

磁共振矢量模型简介

傅 济 时

(北京大学无线电系)

磁共振的矢量模型

对于磁共振等涉及量子跃迁的问题,一般可用量子力学微扰法求得近似解. 对最简单的孤立二能级系统,则薛定谔方程

$$i\hbar(\partial\psi/\partial t) = \hat{\mathcal{H}}\psi = (\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V})\psi \quad (1)$$

有精确解. 上式中

$$\hat{\mathcal{H}}_0\varphi_n = E_n\varphi_n, \quad (2)$$

其中 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 为无微扰时系统的哈密顿量; φ_n , E_n 分别为 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 的本征波函数及本征值; \hat{V} 为系统与辐射场相互作用之哈密顿量. 在 \hat{V} 的扰动下,系统可能从 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 的某一本征态跃迁到另一本征态. 设 \hat{V} 为磁偶极相互作用,则

$$\hat{V} = -\hat{\mu} \cdot \hat{H}_1 \quad (3)$$

其中

$$\hat{H}_1 = H_{10}e^{i\omega t}.$$

将 ψ 以 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 的本征波函数展开,在二能级情况(图1)下

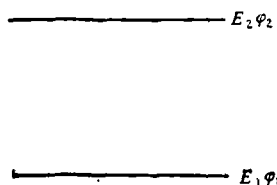


图 1

$$\psi = c_1(t)\varphi_1 + c_2(t)\varphi_2, \quad (4)$$

其中 $|c_i(t)|^2$ 为 t 时刻系统处于 φ_i 态的几率. 将(4)式代入(1)式,在 $V_{11} = V_{22} = 0$, 且

$c_1(0) = 1, c_2(0) = 0$ 时,解(1)式得 t 时刻系统从 φ_1 态跃迁到 φ_2 态的几率^[1] 为

$$P_2(t) = |c_2(t)|^2 = \frac{1}{1+x^2} \sin^2 bt \sqrt{1+x^2}. \quad (5)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} x &= \delta/2b \\ \delta &= \omega_{21} - \omega = \left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar}\right) - \omega, \\ 2b &= |\mu_{21}|H_{10}/\hbar, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

即分子束谱仪中 Rabi 法的跃迁几率公式,利用它可得跃迁谱线线形、线宽与 δ 及 t 的关系. 为了提高分辨率,分子束谱仪中还广泛地采用了分离振荡场方法(Ramsey 法),即仅在某分离的二区域内有辐射场,原子或分子通过这二区域时(例如 $0-\tau$ 及 $T+\tau-T+2\tau$)才同辐射场发生相互作用,此时也可精确求解(1)式得^[2]

$$\begin{aligned} P_2(T+2\tau) &= \frac{4}{1+x^2} \sin^2 b\tau \sqrt{1+x^2} \\ &\times \left[\cos \frac{1}{2} \delta T \cos b\tau \sqrt{1+x^2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{x}{1+x^2} \sin \frac{1}{2} \delta T \sin b \right. \\ &\quad \left. \times \tau \sqrt{1+x^2} \right]^2, \quad (7) \end{aligned}$$

其中 x, δ, b 同(6)式,在 $\delta \ll 2b$ 时

$$P_2(T+2\tau) \doteq \frac{1}{2} (1 + \cos \delta T) \sin^2 2b\tau. \quad (8)$$

它是系统与辐射场相互作用时间为 2τ 时的 Rabi 跃迁几率 $\sin^2 2b\tau$ 与干涉因子 $1/2 (1 +$

$\cos \delta T$ 之积, 因此在 Rabi 跃迁谱线中心随 δT 的变化而出现多峰, 通常称为 Ramsey 花样 (图 2)。由于 Ramsey 花样的出现, 中心谱线线宽变窄, 从而使谱仪分辨率得以提高。

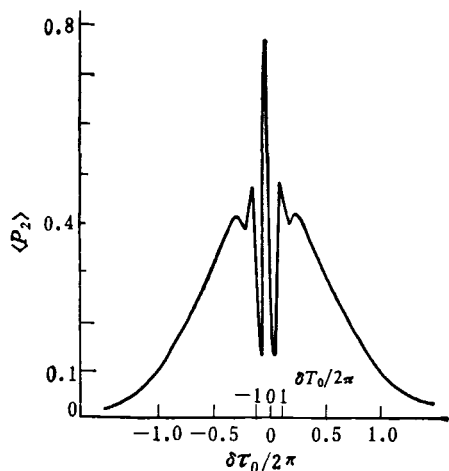


图 2 对原子的麦克斯韦速度分布平均后的 P_2 与 $\delta T_0(\delta \tau_0)$ 的关系 [其中 $T_0 = L/\alpha$; $\tau_0 = l/\alpha(L, l$ 分别为漂移区及作用区长度, α 为原子最可几速率)]

上述辐射场微扰下产生的磁偶极跃迁也可经典地加以处理。对单个磁矩 μ , 在恒定外磁场 H_0 内, 如 μ 与 H_0 呈一定角度, 则 μ 受力矩 $\mu \times H_0$ 的作用。由于系统的磁矩恒同其角动量 s 相联系:

$$\mu = \gamma s, \quad (9)$$

其中 γ 为旋磁比, 所以作用于 μ 上的力矩同时作用于与其相联系的角动量 (自旋) s 上。由角动量定理得

$$\frac{ds}{dt} = \mu \times H_0. \quad (10)$$

因此有

$$\begin{aligned} \frac{d\mu}{dt} &= \gamma \mu \times H_0 = (-\gamma H_0) \times \mu \\ &= \omega_0 \times \mu, \end{aligned} \quad (11)$$

即磁矩 μ 在恒定磁场 H_0 内作拉摩进动, μ 与 H_0 之夹角在进动过程中保持不变 (图 3), 而进动频率为

$$\omega_0 = -\gamma H_0. \quad (12)$$

引入以 ω 随 μ 一块旋转的坐标系 O' , 则在 O' 系内 μ 的运动方程为

$$\frac{D\mu}{Dt} = \frac{d\mu}{dt} - \omega \times \mu = (\omega_0 - \omega) \times \mu. \quad (13)$$

如果 $\omega = \omega_0$, 则在 O' 系内观察, 磁矩就静止不动了, 亦即不再感受“磁场”的作用。如 $\omega < \omega_0$, 则 μ 以 $(\omega_0 - \omega)$ 缓慢地进动, 相当于感受磁场 $H' = (\omega_0 - \omega)/\gamma$ 的作用。

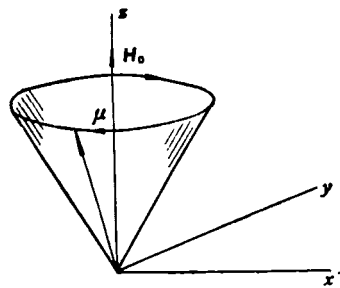


图 3

如在 xy 面上加上频率为 ω 的单色圆偏振场

$$\begin{cases} H_x = H_{10} \cos \omega t, \\ H_y = -H_{10} \sin \omega t, \end{cases}$$

则在 O' 系内观察, 辐射场 H_1 也就不再旋转了。设 H_1 平行于 x 轴, 此时 μ 在 O' 系内感受的磁场为 (图 4)

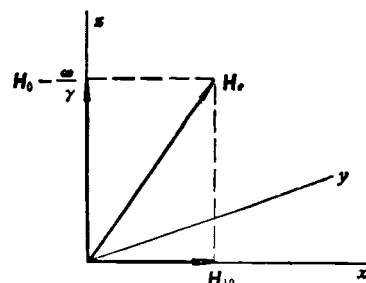


图 4

$$H_e = H' + H_{10}, \quad (14)$$

并以频率

$$\Omega = -\gamma H_e \quad (15)$$

绕 H_e 进动, 即

$$\frac{D\mu}{Dt} = \Omega \times \mu. \quad (16)$$

在静止坐标系中观察, μ 则一方面快速地绕 z 轴进动, 同时又环绕 H_e 缓慢的进动 (图 5), 因此在进动过程中, μ 与 z 轴之夹角由于 H_e 的影响而不断地变化。共振时 $H' = 0$, 故

$$\Omega = -\gamma H_{10}. \quad (17)$$

此时在旋转坐标系内观察, μ 以 Ω 绕 H_1 进动.

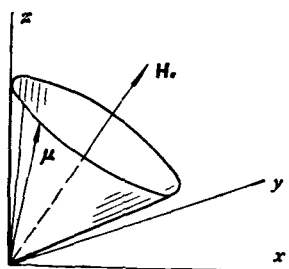


图 5

如 $t = 0$ 时 μ 平行于 H_0 (z 轴), 则在某一 t 时刻, μ 就会绕 H_1 进动到与 H_0 反平行, 即 μ 与 H_0 之夹角从 0 变到 π . 这就是说磁矩在同辐射场作用下, 从平行于 H_0 的状态跃迁到了同 H_0 反平行的状态, 这也就是磁共振的经典图象(矢量模型).

矢量模型的应用

利用矢量模型我们亦可计算瞬态跃迁几率. $s = 1/2$, 系统只有二个磁能级的情况. 设 H_0 沿 z 轴, 在这恒场内磁矩有两种取向, 相应的能量分别为

$$E_{1,2} = -\mu \cdot H_0 = -\gamma \hbar m H_0$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{2} \gamma \hbar H_0 & m = -1/2, \\ -\frac{1}{2} \gamma \hbar H_0 & m = 1/2. \end{cases}$$

$\gamma > 0$ 时, $m = 1/2$ 的状态表示 μ 与 H_0 平行, $m = -1/2$ 则与 H_0 反平行(图 6).

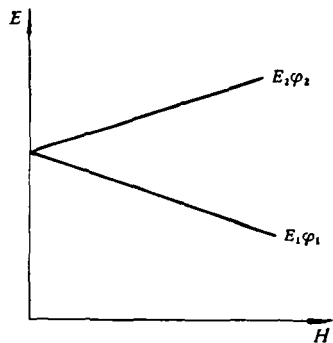


图 6

设 $t = 0$ 时, 在 xy 面上加上圆偏振射频磁场, 磁矩处于上述二种状态的几率分别为 P_1 及 P_2 , 磁矩大小为 μ_0 , 则平均磁矩为

$$\langle \mu \rangle = \int \psi^* \mu \psi d\tau = \mu_0(P_1 - P_2). \quad (18)$$

设 $t = 0$ 时处于下能级 E_1 , 由于 H_1 的作用, 在 O' 系内观察 μ 将绕 H_1 进动, 从而使 μ 与 H_0 之夹角不断增大. 设到 t 时刻, μ 与 H_0 之夹角为 θ' , 则其平均磁矩为

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 \cos \theta' = \mu_0(P_1 - P_2),$$

因为

$$P_1 - P_2 = \cos \theta'. \quad (19)$$

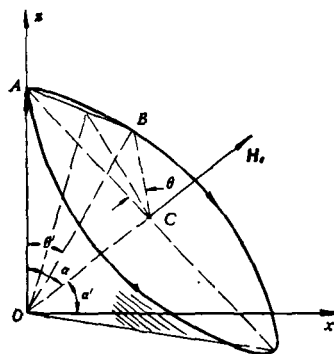


图 7

又因为

$$P_1 + P_2 = 1, \quad (20)$$

故

$$\left. \begin{aligned} P_2 &= \frac{1}{2}(1 - \cos \theta'), \\ P_1 &= \frac{1}{2}(1 + \cos \theta'). \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

已知 $t = 0$ 时 $\theta' = 0$, $P_1 = 1$. 图 7 所示三角关系不难求得

$$\sin \frac{1}{2} \theta' = \sin \alpha \sin \frac{1}{2} \theta = \sin \alpha \sin \frac{1}{2} \Omega t,$$

所以

$$P_2 = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta') = \sin^2 \alpha \sin^2 \frac{1}{2} \Omega t, \quad (22)$$

其中

$$\sin \alpha = H_{10}/H_e = H_{10}/(H_{10}^2 + \delta^2/\gamma^2)^{1/2}, \quad (23)$$

$$\Omega = |\gamma H_e| = \gamma [H_{10}^2 + (\delta/\gamma)^2]^{1/2}.$$

对 $s = 1/2$ 的系统有 $2b = \gamma H_{10}$, 所以(22)式

之瞬态跃迁几率 P_2 即为量子力学解薛定谔方程所得 (5) 式之 Rabi 跃迁几率。

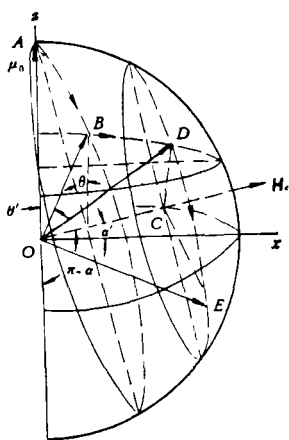


图 8

利用矢量模型, 亦可求得分离振荡场作用下的 Ramsey 跃迁几率 (7) 式和 (8) 式。此时之跃迁图象如图 8 所示。在 $0 \sim \tau$ 时间内受 H_1 的作用, 在 O' 系内 μ 以 Ω 绕 H_1 进动使 μ 与 z 之夹角从 0 变到 θ' (μ 之一端从 A 点进动到了 B 点)。在 $\tau \sim \tau + T$ 时间内, 原子在漂移区内运动, $H_1 = 0$, 所以在 O' 系内 μ 以 δ 绕 z 轴进动, 例如从 B 到 D , 但 θ' 角不变。在 $T + \tau \sim T + \tau + 2\tau$ 时间, 原子通过第二相互作用区, 再次受辐射场 H_1 的作用, μ 再度以 Ω 绕 H_1 进动从 D 到 E , 求出此时 μ 在 H_0 方向的投影值, 也就可求得此时之跃迁几率。

假定 $\delta \ll \tau H_{10}$, 此时 $\alpha \sim \pi/2$, $\alpha' \sim 0$, $\angle AOB = \angle AOD = \theta$, 从图 9 不难看出

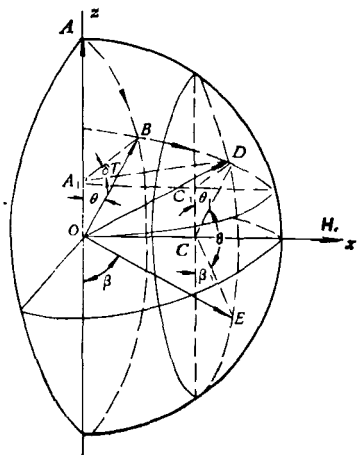


图 9

$$\overline{A_1 B} = \overline{A_1 D} = \overline{OB} \sin \theta = \mu_0 \sin \theta. \quad (24)$$

所以

$$\overline{A_1 C_1} = \overline{A_1 D} \sin \delta T = \mu_0 \sin \theta \sin \delta T,$$

$$\overline{C_1 D} = \overline{A_1 D} \cos \delta T = \mu_0 \sin \theta \cos \delta T.$$

又因为

$$\overline{C_1 C} = \overline{A_1 O} = \mu_0 \cos \theta, \quad (25)$$

所以

$$\left. \begin{aligned} \sin \theta_1 &= \overline{C_1 D} / \overline{CD} = \mu_0 \sin \theta \cos \delta T / \overline{CD}, \\ \cos \theta_1 &= \overline{C_1 C} / \overline{CD} = \mu_0 \cos \theta / \overline{CD}. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

因为

$$\begin{aligned} \cos \beta_1 &= \cos [\pi - (\theta_1 + \theta)] \\ &= -\cos (\theta_1 + \theta), \end{aligned} \quad (27)$$

所以

$$\begin{aligned} \overline{CE} \cos \beta_1 &= \overline{CD} \cos \beta_1 \\ &= \mu_0 (\sin^2 \theta \cos \delta T - \cos^2 \theta). \end{aligned} \quad (28)$$

因为

$$\overline{OE} \cos \beta = \mu_0 \cos \beta = \overline{CE} \cos \beta_1,$$

所以

$$\cos \beta = \sin^2 \theta \cos \delta T - \cos^2 \theta, \quad (29)$$

故跃迁几率为

$$\begin{aligned} P_2 &= \frac{1}{2} [1 - \cos (\pi - \beta)] = \frac{1}{2} (1 + \cos \beta) \\ &= \frac{1}{2} (1 + \cos \delta T) \sin^2 \theta \tau, \end{aligned} \quad (30)$$

即为量子力学计算出的在 $\delta \ll 2b$ 时, (8) 式之 Ramsey 跃迁几率。下面再利用矢量模型对此式加以简要讨论。

1. 谱线线形及中心频率

前面已述此跃迁几率是作用时间为 2τ 的 Rabi 跃迁几率与干涉因子之乘积, 而干涉因子 $\frac{1}{2} (1 + \cos \delta T)$ 形成谱线中心部分的 Ramsey 花样。从上述矢量模型得知, 它是原子通过无辐射场之漂移区时磁矩在 O' 系内进动所致。当 $\delta = 0$ 时, 跃迁几率最大, 故谱线中心频率取决于漂移区内磁矩的拉摩进动频率。如果由于某种原因 (例如磁场不均匀) 磁矩在作用区及漂移区的拉摩进动频率不同, 则谱线的 Ramsey 花

样就会偏离谱线中心, Ramsey 花样的中心峰也就将产生非对称畸变。

2. 谱线线宽

由矢量模型易知, 如在漂移区, 磁矩在 O' 系内绕 z 轴进动 π , 即 $\delta'T = \pi$, 则经第二次与辐射场相互作用后磁矩又将返回初始 OA 的取向, 亦即跃迁几率为 0, 即 Ramsey 花样的第一个谷点, 所以谱线线宽 δ' 反比于 T . 因此在分子束仪中为获得窄线宽, 一方面可以适当加长漂移区长度, 另一方面则可减小分子运动速率。

3. 二辐射场位相差的影响

上面分析中假定了二作用区内的辐射场不仅频率相同, 且位相亦相同, 所以矢量模型中二辐射场的相对取向相同(例如均沿 x 轴). 如二辐射场位相差不为 0, 例如差 π , 则第一区辐射场沿 x 轴取向, 第二区辐射场就沿 $-x$ 轴取向. 因此, 在 $\delta = 0$ 时磁矩在 O' 系内的进动方向与第一次作用时的刚好反向, 所以经第二次相互作用后磁矩又返回到初始位置, 故跃迁几率为 0. 而如二辐射场相位差 $\pi/2$, 在最佳激励(即 $Q\tau = \pi/2$) 下由矢量模型易知 $\delta = 0$ 时跃迁几率为 1/2. 显然, 如在 O' 系中仍保持二辐射场取向相同, 则二辐射场之相位差 $\Delta\varphi$ 完全等效于磁矩在漂移区的一个附加进动角. 因此考虑辐射场有相位差 $\Delta\varphi$, 从矢量模型可直接得出跃迁几率为

$$P_2 = \frac{1}{2} [1 + \cos(\delta T + \Delta\varphi)] \sin^2 Q\tau \quad (30')$$

如 $\Delta\varphi = \pi$, 则谱线中心 Ramsey 花样如图 10 所示。

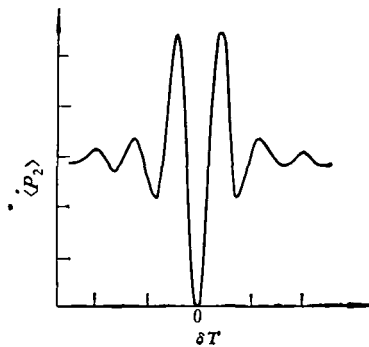


图10二辐射场位相差 π 时之 Ramsey 花样

从上面讨论可见, 对 $s = 1/2$ 的单个自旋, 磁共振的矢量模型不仅说明了辐射场与系统相互作用的物理图象, 且还可定量计算出跃迁几率及其有关频移(例 Bloch-Siegert 效应), 从而把一个求解薛定谔方程的复杂计算变成了简单的三角运算. 对 $s \neq 1/2$ 的自旋或更一般的电偶极跃迁, 矢量模型是否仍正确? 它同量子力学内在物理联系怎样? Feynman 等证明了对任意孤立二能级系统, 其薛定谔方程均可用上述矢量模型表示^[2].

矢量模型的推广——薛定谔方程的几何表示

对二能级系统, 在微扰作用下其 t 时刻的波函数可写为 (4) 式. 其中 φ_1, φ_2 为无微扰时系统哈密顿量 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 的二本征态. 求解薛定谔方程(1)式, 计算出复系数 $c_1(t), c_2(t)$ 后就可分析系统的物理性质. 为分析系统的物理特性亦可不把 $c_1(t), c_2(t)$ 解出, 而直接求得反映系统特性的可观察量. 例如, 可把 $c_1(t), c_2(t)$ 构成三个具有物理意义的实函数:

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= c_1 c_2^* + c_2 c_1^*, \\ r_2 &= i(c_1 c_2^* - c_2 c_1^*), \\ r_3 &= c_1 c_1^* - c_2 c_2^*. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

它们分别与系统某一可观察量(例如磁矩或电矩的某一分量)成比例, 且 r_3 还恒同二能级上粒子数差或粒子处于某一能级之几率成正比. 如把 r_1, r_2, r_3 视为矢量 \mathbf{r} 在某直角坐标系内的三分量, 再把 (4) 式代入 (1) 式, 当 $V_{11} = V_{22} = 0$ 时, 可得 \mathbf{r} 的运动方程为

$$d\mathbf{r}/dt = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}, \quad (32)$$

其中 $\boldsymbol{\omega}$ 为 \mathbf{r} 所在空间中的另一矢量, 其三分量为

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= (V_{12} + V_{21})\hbar^{-1}, \\ \omega_2 &= i(V_{12} - V_{21})\hbar^{-1}, \\ \omega_3 &= \omega_0 = \left| \frac{E_1 - E_2}{\hbar} \right|. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

由 c_1, c_2 构成的第四个实函数为 $c_1 c_1^* + c_2 c_2^* \equiv |\mathbf{r}| = 1$, 即矢量 \mathbf{r} 的长度与 t 无关, 故 (32) 式

所描述的 \mathbf{r} 的运动形式同磁矩在恒定磁场中的运动相同。所以由(32)式利用矢量模型求出 \mathbf{r} , 例如 r_3 也就相当于从解 (1) 式得出了 $|c_2(t)|^2$ 或 $|c_1(t)|^2$ 。

还可证明上面引入的矢量 \mathbf{r} 不仅适用于 $s = 1/2$ 的自旋的两个磁能级之间的跃迁, 且适用于对任意 $\Delta m = \pm 1$ 的跃迁。 \mathbf{r} 所在的数学空间即为磁 (电) 矩所在之物理空间。因对 $\Delta m = \pm 1$ 的跃迁 $\mu_{z12} = \int \varphi_1^* \mu_z \varphi_2 d\tau = 0$, 所以应采用 xy 面的圆偏振场激发, 故

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_1 = -\frac{1}{2}(\mu^+ H_1^- + \mu^- H_1^+), \quad (34)$$

其中

$$H_1^\pm = H_{1x} \pm iH_{1y}, \quad \mu^\pm = \mu_x \pm i\mu_y. \quad (35)$$

由算符 μ^\pm 的特性得

$$\left. \begin{aligned} V_{12} &= -\frac{1}{2} \mu_{12}^+ (H_{1x} - iH_{1y}), \\ V_{21} &= -\frac{1}{2} \mu_{21}^- (H_{1x} + iH_{1y}). \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

选 φ_1, φ_2 之相位使 μ_{12}^+ 为实数, 则 $\mu_{12}^+ = \mu_{21}^-$, 所以

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= -\mu_{12}^+ \hbar^{-1} H_{1x}, \\ \omega_2 &= -\mu_{12}^+ \hbar^{-1} H_{1y}, \\ \omega_3 &= \omega_0. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

故 $\boldsymbol{\omega}$ 在 1, 2 平面之行为完全和 \mathbf{H}_1 在 xy 面行为相同, 又因为

$$\left. \begin{aligned} \langle \mu^+ \rangle &= \mu_{12}^+ c_1^* c_2, \\ \langle \mu^- \rangle &= \mu_{12}^+ c_1 c_2^*. \end{aligned} \right\}$$

所以

$$\left. \begin{aligned} \langle \mu_x \rangle &= \frac{1}{2} \mu_{12}^+ \cdot r_1, \\ \langle \mu_y \rangle &= \frac{1}{2} \mu_{12}^+ \cdot r_2. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

故如有 μ_x 分量且 $-\mu_x \cdot H_x = \mathcal{H}_0$, 则 \mathbf{r} 空间即为 $s = 1/2$ 之自由磁矩所在的物理空间。

对 $\Delta m = 0$ 的电 (磁) 偶极跃迁, 因 $\mu_{12}^+ = \mu_{12}^- = 0$, 故应采用 z 向场激发, 即

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_1 = -\mu_z H_{10} \cos \omega t. \quad (39)$$

所以

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= 2\mu_{12} \cdot \hbar^{-1} H_{10} \cos \omega t, \\ \omega_2 &= 0, \\ \omega_3 &= \omega_0. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

此时因 $\mu_{12}^+ = \mu_{12}^- = 0$, 故 $\langle \mu_z \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$, 而

$$\begin{aligned} \langle \mu_x \rangle &= c_1^* c_2 \mu_{z12} + c_2^* c_1 \mu_{z12} \\ &= r_1 \cdot \mu_{z12} = r_1 \cdot \mu_{z2}, \end{aligned} \quad (41)$$

即沿 \mathbf{H}_1 方向的偶极矩分量之期望值同 r_1 成正比。此时我们可把 (40) 式之线偏振的 ω_1 在 1, 2 平面分解为二个反向旋转的圆偏振场:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= -\mu_{12} \hbar^{-1} (H_{10} \cos \omega t + H_{10} \cos \omega t), \\ \omega_2 &= -\mu_{12} \hbar^{-1} (H_{10} \sin \omega t - H_{10} \sin \omega t), \\ \omega_3 &= \omega_0. \end{aligned}$$

而对其中仅有同 \mathbf{r} 旋转方向相同的旋转分量才引起 r_3 的变化, 反向旋转分量则可忽略 (相当于量子力学中的旋转波近似忽略反向旋转的高频分量)。在随 \mathbf{r} 以 $\boldsymbol{\omega}$ 旋转的 O' 系内,

$$\Omega_1 = -\mu_{12} \hbar^{-1} H_{10}, \quad \Omega_2 = 0, \quad \Omega_3 = \omega_0 - \omega. \quad (42)$$

\mathbf{r} 在 O' 系内以 $\Omega = (\Omega_1^2 + \Omega_3^2)^{1/2}$ 绕 Ω 旋转。所以对 $\Delta m = 0$ 的跃迁, 虽然 \mathbf{r} 空间不是物理空间, 但其运动图象仍同磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 在磁场中的运动相似。如我们需求的是跃迁几率, 则仍可同 $s = 1/2$ 的自由自旋一样, 利用矢量模型求出 r_3 即可。当然也可求得 r_1 , 即以 $\boldsymbol{\omega}$ 快速振荡的 $\langle \mu_x \rangle$ 。所要注意的是 $\boldsymbol{\omega}$ 的第三分量 ω_3 恒等于跃迁频率, 不完全决定于外加恒场, 还需考虑内部相互作用场, 且一般主要决定于后者。另外沿外场 \mathbf{H}_0 方向所加射频场 \mathbf{H}_1 在 \mathbf{r} 的运动图象中, 则相应于在垂直于第三轴的 1, 2 平面内的线偏振场了。

矢量模型不仅对二能级的单个粒子或纯系综提供了一种解决问题的手段, 且对二能级的混合系综也如此。对混合系综, 系统的物理性质由其密度矩阵 ρ 表征, 求解密度矩阵运动方程

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}, \rho] \quad (43)$$

就可分析系统特性。同纯系综时一样, 也可不求解上式, 直接求解表征系统特性的可观察量。引入

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \rho_{12} + \rho_{21}, \\ r_2 &= i(\rho_{12} - \rho_{21}), \\ r_3 &= \rho_{11} - \rho_{22}. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

以及

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= \hbar^{-1}(V_{12} + V_{21}), \\ \omega_2 &= i\hbar^{-1}(V_{12} - V_{21}), \\ \omega_3 &= \omega_{21} = \omega_0, \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

分别构成三维矢量 \mathbf{r} 及 $\boldsymbol{\omega}$, 在不考虑弛豫作用, 且 $V_{11} = V_{22} = 0$ 时, 根据 (43) 式可求得 \mathbf{r} 的运动方程亦为

$$d\mathbf{r}/dt = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}. \quad (46)$$

最近, Takatsuji, Brewer 等又进一步把上述矢量模型推广到含有一个或多个中间态的双量子及三量子跃迁. Grischkowsky 等人又利用绝热跟随近似, 从矢量模型求得了双量子及三量子跃迁的三级极化率. 弱场下它与量子力学微扰法计算结果相同, 强场下则极化率与功率有关, 因而随功率增大而出现饱和.

考虑弛豫作用后, 则 \mathbf{r} 运动方程和磁共振经典唯象理论之 Bloch 方程相同 (只是原子实际有多个能级和三个衰变常数, 而 Bloch 方程仅两个). 因此, 对 Bloch 方程所预期的若干瞬态

现象, 例如自旋回波、自由核感应等相应于矢量 \mathbf{r} 也可观察到. 正是这样, 所以在光频段观察到的光子回波、自由感应衰变 (FID)、光频章动等也就不难理解了.

综上所述, 引入赝矢 \mathbf{r} 从而推广了磁共振的矢量模型. 它不仅提供了求解薛定谔方程或密度矩阵方程的一种方法, 且赋予运动方程清晰的物理图象, 因此在讨论量子跃迁等有关问题时受到人们极大的重视, 并获得了广泛的应用.

参 考 文 献

- [1] I. I. Rabi, *Phys. Rev.*, **51**(1937), 652.
- [2] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **78**(1950), 695.
- [3] R. P. Feynman, F. L. Vernon, R. W. Hellwarth, *J. Appl. Phys.*, **28**(1957), 49.
- [4] M. Takatsuji, *Phys. Rev. A*, **4**(1971), 808.
- [5] R. G. Brewer et al., *Phys. Rev. A*, **11**(1975), 1641.
- [6] D. Grischkowsky et al., *Phys. Rev. A*, **12**(1975), 2514.
- [7] 叶佩弦, 物理学报, **23**(1979), 630.

$T = \pm \infty$ 状态的特性

严子浚

(厦门大学物理系)

负绝对温度出现以来, 有不少人对它进行了研究. 例如, Ramsey^[1] 最先对负温度¹⁾ 情况下的热力学及统计物理学作了扼要的阐述, 并指出负温度比正的更高. 随后 Hecht^[2], Vysin^[3] 及其他一些人^[4] 又对负温度下的平衡和稳定的条件以及有关的一些问题进行了研究. 从这些研究的结果得出一个重要的结论: 无论是 $T > 0$, 还是 $T < 0$, 都有

$$C_x > 0, \quad (1)$$

这里 C_x 表示系统外参量 x 保持不变时的热容量. 近年来, 又围绕着 Tykodi^[5] 所提出的, 似乎存在新的热力学定律的问题展开了一些讨论^[6-9]. 讨论中得到一个共同的重要结论是

$$\lim_{T \rightarrow \pm \infty} (\Delta S)_T = 0, \quad (2)$$

式中 $(\Delta S)_T$ 表示系统在一个等温过程中熵的改变. 至于 (2) 式是否可算作一条新的热力学定律, 则可继续深入讨论. 此外, Landsberg^[10] 较系统地讨论了正和负绝对温度下的热机和热泵问题. 本文将应用热力学理论, 对 $T = \pm \infty$ 状态的几个主要特性进行讨论和介绍.

一、 $T = \pm \infty$ 状态

对于一般热力学系统, $T = \infty$ 的状态是无意义的, 它不可能出现, 因为这类系统的熵 S 和内能 U 的关系曲线是单调上升的, 如图 1 所

1) 本文专指绝对温度.