är ett mått på hur snabbt ett stört system återgår till jämvikt. Angivandet av en relaxationstid implikerar också egentligen att denna återgång sker exponentiellt i tiden. Den hastighet med vilken ett system återgår till jämvikt ger upplysningar om systemets dynamiska växelverkan med omgivningen. För en kemist är det denna omgivning som i allmänhet är det intressanta systemet och relaxationstidsmätningar är en indirekt metod att studera rörelser och växelverkan mellan molekyler i gaser, vätskor och fasta ämnen. De upplysningar man på detta sätt får om systemet är ofta av en sådan art att de är mycket svåra att erhålla med andra metoder. Å andra sidan är de erhållna resultaten så speciella att de oftast måste kompletteras med andra experimentella metoder.

II Några metoder för att bestämma relaxationstider

Relaxationstider kan experimentellt bestämmas på många sätt varav jag kommer att behandla några mer ingående för konkretionens skull. Med en spektrometer som arbetar med kontinuerlig bestrålning kan man bestämma T_2 genom att uppmäta linjebredden. För att dessa mätningar skall ge något intressant krävs det att magnetfältsinhomogeniteten inte ger något större bidrag till linjebredden. Ett sätt att mäta T_1 med kontinuerlig bestrålning är att applicera det radiofrekventa fältet mitt på en kärnresonanssignal och mäta intensiteten som funktion av energin i RF-fältet. Man mäter alltså en mättnadseffekt. En s.k. pulsspektrometer (spinn-eko spektrometer) är mera direkt konstruerad för att mäta relaxationstider och det finns stora möjligheter för variation i mätningarna. I en pulsspektrometer mäts provets magnetisering i planet vinkelrätt mot det statiska magnetfältet, xy-planet. En pulssekvens måste alltså alltid sluta med att man har en resulterande magnetisering i xy-planet, men innan dess kan spinnsystemet utsättas för en mängd olika R.F. pulser. Man talar i pulsspektroskopin bl.a. om 90° -pulser och 180° -pulser. Detta anger att man applicerar en mycket kort men intensiv radiofrekvent puls i ett frekvensområde som täcker den studerade kärnans resonansfrekvens på ett sådant sätt att provets magnetisering ändrar riktning 90° respektive 180° . Om R.F. sändaren producerar ett fält i x-riktningen sker rotationen av magnetiseringen i yz-planet. Hur detta är möjligt skall vi återkomma till senare. En av de enklaste mätningarna med en pulsspektrometer är att

bestämma den så kallade "free induction decay" (FID) som kan observeras genom att ge provet en 90° -puls och sedan mäta avklingningen av magnetiseringen. Eftersom magnetiseringen initialt är i magnetfältets riktning, z-riktningen, resulterar en 90° -puls i att man får magnetiseringen i xy-planet och den blir alltså mätbar. Den karakteristiska tiden för signalens avklingning är då T_2 , den transversella relaxationstiden, relaxationstiden för magnetiseringens avklingning i xy-planet. Genom att mäta "free induction decay" i en pulsspektrometer erhåller man exakt samma fysikaliska information som vid bestämningen av linjeformen i ett vanligt spektrum med kontinuerlig bestrålning. Detta är för övrigt bakgrunden till Fouriertransform^{va} spektroskopin. Ett experimentellt problem med FID-mätningar är magnetfältets homogenitet. För signaler med långa T_2 är FID-signalen helt bestämd av magnetfälthomogeniteten och är således av minimalt kemiskt intresse. I ett pulsexperiment finns det en elegant lösning av problemet med fälthomogeniteten. Man ut-sätter kärns spinsystemet för en speciell sekvens av pulser. Den vanligaste av dessa är den så kallade Carr-Purcell sekvensen eller $90^\circ-\tau-180^\circ-2\tau-180^\circ$ -sekvensen. Ur det senare förkortade beteckningssättet kan man utläsa att experimentet inleds med en 90° -puls. Denna vrider ned magnetiseringen i xy-planet, där den avtar dels på grund av fältinhomogeniteten och dels på grund av egentliga relaxationsmekanismer vars effekt man vill bestämma. Efter 90° -pulsen väntar man en tid

τ och applicerar därefter en 180° -puls. Effekten av denna puls är att vända magnetiseringen från individuella spinn 180° . Det eleganta i detta trick är att efter 180° -pulsen har magnetifältsinhomogeniteten den motsatta effekten på varje spinn mot före pulsen så att tiden τ efter pulsen är alla de enskilda spinnen i fas igen och ett s.k. "eko" uppstår och amplituden på signalen är lika stor som den skulle varit om magnetfältet varit absolut homogent.

Figur 1. Illustration av ett pulsexperiment.

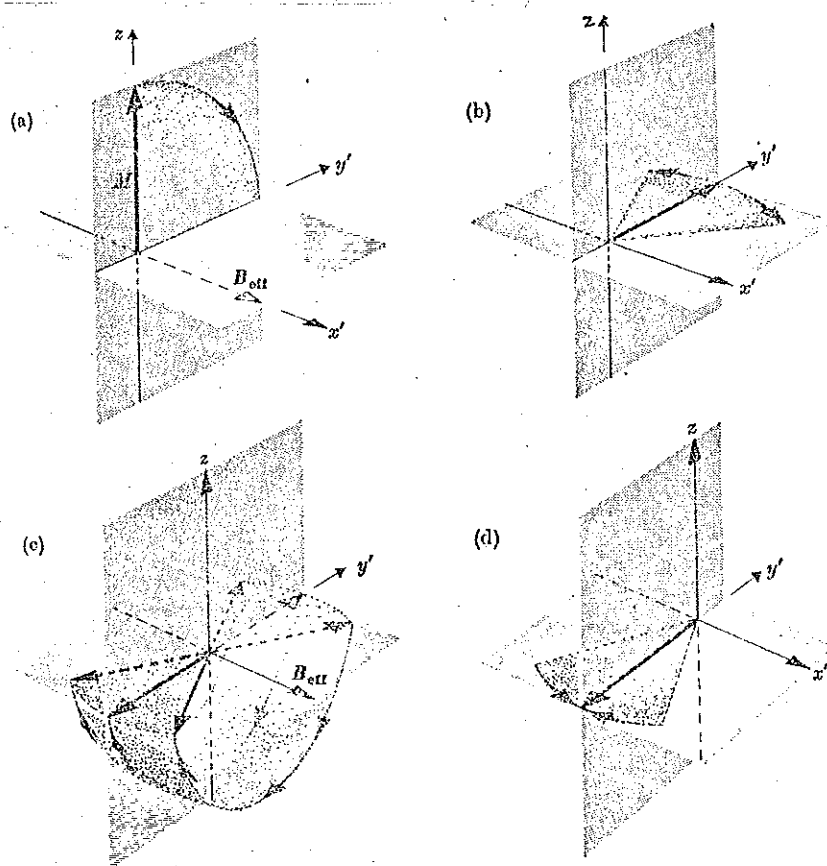


Fig. 4-4 The formation of a spin echo after one 90° and one 180° pulse. (a) A 90° pulse brings the spin vectors into the y' direction in rotating axes. (b) Spin vectors from different portions of the sample fan out in the $x'y'$ plane due to their Larmor frequencies. (c) After time t an 180° pulse rotates all the spin vectors about B_{eff} by 180° so that they are reflected in the $x'z'$ plane. (d) The spin vectors continue to move in the same directions as in (c) but this now leads to a bunching together in the $-y'$ direction at time $2t$ giving a spin echo. Successive 180° pulses give successive echos.

Det enklaste sättet att mät⁹ T_1 med en pulsspektrometer är att göra en 180° - τ - 90° sekvens. ^{9e}Enom 180° -pulsen vrids magnetiseringen helt om och rktas mot det statiska H_0 -fältet. Spinnsystemets magnetisering strävar då att inta sitt jämviktswärde genom energiutbyte med omgivningen. Magnetiseringens storlek efter en tid τ mätes sedan genom att applicera en 90° -puls som vrider magnetiseringen till xy-planet där dess storlek kan avkännas. Genom att variera tiden τ fås magnetiseringen M som funktion av t vilket i sin tur direkt ger T_1 . En nackdel med de ovan beskrivna pulsmetoderna är att de mäter effekten av samtliga spinn av ett visst slag i provet, så att man kan få en *interferens* mellan närliggande absorptionssignaler. Ett sätt att undvika dessa svårigheter är att mäta T_{1g} , d.v.s. relaxationstiden i ett koordinatsystem som roterar med Larmorfrekvensen. Genom att man anbringar ett kontinuerligt starkt fält vid en signals resonansfrekvens "låses" magnetiseringen från signalen i R.F. fältet och signalens återgång till termisk jämvikt, som är en liten men mätbar magnetisering i RF-fältet, kan studeras. I vätskor kan det uppmätta T_{1g} betraktas lika med T_2 , medan i fasta ämnen T_{1g} är en oberoende parameter skild från både T_1 och T_2 .

Den ovanstående översikten uttömmar på intet vis de olika metoder som finns att bestämma relaxationstider. Det finns också andra relaxationstider definierade, till exempel kors-relaxationstider. En utförlig redogörelse för alla dessa i litteraturen förekommande *tidskonstanter*

är emellertid inte möjlig inom den begränsade ramen för detta kompendium.

III Bloch ekvationerna

Av central betydelse för förståelsen av en mängd fenomen som kan studeras vid ett kärnresonansexperiment är Bloch⁴ ekvationerna. Dessa behandlas också utförligt i alla läroböcker i kärnresonansspektroskopi, varför jag inte skall gå in på dem i detalj här. Bloch-ekvationerna är differential-ekvationer som relaterar makroskopiska storheter till varandra. De kan härledas från klassisk fysik och enkla antaganden om irreversibla processer. På grund av dessa senare antaganden har Bloch-ekvationerna ibland kallats fenomenologiska. Bloch-ekvationerna kan skrivas (Lynden-Bell s. 125)

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma [B_1 \cos\omega t \cdot M_y + B_1 \sin\omega t \cdot M_x] - (M_z - M_0)/T_1$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma [B_0 M_x - B_1 \cos\omega t \cdot M_z] - M_y/T_2 \quad (1)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = +\gamma [B_1 \sin\omega t \cdot M_z - B_0 M_y] - M_x/T_2$$

Här är vektorn $\vec{M}$ magnetiseringen. Detta är en storhet som är bekant från fysikens elektricitetslära och som kan sägas vara ett mått på styrkan av den magnet som

systemet som helhet representerar. B_0 och B_1 är styrkan av det statiska och radiofrekventa fältet respektive. γ är den magnetogyrisk faktorn,^{som} enbart^{är} en proportionalitetsfaktor. Den sista termen i de högra leden i (1) introduceras^r relaxationseffekterna och det är dessa termer som ger irreversibiliteten.

Det är också dessa termer som är de centrala i denna skrift. Sett från magnetfälten B_0 och B_1 är laboratoriesystemets x- och y-riktningar ekvivalenta och det är därför belysande att transformera om (1) till ett koordinatsystem som följer med i det roterande RF-fältet. Detta ger

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma B_1 u - (M_z - M_0)/T_1$$

$$\frac{du}{dt} = + (\gamma B_0 - \omega)v - u/T_2 \quad (2)$$

$$\frac{dv}{dt} = - (\gamma B_0 - \omega)u + \gamma B_1 M_z - v/T_2$$

där u är magnetiseringen längs B_1 -fältet och v magnetiseringen vinkelrätt mot B_1 fältet. Man ser att relaxations-termerna har blivit oförändrade av transformationen. Vid lösandet av Bloch-ekvationerna utgår man lämpligen från (2).

Det gäller generellt att relaxationsproblem oftast bäst^D löses i det roterande koordinatsystemet. En svaghet med Bloch-ekvationerna är att parametrarna T_1 och T_2 inte

har någon fysikalisk tolkning, och det finns således ingen information att hämta ur dem! För övrigt fungerar Bloch-ekvationerna alldeles utmärkt och det kan kanske verka underligt att kärnresonans fenomenet som ju ändå är ett "kvantfenomen" kan behandlas så bra med klassiska ekvationer.

Så länge man beskriver makroskopiska storheter fungerar de klassiska rörelseekvationerna utmärkt, medan kvantmekaniken måste användas för att motivera existensen av de makroskopiska storheterna. Det kan även påpekas att det R.F. fält som ett prov utsätts för i en kärnresonans spektrometer är koherent. Experiment med koherent elektromagnetisk strålning var före upptäckten av laser-fenomenet i det närmaste okänt inom det optiska området. Vid koherent bestrålning uppträder en rad nya fenomen som inom kärnresonansspektroskopin väl beskrivs med Bloch-ekvationerna.

IV Grundläggande kvantmekanik

Om man vill ha en djupare förståelse av kärnresonans-experimentet än vad Blochs ekvationer kan ge måste man använda sig av kvantmekaniska metoder. Det kan också sägas att kvantmekaniken har en av sina mest eleganta och direkta tillämpningar just i beskrivandet av kärnresonansexperimentet. Orsaken till detta är främst att spinnvariablerna endast kan

anta ett fåtal diskreta värden, ^{varför} Schrödingerekvationen oftast kan lösas med stor exakthet, och man undviker de matematiska besvärligheter, man till exempel råkar i vid molekylorbitalberäkningar. // Jag kommer att använda mig av en formalism som skiljer sig något från den som vanligen används på elementär nivå. Därför följer nu en resumé över de i detta sammanhang viktigaste grundbegreppen i kvantmekaniken. Ett tillstånd hos det betraktade systemet beskrivs med en vågfunktion eller tillståndsvektor betecknad $|\psi\rangle$. Den vinklade parentesen anger att det är fråga om en så kallad ket-vektor. Mot en sådan ket-vektor svarar en bra-vektor $\langle\psi|$. Namnen bra och ket kommer helt enkelt från engelskans bracket (parentes) och infördes först av P. Dirac. Normaliseringsvillkoret är nu att skalärprodukten mellan dessa vektorer skall vara 1. Det skrives $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ och är helt analogt med det mera bekanta $\int \psi^* \psi d\tau = 1$. Schrödingerekvationerna, den tidsberoende respektive tidsberoende blir

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = H |\psi\rangle \quad (1)$$

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2)$$

där H är Hamiltonoperatören.

Förväntansvärdet av en fysikaliskt mätbar storhet, representerad av operatoren Q , betecknas

$$\langle \psi | Q | \psi \rangle \quad (3) \text{ i analogi med}$$

$$\int \psi^* Q \psi d\tau \quad (4)$$

Alla linjärt oberoende egenfunktioner eller egenvektorer $|\phi_n\rangle$ till en operator bildar en fullständig mängd. Detta betyder att en godtycklig tillståndsvektor $|\psi\rangle$ kan skrivas som en linjärkombination av dessa egenvektorer

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle \quad (5)$$

Det komplexa talet C_n beräknas genom att i ekvation (5) bilda skalärprodukten av både högra och vänstra ledet med bra-vektorn $\langle \phi_i |$

$$\langle \phi_i | \psi \rangle = \sum_n a_n \langle \phi_i | \phi_n \rangle \quad (6)$$

Vidare gäller att alla egenfunktioner till en operator kan väljas ^{normerade} orto så att

$$\langle \phi_i | \phi_n \rangle = \delta_{in} \Rightarrow \quad (7)$$

$$a_i = \langle \phi_i | \psi \rangle \quad (8)$$

Exempel 1. Visa att $\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$ är en representation av identitetsoperatorn d.v.s. den operator som lämnar allt oförändrat.

Bevis: Låt $\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$ operera på en godtycklig vektor detta ger

$$\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle = |\psi\rangle \quad \text{V.S.B.}$$

Här användes (8) och (5) i tur och ordning.

Operatorer Q som har egenskapen

$$H Q |\psi\rangle = Q H |\psi\rangle \quad (9)$$

oberoende av $|\psi\rangle$ säges kommutera med H . Observabler som representeras av sådana operatorer Q kallas rörelsekonstanter (eng. "constants of the motion") och har en central ställning i kvantmekaniken. En av orsakerna till detta är att om $|\psi_n\rangle$ är en icke degenererad egenvektor till H så att $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ så är $|\psi_n\rangle$ också egenvektor till Q . Om $|\psi_n\rangle$ representerar ett degenererat energitillstånd kan de oberoende egenvektorerna till detta tillstånd alltid linjärkombineras så att de nya egenvektorerna $|\psi_n\rangle$ är egenvektorer till Q . Sådana rörelsekonstanter är nästan alltid förknippade med någon sorts symmetri i problemet. Detta är något som är viktigt för den fysikaliska förståelsen, ty vårt systems symmetri ser vi ofta genom att betrakta experimentuppställningen. Överläggningar av ren symmetrikaraktär gör det möjligt att dra en mängd intressanta slutsatser utan att göra några egentliga räkningar.

V IMPULSMOMENTOPERATORER.

För att försöka ernå en större fysikalisk förståelse av de teoretiskt behandlade problemen skall impulsoperatorn och impulsmomentsoperatorn införas som symmetrioperatorer. Detta kan verka främmande och onödigt komplicerat, men det är min förhoppning, att introducerandet av denna komplikation på ett tidigt stadium kommer att underlätta förståelsen av problem i relaxationsteorin och då speciellt tensoroperatorernas betydelse.

Betrakta ett system i ett potentialfritt rum, så att inga yttre krafter verkar på systemet. Systemet beskrivs av en Hamiltonoperator H . Detta H kan innehålla en mängd växelverkningar eller potentialer inom systemet men alltså ingen yttre potential. Skriv vågfunktionen för systemet $\phi(\vec{r})$. Eftersom inga yttre potentialer verkar är valet av det yttre koordinatsystem, man beskriver systemet med, godtyckligt. Speciellt kan en infinitesimal translation $\delta\vec{r}$ av koordinatsystemet inte påverka systemets energi. Translationen $\delta\vec{r}$ överför $\phi(\vec{r})$ i en ny funktion

$$\phi(\vec{r} + \delta\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \delta\vec{r} \cdot \nabla \phi(\vec{r}) \quad (1)$$

enligt en Taylorutveckling. Men vi vet från elementär kvantmekanik att gradienten $i\hbar \nabla = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = \vec{p}_{op}$ är en operator, som svarar mot impulsen $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$. Ekv. (1) är nu

$$\phi(\vec{r} + \delta\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \delta\vec{r} \cdot \vec{p}_{op} / i\hbar = (1 + \delta\vec{r} \cdot \vec{p}_{op} / i\hbar) \phi(\vec{r}) \quad (2)$$

Energien påverkas inte av translationen så

$$\langle \phi(\vec{r}) | H | \phi(\vec{r}) \rangle = \langle \phi(\vec{r} + \delta\vec{r}) | H | \phi(\vec{r} + \delta\vec{r}) \rangle \quad (3)$$

Utveckling av högra ledet ger

$$\begin{aligned} \langle \phi(\vec{r} + \delta\vec{r}) | H | \phi(\vec{r} + \delta\vec{r}) \rangle &= \langle \phi(\vec{r}) | (1 + \delta\vec{r} \cdot \vec{p}_{op} / i\hbar)^\dagger H (1 + \delta\vec{r} \cdot \vec{p}_{op} / i\hbar) | \phi(\vec{r}) \rangle = \\ &= \langle \phi(\vec{r}) | (1 - \delta\vec{r} \cdot \vec{p}_{op} / i\hbar) H (1 + \delta\vec{r} \cdot \vec{p}_{op} / i\hbar) | \phi(\vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

Vid omskrivningen av $\phi(\vec{r} + \delta\vec{r})$ i operatorform i bra-vektorn måste man ta det hermiteska konjugatet betecknat med + .

Orsaken till detta kan förstås om man kommer ihåg att bra-vektorn motsvarar vågfunktionens komplexkonjugat i den vanliga formalismen. Ekv. (3) och (4) ger identiteten

$$H = (1 - \delta \vec{r} \cdot \vec{p}_{op} / i\hbar) H (1 + \delta \vec{r} \cdot \vec{p}_{op} / i\hbar) \Rightarrow H \delta \vec{r} \cdot \vec{p}_{op} / i\hbar - \delta \vec{r} \cdot \vec{p}_{op} H / i\hbar + \vec{p}_{op} H \vec{p}_{op} \delta \vec{r}^2 / \hbar^2 = 0 \quad (5)$$

Till först ordning i $\delta \vec{r}$ gäller

$$H \vec{p}_{op} - \vec{p}_{op} H = 0 \quad (6)$$

Alltså kommuterar H och $\vec{p}_{op}$ och impulsen är en rörelsekons-
tant för system utan yttre potentialer. Detta resultat är
analogt med en sats i klassisk mekanik, som säger att om inga
yttre krafter verkar på ett system är impulsen konstant. Räk-
ningen ovan har visat att en symmetri vi har i problemet,
nämligen avsaknaden av yttre potentialer, leder till att
egenfunktionerna till H kan väljas så att de blir egenfunk-
tioner till en annan operator $\vec{p}_{op}$, som tolkas som operatorn
svarande mot impulsen. En viktig poäng är att resultatet är
oberoende av H 's komplexitet.

Ovan har vi sett att betraktandet av en infinitesimal
translation av koordinatsystemet ledde till intressanta
resultat. Det är då en naturlig följd att undersöka vad som
händer vid en infinitesimal rotation. Ändringen i $\delta \vec{r}$ är

$$\delta \vec{r} = \delta \vec{\theta} \times \vec{r} \quad (7)$$

Vid den infinitesimala rotationen ändrar sig vågfunktionen

$$\varphi(\vec{r} + \delta \vec{r}) = \varphi(\vec{r}) + \delta \vec{\theta} \times \vec{r} \cdot \nabla \varphi(\vec{r}) = (1 + \delta \vec{\theta} \cdot \vec{r} \times \nabla) \varphi(\vec{r}) \quad (8)$$

på samma sätt som i ekv. (2). Likheten $A \times B \cdot C = A \cdot B \times C$ är en
sats i vektoranalysen. Operatorn

$$\vec{J} = +i\hbar \vec{r} \times \nabla \quad (8a)$$

svarar mot impulsmomentet. På samma sätt som infinitesimala
translationer kan sägas generera impulsoperatorn kan infini-
tesimala rotationer sägas generera impulsmomentoperatorn.

Villkoret (3) att energin inte ändras när koordinatsystemet ändras leder nu analogt till

$$\vec{H} \vec{J} - \vec{J} \vec{H} = 0 \quad (9)$$

I härledningen av (6) antogs det att inga yttre krafter verkade på systemet. Giltigheten av (9) är mindre begränsad ty den gäller även i närvaro av en centralsymmetrisk potential $V(r) : (r^2 = x^2 + y^2 + z^2)$. Detta på grund av att en rotation inte ändrar värdet av en sådan potential och villkoret (3) gäller fortfarande. Operatoren $(1 - i\vec{\Theta} \cdot \vec{J} / \hbar)$ är alltså operatoren för infinitesimala rotationer. Ur denna kan man härleda operatoren som genererar ändliga rotationer.

Exempel 1 : Härled uttrycket för operatoren $P(\Theta_z)$, som genererar en rotation vinkeln Θ_z kring z-axeln.

Lösning: Låt Θ_z/n (n stort heltal) ange en infinitesimal rotation kring z-axeln. Operatoren för en sådan rotation är $(1 - i\Theta_z J_z / n\hbar)$. Appliceras denna n gånger fås den sökta rotationen Θ_z . Således är

$$P(\Theta_z) = (1 - i\Theta_z J_z / n\hbar)^n \quad (10)$$

Bortser man nu för ett ögonblick från att (10) innehåller operatorer fås från ett klassiskt gränsvärde att

$$(1 - i\Theta_z J_z / n\hbar)^n = \exp(-i\Theta_z J_z / \hbar) \quad \text{då } n \rightarrow \infty \quad (11)$$

Eftersom J_z är en operator är det inte helt klart vad högra ledet betyder, men definieras en exponentiell operator $\exp(A)$ genom sin serieutveckling

$$\exp(A) = \sum_i A^i / i! \quad (12)$$

blir allt väldefinierat och

$$P(\Theta_z) = \exp(-i\Theta_z J_z / \hbar) \quad (13)$$

Formel (13) är viktig i NMR-teori bl.a. på grund av det är

den som ligger till grund för en transformation till det roterande koordinatsystemet.

Från formel (13) kan intressanta slutsatser dras. En geometrisk betraktelse visar att för små θ gäller att

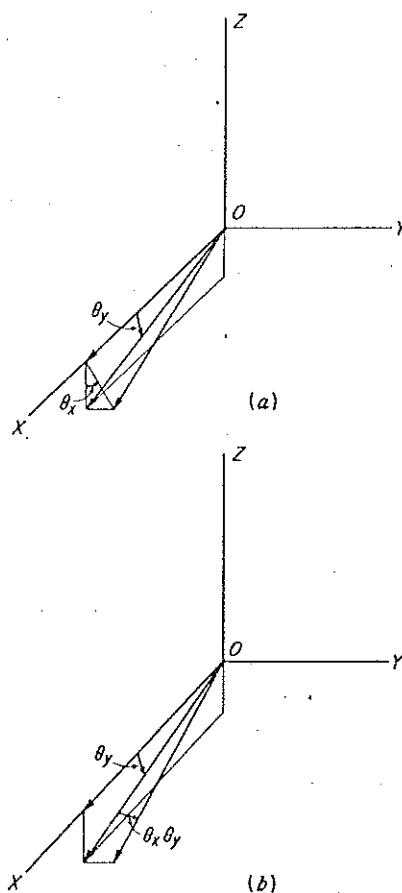
$$P_x(\theta_x) P_y(\theta_y) = P_z(\theta_y \theta_x) P_y(\theta_y) P_x(\theta_x) \quad (14)$$

Se bild 1, som är hämtad från Tinkhams bok. (14) betyder i ord att en rotation θ_y kring y-axeln följt av en rotation θ_x kring x-axeln ger samma resultat som om man först roterar θ_x kring x-axeln sedan θ_y kring y-axeln och till slut $\theta_y \theta_x$ kring z-axeln under förutsättning att vridningarna är små. Ekv. (13) och (14) ger

$$\exp(-i\theta_x J_x / \hbar) \exp(-i\theta_y J_y / \hbar) = \exp(-i\theta_x \theta_y J_z / \hbar) \exp(-i\theta_y J_y / \hbar) \exp(-i\theta_x J_x / \hbar) \quad (15)$$

Bild 1: Illustration av små ändliga rotationer.

Fig. 5-1. Illustration of noncommutativity of finite rotations. (a) shows $P_{\theta_z} P_{\theta_y}$ acting on a vector lying along the x axis; (b) shows that $P_{(\theta_x \theta_y)} P_{\theta_y} P_{\theta_x}$ yields the same result to second order in the angles. [It is characteristic of this simple illustrative example that P_{θ_z} has no effect in (b). The resulting equivalence is generally valid, however.]



En serieutveckling av (15) till andra ordningen i θ ger

$$\begin{aligned}
 & 1 - i\theta J_x / \hbar - i\theta J_y / \hbar - (\theta_x^2 J_x^2 + \theta_y^2 J_y^2 + 2\theta_x \theta_y J_x J_y) / 2\hbar^2 = \\
 & = 1 - i\theta_x \theta_y J_z / \hbar - i\theta_y J_y / \hbar - i\theta_x J_x / \hbar - (\theta_y^2 J_y^2 + \theta_x^2 J_x^2 + 2\theta_x \theta_y J_y J_x) / 2\hbar^2 \Rightarrow \\
 & \quad \theta_x \theta_y (J_y J_x - J_x J_y) / \hbar^2 = \theta_x \theta_y J_z / \hbar \\
 & \quad J_x J_y - J_y J_x = i\hbar J_z \quad (16a)
 \end{aligned}$$

På samma sätt kan man härleda de analoga relationerna

$$[J_y, J_z] \equiv J_y J_z - J_z J_y = i\hbar J_x \quad (16b)$$

$$[J_z, J_x] \equiv J_z J_x - J_x J_z = i\hbar J_y \quad (16c)$$

Dessa kommutationsrelationer (16) är nu härledda från villkoret att om vi representerar en vridning av koordinatsystemet på två olika sätt måste resultatet ändå vara detsamma. Ur (16) kan egenvärdena till

$$J^2 \equiv J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (17)$$

och J_x , J_y och J_z beräknas. Dessa är för J^2 lika med $\hbar^2 J(J+1)$ (18)

där J är ett hel eller halvtal. Det tvetydiga betecknandet av J som både operator och kvanttal är det som faktiskt används i litteraturen. De möjliga egenvärdena till J_x , J_y och J_z är för ett givet J lika med $\hbar m$ där $m = J, J-1, \dots, -J+1, -J$ (19)

Härledningen av dessa egenvärden innebär ganska omfattande räkningar, som det inte finns plats till här. Genom att införa egenvärdena i (18) och (19) från kommutationsrelationerna (16) i stället för att lösa egenvärdesproblemet för $\vec{J}$ från representationen (8a), har spinnvariablerna blivit introducerade i smyg. Det är nämligen så att egenvärdena från (8a) är enbart heltaliga J . Detta har en intressant tolkning. En vridning 2π i (13)

$$P_z(2\pi) = \exp(-i2\pi J_z/\hbar) \quad (20)$$

För hel- respektive halvtaliga värden på m_z ger (20)

$$P_z(2\pi) = \begin{matrix} \text{respektive } -1 \\ \pm 1 \end{matrix} \text{ För en vågfunktion } \phi(\vec{r}) \text{ är det ett}$$

matematiskt krav att den skall återbildas på sig själv

då koordinatsystemet vrides ett helt varv. Detta förklarar

varför en lösning av egenvärdesproblemet från (8a)

bara ger heltaliga spinn. Halvtaliga m_z avbildar $\phi(\vec{r})$

på $-\phi(\vec{r})$ vid rotation ett varv. Det viktiga är nu att

som kvantmekaniken är formulerad ges alla observerbara

storheter av uttryck, som är kvadratiska i vågfunktionen

Det fysikaliska kravet på $\phi(\vec{r})$ är då att vid rota-

tionen ett varv $\phi(\vec{r}) \rightarrow \pm \phi(\vec{r})$. För att lösa detta di-

lemma formellt inför man en extra diskret variabel kal-

lad spinn. Den totala tillståndsvektorn skrivs nu

$$|\phi(\vec{r})\chi\rangle \text{ där } \chi \text{ är en spinnfunktion.}$$

Detta något komplicerade sätt att införa impuls-

momentoperatorerna och då speciellt spinnoperatorerna

har här använts för att poängtera hur intimt dessa

operatorer är förknippade med rotationer av koordinat-

systemet. Detta är viktigt att veta för den fysikaliska

förståelsen och också för utnyttjande av symmetriegen-

skaper vid tillämpningar. Detta räcker dock vanligen

inte utan man måste göra explicita räkningar också.

Därför följer nu några praktiska anmärkningar.

En tillståndsvektor betecknas ofta med sina egenvärden

till det totala impulsmomentet och dess z-komponent.

Så skrives till exempel en samtidig egenfunktion till

J^2 och J_z $|J, m\rangle$. Detta betyder att

$$J^2 |J, m\rangle = J(J+1)\hbar^2 |J, m\rangle \text{ och } J_z |J, m\rangle = m\hbar |J, m\rangle \quad (21)$$

Man använder ofta stegoperatorerna J_+ och J_- definierade

$$J_+ \equiv J_x + iJ_y \quad ; \quad J_- \equiv J_x - iJ_y \quad (22)$$

Deras namn kommer av att om de verkar på en tillståndsvektor $|J, m\rangle$ ändrar de m -värdet med en enhet med bibehållet J -värde

$$\begin{aligned} J_+ |J, m\rangle &= (J(J+1) - m(m+1))^{1/2} |J, m+1\rangle \\ J_- |J, m\rangle &= (J(J+1) - m(m-1))^{1/2} |J, m-1\rangle \end{aligned} \quad (23)$$

Här och i fortsättningen räknas impulsmomentet i enheter av $\hbar$ så denna storhet försvinner i uttrycken. Ur (16) kan ett antal nya kommutationsrelationer härledas

$$[J_z, J_{\pm}] = \pm J_{\pm} \quad (24)$$

$$[J_+, J_-] = 2 J_z \quad (25)$$

$$[J^2, J_{x,y,z}] = 0 \quad (26)$$

Exempel 2: Härled (24).

Lösning: $[J_z, J_{\pm}] = [J_z, J_x \pm iJ_y] = [J_z, J_x] \pm i [J_z, J_y] =$
 $= iJ_y \pm J_x = \pm J_{\pm} \quad \text{Q.E.D.}$

Exempel 3: Härled (26) speciellt $[J^2, J_z] = 0$.

Lösning: $[J^2, J_z] = [J_x^2, J_z] + [J_y^2, J_z] + [J_z^2, J_z] = J_x^2 J_z -$
 $- J_z J_x^2 + J_y^2 J_z - J_z J_y^2 = J_x [J_x, J_z] - [J_z, J_x] J_x + J_y [J_y, J_z] - [J_z, J_y] J_y =$
 $= i(J_x J_y - J_y J_x + J_y J_x - J_x J_y) = 0 \quad \text{Q.E.D.}$

Som avslutning ges en sammanfattning av vanliga matriselement och samband. Dessa kan det vara bra att känna till huvuddragen i, ty vi kommer att räkna en hel del med impulsmomentoperatorer i fortsättningen. Till slut en del uppgifter.

Uppgift 1 : Bevisa (25)

Uppgift 2 : Bevisa (29)

$$J_x = (J_+ + J_-)/2 \quad (27a,b)$$

$$J_y = (J_+ - J_-)/2i$$

$$J^2 = J_z^2 - J_z + J_+ J_- = J_z^2 + J_z + J_- J_+ \quad (28)$$

$$J_x |Jm\rangle = ((J-m)(J+m+1))^{1/2}/2 |Jm+1\rangle + ((J+m)(J-m+1))^{1/2}/2 |Jm-1\rangle \quad (29)$$

$$J_y |Jm\rangle = ((J-m)(J+m+1))^{1/2}/2i |Jm+1\rangle + ((J+m)(J-m+1))^{1/2}i/2 |Jm-1\rangle \quad (30)$$

Följande beteckningar används ofta för impulsmoment

J= ett allmännt impulsmoment

L= elektronernas banimpulsmoment

S= elektronspinn

I= kärnspinn.

VI. Spinnhamiltonoperatorn

Det första problemet i en kvantmekanisk beskrivning av ett experiment är uppställandet av Hamiltonoperatorn. Detta löses med hjälp av fysikalisk och kemisk intuition. En princip är att alla växelverkningar man anser föreligga i det studerade systemet skall motsvaras av en term i Hamiltonoperatorn. Det är också så att varje term i en Hamiltonoperator skall ha en fysikalisk tolkning. För den fysikaliska förståelsen är det därför viktigt att ha sambandet mellan storheterna i Hamiltonoperatorn och tolkningen klart för sig. NMR-experimentet beskrives vanligen med hjälp av en spinnhamiltonoperator. Namnet kommer av att Hamiltonoperatorn enbart innehåller operatorer verkande på spinnvariabler. En sådan operator kan uppenbarligen bara beskriva en liten del av det studerade systemet, som ju också innehåller en mängd molekyler. Jag skall försöka illustrera hur man från ett komplicerat system konstruerar den relativt enkla spinnhamiltonoperatorn. Betrakta för enkelhetens skull en isolerad molekyl. Allmänt kan vågfunktionen för ett sådant system skrivas

$$\psi = \sum_i C_i \phi_i \quad \chi_{ei} \chi_{Ni} \quad (1)$$

där ϕ_i har rumsvariabler som argument och χ_{ei} är elektron spinnfunktioner, χ_{Ni} är kärnspinnfunktioner och det är alltså dessa senare vi är intresserade av. Hamiltonoperatorn för systemet kan schematiskt skrivas

$$H = H_1 + H_2 + H_3 \quad (2)$$

Där H_1 verkar enbart på rumskoordinater, H_2 verkar på alla typer av koordinater och H_3 verkar enbart på spinnkoordinater, och är redan på den form vi vill ha hela Hamiltonoperatorn. Nu är det så att spinnens bidrag till energin oftast är mycket liten. Detta betyder att H_1 ger de överlägset största bidraget till energin och man kan använda sig av störningsteori för att beräkna effekten av H_2 . Låt $(\phi_0, \phi_1, \phi_2 \dots)$ vara lösningarna till

$$H_1 \phi = E \phi \quad (3)$$

Energien E_0 är vanligen mycket lägre än E_1 och vid experimentella försök kan man därför betrakta molekylerna som varande i sitt grundtillstånd. Detta grundtillstånd är om hänsyn tas till spinnfunktionerna ibland degenererat. För molekyler gäller dock vanligen att de är i singlettillstånd och elektronspinnets ger ingen degeneration. Vågfunktionen skulle alltså kunna skrivas $\psi_0^1 = \phi_0 \chi_e \chi_{N1}$ $\psi_0^2 = \phi_0 \chi_e \chi_{N2}$ osv tills alla möjligheter för kärnspinnfunktioner uttömts. Nu är problemet i kärnresonansspektroskopin just att finna dessa χ_N . Man behåller därför friheten i χ_N och gör vad man skulle kunna kalla en partiell störningsräkning och beräknar i första ordningens störning matriselementet

$$\langle \phi_0 \chi_e | H_2 | \phi_0 \chi_e \rangle \quad (4)$$

Eftersom H_2 även innehåller kärnspinnoperatorer är uttrycket (4) en operator och inte ett vanligt väntevärde och kan skrivas

$$f(\text{molekyl}) \cdot H_{\text{kärnspinn}} \quad (5)$$

Exempel på sådana funktioner ^fär kemiska skift och kopplingskonstanter vilka ju är storheter karakteristiska för varje molekyl. Dessa "konstanter" är alltså väntevärden av en operator över elektronernas läges- och spinnkoordinater. Ofta blir första ordningens uttryck (4) identiskt noll och man måste gå till andra ordningen i störningen. Detta medför tekniska svårigheter men principen att ta väntevärdet över bara en del av variablerna är densamma, varför denna beskrivning utelämnas här.

Den totala kärnspinn-hamiltonoperatorn kommer nu att innehålla dels en term som är specifik för en given kärna Zeemantermen, dels innehåller den termer som beskriver kopplingen mellan elektroner och kärnor i molekylen och som är specifika för varje molekyllag. Termer av det senare slaget är skift och kopplingar av olika slag. Låter man sedan molekylen växelverka med andra molekyler uppstår ytterligare bidrag i vissa termer, och dessa senare är ofta viktiga i relaxationsproblem.

VII. Kvantmekanisk formulering av kärnresonansexperimentet.

I föregående avsnitt visades att det är möjligt att reducera beskrivningen av det totala systemet till en beskrivning av enbart kärnspinnsystemet. Det återstår dock att explicit ställa upp spinnhamiltonoperatorn. Ett förhållande som ofta är till hjälp är att Hamiltonoperatorn måste vara en skalär i alla termer. Orsaken till detta är att energin är en skalär. Ett spinn är alltid associerat med ett magnetiskt moment $\vec{\mu}$. Betraktas $\vec{\mu}$ som en operator skrives för kärnor

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1)$$

γ kallas den magnetogyrisk faktor och är en proportionalitetskonstant som är karakteristisk för varje kärnisotop. Från fysiken vet man att växelverkansenergiⁿ mellan ett magnetfält och ett magnetiskt moment är

$$E = -\vec{B} \cdot \vec{\mu} \quad (2)$$

Tolkas nu $\vec{\mu}$ som en operator kan man skriva Hamiltonoperatorn för växelverkan mellan magnetfält och spinn

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \vec{B} \cdot \vec{I} \quad (3)$$

För det statiska fältet väljer man vanligen

$$\vec{B} = (0, 0, B_0) \quad (4)$$

och för det linjärt polariserade RF-fältet har man

$$\vec{B}_1 = (2B_1 \cos \omega t, 0, 0) \quad (5)$$

Det är oftast lämpligt att beskriva RF fältet som en summa av två cirkulärpolariserade fält

$$\vec{B}_1 = B_1 ((\cos \omega t, \sin \omega t, 0) + (\cos \omega t, -\sin \omega t, 0)) \quad (6)$$

Ytterligare^{en} term i H är kemiska skifttermen som vanligen skrives

$$H = +\gamma \sigma \vec{B} \cdot \vec{I} \quad (7)$$

i analogi med (3). Denna term har sitt ursprung i att elektronerna i den studerade molekylen påverkas av magnetfältet och ger upphov till ett eget magnetfält som naturligtvis också påverkar kärnspinnets. Denna operator kan härledas med metoder som skisserats i avsnitt VI. Nästa term

$$H = J_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j \quad (8)$$

representerar den indirekta dipolkopplingen mellan två kärnor via en koppling med elektronspinnen i molekylen. Kombinationen av ekv. 3, 4, 6, 7 och 8 ger

$$H = -\sum_i \gamma(1-\sigma) B_0 I_z^i + \sum_{i>j} J_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - \gamma \vec{I} \cdot \vec{B}_1 \quad (9)$$

Denna Hamiltonoperator är den som vanligen används för att tolka NMR-spektra från organiska molekyler i lösning

Som nämndes i avsnitt III är det ofta lämpligt att beskriva

kärnresonansexperimentet i det roterande koordinatsystemet.

En tillståndsvektor transformeras vid en rotation kring z-axeln enligt

$$|\psi'\rangle = \exp(-i\theta J_z/\hbar) |\psi\rangle \quad (10)$$

För en operator blir transformationen

$$Q' = \exp(-i\theta J_z/\hbar) Q \exp(i\theta J_z/\hbar) \quad (11)$$

Att det måste vara så ser man av att väntevärdet $\langle\psi|Q|\psi\rangle$ skall bli oförändrat av transformationen.

Uppgift 1. Visa att så förhåller sig!

RF-fältets två komponenter i (6) roterar båda kring z-axeln men i olika riktning. Man kan alltså skriva ekv. (9)

$$H = -\sum_i \hbar \gamma (1-\sigma) B_0 I_z^i + \sum_{i>j} J_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j$$

$$= \gamma B_1 \exp(-i\omega t I_z/\hbar) I_x \exp(i\omega t I_z/\hbar) - \gamma B_1 \exp(i\omega t I_z/\hbar) I_x \exp(-i\omega t I_z/\hbar) \quad (12)$$

där de olika rotationsriktningarna återspeglas i tecknet i exponenten. Att (12) är korrekt inser man ur (11), men kan också visas med användande av ett svårbevisat teorem

$$e^{iA} B e^{-iA} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} A^n \{B\} \quad (13) \quad \text{där}$$

$$A^n \{B\} = [A, [A, \dots [A, B] \dots]] \quad (14)$$

n stycken

Vi kan nu erhålla ekvationer analoga med Blochekvationerna genom att beräkna $\frac{d\langle \vec{I} \rangle}{dt}$. Detta görs med hjälp av den tidsberoende Schrödingerekvationen

$$i \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = H |\psi\rangle \quad (15)$$

Eftersom denna ekvation är enklare att lösa i det roterande koordinatsystemet gör vi transformationen

$$|\psi'\rangle = \exp(-i\omega t I_z) |\psi\rangle \quad (16)$$

$$|\psi\rangle = \exp(i\omega t I_z) |\psi'\rangle$$

Man får

$$i \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \frac{\partial \exp(i\omega t I_z) |\psi'\rangle}{\partial t} = i\omega I_z \exp(i\omega t I_z) |\psi'\rangle +$$

$$\exp(i\omega t I_z) \frac{\partial |\psi'\rangle}{\partial t} \quad (17)$$

Ekv. (15) blir nu

$$(\omega I_z |\psi'\rangle - i \frac{\partial |\psi'\rangle}{\partial t}) = \exp(-i\omega t I_z) H \exp(i\omega t I_z) |\psi'\rangle \quad (18)$$

$\exp(-i\omega t I_z) H \exp(i\omega t I_z)$ är ju Hamiltonoperatören (12) transformerad till det roterande koordinatsystemet. Transformationen

av denna ger

$$\exp(-i\omega t I_z) I_z \exp(+i\omega t I_z) = I_z \quad (19)$$

så den första termen blir oförändrad. Även den andra termen blir det. Detta är svårt att explicit verifiera, men $\sum_{i,j} J_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j$ är en skalärprodukt i spinnrymden och en rotation av hela denna rymd kan inte påverka värdet av skalär produkter inom den. De två sista termerna i (12) blir $\gamma B_1 \exp(-2i\omega t I_z) I_x \exp(2i\omega t I_z)$ respektive $\gamma B_1 I_x$. Det är den sista av dessa som ger de intressanta bidragen och i fortsättningen tar vi endast med denna term. Detta ger

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -[\sum_i [\gamma(1-\sigma_i) B_0 - \omega] I_z + \sum_{i>j} J_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j -$$

$$\gamma B_1 I_x] \psi \rangle \equiv H' \psi \rangle \quad (20)$$

Denna ekvation löses formellt och eftersom H' är oberoende av t fås

$$|\psi'(t)\rangle = \exp(-i H' t) |\psi'(0)\rangle \quad (21)$$

Ur detta kan man nu erhålla Blochekvationerna utan relaxations-termer genom att bilda $\frac{d\langle \vec{I} \rangle}{dt}$. Detta finns gjort av Slichter så jag går inte in på det närmare här. Om radiofrekvensen ω väljs

så att

$$\omega_0 = \gamma(1-\sigma_z)B_0 = \omega \text{ blir } H' = -\gamma B_1 I_x$$

$$\text{nu är } \langle I_z \rangle = \langle \psi'(t) | I_z | \psi'(t) \rangle =$$

$$= \langle \exp(+i\gamma B_1 I_x t) \psi'(0) | I_z | \exp(+i\gamma B_1 I_x t) \psi'(0) \rangle =$$

$$= \langle \psi'(0) | \exp(-i\gamma B_1 I_x t) I_z \exp(i\gamma B_1 I_x t) | \psi'(0) \rangle =$$

$$= \langle \psi'(0) | -I_y \sin \omega_1 t + I_z \cos \omega_1 t | \psi'(0) \rangle \quad (22)$$

$$\text{där } \omega_1 = \gamma B_1$$

Här ser man att väntevärdet av I_z roterar i

yz-planet om man slår på ett starkt RF-fält vid tiden noll.

För $t = \frac{\pi}{\omega_1}$ vänder man på $\langle I_z \rangle$ och för $t = \frac{\pi}{2\omega_1}$ har man vridit ned magnetiseringen i y-riktningen i det roterande systemet. Detta ger en antydning om den teoretiska bakgrunden till puls-metoderna som beskrivs i avsnitt II.

I ekv. 9 är inte alla interaktioner som finns i systemet medtagna. Till exempel är inte dipol-dipol växelverkan mellan spinnen medtagen. För molekyler i isotropa vätskor är det dock så att (9) räcker för att förutsäga linjelägen och intensiteter. Orsaken till detta är att i (9) är alla tids-oberoende interaktioner medtagna. Dessutom finns ett antal tidsberoende interaktioner med tidsmedelvärdet noll. Dessa har endast relaxerande effekt, vilket betyder att de bara påverkar

linjeformen. Sådana tidsberoende interaktioner kallas relaxationsmekanismer och det är den teoretiska behandlingen av dessa som är huvudtemat för denna skrift.

VIII Sfäriska tensoroperatorer

Många storheter inom kärnresonansspektroskopin är andra ordningens tensorer och representeras då i den kvantmekaniska form^{en}ismen av andra ordningens tensoroperatorer. Detta gör för det första att det är nyttigt att kunna några räknelagar för sådana operatorer, så att man klarar den matematiska behandlingen. Det är dock också så att det är ingen tillfällighet att tensorer är viktiga i teorin. Detta medför att det för den fysikaliska förståelsen också är betydelsefullt att känna till idéerna bakom användandet av tensorer.

Då kunskap om tensorer eller tensoroperatorer^{inte} hör till det elementära skall jag försöka prestera en ganska utförlig genomgång. Tensorbegreppet är en generalisering av det

bekanta vektorbegreppet. En kartesisk vektor $\vec{r}$ bestäms⁺ av sina tre komponenter (r_x, r_y, r_z) . En n:te ordningens kartesisk tensor T ges av $\overset{n}{3}$ komponenter $T_{ij...p}$. Ur_{n index}

detta följer speciellt att en vektor är en första ordningens kartesisk tensor. I de fall man talar om kartesiska tensorer är det i allmänhet fråga om andra ordningens tensorer. En sådan kan till exempel konstrueras från två vektorer $\vec{r}_1$ och $\vec{r}_2$ genom att bilda tensorprodukten $\vec{r}_1 \otimes \vec{r}_2$. Resultatet av denna produkt är definierad som en storhet med alla de möjliga

produkterna mellan de två vektorernas komponenter som komponenter. Detta kan exempelvis skrivas

$$\vec{r}_1 \otimes \vec{r}_2 = \begin{pmatrix} x_1 x_2 & x_1 y_2 & x_1 z_2 \\ y_1 x_2 & y_1 y_2 & y_1 z_2 \\ z_1 x_2 & z_1 y_2 & z_1 z_2 \end{pmatrix} = \overset{=}{R} \quad (1)$$

Tensorn i (1) är skriven i en matrisrepresentation. Av detta får man inte förledas att tro att en tensor är en matris. En matris är ett antal symboler ordnade i ett rektangulärt mönster. En tensor är en storhet med ett antal komponenter. Transformeras koordinatsystemet ändras dessa komponenter enligt vissa regler. Ibland kan man ordna tensors komponenter till en matris, men en tensor är något mycket mer speciellt än en matris. Jag har hittills endast talat om kartesiska tensorer. Att dessa är av betydelse beror på att man vanligen använder sig av kartesiska koordinatsystem. I många fall, och speciellt när man vill betrakta effekten av rotation av koordinatsystemet, är det lämpligt att i stället betrakta sfäriska eller irreducibla tensorer. Komponenterna T_q^k ^{är} en sådan sfärisk tensor T^k av ordning k har ^{en} egenskapen att vid rotation P av koordinatsystemet fås

$$P T_q^k P^{-1} = \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^k P_{q',q} \quad (2)$$

sfarisk tensor = irreducibla tensor

så att den transformerade komponenten är en linjärkombination av samtliga komponenter i den irreducibla tensorn. En allmän tensor kan skrivas som en summa av irreducibla tensorer. Man ser lätt att en vanlig vektor alltid övergår i en annan vektor vid en rotation och att alla komponenter blandas. Detta medför alltså att en vektor är en irreducibel tensor. Det är dock så att komponenterna behöver inte nödvändigtvis vara (r_x, r_y, r_z) utan ett val som $(-(r_x + ir_y), r_z, r_x - ir_y)$ uppfyller samma invarianskrav. Det är belysande att göra uppdelningen av (1) i irreducibla tensorer. Bilda

$$A = x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 \quad (3)$$

$$B = x_1y_2 - y_1x_2; z_1x_2 - x_1z_2, y_1z_2 - z_1y_2 \quad (4)$$

$$C = x_1x_2 - y_1y_2, 2z_1z_2 - x_1x_2 - y_1y_2, x_1y_2 + y_1x_2, z_1x_2 + x_1z_2, y_1z_2 + z_1y_2 \quad (5)$$

Dessa tre storheter har en, tre respektive fem komponenter. Detta ger summa nio precis som i (1). Man ser att A är lika med skalärprodukten $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$ som ju är invariant vid rotationer. Vidare är B lika med vektorprodukten $\vec{r}_1 \times \vec{r}_2$ och således är B en vektor som enligt ovan är en irreducibel tensor. Storheten C är den nya storhet som tensorprodukten genererar. Den är en andra ordningens irreducibel tensor. Den kallas ibland i litteraturen för en andra ordningens symmetrisk tensor med spåret noll. Vad man då beskriver är dess egenskaper om man sätter upp den på samma form som i ekv 1. Det gäller allmänt att en k:te ordningens

irreducibel tensor har $2k+1$ komponenter. Hur man visar detta skall jag inte gå in på här men det har med rotationsinvariansen att göra och det är precis samma skäl som gör att för ett system med totala impulsmomentet J kan J_z ha $2J+1$ möjliga värden.

Exempel 1. Visa att komponenten $x'_1 x'_2 - y'_1 y'_2$ övergår i en linjärkombination av de andra vid en vridning $+45^\circ$ kring x-axeln.

Lösning

$$x' \rightarrow x; y' \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (y+z) \quad \Rightarrow$$

$$x'_1 x'_2 - y'_1 y'_2 = x_1 x_2 - \frac{1}{2} (y_1 y_2 + z_1 z_2 + y_1 z_2 + z_1 y_2) =$$

$$\frac{3}{4} (x_1 x_2 - y_1 y_2) - \frac{1}{4} (2z_1 z_2 - x_1 x_2 - y_1 y_2) - \frac{1}{2} (y_1 z_2 + z_1 y_2) \quad \text{Q.E.D.}$$

Genomgången ovan är till den allra största delen relevant även för tensoroperatorer. Skillnaden är bara att tensors komponenter är operatorer i stället för funktioner. Tensoroperatorbegreppet är alltså en generalisering av vektoroperatorbegreppet. Exempel på vektoroperatorer är till exempel impulsmomentoperatorer. På samma sätt som ovan kan man ha både kartesiska och irreducibla, sfäriska, tensoroperatorer. Här skall vi dock enbart använda de sfäriska. I samband med vektorer påpekades att de enskilda komponenterna i en irreducibel tensor och alltså i en tensoroperator bara är givna på en linjärkombination när. Man kan som komponenter i en impulsmomentoperator t.ex. välja antingen J_x, J_y, J_z eller $-J_+, J_z, J_-$. Denna godtycklighet i valet tar man vanligen bort genom att fastlägga att standardkomponenterna av en irreducibel tensor skall transformera ana-

logt med egenvektorer till J^2 och J_z . För en given rotation $P(\alpha, \beta, \gamma)$ har vi

$$P(\alpha, \beta, \gamma) |J, m\rangle = \sum_{m_1} |J, m_1\rangle D_{m_1 m}^J(\alpha, \beta, \gamma) \quad (6)$$

där $D_{m_1 m}^J(\alpha, \beta, \gamma)$ är ett Wigner-rotationsmatriselement för en vridning specificerad av de så kallade Eulerska vinklarna α, β, γ . Nu fastlägger vi standard komponenterna av en tensor-operator T^k genom att ange villkoret

$$P T_q^k P^{-1} = \sum_{q'} T_{q'}^k D_{q' q}^k(\alpha, \beta, \gamma) \quad (7)$$

Detta definierar helt standardkomponenterna, vilket ju inte är uppenbart. Från (7) kan man härleda två nyttiga kommutationsrelationer

$$[J_{\pm}, T_q^k] = (k(k+1) - q(q\pm 1))^{1/2} T_{q\pm 1}^k \quad (8)$$

$$[J_z, T_q^k] = q T_q^k \quad (9)$$

Här är det naturligtvis förutsatt att J och T verkar på samma variabler.

Exempel 2. Bevisa ekv 9.

Lösning. Betrakta speciellt en vridning θ kring z-axeln. För detta fall har vi enligt (V:13) $P(\theta_z) = \exp(-i\theta J_z)$. För en tillståndsvektor $|J, m\rangle$ fås

$$\exp(-i\theta J_z) |J, m\rangle = \exp(-i\theta m) |J, m\rangle \quad (10)$$

I (6) har vi alltså

$$D_{m', m}^J(\theta_z) = \delta_{mm'} \exp(-i\theta m) \quad (11)$$

Ekv (7) ger då

$$\exp(-i\theta J_z) T_q^k \exp(i\theta J_z) = \exp(-i\theta q) T_q^k \quad (12)$$

Enligt ekv (VII, 13,14) fås vänstra ledet

$$\exp(-i\theta J_z) T_q^k \exp(i\theta J_z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i)^n}{n} (-\theta)^n J_z^n \{T_q^k\} \quad (13)$$

$$J_z^n \{T_q^k\} = [J_z, [J_z \dots [J_z, T_q^k] \dots]] \quad (14)$$

Om nu (9) gäller ger (14)

$$J_z^n \{T_q^k\} = T_q^k q^n \quad (15)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n (-\theta)^n}{n} J_z^n \{T_q^k\} = T_q^k \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n (-\theta)^n}{n} q^n = T_q^k \exp(-i\theta q)$$

vilket är identiskt med (12) och ekvivalensen mellan (7) och (9) är visad.

Exempel 3. Härled standardkomponenterna av en första ordningens sfärisk tensoroperator.

Lösning: Vi vet att en vektoroperator är en första ordningens tensoroperator. Kalla de kartesiska komponenterna J_x, J_y, J_z . Det gäller nu att finna de linjärkombinationer som uppfyller (8) och (9). Ur 9 ser vi att J_0^1 måste vara J_z . Ansätt $J_1^1 = c_1 J_x + d_1 J_y$. Vi har $[J_z, c_1 J_x + d_1 J_y] = c_1 [J_z, J_x] + d_1 [J_z, J_y] = ic_1 J_y - id_1 J_x$. Ur (9) får vi nu villkoret $-id_1 = +c_1 \rightarrow ic_1 = d_1$

Vidare är $[J_-, c_1 J_x + d_1 J_y] = c_1 [J_-, J_x + iJ_y] = c_1 [J_-, J_+] = -c_1 2J_z$ enligt (V:25) men enligt (8) också lika med $(1(1+1) - 1 \cdot 0)^{1/2} J_z$ vilket ger $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ och alltså $J_1^1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(J_x + iJ_y)$.

På samma sätt fås $J_{-1}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x - iJ_y)$

Således är standardkomponenterna av en vektoroperator

$$J_1^1 = -\frac{1}{2} (J_x + iJ_y) = -\frac{1}{\sqrt{2}} J_+$$

$$J_0^1 = J_z$$

$$J_{-1}^1 = \frac{1}{2} (J_x - iJ_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} J_- \quad (16a-c)$$

Av två tensoroperatorer kan man bilda en tredje genom

$$X_q^k = \sum_{q_1 q_2} T_{q_1}^{k_1} U_{q_2}^{k_2} \langle k_1 k_2 q_1 q_2 | k_1 k_2 k q \rangle \quad (17)$$

$\langle k_1 k_2 q_1 q_2 | k_1 k_2 k q \rangle$ är en Klebsch-Gordan koefficient eller vektorkopplingskoefficient. De är storheter, som ursprungligen introducerades för att lösa problemet att sätta samman impulsmomentegenfunktioner. Tag till exempel två protonspinn med samma skift. Man vet att för vardera spinnet är de samtida egenfunktionerna till J^2 och J_z $|1/2 \ 1/2\rangle$ och $|1/2 \ -1/2\rangle$. En fråga är då vad är egenfunktionerna till det totala spinnet $J^2 = J_1^2 + J_2^2$ och

$J_z = J_{z1} + J_{z2}$. Dessa ges definitionsmässigt av

$$|Jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} |J_1 m_1\rangle |J_2 m_2\rangle \langle J_1 J_2 m_1 m_2 | J_1 J_2 Jm \rangle \quad (18)$$

Man ser att (17) och (18) uppvisar stora likheter, och om den ena är sann verkar det rimligt att den andra är det på grund av ekvivalensen mellan (6) och (7). Klebsch-Gordan koefficienterna är välkända storheter som finns tabellerade. Det gäller att för att de inte skall vara noll måste

$$m_1 + m_2 = m \quad (19)$$

$$|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2 \quad (20)$$

(19) och (20) följer naturligt om man använder sig av en vektormodell för addition av impulsmoment. I så fall

representerar (18), en vektoraddition av två vektorer med beloppet J_1 och J_2 och med z-komponenten m_1 och m_2 . Det gäller då att z-komponenten av summan är summan av z-komponenterna (19) och att beloppet av summan är maximalt summan av beloppen och minimalt skillnaden mellan beloppen (20).

Med hjälp av (17) kan man erhålla standardkomponenterna av en tensoroperator av godtycklig ordning bara man vet från vilka operatorer man skall bygga upp den. Detta är i stort sett detsamma som att veta vilka variabler den skall verka på. I kärnresonansspektroskopin förekommer normalt inte operatorer av högre ordning än två. Detta gör det möjligt att skriva upp den riktningsberoende delen av alla intressanta tensorer och tensoroperatorer en gång för alla, vilket ju är en väldig lättnad. För tensorer, som är funktioner av de kartesiska koordinaterna har man för första ordningen

$$\begin{aligned} Y_{\pm 1}^1 &= \mp 1/\sqrt{2} (x \pm iy) \\ Y_0^1 &= z \end{aligned} \quad (21)$$

och för andra ordningen

$$\begin{aligned} Y_{\pm 2}^2 &= 1/2 (x \pm iy)^2 \\ Y_{\pm 1}^2 &= \mp z (x \pm iy) \\ Y_0^2 &= 1/\sqrt{6} (3z^2 - r^2) \end{aligned} \quad (22)$$

Motsvarande storheter i polära koordinater är

$$\begin{aligned} Y_{\pm 1}^1 &= \mp 1/\sqrt{2} \sin \theta \exp(\pm i \phi) \\ Y_0^1 &= \cos \theta \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} Y_{\pm 2}^2 &= 1/2 \sin^2 \theta \exp(\pm 2i \phi) \\ Y_{\pm 1}^2 &= \mp \cos \theta \sin \theta \exp(\pm i \phi) \\ Y_0^2 &= 1/\sqrt{6} (3 \cos^2 \theta - 1) \end{aligned} \quad (24)$$

För en andra ordningens operator verkande på ett spinn får man

$$\begin{aligned} T_{\pm 2}^2 &= 1/2 J_{\pm}^2 \\ T_{\pm 1}^2 &= \pm 1/2 (J_Z J_{\pm} + J_{\pm} J_Z) \\ T_0^2 &= 1/\sqrt{6} (3J_Z^2 - J^2) \end{aligned} \quad (25)$$

och om den verkar på två spinn i, j

$$\begin{aligned} T_{\pm 2}^2 &= 1/2 J_{\pm}^i J_{\pm}^j \\ T_{\pm 1}^2 &= \pm 1/2 (J_{\pm}^i J_Z^j + J_Z^i J_{\pm}^j) \\ T_0^2 &= 1/\sqrt{6} (3J_Z^i J_Z^j - \vec{J}^i \cdot \vec{J}^j) \end{aligned} \quad (26)$$

Funktionerna Y_q^k i (21,22) och (23,24) skiljer sig på en faktor r^k . De är relaterade till klotytfunktionerna med en proportionalitetskonstant varför de är betecknade med Y. Relationerna (21-26) ger en förklaring till att ständigt samma funktioner och operatorer återkommer relativt oberoende av det fysikaliska problemet. Det bästa exemplet på detta är faktorn $(3\cos^2\theta - 1)$:s uppdykande i alla sammanhang. Ekvationerna (21-26) visar också att vi med hjälp av standardkomponenterna av tensoroperatorer kan skriva upp den riktningsberoende delen av varje operator utan att känna till vad den fysikaliskt representerar. Detta innebär en stor förenkling i kärnresonansspektroskopin ty spinnvariablerna är ju just knutna till den riktningsberoende delen, som visades i avsnitt V. Eftersom det totala spinnet hos varje enskild kärna är konstant ges alla intressanta effekter av operatorer av typ (16,25,26) så när som på en proportionalitetskonstant. Det faktum att en allmän tensoroperators verkan på en tillståndsvektor med givet m-värde är delvis känd uttrycks formellt med Wigner-Eckhart-teoremet, som lyder

$$\langle \tau_{Jm} | T_q^k | \tau_{J'm'} \rangle = (2J+1)^{1/2} \langle \tau_{J || T^k || J'} \rangle \langle JJ'mm' | JJ'kq \rangle \quad (28)$$

Här står τ för den uppsättning kvanttal förutom J och m som specificerar tillståndet. $\langle \tau_{J || T^k || J'} \rangle$ kallas ett reducerat matriselement och är oberoende av m och q . Den sista faktorn är en Klebsch-Gordankoefficient. Efter vad som tidigare sagts är detta teorem ett ganska väntat resultat. Beviset av (28) är analogt med beviset av (17) och utelämnas här. En intressant direkt konsekvens av (28) är nu att kärnor med $I=1/2$ inte kan ha kvadrupolmoment. Kvadrupolmomentet representeras av en tensor av ordning två och i (28) har vi då $J=J'=1/2$ och $k=2$. Dessa uppfyller inte triangelolikheten (20) och Klebsch-Gordan koefficienten blir identiskt noll, vilket i sin tur medför att kvadrupolmomentet blir noll.

Ett viktigt specialfall av (17) är bildandet av skalärprodukten mellan två tensorer, tensoroperatorer.

Denna produkt motsvaras av X_0^0 och är då

$$X_0^0 = \sum_{q_1, q_2} T_{q_1}^{k_1} U_{q_2}^{k_2} \langle k_1 k_2 q_1 q_2 | k_1 k_2 00 \rangle \quad (29)$$

Ur (19) och (20) fås $k_1=k_2$ och $q_1=-q_2$. Sätter man in dessa samband fås från de tabellerade värdena på Klebsch-Gordan koefficienterna

$$X_0^0 = \sum_q (-1)^q T_{-q}^k U_q^k \quad (30)$$

Exempel 4: Visa att (30) ger samma resultat som en vanlig skalärprodukt för vektorer.

Lösning: Vektorer är första ordningens tensorer så tag

som exempel skalärprodukten mellan tensorerna i (16)

och (21). I vanlig vektorform är dessa $\vec{J}=(J_x, J_y, J_z)$ och

$\vec{r}=(x, y, z)$. Skalärprodukten är $\vec{J} \cdot \vec{r} = J_x x + J_y y + J_z z$. (30) ger

$$\vec{J} \cdot \vec{r} = \sum_q (-1)^q J_{-q} r_q = -1/2 (J_x - iJ_y) (-1)(x + iy) + J_z z = (-1)^{1/2} \cdot$$

$$(J_x + iJ_y)(x - iy) = 1/2(J_x x + J_y y + iJ_x y - iJ_y x) + J_z z + 1/2(J_x x + J_y y - iJ_x y + iJ_y x) = J_x x + J_y y + J_z z \quad \text{V.S.B.}$$

En annan praktisk fördel med användandet av Standardkomponenter av tensorer och tensoroperatorer innehålls i (7). Genom denna relation är det tekniskt enkelt att gå över från ett koordinatsystem till ett annat. Exempel på koordinatsystem, som man har anledning att använda, är i en molekyl huvudtröghetsaxelsystemet, rotationsdiffusionstensorns huvudaxelsystem och fältgradientens huvudaxelsystem. Transformationer mellan dessa gör man med rotationsmatriselementen $D_{mm}^J(\alpha, \beta, \gamma)$. Värdet på dessa är kända och man har också vissa symmetrirelationer. Den viktigaste är

$$\frac{1}{(8\pi^2)} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi D_{m_1 m_1}^{J_1}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_2 m_2}^{J_2}(\alpha, \beta, \gamma) d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma = \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_1' m_2'} \delta_{J_1 J_2} \frac{1}{(2J_1 + 1)} \quad (31)$$

Integrationen är över alla möjliga riktningar med lika stor sannolikhet och (31) visar att vid en sådan integration är alla elementen D_{mm}^J ortogonala. Det är denna ortogonalitet, som gör att skillnaden mellan isotropa och anisotropa vätskor är så stor i NMR-experimentet, vilket kommer att framgå längre fram.

Detta får avsluta genomgången av tensoroperatorer. Huvudkontentan av ekvationerna (7, 16, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28) är att en irreducibel (sfärisk) tensoroperators olika standardkomponenter är intimt förknippade med impulsmomentoperatorer och rotationer av koordinatsystemet och att riktningsberoendet är oberoende av vad tensor fysikaliskt representerar. Detta förhållande underlättar stort den matematiska behandlingen.

I fältgradientens huvudaxelsystem är endast diagonalelementen $\neq 0$ men genom Laplace V_{zz} etc.

IX TÄTHETSMATRISER.

interaktionerna

Som påpekats i avsnitt VII kan $\hat{H}$ och på spinnsystemet uppdelas i en tidsberoende och en tidsoberoende del. Detta betyder att Hamiltonoperatoren kan skrivas som en summa av en tidsberoende och en tidsberoende term.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad (1)$$

Det är termen $H_1(t)$, som representerar spinnsystemets koppling med omgivningen, och det är den, som är den mest intressanta i ett relaxationsproblem. Ett rättframt sätt att behandla relaxationsproblemet teoretiskt skulle nu vara att med Hamiltonoperatoren (1) lösa den tidsberoende Schrödingerekvationen

$$-\hbar/i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2)$$

För ett prov i flytande eller gasfas har man i varje molekyl approximativt isolerade spinnsystem som växelverkar svagt med omgivningen. Dessa spinnsystem beskrivs av samma H_0 medan störningstermen $H_1(t)$ skiljer sig från molekyl till molekyl. Därför skulle man behöva lösa (2) för en mängd olika $\hat{H}_1(t)$ och sedan ta ett vägt medelvärde över lösningarna. För att gå runt denna svårighet använder man en annan lösningsmetod.

I all användning av kvantmekanik är man primärt inte intresserad av vågfunktionen utan av förväntansvärdet av fysikaliska storheter. För en observabel Q är detta

$$\langle Q \rangle = \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle \quad (3)$$

Nu kan enligt (IV:5) en godtycklig tillståndsvektor skrivas som en linjärkombination av en fullständig mängd ortonormala funktioner.

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad (4) \quad , \text{vilket medför}$$

$$\langle Q \rangle = \langle \sum_m c_m \phi_m | \hat{Q} | \sum_n c_n \phi_n \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle \quad (5)$$

Funktionerna ϕ_n är valfria och kan betraktas som kända. Operatoren Q är också känd varför matriselementen $\langle \phi_m | Q | \phi_n \rangle$ kan beräknas en gång för alla och är oberoende av t om Q oberoende av t . All information om det studerade systemet ligger i koefficienterna c_n . Kände man dessa skulle vågfunktionen vara känd, men i (5) ser vi att så länge vi är intresserade av väntevärden av operatorer räcker det att känna till alla produkter $c_m^* c_n$. Vi såg ovan att i kärnresonansexperimentet studerar man ett antal system, en ensemble, med identiska H_0 men med olika $H_1(t)$. Medelvärdestagningen över dessa olika system kan nu göras genom att ta medelvärdet över produkterna $c_m^* c_n$. Ty $\langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle$ är samma för alla delsystem i ensemblen.

$$\overline{\langle Q \rangle} = \sum_{m,n} \overline{c_m^* c_n} \langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle \quad (6)$$

Nu kan man definiera en operator $\hat{\rho}$, täthetsoperatoren

$$\langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_m \rangle = \overline{c_m^* c_n} \quad (7)$$

där man har definierat en operator genom att ange dess matriselement i en viss bas. Detta är kanske en något ovanlig metod men icke desto mindre användbar.

Exempel 1: Beräkna $\text{Tr } \hat{\rho} \equiv \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_n \rangle$

Lösning: Från villkoret att $|\psi\rangle$ i (4) skall vara normaliserad har vi $1 = \langle \psi | \psi \rangle = \langle \sum_m c_m \phi_m | \sum_n c_n \phi_n \rangle =$

$$= \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_n c_n^* c_n \quad (8)$$

Eftersom (8) gäller för varje delsystem över vilket

medelvärdet tas måste det också gälla för medelvärdet

$$\sum_n \overline{c_n^* c_n} = 1 \quad (9) \quad , \text{men } \overline{c_n^* c_n} = \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_n \rangle \text{ och}$$

$$\text{Tr } \hat{\rho} = \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_n \rangle = 1 \quad (10)$$

Tolkningen av (10) är ganska enkel. Täthetsoperatören $\hat{\rho}$ innehåller i princip samma information som vågfunktionen $|\psi\rangle$ och mot normaliseringskravet $\langle\psi|\psi\rangle=1$ för vågfunktionen svarar $\text{Tr } \hat{\rho}=1$. Likheten (10) kan betraktas som ett specialfall av en allmän sats, som säger att förväntansvärdet av en observabel över en ensemble ges av

$$\langle Q \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{Q}) \quad (11)$$

Om Q är enhetsoperatören fås (10). Beviset av (11) följer ur (6) och (7)

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \sum_{m,n} \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle = \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{Q} | \phi_n \rangle = \\ &= \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho} \hat{Q} | \phi_n \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{Q}) \quad \text{v.s.b.} \end{aligned}$$

I beviset användes representationen av enhetsoperatören

$$1_{\text{op}} = \sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m| \quad \text{från exempel (IV:4). Uttrycket (11)}$$

är helt analogt med det mera bekanta $\langle Q \rangle = \langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle$.

Eftersom vi vill studera systemets utveckling i tiden är nästa steg att härleda en rörelseekvation för täthetsoperatören analog med (2). (4) i (2) ger

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n |\phi_n\rangle = \hat{H} \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad (12) \Rightarrow$$

$$-i\hbar \sum_n \frac{\partial c_n}{\partial t} |\phi_n\rangle = \sum_n c_n \hat{H} |\phi_n\rangle \quad (13)$$

om $|\phi_n\rangle$ är oberoende av t . Multiplikation från vänster

med $\langle \phi_m |$ i (13) ger då $\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn}$

$$-i\hbar \frac{\partial c_m}{\partial t} = \sum_n c_n \langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle \quad (14)$$

Komplekxkonjugering av (14) ger

$$-i\hbar \frac{\partial c_m^*}{\partial t} = \sum_n c_n^* \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m \rangle \quad (15)$$

ty $\langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m \rangle = \langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle^*$. Sätt $\langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle \equiv H_{mn}$.

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial c_m^*}{\partial t} &= -i\hbar \frac{\partial c_m^*}{\partial t} \cdot c_n - i\hbar c_m^* \frac{\partial c_n}{\partial t} = +c_n \sum_p c_p^* H_{pm} - c_m^* \sum_p c_p H_{np} \\ &= \sum_p (c_n c_p^* H_{pm} - c_m^* c_p H_{np}) \quad (16) \end{aligned}$$

Är nu H lika för alla i ensemblen är medelvärdet i (16)

$$-i\hbar \frac{d}{dt} c_n = -i\hbar \rho_{nm} = \sum_p \rho_{np} H_{pm} - H_{np} \rho_{pm} = (\rho H)_{nm} - (H \rho)_{nm} \quad (17)$$

Eftersom (17) gäller för godtyckliga m, n fås

$$\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = i(\hat{\rho} \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho}) = i[\hat{\rho}, \hat{H}] \quad (18)$$

Ekvation (18) är rörelseekvationen för täthetsoperatör, och är analog till den tidsberoende Schrödinger-ekvationen. I (7) är täthetsoperatör definierad relativt en viss bas $\{|\varphi_n\rangle\}$. Denna bas har man i princip rätt att välja hur man vill. Ätminstone av praktiska skäl är det lämpligt att välja dessa basfunktioner som egenfunktionerna till den tidsberoende Hamiltonoperatör för det studerade systemet. Man har då

$$H_{mn} = \delta_{mn} E_n \quad (19)$$

För detta val av bas blir täthetsmatrisens diagonal-element ρ_{nn} sannolikheten att finna ett system i ensemblen i tillståndet $|\varphi_n\rangle$.

Exempel 2: Lös (18) om $\hat{H}$ oberoende av t och $\rho(t=0)$ känd!

Lösning: Ansätt $\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar) \hat{\rho}(0) \exp(i\hat{H}t/\hbar)$ (20)

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i\hat{H}/\hbar \hat{\rho}(t) + \hat{\rho}(t) i\hat{H}/\hbar = i(\hat{\rho}(t) \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho}(t))/\hbar = i/\hbar [\hat{\rho}, \hat{H}]$$

och således är (20) den sökta lösningen. Ansatsen (20)

är inte så magisk om man kommer ihåg att lösningen

till (2) för H oberoende av t är

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-i\hat{H}t/\hbar) |\psi(0)\rangle \quad (21)$$

Med den valda basen fås ur (20)

$$\begin{aligned} \rho_{mn}(t) &= \langle \varphi_m | \exp(-i\hat{H}t/\hbar) \hat{\rho}(0) \exp(i\hat{H}t/\hbar) | \varphi_n \rangle = \\ &= \sum_{p,q} \langle \varphi_m | \exp(-i\hat{H}t/\hbar) | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | \hat{\rho}(0) | \varphi_q \rangle \langle \varphi_q | \exp(i\hat{H}t/\hbar) | \varphi_n \rangle = \\ &= \exp(i(E_n - E_m)t/\hbar) \rho_{mn}(0) \end{aligned} \quad (22)$$

ty basen bildas av egenfunktionerna till $\hat{H}$.

Ur (22) kan man utläsa att täthetsmatrisens diagonalelement är oförändrade i tiden, så att om man initialt har en icke jämviktsfördelning kommer det att förbli så. För att få en återgång till jämvikt måste man ha en tidsberoende term i H.

Exempel 3: Bestäm täthetsoperatoren vid jämvikt om H är oberoende av t.

Lösning: Från den statistiska termodynamiken vet vi att sannolikheten p_n att finna ett delsystem i tillståndet n ges av

$$p_n = \exp(-E_n/kT) / \sum_m \exp(-E_m/kT) = \exp(-E_n/kT) / Z \quad (23)$$

Från tolkningen av täthetsoperatorns diagonalelement

$$\text{följer att } \rho_{nn} = p_n = \exp(-E_n/kT) / Z \quad (24)$$

Vid jämvikt måste täthetsoperatorns alla matriselement vara tidsberoende, ty annars kan man alltid finna en observabel som skulle vara tidsberoende, vilket skulle strida mot jämviktskravet. I (22) är faktorn $\exp(i(E_n - E_m)t/\hbar)$ starkt tidsberoende för $n \neq m$. För att $\rho_{mn}(t)$ då skall vara tidsberoende måste $\rho_{mn}(0) = 0$. Detta ger nu

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} \exp(-E_n/kT) / \sum_m \exp(-E_m/kT) \quad (25)$$

vid termisk jämvikt. Detta motsvaras av operatoren

$$\hat{\rho} = \exp(-\hat{H}/kT) / \text{Tr}(\exp(-\hat{H}/kT)) \quad (26)$$

som precis ger matriselementen i (25) om basen väljs som egenfunktionerna till H. (26) gäller dock för ett godtyckligt val av bas.

Exempel 4: Bestäm täthetsoperatoren vid jämvikt för en ensemble isolerade protonspinn i ett statiskt magnetfält B_0 .

Lösning: $\hat{H} = -\hbar \gamma (1-\delta) B_0 \hat{I}_z = -\hbar \omega_0 \hat{I}_z$ (jfr. VII:9). De två egenvektorererna är för $m = \pm 1/2$ $|1/2\rangle$ och $|-1/2\rangle$ mot

vilka svarar energierna $\pm \hbar \omega_0/2$. Operatören (26) blir

$$\hat{\rho} = \exp(\hbar \omega_0 \hat{I}_z / kT) / \text{Tr}(\exp(\hbar \omega_0 \hat{I}_z / kT)) \quad (27)$$

För normala temperaturer är $kT \gg \hbar \omega_0$ och man kan serieutveckla exponenten i (27) till första ordning

$$\hat{\rho} = 1/2 + \hbar \omega_0 \hat{I}_z / kT \quad (28)$$

Täthetsmatrisen svarande mot operatören (28) är

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} m & +1/2 & -1/2 \\ +1/2 & 1/2 + \hbar \omega_0 / 4kT & 0 \\ -1/2 & 0 & 1/2 - \hbar \omega_0 / 4kT \end{pmatrix} \quad (29)$$

Exempel 5: Beräkna magnetiseringen i z och x-riktningen för systemet i exempel 4.

Lösning: Magnetiseringen M_z ges av $\hbar \gamma \langle \hat{I}_z \rangle$ och M_x av $\hbar \gamma \langle \hat{I}_x \rangle$

$$\langle \hat{I}_z \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{I}_z) = \sum_{mn} \rho_{mn} I_{znm} = \rho_{1/2, 1/2} 1/2 + \rho_{-1/2, -1/2} (-1/2) \\ = \hbar \omega_0 / 8kT + \hbar \omega_0 / 8kT = \hbar \gamma (1-\delta) B_0 / 4kT \quad \text{och}$$

$$M_z = \gamma^2 \hbar^2 (1-\delta) B_0 / 4kT \quad (30)$$

$$\langle \hat{I}_x \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{I}_x) = 1/2 (\rho_{1/2, -1/2} + \rho_{-1/2, 1/2}) = 0 \quad (31)$$

(30) är ett specialfall av Curies lag, som säger att magnetiseringen av ett paramagnetiskt prov är omvänt proportionellt mot T. Att det inte är någon magnetisering i x-riktningen vid jämvikt är ett väntat resultat, och det är en direkt konsekvens av att icke diagonalelementen är noll.

Exempel 6: Bestäm magnetiseringen i x-riktningen som funktion av t om man vid $t=0$ har täthetsmatrisen

$$\hat{\rho}(0) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1/2 + \hbar \omega_0 / 4kT & c e^{2i\alpha} \\ c e^{-i\alpha} & 1/2 - \hbar \omega_0 / 4kT \end{pmatrix} \quad (32)$$

Lösning: Enligt (22) fås $\mathcal{G}_{12}(t) = \exp(i\omega_0 t + i\alpha)c$ och

$\mathcal{G}_{21}(t) = \exp(-i\omega_0 t - i\alpha)c$. Enligt ex. 5 är då

$$\begin{aligned} M_x &= \hbar \gamma \langle \bar{I}_x \rangle = \hbar \gamma \text{Tr}(\mathcal{G} I_x) = \hbar \gamma c (\exp(i(\omega_0 t + \alpha)) + \exp(-i(\omega_0 t + \alpha))) \\ &= \hbar \gamma c \cos(\omega_0 t + \alpha) \end{aligned} \quad (33)$$

Löser man i stället ut M_y får man $M_y = \hbar \gamma c \sin(\omega_0 t + \alpha)$

$$\text{Derivatan } \frac{dM_y}{dt} = \hbar \gamma c \omega_0 \cos(\omega_0 t + \alpha) = \omega_0 M_x = \gamma B_0 M_x \quad (34)$$

En jämförelse med (III:4) ger att (34) reproducerar en av termerna i uttrycket för $\frac{dM_y}{dt}$ i Blochekvationerna.

X. Beskrivning av relaxation med täthetsoperatörn.

Det framgick av föregående avsnitt att för att få en återgång till jämvikt, relaxation, måste man ha en tidsberoende term i Hamiltonoperatörn. Av skäl som kommer att framgå senare, är det lämpligt att definiera denna tidsberoende term så att den har ensemblemedelvärdet noll.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad \overline{H_1(t)} = 0 \quad (1)$$

För att klara relaxationsproblemet vill vi lösa rörelseekvationen för täthetsoperatörn

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = i [\rho, H] = i [\rho, H_0] + i [\rho, H_1(t)] \quad (2)$$

I (2) kan man eliminera termen $[\rho, H_0]$ genom att transformera till växelverkansbilden med transformationen

$$\rho^*(t) = \exp(iH_0 t) \rho(t) \exp(-iH_0 t) \quad (3)$$

Om $H_1=0$ ser man från (IX:20) att likheten $\rho^*(t) = \rho(0)$ skulle gälla. Därför är $\rho^*(t)$ en bra storhet att beräkna effekten av $H_1(t)$ på täthetsoperatörn. Med transformationen (3) utförd på alla operatorer i (2) fås

$$\frac{\partial \rho^*(t)}{\partial t} = i [\rho^*(t), H_1^*(t)] \quad (4)$$

Uppgift 1: Verifiera detta.

Från (3) ser man direkt att för begynnelsevärdena gäller

$$\rho^*(0) = \rho(0) \quad (5)$$

En formell integration av (4) ger

$$\rho^*(t) = \rho(0) + i \int_0^t [\rho^*(t'), H_1^*(t')] dt' \quad (6)$$

Man ser att (6) är en korrekt lösning av att $t=0$ ger (5) och derivation ger (4). Nu är denna lösning inte utan vidare användbar ty $\rho^*(t')$ är den obekanta storhet vi vill lösa ut. En god utgångspunkt för approximationer får vi om (6) substitueras i högra ledet av (4)

$$\frac{\partial g^*(t)}{\partial t} = i \left[\left(g(0) + i \int_0^t [g^*(t'), H_1^*(t')] dt' \right), H_1^*(t) \right] =$$

$$= i [g(0), H_1^*(t)] - \int_0^t [g^*(t'), H_1^*(t')], H_1^*(t) dt' \quad (7)$$

Variabelsubstitutionen $\tau = t - t'$ i integralen ger

$$\frac{\partial g^*(t)}{\partial t} = i [g(0), H_1^*(t)] - \int_0^t [[g^*(t-\tau), H_1^*(t-\tau)], H_1^*(t)] d\tau \quad (8)$$

Efter ekv. (16) i det föregående avsnittet påpekades det att rörelseekvationen för täthetsmatrisen (IX:18)

endast gäller för ensembler med samma H . Vidare

konstaterades i inledningen till avsnitt IX att i kärnresonansexperimentet är inte alla H lika. För att få något

inträssant måste vi i (8) ta medelvärdet över alla möj-

liga $H_1(t)$. Beteckna detta med ett streck över storheten.

$$\overline{\frac{\partial g^*(t)}{\partial t}} = i [\overline{g(0)}, \overline{H_1^*(t)}] - \int_0^t [[\overline{g^*(t-\tau)}, \overline{H_1^*(t-\tau)}], \overline{H_1^*(t)}] d\tau \quad (9)$$

Ekvation (9) gäller exakt. Den är också härledd utan några speciella krav på H_1 och är relativt allmänngiltig.

För att nu kunna gå vidare måste approximationernas svåra

och smärtsamma väg beträdas. Det är oftast så att den

fysikaliska förståelsen underlättar problemet att finna

de lämpligaste approximationerna. Det är också önskvärt

att man vet vilka fysikaliska effekter som försummas i

en viss approximation. Det underlättar därför att från

(9) specialisera sig till att behandla kärnmagnetisk

relaxation i vätskefas. I detta fall är tidsvariationen i

$H_1(t)$ och därmed också i $H_1^*(t)$ mycket snabb. Denna varia-

tion i $H_1^*(t)$ är normalt mycket snabbare än variationen i

$g^*(t)$, vars tidsberoende ungefär ges av tidskonstanter-

na T_1 och T_2 . Detta förhållande kan utnyttjas för att

göra approximationer.

Approximation 1: I båda termerna i högra ledet i (9) kan

$g^*(t)$ betraktas som okorrelerad med $H_1^*(t)$ så att

$$\overline{[g(0), H_1^*(t)]} = \overline{[g^*(0), H_1(t)]} = 0 \quad (10a) \text{ och}$$

$$\overline{[g^*(t-\tau), H_1^*(t+\tau)]}, H_1(t) = \overline{[g^*(t-\tau), H_1^*(t-\tau)]}, H_1^*(t) \quad (10b)$$

där villkoret i (1) har använts för att erhålla (10a). Om

$g^*(t)$ varierar mycket över korta tidsintervall är denna approximation inte riktig, men är medelvärde av $H_1^*(t) = 0$ över tider, som är små i förhållande till variationen i $g^*(t)$, och finns ingen långsam systematisk variation i $H_1^*(t)$, är approximationen (10) korrekt. Detta innebär att vi enbart kan behandla variationer i $g^*(t)$ över tider $t > \tau_c$ sådana att $\overline{H_1^*(0)H_1^*(t)} = 0 \quad (11)$

τ_c kallas korrelationstiden för H_1 's variation. För vätskor är denna tid normalt mycket liten, mindre än 10^{-9} s. Den långsamma systematiska variationen i $H_1(t)$ kan till exempel åstadkommas av att den studerade kärnan kan byta mellan olika kemiska miljöer, vilket medför att teorin får modifieras något.

Approximation 2: I högra ledets andra term i (9) kan

$g^*(t-\tau)$ ersättas med $g(t)$.

I integralen över τ varierar $H_1^*(t-\tau)$ mycket snabbare än $g^*(t-\tau)$ varför den senare kan anses oberoende av τ i första approximationen. Eftersom $\overline{H_1^*(t-\tau)H_1^*(t)} = 0$ för $\tau > \tau_c$ kommer bidragen till integralen för $\tau < \tau_c$ och då är $g^*(t-\tau) \approx g^*(t)$ enligt argumenten vid approximation 1.

Approximation 3: Övre gränsen för integralen i (9) kan sättas till ∞ .

På grund av termen $\overline{H_1^*(t-\tau)H_1^*(t)}$ bidrar endast τ -värden kring noll till integralen och om $t > \tau_c$ så är integralen

$$\int_t^\infty [[g^*(t), H_1^*(t-\tau)], H_1^*(t)] d\tau = 0 \quad (12)$$

Alla dessa approximationer bygger på samma förut-
sättning nämligen, att tidsvariationen i $H_1^*(t)$ är snabb
och att vi inte är intresserade av ändringar i täthets-
operatorn över tider som är mindre än korrelationstiden
 τ_c för $H_1^*(t)$. Med approximationerna införda i (9) fås

$$\frac{\partial \rho^*(t)}{\partial t} = - \int_0^\infty \overline{[\rho^*(t), H_1^*(t-\tau), H_1^*(t)]} d\tau \quad (13)$$

Eftersom vi vet att $H_1(t)$ måste vara en skalär, så
kan vi alltid skriva den som en skalärprodukt av tensorer

$$H_1(t) = \sum_q (-1)^q F_{-q}(t) A_q \quad (14)$$

Här är $F_q(t)$ en tensor, som är en funktion av omgivning-
ens koordinater och är tidsberoende på grund av dess rö-
relse, till exempel den Brownska rörelsen. Att sätta F_q
som en funktion av t och inte som en operator innebär en
halvklassisk approximation. A_q är en tensoroperator ver-
kande på kärnspinnvariabler. Dessa operatorer är samma
för alla spinn i ensemblen och är oberoende av t . Uppdel-
ningen (14) är generell och någon specialisering till
bestämda relaxationsmekanismer behöver ännu ej ske. Varje
relaxationsmekanism kan representeras av en summa av typ
(14). Transformationen (3) av (14) ger

$$H_1(t) = \sum_q (-1)^q F_{-q}(t) \exp(iH_0 t) A_q \exp(-iH_0 t) = \sum_q (-1)^q F_{-q}^{(t)}(t) A_q^*(t) \quad (15)$$

$$\frac{\partial \rho^*(t)}{\partial t} = - \int_0^\infty \overline{[\rho^*(t), \sum_p (-1)^p F_{-p}(t-\tau) A_p^*(t-\tau)] \sum_q (-1)^q F_{-q}(t) A_q^*(t)} d\tau =$$

$$= - \int_0^\infty \sum_{p,q} (-1)^{p+q} \overline{[\rho^*(t), A_p^*(t-\tau), A_q^*(t)]} F_{-p}(t-\tau) F_{-q}(t) d\tau \quad (16)$$

Vid beräkandet av transformationen

$$A_p^{(t)} = \exp(iH_0 t) A_p \exp(-iH_0 t) \quad (17)$$

är det lämpligt att göra några förenklande antaganden.

I uttrycket för H_0 i (VII:9) kan man försumma RF-fält-
termen. Detta innebär ju inget annat än att lösa problemen
i frånvaro av ett RF-fält. Så länge detta är svagt gäller

att dess effekt på relaxationen kan försummas. I kopplings- termen $J_{ij} I_i^i I_j^j$ i (VII:9) är det lämpligt att göra AX-ap- proximationen så att $J_{ij} I_i^i I_j^j \approx J_{ij} I_z^i I_z^j = J_{ij} I_z^i m_j$ där sista ledet har specialiserats till ett givet till- stånd för j-spinnet. ÄR AX approximationen inte möjlig så måste man använda ^{andra} metoder för att behandla relaxationen, som redogörs för i senare avsnitt. Med

$$H_0 = - \sum_i \omega_{oi} I_z^i + \sum_j J_{ij} m_j I_z^i \approx \sum_i \omega_{oi} I_z^i \quad (18)$$

kan kommutationsrelationerna (VIII:9) och ekv. (VII:13,14 användas för beräkningarna av (17). Om A är en tensoropera- tor, som verkar på endast ett spinn j fås

$$\begin{aligned} \exp(iH_0 t) A_p \exp(-iH_0 t) &= \exp(-i \omega_{oj} t) A_p \exp(i \omega_{oj} t I_z^j) = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i \omega_{oj})^n}{(n!)} I_z^{jn} \{A_p\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i \omega_{oj})^n}{(n!)} p^n A_p = \exp(-ip \omega_{oj}) A_p \end{aligned} \quad (19)$$

Med Hamiltonoperatören (18) ser vi att transformationen

(17) blir en övergång till det roterande koordinatsyste- met och $\hat{Q}^*(t)$ blir täthetsoperatören i detta koordinatsys- tem.

Är A av typ (VIII:26) och verkar på två olika spinn

i och j är problemet inte så enkelt om $\omega_{oi} \neq \omega_{oj}$. ÄR Å

andra sidan $\omega_{oi} = \omega_{oj} = \omega_0$ så innehåller $H_0 = \omega_0 (I_z^i + I_z^j) = \omega_0 I_z$ (20)

där I_z representerar det totala spinnet. För det fallet

gäller (19) ograverad. I annat fall är det lämpligt att

skriva om (VIII:26) till

$$\begin{aligned} A_{\pm 2}^2 &= I_{\pm 1}^{i1} I_{\pm 1}^{j1} \\ A_{\pm 1}^2 &= \pm (I_{\pm 1}^{i1} I_0^{j1} + I_0^{i1} I_{\pm 1}^{j1}) / \sqrt{2} \\ A_0^2 &= \sqrt{2/3} (I_0^{i1} I_0^{j1} + (I_1^{i1} I_{-1}^{j1} + I_{-1}^{i1} I_1^{j1}) / 2) \end{aligned} \quad (21)$$

Observera här skillnaden mellan I_+ och I_1 . När nu operatören A

skrivits som en summa av produkter av första ordningens

standardkomponenter kan transformationen (17) beräknas

på samma sätt som ovan

$$A_{\pm 2}^{2*} = \exp(-i(\omega_{oi} I_z^i + \omega_{oj} I_z^j)t) I_{\pm 1}^{i1} I_{\pm 1}^{j1} \exp(i(\omega_{oi} I_z^i + \omega_{oj} I_z^j)t) =$$

$$= \exp(-i\omega_{0i}I_z^i t) I_{\pm 1}^i \exp(i\omega_{0i}I_z^i t) \exp(-i\omega_{0j}I_z^j t) I_{\pm 1}^j \exp(i\omega_{0j}I_z^j t) = \\ = \exp(\mp i(\omega_{0i}I_z^i + \omega_{0j}I_z^j)t) A_{\pm 2}^2 \quad (22) \text{ där (19) utnyttjats.}$$

På samma sätt fås de andra termerna

$$A_{\pm 1}^{2*} = (I_{\pm 1}^i I_0^j \exp(\mp i\omega_{0i}t) + I_0^i I_{\pm 1}^j \exp(\mp i\omega_{0j}t)) / \sqrt{2} \equiv \\ \equiv A_{\pm 1, \pm 1}^2 \exp(\mp i\omega_{\pm 1, \pm 1}t) + A_{\pm 1, \pm 2}^2 \exp(\mp i\omega_{\pm 1, \pm 2}t) \quad (23)$$

$$A_0^{2*} = \sqrt{2/3} (I_0^i I_0^j + (\exp(-i(\omega_{0i} - \omega_{0j})t) I_1^i I_{-1}^j + \exp(i(\omega_{0i} - \omega_{0j})t) \cdot \\ \cdot I_{-1}^i I_1^j) / 2) \equiv A_{00}^2 + \exp(-i\omega_{01}t) A_{01}^2 + \exp(-i\omega_{0-1}t) A_{0-1}^2 \quad (24)$$

I (23) och (24) har ett extra index introducerats för att hålla ordning på termerna. Ekvationerna (19), (22), (23), (24)

kan nu substitueras i (16)

$$\frac{\partial \overline{\xi^*}}{\partial t}(t) = - \sum_{pqrs} (-1)^{q+p} \left[\left[\overline{\xi^*}(t), A_{pr} \right], A_{qs} \right] \int_0^\infty \overline{F_{-p}(t-\tau) F_{-q}(\tau)} \cdot \\ \exp((-i\omega_{pr}(t-\tau)) \exp(-i\omega_{qs}\tau) d\tau = - \sum_{pqrs} (-1)^{p+q} \left[\left[\overline{\xi^*}(t), A_{pr} \right], A_{qs} \right] \cdot \\ \exp(-i(\omega_{pr} + \omega_{qs})t) \int_0^\infty \overline{F_{-p}(t-\tau) F_{-q}(\tau)} \exp(i\omega_{pr}\tau) d\tau \quad (26)$$

Här har de extra summationsindexen r och s medtagits för att ta hand om de olika termerna i (23) och (24). Om A opererar på endast ett kärnspinn är dessa index överflödiga och

$$\omega_p = p\omega_0 \quad : \quad \omega_q = q\omega_0 \quad (27) \quad \text{enligt (19)}$$

$$\overline{F_{-p}(t-\tau) F_{-q}(\tau)} \quad (28)$$

i integralen ⁽²⁶⁾ är en typ av stöphet som är välkänd inom den statistiska mekaniken och kallas för korrelationsfunktion. För att gå vidare i behandlingen av relaxationsproblemet är det nödvändigt med en större kunskap om dessa korrelationsfunktioner.

XI Korrelationsfunktioner.

Av skäl, som inte är uppenbara, spelar korrelationsfunktioner av typen (X:28) en stor roll vid tolkningen av en mängd olika fysikaliska experiment. Så till exempel måste korrelationsfunktioner användas vid beräkning av linjeformer i UV, IR och Ramanspektroskopi, vid studium av ljus och neutronspridning, vid beräkning av dielektrisk, ultraljud och spinnrelaxation, samt vid bestämning av transportkoefficienter. Hur dessa korrelationsfunktioner kommer in i spinnrelaxationsproblemet såg vi i det föregående avsnittet. Det är ofta så att den för experimentallisten intressanta informationen ligger i korrelationsfunktionen och inte i relaxationstiden τ och för sig. Detta förklarar att en viss kunskap om korrelationsfunktioner är viktig i sig. Dessutom underlättas behandlingen av (X:26) om man först härleder en del egenskaper hos korrelationsfunktioner.

Genom att i avsnitt X införa F som en funktion av t gjordes en halvklassisk approximation ty omgivningen gittret, behandlas klassiskt. Det är fullt möjligt att göra behandlingen av omgivningen kvantmekaniskt. Göres detta fås korrelationsfunktioner som väntevärden av operatorer. Dessa har dock i stort samma egenskaper som de klassiska korrelationsfunktionerna.

Låt $F(t)$ beteckna en fysikalisk storhet, som är en funktion av t , och låt $F(t)$ vara definierad för varje delsystem (t.ex. molekyl) i den ensemble ett prov utgör. Låt

$$\overline{F(t)} = 0 \quad (1)$$

gälla. $\overline{F(t)F(t+\tau)}$ är för stationära system definitionsmässigt oberoende av t . För t. ex. en vätska i ett provrör

kan man räkna med att jämvikt råder, vilket ger att systemet är stationärt. Beteckna

$$G(\tau) = \overline{F(0)F(\tau)} \quad (2)$$

G kallas korrelationsfunktionen för F, och den är definierad endast för stationära tillstånd. Strecket över betyder ensemblemedelvärde. Ur (1) och (2) kan en del enkla samband härledas.

$$G(0) = \overline{F(0)^2} = \text{variansen av } F(0) \quad (3)$$

(3) följer direkt ur (2) och definitionen av varians.

$$G(0) \geq |G(\tau)| \quad (4)$$

vilket följer av $0 \leq \overline{(F(0) \pm F(\tau))^2} = \overline{F(0)^2} + \overline{F(\tau)^2} \pm 2\overline{F(0)F(\tau)} = 2G(0) \pm 2G(\tau) \Rightarrow G(0) \geq |G(\tau)|$

$$G(\tau) = G(-\tau) \quad (5)$$

ty $G(-\tau) = \overline{F(0)F(-\tau)} = \overline{F(\tau)F(0)} = \overline{F(0)F(\tau)} = G(\tau)$ där man utnyttjat att G är oberoende av den absoluta tiden och att F är en funktion så att ordningsföljden är irrelevant. Är F en operator kan man inte ändra ordningsföljden och för kvantmekaniska korrelationsfunktioner gäller inte (5).

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} G(\tau) = 0 \quad (6)$$

(6) gäller inte helt generellt utan bara om F(τ) är okorrelerad med F(0) för tillräckligt stora τ . I så fall är $\lim_{\tau \rightarrow \infty} G(\tau) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \overline{F(0)F(\tau)} = \overline{F(0)} \overline{F(\tau)} = 0$. Detta gäller till exempel inte för en ostörd harmonisk oscillator men i det praktiska fallet uppträder alltid störningar, som förr eller senare upphäver korrelationen.

De ovan behandlade korrelationsfunktionerna kallas ofta autokorrelationsfunktioner, till skillnad från korskorrelationsfunktioner definierade som

$$G_{12}(\tau) = \overline{F_1(0)F_2(\tau)} \quad (7)$$

där F_1 och F_2 är två olika fysikaliska storheter. Ett an-

nat vanligt begrepp är den reducerade korrelationsfunktion

$$\tilde{G}(\tau) = G(\tau)/G(0) \quad (8)$$

Fouriertransformen av korrelationsfunktioner spelar ofta en mycket betydande roll i de fysikaliska tillämpningarna. Den betecknas vanligen $J(\omega)$ och kallas spektraltäthet eller spektralfunktion.

$$J(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (9)$$

Eftersom τ är en tid måste ω vara en frekvens. Man kan säga att $J(\omega)$ representerar en uppdelning av $G(\tau)$ i frekvenskomponenter. Med den begränsade kännedom om $G(\tau)$ vi har kan vi göra oss en ungefärlig bild av $J(\omega)$. Betrakta först ω så små att $\omega\tau \approx 0 \Rightarrow \exp(-i\omega\tau) \approx 1$ för sådana τ , som ger $G(\tau) \neq 0$. Man får då

$$J(\omega) \approx J(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) d\tau \quad \text{och} \quad \tilde{J}(\omega) \approx \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau)/G(0) d\tau \equiv 2\tau_c \quad (10)$$

Här har den tidigare införde korrelationstiden fått en sträng definition. Det finns även andra sätt att definiera τ_c , men dessa är mindre generella. Är å andra sidan ω mycket stort så att $\omega\Delta\tau \gg 1$ för ett litet tidsintervall $\Delta\tau$

sådant att $G(\tau) \approx G(\tau + \Delta\tau)$ gäller

$$\int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} G(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau = G(\tau) \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \exp(-i\omega\tau) d\tau = 0$$

och detta oberoende av värdet på τ , vilket medför

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau = 0 \quad (11)$$

Detta kan sammanfattas så att

$$\begin{aligned} J(\omega) &= 2\tau_c & \text{då } \omega\tau_c \ll 1 & \quad \text{och} \\ J(\omega) &= 0 & \text{då } \omega\tau_c \gg 1 & \end{aligned} \quad (12)$$

Att just $1/\tau_c$ är ett bra mått på den frekvens för vilken $J(\omega)$ ändrar karaktär, kan inses ur ekvationerna men framgår kanske bättre ur ett exempel.

Exempel 1: Beräkna $J(\omega)$ för en korrelationsfunktion

$$G(\tau) = G(0) \exp(-|\tau|/\tau_c) \quad (13)$$

Lösning: $J(\omega)/G(0) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-|\tau|/\tau_c - i\omega\tau) d\tau = \int_0^{\infty} \exp(-\tau/\tau_c - i\omega\tau) d\tau + \int_{-\infty}^0 \exp(\tau/\tau_c - i\omega\tau) d\tau = -1/(i\omega + 1/\tau_c) \int_0^{\infty} \exp(-\tau/\tau_c - i\omega\tau) d\tau + 1/(1/\tau_c - i\omega) \int_0^{\infty} \exp(\tau/\tau_c - i\omega\tau) d\tau = 1/(i\omega + 1/\tau_c) + 1/(1/\tau_c - i\omega) = (1/\tau_c - i\omega + 1/\tau_c + i\omega) / ((1/\tau_c + i\omega)(1/\tau_c - i\omega)) = 2/\tau_c / (1/\tau_c^2 + \omega^2) = 2\tau_c / (1 + \omega^2\tau_c^2) \quad (14)$

Ur (14) ser man att $J(0) = 2\tau_c$, som erfordrades i (10)

Om nu $\omega\tau_c \ll 1$ kan $\omega^2\tau_c^2$ försummas i nämnaren och $J(\omega) = 2\tau_c$

Är å andra sidan $\omega\tau_c \gg 1$ kan ettan i nämnaren försummas och $J(\omega) = 2/\omega^2\tau_c$, vilket raskt går mot noll.

Ansatsen (13) för en korrelationsfunktion är vanlig, ty den har egenskaper, som är fysikaliskt rimliga. För en del fall får man vid explicita beräkningar också en korrelationsfunktion av typ (13). Detta är dock alls inte alltid fallet.

En kvantmekanisk korrelationsfunktion för två komponenter av irreducibla tensoroperatorer T och S ges av

$$G(\tau) = \langle T_q^k(t) S_q^{k'} \rangle = \text{Tr}(\rho T_q^k(t) S_q^{k'}) \quad (15)$$

Här är ρ täthetsoperatoren för systemet, i detta fallet för molekyler i vätskan. T och S kan vara olika tensorer men är vanligen desamma.

$$T_q^k(t) = \exp(iHt) T_q^k \exp(-iHt) \quad (16)$$

med H som Hamiltonoperatoren för hela det betraktade systemet. För korrelationsfunktioner av standardkomponenter av irreducibla tensoroperatorer har Hubbard härlett en elegant sats.

$$\langle T_q^k(t) S_q^{k'} \rangle = \delta_{kk'} \delta_{-qq'} (-1)^q \langle T_0^k(t) S_0^k \rangle \quad (17)$$

Denna sats säger alltså att för att korrelationsfunktionen skall bli icke noll måste tensorerna vara av samma

ordning och komponenterna skall vara av motsatt tecken. Då är alla korrelationsfunktionerna proportionella mot de nollte komponenternas funktion. En mot (17) svarande sats gäller för de klassiska korrelationsfunktionerna av standardkomponenter av irreducibla tensorer.

$$G_{qq}^{kk'} = \overline{F_q^k(t) F_q^{k'}} = \delta_{kk'} \delta_{-qq'} (-1)^q \overline{F_0^k(t) F_0^k} = \delta_{kk'} \delta_{-qq'} (-1)^q g_{00}^k(t) \quad (18)$$

Som avslutning på detta avsnitt går jag igenom beviset av (17). Detta är i stort sett möjligt att genomföra med de kunskaper vi har från tidigare avsnitt med undantag för vissa relationer för Clebsch-Gordan koefficienter. Beviset innehåller inte något som är väsentligt för fortsättningen, men det tjänar som en vacker illustration till vad man kan åstadkomma med hjälp av tensoroperatorer. Problemet är att beräkna

$$\begin{aligned} \langle T_q^k(t) S_q^{k'} \rangle &= \text{Tr}(\rho \exp(iHt) T_q^k \exp(-iHt) S_q^{k'}) = \\ &= \text{Tr}(T_q^k \exp(-iHt) S_q^{k'} \rho \exp(iHt)) \equiv \text{Tr}(T_q^k W_q^{k'}(t)) \quad (19) \end{aligned}$$

I omskrivningen utnyttjades att spåret är invariant vid en cyklisk permutation av de ingående operatorerna. Detta är en välkänd sats, som gäller allmänt för operatorer och matriser. Operatorn $W_q^{k'}(t)$ har skrivits som om den vore en standardkomponent av en irreducibel tensoroperator, men detta återstår att visa. En viktig iakttagelse är nu att alla betydande termer i H för en vätska eller en gas är invarianta vid rotation av koordinatsystemet. Det enda undantagen är termer som kommer från magnetfältet och från växelverkan med kärnväggerna. Kan dessa försummas är H invariant vid rotationer. Man kan räkna med att vätskan är i termisk jämvikt så (X:26) gäller

$$\rho = \exp(-H/kT) / \text{Tr}(\exp(-H/kT)) \quad (20)$$

Är nu H invariant vid rotationer är g det också, ty g är en funktion av H . Låt oss nu undersöka hur $W_q^{k'}$ uppför sig vid rotationer

$$P(\Omega)W_q^{k'}P^{-1}(\Omega) = P(\Omega)\exp(-iHt)S_q^{k'}g\exp(iHt)P^{-1}(\Omega) = \\ = \exp(-iHt)P(\Omega)S_q^{k'}P^{-1}(\Omega)g\exp(iHt) \quad (21)$$

Således transformeras $W_q^{k'}$ på samma sätt som $S_q^{k'}$ vid rotationer. Är $S_q^{k'}$ en standardkomponent av en irreducibel tensoroperator är $W_q^{k'}$ det också och med samma ordning och samma komponent. Vid beräkandet av spåret i (19) är det lämpligt att välja en representation som är diagonal i J och m . Beteckna övriga kvanttal med τ

$$\text{Tr}(T_q^k W_q^{k'}(t)) = \sum_{\tau_1 J_1 m_1} \langle \tau_1 J_1 m_1 | T_q^k W_q^{k'}(t) | \tau_1 J_1 m_1 \rangle = \\ = \sum_{\tau_1 J_1 m_1} \sum_{\tau_2 J_2 m_2} \langle \tau_1 J_1 m_1 | T_q^k | \tau_2 J_2 m_2 \rangle \langle \tau_2 J_2 m_2 | W_q^{k'} | \tau_1 J_1 m_1 \rangle \quad (22)$$

På de olika matriselementen i summan kan Wigner-eckart-teoremet (VIII:28) användas

$$\langle \tau_1 J_1 m_1 | T_q^k | \tau_2 J_2 m_2 \rangle = \langle \tau_1 J_1 || T^k || \tau_2 J_2 \rangle \langle J_1 J_2 m_1 q - m_1 | J_1 J_2 k q \rangle \delta_{m_2, q - m_1} \quad (23)$$

$$\langle \tau_2 J_2 m_2 | W_q^{k'}(t) | \tau_1 J_1 m_1 \rangle = \langle \tau_2 J_2 || W^{k'}(t) || \tau_1 J_1 \rangle \cdot$$

$$\langle J_2 J_1 m_2 q' - m_2 | J_2 J_1 k' q' \rangle \delta_{m_1, q' - m_2} \quad (24)$$

där (VIII:19) använts. På grund av δ -relationerna i (23)

och (24) förenklas summorna över m_1 och m_2 i (22). Man har $m_1 = m_2 + q$ och $m_2 = m_1 + q' \Rightarrow q = -q'$ (25)

För $q' = q$ försvinner ena summationen i (22) ty $m_2 = m_1 - q$

$$\sum_{\tau_1 J_1} \sum_{\tau_2 J_2} \langle \tau_1 J_1 || T^k || \tau_2 J_2 \rangle \langle \tau_2 J_2 || W^{k'}(t) || \tau_1 J_1 \rangle \cdot \\ \sum_{m_1} \langle J_1 J_2 m_1 q - m_1 | J_1 J_2 k q \rangle \langle J_2 J_1 m_1 - q m_1 | J_2 J_1 k' - q \rangle \quad (26)$$

Nu kan man med Clebsch-Gordankoefficienternas egenskaper visa att summan över m_1 ger $(-1)^q$ om $k = k'$ om triangelolikheten $|J_2 - J_1| \leq k \leq (J_2 + J_1)$ är uppfylld. Annars ger summan

noll. Detta kan sammanfattas i

$$\begin{aligned} \langle T_q^k(t) S_q^{k'} \rangle &= \text{Tr}(T_q^{k W_q^{k'}}(t)) = \sum_{J_1 J_2} \tau_{1 J_1} \tau_{2 J_2} \langle \tau_{1 J_1} \| T^k \| \tau_{2 J_2} \rangle \\ &\cdot \langle \tau_{2 J_2} \| W_q^{k'}(t) \| \tau_{1 J_1} \rangle \delta_{qq'} \delta_{kk'} (-1)^q = \\ &= \langle T_0^k(t) S_0^k \rangle \delta_{qq'} \delta_{kk'} (-1)^q \end{aligned} \quad (27)$$

vilket skulle bevisas. Beviset av (17), som är en viktig sats publicerades först 1969 trots att härledningen som synes inte är kollosalt svår.

XII Relaxationsmekanismer

I avsnitt X infördes en störningshamiltonoperator med medelvärde noll och beroende av tiden. Det påpekades att denna operator beskrev de processer, som orsakar relaxationen. I (X:14) skrevs denna störning allmänt som en skalärprodukt av en tensor och en tensoroperator. Detta motiverades med att H alltid måste vara en skalär. Detta sätt att behandla problemet är fruktbart när man vill härleda allmänna ekvationer, men för att få en fysikalisk tolkning måste vi specificera tensorerna F i (X:14). En vanlig och fruktbar bild av relaxationsprocessen i vätskefas är att den Brownska rörelsen skapar tidsberoende magnetfält genom olika magnetiska egenskaper hos molekylerna. Detta lokala magnetfält inducerar sedan övergångar mellan spinnstillstånd.

För att få en allmän bild av skillnaden mellan interaktioner, som ger statiska bidrag till Hamiltonoperatorn, och sådana som ger relaxation kan det vara belysande att angripa problemet på ännu ett sätt. Den följande behandlingen är speciellt viktig för förståelsen av de extra fenomen, som uppträder då NMR-experimentet utföres i anisotropa lösningar.

För en molekyl i vätskefas har vi förutom spinnvariablerna en stor mängd positionskoordinater i rummet för kärnor och elektroner. Vi är intresserade av interaktioner på spinsystemet och således tar vi bara hänsyn till de termer i hamiltonoperatorn, som innehåller spinnoperatorer. Kalla en allmän tensoroperator verkande på spinn för A^k och en allmän tensor, som är en funktion av

elektron och kärn-rumskoordinater F^k . Slutligen kan vektorn beskrivande det yttre magnetfältet skrivas B^1 .

Alla interaktioner på ett spinnsystem kan nu sammanfattas med hjälp av skalärprodukten (VIII:30)

$$H = \sum_q B_{-q}^1 A_q^1 (-1)^q + \sum_r \sum_q (-1)^q F_{-q,r}^k A_{q,r}^k \quad (1)$$

där r summerar över olika interaktioner. Är nu $F_{-q,r}^k$ oberoende av magnetfältet kan det betraktas som en konstant i ett molekylfixerat koordinatsystem. Detta innebär visserligen en inskränkning till intramolekylära interaktioner, men generaliseringen till intermolekylära är ganska trivial. På grund av kopplingen med magnetfältet är det lämpligt att fastlägga spinnoperatorerna i ett laboratoriefixerat koordinatsystem. Transformationen av $A_{q,r}^k$ från molekylfixerat till lab-fixerat system ger

$$P(\Omega) A_{q,r}^k P^{-1}(\Omega) = \sum_q A_{q,r}^k D_{q,q}^k(\Omega) \quad (2)$$

enligt (VIII:7). Ω står för de tre Eulervinklarna (α, β, γ) . (2) i (1) ger

$$H = -\omega_0 I_z + \sum_r \sum_q (-1)^q F_{-q,r}^k A_{q,r}^k D_{q,q}^k(\Omega) \quad (3)$$

För en molekyl, som rör sig snabbt i en vätska, får man nu ta medelvärde över alla riktningar. Hela riktningsberoendet ligger i rotationsmatriselementen $D_{q,q}^k(\alpha, \beta, \gamma)$. I analogi med (VIII:31) blir detta

$$D_{q,q}^k(\alpha, \beta, \gamma) = 1/(8\pi^2) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} D_{q,q}^k(\alpha, \beta, \gamma) d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \quad (4)$$

om lösningen är isotrop. Är den anisotrop måste man införa en viktfactor i integralen. Ur (VIII:31) ser man att

$$D_{00}^0(\alpha, \beta, \gamma) = 1 \quad (5)$$

och alltså en konstant. Sätter man in denna konstant i (4) kan ortogonalitetsrelationerna i (VIII:31) användas och

$$D_{q,q}^k(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{k0} \quad (6)$$

Tas medelvärde över alla riktningar i ekv. (3) kvarstår alltså endast termer med $k = 0$. Detta ger Hamiltonoperatorn i avsnitt VII. Termerna med $k \geq 1$ ger inget bidrag till den tidsberoende Hamiltonoperatorn men ger relaxation. Från (VIII:16, 25, 26) kan vi genast ange hur spinnoperatorn i skalärprodukten

$$\sum_q (-1)^q F_{-q}^k T_q^k \quad (7)$$

ser ut. För $k=1$ har vi

$$T_{\pm 1}^1 = \mp 1/\sqrt{2} I_{\pm}, T_0^1 = I_z \quad (8)$$

och på motsvarande sätt för $k=2$. Varje relaxationsmekanism motsvaras av en skalärprodukt (7). Detta sistnämnda är inte givet ty relaxationsmekanismer har historiskt sett introducerats utan referens till skalärprodukter av typ (7). Det är ett intressant exempel på de irreducibla tensoroperatorernas styrka att trots att man nått fram till Hamiltonoperatorerna som beskriver relaxation på ett något osystematiskt sätt kan dessa operatorer alltid skrivas som i ekv (7) med en enkel summa.

Alla interaktioner mellan kärna och omgivning är av elektro-magnetiskt ursprung. Därför är det givande att utveckla det elektromagnetiska fältet kring en kärna i en så kallad multipol-expansion. Nu hör inte sådana ting till det som en fysikalisk kemist vanligen kan, men det kan vara belysande att se varifrån termer som dipol och kvadrupol

kommer. En multipol är en irreducibel tensor T^k .

Multipolens namn ges av ett prefix som anger ett antal av 2^k . En dipol har $k=1$ och en kvadrupol $k=2$ o.s.v.

Elektriska och magnetiska multipoler skiljer sig genom att de har olika paritet så för en elektrisk är pariteten $(-1)^k$ och för en magnetisk $(-1)^{k+1}$. Pariteten anger hur tensorn uppför sig vid inversion av koordinatsystemet. Nu är det experimentellt funnet att kärnors vågfunktioner är av jämn paritet. Av detta följer för elektriska multipoler att $k=0,2,4$ eller med andra ord kan kärnan ha elektrisk laddning elektriskt kvadrupolmoment men inte elektriskt dipolmoment. Å andra sidan kan en kärna ha magnetisk dipolmoment men inte "magnetisk laddning". Efter detta mellanspel om multipoler är det tid att behandla enskilda relaxationsmekanismer.

A. Dipol-dipol relaxation

Dipol-dipol relaxationen är den viktigaste relaxationsmekanismen för kärnor med $I=1/2$. Den är också den historiskt viktigaste och det var för denna relaxationsmekanism de första teorierna utvecklades. En kärna med spinn kan betraktas som en magnetisk dipol. Denna dipol skapar ett avstånds- och riktningsberoende magnetfält runt sig och en annan kärna med spinn växelverkar med detta magnetfält och allt efter molekylrörelsen ändrar sig denna växelverkan. Från klassisk fysik är denna växelverkan välkänd och inter-

aktionsenergin ges av

$$V_{ij} = \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j / r_{ij}^3 - 3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) / r_{ij}^5 \quad (9)$$

Genom relationen

$$\vec{\mu} = \hbar \gamma \vec{I} \quad (10)$$

kan man som en korrespondensrelation skriva upp Hamiltonoperatorn som svarar mot V_{ij}

$$\hat{H}_{ij} = \hbar^2 \gamma_i \gamma_j (r_{ij}^{-3} \vec{I}^i \cdot \vec{I}^j - 3r_{ij}^{-2} (\vec{I}^i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{I}^j \cdot \vec{r}_{ij})) \quad (11)$$

Hamiltonoperatorn (11) har ett ganska komplicerat utseende och i stället för att som t.ex i P.Pyykkös kompendium explicit verifiera att den är av typen (7) skall vi lösa problemet på ett mer systematiskt sätt. En dipol-dipol växelverkan beror bl.a. av en produkt av två första ordningens tensoroperatorer. En sådan produkt (obs ej skalärprodukt) bör ge upphov till en andra ordningens tensoroperator. Denna operator opererar på två olika spinnfunktioner och är alltså av typen (VIII:26). Detta skulle då ge spinndelen av operatorn. Rumsdelen måste följaktligen också vara en andra ordningens tensor och ges av klotytfunktionerna (VIII:27). Är alla kärn-kärn avstånd konstanta kan klotytfunktionerna av vinklarna θ och ϕ väljas annars är valet med de cartesiska koordinaterna bättre. Vi har nu

$$H = \alpha \sum_q (-1)^q Y_{-q}^{ij} A_q^{ij} \quad (12)$$

och det återstår endast att bestämma konstanten α . Detta göres genom identifiering mellan (11) och (12). Om en sådan identifiering är möjlig verifieras också riktigheten i ansatsen med andra ordningens tensorer. Välj specialfallet $\vec{r}_{ij} = (0,0,r_{ij})$. Ekv. (11) ger då

$$H_{ij} = \hbar \gamma_i \gamma_j r_{ij}^{-3} (\vec{I}^i \cdot \vec{I}^j - 3 I_z^i I_z^j) \quad (13)$$

Operatorn i parentesen är T_0^2 i ekv (VIII:26) så när som på en konstant. (12), (13) och (VIII:24,26) ger

$$\alpha \frac{2}{\sqrt{6}} (3 I_z^i I_z^j - \vec{I}^i \cdot \vec{I}^j) = \hbar \gamma_i \gamma_j r_{ij}^{-3} (\vec{I}^i \cdot \vec{I}^j - 3 I_z^i I_z^j)$$

$$\alpha = -3 \hbar \gamma_i \gamma_j r_{ij}^{-3} \quad (14)$$

Genom ekvationerna (VIII:24), (VIII:26), (12) och (14) är nu Hamiltonoperatorn vid dipolrelaxation bestämd.

B. Kvadrupolrelaxation

Mekanismen bakom kvadrupolinteraktionen mellan omgivning och kärna är svårare att intuitivt förstå. Har man väl accepterat att detta är en riktningsberoende interaktion kan man kanske förstå att när molekylén roterar induceras övergångar mellan de olika spinnivåerna trots att man inte har något magnetfält associerat till interaktionen. Ovan så påpekas det att en kärna

kan ha ett elektriskt kvadrupolmoment och i avsnitt VIII såg vi att villkoret var att $I \geq 1$ för kärnan. Ett kvadrupolmoment växelverkar definitionsmässigt med elektriska fältgradienter, som alltså representeras av irreducibla tensorer av andra ordningen. Förståelsen av att kvadrupolinteraktionerna påverkar spinnivåerna underlättas kanske av att det i avsnitt V påpekades att existensen av ett spin hos ett system, i detta fall atomkärnan, är intimt förknippad med att systemet förblir invariant vid rotation av koordinatsystemet. Det är ^{därför} inte förvånande att spinnivåerna påverkas om man har en kvadrupolinteraktion som inte är rotationsinvariant. Låt kvadrupolmomentet representeras av en irreducibel tensoroperator Q^2 och fältgradienten vid kärnan är tensorn V^2 . Interaktionen ges av

$$\sum_q (-1)^q V_q^2 Q_q^2 \quad (15)$$

Q^2 är en operator som i princip verkar på alla interna kärnkoordinater och är därför en komplicerad operator, men från Wigner-Eckart teoremet och relationen (VIII:25) kan vi finna den delen av operatoren som opererar på egenfunktionerna till I_z . Eftersom övriga kärnenergier är mycket höga kan vi betrakta det reducerade matriselementet $\langle \tau I || Q^2 || \tau I \rangle$ som en konstant. Alltså kan operatoren Q^2 ersättas med en annan operator A^2 gånger en proportionalitetskonstant. Fältgradienttensorn ges inte direkt av någon av ekvationerna i avsnitt VIII.

Beteckna

$$\frac{\partial V}{\partial x \partial y} = V_{xy} \quad (16)$$

och analogt för andra derivator. V är den elektrostatiska

potentialen och det är underförstått att derivatan tas vid kärnan. Man har vilket gäller alla skalära funktioners andraderivator för vilka $\Delta f = 0$

$$V_{\pm 2}^2 = 1/2(V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy})$$

$$V_{\pm 1}^2 = \mp(V_{xz} \pm iV_{yz}) \quad (17a-c)$$

$$V_0^2 = \frac{\sqrt{6}}{2} V_{zz}$$

Hamiltonoperatören ges nu av

$$H = \beta \sum_q (-1)^q V_{-q}^2 A_q^2 \quad (18)$$

Proportionalitetskonstanten har egentligen mest kärnteoretiskt intresse. Den är

$$\beta = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \quad (19)$$

eQ kallas kärnans kvadrupolmoment.

De olika numeriska konstanterna i (17) och (VIII:25) kan skifta från författare till författare och man måste vara försiktig när man läser andra arbeten.

C. Spinn-rotation växelverkan

Att relaxationen som åstadkoms av en spinn-rotation växelverkan, kan vara av betydelse föreslogs först i början av 1960-talet. Idén är att till varje impulsmoment $J \neq 0$ är associerad en magnetisk dipol, som ger upphov till ett magnetfält,

som i sin tur växelverkar med kärns spinnet. För de allra flesta molekyler, med undantag för övergångsmetallkomplex, gäller att elektronerna har nettoimpuls moment noll varför deras rörelse inte ger något bidrag till relaxationen. För en molekyl i gasfas gäller däremot oftast att den har ett nettoimpulsmoment $\vec{J}$. Det är detta förhållande som utnyttjas i mikrovågsspektroskopi. Det magnetfält $\vec{B}$ molekylrotationen genererar vid kärnan skrives ofta

$$\vec{B} = \hbar \underline{C} \cdot \vec{J} \quad (20)$$

där $\underline{C}$ är en symmetrisk ($C_{xy} = C_{yx}$) kartesisk tensor av typ (VIII:1). På samma sätt som i avsnitt VIII kan den skrivas som en summa av en nollte och en andra ordningens irreducibel tensor. (20) kan nu skrivas med standardkomponenter av

$$\frac{1}{\hbar} \vec{B}_q^1 = C^0 J_q + \sum_{q_1 q_2} C_{q_1 q_2}^2 J_{q_1}^1 J_{q_2}^1 \langle 21 q_1 q_2 | 211 q \rangle \quad (21)$$

Den första termen i (21) kommer från den skalära delen av $\underline{C}$ och $C^0 = \frac{1}{3} \text{Tr } \underline{C}$ (22). Den andra termen har ett mer komplicerat utseende och den tjänar enbart som en illustration till hur man med hjälp av Clebsch-Gordon koefficienter kan bilda standardkomponenter av en tensor genom en produkt av två andra. Tidsvariation i $\vec{B}$ kan nu åstadkommas på två sätt. Eftersom $\underline{C}$ är konstant i ett molekyelfixerat koordinatsystem ser man från (21) att en omorientering av molekylen skapar ett tidsberoende i den andra termen. Dessutom ändras både den första termen och den andra om molekyllens impulsmoment $\vec{J}$ ändras. Härledningen av spinn-rotations-interaktions-tensorn $\underline{C}$ är komplicerad. $\underline{C}$ är nära relaterad till den paramagnetiska skifttensorn σ_p och kan härledas med samma metoder som σ_p .

Man vet alltså att när σ_p är stor är C stor av vilket följer att spinn-rotations interaktionen är mer betydelsefull för fluorkärnor än för protoner. Begränsningen till gasfas gjordes ovan enbart för begriplighetens skull och är inte nödvändig. Även i vätskor kan spinn-rotationsinteraktionen vara betydelsefull. På grund av den starka växelverkan mellan molekyler i vätskor behåller en molekyl sitt impulsmoment endast mycket korta tider och korrelationstiden för spinn-rotationsinteraktionen blir kort. Höjer man temperaturen blir vätskans uppförande mera gaslik, interaktionerna mellan molekylerna blir relativt sett mindre betydelsefull, och ^{den} tidsomvärt molekyl har ett visst impulsmoment ökar, vilket medför att korrelations-tiden ökar. Växelverkan mellan kärnspinnet och magnetfältet B är på vanligt sätt

$$H = \vec{I} \cdot \vec{B} = \sum_q (-1)^q I_{-q}^1 B_q^1 \quad (23)$$

och interaktionen ges alltså av en första ordningens tensor-operator i kärnspinnet.

D. Övriga relaxationsmekanismer i vätskor

Förutom de tre i detalj behandlade relaxationsmekanismerna finns det naturligtvis andra. En av dessa är relaxation genom anisotropt skift. I den statiska Hamiltonoperatören uppträder skiftet som en konstant eller med andra ord som en tensor av nollte ordningen. Det finns dock skifttermer som är tensorer av högre ordning och som vi sett ovan ger dessa relaxation. Ordet

anisotrop är i detta sammanhang synonymt med icke skalärt. Anisotropin i skiftet gör att det effektiva fältet vid kärnan är beroende av molekylorienteringen och när molekylsnurrar får man ett tidsberoende magnetfält. Denna relaxationsmekanism skiljer sig från de tidigare behandlade i det att om man fastlagt magnetfältets riktning så är interaktionen på grund av de anisotropa skiftet ej rotationsinvariant. Detta helt enkelt för att skifttermen ju är magnetfältsberoende. En lustig konsekvens av detta är som Pyper har påpekat att vid relaxation på grund av anisotropi skift blir aldrig $T_1 = T_2$. I stället är vid snabb molekylrotation $T_1/T_2 = 7/6$. I närvaro av oparade elektroner i molekylerna kan en rad relaxationsmekanismer förekomma. Den mest bekanta är den vanliga dipolrelaxationen som i A. Det är dock ibland så att elektronspinnets relaxationstid är mindre än korrelationstiden för molekylrörelsen. I detta fall åstadkommes det tidsberoende magnetfältet av spinnrelaxationen. Har man en skalär koppling mellan elektronspinn och kärnspinn $H = A \vec{I} \cdot \vec{S}$ kan man på samma sätt tänka sig tidsberoende i S. Kopplingen åstadkommer också att kärnspinn och elektronspinnivåer i en viss liten utsträckning blir blandade. För $I=1/2$ och $S=1/2$ har man energinivåerna

- | | S | I |
|----|---------------|---|
| 1. | $ +1/2,$ | $+1/2\rangle$ |
| 2. | $\beta +1/2,$ | $-1/2\rangle + \alpha -1/2, 1/2\rangle; \alpha = \frac{1}{2} A/(\omega_S - \omega_I)$ |
| 3. | $\beta -1/2,$ | $+1/2\rangle + \alpha 1/2, -1/2\rangle; \beta = (1 - \alpha^2)^{1/2}$ |
| 4. | $ -1/2,$ | $-1/2\rangle$ |

Om nu elektronspinnets relaxering är mycket snabbare än kärnspinnets fås huvudsakligen övergångar mellan nivå 1 och 3 och mellan 2 och 4. Dessa övergångar representerar dock ändringar i kärnspinn i en utsträckning av α och även om α är litet kan övergångarna ge relaxation av kärnspinnets om elektronspinnets relaxation är snabb.

XIII. Olika relaxationsteorier

Under de första kärnresonansexperimenten framkom många överraskande resultat. Ett av dem var att resonanserna från vätskeformiga prov var mycket smalare än de lokala fält man visste fanns. Den första förklaringen till detta gavs av Blombergen, Purcell och Pound 1948. De betraktade en dipolväxelverkan mellan kärnspinnen som en störningsterm och beräknade T_1 genom att bestämma övergångssannolikheter med vanlig andra ordningens störningsteori. T_2 bestämdes på ett något mindre tillfredsställande sätt, ty för detta fall kan inte ett enkelt övergångssannolikhetsresonans genomföras. Även om BPP-teorin i sin första utformning hade vissa svagheter förklarade den på ett tillfredsställande sätt de experimentella resultaten. Alla senare utformningar utom en har byggts på de grundläggande principerna i BPP-teorin. Undantaget utgörs av en teori presenterad i en serie arbeten av Kubo, Tomita och Anderson 1953-54. Dessa utgick från en teori om stokastiska och irreversibla processer, och utvecklade den på ett sätt

som belyses i ett speciellt avsnitt senare. Den på täthetsmatriser baserade formuleringen av relaxationsproblemen introducerades av Wangness och Bloch 1953. Deras teori klarlades av Redfield 1957. Senare har följt formuleringar i något olika skepnad av Hubbard 1961 och Abragam i hans bok 1962. De senaste tillskotten har givits av Hoffman och Pyper som båda har använt sig av superoperatorer i sina formuleringar. Även om alla dessa formuleringar har väldigt mycket gemensamt använder de sig till en viss del av sina egna begrepp och beteckningar, vilket gör att det inte alltid räcker att bara känna till en av dem om man vill följa med i litteraturen. Dessutom är de olika formuleringarna ofta olika lämpade för olika problem, vilket gör det nyttigt att ha en översikt.

BPP-teorin kommer inte att behandlas i detalj, men det kan vara av visst historiskt intresse att se på huvuddragen i teorin. I originalartikeln behandlades enbart dipol-dipolrelaxation. Denna dipol-dipol växelverkan behandlades som en tidsberoende störning där Hamiltonoperatören delades upp i

$$H = A+B+C+D+E+F \quad (1)$$

som finns beskrivet hos Slichter, Carrington-McLachlan och P. Pyykkö. Denna uppdelning är för övrigt bara ett något förtäckt sätt att dela upp H i produkter av komponenter av irreducibla tensoroperatorer. $A+B$ svarar mot $q=0$ och C och D mot $q=\pm 1$ och E och F mot $q=\pm 2$ i (XII:7). I ett fast prov ger endast termer med $q=0$ bidrag till första ordning i störningen, ty endast för dessa termer är matriselement $\langle m | A_q | m \rangle \neq 0$ (2)

Uppgift 1. Varför?

Rör sig däremot omgivningen fås relaxationseffekter. Med användande av andra ordningens störningsteori visas att storleken av tidsberoendet beror av spektraltätheterna $J(\omega)$ hos rörelsen. Är nu $J(\omega_0)$ och $J(2\omega_0) \neq 0$ ger termerna C, D, E och F att sannolikheten $P_{\Delta m}(t)$ för övergång mellan olika spinnstillstånd blir ändlig. Detta innebär ett energiutbyte med omgivningen och alltså T_1 relaxation. Man kan inte använda sig av enkla övergångssannolikhetsresonemang för att erhålla linjebredder. Detta på grund av att en ändring i magnetiseringen vinkelrätt mot magnetfältet medför inget energiutbyte. BPP påstod att orsaken till linjebreddning kunde delas upp på två olika bidrag. Sekulär breddning som orsakades av A+B, och livstidsbreddning eller Heisenberg-breddning som orsakas av att termerna C, D, E och F ger en begränsad livstid åt varje nivå. BPP lyckades också visa att omgivningens rörelse hade den effekten att bidraget i linjebreddningen från A och B reducerades med en faktor $J(0)$ jämfört med fast prover. Det var egentligen detta resultat som var det viktiga och nya. Möjligen ^{är} en svaghet i teorin är att för $J(0)=J(\omega)=J(2\omega)$ (4), vilket vanligen gäller för vätskor får man

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad (5) \quad \text{och}$$

$$\frac{1}{2T_1} = \frac{1}{T_2^S} = \frac{1}{T_2^L} \quad (6)$$

där $1/T_2^S$ betecknar den sekulära breddningen och $1/T_2^L$ livstidsbreddningen. Likhetererna (5) och (6) är för slående för att vara uppkomna av en slump, vilket den fysikaliska bilden bakom BPP-teorin antyder.

XIV Abragams formulering. Dipolrelaxation.

Abragams formulering av relaxationsteorin utmärker sig av att den enbart använder sig av operatorekvationer. Man löser aldrig ut några enskilda matriselement i tät-hetsoperatoren, utan man beräknar väntevärdet av en obser-vabel Q genom att bilda $\text{Tr}(\rho Q)$ och sedan se hur detta uttryck varierar i tiden. Fördelen med denna metod är att den är relativt sett enkel och att väntevärdet av den makroskopiska storheten erhålles direkt. En brist är att metoden inte är helt generell. Den fungerar bra enbart när T_1 respektive T_2 är väldefinierade. Vid icke exponentiell relaxation erhålles inga direkta resultat. Relaxationsproblemet innebär att söka väntevärdena $\langle \bar{I}_z \rangle$ och $\langle \bar{I}_x^* \rangle$ och deras tidsbe-roende. Tag som exempel

$$\langle \bar{I}_z \rangle = \text{Tr}(\bar{\rho} I_z) = \text{Tr}(\bar{\rho}^* I_z) \quad , \text{ty} \quad I_z^* = I_z \quad (1)$$

Det sista i enlighet med (X:17,18). Detta inses också av att en övergång till det i xy-planet roterande koor-dinatsystemet inte bör påverka vektorer i z-riktningen. Tidsderivering av (1) ger

$$\frac{\partial \langle \bar{I}_z \rangle}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \text{Tr}(\bar{\rho} I_z) = \text{Tr}(\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} I_z) \quad (2)$$

Från (X:26) kan man substituera värdet på $\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t}$ på $\bar{\rho}^*(t)$. Detta ger ett uttryck, som innehåller spåret av en komplicerad kommutator. I många fall kan man visa att denna kommutators väntevärde är proportionellt mot $\text{Tr}(\bar{\rho}^*(t) I_z)$ och man får i så fall en ekvation

$$\frac{\partial \langle \bar{I}_z \rangle}{\partial t} = \text{konstant} \text{Tr}(\bar{\rho}^*(t) I_z) = -1/T_1 \langle \bar{I}_z \rangle \quad (3)$$

Detta uttryck skiljer sig något från det från Bloch-ekvationerna väntade

$$\frac{\partial \langle \bar{I}_z \rangle}{\partial t} = -1/T_1 (\langle \bar{I}_z \rangle - \langle \bar{I}_z \rangle_0) \quad (4)$$

där $\langle \bar{I}_z \rangle_0$ är jämviktsvärdet. Detta illustrerar en allvarlig svaghet i den halvklassiska formuleringen av relaxationsteorin vi har använt. I och med att omgivningen rörelse behandlas helt klassiskt framkommer det inte på ett naturligt sätt att övergångar i spinnsystemet med

$\Delta m = +1, 2$ är något mer sannolika än övergångar med

$\Delta m = -1, 2$ så att relaxationen verkligen sker mot det

termiska jämviktsvärdet. För att råda bot på detta ersät

ter man överallt $\bar{\rho}^*(t)$ med $\bar{\rho}^*(t) - \rho_T$ (5)

där ρ_T står för täthetsoperatoren vid termisk jämvikt.

Detta är ett typiskt ad hoc antagande, och genom att behandla omgivningen kvantmekaniskt får man ekvationer,

som helt motiverar substitutionen (5).

Efter denna översikt är det dags att gå in på konkreta räkningar. Med substitutionen (5) och (XI:2) i (X:26) fås

$$\frac{\partial (\bar{\rho}^*(t) - \rho_T)}{\partial t} = - \sum_{pqrs} (-1)^{p+q} \left[[(\bar{\rho}^*(t) - \rho_T), A_{pr}], A_{qs} \right] \cdot \exp(i(\omega_{pr} + \omega_{qs})t) \int_0^\infty G_{-p-q}(\tau) \exp(+i\omega_{pr}\tau) d\tau \quad (6)$$

Med ortogonalitetsrelationerna (XI:18) kan en första

förenkling av (6) ernås (streckat över ρ utelämnas här och i fortsättningen)

$$\frac{\partial (\bar{\rho}^*(t) - \rho_T)}{\partial t} = - \sum_{prs} \left[[(\bar{\rho}^*(t) - \rho_T), A_{pr}], A_{-ps} \right] \cdot \exp(i(\omega_{pr} + \omega_{-ps})t) (-1)^p \int_0^\infty G_{00}(\tau) \exp(i\omega_{pr}\tau) d\tau \quad (7)$$

Studeras nu ändringar i $\bar{\rho}^*(t)$ över tider Δt så långa att approximationerna i avsnitt X gäller, är faktorn

$$\exp(i(\omega_{pr} + \omega_{-ps})t) \quad (8)$$

en så snabbt oscillerande funktion att medelvärde över Δt

$$1/\Delta t \int_t^{t+\Delta t} \exp(i(\omega_{pr} + \omega_{-ps})t) dt \quad (9)$$

är noll om ej $\omega_{pr} = -\omega_{ps}$, vilket med jämförelse i (X:23,24) ger att $s = -r$ (10)

För det fall $\omega_{0i} \approx \omega_{0j}$ i (X:23,24) gäller inte denna slutsats, men i det fallet är summeringsindexen r och s överflödiga. (7) blir nu

$$\frac{d(\langle \mathbf{g}^*(t) - \mathbf{g}_T \rangle)}{dt} = - \sum_{pr} \left[\left[\langle \mathbf{g}^*(t) - \mathbf{g}_T \rangle, A_{pr} \right], A_{-p-r} \right] (-1)^p \int_0^\infty G_{00}(\tau) \exp(i\omega_{pr}\tau) d\tau \quad (11)$$

Integralen

$$\int_0^\infty G_{00}(\tau) \exp(i\omega_{pr}\tau) d\tau = j(-\omega_{pr}) \quad (12)$$

är på grund av den exponentiella faktorn ett komplext tal. Man ser från (2) att kommande manipulationer utifrån (11) enbart innebär att ta spåret över spinnvariablerna och att $j(-\omega_{pr})$ blir en konstant, som multipliceras med hela tiden. En mer ingående analys visar att det är enbart den reella delen av $j(-\omega_{pr})$, som ger relaxation.

Den komplexa delen motsvarar ett litet andra ordningens skift. Det enklaste sättet att eliminera de komplexa delarna i $j(-\omega_{pr})$ är att utsträcka den nedre integrationsgränsen till $-\infty$, ty då tar de imaginära delarna ut varandra. Detta på grund av att $G(\tau)$ är reell och en jämn funktion i τ (XI:5). Man ersätter (12) med

$$1/2 \int_{-\infty}^{+\infty} G_{00}(\tau) \exp(i\omega_{pr}\tau) d\tau = 1/2 J_{00}(-\omega_{pr}) \quad (13)$$

i ekvation (11). Detta är korrekt endast så länge

$$\left[\left[\langle \mathbf{g}^*(t) - \mathbf{g}_T \rangle, A_{pr} \right], A_{-p-r} \right] = \left[\left[\langle \mathbf{g}^*(t) - \mathbf{g}_T \rangle, A_{-p-r} \right], A_{pr} \right] \quad (14)$$

ty på grund av att $\omega_{pr} = -\omega_{-p-r}$ fås

$$\int_0^\infty G_{00}(\tau) \exp(i\omega_{pr}\tau) d\tau = \int_{-\infty}^0 G_{00}(\tau) \exp(i\omega_{-p-r}\tau) d\tau \quad (15)$$

(14) och (15) ger att bidragen till (11) är lika stora

för (12) och (13). Gäller inte (14) så innebär substitutionen av (13) en introduktion av en komplex term. För vi komplexa termer, när vi senare beräknar kommutatorer av typ (14), så vet vi att dessa är artefakter, som kommer av approximationen att ersätta (12) med (13). Är dessa komplexa termer små så kan de bara negligeras, är de stora får man se upp. Ekvation (11) blir nu

$$\frac{\partial}{\partial t} (g^*(t) - g_T) = 1/2 \sum_{pr} (-1)^p \left[[g^*(t) - g_T, A_{pr}], A_{-p-r} \right] J_{00}(-\omega_{pr}) \quad (17)$$

Det påpekades i inledningen till avsnittet, att det är i och för sig inte täthetsoperatorns tidsvariation vi är intresserade av utan tidsvariationen i fysikaliska observabler. Låt en sådan observabel representeras av en operator Q .

$$\langle \bar{Q} \rangle = \text{Tr}(g Q) \quad (18)$$

$$\frac{\partial \langle \bar{Q} \rangle}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \text{Tr}(g Q) = \text{Tr} \left(\frac{\partial g}{\partial t} Q \right) \quad (19)$$

$$\frac{\partial \langle Q^* \rangle}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \text{Tr}(g^* Q) = \text{Tr} \left(\frac{\partial g^*}{\partial t} Q \right) \quad (20)$$

Genom att multiplicera (17) med Q och ta spåret fås

$$\frac{\partial \langle Q^* \rangle}{\partial t} = -1/2 \sum_{pr} (-1)^p J_{00}(-\omega_{pr}) \text{Tr} \left(\left[[g^*(t) - g_T, A_{pr}], A_{-p-r} \right] Q \right) \quad (21)$$

Det gäller för spår att de är invariants vid en cyklisk permutation av en produkt av operatorer

$$\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(CAB) = \text{Tr}(BCA) \quad (22)$$

Exempel 1: Bevisa $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$ (23)

Lösning: $\text{Tr}(AB) = \sum_n (AB)_{nn} = \sum_{np} A_{np} B_{pn} = \sum_{np} B_{pn} A_{np} = \sum_p (BA)_{pp} =$

$= \text{Tr}(BA)$ Q.E.D. A_{np} betyder $\langle \phi_n | A | \phi_p \rangle$ där $\{\phi_i\}$ är en bas.

Exempel 2: Bevisa $\text{Tr}([A, B], C) D = \text{Tr}([D, C], B) A$ (24)

Lösning: $\text{Tr}([A, B], C) D = \text{Tr}(ABCD - BACD - CABD + CBAD) = \text{Tr}(BCDA - CDBA - BDCA + DCBA) = \text{Tr}([D, C] BA - B [D, C] A) = \text{Tr}([D, C] B) A$ VSB:

(24) i (21) ger

$$\frac{d\langle \bar{Q} \rangle}{dt} = 1/2(-1) \sum_{pr} (-1)^{p_{J_{00}}} (-\omega_{pr}) \text{Tr}([[Q, A_{-p-r}], A_{pr}] (\rho^*(t) - \rho_t)) =$$

$$= -1/2 \sum_{pr} (-1)^{p_{J_{00}}} (-\omega_{pr}) \langle [[Q, A_{-p-r}], A_{pr}] \rangle - \langle [[Q, A_{-p-r}], A_{pr}] \rangle_0 \quad (25)$$

Tidsderivatan av $\langle \bar{Q} \rangle$ ges här av en summa över en konstant multiplicerad med väntevärdet av en kommutator innehållande Q. Är nu observabeln Q och relaxationsmekanismen givna är det bara ett tekniskt problem att beräkna kommutatorn. Ekvation (25) är den grundekvation Abragam använder för att behandla specifika relaxationsmekanismer. De sista stegen fram till erhållandet av en relaxationstid kommer här att illustreras med dipolrelaxation. Vill man beräkna T_1 söker man en ekvation

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -1/T_1 (\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0) \quad (26)$$

I (25) är det då bara att ersätta Q med I_z i enlighet med (1). Eftersom man vid dipolrelaxation har minst två spinn i och j närvarande är det inte självklart om I_z är $I_z^i + I_z^j$, I_z^i eller I_z^j . Är i och j identiska spinn kan enbart $I_z^i + I_z^j$ observeras och det är väntevärdet av denna observabel vi vill beräkna. Är å andra sidan $\omega_{0i} \neq \omega_{0j}$ så att i och j kan observeras separat är det meningsfullt att beräkna väntevärdena $\langle I_z^i \rangle$ och $\langle I_z^j \rangle$ separat. Då det senare fallet är mer generellt än det förra ges här den mera allmänna härledningen. I gränsen då $\omega_{0i} \approx \omega_{0j}$ övergår de två fallen i varandra. Då operatorerna A_{pr} finns i (X:22,23,24) återstår det endast att beräkna väntevärde av kommutatorerna i (25). På grund av (14) räcker det att beräkna termer med $p=0,1,2$. Beräkningen av kommutatorerna är principiellt enkel men tekniskt något kladdig. Räkningarna genomföres här för exeplets skull.

$$\begin{aligned}
4 \left[\left[I_z^i, A_2 \right], A_{-2} \right] &= \left[\left[I_z^i, I_+^i I_-^j \right], I_-^i I_-^j \right] = \left[\left[I_z^i, I_+^i \right] I_-^j, I_-^i I_-^j \right] = \\
&= \left[I_+^i I_+^j, I_-^i I_-^j \right] = \left[I_+^i, I_-^i \right] I_+^j I_-^j + I_-^i I_+^i \left[I_+^j, I_-^j \right] = \\
&= 2I_z^i (I_x^j{}^2 + I_y^j{}^2 - i(I_x^j I_y^j - I_y^j I_x^j)) + 2I_z^j (I_x^i{}^2 + I_y^i{}^2 + i(I_x^i I_y^i - I_y^i I_x^i)) = \\
&= 2I_z^i (I_x^j{}^2 + I_y^j{}^2) + 2I_z^j (I_x^i{}^2 + I_y^i{}^2) \quad (27)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
4 \left[\left[I_z^i, A_{11} \right], A_{-1-1} \right] &= \left[\left[I_z^i, I_+^i I_z^j \right], I_-^i I_z^j \right] = - \left[I_+^i I_z^j, I_-^i I_z^j \right] = - \left[I_+^i, I_-^i \right] I_z^j{}^2 \\
&= -2I_z^i I_z^j{}^2 \quad (28)
\end{aligned}$$

$$4 \left[\left[I_z^i, A_{12} \right], A_{-1-2} \right] = - \left[\left[I_z^i, I_z^i I_+^j \right], I_z^i I_-^j \right] = 0 \quad (30)$$

$$\left[\left[I_z^i, A_{00} \right], A_{00} \right] = \left[\left[I_z^i, I_z^i I_z^j \right], I_z^i I_z^j \right] = 0 \quad (31)$$

$$\begin{aligned}
24 \left[\left[I_z^i, A_{01} \right], A_{0-1} \right] &= \left[\left[I_z^i, I_+^i I_-^j \right], I_-^i I_+^j \right] = \left[I_+^i I_-^j, I_-^i I_+^j \right] = \\
&= 2(I_z^i I_-^j I_+^j - I_-^j I_-^i I_+^i) = 2I_z^i (I_x^j + I_y^j - I_z^j) - 2I_z^j (I_x^i + I_y^i - I_z^i) \quad (31)
\end{aligned}$$

Då nu kommutatorerna är beräknade återstår det att ta väntevärdet av operatorerna. Vid denna beräkning är det lämpligt att använda följande approximativa samband:

$$\langle I^i I^j \rangle = \langle I^i \rangle \langle I^j \rangle \quad (32)$$

$$\langle I_x^2 \rangle = \langle I_y^2 \rangle = \langle I_z^2 \rangle = I(I+1)/3 \quad (33)$$

$$\langle I_x I_z \rangle = \langle I_x \rangle \langle I_z \rangle = 0 \quad (34)$$

(32) är korrekt så länge i och j inte är kopplade. (33)

följer av att $I^2 = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2$ och av att hög temperatur relativt

Zeemanenergierna råder. (34) följer av att spinnets i olika vinkelräta riktningar är oberoende så länge andra ordningens effekter försummas. Med hänsyn tagen till (32), (33) och

(34) blir väntevärdena av kommutatorerna (27), (28) och (31)

$$\langle 1/2 I_z^i (I_x^j{}^2 + I_y^j{}^2) + 1/2 I_z^j (I_x^i{}^2 + I_y^i{}^2) \rangle = \langle I_z^i \rangle I^j (I^j + 1)/3 + \langle I_z^j \rangle I^i (I^i + 1)/3 \quad (35)$$

$$\langle -1/2 I_z^i I_z^j{}^2 \rangle = -\langle I_z^i \rangle I^j (I^j + 1)/6 \quad (36)$$

$$\langle 1/12 I_z^i (I_x^j{}^2 + I_y^j{}^2) - 1/12 I_z^j (I_x^i{}^2 + I_y^i{}^2) \rangle = 1/6 \langle I_z^i \rangle I^j (I^j + 1) - 1/6 \langle I_z^j \rangle \cdot I^i (I^i + 1) \quad (37)$$

En substitution av (35), (36) och (37) i (25) ger

$$\frac{\partial \langle I_z^i \rangle}{\partial t} = -(\langle I_z^i \rangle - \langle I_z^i \rangle_0) I^j(I^j+1)/6(1/6J(\omega_{i0} - \omega_{j0}) + 1/2J(\omega_{i0}) + J(\omega_{i0} + \omega_{j0})) - (\langle I_z^j \rangle - \langle I_z^j \rangle_0) I^i(I^i+1)/6(J(\omega_{i0} + \omega_{j0}) - J(\omega_{i0} - \omega_{j0})) \quad (38)$$

(38) kan skrivas som

$$\frac{\partial \langle I_z^i \rangle}{\partial t} = -1/T_1^{ii} (\langle I_z^i \rangle - \langle I_z^i \rangle_0) - 1/T_1^{ij} (\langle I_z^j \rangle - \langle I_z^j \rangle_0) \quad (39)$$

$$1/T_1^{ii} = I^j(I^j+1)/6(1/6J(\omega_{i0} - \omega_{j0}) + 1/2J(\omega_{i0}) + J(\omega_{i0} + \omega_{j0})) \quad (40)$$

$$1/T_1^{ij} = I^i(I^i+1)/6(J(\omega_{i0} + \omega_{j0}) - 1/6J(\omega_{i0} - \omega_{j0})) \quad (41)$$

Genom ett symmetriskt utbyte av i och j i (39), (40) och (41) kan man erhålla analoga ekvationer för $\langle I_z^j \rangle$. Genom att addera den till (39) analoga ekvationen för $\langle I_z^j \rangle$ med (39) får man en ekvation för tidsberoendet av $\langle I_z^i + I_z^j \rangle$.

Visserligen gäller härledningen ovan enbart då $\omega_{i0} \neq \omega_{j0}$, men en enkel räkning visar att resultatet inte påverkas om man tillåter $\omega_{i0} = \omega_{j0}$. Följande formel fås för identiska spinn i och j

$$\frac{\partial \langle I_z^i + I_z^j \rangle}{\partial t} = \frac{\partial \langle I_z \rangle}{\partial t} = -1/T_1 (\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0) \quad (42)$$

$$1/T_1 = I(I+1)/6(1/2J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)) \quad (43)$$

I vätskor gäller normalt att spektraltätheterna $J(\omega)$ är oberoende av frekvensen vid ω_0 . Då är

$$J(0) = J(\omega_0) = J(2\omega_0) = 2\tau_c \quad (44)$$

När likheten (44) gäller säger man att man har "extreme narrowing". I avsnitt XI såg vi att då är

$$\omega_0 \tau_c \ll 1 \quad (45)$$

För att finna ett detaljerat uttryck för $1/T_1$ gäller det att bestämma proportionalitetskonstanten mellan $J(\omega)$ och $\tilde{J}(\omega)$. Man har

$$J(\omega) = \alpha^{2/6} (3\cos^2\theta - 1)^2 \tilde{J}(\omega) \quad (46)$$

$$\alpha = 3\hbar \gamma^2 r^{-3} \quad (47)$$

$$\frac{1}{(3\cos^2\theta - 1)^2} = 1/4\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (9\cos^4\theta - 6\cos^2\theta + 1) \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 4/5 \quad (48)$$

Faktorn $1/4\pi$ kommer från att a priori sannolikheten för en given orientering är $1/4\pi$. Detta ger nu

$$1/T_1 = 1/5 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1)/r^6 (\tilde{J}(\omega_0) + 4\tilde{J}(2\omega_0)) \quad (49)$$

Ekvationerna (38)-(43) är härledda för enbart ett spinnpar. I en molekyl finns i allmänhet flera spinn och de intermolekylära bidragen innehåller alltid flera spinn. Uttrycken för relaxationstiderna kan i detta fall generaliseras genom en enkel summation över de olika enskilda bidragen. Detta innebär en approximation om rörelsen hos tre spinn är korrelerad. För intramolekylära bidrag är detta egentligen alltid fallet, men den approximation man gör i en enkel summering är ofta inte allvalig. Det finns en omfattande litteratur om relaxationen av protonerna i en metylgrupp där hänsyn tas till korrelationen i rörelsen.

Ekvation (38) är grundekvationen för den experimentellt viktiga Overhauser-effekten. Från (38) ser man att genom att mätta j-spinnet kan man påverka i-spinnet. Om i och j är samma spinn fås att

$$\langle I_z^i \rangle = T_1^{ii} (1/T_1^{ii} + 1/T_1^{ij}) \langle I_z^i \rangle_0 \quad (50)$$

vid stationärt tillstånd om $\langle I_z^j \rangle = 0$. Gäller (44) är

$$1/T_1^{ii} = 2/T_1^{ij} \quad (51)$$

vilket ger att $\langle I_z^i \rangle$ och därmed resonanssignalen kan öka med en faktor 1,5. Overhausereffekten kan fysikaliskt tolkas som att dipolkopplingen gör att de två spinnen kan sägas bilda en enhet relativt omgivningen. Denna enhet tenderar att vara i jämvikt med omgivningen. Störs det ena spinnet från sitt jämviktsläge svarar det andra med att motverka denna ändring så att total-

spinnsystemet närmar sig jämvikt.

När nu T_1 beräknats återstår det att bestämma T_2 . T_2 är relaxationstiden för den i xy-planet roterande magnetiseringen. Följaktligen gäller det att beräkna tidsvariationen av $\langle I_x^* \rangle$ och vi kan tillämpa den härledda formalismen direkt. Det gäller än en gång att explicit beräkna en mängd kommutatorer, men eftersom detta tekniska problem löstes ovan upprepas det ej. Resultaten ges i stället direkt och den som vill ha övning i handskandet med kommutatorer kan genomföra räkningarna. För två lika spinn fås

$$\frac{\partial \langle I_x^i + I_x^j \rangle}{\partial t} = \frac{\partial \langle I_x^* \rangle}{\partial t} = -1/T_2 \langle I_x^* \rangle \quad (52)$$

$$1/T_2 = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1)/10/r^6 (3\tilde{J}(0) + 5\tilde{J}(\omega_0) + 2\tilde{J}(2\omega_0)) \quad (53)$$

och för olika spinn

$$\frac{\partial \langle I_x^i \rangle}{\partial t} = -1/T_2^i \langle I_x^i \rangle \quad (54)$$

$$1/T_2^i = \gamma_i^2 \gamma_j^2 \hbar^2 I^j(I^j+1)/10/r_{ij}^6 (4/3\tilde{J}(0) + 1/3\tilde{J}(\omega_{i0} - \omega_{j0}) + \tilde{J}(\omega_{i0}) + 2\tilde{J}(\omega_{j0}) + 2\tilde{J}(\omega_{i0} + \omega_{j0})) \quad (55)$$

Generaliseringen av T_2 till interaktioner mellan flera spinn sker på samma sätt som för T_1 . Om "extreme narrowing" förhållanden råder ser man ur (49) och (52) att $T_1 = T_2$. Denna likhet gäller ganska allmänt oberoende av relaxationsmekanism.

Genom att göra en detaljerad delvis kvantmekanisk härledning har vi lyckats att visa relaxationstermerna i Bloch-ekvationerna har den riktiga formen. Vidare visades att $T_1 = T_2$ för vanliga vätskor. Vi har också fått detaljerade uttryck för relaxationstiderna. Den enda okända parametern är τ_c . Genom härledningen har vi också fått en förklaring till Overhauser-effekten något som Bloch-ekvationerna inte alls ger.

XV Täthetsmatrisformalismen. Kvadrupolrelaxation.

Vill man lösa relaxationsproblemet för komplicerade spinnssystem eller vid icke exponentiell relaxation ger Abragams formalism inga definitiva resultat. Det är i stället nödvändigt att beräkna rörelseekvationen för de enskilda täthetsmatriselementen. Väntevärdet av en observabel får man sedan som en viss linjärkombination av dessa täthetsmatriselement. Hubbard och Redfield har båda utvecklat snarlika teorier enligt dessa linjer. Deras slutekvationer är identiska, men metoden att bevisa dem skiljer sig något. Bevisen går att genomföra om omgivningen behandlas både kvantmekaniskt och klassiskt. Den klassiska behandlingen lider av precis samma svaghet som Abragams formalism. För illustrationens skull löses här problemet helt kvantmekaniskt. Varken Hubbards eller Redfields metod kommer att användas utan behandlingen ansluts mera till den i avsnitten X och XIV.

Utgå från en Hamiltonoperator för det totala systeme spinn + omgivning(gitter)

$$\hat{H} = \hat{H}_S(s) + \hat{H}_L(q) + G(s, q) \quad (1)$$

$\hat{H}_S(s)$ verkar enbart på spinnvariabler, $\hat{H}_L(q)$ enbart på gitterkoordinater q och $G(s, q)$ representerar kopplingen mellan spinnsystem och gitter. Det är denna term, som orsakar relaxationen. Det kan kanske verka förbryllande att ingen av termerna i (1) beror explicit av tiden. Detta förklaras av att i en rent kvantmekanisk behandling beror aldrig H av t . Hur tidsberoende termer ändå genereras skall vi se nedan.

Täthetsoperatorn för det totala systemet χ är av oändlig dimensionalitet, ty antalet egenfunktioner till

H_L är inte ändligt. Vi är huvudsakligen intresserade av spinnsystemet, vilket gör det lämpligt att skriva χ som en direkt produkt

$$\chi = \sigma \otimes \rho \quad (2)$$

där σ är täthetsoperatoren för gittret och ρ täthetsoperatoren för spinnsystemet. Den direkta produkten betecknad med $\otimes$, innebär att om $\{\phi_i\}$ är en bas till σ och $\{\psi_j\}$ en bas till ρ så är $\{|\phi_i\rangle\psi_j\rangle\}$ en bas till $\sigma \otimes \rho$. Man har att $\dim \chi = \dim \sigma \dim \rho$. Rörelseekvation

en för täthetsoperatoren är på vanligt sätt (IX:18)

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \sigma \otimes \rho = i [\chi, H] = i [\sigma \otimes \rho, H_S + H_L + G] = i \sigma \otimes [\rho, H_S] + i [\sigma, H_L] \otimes \rho + i [\sigma \otimes \rho, G] \quad (3)$$

$$[\sigma, H_S] = 0 \quad \text{och} \quad [\rho, H_L] = 0 \quad (4)$$

ty operatorerna i kommutatorerna verkar på olika variabler. I analogi med ekvationerna (X:2,3,4) ser vi att en transformation till växelverkansbilden med

$$\begin{aligned} \chi^*(t) &= \exp(i(H_S + H_L)t) \chi \exp(-i(H_S + H_L)t) = \\ &= \exp(iH_L t) \sigma \exp(-iH_L t) \exp(iH_S t) \rho \exp(-iH_S t) = \sigma^*(t) \rho^*(t) \end{aligned}$$

förenklar (3) avsevärt.

$$\frac{\partial \chi^*(t)}{\partial t} = i [\chi^*, G(t)] \quad (6)$$

(6) är helt analog med (X:4), och är en exakt ekvation.

Det är nu dags att börja approximerandet. Vid experimentellt rimliga temperaturer är spinnenergierna en mycket ringa del av systemets totala energi. Detta gör att förändringar i spinnsystemet påverkar omgivningen mycket litet. Är därför gittret initialt i jämvikt förblir det så under kärnresonansexperimentet i mycket god approximation.

$$\sigma = \sigma_T = \exp(-H_L/kT) / \text{Tr}(\exp(-H_L/kT)) \quad (7)$$

$$\sigma^* = \sigma_T^* = \sigma_T \quad (8)$$

ty H_L kommuterar med sig själv. (6) är en rörelseekvation för det totala systemet, men vi observerar endast i spinnsystemet. Därför förlorar vi inte så mycket väsentligt om vi i (6) tar medelvärden över gitterkoordinaterna q genom att i (6) ta spåret över q .

$$\begin{aligned} \text{Tr}_q \left(\frac{\partial \chi^*}{\partial t} \right) &= \frac{\partial}{\partial t} \text{Tr}_q (\sigma^* \sigma^*) = \frac{\partial}{\partial t} \text{Tr}_q (\sigma_T^* \sigma^*) = \frac{\partial}{\partial t} \sum_q \langle q | \sigma_T^* \sigma^* | q \rangle = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_q \langle q | \sigma_T | q \rangle \sigma^* \right) = \frac{\partial}{\partial t} \sum_q \langle q | \sigma_T | q \rangle \sigma^* + \sum_q \langle q | \sigma_T | q \rangle \frac{\partial \sigma^*}{\partial t} = \frac{\partial \sigma^*}{\partial t} \quad (9) \end{aligned}$$

$$\text{ty } \sum_q \langle q | \sigma_T | q \rangle = \sum_q \langle q | \exp(-H_L/kT) | q \rangle / \text{Tr}(\exp(-H_L/kT)) = 1$$

(6) kan då skrivas

$$\frac{\partial \sigma^*}{\partial t}(t) = i \text{Tr}_q ([\chi^*, G^*(t)]) \quad (11)$$

(11) kan approximeras på precis samma sätt som den motsvarande ekvationen i avsnitt X. Enda skillnaden är att ensemblemedelvärdet är ersatt med Tr_q . Den med (X:13) analoga ekvationen blir

$$\frac{\partial \sigma^*}{\partial t}(t) = - \int_0^t \text{Tr}_q ([[\chi^*(t), G^*(t-\tau)], G^*(t)] d\tau \quad (12)$$

där samma approximationer, som i avsnitt X gjorts. Analogt med (X:1) krävs det att G är så definierad att $\text{Tr}_q (\sigma_T^* G) = 0$

G kan på vanligt sätt skrivas som en skalärprodukt av två tensoroperatorer

$$G = \sum_n (-1)^n F_{-n}(q) A_n(s) \quad (13)$$

F opererar på gitterkoordinater och A på spinnkoordinater. (13) i (12) ger

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma^*}{\partial t}(t) &= - \sum_{mn} (-1)^{m+n} \int_0^t \text{Tr}_q ([[\chi^*(t), F_{-m}^*(t-\tau) A_m^*(t-\tau)], \\ &F_{-n}^*(t) A_n^*(t)] d\tau \quad (14) \end{aligned}$$

Redfields och Hubbards metod går nu ut på att härleda rörelseekvationer för matriselementen av täthetsoperatorn σ^* . Som bas använder man då egenfunktionerna

till H_S . Dessa betecknas så att α är det motsvarande egen-
värdet $H_S |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle$ (15a)

och på motsvarande sätt för gitterkoordinaterna

$$H_L |q\rangle = q |q\rangle \quad (15b)$$

Ta nu matriselementet $\langle \alpha | \infty | \alpha' \rangle$ av (14)

$$\frac{\partial \langle \alpha | g^* | \alpha' \rangle}{\partial t} = - \sum_{mn} (-1)^{m+n} \int_0^\infty \sum_q \langle q | \langle \alpha | [[\sigma_T g^*, \exp(iH_L(t-\tau)) F_{-m} \exp(-iH_L(t-\tau)) \exp(iH_S(t-\tau)) A_m \exp(-iH_S(t-\tau))] , \\ , \exp(iH_L t) F_{-n} \exp(-iH_L t) \exp(iH_S t) A_n \exp(-iH_S t)] | \alpha' \rangle | q \rangle d\tau \quad (16)$$

Eftersom operatorerna F och A är oberoende av t ligger hela tidsberoendet i det vänstra ledet i de exponentiella operatorerna. Dessa operatorers verkan på basfunktionerna är i princip känd enligt (15), vilket gör att man kan beräkna tidsberoendet i (16). På grund av de komplicerade uttrycken är dock beräkningen tekniskt besvärlig.

Det är därför lämpligt att först göra beräkningen för en typisk term i (16) och sedan generalisera. För ett givet

m och n är den första enkla produkttermen i (16)

$$\int_0^\infty \sum_q \langle q | \langle \alpha | \sigma_T g^* \exp(iH_L(t-\tau)) F_{-m} \exp(-iH_L(t-\tau)) \exp(iH_S(t-\tau)) A_m \exp(-iH_S(t-\tau)) \exp(iH_L t) F_{-n} \exp(-iH_L t) \exp(iH_S t) A_n \exp(-iH_S t) | \alpha' \rangle | q \rangle d\tau = \\ = \int_0^\infty \sum_q \langle q | \sigma_T \exp(iH_L(t-\tau)) F_{-m} \exp(iH_L \tau) F_{-n} \exp(-iH_L t) | q \rangle \cdot \\ \cdot \langle \alpha | \exp(iH_S(t-\tau)) A_m \exp(iH_S \tau) A_n \exp(-iH_S t) | \alpha' \rangle d\tau \quad (17)$$

Låt oss nu beräkna väntevärden över gitter och spinnvariabler i (17) separat.

$$\sum_q \langle q | \sigma_T \exp(iH_L(t-\tau)) F_{-m} \exp(iH_L \tau) F_{-n} \exp(-iH_L t) | q \rangle = \\ \sum_q \langle q | \sigma_T \exp(-iH_L \tau) F_{-m} \exp(iH_L \tau) F_{-n} | q \rangle = \text{Tr}(\sigma_T F_{-m}(\tau) F_{-n}) = (18)$$

(18) är just den kvantmekaniska korrelationsfunktionen ^(q-\tau) så-
dan den definierats i (XI:15,16). (18) ger också en förkla-

ring till att definitionen valts just så. Enligt (XI:17) måste $n=-m$ för att G inte skall bli noll. Det räcker också att beräkna korrelationsfunktionen för $n=m=0$ ty de andra korrelationsfunktionerna har samma värde. Väntevärdet över spinnvariablerna i (17) ger

$$\langle \alpha | g^* \exp(iH_S(t-\tau)) A_m \exp(iH_S \tau) A_n \exp(-iH_S t) | \alpha' \rangle = \\ = \langle \alpha | g^* | \beta \rangle \langle \beta | A_m | \beta' \rangle \langle \beta' | A_n | \alpha' \rangle \exp(i(\beta - \alpha')t) \exp(i(\beta' - \alpha)\tau) \quad (19)$$

I (18) och (19) har vi nu fått ett värde på en av de termer i (17), som man får vid utvecklandet av kommutatorn i (16).

Allmänt gäller för en dubbelkommutator

$$[[A, B], C] = ABC - BAC - CAB + CBA \quad (20)$$

Vi har beräknat den första av termerna i (20). De andra fås genom en samtidig permutation av operatorerna i (18) och (19). Beroende på om man har en udda eller jämn permutation i förhållande till den första termen får man korrelationsfunktionerna $G(\tau)$ respektive $G(-\tau)$. Inför beteckningarna

$$\langle \alpha | g^* | \beta \rangle = g_{\alpha\beta}^* \quad ; \quad \langle \alpha | A_n | \beta \rangle = (A_n)_{\alpha\beta} \quad (21)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} g_{\alpha\alpha'}^*(t) = - \sum_n \sum_{\beta\beta'} (-1)^n \int_0^\infty G(-\tau) g_{\alpha\beta}^* (A_n)_{\beta\beta'} (A_{-n})_{\beta'\alpha'} \exp(i(\beta - \alpha')t + i(\beta' - \beta)\tau) d\tau - \\ - \int_0^\infty G(\tau) (A_n)_{\alpha\beta} g_{\beta\beta'} (A_{-n})_{\beta'\alpha'} \exp(i(\alpha + \beta' - \alpha' - \beta)t + i(\beta - \alpha)\tau) d\tau - \\ - \int_0^\infty G(-\tau) (A_{-n})_{\alpha\beta} g_{\beta\beta'} (A_n)_{\beta'\alpha'} \exp(i(\alpha + \beta' - \alpha' - \beta)t + i(\alpha' - \beta')\tau) d\tau + \\ + \int_0^\infty G(\tau) (A_{-n})_{\alpha\beta} (A_n)_{\beta\beta'} g_{\beta'\alpha'} \exp(i(\alpha - \beta')t + i(\beta' - \beta)\tau) d\tau \quad (22)$$

(22) har ett komplicerat utseende. För att få en något bättre överblick kan man manipulera med summeringarna så att täthetsmatriselementen kommer in som $g_{\beta\beta'}$ i alla termer.

$$\frac{\partial}{\partial t} g_{\alpha\alpha'}^*(t) = - \sum_n \sum_{\beta\beta'} (-1)^n g_{\beta\beta'}^*(t) \exp(i(\alpha + \beta' - \alpha' - \beta)t) \\ \left(\delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma (A_n)_{\beta'\gamma} (A_{-n})_{\gamma\alpha'} \int_0^\infty G(-\tau) \exp(i(\gamma - \beta')\tau) d\tau - (A_n)_{\alpha\beta} (A_{-n})_{\beta'\alpha'} \int_0^\infty G(\tau) \exp(i(\beta - \alpha)\tau) d\tau - (A_{-n})_{\alpha\beta} (A_n)_{\beta'\alpha'} \int_0^\infty G(-\tau) \exp(i(\alpha' - \beta')\tau) d\tau + \right. \\ \left. + \delta_{\alpha'\beta'} \sum_\gamma (A_{-n})_{\alpha\gamma} (A_n)_{\gamma\beta} \int_0^\infty G(\tau) \exp(i(\beta - \gamma)\tau) d\tau \right) \quad (23)$$

Den vidare förenklingen av (23) är komplicerad, och måste av praktiska skäl här göras approximativt. Av samma skäl som i föregående avsnitt kan man bergränsa sig till att ta med de termer för vilka $\exp(i(\alpha + \beta' - \alpha' - \beta)t) = 1$. Denna approximation bryter dock samman när man har överlappande linjer i sitt spektrum. Vi har alltså

$$\alpha - \beta = \alpha' - \beta' \quad (24)$$

Den andra och tredje termen i (23) kan nu förenklas något så att spektraltätheter erhålles. Termerna är

$$\begin{aligned} & - \sum_n (-1)^n g_{\beta\beta'}^* (A_n)_{\alpha\beta} (A_{-n})_{\beta'\alpha'} \int_0^\infty G(\tau) \exp(-i(\alpha - \beta)\tau) d\tau - \\ & - \sum_n (-1)^n g_{\beta\beta'}^* (A_{-n})_{\alpha\beta} (A_n)_{\beta'\alpha'} \int_{-\infty}^0 G(\tau) \exp(-i(\alpha' - \beta')\tau) d\tau \end{aligned} \quad (25)$$

utan summering över τ . I den sista integralen har en variabelsubstitution gjorts. Låter man summeringen över n gå åt motsatt håll i de två termerna förenklas ^{integralerna i} (25) till en spektraltäthet

$$- g_{\beta\beta'}^* \sum_n (-1)^n (A_n)_{\alpha\beta} (A_{-n})_{\beta'\alpha'} J(\alpha - \beta) \quad (26)$$

där spektraltätheten definierats som i (XI:9). På grund av att $G(\tau) \neq G(-\tau)$ är inte $J(\omega) = J(-\omega)$ utan i stället är

$$J(\omega) = \exp(-\hbar\omega/kT) J(-\omega) \quad (27)$$

vilket vi skall visa senare. Det är just likheten (27), som gör att spinnsystemet i den föreliggande formalismen går mot jämvikt. I den första och sista termen i (23) kan man erhålla spektraltätheter helt enkelt genom att utsträcka undre integrationsgränsen till $-\infty$. På samma sätt som diskuterades i avsnitt XIV är detta inte formellt korrekt, men

genom denna manipulation skiljer ^{man} ut de

delar av det totala uttrycket, som ger relaxation. (23) blir

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{\alpha\alpha'}^*}{\partial t}(t) = & - \sum_{\beta\beta'} \sum_n (-1)^n g_{\beta\beta'}^* (1/2 \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} (A_n)_{\beta'\gamma} (A_{-n})_{\alpha\gamma'} J(\beta' - \gamma) \exp(\hbar(\beta' - \gamma)/kT) \\ & + 1/2 \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} (A_{-n})_{\alpha\gamma} (A_n)_{\beta\gamma'} J(\beta - \gamma) \exp(\hbar(\beta - \gamma)/kT) - (A_n)_{\alpha\beta} (A_{-n})_{\beta'\alpha'} J(\alpha - \beta) \end{aligned} \quad (28)$$

Primtecknet vid summationen över β, β' anger att bivillkoret (24) skall vara uppfyllt. (28) brukar skrivas

$$\frac{d}{dt} g_{\alpha\alpha'}^*(t) = \sum_{\beta, \beta'} g_{\beta\beta'}^*(t) R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \quad (29)$$

Relaxationssupermatrisen R (fyra index) ges av

$$\begin{aligned} -R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = & \sum_n (-1)^n (1/2 \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} (A_n)_{\beta\gamma} (A_{-n})_{\gamma\alpha} J(\beta-\gamma) \exp(\hbar(\beta-\gamma)/kT) \\ & + 1/2 \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} (A_{-n})_{\alpha\gamma} (A_n)_{\gamma\beta} J(\beta-\gamma) \exp(\hbar(\beta-\gamma)/kT) - \\ & - (A_n)_{\alpha\beta} (A_{-n})_{\beta'\alpha'} J(\alpha-\beta) \end{aligned} \quad (30)$$

Exempel 1. Visa att $\sum_{\beta, \beta'} g_{\beta\beta'}^* R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = 0$ vid termisk jämvikt.

Lösning: Vid jämvikt är $g_{\beta\beta'}^* = \delta_{\beta\beta'} \exp(-\hbar\beta/kT)$. På grund av

(24) försvinner då alla termer för vilka $\alpha \neq \alpha'$. Om $\alpha = \alpha'$

$$\text{fås } \sum_{\beta, \beta'} g_{\beta\beta'}^* R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = \sum_{\beta} \exp(-\hbar\beta/kT) R_{\alpha\alpha\beta\beta} = \sum_{\beta} \sum_n (-1)^n (\delta_{\alpha\beta} 1/2 \cdot$$

$$\sum_{\gamma} (A_n)_{\beta\gamma} (A_{-n})_{\gamma\alpha} J(\beta-\gamma) \exp(-\hbar\gamma/kT) + 1/2 \delta_{\alpha\beta} (A_{-n})_{\alpha\gamma} (A_n)_{\gamma\beta} J(\beta-\gamma) \exp(-\hbar\gamma/kT)) - \sum_{\beta} \sum_n (-1)^n \exp(-\hbar\beta/kT) (A_n)_{\alpha\beta} (A_{-n})_{\beta\alpha} J(\alpha-\beta) =$$

$$= \sum_n (-1)^n \sum_{\gamma} (A_n)_{\alpha\gamma} (A_{-n})_{\gamma\alpha} J(\alpha-\gamma) \exp(-\hbar\gamma/kT) -$$

$$= \sum_n (-1)^n \sum_{\gamma} (A_n)_{\alpha\gamma} (A_{-n})_{\gamma\alpha} J(\alpha-\gamma) \exp(-\hbar\gamma/kT) = 0$$

Det sista ledet erhöles genom att skifta summationsindex

från β till γ i den sista termen. De två första termerna

gjordes identiska genom att ändra på ordningen vid summationen över n i den ena termen.

Vi ser här att Boltzmannfaktorererna i R precis tar

bort Boltzmannfaktorererna i g och att alltså (29) och

(30) korrekt beskriver systemets strävan mot jämvikt. Upp-

komsten av Boltzmannfaktorer i R berodde helt på likheten

(27), som det nu är dags att bevisa.

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (31)$$

$$\begin{aligned} G(\tau) = \text{Tr}(\sigma_T \exp(iH_L \tau) F_0 \exp(-iH_L \tau) F_0) &= 1/Z \sum_{q_1 q_2} \langle q_1 | \exp(-H_L/kT) \cdot \\ \cdot \exp(iH_L \tau) | q_2 \rangle \langle q_2 | F_0 \exp(-iH_L \tau) | q_1 \rangle \langle q_1 | F_0 | q \rangle &= 1/Z \sum_{q_1} \exp(-\hbar q/kT) \\ \exp(i(q-q_1)\tau) \langle q | F_0 | q_1 \rangle \langle q_1 | F_0 | q \rangle \end{aligned} \quad (32)$$

Insatt i integralen (31) fås

$$J(\pm\omega) = 1/Z \sum_{qq_1} \exp(-\hbar q/kT) |\langle q | F_0 | q_1 \rangle|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i(q-q_1 \mp \omega)\tau) d\tau$$

Integralen är en representation av Diracs deltafunktion

och man får villkoret

$$q - q_1 = \pm \omega \quad (34)$$

$$\begin{aligned} J(-\omega) &= 1/Z \sum_{qq_1} \exp(-\hbar q/kT) |\langle q | F_0 | q_1 \rangle|^2 \delta(q - q_1 + \omega) = \\ &= 1/Z \sum_{qq_1} \exp(-\hbar q_1/kT) |\langle q_1 | F_0 | q \rangle|^2 \delta(q_1 - q + \omega) = \\ &= 1/Z \sum_{qq_1} \exp(-\hbar q/kT) \exp(\hbar \omega/kT) |\langle q | F_0 | q_1 \rangle|^2 \delta(q - q_1 - \omega) = \\ &= \exp(\hbar \omega/kT) J(\omega) \quad \text{Q.E.D.} \end{aligned} \quad (35)$$

(34) är ingenting annat än villkoret att den totala energin skall vara konstant. En energivinst ω i spinnsystemet motsvaras av en lika stor energiförlust $q - q_1$ i gittret, där en övergång sker från begynnelsestillståndet q till sluttilståndet q_1 . Vi ser alltså att hela den komplicerade formalismen tycks handla om det vi intuitivt trodde den handlade om.

Vid praktiska räkningar är det ofta lämpligt att räkna med en täthetsoperator, som anger avvikelser från jämvikt. För rörelseekvationen för en sådan operator kan man ta bort Boltzmannfaktorer i R . Detta är strängt taget tillåtet först vid höga temperaturer.

$$\frac{d}{dt} S_{\alpha\alpha'}^*(t) = \sum_{\beta\beta'} S_{\beta\beta'}^*(t) R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} &= \sum_n (-1)^n \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (\delta_{\alpha\beta} ((A_n)_{\beta\gamma} (A_{-n})_{\gamma\alpha'} J(\beta' - \gamma)) + \\ &+ \delta_{\alpha'\beta'} ((A_{-n})_{\alpha\gamma} (A_n)_{\gamma\beta} J(\beta - \gamma)) - (A_n)_{\alpha\beta} (A_{-n})_{\alpha'\beta'} J(\alpha - \beta)) \end{aligned} \quad (37)$$

där nu $J(\omega) = J(-\omega)$

Det är formlerna (36) och (37) man normalt använder vid praktiska tillämpningar.

Som en illustration av formalismen skall jag nu härleda uttrycket för T_1 vid kvadrupolrelaxation av en kärna med $I=3/2$. För icke "extreme narrowing" existerar inget T_1 ,

men vi skall se att vi ändå får ett uttryck för M_z :s tidsberoende. Vi söker alltså väntevärdet av I_z som funktion av tiden vid ett givet begynnelsevillkor.

$$\langle I_z \rangle = \text{Tr}(\rho I_z) = \sum_{mm_1} \langle m \omega_0 | \rho | m_1 \omega_0 \rangle \langle m_1 \omega_0 | I_z | m \omega_0 \rangle = \sum_m \rho_{mm} m \equiv \sum_i m_i \rho_i \quad (38)$$

Det är här antaget att den studerade kärnan är okopplad med andra kärnor och med omgivningen så att

$$K H_S = \omega_0 I_z \quad (39)$$

och de olika egenvärdena ges av $m \omega_0$. I fortsättningen räknas energin i enheter av $\hbar \omega_0$ så att dessa konstanter försvinner i uttrycken. Nu ger (36,37) ett uttryck för tidsderivatan av vardera av de fyra diagonalelementen i (38). På grund av (24) kopplar endast diagonalelementen med varandra. Detta gör att man kan skriva i komprimerad form

$$\frac{d}{dt} \rho = R^D \rho \quad (40)$$

där ρ är en kolonnvektor bildad av de fyra diagonalelementen i täthetsmatrisen, och R^D är en 4×4 matris, vars element man får beräkna ur (37). Från operatorerna (VIII:25) ser vi att matriselementen $(A_n)_{\alpha\beta}$ i (37) är icke noll endast då $m_\alpha - m_\beta = n$ (41)

Detta ger direkt $R_{34}^D = R_{43}^D = 0$. De andra elementen i R^D får vi beräkna explicit, men villkoret (41) underlättar räkningarna

$$\begin{aligned} -R_{11}^D &= R_{22}^D = -\langle 1/2 | A_1 | -1/2 \rangle \langle -1/2 | A_{-1} | 1/2 \rangle J(\omega_0) - \langle 1/2 | A_{-1} | 3/2 \rangle \\ &\langle 3/2 | A_1 | 1/2 \rangle J(\omega_0) + \langle 1/2 | A_2 | -3/2 \rangle \langle -3/2 | A_{-2} | 1/2 \rangle J(2\omega_0) = \\ &= 3(J(\omega_0) + J(2\omega_0)) \end{aligned}$$

På samma sätt fås

$$\begin{aligned} -R_{33}^D &= R_{44}^D = 3(J(\omega_0) + J(2\omega_0)) \\ -R_{12}^D &= R_{21}^D = 0 \\ -R_{14}^D &= R_{41}^D = R_{23}^D = R_{32}^D = -3J(2\omega_0) \\ -R_{13}^D &= R_{31}^D = R_{24}^D = R_{42}^D = -3J(\omega_0) \end{aligned}$$

Detta kan sammanfattas med $-x = J(\omega_0)$; $-y = J(2\omega_0)$

$$R = \begin{pmatrix} x+y & 0 & -x & -y \\ 0 & x+y & -y & -x \\ -x & -y & x+y & 0 \\ -y & -x & 0 & x+y \end{pmatrix} \quad (42)$$

Nu har man i princip möjlighet att lösa ut tidsberoendet av de fyra diagonalelementen i täthetsoperatorn. Detta är dock tekniskt besvärligt eftersom man har fyra kopplade differentialekvationer. I (38) ser vi att det skulle räcka att ha tidsberoendet av $(\mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2)$ och $(\mathcal{S}_3 - \mathcal{S}_4)$ ty dessa båda storheter bestämmer $\langle I_z \rangle$ entydigt. Låt oss därför lösa ut tidsberoendet av $(\mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2)$ och $(\mathcal{S}_3 - \mathcal{S}_4)$ ur (40, 42)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2) &= (x+y)(\mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2) + (y-x)(\mathcal{S}_3 - \mathcal{S}_4) \\ \frac{d}{dt}(\mathcal{S}_3 - \mathcal{S}_4) &= (x+y)(\mathcal{S}_3 - \mathcal{S}_4) + (y-x)(\mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2) \end{aligned} \quad (43)$$

Ekvationssystemet (43) är slutet så vi har reducerat vårt problem till att lösa två kopplade differentialekvationer. Ett sätt att lösa (43) är att lösa egenvärdena r till koefficientmatrisen genom ekvationen

$$\begin{vmatrix} (x+y)-r & (y-x) \\ (y-x) & (x+y)-r \end{vmatrix} = 0$$

$$r^2 - 2r(x+y) + (x+y)^2 - (y-x)^2 = 0 \Rightarrow r_{\pm} = (x+y) \pm (y-x) \quad (44)$$

Lösningen till (43) är då

$$\begin{aligned} (\mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2) &= a_1 \exp(-6J(\omega_0)t) + a_2 \exp(-6J(2\omega_0)t) \\ (\mathcal{S}_3 - \mathcal{S}_4) &= b_1 \exp(-6J(\omega_0)t) + b_2 \exp(-6J(2\omega_0)t) \end{aligned} \quad (45)$$

Konstanterna a och b bestäms av begynnelsevillkoren. Insatt i (38) fås

$$\langle I_z \rangle = 1/2(a_1 + 3b_1) \exp(-6J(\omega_0)t) + 1/2(a_2 + 3b_2) \exp(-6J(2\omega_0)t)$$

Vid "extreme narrowing" är $J(\omega_0) = J(2\omega_0)$ och man får ett exponentiellt avklingande av $\langle I_z \rangle$. Är däremot

$J(\omega_0) \neq J(2\omega_0)$ går avklingningen som en summa av två exponentialfunktioner.

För att få en tolkning av tidskonstanterna i molekylära parametrar måste vi ha en relation mellan $J(\omega)$ och $\tilde{J}(\omega)$. Denna relation är lite svårare att finna för kvadrupolrelaxation än för dipolrelaxation. Orsaken till det är att i ett molekyelfixerat koordinatsystem är både F_0 och $F_{\pm 2}$ icke noll för kvadrupolinteraktionen.

$$J(\omega) = \beta^2 \overline{F_0 F_0} \tilde{J}(\omega) \quad (47)$$

β fås från (XII:9)

$$\beta = eQ / (2I(2I-1)\hbar) = eQ / 6\hbar \quad (48)$$

I (47) skall tensoroperatorn F_0 , representerande den elektriska fältgradienten, beräknas i det laboratoriefixerade koordinatsystemet ty spinnoperatorerna har tagits i detta system. Fältgradientens huvudaxelsystem definierar ett molekyelfixerat koordinatsystem där fältgradienttensornas komponenter blir enkla.

$$V_{\pm 2} = 1/2(V_{xx} - V_{yy}) = 1/2 V_{zz} \eta \quad (49)$$

$$V_0 = \sqrt{6}/2 V_{zz} \quad ; \quad V_{\pm 1} = 0$$

Där η symmetriparametern η införts

$$\eta \equiv (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad (50)$$

I det molekyelfixerade systemet är

$$F_0 = \sum_q V_q D_{q0}^2(\Omega) \quad (51)$$

$$\overline{F_0 F_0} = \sum_{qq_1} V_q V_{q_1} \overline{D_{q0}^2(\Omega) D_{q_1 0}^2(\Omega)} = 1/5 \sum_q V_q V_{-q} = 1/5 (6/4 V_{zz}^2 + 1/4 (V_{zz} \eta)^2 + 1/4 (V_{zz} \eta)^2) = 3/10 V_{zz}^2 (1 + \eta^2/3) \quad (52)$$

där satsen (VIII:31) använts.

$$J(\omega) = 1/120 (eQ V_{zz} / \hbar)^2 (1 + \eta^2/3) \tilde{J}(\omega) \quad (53)$$

$$r_+ = 1/20 (V_Q)^2 (1 + \eta^2/3) \tilde{J}(\omega_0) \quad (54)$$

$$r_- = 1/20 (V_Q)^2 (1 + \eta^2/3) J(2\omega_0) \quad (55)$$

$$V_Q = (eQV_{zz}/\hbar) \quad (56)$$

(54) och (55) ger uttrycken för exponenterna för $\langle I_z \rangle$:s tidsberoende. Har man begynnelsevillkoren kan man sätta in i (43) och (45) för att få det explicita uttrycket för tidsberoendet. Detta genomföres inte här.

Ovanstående härledning får tjäna som en illustration av hur man kan använda ekvationerna (36) och (37). Fördelen med täthetsmatriselementmetoden framför Abrahams operatormetod är att man alltid når resultat oberoende av om T_1 existerar eller ej. En kanske viktigare fördel är att man kan behandla komplexa spinnsystem. Den största nackdelen är att man ganska lätt hamnar i komplicerade räkningar.

XVI Superoperatorer

I den senaste utvecklingen av relaxationsteorin har superoperatorer kommit till stor användning. Med hjälp av sådana operatorer kan man elegant lösa vissa problem som till exempel symmetriegenskaper hos relaxationssupermatrisen R . Med superoperatorer kan man också behandla lågfrekvent rörelse i omgivningen för vilken den vanliga teorin inte gäller. Det kan därför vara av värde att känna till grunddragen i teorin. Vanliga läroböcker nämner inget om superoperatorer så av praktiska skäl kommer denna introduktion att inskränkas till att behandla de elementära begreppen. Hela superoperatorformalismen bygger på en formulering av kvantmekaniken, som är en utökning av den konventionella teorin.

Allmänt är en superoperator $\underline{A}$ en operator, som verkar på en "vanlig" operator X och ger en ny operator X' . Strecket under $\underline{A}$ markerar superoperator.

$$\underline{A} X = X' \quad (1)$$

Den vanliga operatorn X har i (1) givits vektorkaraktär och X kan kallas en supervektor eller en vektor i Liouville-rummet. En vanlig tillståndsvektor $|\psi\rangle$ är en vektor i Hilbertrummet. X är en operator i Hilbertrummet men en vektor i Liouville-rummet där då $\underline{A}$ är en operator. Detta kan inte utan skäl synas komplicerat och risker för sammanblandning finns. I analogi med skalärprodukten i Hilbertrummet kan man bilda skalärprodukten i Liouville rummet

$$(X|X') \quad (2)$$

Denna skalärprodukt beräknas genom definitionen

$$(X|X') \equiv \text{Tr}(X^\dagger X') \quad (3)$$

där högra ledet evalueras i Hilbertrummet. Förväntansvär-

det av en operator Q ges enligt (3) och (IX: 11) av

$$\langle Q \rangle = \text{Tr}(\rho Q) = \langle Q | \rho \rangle \quad (4)$$

Genom skalärprodukten (3) kan man introducera en bas

$\{|U\rangle\}$ i Liouvillerummet så att

$$(U_i | U_j) = \text{Tr}(U_i^\dagger U_j) = \delta_{ij} \quad (5)$$

Exempel 1: Visa att operatorerna $1/\sqrt{2} 1_{\text{op}}, 1/\sqrt{2} \sigma_z, 1/\sqrt{2} \sigma_x,$

$1/\sqrt{2} \sigma_y$ bildar en bas enligt (5) om Hilbertrummet spänns

av spinnegenfunktionerna till spinnet $1/2$. σ är Paulis

spinnmatriser: $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

Lösning: $\text{Tr}(1/\sqrt{2} 1_{\text{op}})^2 = 1/2 \text{Tr}(1_{\text{op}}) = 1$. Man ser också ge-

nom matrismultiplikation att $\sigma_{x,y,z}^2 = 1_{\text{op}}$ och således

$\text{Tr}((1/\sqrt{2} \sigma_{x,y,z})^2) = 1$. Vidare är $\text{Tr}(\sigma_{x,y,z}) = 0$ så att

$\text{Tr}(1_{\text{op}} \sigma_{x,y,z}) = 0$. Genom matrismultiplikation visar man

att för $i \neq j$ är $\text{Tr}(\sigma_i \sigma_j) = 0$. Tag som exempel $\text{Tr}(\sigma_x \sigma_y)$

$= \text{Tr}\left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\right) = \text{Tr}\left(\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}\right) = 0$, vilket avslutar beviset.

Har man en bas i Liouvillerummet kan en godtycklig vektor i detta rum skrivas som en linjärkombination av basvektorerna.

$$|X\rangle = \sum_i c_i |U_i\rangle \quad (6)$$

där koefficienterna c_i erhålles på vanligt sätt

$$c_j = (U_j | X) \quad (7)$$

Exempel 2: Betrakta täthetsoperatoren ρ som en vektor i Liouvillerummet och skriv den som en linjärkombination av basvektorerna i exempel 1.

Lösning: För en partikel med spinnet $1/2$ kan täthetsope-

ratorn allmänt skrivas $\rho = \begin{pmatrix} a & d^* \\ d & b \end{pmatrix}$. Bildar man nu skalär-

produkten enligt (7) fås $c_0 = 1/\sqrt{2} \text{Tr}(1_{\text{op}} \rho) = 1/\sqrt{2} \text{Tr}(\rho) =$

$= 1/\sqrt{2}(a+b)$; $\sqrt{2}c_z = \text{Tr}(\sigma_z^+ \rho) = \text{Tr}\left(\begin{pmatrix} a & d^* \\ -d & -b \end{pmatrix}\right) = a-b$; $\sqrt{2}c_x = \text{Tr}(\sigma_x^+ \rho) =$

$= d+d^* = 2\text{Re}(d)$; $\sqrt{2}c_y = \text{Tr}(\sigma_y^+ \rho) = i(d-d^*) = -2\text{Im}(d)$.

Ur detta exempel kan vi se att antalet oberoende basvektorer i Liouvillerummet är lika med antalet matris-element i täthetsmatrisen. Mer generellt kan detta uttryckas som att om vi har n oberoende basvektorer i Hilbertrummet har vi n^2 oberoende basvektorer i Liouvillerummet. Det finns ett flertal sätt att bilda dessa basvektorer. Har man basvektorerna $\{|\phi_i\rangle\}$ i Hilbertrummet är det ofta praktiskt att bilda basvektorena i Liouvillerummet som $\{|U_{\alpha}\rangle\} = \{|\phi_i\rangle\langle\phi_j|\}$ (8)

Har vi n stycken $|\phi_i\rangle$ fås n^2 $|U_{\alpha}\rangle$ om alla kombinationer i och j tas i (8).

Exempel 3: Visa att basvektorena $|U_{\alpha}\rangle$ i (8) uppfyller (5)

Lösning: Är $|U_{\alpha}\rangle = |\phi_i\rangle\langle\phi_j|$ så är $\langle U_{\alpha}| = \langle\phi_j|\langle\phi_i|$. Detta ger $\text{Tr}(U_{\alpha}^{\dagger}U_{\beta}) = \text{Tr}(|\phi_j\rangle\langle\phi_i|\phi_k\rangle\langle\phi_l|) = \delta_{ik} \sum_m \langle\phi_m|\phi_j\rangle\langle\phi_l|\phi_m\rangle = \delta_{ik} \delta_{jl} = \delta_{\alpha\beta}$ Q.E.D.

Det är ofta lämpligt att transformera basen i (8) så att operatorerna i Hilbertrummet, som bildar basen i Liouvillerummet, blir standardkomponenter av irreducibla tensoroperatorer. Dessa komponenter kan bildas med hjälp av (VIII:17). För en kärna med totalspinn I väljer vi $|\phi_i\rangle$ som egenfunktionerna $|I m\rangle$ till I^2 och I_z . Enligt (VIII:6,7) transformeras dessa basvektorer på samma sätt som en tensor T_m^I vid rotationer. Den motsvarande bra-vektorn $\langle I m|$ transformeras som T_{-m}^I ty $(T_m^I)^{\dagger} = T_{-m}^I (-1)^m$. Av detta kan det verka troligt att de sökta tensoroperatorerna fås som

$$T_q^k = \sum_{m_1 m_2} (-1)^{I-m_2} \langle I m_1 - m_2 | I k q \rangle | I m_1 \rangle \langle I m_2 | \quad (9)$$

För $I=1/2$ blir dessa

$$\begin{aligned} T_0^0 &= 1/\sqrt{2} (|1/2\rangle\langle 1/2| + |-1/2\rangle\langle -1/2|) ; T_1^1 = -|1/2\rangle\langle -1/2| \\ T_1^0 &= 1/\sqrt{2} (|1/2\rangle\langle 1/2| - |-1/2\rangle\langle -1/2|) ; T_{-1}^1 = |-1/2\rangle\langle 1/2| \end{aligned} \quad (10)$$

Operatorerna i (10) skiljer sig från dem i avsnitt VIII med en faktor $1/\sqrt{2}$. Detta för att normaliseringsvillkoret i (5) skall gälla. En infinitesimal rotation av koordinatsystemet $P_\alpha(\delta\vec{\theta})$ representeras i Hilbertrummet av operatoren $(1-i\delta\vec{\theta}\cdot\vec{I}_\alpha)$ så att

$$P_\alpha(\delta\vec{\theta})|m\rangle = (1-i\delta\vec{\theta}\cdot\vec{I}_\alpha)|m\rangle \quad (11)$$

$$P_\alpha(\delta\vec{\theta})\langle n| = \langle n|(1+i\delta\vec{\theta}\cdot\vec{I}_\alpha) \quad (12)$$

För en vektor $||m\rangle\langle n|$ i Liouvillerummet får man

$$\begin{aligned} P_\alpha(\delta\vec{\theta})||m\rangle\langle n| &= (1-i\delta\vec{\theta}\cdot\vec{I}_\alpha)|m\rangle\langle n|(1+i\delta\vec{\theta}\cdot\vec{I}_\alpha) = \\ &= ||m\rangle\langle n| - i\delta\vec{\theta}\cdot(\vec{I}_\alpha|m\rangle\langle n| - |m\rangle\langle n|\vec{I}_\alpha) \end{aligned} \quad (13)$$

till första ordning i $\delta\vec{\theta}$. Således är

$$P_\alpha(\delta\vec{\theta}) = 1 - i\delta\vec{\theta}\cdot\vec{I}_\alpha^D \quad (14)$$

där $\vec{I}_\alpha^D$ är en derivationssuperoperator

$$\vec{A}^D|q\rangle \equiv |[A, q] \rangle \quad (15)$$

Exempel 4: Visa att $\vec{A}^D|q_1q_2\rangle = (\vec{A}^D|q_1\rangle)|q_2\rangle + |q_1\rangle\vec{A}^D|q_2\rangle$ analogt med en derivation.

Lösning: $\vec{A}^D|q_1q_2\rangle = |[A, q_1q_2] \rangle = |Aq_1q_2 - q_1q_2A\rangle = |[A, q_1]q_2 + q_1[A, q_2] \rangle = (\vec{A}^D|q_1\rangle)|q_2\rangle + |q_1\rangle\vec{A}^D|q_2\rangle$ Q.E.D.

Med derivationssuperoperatoren införd blir täthetsoperatorns rörelseekvation (IX:18) enkel

$$i\frac{d}{dt}|\varrho\rangle = \vec{H}^D|\varrho\rangle \quad (16)$$

$\vec{H}^D$ kallas ofta Liouvilleoperatoren och betecknas då Λ eller $\mathcal{L}$. I en matrisrepresentation av en superoperator kan man välja mellan att ha två index refererande till basen i Liouvillerummet eller fyra index refererande till basen i Hilbertrummet. Rörelseekvationen för täthetsmatrisen (XV:36) kan i laboratoriesystemet skrivas

$$i\frac{d}{dt}|\varrho\rangle = \vec{H}_0^D|\varrho\rangle + iR(|\varrho\rangle - |\varrho_0\rangle) \quad (17)$$

om nu $|\varrho\rangle$ utvecklas i basvektorerna $||i\rangle\langle j|$ i Liouville-rummet fås

$$\left(\frac{d}{dt}g_{ij}\right) = \sum_{kl} (H_0^D)_{ijkl} g_{kl} + i \sum_{kl} R_{ijkl} (g_{kl} - g_{0kl}) \quad (18)$$

där varje basvektor i Liouvillerummet markerats med ett dubbelindex, som anger basvektorerna i Hilbertrummet. En viktig fördel med superoperatorformalismen är att R kan skrivas som en operator och behandlas enligt konventionella metoder. Detta är inte möjligt i den vanliga formalismen. Genom att skriva R i operatorform kan man använd sig av symmetriargument för att förenkla problemen och för att härleda generella satser. Det är tyvärr så att intressanta tillämpningar av räkningar med superoperatorer kräver betydligt mer teori än det som sagts ovan. Det är därför för omfattande att ge något praktiskt exempel här. Det är min förhoppning att denna korta översikt gett en viss kunskap om de grundläggande idéerna och att de, som vill läsa originalarbeten där superoperatorer används har fått någon hjälp.

XVII Beräkningar av relaxationstider. Sammanfattning.

Efter den ganska omfattande genomgången av teorin för beräkning av relaxationstider skall jag nu försöka belysa problemen ur en något mer praktisk synvinkel. Låt oss börja med att rekapitulera hur en relaxationstid beräknas. Som vid all kvantmekanisk beskrivning av ett system är uppställandet av Hamiltonoperatorn det första centrala problemet. I fallet med ett kärnspinnssystem är det ofta möjligt att skriva H som en summa $H = H_0 + H_1(t)$. H_0 är tidsoberoende och bestämmer linjelägen och intensiteter medan $H_1(t)$ bestämmer linjeform och relaxation. Systemets tillstånd låter man i allmänhet beskrivas av en täthetsoperator ρ . Rörelseekvationen för denna ges av $\frac{d\rho}{dt} = i [\rho, H]$. Nästa steg i beräkningen är att approximativt lösa denna rörelseekvation. Är detta gjort erhålles tidsutvecklingen av en godtycklig operator Q genom $\text{Tr}(\rho Q)$. Detta löser också i princip linjeformsproblemet ty, som påpekades i avsnitt II, innehåller FID-signalen exakt samma information som ett normalt spektrum taget med kontinuerlig bestrålning.

I det praktiska fallet är det då viktigt att bestämma vilken interaktion som ger den tidsberoende termen i Hamiltonoperatorn. Nästa fråga är vad orsakar tidsberoendet? När detta är löst kan man gå in i de redan härledda formelerna för att få ett teoretiskt uttryck för relaxationstiden. Man ställs dock då inför ett ganska svårt problem. Gäller formlerna i det aktuella fallet? Härledningarna av formlerna innehåller en del approximationer och man måste avgöra om dessa är giltiga i det aktuella fallet. Dessutom är härledningarna i vissa avseenden gjorda för idealise-

rade fall, till exempel stela molekyler. Det kan ofta vara svårt att tolka formlerna rätt när de appliceras på mindre idealiserade fall.

I isotropa vätskor är uttrycket för en relaxationstid av den allmänna formen

$$1/T = C V_{\text{int}}^2 f(\tau_c) \quad (1)$$

C är en konstant beroende av relaxationsmekanism och totalt kärnsinn. V_{int} är interaktionsstyrkan mellan kärnsinnsystem och omgivning och τ_c är korrelationstiden för interaktionens tidsvariation. I en molekyl har man ofta flera rörelsefrihetsgrader, och det är då ett problem att avgöra vilken frihetsgrad som ger de väsentliga bidragen till relaxationen, och vars korrelationstid alltså skall användas i (1). Man måste också komma ihåg att välja V_{int} i relation till denna specifika rörelse. Bara den del av den totala växelverkan, som varierar med den kritiska rörelsen bidrar till relaxationen. Det är nu dags att ge en sammanfattning av litteraturresultat för olika relaxation mekanismer

A. Dipol-dipol relaxation.

I formeln för relaxationstiden för identiska kärnor

$$1/T_1 = 1/5 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1)/r^6 (\tilde{J}(\omega_0) + 4\tilde{J}(2\omega_0)) \quad (2)$$

återstår det att beräkna de reducerade spektraltätheterna $\tilde{J}(\omega)$. Detta är ett molekyldynamiskt problem. Man indelar i allmänhet bidragen till relaxationen i intra och intermolekylära delar. Till de intramolekylära bidrar endast molekylationen medan både rotation och translation bidrar till de intermolekylära. För det intramolekylära fås $1/T_1 = 2/5 \gamma^4 \hbar^2 / r^6 I(I+1) (\tau_2 / (1 + \omega^2 \tau_2^2) + 4\tau_2 / (1 + 4\omega^2 \tau_2^2))$ (3) där τ_2 anger att det är korrelationstiden för andra ord-

ningens klotytffunktioner. Vid härledningen av (3) har man förutsatt en sfärisk molekylen. Enligt Stokes formel för rotationsdiffusionskonstanten blir

$$\tau_2 = 4\pi\eta a^3 / (3kT) \quad (4)$$

där η är viskositeten och a molekyllradien. För en icke sfärisk molekylen fås ett något mer komplicerat uttryck, vilket vi skall se i nästa avsnitt. För kubiskt och tetraedriskt symmetriska molekyler gäller samma sak som för sfäriskt symmetriska.

För intramolekylära processer har Hubbard härlett ett uttryck, som gäller för sfäriskt symmetriska molekyler i "extreme narrowing" gränsen

$$1/T_1 = n\pi\gamma^4\hbar^2 / (5aD)(1 + 0.233(b/a)^2 + 0.15(b/a)^4 \dots) \quad (5)$$

n är antalet spinn per volymsenhet, b är avståndet från kärnspinn till molekyllens centrum, a är molekyllradien och D är translationsdiffusionskoefficienten.

Formlerna ovan gäller för växelverkan mellan lika spinn. Generaliseringen till olika spinn är enkel bortsett från kopplingen som ger Overhauser-effekten. Vid dipolrelaxation orsakad av paramagnetiska joner kan dock ytterligare komplikationer inträda. Ibland är elektronspinnets relaxationstid så kort att den blir den för kärnspinnets relaxation relevanta korrelationstiden.

B Kvadrupolrelaxation

Vid "extreme narrowing" har man för kvadrupolrelaxation

$$1/T_1 = 3/40(2I+3)/(I^2(2I-1))(1 + \eta^2/3)(eQ \sum_{z=2}^2 V_z/\hbar)^2 \tau_2 \quad (6)$$

där τ_2 ges av (4). Denna formel gäller enbart för det intramolekylära bidraget vid rotation av en sfärisk molekylen. Generaliseringen till icke sfäriska molekyler sker på analogt sätt som för dipolrelaxation. En allvarligare begränsning av (6) är att den förutsätter en fältgradi-

ent fix i en molekyl. För en deuteriumkärna i en organisk molekyl är detta ett utmärkt antagande, men för joner i vattenlösning är det mera tvivelaktigt. Detta delvis på grund av att för en sfäriskt kubiskt eller tetraedriskt symmetrisk omgivning är fältgradienten exakt noll. Fältgradientser för en symmetriskt hydratiserad jon av en alkalimetall eller halogen uppstår först när hydratiseringen störs. Detta åstadkommes kanske troligare av kollisioner än av komplex, som roterar. Det är mig veterligen inte klarlagt vilken mekanism som ger det dominerande bidraget.

C. Relaxation av anisotropt kemiskt skift.

I ett molekyelfixerat koordinatsystem kan kemiska skift tensorer göras diagonal. Beteckna i detta koordinatsystem avvikelserna från det isotropa värdet δ_0 för $\delta_z, \delta_x, \delta_y$. Då $\delta_z + \delta_x + \delta_y = 0$ fås $\delta_x = -1/2(1-\eta)\delta_z$; $\delta_y = -1/2(1+\eta)\delta_z$, där η är en asymmetriparameter $\eta = (\delta_x - \delta_y)/\delta_z$. Med dessa beteckningar har man vid "extreme narrowing"

$$1/T_1 = 6/40 \gamma^2 B_0^2 \delta_z^2 (1 + \eta^2/3) \tau_2 \quad (7)$$

$$1/T_2 = 7/40 \gamma^2 B_0^2 \delta_z^2 (1 + \eta^2/3) \tau_2 \quad (8)$$

Här kan man lägga märke till att relaxationstiderna är proportionella mot det yttre fältet i kvadrat och att $(1/T_2)/(1/T_1) = 7/6 \neq 1$ även vid "extreme narrowing".

D. Spinn-rotations relaxation.

Spinn-rotations interaktionen skiljer sig från de tidigare behandlade interaktioner i det att den har både en isotrop och en anisotrop del. Detta gör att man får två termer i uttrycket för relaxationstiden.

$$1/T_1 = \frac{1}{2} \frac{K}{h^2} (2(c_0^0)^2 \tau_1 (1 + \omega_0^2 \tau_1^2)^{-1} + (1 + \eta^2/3)(c_0^0)^2 \tau_{12} / (1 + \omega_0^2 \tau_{12}^2)) \quad (9)$$

där I är molekyllens tröghetsmoment, c_0^0 är den isotropa spinnrotationskonstanten och τ_1 är korrelationstiden för hela molekyllens impulsmoment. c_0^2 är z-komponenten av den anisotropa delen av spinnrotationskonstanten. η är asymmetriparametern och τ_{12} är korrelationstiden för molekyllens impulsmoment eller för dess rotationsdiffusionsrörelse beroende på vilken som är kortast. För $1/T_2$ har man helt analoga formler.

E. Relaxation genom en skalär koppling till ett annat spinn.

I avsnitt VII såg vi att en term i den statiska Hamiltonoperatoren representerades av den indirekta dipolkopplingen (VII:8)

$$H = J_{ij} \vec{I}^i \cdot \vec{I}^j \quad (11)$$

Egentligen har J en anisotrop del som ger relaxationseffekter men dessa är så små att de kan försummas. Ett sätt som (11) skulle kunna bli tidsberoende på är om något av spinnen har en snabb relaxationsprocess så att

$$1/T_{1j} > J_{ij} \quad (12)$$

Detta skulle ge en tidsberoende interaktion på i-spinnet med relaxation som följd. Denna mekanism kallas skalär relaxation av andra slaget. Man har relaxationstiderna

$$1/T_{1i} = 2/3 J_{ij}^2 I^j(I^j+1) T_{2j} / (1 + (\omega_i - \omega_j)^2 T_{2j}^2) \quad (13)$$

$$1/T_{2i} = 1/3 J_{ij}^2 I^j(I^j+1) (T_{1j} + T_{2j}) / (1 + (\omega_i - \omega_j)^2 T_{2j}^2) \quad (14)$$

under förutsättning att j-spinnet påverkas försumbart av i-spinnet. Denna relaxationsmekanism förekommer i praktiken huvudsakligen i två fall. Har j-spinnet kvadrupolmoment kan dess relaxation ofta bli så snabb att (12) är uppfyllt och man får en effekt i T_2 för kärnor som är kopplade till j-spinnet, däremot påverkas normalt inte T_1 . Det andra fallet är när j-spinnet är ett elektronspinn. Det händer då

ibland att kopplingskonstanten är så stor att kärnresonanssignalen blir så bred att den inte kan observeras. Är detta inte fallet har man samma situation som i fallet med en kärna med kvadrupolmoment. En skillnad är dock att elektronspinnets T_2 blir så kort att bidragen till T_1 också blir märkbara. Fallet med elektronspinnets komplicerar också av att man samtidigt har en betydande dipolväxelverkan mellan kärnspinn och elektronspinn.

Den skalära kopplingen i (11) kan bli tidsberoende på ytterligare ett sätt. Om spinnen i och j inte är fixa i en och samma molekyl kan till exempel kemiskt utbyte introducera ett tidsberoende i kopplingskonstanten. Är spinn i ständigt kopplat till något spinn j fås

$$1/T_{1i} = 2/3 J_{ij}^2 I^j(I^j+1) \tau_e / (1 + (\omega_i - \omega_j)^2 \tau_e^2) \quad (15)$$

$$1/T_{2i} = 1/3 J_{ij}^2 I^j(I^j+1) (\tau_e + \tau_e / (1 + (\omega_i - \omega_j)^2 \tau_e^2)) \quad (16)$$

där τ_e är korrelationstiden för utbytet. Denna mekanism med utbyte kallas skalär relaxation av första slaget. (15) och (16) är helt analoga med (13) och (14) om T_{1j} och T_{2j} i dessa ersättes med τ_e . Dessa formler är intressanta på ett speciellt sätt genom att bidragen till T_1 kommer från spektraltätheter med $\omega = \omega_i - \omega_j$. Är nu j ett elektronspinn blir ω_j den dominerande termen och man får vid NMR-experimentet upplysningar om spektraltätheter vid ovanligt höga frekvenser $\omega_j \approx 10^{10}$.

F. Övriga relaxationsmekanismer.

De under A-E behandlade relaxationsmekanismererna är de mest betydelsefulla i vätskor. Uppdelningen i olika relaxationsmekanismer är inte entydig. I A-E har de delats upp efter interaktionstermens, Hamiltonoperatorns, natur. Det är ibland också meningsfullt att hänsyn till vilken

fysikalisk process som orsakar tidsberoendet. I A-D har det förutsatts att detta tidsberoende förorsakats av den Brownska rörelsen och liknande processer, och man bör komma ihåg att de givna formlerna gäller för detta fall. I fasta ämnen är ofta tidsberoendet i stället orsakat av spinn-fonon växelverkan. Detta betyder inget annat än att gittervibrationerna orsakar tidsberoendet i stället för Brownsk rörelse. På samma sätt kan molekylvibrationerna ge bidrag till tidsberoendet i vätskefas och gasfas.

G. Giltigheten av uttrycken i A-E.

En viktig förutsättning för giltigheten av alla ekvationer för relaxationstider ovan är att korrelationstiden skall vara mindre än de erhållna relaxationstiderna. Experimentellt kan detta ibland vara ett problem att se om detta villkor är uppfyllt eller inte. Den observerade relaxationstiden är kanske moderat kort, medan relaxationstiden på ett givet lågt populerat bindningsställe kan vara mycket effektiv på ett sätt som gör formlerna ogiltiga. För en del kärnor till exempel är kvadrupolkopplingskonstanterna ofta så stora att teorin upphör att vara giltig innan man når icke "extreme narrowing".

En annan sak värd att påpeka är att man måste skilja mellan interaktioner, som är tidsberoende på ett korrelerat sätt och interaktioner som är tidsberoende på ett okorrelerat sätt. Så till exempel roterar en fri molekyl i gasfas och man skulle kunna tro att denna rotation ger bidrag till den intramolekylära relaxationen. Detta är fel ty visserligen ändrar sig vektorn mellan två spinn i tiden men på ett periodiskt sätt så att korrelationsfunktionerna blir periodiska. Vid en kollision med en annan molekyl ändrar sig

dock vektorn på ett slumpmässigt sätt. Detta medför att korrelationstiden för molekyler i gasfas är ett mått på tiden mellan två kollisioner. I vätskefas kolliderar molekyler oftare och därför tenderar korrelationstider att bli kortare i vätskefas. Formel (4) är härledd för en sfärisk molekyl, men det anmärkningsvärda är att just för idealt sfäriska små molekyler är den tvivelaktig ty dessa molekyler kan i vätska väntas behålla sitt impulsmoment längre tider än mer "skrovliga" molekyler, vilket i sin tur medför att de antaganden man gör i härledningen av (4) inte är invändningsfria. Detta utvecklas mer i detalj i nästa avsnitt.

Genomgången ovan har tyvärr blivit något osystematisk. Ekvationerna har försetts med fragmentariska anmärkningar om deras giltighet. Att rätt förstå dessa anmärkningar fordrar en del begrundan, men jag hoppas att de ger en antydan om en del av de saker man måste se upp med när man tolkar sina data.

XVIII Beräkning av korrelationstider.

I varje uttryck för relaxationstiden i föregående avsnitt finns en korrelationstid τ_c med. Det är ofta denna korrelationstid som innehåller den kemiskt intressanta informationen och det är då av intresse att relatera den till andra parametrar. Även om man inte är intresserad av korrelationstiden i sig är det ofta ändå nödvändigt att ha metoder att uppskatta den. Beräkningar av korrelationstider är ofta komplicerade att göra och svåra att få allmänngiltiga. Typiska komplikationer i praktiken är effekter av intern rörelse i molekylen och effekter av kemiskt utbyte. För att illustrera några av problemen vid beräkningar av korrelationstider skall jag genomföra en beräkning av τ_c för rotationsdiffusion rörelse av en icke sfärisk molekyl. Detta problem är ganska svårt men kan kanske just därför vara av intresse. Problemet är att beräkna Fouriertransformen av en korrelationsfunktion

$$G(t) = \overline{F_0^k(t) F_0^k} \quad (1)$$

där F_0^k är den nollte komponenten av en k :te ordningens tensor. Om nu $F_0^k(t)$ enbart beror av t genom sitt riktningensberoende är det rotationsrörelsen som åstadkommer tidsberoendet. Vi har att $F_0^k(\Omega(t))$ där Ω är en euler-vinkel, som specificerar orienteringen av en i molekylen fix axel relativt det yttre magnetfältet. I explicit form kan medelvärdet i (1) skrivas

$$\overline{F(t) F} = \iint_{\Omega_0 \Omega} F(\Omega(t)) F(\Omega_0) P(\Omega_0) P(\Omega_0 | \Omega, t) d\Omega_0 d\Omega \quad (2)$$

$P(\Omega_0)$ anger sannolikheten att molekylen initialt hade orienteringen Ω_0 . $P(\Omega_0 | \Omega, t)$ anger sannolikheten att molekylen har orienteringen Ω vid tiden t om den vid

$t=0$ hade orienteringen Ω_0 . Det är inte uppenbart att (2) är en korrekt omskrivning av (1). Att två integreringar är ^{nödvändiga} följer av att för varje begynnelsestillstånd måste man integrera över alla möjliga tillstånd vid tiden t och sedan måste man integrera över alla begynnelsestillstånd. De två funktionerna $P(\Omega_0)$ och $P(\Omega_0|\Omega, t)$ ser till att man får korrekta viktsfaktorer för olika orienteringar vid de båda integrationerna.

Exempel 1: Visa att (2) ger $\overline{F(0)F(0)} = 1/(8\pi^2) \int_{\Omega} F(\Omega) F(\Omega) d\Omega$ i en isotrop vätska i jämvikt.

Lösning: Vid $t=0$ är

$$P(\Omega_0|\Omega, 0) = \delta(\Omega - \Omega_0) \quad (4)$$

ty molekylen har inte hunnit röra sig. I en isotrop vätska är alla initiala orienteringar lika sannolika så $P(\Omega_0)$ är en konstant oberoende av Ω_0 och

$$\int_{\Omega_0} P(\Omega_0) d\Omega_0 = 1 \Rightarrow P(\Omega_0) = 1/8\pi^2 \quad (5)$$

Insättning i (2) ger nu

$$\begin{aligned} \overline{F(0)F(0)} &= \iiint F(\Omega) F(\Omega_0) / 8\pi^2 \delta(\Omega - \Omega_0) d\Omega d\Omega_0 = \\ &= 1/(8\pi^2) \int_{\Omega} F(\Omega) F(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (6)$$

enligt δ -funktionens egenskaper.

Det stora problemet i evalueringen av (2) är att finna sannolikheten $P(\Omega_0|\Omega, t)$. Vi vet att den börjar som en δ -funktion och för tillräckligt stora t bör den gå mot $1/(8\pi^2)$, men hur uppför den sig däremellan? Att beräkna detta kräver en del ansträngning.

Låt $P(\Omega, t)d\Omega$ vara sannolikheten att en molekyl har orienteringen i ett litet intervall $d\Omega$ kring Ω vid tiden t . Vid en något senare tidpunkt $t+\Delta t$ gäller då

$$P(\Omega, t+\Delta t)d\Omega = \int_{\Omega_0} p(\vec{\Theta}, \Delta t) d\vec{\Theta} P(\Omega_0, t)d\Omega_0 \quad (7)$$

$p(\vec{\Theta}, \Delta t)$ är sannolikheten att en rotation $\vec{\Theta}$ äger rum i

tidsintervallet Δt . Ω_0 är sådana orienteringar att om en rotation $\vec{\theta}$ sker fås orienteringen Ω .

$$\vec{\theta} = \Omega - \Omega_0 \quad (8)$$

Integralen i (7) är alltså ett uttryck för alla rotationer in i och ut ur vinkelelementet $d\Omega$ kring Ω under tiden Δt . I (V:13) har vi ett operatoruttryck för rotationer. Detta tillsammans med (8) ger

$$P(\Omega_0, t) d\Omega_0 = \exp(i \vec{\theta} \cdot \vec{J}) P(\Omega, t) d\Omega \quad (9)$$

Nu kan (9) substitueras i (7)

$$P(\Omega, t + \Delta t) d\Omega = \int_{\vec{\theta}} p(\vec{\theta}, \Delta t) \exp(i \vec{\theta} \cdot \vec{J}) P(\Omega, t) d\Omega d\vec{\theta} \quad (10)$$

Integrationen göres över $\vec{\theta}$ i stället för Ω_0 , vilket är möjligt tack vare (8). (10) är en exakt ekvation. Från

denna kan derivatan $\frac{\partial P}{\partial t}$ approximativt beräknas genom en serieutveckling av $P(\Omega, t + \Delta t)$, där man bara behåller termer linjära i Δt . En god approximation är sedan att för små tider är det enbart små rotationer som har betydelse. Därför kan man serieutveckla den exponentiella termen till andra ordning i $\vec{\theta}$.

$$P(\Omega, t) d\Omega + \frac{\partial P(\Omega, t)}{\partial t} \Delta t d\Omega = \int_{\vec{\theta}} (P(\Omega, t) + i \vec{\theta} \cdot \vec{J} P(\Omega, t) - (\vec{\theta} \cdot \vec{J})^2 / 2 P(\Omega, t)) d\vec{\theta} d\Omega \quad (11)$$

(11) kan förenklas till

$$P(\Omega, t) = (i \vec{J} \cdot \vec{A} - \vec{J} \cdot \vec{D} \cdot \vec{J}) P(\Omega, t) \quad (12)$$

$$A = 1/\Delta t \int_{\vec{\theta}} \vec{\theta} p(\vec{\theta}, \Delta t) d\vec{\theta} \quad (13)$$

$$D = 1/2\Delta t \int_{\vec{\theta}} \vec{\theta} \otimes \vec{\theta} p(\vec{\theta}, \Delta t) d\vec{\theta} \quad (14)$$

Exempel 2: Visa likheten $J \cdot (\vec{\theta} \otimes \vec{\theta}) \cdot J = (\vec{\theta} \cdot J)^2$ (15)

$$\text{Lösning: } J \cdot (\vec{\theta} \otimes \vec{\theta}) \cdot J = (J_x J_y J_z) \begin{pmatrix} \theta_x \theta_x & \theta_x \theta_y & \theta_x \theta_z \\ \theta_y \theta_x & \theta_y \theta_y & \theta_y \theta_z \\ \theta_z \theta_x & \theta_z \theta_y & \theta_z \theta_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} =$$

$$= J_x \theta_x \theta_x J_x + J_y \theta_y \theta_y J_y + J_z \theta_z \theta_z J_z + J_x \theta_x \theta_y J_y + J_y \theta_y \theta_x J_x + \dots =$$

$$= \sum_{i,j=xyz} J_i \theta_i \theta_j J_j \quad ; \quad (\vec{\theta} \cdot J)^2 = (\theta_x J_x + \theta_y J_y + \theta_z J_z)^2 =$$

$$= \sum_{i,j=xyz} J_i \Theta_i \Theta_j J_j \quad \text{vilket avslutar beviset.}$$

Ekvation (12) är en utmärkt illustration av skillnaden mellan korrelationsfunktioner i vätskor och gaser, som nämndes i föregående avsnitt. Är rotationshastigheten helt okorrelerad så att rotationshastigheten vid tiden t inte säger något om rotationshastigheten vid $t+\Delta t$ är $p(\vec{\Theta}, \Delta t)$ en jämn funktion av $\vec{\Theta}$ och integralen (13) är noll av symmetriskäl. Eftersom (14) är kvadratisk i $\vec{\Theta}$ har denna integral ett ändligt värde. Detta fall svarar någorlunda mot vad man kan vänta sig i vätskor, där många kollisioner mellan molekyler kan hinna ske i tidsintervallet Δt . Undantag är symmetriska molekyler som metan och kol-tetraklorid, vars rotationsrörelse inte påverkas så mycket av kollisioner. I gaser är säkert inte $p(\vec{\Theta}, \Delta t)$ en jämn funktion av $\vec{\Theta}$ över de tider som är aktuella. Har en molekyl i gasfas ett visst impulsmoment vid $t=t$ har den mycket ofta samma impulsmoment vid $t=t+\Delta t$ och $p(\vec{\Theta}, \Delta t) = \delta(\vec{\Theta} - \omega \Delta t)$ där ω är molekydens rotationshastighet. Eftersom vi är intresserade av rörelse i vätskor kan vi sätta $A=0$ och hålla i minnet att vi gjort en approximation. Denna approximation innebär att vi löser problemet i den så kallade diffusionsgränsen (diffusion limit). (12) kan nu formellt skrivas

$$\frac{\partial P(\Omega, t)}{\partial t} = -H P(\Omega, t) \quad (16)$$

$$H = \sum_{ij} J_i D_{ij} J_j \quad (17)$$

D kallas rotationsdiffusionstensorn. Så när som på en konstant $1/\hbar$ i högerledet är (16) identisk med Schrödinger-ekvationen för en stel asymmetrisk rotor. Välj koordinatsystemet så att D_{ij} blir diagonal. Med transformationen

$$D_{ii} = D_i \rightarrow \hbar^2 / I_i \quad (18)$$

blir diffusionsoperatoren identisk med Hamiltonoperatoren för en fri stel roterande molekyl. Eftersom Schrödinger-ekvationen är löst för detta senare fall, kan dessa lösningar utnyttjas för lösning av diffusionsproblemet.

I (2) såg vi att den sökta storheten inte är $P(\Omega, t)$ utan $P(\Omega_0 | \Omega, t)$. Mellan dessa två storheter råder sambandet

$$P(\Omega, t) = \int P(\Omega_0, 0) P(\Omega_0 | \Omega, t) d\Omega_0 \quad (19)$$

vilket vi egentligen redan antagit vid uppställandet av (2). Det matematiska beviset av (19) är lite komplicerat men bygger väsentligen på att $\int P(\Omega, t) d\Omega = 1$ oberoende av t . Eftersom (19) är korrekt av direkta fysikaliska skäl finns det ingen anledning att gå in på beviset. Tidsderivering av (19) ger att

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\Omega, t) = \int P(\Omega_0) \frac{\partial}{\partial t} P(\Omega_0 | \Omega, t) d\Omega_0 \quad (20)$$

Av (20) följer att differentialekvationen (16) också gäller för $P(\Omega_0 | \Omega, t)$ om man sätter

$$P(\Omega_0) = \delta(\Omega_0 - \Omega_0') \quad (21)$$

vilket motsvarar en given orientering av molekylen vid $t=0$. Har man löst problemet för en given initial orientering av molekylen är det sedan bara att integrera över de olika möjliga begynnelseorienteringarna.

En godtycklig lösning till (16) kan skrivas som linjärkombination av egenfunktionerna ϕ_n till H gånger en exponentiell faktor i t . För den vanliga Schrödingerekvationen blir denna faktor $\exp(-i/\hbar E_n t)$, där E_n är egenvärdet. Eftersom faktorn $i/\hbar$ saknas i (16) fås i stället

$$P(\Omega_0 | \Omega, t) = \sum_n c_n \phi_n \exp(-E_n t) \quad (22)$$

Koefficienterna c_n bestäms av begynnelsevillkoret. I det föreliggande fallet har man

$$P(\Omega_0 | \Omega, 0) = \delta(\Omega_0 - \Omega) \quad (23)$$

Diracs deltafunktion kan representeras på många olika sätt. En ofta användbar representation är att för en fullständig mängd ortonormala funktioner $\{\psi(x)\}$ gäller

$$\delta(x-x_0) = \sum_n \psi_n^*(x_0) \psi_n(x) \quad (24)$$

Riktigheten av (24) ser man genom att multiplicera ekvationen med en egenfunktion $\psi_m^*(x)$ och sedan integrera över x varpå man har en direkt identitet. (24) i (23) ger

$$P(\omega_0|\omega, 0) = \sum_n \phi_n^*(\omega_0) \phi_n(\omega) \quad (25)$$

Nu kan koefficienterna c_n i (22) bestämmas. $t=0$ ger

$$\sum_m \phi_m^*(\omega_0) \phi_m(\omega) = \sum_n c_n \phi_n(\omega) \Rightarrow c_n = \phi_n^*(\omega_0) \quad (26)$$

$$P(\omega_0|\omega, t) = \sum_n \phi_n^*(\omega_0) \phi_n(\omega) \exp(-E_n t) \quad (27)$$

och vi har fått ett explicit uttryck för $P(\omega_0|\omega, t)$. Detta är visserligen komplicerat men innehåller enbart från teorin för mikrovågsspektroskopi i princip kända storheter.

Vi vill beräkna korrelationsfunktionen $\overline{F_0^k(t) F_0^k}$. Tag som exempel $k=2$, vilket är det vanligaste fallet. I fortsättningen utelämnas detta index. Tensorn $F_0(t)$ är angiven i det laboratoriefixerade koordinatsystemet. I det molekylfixerade koordinatsystem där diffusionstensorn är diagonal är

$$F_0(t) = \sum_q F_q^D D_{q0}(\omega) \quad (28)$$

enligt (VIII:6). Hela tidsberoendet ligger i vinkel ω , som ändras när molekylen roterar. Genom en ytterligare rotation av koordinatsystemet kan man transformera F till det koordinatsystem, som är huvudaxelsystem till den mot F svarande interaktionen.

$$F_q^D = \sum_{q_1} F_{q_1}^H D_{q_1 q}(\omega_{HD}) \quad (29)$$

Man anger vanligen interaktioners styrka i detta senare koordinatsystem. (28) och (29) ger

$$\begin{aligned}
\overline{F_0(t)F_0} &= \sum_{q_1 q_2 q_3} F_{q_1}^H D_{q_1 q}(\Omega_{HD}) D_{q_0}(\Omega(t)) F_{q_3}^H D_{q_3 q_2}(\Omega_{HD}) D_{q_2 0}(\Omega_0) = \\
&= \sum_{q_2} (D_{q_0}(\Omega(t)) D_{q_2 0}(\Omega_0)) \sum_{q_1 q_3} F_{q_1}^H F_{q_3}^H D_{q_1 q}(\Omega_{HD}) D_{q_3 q_2}(\Omega_{HD}) = \\
&= \sum_{q_2} c_{qq_2} \overline{D_{q_0}(\Omega(t)) D_{q_2 0}(\Omega_0)} \quad (30)
\end{aligned}$$

De för ett givet molekyllslag karakteristiska storheterna har förts samman till en konstant c_{qq_2} . Med (2) och (27) kan nu ensemblemedelvärdet i (30) beräknas.

$$\begin{aligned}
D_{q_0}(\Omega(t)) D_{q_2 0}(\Omega_0) &= 1/(8\pi^2) \iint D_{q_0}(\Omega) D_{q_2 0}(\Omega_0) \cdot \\
\sum_n \varphi_n^*(\Omega_0) \varphi_n(\Omega) \exp(-E_n t) d\Omega d\Omega_0 & \quad (31)
\end{aligned}$$

där $P(\Omega_0)$ satts till $1/(8\pi^2)$. För att på ett någorlunda enkelt sätt beräkna integralen i (31) får man ta till ytterligare ett trick. I avsnitt VIII såg vi att Wigner rotationsmatriselementen är intimt förknippade med impulsmomentoperatorernas egenfunktioner i sfäriskt symmetriska rum. För en sfäriskt symmetrisk roterande molekyl borde man alltså ha ett samband mellan $\varphi_n(\Omega)$ och $D_{qq}(\Omega)$. Har man funnit ett sådant samband kan ortogonalitetsrelationerna (VIII:31) användas vid evalueringen av (31). I (31) är dock inte $\varphi_n(\Omega)$ egenfunktionerna till den symmetriska rotorn utan den asymmetriska. Vi kan dock alltid skriva dem som linjärkombinationer av den symmetriska rotorns egenfunktioner

$$\varphi_n = \sum_{\tau} a_{\tau} \psi_{\tau} \quad (32)$$

Eftersom rummen är tredimensionella specificeras varje egentillstånd av tre kvanttal. För den asymmetriska rotorn skrivs de J, τ, m och för den symmetriska J, K, m . J och m är goda kvanttal oberoende av molekyelform, vilket gör att summan i (32) kan inskränkas till en summa över K .

$$\varphi_{\tau m}^J = \sum_K a_K^J(\tau) \psi_{Km}^J \quad (33)$$

Eigenfunktionerna $\Psi_{K_m}^J$ kan som ovan antytts relateras till $D(\Omega)$; $\Psi_{K_m}^J(\Omega) = (-1)^{m-K} ((2J+1)/(8\pi^2))^{1/2} D_{K_m}^J(\Omega)$ (34)

Insättning av (34) och (33) i (31) ger nu

$$D_{q_0}^2(\Omega) D_{q_2,0}^2(\Omega_0) = 1/(8\pi^2) \iint D_{q_0}^2(\Omega) D_{q_2,0}^2(\Omega_0) \cdot \sum_{JmKK'} (-1)^{K+K'} a_{K'}^J(\tau) a_K^{J*}(\tau) (2J+1)/(8\pi^2) D_{K_m}^J(\Omega) D_{K'm}^{J*}(\Omega_0) \cdot \exp(-E_{J\tau} t) d\Omega d\Omega_0 \quad (35)$$

På grund av ortogonaliteten mellan de olika D:matriselementen och på grund av relationen

$$D_{m_1 m_2}^{J*} = D_{-m_1 -m_2}^J (-1)^{m_1 -m_2} \quad (36)$$

kvarstår endast de termer i (35) för vilka $J=2; m=0; K=q$;

$K'=+q_2$ och (35) förenklas till

$$D_{q_0}^2(\Omega) D_{q_2,0}^2(\Omega_0) = 1/5 \sum_{\tau} a_q^2(\tau) a_{q_2}^{2*}(\tau) \exp(-E_{2\tau} t) \quad (37)$$

$a_q^2(\tau)$ och $E_{2\tau}$ fås ur tabell 1 kombinerad med (33). Från

(30), (37) och tabell 1 ser vi att korrelationsfunktionen

är en summa av fem exponentialfunktioner. Fouriertransfor-

Tabell 1.

EIGENFUNCTIONS AND ENERGIES FOR THE ASYMMETRIC ROTOR $J = 2$

Eigenvalue	Eigenfunction
$6D_s + 2\Delta$	$\psi_{2,M}^{(2)} = \frac{1}{N} \left[a\varphi_{0,M}^{(2)} + \frac{b}{\sqrt{2}}(\varphi_{2,M}^{(2)} + \varphi_{-2,M}^{(2)}) \right]$
$3(D_z + D_s)$	$\psi_{-2,M}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{2,M}^{(2)} - \varphi_{-2,M}^{(2)})$
$3(D_x + D_s)$	$\psi_{1,M}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1,M}^{(2)} + \varphi_{-1,M}^{(2)})$
$3(D_y + D_s)$	$\psi_{-1,M}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1,M}^{(2)} - \varphi_{-1,M}^{(2)})$
$6D_s - 2\Delta$	$\psi_{0,M}^{(2)} = \frac{1}{N} \left[b\varphi_{0,M}^{(2)} - \frac{a}{\sqrt{2}}(\varphi_{2,M}^{(2)} + \varphi_{-2,M}^{(2)}) \right]$

where

$$a = \sqrt{3}(D_x - D_y)$$

$$b = 2D_z - D_x - D_y + 2\Delta$$

$$N = 2\Delta^{1/2} b^{1/2}$$

$$\Delta = [(D_x - D_y)^2 + (D_z - D_x)(D_z - D_y)]^{1/2}$$

$$D_s = \frac{1}{3}(D_x + D_y + D_z)$$

mationen av korrelationsfunktionen (30) genomföres enkelt då transformen av en summa är summan av transformerna, och vi kan använda resultatet i exempel (XI:1) direkt

$$J(\omega) = 2/5 \sum_{q_1 q_2 q_3} (F_{q_1}^H F_{q_3}^H D_{q_1 q}(\Omega_{HD}) D_{q_3 q_2}(\Omega_{HD}) \sum_s a_{-q}^2(s) a_{+q_2}^2(s) \tau_{2s} / (1 + \omega^2 \tau_{2s}^2) \quad (38)$$

$$\tau_{2s} = 1/E_{2s} \quad (39)$$

E ges av egenvärdena i tabell 1. Ekvation (38) utgör den generella ekvationen för spektraltätheter vid anisotrop rotationsdiffusionsrörelse. Alla de ingående parametrarna är specifika för ett givet molekyllslag. (38) är dock tämligen överskådlig och för några praktiskt viktiga fall kan den förenklas. För dipol-dipol interaktionen och för kvadrupolinteraktionen med asymmetriparametern η lika med noll är endast F_0^H icke noll. För dessa fall får man

$$J(\omega) = 2/5 \sum_{q q_2} F_0^H F_0^H D_{0q}(\Omega_{HD}) D_{0q_2}(\Omega_{HD}) \sum_s a_{-q}^2(s) a_{+q_2}^2(s) \tau_{2s} / (1 + \omega^2 \tau_{2s}^2) \quad (40)$$

Funktionerna $D_{0q}(\Omega_{HD})$ ges av funktionerna $(2/3)^{1/2} Y_q$ i (VIII:24).

För en sfäriskt symmetrisk kropp är alla $\tau_{2s} = 1/(6D)$ enligt tabell 1. Vidare är $\Omega_{HD} = 0$ och

$$J(\omega) = 2/5 (F_0)^2 \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2) \quad (41)$$

i överensstämmelse med tidigare resultat.

Ovanstående exempel är en ganska god illustration av de svårigheter man har att beräkna korrelationsfunktioner för system, som inte är helt ideala. När man skall beräkna effekten av intern rörelse på korrelationsfunktionen hamnar man ofta i räkningar som är analoga med de i exemplet ovan. Lösningar med hjälp av D:matriselement är nästan alltid de mest eleganta och mest praktiska.

IXX Kubo och Tomitas teori

1954 publicerade Kubo och Tomita en artikel med titeln "A general theory of magnetic absorption". Detta arbete fick en stor betydelse för den senare utvecklingen av kärnresonansteorin både genom direkt tillämpning och som en inspirationskälla för vidareutvecklingen av teorin. Själva den formalism som Kubo och Tomita använde skiljer sig på vissa punkter från den, som använts tidigare i kompendiet. Detta kräver ett klargörande av vissa grundläggande samband i NMR för presentationen av teorin. Den behandling vi hittills har använt kan sägas vara uppdelad i två steg. Vi har antagit att de makroskopiska aspekterna på kärnresonansexperimentet beskrivits väl av Bloch-ekvationerna med relaxationstider som parametrar. Lösningarna till Bloch-ekvationerna har betraktats som kända och vi har koncentrerat oss på att beräkna relaxationstiderna kvantmekaniskt. I Kubo och Tomita teorin å andra sidan behandlas alla interaktioner på spinnsystemet mer i ett sammanhang. Detta leder till ekvationer, som i en mening är generellare än dem vi tidigare härlett. I ett annat avseende är dock teorin mindre generell. Ett grundläggande antagande är nämligen att spinnsystemets response på en yttre störning skall vara linjärt. Detta leder till att inga mättnadseffekter kan behandlas.

Betrakta ett kärnspinnsystem i jämvikt med ett statiskt magnetfält B_0 och ett tidsberoende fält $B_1 \cos \omega t$ med frekvensen ω . Om B_1 svagt kan man anta att mättnadseffekten är försumbar och då gäller för populations-

skillnaden mellan två nivåer med närliggande m-värde.

$$P_m - P_{m-1} = P_m (1 - \exp(-\hbar \omega_0 / kT)) = \hbar \omega_0 / (kT(2I+1)) \quad (1)$$

Sannolikheten för en övergång mellan två nivåer ges enligt tidsberoende störningsreori (Golden Rule)

$$W_{mm-1} = \pi \gamma^2 B_1^2 | \langle m | I_+ | m-1 \rangle |^2 f(\omega) / 2 \quad (2)$$

Detta medför att den absorberade energin per tidsenhet är

$$P = \sum_m E_{mm-1} W_{mm-1} (P_m - P_{m-1}) = \sum_m \omega \hbar^2 \omega_0 (2kT)^{-1} (2I+1)^{-1} \pi \gamma^2 B_1^2 \\ \langle m | I_+ | m-1 \rangle \langle m-1 | I_- | m \rangle N f(\omega) = \hbar^2 \omega \omega_0 \pi \gamma^2 (2kT)^{-1} (2I+1)^{-1} \\ \text{Tr}(I_+ I_-) N f(\omega) = \hbar^2 \omega \omega_0 \gamma^2 B_1^2 I(I+1) (6kT)^{-1} N f(\omega) 2\pi \quad (3)$$

I dessa formler är $f(\omega)$ en linjeformsfunktion och N är totalantalet spinn. Uttrycket (3) kan förenklas något genom att införa den statiska susceptibiliteten χ_0 . För ett spinnsystem i ett statiskt magnetfält har vi tidigare härlett Curies lag för $I=1/2$. Generellt gäller

$$M_z)_{eq} = N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0 / 3kT \equiv \chi_0 B_0 = \hbar \omega_0 / \gamma \chi_0 \quad (4)$$

Ekvationerna (3) och (4) ger nu

$$P = \omega_0 \pi \omega B_1^2 \chi_0 f(\omega) \quad (5)$$

Den absorberade energin per tidsenhet kan härledas på ytterligare ett sätt. Spinnsystemets energi kan skrivas

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B} \quad (6)$$

där M är magnetiseringen. Denna formel och även de ovan gäller exakt endast för okopplade spinnsystem. Är störningstermerna representerande t.ex. spinn-spinnkopplingar eller kvadrupolkopplingar små i förhållande till Zeeman termen kan de introducerade felen försummas så länge RF-fältets frekvens är i närheten av Larmorfrekvensen för kärnan.

Derivation av ekv. (6) ger under steady-state villkor (slow passage)

$$P = \frac{dE}{dt} = -\frac{d\vec{M}}{dt} \cdot \vec{B} - \vec{M} \cdot \frac{d\vec{B}}{dt} = -\vec{M} \cdot \frac{d\vec{B}}{dt} \quad (7)$$

Streckket anger medelvärde över en tid som är lång relativt $1/\omega$ men kort i övrigt. Antag nu att B_1 är linjärpolariserad i x-riktningen. $B_1 = (2B_1 \cos \omega t, 0, 0)$, och gör vidare det i Kubo och Tomita teorin centrala antagandet om linjär respons för en yttre störning.

$$M_x = 2B_1(\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t) \quad (8)$$

Den totala susceptibiliteten eller responsfunktionen $\chi(\omega)$ är komplex och har delats upp i real och imaginärdel enligt $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$. Ekv. (7) och (8) ger nu

$$\begin{aligned} P &= 2B_1(\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t) 2\omega B_1 \sin \omega t = \\ &= 2B_1^2 \omega \chi''(\omega) \end{aligned} \quad (9)$$

Viser här ett det är den komplexa delen av responsfunktionen som ger energiabsorptionen. Denna slutsats gäller mycket allmänt. Genom en jämförelse mellan ekv. (5) och (9) fås

$$\chi''(\omega) = \omega_0 \pi \chi(0) f(\omega) / 2 \quad (10)$$

$\chi''(\omega)$ är en makroskopisk storhet och ett mått på den inducerade magnetiseringen vinkelrätt det statiska magnetfältet vid steady-state och försumbar mättnad. Det är precis den storhet man mäter vid en normal kärnresonanskörning i absorptionsmod. Genom ekv. (10) är $\chi''(\omega)$ relaterad till $f(\omega)$ som ger fördelningen av energinivåer i spinnsystemet. Ekv. (10) är en grundläggande ekvation i kärnresonansteorin och man kan från denna ekvation gå fram på flera sätt för att korrelera experiment med teori. I högupplösande NMR försöker man vanligen att bestämma $f(\omega)$ genom att lösa ut de diskreta energivärdena för ett isolerat spinnsystem och sedan korrigera för kopplingen med omgivningen genom att lägga på en lämplig breddningsfunktion. En alternativ metod är att beräkna $\chi(\omega)$ eller den inducerade makroskopiska magnetiseringen direkt utan att gå vägen över $f(\omega)$. Det är den-

na metod Kubo och Tomita använde. Eftersom $\chi(\omega)$ är definierad av ekv. (8) vill vi beräkna magnetiseringen M_x .

$$M_x = \langle \mathcal{M} \rangle = \text{Tr}(\rho \mathcal{M}) \quad (11)$$

på vanligt sätt. $\mathcal{M}$ är en operator, som kan vara av dimensionen 10^{23} . ρ är som i avsnitt XV täthetsoperatoren för det totala systemet spinn plus omgivning. I närvaro av ett RF-fält blir rörelseekvationen för täthetsoperatoren

$$\frac{d\rho}{dt} = i/\hbar [\rho, \hbar H - \mathcal{M}_x B_1 \cos \omega t] \quad (12)$$

Till första ordning i B_1 är lösningen av denna ekvation i växelverkansbilden, (jfr. X:6)

$$\rho^*(t) = \rho(t_0) - i/\hbar B_1 \int_{t_0}^t [\exp(iHt'') \rho(t_0) \exp(-iHt''), \exp(iHt'') \mathcal{M}_x \exp(-iHt'')] \cos \omega t'' dt'' \quad (13)$$

där t_0 är den tid då B_1 -fältet slogs på. Antag att systemet vid t_0 var i jämvikt så att enligt ekv. (IX:26)

$$\rho(t_0) = \rho_{eq} = \exp(-\hbar H/kT) / \text{Tr}(\exp(-\hbar H/kT)) \quad (14)$$

Låt vidare $t_0 \rightarrow -\infty$ och gör substitutionen $t' = t - t''$ i integralen

$$\rho^*(t) = \rho_{eq} - iB_1/\hbar \int_0^\infty [\rho_{eq}, \exp(iH(t-t')) \mathcal{M}_x \exp(-iH(t-t'))] \cos(\omega(t-t')) dt' \quad (15)$$

Eftersom det inte är någon magnetisering i x-riktningen vid jämvikt är

$$M_x(t_0) = \text{Tr}(\rho_{eq} \mathcal{M}_x) = 0 \quad (16)$$

Multiplikation av ekv. (15) från vänster med $\exp(-iHt)$ och från höger med $\exp(iHt)$ ger en ekvation för $\rho(t)$.

Magnetiseringen i x-riktningen fås då som

$$M_x(t) = -iB_1/\hbar \int_0^\infty \text{Tr}[\rho_{eq}, \exp(-iHt') \mathcal{M}_x \exp(iHt')] \mathcal{M}_x \cos(\omega(t-t')) dt' = -iB_1/\hbar (\cos \omega t \int_0^\infty \text{Tr}[\mathcal{M}_x(-t'), \mathcal{M}_x] \rho_{eq} \cos \omega t' dt' + \sin \omega t \int_0^\infty \text{Tr}[\mathcal{M}_x(t'), \mathcal{M}_x] \rho_{eq} \sin \omega t' dt') \quad (17)$$

där följande sanband utnyttjats

$$\text{Tr}([A, B]C) = \text{Tr}([B, C]A)$$

$\cos(\omega t - \omega t') = \sin \omega t \sin \omega t' + \cos \omega t \cos \omega t'$ och

$\mathcal{H}_x(t) \equiv \exp(iHt) \mathcal{H}_x \exp(-iHt)$. $\mathcal{H}_x(t)$ kallas ofta en

Heisenbergoperator. En jämförelse med definitionen (8)

ger nu att

$$\chi''(\omega) = -i/\hbar \int_0^\infty \text{Tr}(\mathcal{H}_x(-t'), \mathcal{H}_x) \delta_{\text{eq}} \sin \omega t' dt' \quad (18)$$

Men en kvantmekanisk korrelationsfunktion definieras som

$$G(t) = \text{Tr}(\delta_{\text{eq}} \mathcal{H}_x(t) \mathcal{H}_x) \quad (19)$$

enligt ekv. (XI:19). Vidare kan man visa (se övning 9) att

$$G(-t) = G(t - i\hbar/kT) \quad (20)$$

Ekv. (19) och (20) i (18) ger nu

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= -i/\hbar \int_0^\infty (G(t - i\hbar/kT) - G(t)) \sin \omega t dt = \\ &= -i/\hbar \left(\int_0^\infty G(t) \sin(\omega(t + i\hbar/kT)) dt - \int_0^\infty G(t) \sin \omega t dt \right) \end{aligned} \quad (21)$$

under förutsättning att $\hbar/kT$ är litet.

Exempel 1: Visa att $\sin(\omega t + i\hbar/kT) = \sin \omega t + i\hbar/kT \cos \omega t$

om $\hbar\omega \gg kT$.

Lösning: $\sin(\omega t + i\hbar/kT) = \sin \omega t \cosh \hbar/kT + \cos \omega t \sinh \hbar/kT =$
 $= \sin \omega t + i\hbar\omega/kT \cos \omega t$ till första ordning i $\hbar\omega/kT$.

Med resultatet från exempel 1 insatt fås

$$\chi''(\omega) = \omega/kT \int_0^\infty G(t) \cos \omega t dt = \omega/kT \int_0^\infty \text{Tr}(\delta_{\text{eq}} \mathcal{H}_x(t) \mathcal{H}_x) \cos \omega t dt \quad (22)$$

δ_{eq} är ovan täthetsoperatorn för det totala systemet, men i vissa tillämpningar kan man bortse från rörelser i omgivningen. På grund av att Zeemanenergierna är små relativt kT kan då täthetsoperatorn approximeras som

$$\delta_{\text{eq}} = \text{Tr}_q \delta_{\text{eq}} = \mathcal{S}_{\text{eq}} = \exp(-\hbar H/kT) / \text{Tr}(\exp(-\hbar H/kT)) \approx \mathcal{E} / \text{Tr} \mathcal{E} \quad (23)$$

($\mathcal{E}$ är enhetsoperatorn) om man är intresserad av storheter i xy-planet. Ekv. (22) kan då skrivas

$$\chi''(\omega) = \omega/kT \int_0^\infty \text{Tr}(\mathcal{H}_x(t) \mathcal{H}_x) \cos \omega t dt \quad (24)$$

Ekvation (22) är den centrala ekvationen i formuleringen av teorin. Bortsett från antagandet om det linjära

responset är ekvationen mycket allmänngiltig. Speciellt gäller den oavsett om rörelsen i omgivningen är snabb eller långsam. Vill man nu behandla relaxation i vätskefas leder detta till ekvationer som är helt analoga med dem vi tidigare härlett. Eftersom man på intet vis vinner i överskådlighet finns det inga skäl att upprepa härledningarna här. Ett annat sätt att använda ekv. (22) är att ersätta den kvantmekaniska korrelationsfunktionen med motsvarande klassiska. Den klassiska korrelationsfunktionen kan man sedan uppskatta från modeller för rörelsen i systemet. Ett betydelsefullt exempel på detta var Andersons härledning av linjeformen vid kemiskt utbyte. (J. Phys. Soc. Jap. 9, 316 (1954))

Rör sig inte omgivningen alls kan man använda ekv. (23). Det är den som ligger till grund för beräkandet av andramomentet enligt Van Vleck.

Detta får tjäna som en liten introduktion till Kubo och Tomitas teori. Teorin är av generell natur, men min bedömning är att den har sin bästa tillämpning när omgivningens rörelse inte är mycket snabb i förhållande till rörelser inom spinnsystemet.