

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

**ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИКИ АТОМНОГО ЯДРА И КВАНТОВОЙ
ТЕОРИИ СТОЛКНОВЕНИЙ**

**Д.О. Еременко, К.А. Кузаков, С.Ю. Платонов,
А.В. Сомиков**

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17
«ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС»**

Учебное пособие

Москва, 2019

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

§ 1. Введение

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Явление ЯМР было независимо открыто Блохом и Перселлом в 1946 году. В настоящее время ЯМР находит разнообразное применение в различных областях физики, химии, биологии и техники. ЯМР наблюдается в твердом, жидком и газообразном веществах и используется для измерения ядерных констант (спина ядра и магнитного момента), для определения структуры молекул и кристаллов, для изучения фазовых переходов в веществе, для исследования хода химических реакций, для прецизионного измерения и стабилизации постоянных магнитных полей, для создания спиновых генераторов, ядерных гироскопов и т.д.

Лабораторная работа знакомит с методикой наблюдения сигналов ЯМР от ядер водорода в жидкости на ЯМР-спектрометре. В работе наблюдаются основные особенности спектров ЯМР в жидкости: химический сдвиг и сверхтонкая структура.

§ 2. Механические и магнитные моменты ядер

Ядра атомов в основном состоянии имеют *собственный механический момент – спин* \vec{I} , величина которого в соответствии с законами квантовой механики определяется как

$$|\vec{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)},$$

где \hbar – постоянная Планка, I – спиновое квантовое число ядра, которое может принимать значения 0, 1/2, 1, 3/2, 2, Пусть ядро содержит Z протонов, N нейтронов и имеет массовое число $A=Z+N$. Как показывают эксперименты:

$I=0$, если A – четное при четных N и Z (ядра: ${}^4\text{He}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{32}\text{S}$, ...);

$I=1/2, 3/2, 5/2, \dots$ если A – нечетное (ядра: ${}^1\text{H}$, ${}^3\text{He}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{31}\text{P}$, ...);

$I=1, 2, 3 \dots$ если A – четное при нечетных N и Z (ядра: ${}^2\text{D}$, ${}^{14}\text{N}$, ...).

Для всех известных в настоящее время стабильных ядер значения I лежат в пределах от 0 до 6.

Хорошо известно, что электрон, обладающий собственным моментом количества движения – спином, имеет магнитный момент,

равный магнетону Бора $\mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e c}$, где e и m_e – заряд и масса электрона, c – скорость света. Ядра, обладающие спином, также имеют *дипольный магнитный момент* $\vec{\mu}_I$ (см. Приложение 1). Оба момента \vec{I} и $\vec{\mu}_I$ связаны соотношением:

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

где γ – *гиромагнитное отношение*, которое является фиксированной величиной для определенных ядер.

Согласно законам квантовой механики *проекции моментов* \vec{I} и $\vec{\mu}_I$ на выбранное направление \vec{Z} (например, на направление постоянного магнитного поля $\vec{H}_0 \uparrow \uparrow \vec{Z}$) могут принимать лишь ряд дискретных значений

$$I_z = \hbar m_I, \quad \mu_{Iz} = \gamma \hbar m_I,$$

где m_I – магнитное квантовое число, $m_I = (I, I-1, \dots, -I)$ – всего $(2I+1)$ значений. На рис. 1 даны возможные ориентации спина при $I=3/2$. Следует отметить, что в отсутствие внешнего магнитного поля все состояния с различными m_I имеют одинаковую энергию, то есть являются вырожденными. Максимальная проекция магнитного момента, которую обычно также называют *магнитным моментом ядра*, равна:

$$\mu = \mu_{Iz \max} = \gamma \hbar I = g_I I \mu_{\text{я}}, \quad (2)$$

где g_I – ядерный g -фактор, $\mu_{\text{я}} = \frac{\hbar e}{2m_p c} = \frac{\mu_B}{1836}$ – ядерный магнетон,

e и m_p – заряд и масса протона.

До измерения магнитных моментов ядер, по аналогии с электронами, предполагалось, что магнитный момент простейшего ядра – протона (p) должен быть равен $\mu_{\text{я}}$, а магнитный момент нейтрона (n) должен быть равен нулю. Однако эксперименты показали, что

$$\begin{aligned} \mu_p &= (2.7928456 \pm 0.00000011) \mu_{\text{я}}, \\ \mu_n &= -(1.913148 \pm 0.00000066) \mu_{\text{я}}. \end{aligned}$$

В настоящее время измерены магнитные моменты всех стабильных изотопов, их величина лежит в интервале $(-2 \div 6) \mu_{\text{я}}$.

Современная квантовая теория нуклонов и атомных ядер не завершена и поэтому не может дать исчерпывающего количественного объяснения магнитных свойств, как изолированных нуклонов, так и

атомных ядер. Тем не менее, имеется ряд качественных трактовок, позволяющих объяснить величину магнитных моментов нуклонов и ряда ядер (см. Приложение 1).

§ 3. Основы теории ЯМР

1. Условие резонанса

Рассмотрим сначала поведение *изолированного* ядра, обладающего спином \vec{I} и магнитным моментом $\vec{\mu}_I$ в постоянном магнитном поле [1, 2, 4], напряженность которого \vec{H}_0 . Наличие дискретной пространственной ориентации магнитного момента ядра в магнитном поле (см. §2) приводит к тому, что энергия взаимодействия магнитного момента $\vec{\mu}_I$ с полем может принимать лишь ряд дискретных значений (рис. 1):

$$W = -(\vec{\mu}_I \vec{H}_0) = -\gamma \hbar m_I H_0, \quad (3)$$

т.е. снимается вырождение по m_I . По законам квантовой механики между уровнями энергии возможны переходы, подчиняющиеся *правилам отбора*. Для магнитных дипольных переходов должно выполняться условие $\Delta m_I = \pm 1$. Следовательно, переходы, сопровождаемые поглощением или излучением энергии, могут вызвать только кванты, энергия которых равна расстоянию между соседними уровнями:

$$\Delta W = \gamma \hbar H_0 = \hbar \omega_0, \quad (4)$$

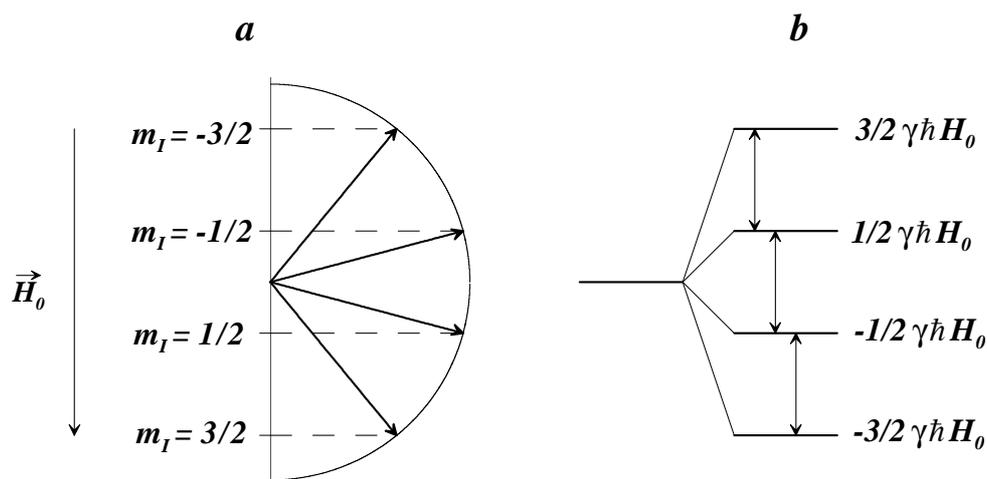


Рис. 1. Графическая иллюстрация пространственного квантования ядерного спина: *a* – возможные ориентации спина $I=3/2$ в магнитном поле \vec{H}_0 , *b* – соответствующие им энергетические уровни ядра.

что и является *условием резонанса*. В простейшем случае, когда спин ядра $I=1/2$, проекция спина на направление поля может принимать лишь два значения: $+1/2$ или $-1/2$. Это приводит к расщеплению энергетического уровня в поле \vec{H}_0 на два подуровня, между которыми возможен единственный переход. Чтобы вызвать переходы, для которых величина m_I изменяется на ± 1 , следует дополнительно наложить магнитное поле \vec{H}_1 , в котором вектор напряженности магнитного поля поляризован по кругу в плоскости, перпендикулярной постоянному полю \vec{H}_0 .

Необходимость применения круговой поляризации легко понять, исходя из классической картины. Если частицу, имеющую механический момент \vec{I} и магнитный момент $\vec{\mu}_I$, поместить в постоянное магнитное поле \vec{H}_0 , то под действием момента сил $\vec{N} = [\vec{\mu}_I \vec{H}_0]$ оба момента \vec{I} и $\vec{\mu}_I$ будут прецессировать вокруг направления поля (см. рис.2а):

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = [\vec{\mu}_I \vec{H}_0] = [\gamma \vec{I} \vec{H}_0] = [\vec{\omega}_0 \vec{I}],$$

где $\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{H}_0$ – частота *ларморовой прецессии*.

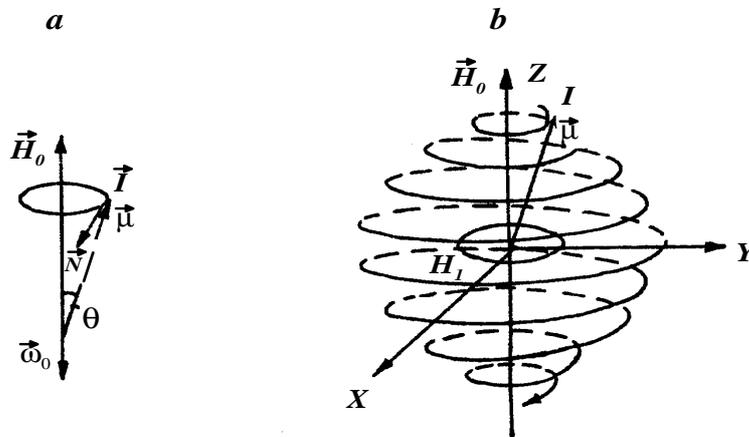


Рис. 2 Движение магнитного момента $\vec{\mu}_I$ в магнитном поле: а – в постоянном магнитном поле \vec{H}_0 , б – при воздействии постоянного \vec{H}_0 и вращающегося \vec{H}_1 магнитных полей.

При прецессии угол $\theta = \text{Const}$, следовательно, остается постоянной и энергия взаимодействия частицы с магнитным полем (см. (3)):

$$W = -(\vec{\mu}_I \vec{H}_0) = -\mu_I H_0 \text{Cos}\theta.$$

Если помимо постоянного поля, направленного вдоль оси Z ($\vec{H}_0 \uparrow \uparrow \vec{Z}$), в плоскости XY наложить магнитное поле, вращающееся с частотой ω_0 в направлении прецессии спина (рис. 2b), то при условии $\omega = \omega_0$ под действием момента сил $\vec{N}_1 = [\vec{\mu}, \vec{H}]$ будет происходить непрерывное увеличение угла θ . При этом изменяется энергия взаимодействия W , т.е. будет происходить *излучение или поглощение энергии*. Если же поле \vec{H}_1 , вращается с частотой, отличной от частоты ларморовой прецессии, то момент \vec{N}_1 будет изменяться по величине и направлению и производить лишь небольшие возмущения прецессионного движения. Таким образом, *резонанс* наступает, когда угловая частота поля \vec{H}_1 совпадает с ларморовой частотой прецессии.

2. Сущность ЯМР

В реальных экспериментальных условиях исследуемый образец вещества содержит большое количество не изолированных, а *взаимодействующих* атомов или молекул, что изменяет поведение ядерных спинов в магнитном поле. При изучении ЯМР обычно выбирается вещество, в котором магнитными моментами обладают только ядра, а магнитные моменты электронов, входящих в атом, скомпенсированы и, следовательно, величина *внутриатомного* магнитного поля очень мала (атомы в 1S_0 -состоянии или молекулы в $^1\Sigma_0$ -состоянии). В этом случае магнитные свойства вещества определяются магнитными моментами атомных ядер [1, 2, 4, 5].

Отметим, что если бы вещество состояло из изолированных магнитных моментов, то в постоянном магнитном поле суммарная намагниченность исследуемого образца, помещенного в постоянное магнитное поле, была бы нулевой. Действительно, в этом случае все ориентации спинов равновероятны.

Если в веществе имеется некоторое взаимодействие между ядерными спинами и окружающей средой (так называемой «решеткой»), то происходит *обмен энергией* между этими системами. Согласно фундаментальному закону статистической физики – закону Больцмана вероятность состояния с данной энергией тем больше, чем меньше энергия, т.е. число частиц в единице объема в состоянии с энергией W равно:

$$N_W = \text{Const } e^{-\frac{W}{kT}}, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для си-

стемы ядерных спинов с $I=1/2$ в магнитном поле \vec{H}_0 ориентация магнитного момента может принимать два значения: $+\mu$ и $-\mu$. Соответственно энергия взаимодействия W по (2) и (3) имеет величину $-\mu H_0$ и $+\mu H_0$. В реально используемых магнитных полях, меньших 10 эрстед, вплоть до температур $0.01^\circ K$ отношение $\frac{W}{kT} = \frac{\mu H_0}{kT} \ll 1$, поэтому экспонента в (5) может быть разложена в ряд. Тогда числа ядер на нижнем и на верхнем энергетическом уровне соответственно равны:

$$N_+ = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\mu H_0}{kT} \right),$$

$$N_- = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\mu H_0}{kT} \right),$$

где N – общее число частиц в единице объема. Отличие между заселенностями уровней N_+ и N_- , невелико. Так, например, для ядер водорода ($\gamma=2.67 \times 10^4$ эрст $^{-1}$ с $^{-1}$) в поле $H=10^4$ эрстед при $T=300 K$

$$\frac{N_+}{N_-} = 1 + \frac{2\mu H_0}{kT} = 1 + 7 \times 10^{-6},$$

т.е. из 2×10^6 ядер на нижнем уровне энергии расположено лишь на 7 ядер больше. Существование хотя и незначительной разницы в заселенностях приводит к тому, что в постоянном магнитном поле возникает *результатирующая макроскопическая намагниченность исследуемого образца*. Причем, $\vec{M}_Z \uparrow \uparrow \vec{H}_0$ – магнитный момент единицы объема, направленный по полю (рис. 3а):

$$M_Z = (N_+ - N_-) \mu = \frac{N \mu^2 H_0}{kT} \quad (6)$$

В случае произвольного спина I намагниченность

$$M_Z = \chi_0 H_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) H_0}{3kT}, \quad (7)$$

где χ_0 – ядерная магнитная восприимчивость. Оценки показывают, что величина χ_0 для ядерных спинов очень мала: так, например, для протонов в 1 см^3 воды $\chi_0 = 3 \times 10^{-10}$ CGSM.

Еще раз подчеркнем, что в постоянном магнитном поле \vec{H}_0 макроскопическая намагниченность \vec{M}_Z возникает лишь *вдоль поля*. Это происходит оттого, что спины всех одинаковых ядер, входящих в образец, прецессируют в постоянном магнитном поле с одинаковой частотой, но с *произвольными фазами*. В результате, все проекции магнитных моментов на направление поля складываются, а проекции на поперечную плоскость, усредняясь, в сумме дают нуль.

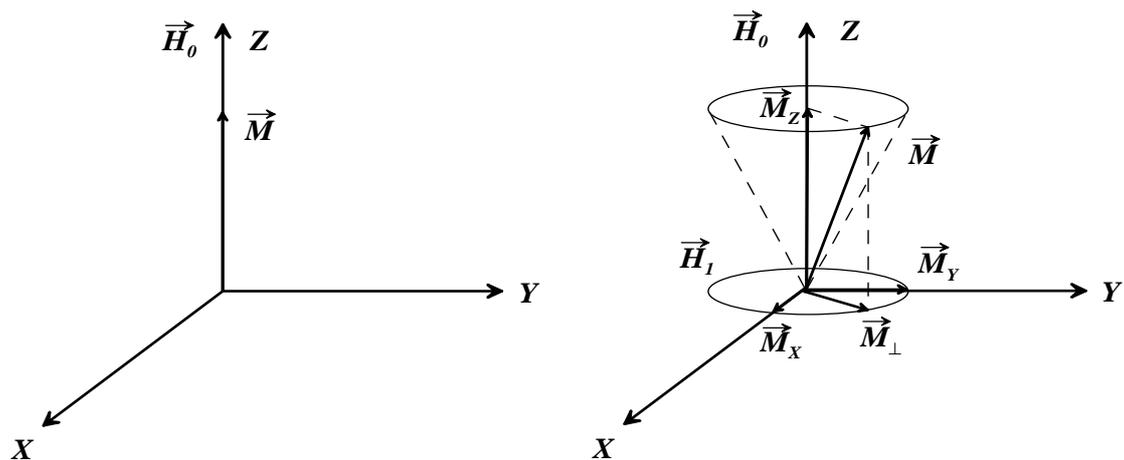


Рис. 3. Поведение суммарного вектора намагниченности \vec{M} : *a* – в постоянном магнитном поле, *b* – двух магнитных полей: постоянного и вращающегося с частотой ларморовой прецессии.

Рассмотрим процесс установления намагниченности \vec{M}_Z в образце. После наложения вдоль оси *Z* постоянного магнитного поля \vec{H}_0 намагниченность \vec{M}_Z вдоль поля появляется не мгновенно, а устанавливается по экспоненциальному закону, постоянная времени которого T_1 называется *временем продольной* или *спин-решеточной релаксации*. При включении магнитного поля в первый момент заселенности всех уровней равны, и, следовательно, $M_Z=0$. Затем в результате обмена энергией между системой ядерных спинов и решеткой, на различных энергетических уровнях устанавливаются равновесные значения заселенностей (см. (5)), что приводит к появлению равновесного значения намагниченности \vec{M}_Z , соответствующей данному полю \vec{H}_0 . Время релаксации T_1 определяется природой сил взаимодействия ядерных магнитных моментов с окружающей средой, его величина зависит от агрегатного состояния вещества и изменяется в широких пределах. Подробнее механизмы взаимодействия, определяющие время продольной релаксации, рассмотрены в Приложении 2.

До сих пор мы рассматривали поведение ядерных магнитных моментов в постоянном магнитном поле. Рассмотрим теперь поведение системы ядерных спинов, когда на образец вещества, помимо постоянного поля \vec{H}_0 направленного по оси Z , в плоскости XU наложено слабое высокочастотное магнитное поле \vec{H}_1 ($H_1 \ll H_0$). Пусть вектор \vec{H}_1 вращается в направлении прецессии магнитных моментов, так что его компоненты равны:

$$H_x = H_1 \cos \omega t, \quad H_y = \pm H_1 \sin \omega t \quad (8)$$

(знак \mp компоненты H_y зависит от \pm знака γ).

Обычно в экспериментах на образец воздействует не вращающееся, а осциллирующее поле $H_x = 2H_1 \cos \omega t$, которое можно разложить на два поля, вращающиеся в противоположных направлениях (см. (8)). В первом приближении на ядерные спины влияет только компонента поля, вращающаяся в направлении прецессии. Когда частота вращающегося высокочастотного поля \vec{H}_1 совпадает с ларморовой частотой, то под действием внешней силы происходит *фазировка* прецессии ядерных спинов, т.е. спины всех ядер начинают прецессировать вокруг поля \vec{H}_0 с одной и той же фазой. В результате - возникает прецессия суммарного вектора намагниченности \vec{M} вокруг направления поля \vec{H}_0 . Другими словами, в плоскости XU появляется вращающаяся компонента макроскопической намагниченности M_{\perp} , и, следовательно, по осям X и Y - высокочастотные компоненты M_x и M_y (рис. 3b). Это явление наблюдается в экспериментах по ЯМР.

Если выключить поле \vec{H}_1 , то прецессия вектора намагниченности \vec{M} затухает с постоянной времени T_2 , называемой *временем поперечной* или *спин-спиновой релаксации*. Это происходит оттого, что после снятия внешней силы (выключения поля \vec{H}_1) ядерные спины прецессируют с собственными ларморовскими частотами, которые несколько отличаются друг от друга из-за влияния локальных полей, создаваемых соседними магнитными моментами, и из-за неоднородности постоянного магнитного поля в пределах образца. Вследствие наличия некоторого разброса ларморовых частот относительные фазы прецессии различных спинов изменяются, в результате чего прецессия вектора намагниченности \vec{M} прекращается, а суммарная намагниченность в поперечной плоскости M_{\perp} исчезает. Исчезновение

намагниченности M_{\perp} также происходит по экспоненциальному закону. Конечность величины времени спин-спиновой релаксации T_2 приводит к тому, что резонансная линия приобретает ширину $\Delta\omega \approx 1/T_2$. Более подробно о времени поперечной релаксации и о ширине резонансного сигнала см. в Приложении 2.

3. Уравнения Блоха и сигналы ЯМР

Систему ядерных спинов, находящуюся во внешних постоянном и высокочастотном магнитных полях и имеющую намагниченность \vec{M} с учетом релаксационных процессов, для целого ряда задач можно описывать феноменологическими уравнениями Блоха [1,2,4,5]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma[\vec{M} \vec{H}] - \vec{i} \frac{M_x}{T_2} - \vec{j} \frac{M_y}{T_2} - \vec{k} \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (9)$$

где $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ – единичные векторы, направленные соответственно по осям X, Y, Z . Если на систему спинов действуют магнитные поля:

$$H_z = H_0, \quad H_x = H_1 \cos\omega t, \quad H_y = \mp H_1 \sin\omega t,$$

то, переходя к системе координат $X'Y'$, вращающейся с частотой в.ч. поля \vec{H}_1 (см. рис. 4), и вводя

$$\begin{aligned} M_x &= u \cos\omega t - v \sin\omega t, \\ M_y &= \mp [u \sin\omega t + v \cos\omega t], \end{aligned} \quad (10)$$

получим из (9) систему уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{u} + \frac{u}{T_2} + \Delta\omega v &= 0, \\ \dot{v} + \frac{v}{T_2} - \Delta\omega u + |\gamma|H_1 M_z &= 0, \\ \dot{M}_z + \frac{M_z}{T_1} - |\gamma|H_1 v &= \frac{M_0}{T_1}, \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь $\Delta\omega = |\gamma|H - \omega$, u и v – компоненты намагниченности во вращающейся системе координат. Как следует из уравнений (10) и как видно из рисунка 4, вектор намагниченности \vec{M} , прецессируя вокруг оси Z , не совпадает по фазе с высокочастотным полем \vec{H}_1 . Существование

этого сдвига и обуславливает наличие двух компонент v и u . С компонентой v связана мощность, поглощаемая системой ядерных спинов, поэтому эта компонента намагниченности называется *сигналом поглощения*. Компонента намагниченности u , сдвинутая по фазе на $\pi/2$ относительно сигнала поглощения, называется *сигналом дисперсии*.

Решения уравнений Блоха (9) и (11) в общем случае получаются в виде нетабулированных интегралов, поэтому в литературе были получены решения для различных частных случаев. Наиболее простой вид имеют *стационарные* решения уравнений Блоха, полученные при условии $\dot{u} = \dot{v} = \dot{M}_z = 0$. На практике это соответствует случаю медленного прохождения через резонанс.

$$\begin{aligned} v &= \frac{-|\gamma|H_1T_2M_0}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \\ u &= \frac{|\gamma|H_1 \Delta\omega T_2^2 M_0}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \\ M_z &= \frac{[1 + (\Delta\omega T_2)^2]^2 M_0}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Из (12) следует, что при резонансе сигнал поглощения v достигает максимума, а сигнал дисперсии u при прохождении через резонанс изменяет знак. Форма сигналов v и u представлена на рис. 5. Выражения (12) показывают, что величина и ширина сигналов u и v зависят от T_1 , T_2 , \bar{H}_1 и от значения параметра $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$, называемого *параметром насыщения*. При $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$ сигнал поглощения v достигает максимально возможного значения $v_{\max} = \left(\frac{M_0}{2}\right)\sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$. Когда па-

раметр $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \rightarrow \infty$, сигнал поглощения $v \rightarrow 0$ (происходит насыщение), а сигнал дисперсии стремится к максимальному значению $u_{\max} = \left(\frac{M_0}{2}\right)\sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$.

Явление *насыщения* связано с уменьшением разности заселенностей энергетических уровней при воздействии сильного высокочастотного поля, когда процессы релаксации не успевают восстанавливать равновесное распределение ядерных магнитных моментов. Полширина сигналов поглощения определяется как

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (13)$$

Из (13) видно, что при малых амплитудах \vec{H}_1 ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$) ширина сигнала зависит только от T_2 .

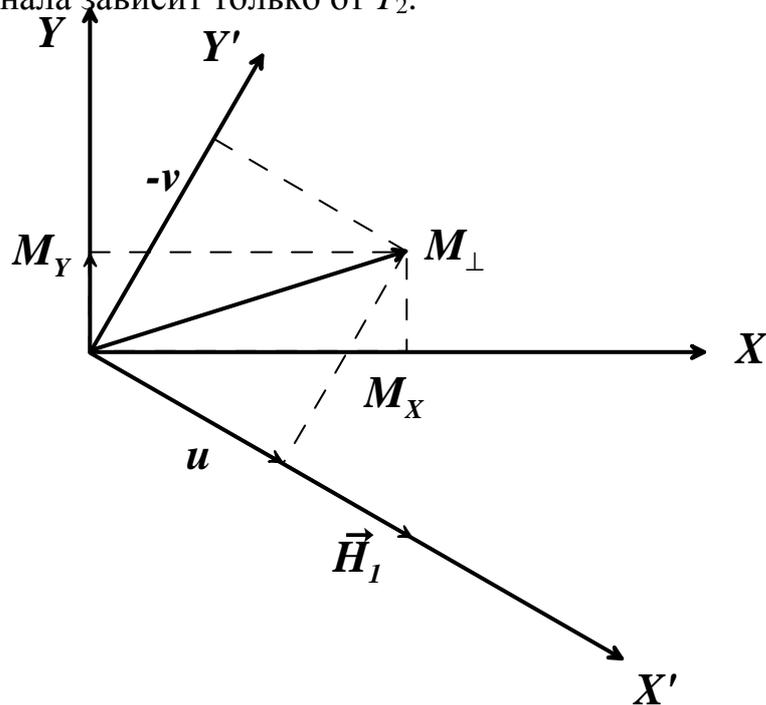


Рис. 4. Компоненты намагниченности M_{\perp} в неподвижной (XY) и вращающейся ($X'Y'$) системах координат. Для $\gamma > 0$ поле \vec{H}_1 вращается по часовой стрелке.

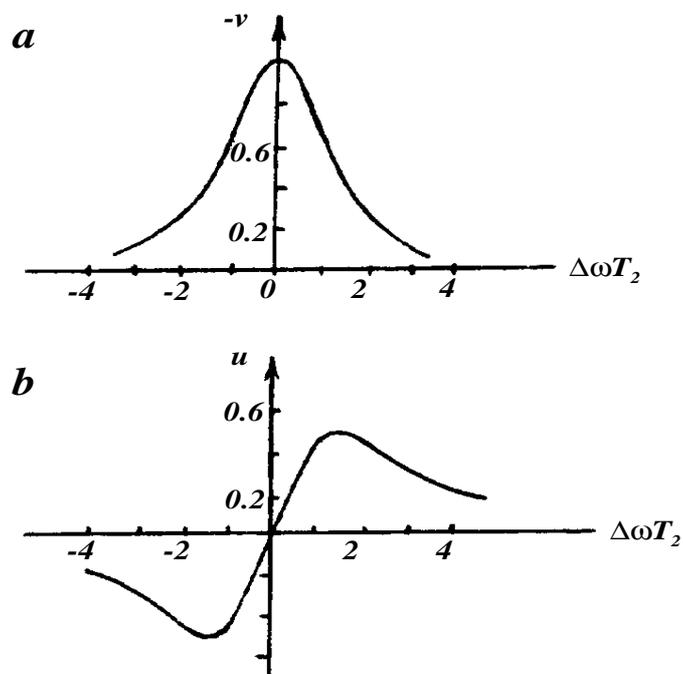


Рис. 5 Форма сигналов при медленном прохождении через резонанс: a – поглощения, b – дисперсии.

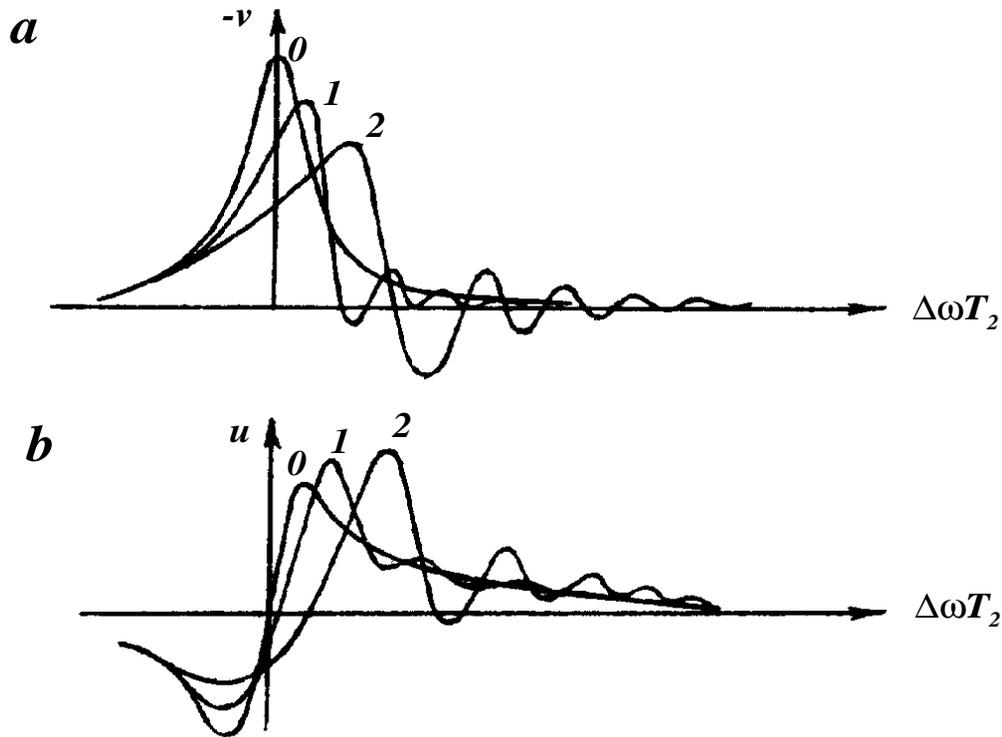


Рис. 6 Форма сигналов при быстром прохождении через резонанс: *a* – поглощения, *b* – дисперсии. Вблизи кривых приведены значения параметра $\sqrt{a} T_2$

Обычно в экспериментах для наблюдения сигналов ЯМР напряженность продольного магнитного поля \vec{H}_Z медленно изменяется около резонансного значения, при этом изменяется величина расстройки $\Delta\omega = |\gamma H_Z - \omega$. Когда скорость прохождения через резонанс $a = \gamma \frac{dH_Z}{dt}$ удовлетворяет условию $\sqrt{a} T_2 < \frac{1}{2}$, решения (12) остаются в силе.

Если процесс прохождения через резонанс становится неадиабатическим ($\sqrt{a} T_2 > 1/2$), то после прохождения через резонанс наблюдаются колебания – вигли (см. рис. 6). Колебания обусловлены биениями между частотой высокочастотного поля \vec{H}_1 и изменяющейся ларморовой частотой $\omega(t) = \gamma H_Z(t)$, с которой прецессирует вектор намагниченности. При этом, как видно из рис. 6, с увеличением скорости прохождения Q (соответственно кривые 0, 1, 2) максимумы сигналов v и u сдвигаются, а ширина увеличивается.

§ 4. Методы наблюдения сигналов ЯМР

Методы наблюдения сигналов ЯМР можно разделить на две группы: наблюдение стационарных сигналов и нестационарных сигналов ЯМР [1, 2]. При наблюдении *стационарных* сигналов ЯМР образец вещества подвергается одновременному воздействию двух перпендикулярно ориентированных магнитных полей: сильного постоянного \vec{H}_0 и слабого высокочастотного поля \vec{H}_1 . При наблюдении *нестационарных* сигналов поляризация ядерных спинов и индикация сигналов ЯМР разделены во времени. В данной лабораторной работе наблюдаются лишь *стационарные* сигналы ЯМР.

Применение метода ЯМР в основном ограничено исследованиями *стабильных* и *долгоживущих* ядер. Это обусловлено тем, что для получения заметных сигналов образец должен содержать достаточное количество ядер, обладающих магнитным моментом. Например, для регистрации ЯМР сигналов от ядер водорода в жидкости при рабочей частоте 100 МГц требуется 1÷20 мг вещества. Для регистрации спектров по другим ядрам относительная чувствительность меньше и вещества требуется больше. Амплитуды сигналов ЯМР пропорциональны намагниченности \vec{M} , которая, в свою очередь, определяется напряженностью постоянного магнитного поля \vec{H}_0 (см. (6), (7) и (12)), поэтому *чувствительность* спектрометра ЯМР тем выше, чем сильнее напряженность постоянного магнитного поля \vec{H}_0 . Важной характеристикой ЯМР спектрометра является его *разрешающая способность*, характеризующая наименьшее расстояние между двумя спектральными линиями, которые можно фиксировать отдельно. Разрешающая способность зависит от ширины наблюдаемых сигналов и определяется как отношение ширины сигнала на половине высоты к напряженности постоянного магнитного поля $\Delta H / H_0$. Основным фактором, определяющим разрешающую способность спектрометра ЯМР, является *неоднородность постоянного магнитного поля*. Для улучшения однородности поля используется корректировка поля с помощью специальных корректирующих катушек, так называемых *шимм*, которые компенсируют градиенты магнитного поля в объеме образца.

С помощью различных методов ЯМР наблюдается в полях от 0.01 до 5×10^4 эрстед соответственно на частотах от 10 Гц до 200 МГц. В полях высоких и средних (свыше 500 эрстед) ЯМР наблюдается непосредственно, а в слабых магнитных полях из-за уменьшения суммарной намагниченности обычно применяется дополнительная поляризация ядер: статическая, динамическая или с помощью оптической накачки [2, 5, 6].

1. Метод Q-метра

Наиболее простым методом наблюдения стационарных сигналов ЯМР является *метод Q-метра* [1, 2], блок-схема которого дана на рис. 7а. Образец вещества помещается между полюсами магнита внутри катушки индуктивности, входящей в настроенный контур, который связан с высокочастотным генератором через высокоомную развязку. Ось катушки ориентируется перпендикулярно направлению постоянного магнитного поля. Таким образом, на образец вещества воздействуют два поля:

$$H_z = H_0 \quad \text{и} \quad H_x = 2H_1 \cos \omega t .$$

Обычно при наблюдении сигналов ЯМР магнитное поле периодически изменяется – *свинчивается* с низкой частотой около резонансного значения. При наступлении ЯМР в образце возникает прецессия вектора намагниченности, появляются высокочастотные компоненты намагниченности (M_x и M_y) и, следовательно, по закону Фарадея в катушке индуцируется ЭДС,

$$\varepsilon_{\text{инд}} = -4\pi S n \xi \dot{M}_x ,$$

где S – площадь поперечного сечения катушки, n – число витков катушки, $\xi = \frac{V_{\text{образца}}}{V_{\text{катушки}}}$ – коэффициент заполнения. Если контур, содержащий образец, настроен в резонанс, то ток, возникающий в контуре под влиянием ЭДС индукции, с учетом (10) равен:

$$i = \frac{\varepsilon_{\text{инд}}}{R} = \frac{4\pi S n \xi \omega}{R} (u \sin \omega t + v \cos \omega t) ,$$

где R – сопротивление контура. Тогда возникающее на контуре дополнительное напряжение равно:

$$U_c = \frac{1}{C} \int i dt = -Q 4\pi S n \xi \omega (u \cos \omega t - v \sin \omega t) \quad (15)$$

где $Q = \frac{1}{R\omega C} = \frac{\omega L}{R}$ – добротность контура, C и L – емкость и индуктивность контура.

Наличие в сигнале U_c компонент v и u вызывает соответственно амплитудную и фазовую модуляцию напряжения U на контуре. Обычно сигналы ЯМР дают глубину модуляции $U_c/U \sim 10^{-3} \div 10^{-5}$. После усиления и детектирования сигналы ЯМР наблюдаются на осциллографе или записываются с помощью самописца. Для развертки ос-

циллографа и свипирования магнитного поля, как правило, используется один и тот же генератор. Поскольку сигналы v и u сдвинуты по фазе на $\pi/2$, их выделение осуществляется подачей на детектор опорного напряжения, имеющего соответствующую фазу.

В настоящее время при детектировании обычно используется *синхронный детектор*, принцип работы которого сводится к следующему. На детектор, помимо полезного сигнала U_c , определяемого (15), подается опорное напряжение на той же частоте, что и полезный сигнал:

$$U_{on} = A \sin(\omega t + \varphi).$$

В синхронном детекторе полезный сигнал «смешивается», т.е. умножается на опорный сигнал, а затем, с помощью фильтра нижних частот или интегрирующей цепочки с постоянной времени $\tau \gg 1/\omega$ выделяется постоянная составляющая:

$$U_g = \int_0^{\tau} U_c U_{on} dt. \quad (16)$$

Подставляя в (16) выражения U_c и U_{on} и учитывая, что $\tau \omega \gg 1$ нетрудно получить, что на выходе синхронного детектора появится напряжение:

$$U_g \sim (u \sin\varphi - v \cos\varphi). \quad (17)$$

Если $\varphi = 0$, то при детектировании выделится сигнал поглощения v , если $\varphi = \pi/2$, то выделится сигнал дисперсии u . Сложность в применении метода Q-метра для исследования обычных сигналов ЯМР заключается в том, что при малой глубине модуляции напряжения нельзя получить большое линейное усиление сигнала перед детектированием, что затрудняет *индикацию слабых сигналов*. Для увеличения глубины модуляции на входе усилителя, вызываемой сигналами ЯМР, применяются различные схемы компенсации: мостиковые схемы и схемы со скрещенными катушками. Недостатком схем компенсации является, то, что в реальных условиях не удастся получить 100% глубины модуляции, и «нулевой» уровень наблюдаемых сигналов зависит от стабильности применяемых схем компенсации.

2. Метод боковых полос

В последнее время в ЯМР-спектрометрах широкое применение получил так называемый *метод боковых полос* (рис. 7b) [6]. Этот метод, используемый и в данной задаче, заключается в следующем.

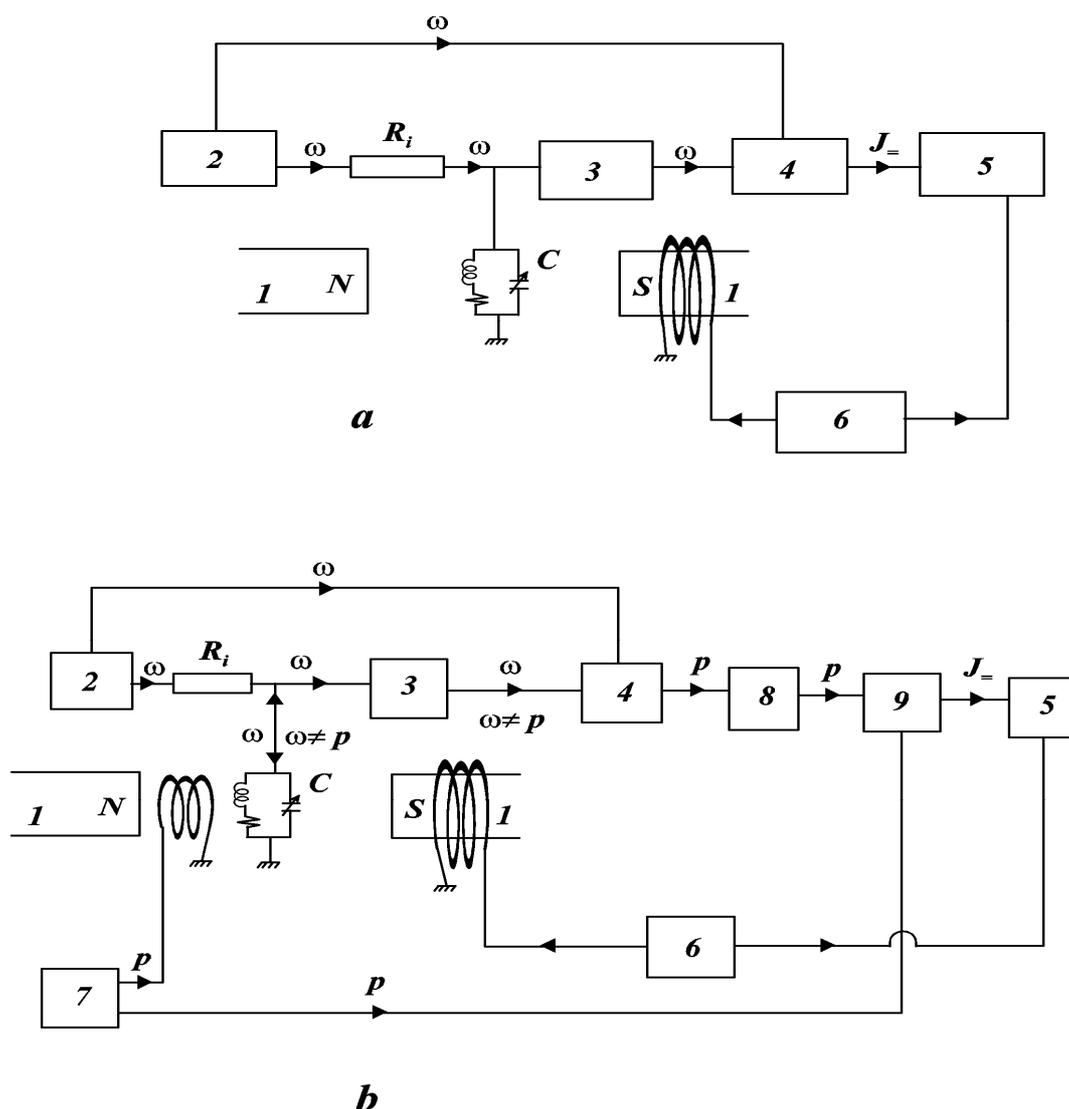


Рис. 7 Блок-схема наблюдения сигналов ЯМР: *a* – методом Q-метра, *b* – методом боковых полос. В схемах приняты обозначения: 1 – постоянный магнит, 2 – генератор в.ч., 3 – усилитель в.ч., 4 – детектор в.ч., 5 – осциллограф, 6 – генератор развертки, 7 – генератор н.ч., 8 – усилитель н.ч., 9 – детектор н.ч.

На образец вещества воздействуют магнитные поля:

$$H_z = H_0 \quad \text{и} \quad H_x = 2H_1 \cos \omega t.$$

Кроме того, на постоянное поле H_0 накладывается дополнительное, магнитное поле, изменяющееся с частотой p . Тогда $H_z = H_0 + H_p \cos pt$, причем, частота p должна удовлетворять условиям $1/T_2 \ll p \ll \omega$. Из-за модуляции продольного магнитного поля с частотой, превышающей ширину резонансной линии, частота ларморовой прецессии вектора намагниченности \vec{M} не остается постоян-

ной, а становится *модулированной*. Как показывают расчеты, при частотной модуляции ларморовой частоты вместо одного резонансного сигнала возникает серия боковых сигналов, отстоящих друг от друга на частоту модуляции p . Если продольное магнитное поле изменяется медленно и $\gamma H_1 \ll p$, то, при наличии дополнительной модуляции, решение уравнений (11) имеет вид:

$$u + jv = |\gamma| H_1 T_2 M_0 \sum_{k,n}^{\infty} \frac{\mathcal{J}_n(\beta) \mathcal{J}_k(\beta) [(\Delta\omega + np)T_2 - j] \exp[j(n-k)pt]}{1 + (\Delta\omega + np)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \mathcal{J}_n^2(\beta)}, \quad (18)$$

где $\Delta\omega = \gamma H_0 - \omega$, $\beta = \frac{\gamma H_p}{p}$ – индекс модуляции, $\mathcal{J}_n(\beta)$ – функция Бесселя первого рода n -ого порядка, n и k – целые числа. Из (18)

видно, что резонансные условия осуществляются при $\Delta\omega=0$ и $\Delta\omega \pm np = 0$, т.е. соответственно:

$$H_0 = \frac{\omega}{\gamma} \quad \text{и} \quad H_0 = \frac{\omega \pm np}{\gamma}, \quad (19)$$

что показано на рис. 8. Из выражения (18) также следует, что каждый из сигналов, возникающих при наступлении резонансных условий (19), содержит целый спектр частот. Как показывает экспоненциальный множитель $\exp[j(n-k)pt]$, сигналы ЯМР, при наличии модуляции магнитного поля, можно принимать не только на частоте ω высокочастотного поля \vec{H}_1 , но также и на частотах, отличающихся от ω на частоту, кратную частоте модуляции.

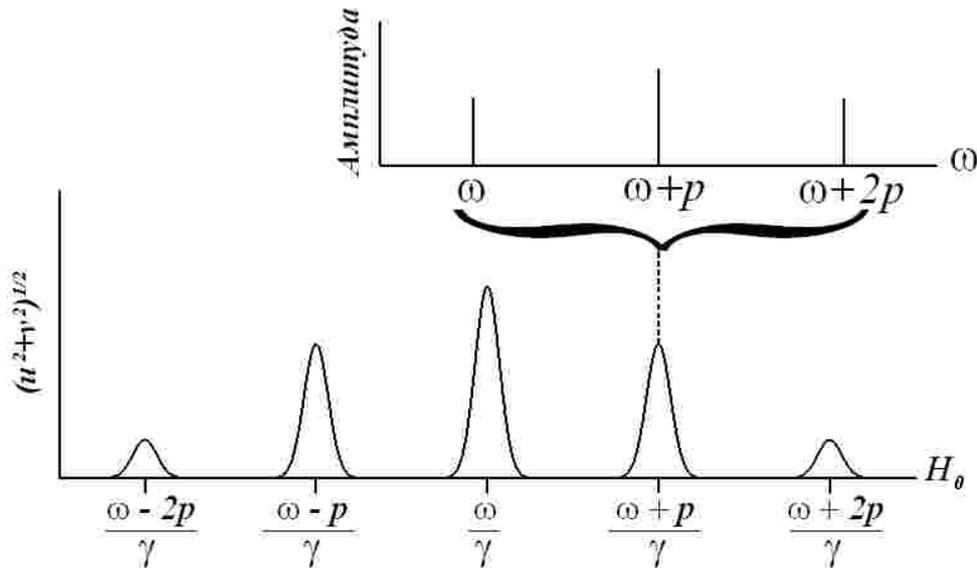


Рис. 8 Условия резонанса и боковые сигналы, возникающие при наблюдении ЯМР методом боковых полос, а также спектр частот, соответствующий одному из боковых сигналов.

В последнем случае, поскольку на частотах $\omega \pm n\pi$ возникают лишь сигналы ЯМР, они имеют 100 % глубину модуляции. Для примера на рис. 8 приведен спектр частот, соответствующих одному из боковых сигналов. Форма возникающих сигналов v и u в случае медленного прохождения через резонанс при наличии дополнительной модуляции подобна обычным сигналам поглощения и дисперсии, параметр насыщения зависит также от индекса модуляции β .

Следует иметь в виду, что при использовании дополнительной модуляции на выходе высокочастотного детектора выделяется не постоянное, а напряжение на частоте p , содержащее сигналы v и u (см. (18)). Поэтому для выделения амплитуд сигналов v и u необходимо кроме в.ч. детектора применить еще н.ч. синхронный детектор и подать на него н.ч. опорное напряжение нужной фазы:

$$U'_{on} = B \sin (pt + \Psi).$$

Использование боковых сигналов позволяет отказаться от применения схем компенсации, что резко повышает стабильность наблюдения сигналов. Кроме того, становится возможным применение узкополосных усилителей низкой частоты, что увеличивает *отношение сигнал/шум* для наблюдаемых сигналов. В спектрометрах ЯМР боковые сигналы часто также используются для *калибровки развертки магнитного поля*.

§ 5. Особенности сигналов ЯМР в жидкости

Метод ЯМР в настоящее время приобрел огромное значение для исследования молекулярной структуры и обменных взаимодействий в молекулах. Это стало возможным благодаря тому, что была установлена зависимость резонансной частоты от химического окружения ядра в молекуле (*химический сдвиг*), а также от присутствия других ядер (*сверхтонкая структура спектра*) [2, 4].

При исследовании ЯМР в веществе очень важными характеристиками также являются *время спин-решеточной релаксации* и *ширина резонансной линии*, тесно связанная с *временем спин-спиновой релаксации*, которые позволяют делать заключения о характере сил взаимодействия и о внутреннем движении в веществе.

Ниже мы кратко рассмотрим основные характеристики сигналов ЯМР в жидкости. Основы теории релаксации изложены в Приложении 2.

1. Химический сдвиг

Для уяснения понятия «химический сдвиг» мы пока не будем рассматривать наличие соседних ядер, взаимодействие с которыми выражается с помощью константы спин-спинового взаимодействия (см. §4), и остановимся на влиянии электронной оболочки, окружающей ядро. В молекуле атомные ядра окружены электронами и соседствуют с другими ядрами, обладающими магнитными моментами, в результате чего *эффективное магнитное поле* в месте расположения ядра не совпадает по величине с внешним магнитным полем \vec{H}_0 [2, 4]. Действительно, в постоянном магнитном поле \vec{H}_0 электронная оболочка атома (или молекулы) прецессирует вокруг направления приложенного поля \vec{H}_0 , создавая поле $\vec{H}_{\text{диама}} = -\sigma\vec{H}_0$. При этом поле, действующее на ядра, уменьшается, и резонансная частота становится равной

$$\omega = \gamma H_0 (1 - \sigma), \quad (20)$$

где σ – *константа экранирования*. Из (20) видно, что резонансные частоты для одних и тех же ядер, находящихся в различных химических соединениях, несколько различаются, и изменение резонансной частоты в веществе – *химический сдвиг* – пропорционально полю \vec{H}_0 . Обычно величина химического сдвига выражается в безразмерных единицах по отношению к какому-либо эталону:

$$\delta = \frac{H - H_{\text{эм}}}{H_{\text{эм}}} = \sigma - \sigma_{\text{эм}}. \quad (21)$$

Для атома в S_0 -состоянии или иона постоянная экранирования σ пропорциональна энергии электростатического взаимодействия между ядром и электронами и при увеличении массы атома величина σ растет. Более мощный электронный слой сильнее экранирует ядро от внешнего магнитного поля \vec{H}_0 .

Для молекул точные расчеты химических сдвигов очень сложны. Это связано с тем, что в молекулах диамагнитная прецессия электронной оболочки затруднена, а сама оболочка не имеет сферической формы и деформируется под влиянием магнитного поля. Согласно теоретическим представлениям предполагают, что основной вклад в химический сдвиг вносят следующие факторы: смещение электронов в молекуле под воздействием заместителей – молекулярных групп, входящих в молекулу; влияние молекулярных магнитных

полей, индуцированных внешним магнитным полем; влияние молекулярных электрических полей, возникающих при наличии в молекуле постоянных диполей. Таким образом, при наблюдении сигналов ЯМР от молекул, содержащих ядра в *неэквивалентных химических соединениях*, возникает серия резонансных линий. Причем количество и положение этих линий отражает различные виды связей в молекуле образца, а их интенсивности соответствуют количеству неразличимых ядер в каждом из видов связей.

Для примера на рис. 9а дан спектр протонного резонанса, наблюдаемый в этиловом спирте (CH_3CH_2OH) при разрешении 10^{-6} ; видны отдельные сигналы от протонов метильной (CH_3), метиленовой (CH_2) и гидроксильной (OH) групп. Интенсивности сигналов относятся как 3:2:1, что соответствует количеству протонов в каждой группе.

На константу экранирования σ оказывает влияние не только строение молекулы, содержащей исследуемые ядра, но и *окружающая среда*:

$$\sigma = \sigma_{\text{мол}} + \sigma_{\text{среды}}$$

где $\sigma_{\text{мол}}$ – константа экранирования изолированной молекулы, $\sigma_{\text{среды}}$ – разность химических сдвигов изолированной молекулы и молекулы в веществе. Исследование химических сдвигов в растворах показывает, что они зависят от концентрации, типа растворителя и от температуры, поскольку при этом изменяются процессы ассоциации и комплексообразования молекул.

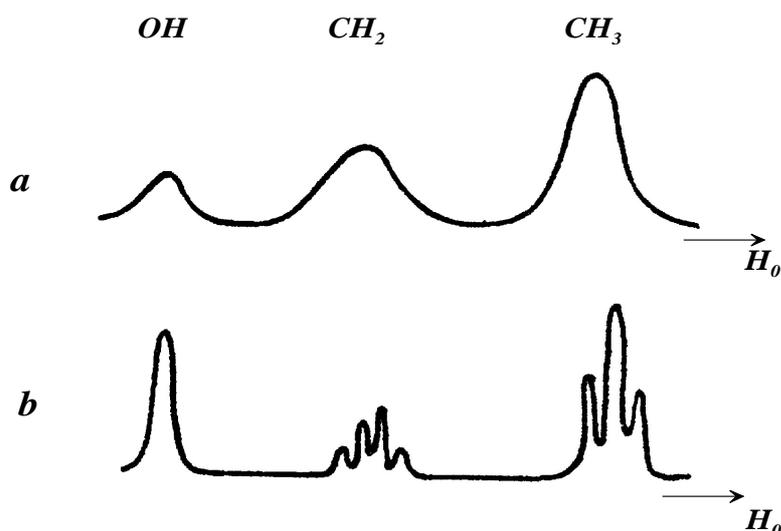


Рис. 9 Протонные спектры ЯМР, наблюдаемые в этиловом спирте (CH_3CH_2OH): а – при разрешении 10^{-6} ; б – при разрешении 10^{-8} .

Величина относительного химического сдвига δ для протонов равна 10^{-5} и меньше, для других ядер эта величина в $10 \div 100$ раз

больше. В настоящее время имеются таблицы химических сдвигов для различно связанных ядер, которые позволяют по химическому сдвигу оценивать *химическое окружение молекулы в неизвестном соединении*. Кроме того, для ряда соединений имеются полуэмпирические формулы определения химических сдвигов. Следует отметить, что ряд процессов в веществе, таких как обменные взаимодействия, вращения молекул, изменение пространственной конфигурации молекул и прочее, приводит к возникновению одиночной резонансной линии, которая получается в результате усреднения различных электронных окружений вокруг ядра. В таких случаях сигналы ЯМР позволяют оценивать *скорости молекулярных движений и быстрых химических реакций*.

2. Сверхтонкая структура спектра

В спектрах ЯМР высокого разрешения помимо изменения положения сигналов, обусловленного наличием химического сдвига, часто обнаруживается дополнительное расщепление каждой линии на ряд компонент – *сверхтонкая структура спектра* (СТС). Такие более сложные спектры возникают от соединений, содержащих группы *неэквивалентных ядер*: различных ядер или одинаковых, но входящих в различные молекулярные группы [2, 4]. Для иллюстрации этого явления на рис. 9*b* приведен спектр от этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), полученный при более высоком разрешении (10^{-8}), чем на рис. 9*a*.

Появление СТС спектра связано с *взаимодействием соседних ядер*, которым мы пренебрегали при рассмотрении химического сдвига. Для объяснения этого явления можно представить, что магнитные моменты ядер создают собственное магнитное поле, которое действует на магнитные моменты соседних ядер, как через пространство, так и через связи между ядрами: первое взаимодействие называется *прямым*, второе - *непрямым* или *косвенным*. В жидкости и газах, где наблюдается СТС резонансной линии, прямое магнитное диполь-дипольное взаимодействие равно нулю из-за усреднения вследствие броуновского движения, и сверхтонкая структура линий ЯМР объясняется косвенным спин-спиновым взаимодействием ядерных спинов через электронную оболочку.

Механизм спин-спинового взаимодействия может быть пояснен на примере молекулы *HD*, состоящей из двух неэквивалентных атомов, связанных ковалентной связью. Взаимодействие одного из ядер с электроном его атома приводит к тому, что спин этого электрона ориентируется преимущественно антипараллельно спину ядра (см. рис. 10).

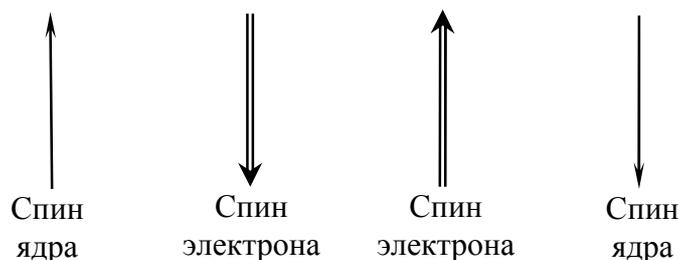


Рис. 10. Взаимная предпочтительная поляризация спинов ядер и электронов.

В ковалентной связи спины электронов антипараллельны, поэтому спин электрона во втором атоме становится параллельным спину первого ядра. Наконец, вследствие магнитного взаимодействия между электроном и ядром второго атома, спин последнего стремится стать антипараллельным спину первого ядра. В молекуле HD возможны 2 ориентации спина ядра атома водорода ($I=1/2$), поэтому сигнал дейтрона расщепляется на 2 компоненты. Аналогично наличие у дейтрона спина $I=1$ приводит к расщеплению резонансного сигнала от ядер водорода на 3 компоненты (рис. 11). Образно говоря, из-за спин-спинового взаимодействия спин протона «видит» возможные ориентации спина дейтрона и наоборот.

Связь ядерных моментов через электронную оболочку не зависит от напряженности поля \vec{H}_0 и от ориентации молекул, поэтому величина сверхтонкого расщепления, в отличие от химического сдвига, не зависит от напряженности поля \vec{H}_0 и от температуры. Энергия спин-спинового взаимодействия записывается в виде $\mathcal{J}_{12} I_1 I_2$, где I_1 и I_2 – спины взаимодействующих ядер, а \mathcal{J}_{12} – константа спин-спинового взаимодействия, выражаемая в Герцах. Для разных ядер \mathcal{J}_{12} изменяется от долей Герц до 1000 Гц. С увеличением атомного номера обычно константа спин-спинового взаимодействия растет.

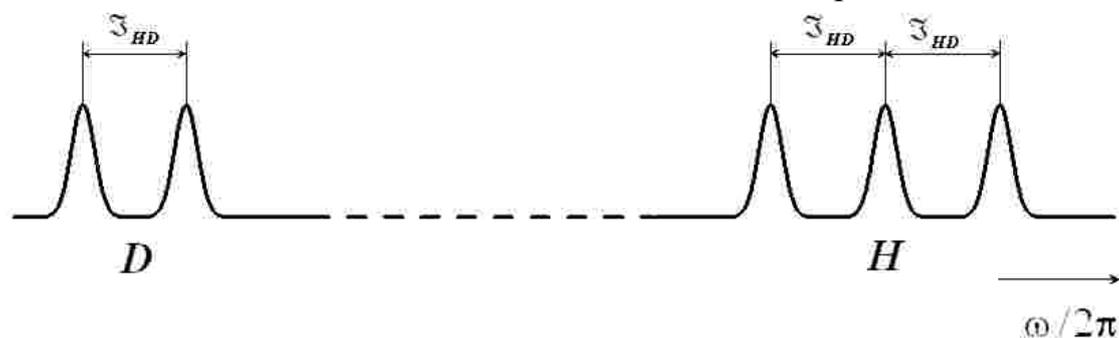


Рис. 11. Вид спектра ЯМР молекулы HD .

Вид возникающего спектра очень сильно зависит от того, насколько велика разница в химических сдвигах по сравнению с константами взаимодействия. Если соединение содержит две группы не-

эквивалентных ядер, то, в простейшем случае, сверхтонкое расщепление каждой резонансной линии носит симметричный характер относительно центрального резонансного значения, группа n ядер со спином I_1 расщепляет резонансную линию ядра со спином I_2 на $(2nI_1+1)$ компонент. Если соединение содержит несколько групп неэквивалентных ядер, то спектр становится еще сложнее. *Интенсивности* компонент сверхтонкой структуры также определяются количеством взаимодействующих ядер.

Рассмотрим вид СТС спектра при наличии нескольких эквивалентных ядер на примере молекулы фосфористого водорода (PH_3), которая содержит одно ядро фосфора (P) со спином $I=1/2$ и три ядра водорода ($I=1/2$): $H'H''H'''$, которые эквивалентны. Спины ядер водорода независимо друг от друга могут принимать параллельную или антипараллельную ориентации относительно внешнего магнитного поля \vec{H}_0 (рис. 12).

При этом суммарная составляющая спина ΣI_z принимает 4 значения. В месте расположения ядра фосфора возникают четыре различных дополнительных поля, т.е. сигнал от ядер P расщепляется в квартет. Соотношение интенсивностей в квартете соответствует отношению вероятностей ориентации дополнительных полей, равному 1:3:3:1 (рис. 13). Ядро P имеет спин $I=1/2$ и, следовательно, две возможные ориентации в магнитном поле. Поэтому сигнал от ядер H является дублетом.

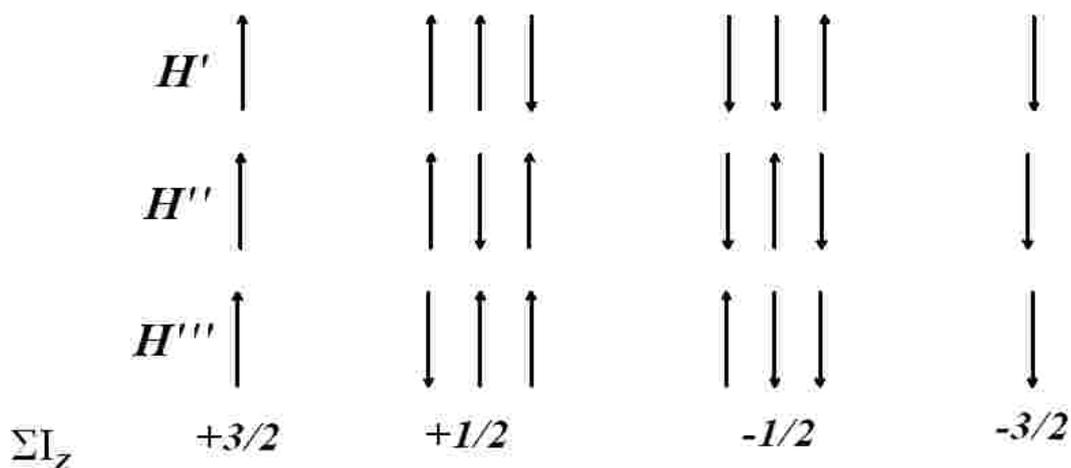


Рис. 12. Ориентация спинов ядер водорода в молекуле PH_3

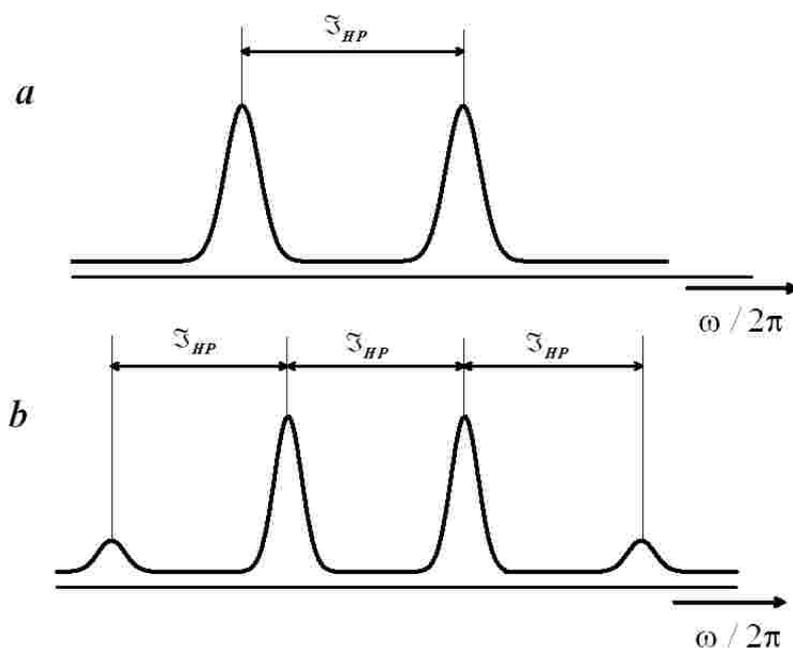


Рис. 13 Спектры ЯМР для PH_3 : a – сигнал от H ; b – сигнал от P

Необходимо подчеркнуть, что сигналы ЯМР от *полностью эквивалентных групп ядер* не имеют сверхтонкой структуры. СТС не наблюдается также для ЯМР сигналов от вещества, в котором происходит *быстрый обмен* между химически неэквивалентными положениями, приводящий к усреднению спин-спиновых мультиплетов. Подобное усреднение наблюдается в кислотах, основаниях и растворах диамагнитных солей.

Учёт сверхтонкой структуры позволяет объяснить спектр этилового спирта, приведенный на рис. 9b: 2 протона метиленовой группы (CH_2) расщепляют сигнал метильной группы (CH_3) на 3 компоненты ($2 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 3$), а 3 протона метильной группы расщепляют сигнал метиленовой группы на 4 компоненты ($2 \times 3 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$). Одиночный сигнал от протонов гидроксильной группы (OH) возникает при наличии в спирте кислоты или воды в результате усреднения. Для безводного спирта, в котором сигналы от группы OH не усредняются, расщепление линий становится значительно сложнее.

В настоящее время методы анализа спектров высокого разрешения достаточно хорошо разработаны. Задача интерпретации спектров значительно усложняется в случае, когда значения химических сдвигов сравнимы с расщеплением компонент СТС спектра. Поскольку величина химических сдвигов пропорциональна полю \vec{H}_0 в ЯМР спектроскопии для облегчения интерпретации спектров стремятся увеличивать напряженность поля \vec{H}_0 , чтобы группы линий не перекрывали друг друга.

§ 6. Применение ЯМР для измерения ядерных констант

Метод ЯМР был использован для измерения *магнитных моментов* различных ядер [1]. Измеряя независимо частоту резонанса и напряженность поля \vec{H}_0 можно из условия резонанса (4) определить γ , а затем, пользуясь выражением (2) и зная I , вычислить магнитный момент ядра μ . Такой метод измерения позволяет определить γ и соответственно μ , с точностью не выше 10^{-5} , что ограничивается точностью, с которой определена константа \hbar .

Большую точность дает относительное измерение гиромагнитных отношений разных ядер в одном и том же постоянном магнитном поле \vec{H}_0 . В этом случае отношение резонансных частот равно:

$$\frac{\omega_{01}}{\omega_{02}} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\mu_1 I_2}{\mu_2 I_1}. \quad (22)$$

Если для исследуемых ядер известны I_1 и I_2 , то отношение магнитных моментов μ_1 / μ_2 измеряется с большей точностью. Обычно в качестве эталонов используются образцы жидкого вещества, содержащие ядра ^{11}H , ^7Li , ^{23}Na . Относительные измерения с учетом поправок позволяют определять γ с точностью 10^{-6} .

Знак магнитного момента μ может быть определен при наблюдении сигналов ЯМР *методом скрещенных катушек*. В этом случае высокочастотное поле \vec{H}_1 накладывается по оси X , а сигнал ЯМР принимается с помощью катушки, ориентированной по оси Y . Тогда наблюдаемый сигнал пропорционален намагниченности M_Y (см. (10)), т.е. знак сигнала зависит от знака γ . Определение знака магнитного момента проводится при наблюдении сигналов ЯМР от двух типов ядер при фиксированной частоте $\omega_0 = \text{Const}$. Если сначала наблюдать сигнал от ядер с известным знаком γ а затем, изменяя поле \vec{H}_0 , найти сигнал от ядер, знак γ_2 которых неизвестен, то *по фазе* сигнала можно определить знак γ_2 и, следовательно, знак магнитного момента μ_2 .

Метод ЯМР может быть также использован для определения *значения ядерных спинов*. Наиболее просто спин ядра определяется по сверхтонкому расщеплению резонансных линий, наблюдаемых при высоком разрешении. Как отмечалось в §5, если соединение содержит несколько групп неэквивалентных ядер, то каждая резонансная линия, обусловленная химическим сдвигом, расщепляется на ряд компонент. Для вещества, содержащего две группы сильно отличающихся ядер со спинами I_1 и I_2 , группа n ядер со спином I_2 , расщепляет

линию, принадлежащую ядрам со спином I_1 на $2nI_1+1$ компонент. Если известна молекулярная структура вещества, то для нахождения спина ядра следует лишь подсчитать число линий в резонансном спектре.

Полученные методом ЯМР экспериментальные значения ядерных магнитных моментов дали ценные сведения о структуре атомных ядер и используются при построении ядерных моделей.

§ 7. Описание экспериментальной установки

Основные технические характеристики спектрометра: в установке применяется метод боковых полос; напряженность постоянного магнитного поля 4000 Э; разрешающая способность 2×10^{-6} ; рабочая частота около 16,2 МГц. Установка позволяет наблюдать сигналы ЯМР от ядер водорода.

Блок-схема спектрометра изображена на рис. 14. Датчик **5** с образцом помещается в магнитное поле \vec{H}_0 , создаваемое постоянным магнитом **3**. Для наблюдения сигналов ЯМР производится периодическое изменение в небольших пределах величины поля \vec{H}_0 (сви́пирование). Для этого сигнал пилообразной формы с выхода генератора **10** подается на катушки свипирования **5в**. Ток в этих катушках создаёт переменную составляющую поля \vec{H}_0 . Амплитуда свипирования регулируется за счёт изменения амплитуды сигнала генератора **10**. Одновременно этот сигнал подаётся на один из входов двухканального цифрового осциллографа **11**, который синхронизируется положительным перепадом пилообразного сигнала. Высокочастотное магнитное поле \vec{H}_1 , вызывающее резонанс, создается в резонансном контуре **5а** генератором **1**. В катушку индуктивности контура **5а** помещается исследуемый образец. При совпадении частоты высокочастотного генератора ω с ларморовской частотой ядер $\omega = \gamma H_0$ происходит фазировка прецессии элементарных магнитных моментов, что приводит к появлению намагниченности, вращающейся в плоскости, перпендикулярной к \vec{H}_0 . Прецессирующий магнитный момент наводит ЭДС в резонансном контуре. Таким образом, на вход предусилителя **2** попадают как напряжение высокочастотного генератора, так и напряжение сигнала ЯМР.

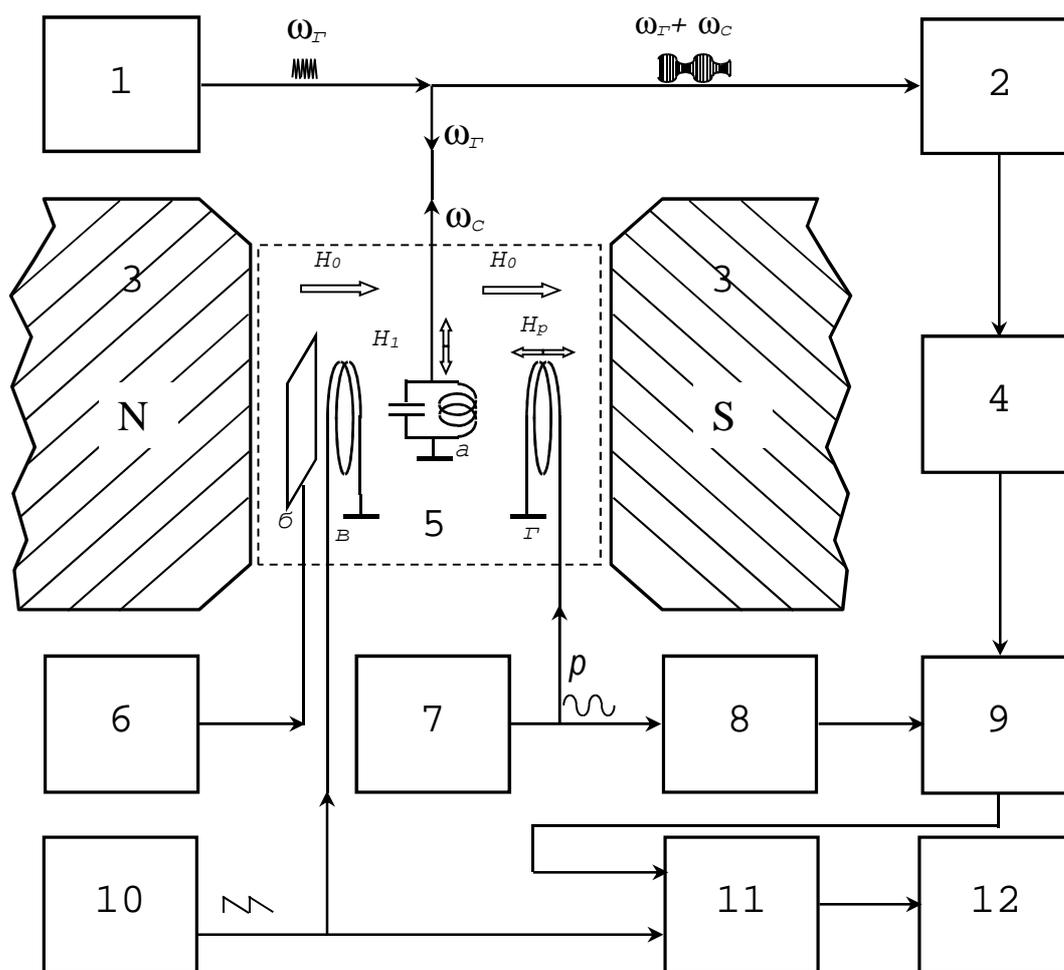


Рис. 14. Блок-схема спектрометра. Обозначения:

1. Высокочастотный генератор, создающий поле H_1 (канал **СН1** генератора RIGOL DG1032, точность установки частоты 0,01Гц).
2. Предусилитель и высокочастотный детектор (размещены в одном блоке около датчика).
3. Постоянный магнит.
4. Резонансный усилитель сигналов модуляции частотой p (в составе блока низкочастотного усилителя и синхронного детектора).
5. Датчик (расположен между полюсами постоянного магнита): *a*) резонансный в.ч. контур; *б*) шиммирующие катушки; *в*) катушки свипирования (развертки) поля; *г*) катушки модуляции.
6. Регуляторы тока в шиммирующих катушках.
7. Низкочастотный генератор сигналов модуляции поля частотой $p \approx 6$ КГц (канал **СН2** генератора RIGOL DG1032)
8. Фазовращатель (импульсный генератор с регулируемой задержкой выходного сигнала, синхронизируемый низкочастотным генератором 7).
9. Блок резонансного усилителя (частоты p) и синхронного детектора.
10. Генератор развертки поля.
11. Двухканальный цифровой осциллограф.
12. Компьютер.

Как уже указывалось, в описываемой установке применена *методика боковых полос* (см. § 4). Модуляция поля \vec{H}_0 с частотой p осуществляется током в катушках модуляции **5г**, которые подключены к выходу генератора сигналов модуляции **7**. При наличии модуляции резонансные условия выполняются, когда

$$\gamma H_0 = \omega_z \pm np, \text{ где } n = 0, 1, 2, \dots$$

В этом случае для наблюдения резонанса можно использовать частоты, не совпадающие с частотой высокочастотного генератора (и, соответственно, с ларморовской частотой ядер), а отличающиеся от нее на частоту модуляции – первые боковые сигналы. (В случае $n=2$ наблюдаются вторые боковые сигналы и т.д.). При этом каждый сигнал имеет спектр несущих частот

$$\omega_c = \omega_o \pm kp, \text{ где } k = 0, 1, 2, \dots$$

Амплитуды боковых сигналов на каждой из несущих частот зависят от индекса модуляции $\beta = \gamma H_p / p$. В данной экспериментальной установке ларморовская частота ядер водорода $\omega_0 / (2\pi) \approx 16200$ кГц, а частота модуляции $p/(2\pi) \approx 6$ кГц. Поэтому резонансы будут наблюдаться при условиях:

$$\frac{\omega_z}{2\pi} = \frac{\omega_0}{2\pi} = 16200 \text{ кГц } (n = 0, \text{ центральный сигнал});$$

$$\frac{\omega_z}{2\pi} = \frac{\omega_0}{2\pi} - \frac{p}{2\pi} = 16194 \text{ кГц } (n = -1, \text{ первый нижний боковой сигнал});$$

$$\frac{\omega_z}{2\pi} = \frac{\omega_0}{2\pi} + \frac{p}{2\pi} = 16206 \text{ кГц } (n = 1, \text{ первый верхний боковой сигнал}).$$

Несущие частоты сигналов во всех случаях будут:

$$\frac{\omega_c}{2\pi} = \begin{cases} 16200 \text{ кГц} & k = 0 \\ 16194 \text{ кГц} & k = -1 \\ 16206 \text{ кГц} & k = 1 \\ 16138 \text{ кГц} & k = -2 \\ 16212 \text{ кГц} & k = 2 \end{cases}$$

Итак, на вход предусилителя **2** попадают напряжения на частотах ω_z и ω_c . Этот предусилитель имеет узкую полосу пропускания с центром $\omega_c - p$, т.е. настроен приблизительно на 1-й нижний боковой сигнал. После усиления напряжение с частотой в пределах полосы пропускания детектируется, а затем резонансным усилителем **4** выделяется сигнал частоты p . Настройка на определенный компонент сигнала (u или v) происходит в синхронном детекторе **9** на частоте p . Выбор фазы опорного напряжения, поступающего от генератора **7**, осуществляется с помощью фазовращателя **8**, в роли

которого используется генератор Г5-54; этот генератор создаёт регулируемую задержку и формирует стандартный импульс управления ключом синхронного детектора. С выхода синхронного детектора **9** сигнал подается на второй вход осциллографа **11**, работающего совместно с компьютером **12**, на мониторе которого отображаются графики поступающих сигналов.

Для получения однородного поля в объеме образца с целью повышения разрешающей способности спектрометра используются шиммы **5б** – системы катушек, расположенные в плоскостях, параллельных полюсам магнита. Подбором величины и направления токов в шиммах можно скомпенсировать соответствующие составляющие поля магнита H_0 и улучшить его однородность.

На базовой панели установки расположены органы регулирования токов в шиммах (ручки потенциометров). Следует иметь в виду, что настройка однородности поля сложна и трудоемка и выполняется персоналом лаборатории; поэтому вращать ручки потенциометров не рекомендуется во избежание больших потерь времени при выполнении работы.

Для создания переменного магнитного поля \vec{H}_1 используется канал СН1 двухканального генератора RIGOL DG1032; канал СН2 этого генератора используется для модуляции магнитного поля.

Управление ЯМР-спектрометром

Для наблюдения сигналов в данном ЯМР-спектрометре применяется цифровой осциллограф Velleman и сопряжённый с ним функциональный генератор, который используется для развёртки поля (свицирования). На экран монитора компьютера выводится два графика: синим цветом – напряжение на выходе генератора развертки поля, пропорциональное току в катушке свицирования; красным цветом – значение ЯМР-сигнала.

Особенность цифрового осциллографа состоит в том, что он отображает графики сигналов не в реальном времени, а после приёма и оцифровки входных напряжений за некоторый промежуток времени («кадр»). В частности, при развёртке осциллографа 100 миллисекунд/деление (в нашем случае это типичное значение) на экране отображается 1300 мс, а полный кадр составляет 3900 мс. Это позволяет видеть то, что происходит в пределах всего кадра путём перемещения изображения по горизонтали с помощью движка в низу окна с графиками. Однако это приводит к тому, что обновление изображения на экране происходит с интервалом около 4 секунд (при других режимах работы этот интервал будет, разумеется, другим).

Начиная работу следует включить автомат на стене, компьютер и генератор Г5-54.

На генераторе DG1032 загрузить предустановленные параметры и включить выходной сигнал; для этого выполнить следующие действия:

1. Включить сеть кнопкой «**0/1**». После загрузки рабочей программы генератора на его экране появится изображение параметров выходных сигналов обоих каналов, в частности их частот и амплитуд.
2. Нажать кнопку «**Store**» – при этом изменится вид отображаемой на экране генератора информации и значение кнопок справа от него будет соответствовать параметрам, указанным на нём.
3. Нажать кнопку «**Browser/Dir**» – должно засветиться синим «**S1**».
4. Нажать «**Read**» – будут вызваны предустановленные параметры работы генератора:

частота в канале CH1 Freq=16.115 MHz, амплитуда Ampl=3.0 Vpp;

частота в канале CH2 Freq=5.686 KHz, амплитуда Ampl=5.6 Vpp.

Активным будет канал CH1; в процессе работы нужно будет изменять частоту в этом канале. Параметры сигналов в канале CH2 изменять не следует – устанавливаются оптимальные для этой установки значения, подобранные экспериментально.

5. Нажать кнопки «**Output1**» и «**Output2**» (включение выходных сигналов; кнопки должны светиться).
6. Нажать кнопку «**Freq/Period**»; в строке «**Freq**» синим цветом подсвечивается активный разряд, значение которого изменяется поворотом диска; для перехода по разрядам используются стрелки под диском («**◀**» и «**▶**»). Используя эти стрелки и вращая диск, можно устанавливать нужную частоту.
8. Для выключения генератора нажать кнопку «**0/1**».

В датчике разместить образец №1 (вода).

Запустить программу «**Осциллограф**» (см. рис.15); щёлкнуть «**Ok**».

В окне осциллографа щёлкнуть «**Function Generation**» – появится окно генератора развёртки поля (сви́пирования). В этом окне щёлкнуть «**More Funct**»; в появившемся дополнительном окне щёлкнуть «**Lib**» и выбрать «**ramp_dn**» (если список библиотечных функций генератора не появился, то следует выбрать «**▼\PC-Lab 2000SE\Lib\ramp_dn**»). Закрыть окно «More Function» (Close).

В окне «Oscilloscope PCSU1000» вызвать файл настройки: «**File\Recall\1Hz_100ms_10V_НАСТРОЙКА**». При этом в осциллографе будет установлена развёртка 100 мс/деление и подходящие

для дальнейшей работы масштабы графиков, а также режим синхронизации и маркеры. На генераторе пилообразного сигнала установится максимальный диапазон свипирования поля: от +5В до -5В (10Vpp) и частота повторения пила 1Гц. Щёлкнуть «Run» – запуск отображения сигналов. В пределах кадра будет видно 3 цикла свипирования. Используя движки положения разместить график свипирования таким образом, чтобы один его цикл был виден полностью и располагался по вертикали симметрично относительно нулевой линии. В таком режиме обычно выполняется поиск и коррекция ЯМР-сигнала.

Следует иметь в виду, что в силу различных факторов рабочая частота высокочастотного генератора, которая выше была указана как ≈ 16.200 МГц, может существенно отличаться от использовавшейся ранее и зафиксированной в предустановленных параметрах. Поэтому при включении установки ЯМР-сигнал на экране монитора может отсутствовать. В этом случае следует выполнить его поиск путём изменения частоты высокочастотного генератора шагами 1кГц в диапазоне $16.106 \div 16.132$ МГц. Затем, используя более мелкие шаги, разместить ЯМР-сигнал на точке пересечения графика свипирования с нулевой линией и, изменяя время задержки на генераторе Г5-54 (фазовращатель), сделать ЯМР-сигнал симметричным. (При поиске ЯМР-сигнала может быть обнаружен, как верхний, так и нижний боковой сигнал – следует выбрать нижний.)

В дальнейшем, **при проведении измерений**, следует установить частоту развёртки поля **0.4 Гц** и амплитуду **Vpp=7 В**. В таком случае график полного цикла свипирования в окне осциллографа не умещается и, пользуясь горизонтальным движком, его нужно сдвинуть так, чтобы точка пересечения синей и нулевой линий была в центре.

Прежде чем начинать измерения спектрометр следует отградуировать. Для этого левый маркер осциллографа нужно установить на минимум ЯМР-сигнала, а затем, увеличив частоту высокочастотного генератора на 100 Гц, сдвинуть этот сигнал вправо и установить на его минимуме правый маркер. Под графиками постоянно выводится число миллисекунд между маркерами (dt: NN.NN ms). Из этого можно определить соотношение миллисекунд осциллографа и частоты высокочастотного генератора (пример см. на рис 15).

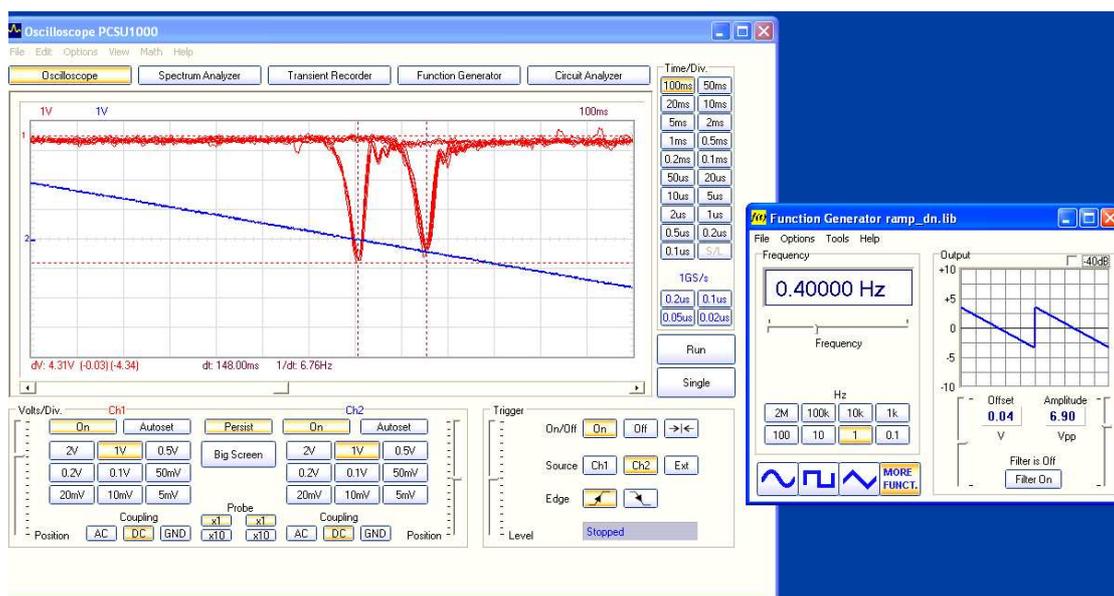


Рис 15 (screen shot). Пример градуировки спектрометра: разности частот 100 Гц соответствует $dt=148.00ms$.

Упражнения

Наблюдение химического сдвига и спин-спинового взаимодействия

1. Отградуировать развертку.

Для этого сигнал надо наблюдать в различных местах на экране осциллографа при двух значениях частоты $\frac{\omega_2}{2\pi}$. Если сигнал на экране при изменении частоты $\frac{\Delta\omega_2}{2\pi} = \frac{\omega_{22}}{2\pi} - \frac{\omega_{21}}{2\pi}$ смещается на n делений, то можно оценить развертку в Герцах или (с учетом γ) в эрстедах (цена одного деления $\frac{\Delta\omega_2}{2\pi n}$). Более точную градуировку можно получить,

вычислив отношение разницы частот высокочастотного генератора, соответствующую разным положениям сигнала, и миллисекунд осциллографа; для этого можно воспользоваться вертикальными маркерами на экране осциллографа, расстояние между которыми отображается числом миллисекунд между ними.

2. Зарисовать спектры и измерить расстояния между линиями для образцов № 3 – 6.

3. Определить константу спин-спинового взаимодействия в герцах и вычислить химический сдвиг в безразмерных единицах, принимая

один из сигналов за эталонный. Объяснить разницу в характере спектров, наблюдаемых при наличии химических сдвигов и спин-спинового взаимодействия.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается поведение суммарного вектора намагниченности \vec{M} образца в постоянном магнитном поле от поведения \vec{M} при одновременном воздействии на образец двух магнитных полей: постоянного и вращающегося с частотой ларморовой прецессии? Как это объясняется?
2. Как проявляется наличие у системы ядер времен продольной и поперечной релаксации?
3. Какие факторы влияют на форму сигналов ЯМР: поглощения ν и дисперсии u ?
4. Чем определяется разрешающая способность ЯМР спектрометра?
5. Что такое химические сдвиги сигналов ЯМР в жидкости? Какую информацию можно получить, измеряя химические сдвиги?
6. Что такое сверхтонкая структура спектра? Объяснить, чем определяется количество наблюдаемых сигналов и их интенсивность.
7. По модели Шмидта рассчитать магнитный момент ядра ${}^{15}_7N$ по нечетному протону в состоянии $p_{1/2}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. - М.: ИЛ, 1957.
2. Абрагам А.А. Ядерный магнетизм. - М.: ИЛ, 1963.
3. Вонсовский С.В. Магнетизм микрочастиц. - М.: Наука, 1973.
4. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Т. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. - М.: ИЛ, 1962.
5. Померанцев Н.М., Рыжков В.М., Скроцкий Г.В. Физические основы квантовой магнитометрии. - М.: Наука, 1972.
6. ЯМР и ЭПР-спектроскопия. - М.: Мир, 1964.
7. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика. Т. 1. - М.: Атомиздат, 1974.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МАГНИТНЫХ МОМЕНТАХ ЯДЕР

1. Измерение магнитных моментов ядер привело к установлению следующих *эмпирических закономерностей*:

а) Все чётно-чётные (Z – чётное, A – чётное) ядра имеют нулевой спин и нулевой магнитный момент: $I = 0, \mu = 0$.

б) Ядра с нечётным массовым числом имеют полуцелый спин и магнитные моменты порядка ядерного магнетона.

Эти факты свидетельствуют о том, что протоны и нейтроны в ядре располагаются таким образом, что их спины и магнитные моменты *взаимно компенсируют друг друга*.

Значительный успех *оболочечной модели* в предсказании спинов и магнитных моментов ядер был основан на предположениях о наличии в ядрах центрального и спин-орбитального потенциалов, а также спаривания нуклонов. Компенсация спинов и магнитных моментов нуклонов в ядре связана с явлением *спаривания* двух эквивалентных нуклонов. Это означает, что пара нуклонов (протонов либо нейтронов) имеет суммарный угловой момент равный нулю, если они находятся на одной подоболочке. Экспериментально найдено, что для легких ядер энергия спаривания ~ 3 МэВ, а для тяжелых ~ 1 МэВ. Существование спаривания в ядрах можно понять, если предположить, что кроме среднего поля модели оболочек в ядре действуют *короткодействующие остаточные силы* между нуклонами. Оказывается, что при этом два нуклона одной и той же оболочки будут находиться в состоянии с наиболее низкой энергией, когда спины этих нуклонов складываются в полный угловой момент, равный нулю:

$$|00\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 0 | m_1 m_2 0) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle,$$

где $|j_1 m_1\rangle$ и $|j_2 m_2\rangle$ – одночастичные состояния нуклонов, j_1 и j_2 – полные моменты нуклонов, m_1 и m_2 – их проекции на ось Z .

То, что состояние будет иметь наименьшую энергию для короткодействующих остаточных сил, качественно можно понять из распределения плотности вероятности координат для одночастичных состояний $|j_1 m_1\rangle$ и $|j_2 m_2\rangle$. На рис. 16 приведены распределения плотности вероятности для двух нуклонов. Заштрихованные участки показывают области перекрытия волновых функций. Видно, что наибольшие перекрытия имеют нуклоны в состояниях $|j - m\rangle$ и

$|j m\rangle$ (рис. 16а).

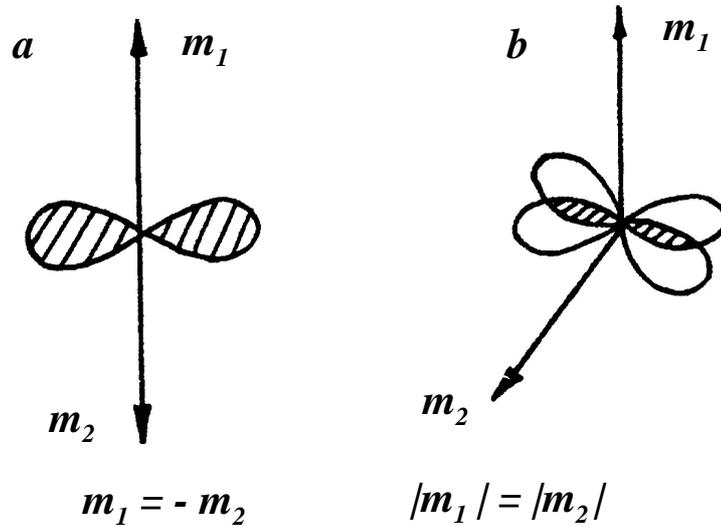


Рис. 17. Распределение плотности вероятности для двух нуклонов: *a* – с противоположно направленными угловыми моментами $m_1 = -m_2$; *b* – с произвольно направленными угловыми моментами $|m_1| = |m_2|$.

Для одной и той же оболочки ($\ell_1 = \ell_2$) это означает, что спины нуклонов антипараллельны: $s_1 = -s_2$. В этом случае ($m_1 = -m_2$) энергия взаимодействия нуклонов (остаточное двухчастичное взаимодействие) намного больше энергии взаимодействия между двумя нуклонами в любых других состояниях с $m_1 \neq -m_2$. Таким образом, можно заключить, что при заполнении одночастичных уровней нуклонами происходит спаривание нуклонов с суммарным угловым моментом, равным нулю, и только *последний нечетный нуклон будет иметь спин (и магнитный момент), отличный от нуля*. Это значение и считается спином (и магнитным моментом) ядра в основном состоянии.

Однонуклонную модель спина и магнитного момента ядра впервые предложил Шмидт Т. в 1937 г. По модели Шмидта момент количества движения и магнитный момент ядра с нечетным A определяются моментом количества движения и магнитным моментом нечетного нуклона:

$$\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}, \quad \vec{\mu}_j = \vec{\mu}_\ell + \vec{\mu}_s, \text{ где } \vec{\mu}_\ell = g_\ell \vec{\ell}, \quad \vec{\mu}_s = g_s \vec{s}.$$

На рис. 17 сплошными линиями показаны направления и величины спинового (\vec{s}), орбитального ($\vec{\ell}$) и полного (\vec{j}) моментов нечетного нуклона (протона), а пунктирными линиями – соответствующие им магнитные моменты $\vec{\mu}_s$, $\vec{\mu}_\ell$ и $\vec{\mu}_j$

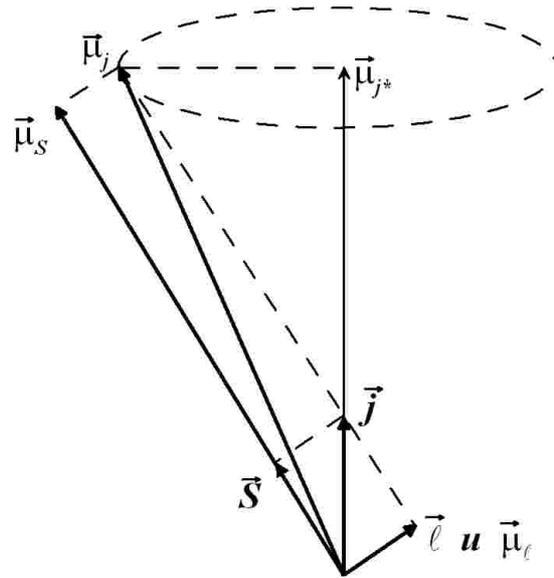


Рис. 18. Схема связи спинового магнитного момента $\vec{\mu}_s$ с орбитальным $\vec{\mu}_\ell$ и образование $\vec{\mu}_j$ - результирующего магнитный момент, прецессирующий относительно направления \vec{j} .

Поскольку значения g_ℓ и g_s не равны (для протона $g_\ell = 1$, $g_s=5.5886$; для нейтрона $g_\ell = 0$, $g_s = -3.8263$), то направление суммарного момента $\vec{\mu}_j$ не совпадает с направлением \vec{j} и составляет с этим направлением некоторый угол. Моменты \vec{l} и \vec{s} прецессируют вокруг направления \vec{j} и не имеют фиксированного направления. Сохраняющееся направление внутри системы существует только для момента \vec{j} . В случае же магнитных моментов все три момента $\vec{\mu}_s$, $\vec{\mu}_\ell$ и $\vec{\mu}_j$ не имеют фиксированного направления и также прецессируют вокруг направления \vec{j} . Сохраняющееся направление внутри системы существует только для компоненты $\vec{\mu}_{j*}$ вектора $\vec{\mu}_j$ вдоль направления \vec{j} , которая принимается за магнитный момент нуклона (ядра). Как видно из рис. 17,

$$s^2 = \ell^2 + j^2 - 2\ell j \cos(\ell j),$$

$$\ell^2 = s^2 + j^2 - 2s j \cos(s j).$$

Отсюда

$$\ell \cos(\ell j) = \frac{j^2 + \ell^2 - s^2}{2j},$$

$$s\text{Cos}(sj) = \frac{j^2 + s^2 - \ell^2}{2j}.$$

В направлении \vec{j} величина составляющей магнитного момента $\vec{\mu}_{j^*}$ будет равна (рис. 17):

$$\mu_{j^*} = [g_\ell \ell \text{Cos}(\ell j) + g_s s \text{Cos}(sj)] \mu_y,$$

где (ℓj) – угол между направлениями моментов $\vec{\ell}$ и \vec{j} , а (sj) – угол между направлениями моментов \vec{s} и \vec{j} . Используя полученные выше соотношения, получаем

$$\begin{aligned} \mu_{j^*} &= \left[g_\ell \frac{j^2 + \ell^2 - s^2}{2j} + g_s \frac{j^2 + s^2 - \ell^2}{2j} \right] \mu_y = \\ &= \left[\frac{g_\ell + g_s}{2} + (g_\ell - g_s) \frac{\ell^2 - s^2}{2j^2} \right] j \mu_y. \end{aligned}$$

По модели Шмидта $\vec{j} = \vec{I}$ и $\vec{\mu}_{j^*} = \vec{\mu}_I$, где \vec{I} и $\vec{\mu}_I$ – полный угловой и магнитный моменты ядра. Так как $s=1/2$,

$$\vec{\mu}_I = \left\{ \frac{g_\ell - g_s}{2} + (g_\ell - g_s) \frac{\ell(\ell+1) - 3/4}{2I(I+1)} \right\} \vec{I} \mu_y.$$

Во внешнем магнитном поле направление ядерного момента количества движения \vec{I} не совпадает точно с направлением магнитного поля, а прецессирует вокруг этого направления таким образом, что сам момент в направлении поля имеет некоторую компоненту $m_I \hbar$ ($|m_I| \leq I$). Максимальное значение составляющей момента количества движения в направлении поля равно I и магнитный момент $\mu_{I Z \max}$. В этом направлении (для ядра с нечетным массовым числом), если он определяется последним непарным нуклоном, равен:

$$\mu = \left\{ \frac{g_\ell + g_s}{2} + (g_\ell - g_s) \frac{\ell(\ell+1) - 3/4}{2I(I+1)} \right\} I \mu_y = g_I I \mu_y.$$

Принимая $g_\ell = 1$, $g_s = 5.5886$ для протона и $g_\ell = 0$, $g_s = -3.8263$ для нейтрона, можно вычислить магнитный момент для каждого ядра с нечетным массовым числом. В этом случае для

$$I = \ell + \frac{1}{2}, \quad \mu = \mu_{p,n} + g_\ell \left(I - \frac{1}{2}\right) \mu_y,$$

$$I = \ell - \frac{1}{2}, \quad \mu = \frac{I}{I+1} \left\{ -\mu_{p,n} + g_\ell \left(I + \frac{3}{2}\right) \mu_y \right\}.$$

В обоих этих выражениях величины $\mu_{p,n}$ являются магнитными моментами *свободного протона или нейтрона*, в зависимости от того, какая из этих частиц является нечетной в ядре с нечетным массовым числом. Как видно, знак магнитного момента нуклона определяется взаимной ориентацией \vec{s} и $\vec{\ell}$ и величиной ℓ . Так, в состоянии $p_{1/2}$ ($\ell = 1, I = 1/2$) нейтрон имеет $\mu = 0.64\mu_y$ (вместо $\mu = -1.91\mu_y$). Эта величина близка к экспериментальному значению магнитного момента для ядра ${}^{13}_6\text{C}$ ($\mu = 0.70\mu_y$). Аналогичные рассуждения можно провести для ядра ${}^{15}_7\text{N}$. Таким образом, в соответствии с моделью Шмидта спин и магнитный момент ядра ${}^{13}_6\text{C}$ (и ${}^{15}_7\text{N}$) определяются непарным нейтроном (протоном) в состоянии $p_{1/2}$, поскольку по оболочечной модели для ядра ${}^{13}_6\text{C}$ будут заселены подоболочки $(1s_{1/2})^4(1p_{3/2})^8(1p_{1/2})^1$ (см. [7]).

Два значения магнитного момента (при $I = \ell \pm 1/2$) в одночастичной модели известны под названием *пределов Шмидта* (см. [7]), и, если бы оболочечная одночастичная модель была более точным приближением к структуре реального ядра, то экспериментально наблюдаемые магнитные моменты совпадали бы с тем или другим из этих двух предсказанных значений. Однако таких хороших совпадений с теорией, как для ядер ${}^{13}_6\text{C}$ и ${}^{15}_7\text{N}$ совсем немного. Наблюдаемые магнитные моменты ядер с *нечетным массовым числом* отклоняются от линий Шмидта. Это означает, что одночастичная модель является слишком упрощенным описанием реального ядра. Основное упрощение этой модели – *пренебрежение взаимодействием между нуклонами*. Отсюда, магнитные моменты нуклонов, связанных в ядре, не обязательно равны магнитным моментам свободных нуклонов, и вклад в спин и магнитный момент вносит не только один непарный нуклон.

Более точный расчет моментов ядер с учетом взаимодействия между нуклонами был выполнен *методом квазичастиц* в теории Мигдала. (См.: Мигдал А.Б. Метод квазичастиц в теории ядра. - М.: Наука, 1967, с. 13, п. 2 и с. 116, п. 2). В этом методе учитывается, что при добавлении нечетного нуклона к четно-четному ядру добавляется

магнитный момент не только самого нечетного нуклона, но и магнитный момент, возникающий за счет поляризации остальных частиц ядра полем нечетного нуклона. Основную роль в этой поляризации играет спин-спиновое взаимодействие.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ОСНОВЫ ТЕОРИИ РЕЛАКСАЦИИ

1. Ширина резонансной линии

Резонансная линия, наблюдаемая при ЯМР, имеет некоторую *ширину*, т.е. резонансные условия осуществляются в некотором диапазоне частот [1, 2, 4].

Одним из главных источников уширения является взаимодействие между самими ядерными спинами. Так как каждое ядро обладает магнитным моментом, то между ядрами имеет место *магнитное диполь-дипольное взаимодействие*. Магнитные моменты соседних ядер создают локальные поля $\vec{H}_{\text{лок}}$, которые добавляются к наложенному постоянному магнитному полю \vec{H}_0 . С учетом воздействия $\vec{H}_{\text{лок}}$ от соседних ядер постоянное поле вдоль оси Z равно:

$$H_Z = H_0 \pm \sum \frac{\mu_I}{r_i^3} (3\cos^2\theta_i - 1), \quad (\text{I})$$

где r_i – расстояние между ядрами, θ_i – угол между направлениями \vec{r}_i и \vec{H}_0 . Как видно из (I), магнитное поле при переходе от ядра к ядру несколько изменяется, следовательно, будет наблюдаться распределение частот ларморовой прецессии в интервале $\Delta\omega \sim \gamma H_{\text{лок}}$.

При спин-спиновом взаимодействии идентичных ядер существует также другая причина уширения резонансных линий, обусловленная тем, что при ларморовой прецессии ядерного магнитного момента в постоянном магнитном поле \vec{H}_0 возникает *вращающееся магнитное поле*. Это поле может вызвать переход соседнего ядра с одного энергетического уровня на другой, аналогичный переходу, происходящему при ЯМР, и, следовательно, ограничить время жизни ядра в данном состоянии. Энергия для такого перехода поступает от соседнего ядра, т.е. в процессах спин-спинового взаимодействия происходит взаимный обмен энергией между ядрами, а общая энергия

системы ядерных спинов не изменяется. Для этого процесса уширение $\Delta\omega$ также порядка $\gamma H_{\text{лок}}$.

Наличие внутреннего движения в веществе, например, *броуновского движения*, делает локальные поля зависимыми от времени $H_{\text{лок}}(t)$. При этом быстро изменяющиеся компоненты усредняются, и на ширину линии влияют лишь компоненты поля, изменяющиеся с низкой частотой, что приводит к *уменьшению ширины линии*.

Серьезной причиной уширения резонансной линии является *процесс спин-решеточной релаксации*, при котором система ядер для достижения теплового равновесия обменивается энергией с окружающей средой. В результате процесса релаксации время пребывания спина ядра на определенном энергетическом уровне становится конечным. Порядок величины уширения, вызванного этим процессом, можно оценить, исходя из соотношения неопределенности:

$$\Delta t \Delta\omega \approx T_1 \Delta\omega \approx 1.$$

Для ядер со спином $I > 1/2$ может быть еще одна причина уширения линии, связанная с наличием у ядра *квадрупольного момента*. Взаимодействие квадрупольного момента с градиентом внутреннего электрического поля молекулы представляет добавочный релаксационный механизм и может привести к некоторому уширению линии. Причиной уширения служит также *нарушение однородности внешнего постоянного магнитного поля* \vec{H}_0 в объеме образца. В этом случае наблюдаемый сигнал уширяется из-за того, что каждый из сигналов представляет собой суперпозицию сигналов от различных частей образца, находящихся в несколько различающихся полях.

В жидкости для одиночных линий, наиболее часто наблюдается *форма Лоренца*. Эта же форма линии получается и из уравнений Блоха при слабом поле \vec{H}_1 (см. формулы (12)). В этом случае *полуширина на полувысоте* определяется как

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2}. \quad (\text{II})$$

С учетом неоднородности поля ΔH

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2} + \gamma\Delta H = \frac{1}{T_2^*}, \quad (\text{III})$$

где T_2^* – эффективное время поперечной релаксации, хотя следует помнить, что простое суммирование членов, определяющих влияние T_2 и ΔH в формуле (III) дает лишь оценку ширины линии, поскольку

зависимость $\Delta\omega$ от ΔH определяется законом распределения неоднородности поля по образцу и может отличаться от выражения (III).

Ширина линии сигналов ЯМР в жидкости, определяемая спин-спиновым, спин-решеточным, квадрупольным и другими взаимодействиями в веществе, изменяется в пределах $(10^{-3}\div 1)$ Гц. Для того чтобы приблизиться к *собственной ширине линии* в эксперименте, необходимо иметь соответствующую однородность магнитного поля. Кроме того, чтобы избежать дополнительного *аппаратурного уширения линий* из-за насыщения в сильном в.ч. поле, из-за нарушения условий адиабатического прохождения через резонанс и прочего, необходимо подбирать экспериментальные условия наблюдения сигналов.

2. Времена релаксации T_1 и T_2

В соответствии с теорией магнитной релаксации в жидкости каждое ядро, а вместе с ним и ядерный магнитный момент, участвуют в броуновском хаотическом движении (трансляционном и вращательном) атомов и молекул. При этом локальное магнитное поле, создаваемое магнитными моментами, является *случайной функцией времени*. Как доказывается в теории случайных функций, флуктуирующее поле может быть разложено в интеграл Фурье, причем спектральная плотность поля на данной частоте определяется как

$$n(\omega_0) = H_{лок}^2(t) \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}, \quad (IV)$$

где τ_c – время корреляции, характеризующее время, за которое расположение соседних ядер существенно изменяется и локальное поле «забывает» о своем прежнем значении [1, 2, 4]. Время корреляции зависит от вязкости вещества и температуры ($\tau_c \sim \eta / T$, где η – коэффициент вязкости, T – температура).

Как уже отмечалось, низкочастотные компоненты поля влияют на ширину резонансной линии и, следовательно, на связанное с шириной время спин-спиновой релаксации T_2 (см. (II)).

Время спин-решеточной релаксации T_1 характеризует процессы переходов ядер с одного энергетического уровня на другой. Поэтому на время T_1 основное влияние оказывают компоненты локального поля на частоте ларморовой прецессии ω_0 , индуцирующие переходы ядерных моментов, подобные переходам, совершаемым при ЯМР. Вероятность переходов w , обратно пропорциональная времени релаксации T_1 , пропорциональна спектральной плотности поля на частоте ω_0 , следовательно:

$$w \sim \frac{1}{T_1} \sim n(\omega_0) = H_{\text{лок}}^2(t) \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}. \quad (\text{V})$$

Расчеты показывают, что для различных механизмов взаимодействия точные выражения для T_1 и T_2 несколько отличаются от (V), но характерная зависимость от ω_0 и τ_c сохраняется. Например, для внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия идентичных ядер T_1 и T_2 определяются из выражений:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r_0^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (\text{VI})$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r_0^6} \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right],$$

где r_0 – расстояние между взаимодействующими ядрами. Из (VI) видно, что при условии $\omega_0 \tau_c \ll 1$, т.е. когда время корреляции много меньше периода ларморовой прецессии,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r_0^6} \tau_c. \quad (\text{VII})$$

Следовательно, времена T_1 и T_2 равны и ширина линии определяется временем спин-решеточной релаксации. При уменьшении τ_c (т.е. при возрастании температуры и уменьшении вязкости) времена T_1 и T_2 увеличиваются.

Из (VI) и (VII) также следует, что времена релаксации обратно пропорциональны значению γ^2 взаимодействующих спинов, т.е. при одном и том же механизме взаимодействия времена T_1 и T_2 должны быть больше для ядер с меньшим значением γ .

Если в исследуемом образце содержится примесь парамагнитного вещества, то величина локального поля $H_{\text{лок}}(t)$ резко возрастает, что в соответствии с (V), приводит к значительному укорочению времен релаксации T_1 и T_2 . Как показывают расчеты при наличии парамагнитных ионов времена T_1 и T_2 равны и обратно пропорциональны концентрации ионов:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi \gamma^2 \eta N_p \mu_{\text{эфф}}^2}{kT}, \quad (\text{VIII})$$

где N_p – число парамагнитных центров в 1 см^3 , $\mu_{\text{эфф}}^2$ – эффективный магнитный момент парамагнитной частицы. При любых концентрациях N_p этот механизм более эффективен, поскольку магнитный момент электрона на 3 порядка выше магнитного момента ядра.

Помимо диполь-дипольного взаимодействия с магнитными моментами соседних ядер и парамагнитных ионов на времена релаксации оказывают влияние скалярное взаимодействие электронного и ядерного спинов, эффекты анизотропии экранирования ядра электронной оболочкой, взаимодействие квадрупольного момента ядра с флуктуирующим градиентом электрического поля и др.

Эксперименты показывают, что величина T_1 для ядерных спинов изменяется от 10^{-5} с до нескольких часов и недель. Для твердых тел обычно $T_2 \ll T_1$, тогда как для жидкостей и газов $T_2 \approx T_1$, т.е. наиболее узкие резонансные линии наблюдаются в жидкостях и газах.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ОБРАЗЦЫ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЗАДАЧЕ

№ пп	Название	Химическая формула	Структурная формула
1.	Вода	H_2O	–
2.	Этиловый спирт	C_2H_5OH	$\begin{array}{ccccccc} & H & & H & & & \\ & & & & & & \\ H & - C & - & C & - O & - & H \\ & & & & & & \\ & H & & H & & & \end{array}$
3.	Уксусная кислота	CH_3COOH	$\begin{array}{ccccccc} & H & & O & & & \\ & & & & & & \\ H & - C & - & C & - O & - & H \\ & & & & & & \\ & H & & & & & \end{array}$
4.	Фосфористая кислота	$(OH)_2P(H)O$	$\begin{array}{c} H-O \\ \diagdown \\ P \\ \diagup \\ H-O \end{array} \begin{array}{c} O \\ // \\ P \\ \diagdown \\ H \end{array}$
5.	Диметилфосфит	$(CH_3O)_2P(H)O$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-O \\ \\ H \\ \\ H-C-O \\ \\ H \end{array} \begin{array}{c} O \\ // \\ P \\ \diagdown \\ H \end{array}$
6.	Диэтилфосфит	$(C_2H_5O)_2P(H)O$	$\begin{array}{ccccccc} & H & & H & & & \\ & & & & & & \\ H & - C & - & C & - O & - & \\ & & & & & & \\ & H & & H & & & \\ & & & & & & \\ H & - C & - & C & - O & - & \\ & & & & & & \\ & H & & H & & & \end{array} \begin{array}{c} O \\ // \\ P \\ \diagdown \\ H \end{array}$

Примечание. В образцах 3 – 6 присутствует небольшое количество воды.