

Н.А. Сергеев, Д.С. Рябушкин

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА



Москва • Логос • 2013

УДК 537
ББК 22.383
С32

Рецензенты

С.П. Габуда, доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник Института неорганической химии СО РАН,
лауреат Государственной премии Российской Федерации
в области науки и техники

Н.А. Корыневский, доктор физико-математических наук,
профессор Национального университета «Львовская политехника»

Сергеев Н.А., Рябушкин Д.С.
С32 Основы квантовой теории ядерного магнитного резонанса: монография / Н.А. Сергеев, Д.С. Рябушкин. – М.: Логос, 2013. – 272 с.
ISBN 978-5-98704-754-5

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – один из наиболее информативных методов исследования строения и свойств конденсированной фазы. Во многом бурное развитие и внедрение в практику этого метода связано с разработкой новых многоимпульсных методик. К таковым следует отнести методы сужения линии ЯМР, разнообразные методики кросс-поляризации, получение двух- и трехмерных спектров ЯМР и другие подходы, понимание которых невозможно без освоения основ квантовой теории магнитного резонанса. К сожалению, имеющиеся книги, посвященные современным импульсным методам ЯМР, часто предполагают знание читателем квантовой теории или, наоборот, пытаются интерпретировать процессы, лежащие в основе методик ЯМР, опираясь на аппарат классической физики. В последнем случае это нередко приводит к непониманию происходящих в действительности физических процессов. Главная цель данной книги – ликвидация существующего пробела в популяризации современных достижений ЯМР на основе систематического изложения квантовой теории ядерного магнитного резонанса.

Для студентов высших учебных заведений, аспирантов, научных работников и инженеров, работающих в области физики и химии конденсированной фазы, радиоспектроскопии, ЯМР-томографии.

УДК 537
ББК 22.383

ISBN 978-5-98704-754-5

© Сергеев Н.А., Рябушкин Д.С., 2013
© Логос, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Глава 1. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	9
1.1. Магнитные свойства ядер.....	9
1.2. Классическое описание явления магнитного резонанса	11
1.2.1 Теорема Лармора	11
1.2.2. Вращающаяся система координат. Эффективное магнитное поле.....	13
1.2.3. Явление магнитного резонанса	14
1.2.4. Резонанс в макроскопическом образце. Поперечная и продольная ядерные намагниченности	17
1.2.5. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксации. Уравнения Блоха.....	18
1.2.6. Сигналы поглощения и дисперсии	20
1.2.7. Импульсная спектроскопия	23
1.2.8. Сигнал свободной прецессии и спектр ядерного магнитного резонанса.....	25
1.2.9. Спиновое эхо	28
1.3. Элементарное квантово-механическое описание явления магнитного резонанса.....	31
1.3.1. Уровни энергии и резонансные переходы	31
1.3.2. Соотношения Крамерса – Кронига	33
Глава 2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	36
2.1. Функции состояния и операторы	36
2.1.1. Собственные функции и собственные значения операторов	37
2.1.2. Эрмитовы операторы.....	37
2.1.3. Состояния «бра» и «кэт».....	39
2.1.4. Матрицы операторов	39
2.1.5. Проекционные операторы.....	40
2.1.6. Матрица произведения операторов	41
2.1.7. След матрицы оператора.....	41
2.1.8. Коммутационные соотношения	42
2.1.9. Унитарные операторы	43
2.1.10. Экспоненциальные операторы	44

2.1.11. Уравнение Шрёдингера.....	46
2.1.12. Уравнение Гейзенберга.....	48
2.2. Матрица плотности	49
2.2.1. Матрица плотности и состояния	49
2.2.2. Уравнение Лиувилля	51
2.2.3. Когерентность квантовых состояний	52
2.2.4. Матрица плотности в равновесном состоянии	54
2.3. Пространство Лиувилля.....	55
2.3.1. Супероператоры Лиувилля.....	55
2.3.2. Собственные операторы и собственные значения супероператоров	56
2.3.3. Определение пространства Лиувилля	57
2.3.4. Ортогональный набор операторов в пространстве Лиувилля.....	58
2.3.5. Система уравнений для функций $G_n(t)$	60
2.3.6. Решение системы уравнений для функций $G_n(t)$	63
Глава 3. МОМЕНТ ИМПУЛЬСА И СПИН	66
3.1. Момент импульса	66
3.1.1. Оператор момента импульса	66
3.1.2. Собственные функции и собственные значения операторов \hat{J}_z и \hat{J}^2	67
3.1.3. Матричные элементы операторов \hat{J}_x и \hat{J}_y	69
3.1.4. Функции и операторы в различных системах координат и момент импульса	73
3.2. Спин	76
3.2.1. Спиновые операторы.....	76
3.2.2. Оператор спина ядра	77
3.2.3. Собственные функции оператора спина	78
3.2.4. Вращения в спиновом пространстве Гильберта	79
3.2.5. Матричные элементы операторов вращения	81
3.2.6. Произвольное вращение системы координат. Углы Эйлера.....	83
3.2.7. Следы спиновых операторов	84
Глава 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНИТНЫХ ЯДЕР И СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	87
4.1. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие	87
4.1.1. Химический сдвиг	87
4.1.2. Спин-спиновое взаимодействие	89
4.1.3. Спектр ядерного магнитного резонанса двух взаимодействующих ядер	91

4.1.4. Сильное и слабое спин-спиновые взаимодействия.....	102
4.2. Диполь-дипольное взаимодействие.....	108
4.2.1. Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия. Приближение сильного магнитного поля	108
4.2.2. Спектр ядерного магнитного резонанса двухспиновой системы. Формула Пейка.....	117
4.2.3. Моменты спектра ядерного магнитного резонанса.....	124
4.3. Квадрупольные взаимодействия ядер	137
4.3.1. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия	137
4.3.2. Спектры ядерного магнитного резонанса квадрупольных ядер	139
Глава 5. СИГНАЛ СВОБОДНОЙ ПРЕЦЕССИИ.....	144
5.1. Системы координат в ядерном магнитном резонансе	144
5.1.1. Вращающаяся система координат	144
5.1.2. Наклоненная вращающаяся система координат.....	147
5.1.3. Усреднение взаимодействий ядер в результате вращения образца. Спектроскопия <i>MAS</i>	150
5.2. Сигнал свободной прецессии	154
5.2.1. Теорема Лоу – Норберга	154
5.2.2. Моменты спектра ядерного магнитного резонанса и сигнал свободной прецессии	159
5.3. Проблема «мертвого» времени в импульсной спектроскопии ядерного магнитного резонанса	162
5.4. Многоимпульсные методы сужения спектров ядерного магнитного резонанса в твердых телах	167
5.5. Сигнал свободной прецессии в спиновых системах с диполь-дипольными взаимодействиями.....	173
5.6. Двойной резонанс. Спиновая развязка.....	182
Глава 6. СПИНОВОЕ ЭХО	185
6.1. Двухимпульсное спиновое эхо.....	185
6.1.1. Выражение, описывающее сигнал спинового эха	185
6.1.2. Эхо Хана	189
6.1.3. Импульсная последовательность $90_x^\circ - \tau - 180_x^\circ - t$	190
6.2. Спиновое эхо в системах с квадрупольными взаимодействиями.....	192
6.2.1. Неселективное импульсное воздействие.....	192
6.2.2. Селективное воздействие. Эффективный спин	195
6.3. Спиновое эхо в системах с диполь-дипольными взаимодействиями	199
6.3.1. Выражение, описывающее сигнал двухимпульсного эха в системах с диполь-дипольными взаимодействиями	199

6.3.2. Использование супероператора Лиувилля при вычислении сигнала двухимпульсного эха.....	201
6.3.3. Спиновое эхо в гомоядерных системах. Двухспиновая система.....	205
6.3.4. Солид-эхо в многоспиновых гомоядерных системах	210
6.3.5. Спиновое эхо в гетероядерных системах. Двухспиновая система.....	213
6.3.6. Спиновое эхо в многочастичных гетероядерных системах.....	216
Глава 7. ДВУМЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	221
7.1. Основы двумерной спектроскопии ядерного магнитного резонанса	221
7.2. Разделение неоднородного и однородного вкладов в ширину линии ядерного магнитного резонанса	223
7.3. <i>J</i> -спектроскопия ядерного магнитного резонанса.....	228
7.3.1. <i>J</i> -спектроскопия гомоядерных систем.....	228
7.3.2. <i>J</i> -спектроскопия гетероядерных систем.....	232
7.4. Спектроскопия <i>COSY</i>	234
7.4.1. Увеличение амплитуды сигналов ядерного магнитного резонанса ядер с малой концентрацией.....	234
7.4.2. Корреляция химических сдвигов.....	240
Глава 8. МНОГОКВАНТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	245
8.1. Многоквантовые когерентные состояния	245
8.2. Формирование многоквантовой когерентности	247
8.2.1. Двухимпульсная последовательность $90^\circ_x - \tau_p - 90^\circ_x$	247
8.2.2. Последовательность Джинера – Броккарта.....	250
8.3. Эволюция многоквантовых когерентных состояний.....	252
8.3.1. Свободная эволюция многоквантовых когерентных состояний.....	252
8.3.2. Разделение многоквантовых когерентностей различного порядка	254
8.4. Регистрация многоквантовой когерентности	256
8.5. Многоквантовые спектры ядерного магнитного резонанса.....	258
Приложение.....	260
Литература.....	266