

УДК 532.546

А. А. Иванов, А. И. Иванов

К АНАЛИЗУ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Предложен новый подход к анализу структуры сложных спектров ЯМР. Основой подхода является построение перепутанных спиновых состояний выделенной группы ядер. В качестве иллюстрации применения подхода выполнен анализ спектра ЯМР этилового спирта.

This paper presents a new method for analysing complex NMR spectra. This method is based on creating entangled spin states of a selected group of nuclei. The approach is tested through analysing the NMR spectrum of ethyl alcohol.

Ключевые слова: мультиплет, перепутанные состояния, ядерный магнитный резонанс.

Key words: multiplet, entangled states, nuclear magnetic resonance.

Анализ сложных спектров ядерного магнитного резонанса представляет собой задачу, которая вызывает повышенный интерес с точки зрения и экспериментальной, и теоретической физики. Среди известных подходов к анализу спектров ЯМР можно отметить такие, как метод мультипликативных функций, метод эффективных ларморовых частот, метод составной частицы [1].

В данной работе для анализа спектра ЯМР от группы ядер наряду со спиновыми состояниями, описываемыми мультипликативными функциями, предлагается использовать перепутанные спиновые состояния этой группы. Спиновые функции выделенной группы ядер строятся как собственные функции операторов квадрата полного спина и проекции полного спина на выделенное направление на основе принципов квантовой теории углового момента. Существенно, что построенные таким способом спиновые функции группы ядер классифицированы по мультиплетам, поскольку число разрешенных переходов в мультиплете легко подсчитать.

Поясним суть этого подхода на примере объекта, содержащего различные группы магнитно-эквивалентных ядер. Таким примером может служить спектр этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Резонансный сигнал протонов этого вещества состоит из трех линий [2], интенсивности которых относятся друг к другу как 3:2:1. Справедливо считается, что эти три линии соответствуют протонам трех различных магнитно-эквива-



лентных групп. К первой, второй и третьей группам относятся три протона группы CH_3 , два протона группы CH_2 и один протон группы OH соответственно. Обычно полагают, что на протоны этих различных групп действуют различные локальные поля.

Направляя ось z вдоль постоянного магнитного поля $H^{(i)_{loc}}$, действующего на выделенную i -ю группу, гамильтониан этой группы протонов в пренебрежении спин-спиновым взаимодействием запишем в виде:

$$\hat{H}_i = -\gamma\hbar H_{loc}^i \hat{I}_z, \quad (1)$$

8

где \hat{I}_z – оператор проекции на ось z полного спина этой группы.

Для протонов группы CH_3 ($i = 1$) оператор \hat{I}_z равен сумме трех операторов проекций спина протонов:

$$\hat{I}_z = \hat{I}_z(\sigma_1) + \hat{I}_z(\sigma_2) + \hat{I}_z(\sigma_3).$$

Согласно квантовой теории углового момента (см., например, [3]) трехчастичные спиновые функции $|I, M_I\rangle$ этой группы, удовлетворяющие уравнениям

$$\hat{I}^2 |I, M_I\rangle = I(I+1) |I, M_I\rangle, \quad (2)$$

$$\hat{I}_z |I, M_I\rangle = M_I |I, M_I\rangle, \quad (3)$$

для схемы связи спинов (1, 2) + 3 имеют вид:

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle_I &= \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3, \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_I &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 + \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 + \beta_1 \alpha_2 \alpha_3), \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_I &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta_1 \beta_2 \alpha_3 + \alpha_1 \beta_2 \beta_3 + \beta_1 \alpha_2 \beta_3), \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle_I &= \beta_1 \beta_2 \beta_3, \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_I &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 \alpha_3 - \beta_1 \alpha_2 \alpha_3), \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_I &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 \beta_3 - \beta_1 \alpha_2 \beta_3). \end{aligned} \quad (4)$$

Спиновые собственные функции этой группы для схемы связи спинов (2, 3) + 1 можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle_{II} &= \alpha_2 \alpha_3 \alpha_1, \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{II} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha_2 \alpha_3 \beta_1 + \alpha_2 \beta_3 \alpha_1 + \beta_2 \alpha_3 \alpha_1), \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{II} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta_2 \beta_3 \alpha_1 + \alpha_2 \beta_3 \beta_1 + \beta_2 \alpha_3 \beta_1), \\
 \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle_{II} &= \beta_2 \beta_3 \beta_1, \\
 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{II} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_2 \beta_3 \alpha_1 - \beta_2 \alpha_3 \alpha_1), \\
 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{II} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_2 \beta_3 \beta_1 - \beta_2 \alpha_3 \beta_1).
 \end{aligned} \tag{5}$$

Спиновые собственные функции этой группы протонов для схемы связи (1, 3) + 2 можно записать следующим образом:

9

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle_{III} &= \alpha_1 \alpha_3 \alpha_2, \\
 \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{III} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha_1 \alpha_3 \beta_2 + \alpha_1 \beta_3 \alpha_2 + \beta_1 \alpha_3 \alpha_2), \\
 \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{III} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta_1 \beta_3 \alpha_2 + \alpha_1 \beta_3 \beta_2 + \beta_1 \alpha_3 \beta_2), \\
 \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle_{III} &= \beta_1 \beta_3 \beta_2, \\
 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{III} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_3 \alpha_2 - \beta_1 \alpha_3 \alpha_2), \\
 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{III} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_3 \beta_2 - \beta_1 \alpha_3 \beta_2).
 \end{aligned} \tag{6}$$

Здесь принято, что одночастичные спиновые функции удовлетворяют следующим уравнениям на собственные значения и собственные функции:

$$\begin{aligned}
 \hat{I}_z(\sigma_k) \alpha_k &= \frac{1}{2} \alpha_k, \\
 \hat{I}_z(\sigma_k) \beta_k &= -\frac{1}{2} \beta_k.
 \end{aligned}$$

Прежде всего, заметим, что все состояния (4) – (6) классифицированы по мультиплетам и, за исключением состояний $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$, представляют собой перепутанные состояния (entangled states). Кроме того, эти состояния являются собственными для гамильтониана (1), то есть для каждого из них справедливо уравнение:

$$\hat{H}_1 |I, M_I\rangle = E_{I, M_I} |I, M_I\rangle, \tag{7}$$

причем $E_{\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2}} = \mp \frac{3}{2} \hbar \omega_1$, $E_{\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}} = \mp \frac{1}{2} \hbar \omega_1$.



Отсюда следует, что при возбуждении группы протонов CH_3 на резонансной частоте вклады в отклик дадут три перехода между нижележащими по энергии состояниями:

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle.$$

Для протонов группы CH_2 ($i=2$) оператор \hat{I}_z в формуле (1) равен сумме двух операторов проекций спина протонов:

$$\hat{I}_z = \hat{I}_z(\sigma_1) + \hat{I}_z(\sigma_2).$$

10

Двухчастичные спиновые функции $|I, M_I\rangle$ этой группы, удовлетворяющие уравнениям (2) и (3), имеют вид:

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= \alpha_1 \alpha_2, \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2), \\ |1, -1\rangle &= \beta_1 \beta_2, \\ |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2). \end{aligned} \quad (8)$$

Легко видеть, что эти состояния также классифицированы по мультиплетам и являются собственными для гамильтониана вида (1), то есть для каждого из них справедливо уравнение:

$$\hat{H}_2 |I, M_I\rangle = E_{I, M_I} |I, M_I\rangle, \quad (9)$$

причем $E_{1, \pm 1} = \mp \hbar \omega_2$, $E_{1, 0} = E_{0, 0} = 0$. Таким образом, при возбуждении группы протонов CH_2 на резонансной частоте вклады в отклик дадут два перехода:

$$|1, 1\rangle \rightarrow |1, 0\rangle, \quad |1, 0\rangle \rightarrow |1, -1\rangle.$$

Для протонов группы OH ($i = 3$) оператор \hat{I}_z в формуле (1) имеет вид:

$$\hat{I}_z = \hat{I}_z(\sigma_1).$$

Для одночастичных спиновых состояний этих протонов $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \equiv \alpha$ и

$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv \beta$ справедливо уравнение:

$$\hat{H}_3 |I, M_I\rangle = E_{I, M_I} |I, M_I\rangle, \quad (10)$$

причем $E_{1, \pm 1} = \mp \hbar \omega_2$, $E_{1, 0} = E_{0, 0} = 0$, где $I = 1/2$, $M_I = \pm 1/2$.



Итак, из проведенного анализа спектра ЯМР этилового спирта предложенным методом, основанным на квантовой теории углового момента, вытекает, что резонансный сигнал протонов этого вещества должен состоять из трех линий, интенсивности которых относятся друг к другу как 3:2:1.

Список литературы

1. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., 1984.
2. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М., 1967.
3. Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л., 1975.

Об авторах

Александр Алексеевич Иванов — асп., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: aivanov023@gmail.com

Алексей Иванович Иванов — д-р физ.-мат. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: AIvanov@kantiana.ru

About the authors

Aleksander Ivanov, PhD student, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: aivanov023@gmail.com

Prof. Aleksey Ivanov, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: AIvanov@kantiana.ru