

Федеральное агентство по образованию
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Сибирский федеральный университет»

КУРС ЛЕКЦИЙ

Дисциплина: **РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ**

Направление: **140400.68 Техническая физика**

Факультет: **Инженерно-физический**

Кафедра: **ВЭПОМ**

Автор: **проф. А.К. Москалев**

Красноярск 2007

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1. Основы ядерного магнитного резонанса.....	3
Лекция 2. Аппаратура ядерного магнитного резонанса. Непрерывный метод наблюдения ЯМР.....	13
Лекция 3. Аппаратура ядерного магнитного резонанса. Импульсный метод наблюдения сигнала ЯМР.....	23
Лекция 4. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Диполь- дипольное взаимодействие в выделенной паре ядер. Химический сдвиг..	29
Лекция 5. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. ЯМР высокого разрешения в твердых телах.....	35
Лекция 6. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Эффективность сужения линии ЯМР в многоимпульсных экспериментах.....	40
Лекция 7. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Методы регистрации линий ЯМР редких ядер.....	46
Лекция 8. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Квадрупольное возмущение спектров ЯМР.....	56
Лекция 9. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Механизмы релаксации.....	63
Лекция 10. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Практическое применение ЯМР в твердых телах.....	67
Лекция 11. Ядерные взаимодействия в собственных полях. Ядерный квадрупольный резонанс.....	73
Лекция 12. Ядерные взаимодействия в собственных полях. Импульсный метод наблюдения ЯКР.....	79
Лекция 13. Ядерные взаимодействия в собственных полях. Практическое применение ЯКР.....	85
Лекция 14. Ядерный магнитный резонанс в жидкостях. Особенности ЯМР высокого разрешения.....	93
Лекция 15. Ядерный магнитный резонанс в жидкостях. Простые правила интерпретации спектров ЯМР высокого разрешения.....	99
Лекция 16. ЯМР томография.....	106
Лекция 17. Электронный парамагнитный резонанс.....	110

Лекция 1. Основы ядерного магнитного резонанса.

План лекции.

- 1.1. Введение
- 1.2. Уровни энергии ядра в магнитном поле
- 1.3. Ядерная поляризация
- 1.4. Поведение магнитного момента во вращающейся системе координат (ВСК)
- 1.5. Времена релаксации.
- 1.6. Уравнение Блоха

1.1. Введение

Методы радиоспектроскопии, основные понятия и реальное наблюдение которых получены впервые свыше 60 лет назад, по-прежнему активно развиваются. Казалось, что к настоящему времени возможно только расширение практического применения, а процесс саморазвития метода закончился. Однако, наряду с техническим прогрессом в создании более совершенных спектрометров, их автоматизации, алгоритмизации процесса регистрации и обработки сигнала, возникают все новые направления развития самого метода.

Методы радиоспектроскопии находят все более широкое применение в исследованиях твердых тел, органических веществ, полимеров и жидкостей. Особый интерес представляют данные, полученные методами радиоспектроскопии для физиков, химиков, биологов, медицинских применений.

Спектрометры магнитного резонанса являют собой результат тесного взаимодействия совершеннейших инженерных изысканий в областях цифровой электроники, радиофизики, сверхпроводимости и развития физических представлений об устройстве микромира. Достигнутые в настоящее время частоты ядерного магнитного резонанса на спектрометрах со сверхпроводящими магнитными системами и современные импульсные последовательности открыли перспективы исследования физико-химических свойств веществ, казавшихся еще недавно просто фантастическими. Развитые в последние 10 лет работы по применению ЯМР при квантовых вычислениях – новое направление развития радиоспектроскопии.

В курсе лекций «Радиоспектроскопия» рассматриваются три блока: ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Отмеченные методы имеют некую общность, связанную с областью радиочастот для резонансного наблюдения переходов между уровнями энергии. Так ядерный магнитный резонанс – метод резонансного наблюдения в радиочастотном диапазоне сигналов от ядерных спинов, поляризованных во внешнем магнитном поле. В методе ядерного квадрупольного резонанса вследствие взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля

окружающих зарядов возникающие ядерные переходы регистрируются на частотах $1-10^3$ МГц. Электронный парамагнитный резонанс - открытый в 1944 году Е.К.Завойским является основным методом исследования парамагнитных частиц. Переходы между энергетическими уровнями электронов, помещенных во внешнее магнитное поле, обнаруживаются в СВЧ диапазоне. Однако существенных различий в отдельных методах значительно больше, чем общего.

В научной литературе имеется огромное число публикаций по радиоспектроскопии и начинающему изучать этот предмет сложно ориентироваться в этом обилии информации. Монографии, изданные ранее на русском языке, стали библиографической редкостью. Учебники, выходящие за рубежом практически не доступны студентам. Поэтому возникла необходимость в изложении блоков предмета в одном лекционном курсе.

В курсе лекций, в течение нескольких лет читаемого на инженерно-физическом факультете Красноярского государственного технического университета, представлены теоретические основы указанных выше методов радиоспектроскопии, современные методики, которые применяются при изучении конденсированного состояния вещества, некоторые практические применения. Устройство спектрометров представлено в виде блок схем, без детальной конкретизации каждого устройства и его параметров, поскольку прогресс в развитии элементной базы и использование компьютеров приводит к тому, что подробное изложение этого вопроса всегда отстает от техники.

1.2. Уровни энергии ядра в магнитном поле

Ядерный магнитный (ЯМР) и электронный парамагнитный резонансы (ЭПР) основаны на одинаковых принципах магнитного резонанса. В этом разделе рассмотрены основные принципы и необходимые условия наблюдения ЯМР. Существует несколько подходов к описанию теории магнитного резонанса: классический и наиболее наглядный, квантово-механический и метод спиновой температуры в случаях, когда необходимо изучать релаксационные процессы. При изложении курса лекций все возможные подходы будут рассмотрены.

Общеизвестно, что ядро атома имеет спин I . Значение спина ядра зависит от состава изотопа. Запишем ядро любого химического элемента как A_ZX , где Z – число протонов; A – массовое число (Z протоны, N нейтроны, $A=Z+N$). Возможно три варианта состава изотопа. Во-первых, если Z четное, N нечетное, либо нечетное Z , четное N . В этом случае, суммарный спин ядра полуцелый. Примерами таких ядер являются: ${}^1_1\text{H}$, ${}^{19}_9\text{F}$ ($I=1/2$); ${}^7_3\text{Li}$, ${}^{23}_{11}\text{Na}$ ($I=3/2$); ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{27}_{13}\text{Al}$ ($I=5/2$). Во-вторых, ядро содержит нечетное число Z и N тогда спин целый: ${}^2_1\text{D}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ($I=1$); ${}^{10}_5\text{B}$ ($I=3$). Если же изотоп с четным числом протонов и нейтронов: ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{32}_{16}\text{S}$, ($I=0$).

Механический момент ядра J связан со спином ядра I простым соотношением:

$$J = \hbar I \quad (1.1)$$

где \hbar – постоянная Планка

Поскольку ядро имеет заряд, то имеется магнитный момент - μ . J и μ параллельны:

$$\mu = \gamma J \quad (1.2)$$

где γ – гидромагнитное отношение, оно разное у разных ядер. Ниже в таблице 1.1. приведены значения гидромагнитного отношения для ряда ядер, часто используемых в ЯМР исследованиях.

таблица 1.1.

Спин и гидромагнитное отношение ряда ядер.

ядро	спин	γ $\frac{рад}{[с * Гл]}$	ядро	спин	γ $\frac{рад}{[с * Гл]}$
^1H	1/2	26,753	^{13}C	1/2	6,728
^{19}F	1/2	25,179	^7Li	3/2	10,398
^{31}P	1/2	10,840	^{31}P	1/2	10,840
^2D	1	4,107	^{17}O	5/2	3,628
^{14}N	1	1,934	^{35}Cl	3/2	2,624
^{39}K	3/2	1,250	^{23}Na	3/2	7,081

Если поместить ядро с магнитным моментом μ во внешнее поле H , то гамильтониан взаимодействия:

$$\hat{H} = -\mu H \quad (1.3)$$

выражение (1.3) верно для произвольно направленного вектора H . Исторически поле H направляют вдоль Z . Тогда гамильтониан:

$$\hat{H} = -\gamma H_0 I_z \hbar \quad (1.4)$$

H_0 – напряженность магнитного поля направленного вдоль Z , I_z – проекция спина на ось Z и оно принимает $(2I+1)$ значений. Так, если $I = 1/2$, то значения будут: $-1/2, +1/2$. Для $I = -1, 0, +1$; для $I = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$.

Значения энергии, вычисляемые из (1.4):

$$E_z = -\gamma \hbar H_0 m \quad (1.5)$$

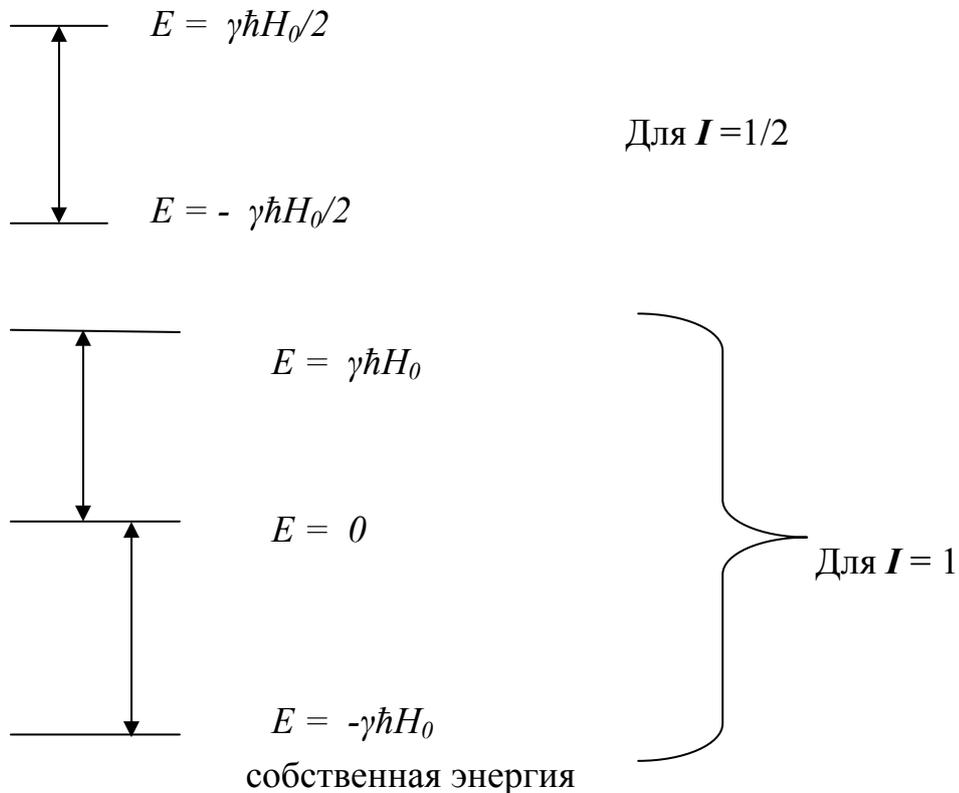
m – магнитное квантовое число.

В соответствии с правилами отбора $\Delta m = \pm 1$. Тогда изменение энергии:

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (1.6)$$

В зависимости от спина ядро, помещенное в магнитное поле, имеет несколько уровней энергии, между которыми возможен переход в форме кванта энергии .

$$h\nu = \hbar\omega_0 = \gamma\hbar H_0 \quad (1.7)$$



Условие $\omega_0 = \gamma H_0$ (1.8)
 определяет частоту ЯМР резонанса. Из (1.8) следует, что частота ЯМР самая большая для протонов.

Увеличению H_0 используется в ЯМР наблюдениях для того, чтобы все большее число ядер изотопов имело резонансные условия в мегагерцовой области частот, где можно создать чувствительную приемо-передающую аппаратуру.

1.3. Ядерная поляризация

Опишем явление магнитного резонанса классическим способом. Это позволяет применить наглядные механические представления при описании поведения магнитного момента в магнитном поле.

Используя выражения для поведения момента импульса в поле сил в механике, можно записать аналогичные уравнения для механического момента ядра \mathbf{J} в магнитном поле H_0 .

$$d\mathbf{J}/dt = [\mu\mathbf{H}_0] \quad (1.9)$$

Для магнитного момента

$$d\boldsymbol{\mu} / dt = \gamma [\boldsymbol{\mu} \mathbf{H}_0] \quad (1.10)$$

(1.10) определяет поведение магнитного момента ядра в магнитном поле. Чтобы понять каково движение $\boldsymbol{\mu}$, распишем это выражение в координатах:

(1.11)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma(\mu_y H_z - \mu_z H_y) \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= \gamma(\mu_z H_x - \mu_x H_z) \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= \gamma(\mu_x H_y - \mu_y H_x) \end{aligned} \right\} (1.11)$$

Поскольку $H_z = H_0$, а $H_x = H_y = 0$ то:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma(\mu_y H_0) \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= -\gamma\mu_x H_0 \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \right\} (1.12)$$

Решением уравнения (1.12) является уравнение гармонического колебания:

$$\frac{d^2 \mu_x}{dt^2} + \gamma^2 H_0^2 \mu_x = 0 \quad (1.13)$$

естественно решение (1.13) будут представлять:

$$\left. \begin{aligned} \mu_x &= A \cos(\omega_0 t + \varphi) \\ \mu_y &= A \sin(\omega_0 t + \varphi) \end{aligned} \right\} (1.14)$$

Выражение (1.14) показывает, что магнитный момент ядра, помещенного в магнитное поле, вращается так, чтобы проекция на z была постоянной. Проекция x и y менялись по гармоническому закону, вращаясь в плоскости xy против часовой стрелки, Движение $\boldsymbol{\mu}$ называют - прецессия.

Прецессирует магнитный момент с частотой $\omega_0 = \gamma H_0$. На рисунке 1.1 представлено поведение магнитного момента ядра во внешнем поле.

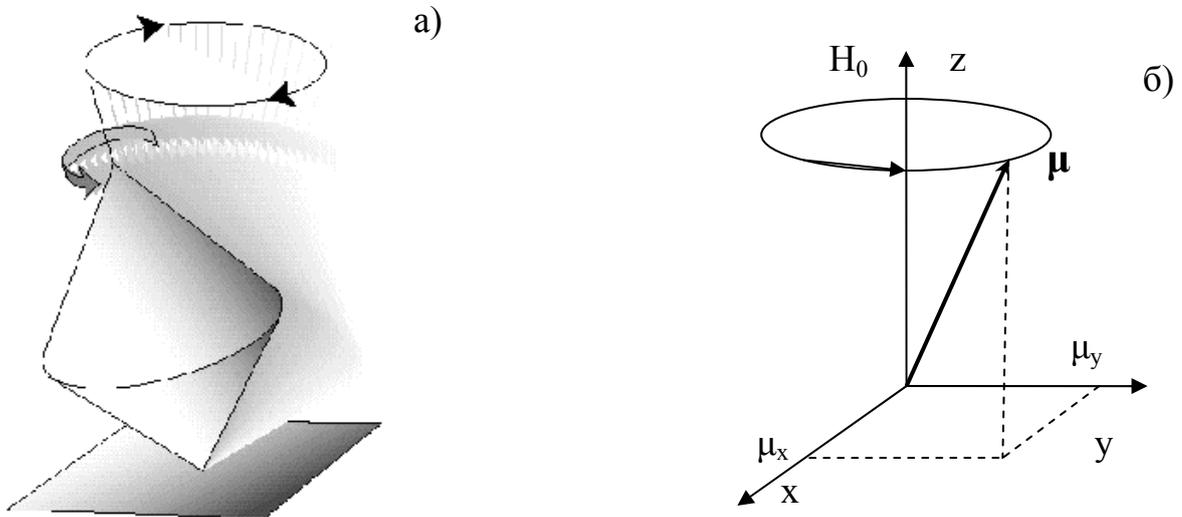


Рис.1.1. Прецессия магнитного момента ядра в магнитном поле

а) схематическое представление явления прецессии

б) поведение вектора μ и его проекций в магнитном поле

1.4. Поведение магнитного момента во вращающейся системе координат (ВСК)

И так, магнитный момент прецессирует с частотой ω_0 . Теперь надо выполнить условия резонанса, так чтобы частота вынужденных колебаний совпадала с частотой собственного ω_0 . Для этого подадим переменное магнитное поле с частотой ω и амплитудой H_1 вдоль направления x . В этом случае движение μ будет более сложным. Во-первых, вращение вокруг направления эффективного поля (результат векторного сложения H_0 и H_1) и во-вторых - вращение вокруг оси z . Прецессия магнитного момента в этом случае приведена на рисунке 1.2.

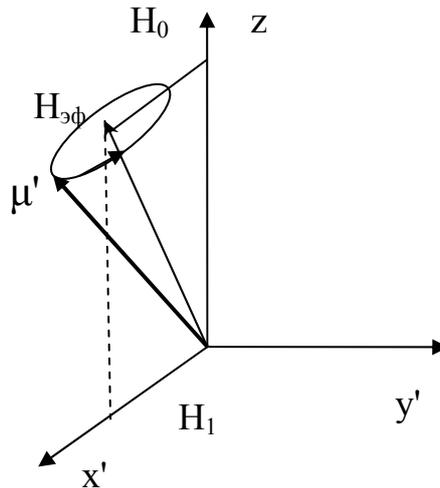


Рис. 1.2. Прецессия магнитного момента ядра в эффективном магнитном поле, складывающемся из амплитуд магнитного поля H_0 и переменного поля H_1 .

В этом случае движение μ описывается выражением (1.15):

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial t} \right)' = \gamma [\mu H] + [\mu \omega] = \gamma [\mu H_{эф}] \quad (1.15)$$

ω – частота, направленная вдоль x .

Где:

$$H_{эф} = k \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) + i H_1 \quad (1.16)$$

i, k – единичные вектора вдоль x и y направлений

В момент резонанса, как следует из формулы (1.16), эффективное поле будет направлено вдоль x . В инструментальном плане во время резонанса будет наводиться ЭДС в катушке (рисунок 1.3).

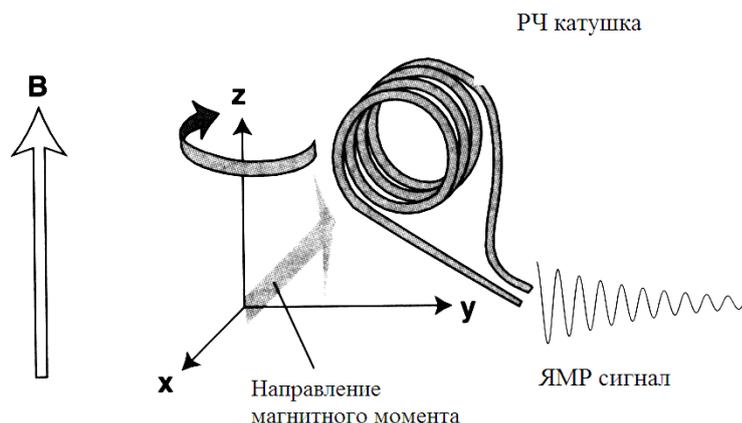


Рис. 1.3. Ориентация магнитного момента при резонансе. РЧ катушка – датчик магнитного резонанса, напряженность поля которого H_1 перпендикулярна внешнему магнитному полю B_0 .

1.5. Времена релаксации

В предыдущем параграфе показано, что дополнительное переменное поле H_1 должно иметь направление вдоль x . Определим, какой величиной должна быть амплитуда поля H_1 .

Пусть имеется N ядер со спином $I=1/2$. На нижнем уровне число ядер больше чем на верхнем. Это распределение является гауссовским и выглядит так:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}\right) \quad (1.17)$$

Величина $\left(\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}\right)$ при значениях H_0 , используемых в экспериментах и $T \sim 300$ К - составляет 10^{-5} . Таким образом, выражение (1.17) можно разложить в ряд по коэффициенту малости:

$$\frac{N_+}{N_-} = 1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} + \dots \quad (1.18)$$

$$\text{Пусть разность числа ядер на уровнях } n = N_+ - N_- \quad (1.19)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dN_+}{dt} &= N_- \rho - N_+ \rho \\ \frac{dN_-}{dt} &= N_+ \rho - N_- \rho \end{aligned} \quad (1.20)$$

В этой формуле (1.20) \mathcal{G} - вероятность перехода с одного уровня энергии на другой.

Объединяя (1.19) и (1.20), получим дифференциальное уравнение для n :

$$dn/dt = -2n \mathcal{G} \quad (1.21)$$

$$\text{Его решение: } n = n(0)e^{-2\mathcal{G} t} \quad (1.22)$$

Формула (1.22) показывает, что со временем наблюдается насыщение уровня N и переходов не будет совершаться. В практическом плане это приведет к тому, что число ядер на уровнях выровняется и система ядер не будет поглощать внешнюю энергию.

Следовательно, энергия, которая поступает с H_1 должна быть маленькая для того, чтобы насыщение не было столь быстрым.

Реальное вещество имеет ядра и другого типа, которые будем называть решеткой. Со временем температура нагретых спинов будет передаваться этой решетке. Тогда можно написать уравнение для этого случая:

$$\frac{dn}{dt} = -2\bar{\mathcal{G}}(n_0 - n) = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (1.23)$$

Пусть $\mathcal{G}_{\downarrow} > \mathcal{G}_{\uparrow}$ - вероятность перехода «вниз» и «вверх» - соответственно; тогда $\bar{\mathcal{G}} = \frac{\mathcal{G}_{\uparrow}}{2} + \frac{\mathcal{G}_{\downarrow}}{2}$ - средняя вероятность перехода с уровня на уровень; $n_0 = \frac{N\mu H_0}{kT}$; N - число ядер;

$$\frac{1}{2\bar{\mathcal{G}}} = T_1 \quad (1.24)$$

T_1 имеет размерность времени и называется время спин-решеточной релаксации.

Решение дифференциального уравнения (1.23):

$$n = n_0 + A e^{-t/T_1} = n_0 \left(1 - e^{-t/T_1} \right) \quad (1.25)$$

Время спин-решеточной релаксации – важная для радиоспектроскопии величина, которая накладывает жесткие условия на амплитуду радиочастотного поля H_1 . Чем больше T_1 , тем сложнее наблюдать сигнал резонанса.

1.6. Уравнение Блоха

Блох написал уравнение движения для ансамбля ядер. Пусть M – магнитный момент ансамбля ядер N ядер.

Для получения уравнений он исходил из четырех принципов:

1. Уравнение движения ансамбля ядер аналогично (1.10)

$$\frac{dM}{dt} = \gamma[MH_0] \quad (1.26)$$

2. Намагниченность M_z должна зависеть от T_1 - времени спин решеточной релаксации:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\left(\frac{M_z - M_0}{T_1}\right) \quad (1.27)$$

где M_0 максимальная намагниченность.

Из формулы (1.27) определяется поведение намагниченности направленной вдоль поля H_0 , поэтому T_1 называется так же как продольное время релаксации.

3. Для поперечных намагниченностей M_x M_y ввели понятие T_2 (время поперечной или спин-спиновой релаксации).

$$dM_x/dt = M_x/T_2 \quad (1.28)$$

T_2 определяет ширину линии магнитного резонанса. Если значение времени релаксации T_2 мало – линия ЯМР широкая, и наоборот.

4. Объединив предыдущие выражения, при условии $H_0 \gg H_1$, для магнитного момента ансамбля можно записать:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma[MH] - \frac{M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \mathbf{k} \quad (1.29)$$

Для того, чтобы корректно описать явление резонанса, нужно перейти во вращающуюся систему координат (ВСК). Тогда произведем необходимые замены $H \rightarrow H_{эф}$, $M_x \rightarrow M_x'$, $M_y \rightarrow M_y'$ (штрихованные величины, как и ранее – величины во ВСК).

Решение уравнения (1.29) в этом случае будет выглядеть следующим образом:

$$\mu'_x = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \mu_0$$

$$\mu'_y = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \mu_0 \quad (1.30)$$

$$\mu'_z = \mu'_\zeta = \frac{1 + (\Delta\omega T_2)^2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \mu_0$$

На рисунке 1.4 приведены зависимости поглощения M_y' и дисперсии M_x' , получаемые из уравнений Блоха, от частоты.

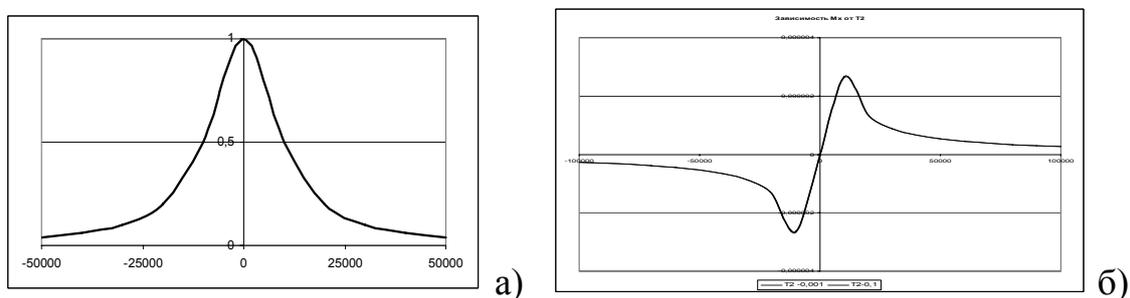


Рис. 1.4. Кривые поглощения M_y' а) и дисперсии M_x' б), получаемые из уравнений Блоха

Уравнения Блоха хорошо описывают форму одиночных линии ЯМР в жидкостях.

Лекция 2. Аппаратура ядерного магнитного резонанса. Непрерывный метод наблюдения ЯМР.

План лекции.

- 2.1. Принцип непрерывного метода наблюдения ЯМР
- 2.2. Блок схема спектрометра непрерывного резонанса
- 2.3. Синхронное детектирование
- 2.4. Магнитная система спектрометра.

2.1. Принцип непрерывного метода наблюдения ЯМР

Непрерывный метод наблюдения ЯМР – это когда частота или поле медленно проходит через частоту резонанса.

При использовании стационарных методов изучения ЯМР на образец действует непрерывное или квазинепрерывное радиочастотное поле. Обычно в ЯМР для создания радиочастотного поля используются модифицированные генераторные схемы. Остановимся кратко на работе такой схемы.

Исследуемое вещество помещается в катушку колебательного контура, в котором возбуждаются радиочастотные колебания. Когда частота колебания генератора совпадает с резонансной частотой ЯМР $\omega_{рез}$, вещество поглощает энергию радиочастотного поля и вносит дополнительное затухание в контур. Уменьшение амплитуды радиочастотных колебаний затем детектируется, усиливается и подается на вход регистрирующего устройства. Кратко описанный детектор сигналов поглощения ядерного резонанса известен в литературе под различными названиями: автодинный детектор, генератор слабых колебаний, пороговый детектор и т. п.

Магнитная компонента радиочастотного поля $H = H_1 \cos(\omega t)$ с одинаковой вероятностью \mathcal{G} индуцирует переходы как сверху вниз, так и обратные. При температурном равновесии наиболее заселен нижний уровень, у которого меньшее значение энергии. Поэтому число переходов с нижнего на верхний уровень, связанных с поглощением радиочастотного кванта $h\nu$, будет больше числа обратных переходов, при которых происходит излучение кванта энергии. Это явление обуславливает поглощение энергии радиочастотного поля и приводит к выравниванию населенностей состояний. Обратный процесс спин-решеточной релаксации, как показано выше, стремится восстановить равновесное распределение населенностей уровней.

С ростом амплитуды H_1 радиочастотного поля увеличивается вероятность перехода \mathcal{G} , но одновременно уменьшается разность населенностей уровней, между которыми индуцируются переходы. Поэтому должна быть оптимальная ситуация, когда поглощение имеет максимальное значение. Сигнал поглощения S при детектировании сигналов пропорционален P/H_1 , где P – энергия радиочастотного поля, поглощенная системой ядерных спинов. Для определения максимального значения S как функции H_1 необходимо найти экстремум выражения $H_1 / (1 + 3\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)$ (аналогичного, получаемому из уравнений Блоха). Эта функция имеет максимум при $1 = 3\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$. Магнитная компонента радиочастотного поля $H = H_1 \cos \omega t$ пропорциональна амплитуде V напряжения на катушке колебательного контура генератора. Поэтому существует оптимальная величина V , когда сигнал поглощения S имеет максимальное значение (если не учитывать зависимость S от режима работы детектора ЯМР).

Генераторный детектор можно рассматривать как некоторую колебательную систему. В контуре генератора устанавливаются незатухающие колебания благодаря компенсации потерь. Этого можно добиться, если параллельно контуру присоединить отрицательное сопротивление, т. е. элемент, обладающий падающей вольтамперной характеристикой. Такое отрицательное сопротивление может быть, например, создано транзистором с цепью положительной обратной связи, специальным включением туннельным диодом и т. п. Отметим, что для установления стационарной амплитуды колебаний вольтамперная характеристика отрицательного сопротивления должна быть нелинейной.

Таким образом, при уменьшении амплитуды колебаний регенератора происходит рост величины как абсолютного, так и относительного изменения этого напряжения. С другой стороны, работа генератора при малых амплитудах становится неустойчивой и резко возрастает уровень шумов. Кроме того, сигнал поглощения имеет максимальное значение при амплитуде напряжения V на контуре, которое определяется из условия $3\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$, т. е. зависит от характеристик спектра ЯМР исследуемого вещества. Можно сделать вывод, что выбор режима работы регенеративного детектора является очень критичным и будет зависеть от многих трудно контролируемых факторов: резонансной частоты, вида схемы детектора, релаксационных параметров образца, частоты модуляции и т. д.

2.2. Блок схема спектрометра непрерывного резонанса

Ниже приведена блок схема спектрометра ЯМР, использующего метод наблюдения непрерывного резонанса.

Спектрометр данного типа состоит двух основных блоков. Магнитной системы, детали устройства которой будут показаны ниже. И собственно спектрометра ЯМР. На рисунке 2.1., составляющие спектрометра отмечены цифрами.

Датчиком магнитного резонанса является радиочастотная катушка, куда помещают исследуемый образец. Она должна иметь высокую добротность, в том числе малое омическое сопротивление, поэтому изготавливаются из серебра, либо посеребренной меди. Крепление катушки должно выполнено так, чтобы влияния механических помех было минимально.

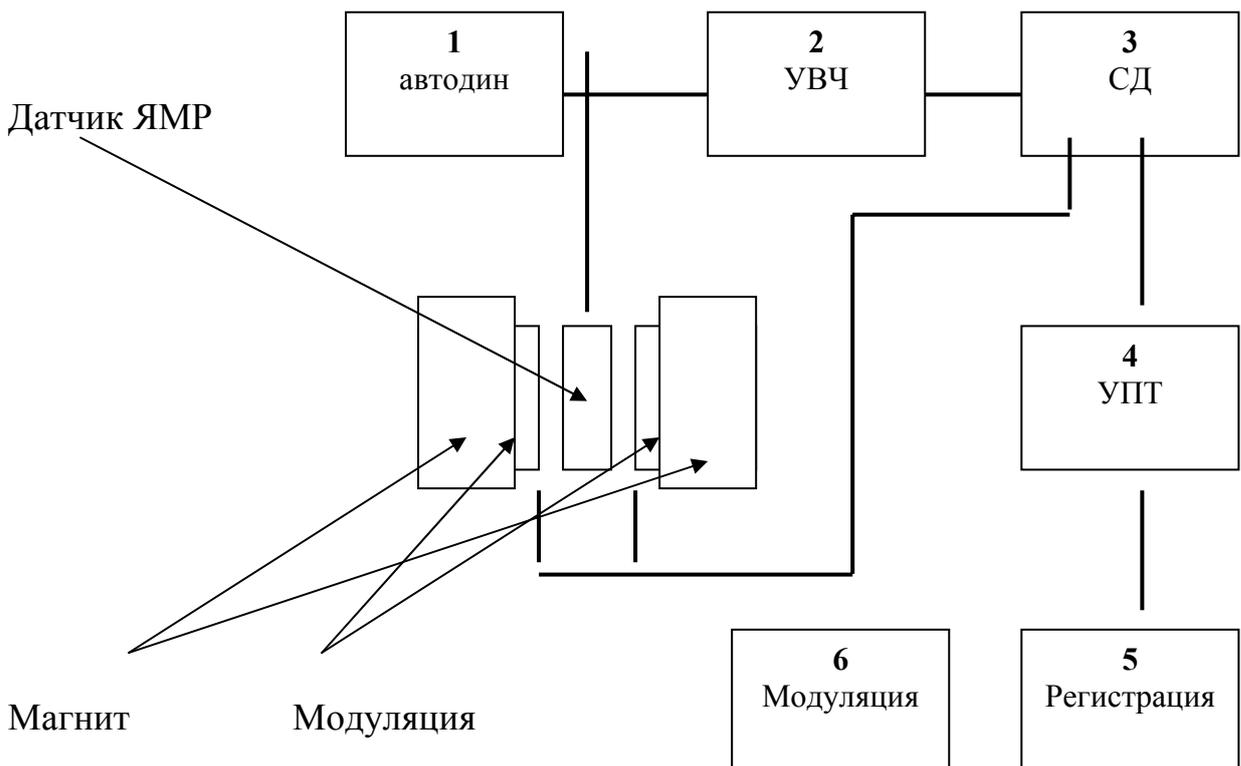


Рис. 2.1. Блок-схема стационарного спектрометра магнитного резонанса

Магнитная модуляция сигнала ЯМР осуществляется с помощью катушек модуляции (катушки Гельмгольца). Они необходимы для того, чтобы имелась возможность использования синхронного детектора.

1 – генератор слабых высокочастотных сигналов – автодин. Он выдает колебания с частотой, близкой к резонансной и малой амплитудой колебаний, в области резонанса автодин работает на срыве генерации (он должен иметь малые шумы. См. предыдущий параграф.).

2 – амплитудный детектор (выпрямитель), который выделяет из высокочастотной составляющей слабый сигнал.

3 – синхронный детектор, необходим для выделения сигнала ЯМР из шумов, возникающих в приемном контуре спектрометра.

4 – усилитель низкой частоты.

5 – опорный генератор модуляции, необходим для задания частоты и амплитуды модуляции. Величина амплитуды модуляции коррелирует с шириной линии ЯМР: чем уже линия, тем меньше амплитуду модуляции надо делать. Частота модуляции составляет десятки Гц.

6 – система записи сигнала (осциллограф, вычислительные машины, др.).

2.3. Синхронное детектирование

Эффект резонансного поглощения при использовании генераторных схем проявляется в виде малого изменения амплитуды радиочастотных колебаний генератора. Перестройка частоты вблизи резонанса вызывает изменения постоянного напряжения на выходе детектора, которое повторяет контур линии поглощения. Эти изменения трудно отличить от флуктуаций из-за нестабильности параметров аппаратуры, случайных изменений напряжений питания и других причин. Магнитная модуляция с низкой частотой Ω около $\omega_{рез}$ позволяет периодически проходить через условия резонанса. В большинстве случаев модуляция осуществляется с низкой, порядка 15—500 Гц частотой. Переносчиком информации о сигнале $S(t)$ резонансного поглощения будет переменное напряжение на частотах, кратных Ω . Сигнал $S(t)$ может быть затем отделен от случайных изменений выходного напряжения при помощи частотных фильтров. Амплитуда модуляции может быть меньше ширины резонансной линии. В этом случае можно выделить сигнал $S(t)$ при помощи усилителя низкой частоты и наблюдать его на экране осциллографа.

Рассмотрим кратко процесс модуляции для последнего случая. На рисунке 2.2. изображено изменение амплитуды напряжения на колебательном контуре при резонансном поглощении. Для наглядности коэффициент модуляции S/V на рисунке показан много большим, чем это наблюдается в экспериментах. Радиочастотное напряжение можно записать в

форме $V = V_0 - kf(\omega)$, где $f(\omega)$ — функция формы резонансной линии, k — коэффициент, зависящий от коэффициента модуляции S/V . Примем, что при модуляции поле изменяется по закону $H_1 = H_{1m} + \delta H_{1m} \sin \Omega t$, где δH_{1m} — амплитуда модуляции, Ω — частота модуляции. Постоянная составляющая V_0 интереса не представляет, и можно считать, что $V = f(\omega) = f(H_{10} + \delta H_{1m} \sin \Omega t)$. Разложим V в окрестности точки H_{10} в ряд Тейлора. При малых амплитудах модуляции; можно пренебречь остальными членами разложения, кроме первого. Коэффициенты разложения при $\sin \Omega t$ и $\cos 2\Omega t$ пропорциональны f' и f'' соответственно. Таким образом, выделяя при помощи узкополосных фильтра частоты вблизи Ω или 2Ω , можно получить сигнал, пропорциональный первой или второй производной функции формы сигнала поглощения. При записи производных сигнала поглощения с минимальными искажениями амплитуда модуляции должна быть малой по сравнению с шириной линии.

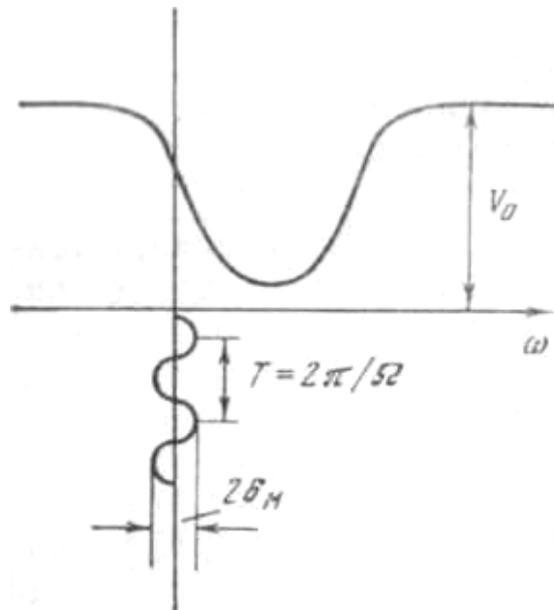


Рис. 2.1. Детектирование сигнала ЯМР при магнитной модуляции сигнала

В случае очень слабых сигналов для улучшения отношения сигнал/шум необходимо дополнительное сужение эффективной полосы пропускания до величины 0,1—0,01 Гц, что может быть осуществлено при использовании синхронного детектора.

Применение синхронного детектора обусловлено также и тем, что в обычном амплитудном детекторе происходит подавление слабого сигнала шумом, если отношение сигнал/шум на входе < 1 . Синхронный детектор не имеет такого недостатка, т.е. отношение сигнал/шум на его выходе приблизительно такое же, как и на входе.

Рассмотрим работу простейшего синхронного детектора. Пусть на вход этой схемы поступает смесь двух сигналов — полезного сигнала

$$S(t) = S_0 \sin \Omega t \quad (2.1)$$

и сигнала сравнения $A(t) = A_o \sin(\Omega_o t + \varphi)$ (2.2)

Предположим, то амплитуда сигнала сравнения (опорный сигнал) A_o много больше амплитуды полезного сигнала S_o . Характеристику диода можно записать в форме

$$j = a_1 u_{\text{ex}} + a_2 u_{\text{ex}}^2 + \dots \quad (2.3)$$

Тогда

$$u = jr = a_1 r \{ A \sin(\Omega_o t + \varphi) + S_o \sin \Omega t \} + a_2 r \{ A_o^2 \sin^2(\Omega_o t + \varphi) + S_o^2 \sin^2 \Omega t + 2A_o S_o \sin(\Omega_o t + \varphi) \sin \Omega t \} \quad (2.4)$$

при интегрировании этого выражения по времени $2\pi\Omega_o \ll t$ останутся только компоненты с частотами, близкими к нулю:

$$u \approx a_2 r \{ A_o^2 + S_o^2 + A_o S_o \cos[(\Omega_o - \Omega)t + \varphi] \} \quad (2.5)$$

Информацию о сигнале S содержат два последних члена. Так как $A_o > S_o$, необходимо учитывать лишь член $A_o S_o \cos[(\Omega_o - \Omega)t + \varphi]$. Таким образом, при совпадении частот Ω_o и Ω опорного и полезного сигналов $u \sim S_o \cos \varphi$, т.е., кроме условия $\Omega_o = \Omega$, необходимо также и совпадение их фаз. Случайные сигналы помех с частотами, близкими или равными частоте полезного сигнала, создадут на выходе синхронного детектора при интегрировании по времени t сигнал, близкий к нулю, так как их фазы случайны и не коррелированы с фазой опорного сигнала. Сужение полосы в синхронном детекторе легко можно осуществить при помощи простых RC -цепей.

В связи с использованием узкополосных фильтров следует рассмотреть вопрос об оптимальной скорости прохождения спектра по частоте. Предположим, что мы проходим резонансную кривую за время τ . Тогда этот временной процесс можно рассматривать как импульс с длительностью τ , который необходимо пропустить через фильтр с полосой пропускания $2/RC = \Omega_o d_{\text{эф}}$. Из теории оптимальных фильтров известно, что амплитуда сигнала на выходе успевает достичь максимального значения, если постоянная времени фильтра $\tau_{\text{ф}} = \tau/\pi$. Так как постоянная времени фильтра с $d_{\text{эф}} = 2/\Omega RC$ равна $\tau_{\text{ф}} = RC$, то $\tau = \pi RC$. Если принять $RC = 10$ с, то время прохождения резонансной кривой будет равно 10π с. Если ширина линий ЯМР составляет 0,3—1 кГц, тогда скорость сканирования составит ~ 10 Гц/с и запись линии займет время, равное примерно 2 мин. При большой скорости сканирования амплитуда сигнала на выходе будет меньше максимального значения. Более медленное прохождение не дает выигрыша в амплитуде сигнала. Но форма линии поглощения будет воспроизведена с меньшими искажениями.

Одним из главных недостатков стационарных методов детектирования спектров является уменьшение амплитуды сигналов при уширениях

резонансных линий. Особенно резкое ухудшение чувствительности спектрометров наблюдается при неоднородных уширениях.

Ниже приведены спектры протонного магнитного резонанса, записанные на спектрометре непрерывного резонанса.

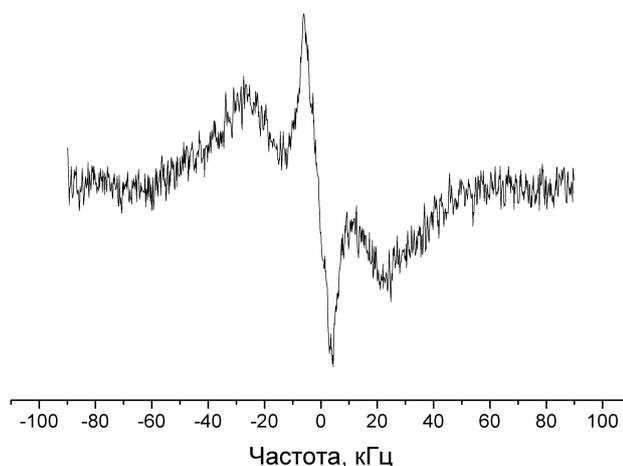


Рис. 2.2. Спектр протонного магнитного резонанса гипса. Спектр состоит из двух составляющих: узкой линии, отвечающей за подвижную форму воды в гипсе и широкой – вода в гидратной форме кристалла

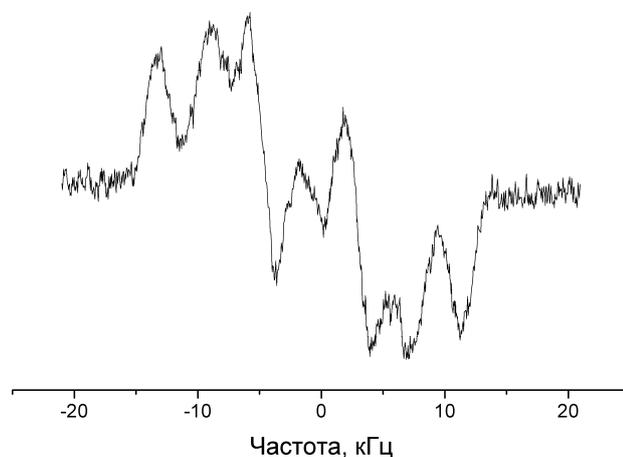


Рис. 2.3. Спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) одного из видов природных цеолитов – дисмина. Достаточно сложная форма сигнала связана с наличием протонов с различной степенью связи с каркасом цеолита.

2.4. Магнитная система спектрометра

Важнейшей составляющей спектрометра магнитного резонанса является магнит. В зависимости от области применения в радиоспектроскопии имеются магнитные системы трех основных типов.

а) электромагниты

Эта магнитная система, которая состоит собственно из магнита с ярмом из мягкого магнитного материала и катушек.

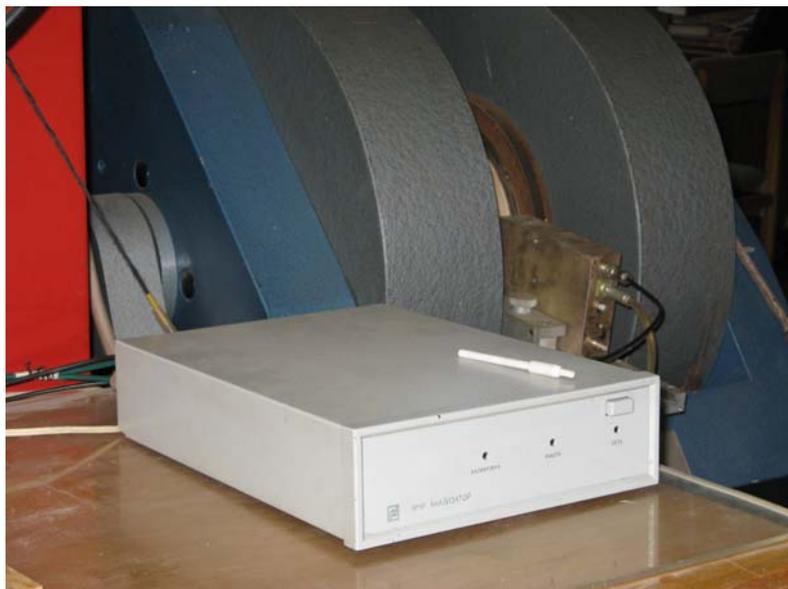


Рис. 2.4. Электромагнит для ядерного магнитного резонанса.

Ярмо таких магнитов делают из магнитомягких материалов, из которых делают сердечники трансформаторов. Для того, чтобы создать однородное поле поверхность ярма хорошо отполируют. У сердечника должна быть как можно большая площадь (самые большие магниты с сердечником созданы для ЯМР жидкостей до 50 см в диаметре)

Для повышения однородности на сердечники крепятся катушки коррекции магнитом поля – шиммирующие катушки, которые регулируют однородность поля по x, y, z направлениям, но и исправляют градиенты поля $dH/dx, dH/dy, dH/dz$

б) Постоянные магниты.

Они в ЯМР используются для экспресс - анализаторов и выдают индукцию поля до 1 Тл. Постоянные магниты создаются из материалов в высокой остаточной намагниченностью, это кобальт- самарийевые или другие сплавы.

Недостатком таких магнитов является сильная температурная зависимость напряженности поля от температуры. С повышением температуры – поле резко падает. Эти магнитные системы всегда термостатируются при значениях температуры около 30-40 С⁰.

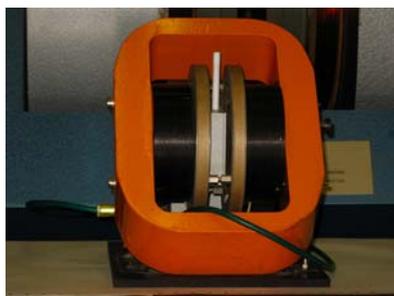


Рис. 2.5. Пример постоянного магнита для спектроскопии ЯМР.

в) Сверхпроводящие магнитные системы.

Сверхпроводящие магнитные системы состоят из сверхпроводящего соленоида. Важным параметром при создании соленоида является величина критического магнитного поля, при которой сверхпроводимость может разрушаться.

Соленоид из сверхпроводящего материала помещается в сосуд дьюара, который заполнен жидким гелием при температуре 4,2 К. Во избежание испарения гелия имеется еще один сосуд, заполненный жидким азотом (температура кипения 77 К). Схематически устройство такого магнита показано на рисунке 2.6.

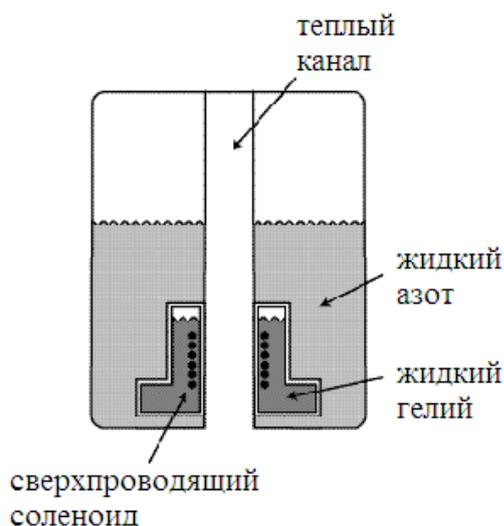


Рис. 2.6. Схематическое устройство магнита со сверхпроводящим соленоидом для спектроскопии ЯМР

На самом деле создание высокооднородного магнитного поля с помощью соленоида, поддержание условий при котором испарение жидкого гелия минимально – представляет сложную инженерную задачу. В соленоиде устанавливаются катушки, корректирующие поле. Эти катушки корректируют не только поле, градиент, но и неоднородности поля по второй производной магнитного поля. На фотографии, приведенной ниже, показан разрез реальной магнитной системы со сверхпроводящим магнитом.

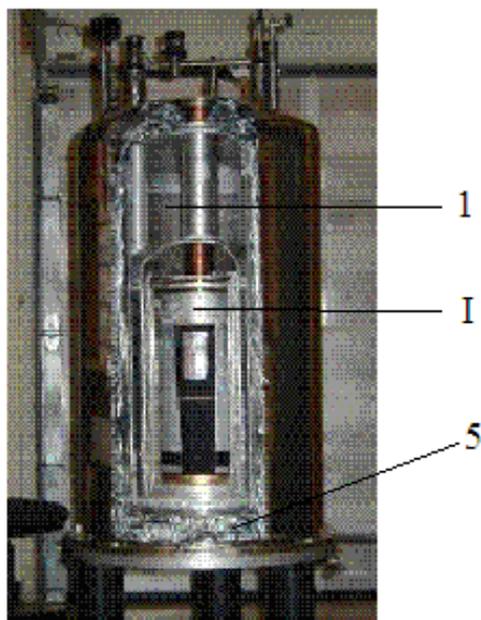


Рис. 2.7. Фотография реальной магнитной системы в разрезе.

I – соленоид из сверхпроводящего провода; 1 – емкость для жидкого гелия ($T=4,2\text{ K}$); 2 – теплый канал; 3 – емкость для жидкого азота ($T=77\text{ K}$); 4 – вакуумная емкость; 5 – теплоизоляция

На рисунке 2.8 приведены фотографии магнитных систем на сверхпроводящих соленоидах спектрометров ЯМР, работающих на резонансных частотах по протонам а) 600 МГц и б) 900 МГц. Видно, что это достаточно большие по размерам устройства и сложные в эксплуатации механизмы.



а)



б)

Рис. 2.8. Магниты спектрометра Bruker AVANCE 600 а) и спектрометра Varian 900 МГц б)

Лекция 3. Аппаратура ядерного магнитного резонанса. Импульсный метод наблюдения сигнала ЯМР

План лекции.

3.1. Необходимость применения импульсных методов.

3.2. Основы импульсного наблюдения ЯМР.

3.3. Аппаратура импульсного наблюдения сигнала ЯМР.

3.1. Необходимость применения импульсных методов

1. Методика непрерывного резонанса предполагает медленное прохождение (изменением частоты или поля) через резонанс. Связано это с временами релаксации, в основном T_1 (спин-решеточная релаксация). Чем уже линия ЯМР, тем меньше должна быть скорость прохождения через резонанс. В соответствии с принципами Фурье, эта скорость обратно пропорциональна ширине линии, и вследствие того, что необходимо многократное накопление, длительность эксперимента растягивается на часы.

2. Дополнительные сложности возникают, когда форма линий ЯМР многокомпонентная. Связано это с подбором амплитуды модуляции при записи сигнала. Если линия широкая, то можно использовать большую амплитуду модуляции и, наоборот, для узкой линии – малая амплитуда модуляции. Но в том и другом случае происходит искажение линии ЯМР.

3. Непрерывные методы практически неприменимы при исследовании редких (с малым естественным содержанием) ядер, поскольку в этом случае нужно применять методы двойного резонанса, что тяжело осуществить при непрерывном методе исследования.

4. Непрерывный метод наблюдения ЯМР невозможно использовать для измерения времени релаксации T_1 и T_2 .

В результате перешли к импульсному наблюдению сигнала ЯМР.

3.2. Основы импульсного наблюдения ЯМР

В момент резонанса, когда $\omega = \omega_0$ магнитный момент ядра вращается вокруг оси x' во вращающейся системе координат с угловой частотой ω .

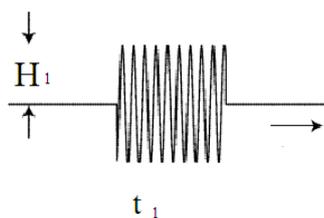


Рис. 3.1. Радиочастотный импульс с амплитудой H_1 и длительностью t_1

Если на магнитный момент подействовать радиочастотным импульсом (рисунок 3.1) с амплитудой H_1 и длительностью t , такими что

$$\gamma H_1 t = \pi/2 \quad (3.1)$$

магнитный момент будет ориентирован вдоль y . Такой импульс называют 90-градусным.

После выключения импульса магнитный момент покоится во ВСК, а в лабораторной – прецессирует с частотой $\omega = \gamma H_0$ при этом сохраняя ориентацию перпендикулярную H_0 . (Рисунок 3.2).

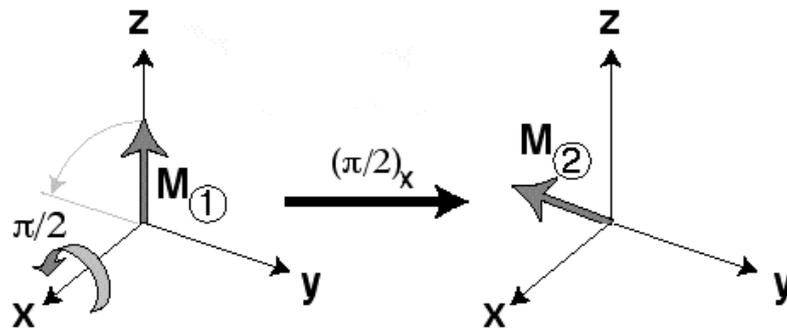


Рис. 3.2. Изменение магнитного момента после воздействия 90° импульса

В результате прецессии в катушке наводится ЭДС, которая наблюдается в виде спада свободной индукции (ССИ). Длительность колебаний в ССИ обратно пропорциональны ширине линии ЯМР (рисунок 3.3).

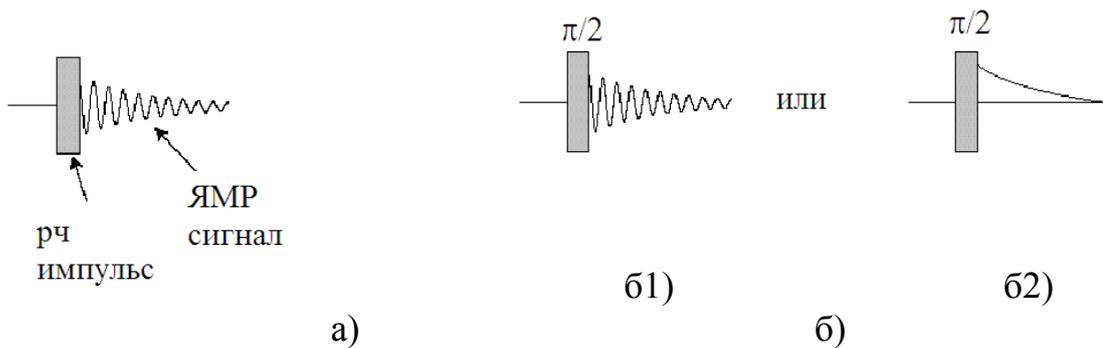


Рис. 3.3. Сигнал ядерного магнитного резонанса в виде спада свободной индукции после радиочастотного 90° импульса а). На рисунке б) приведены спады свободной индукции в случае расстройки (б1), т.е. частота заполнения радиочастотного импульса отличается от условия $\omega = \gamma H_0$ и в случае точного выполнения условия $\omega = \gamma H_0$. (б2).

Если произвести запись ССИ и сделать Фурье-преобразование функции спада:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{-i\omega t} dt, \quad (3.2)$$

то мы получим линию ЯМР (рисунок 3.4).

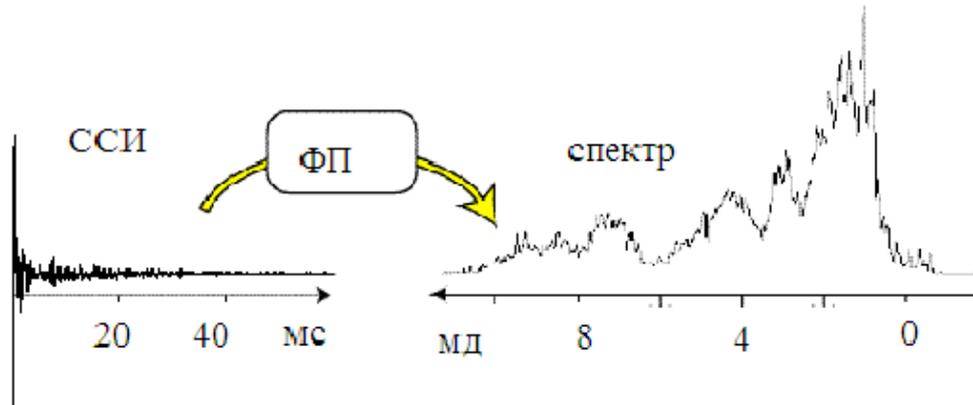


Рис. 3.4. Формирование спектра ядерного магнитного резонанса на основе импульсного наблюдения сигнала

Спустя некоторое время t после 90° импульса подадим на систему спинов импульс длительностью t_1 - такой, что выполняется условие:

$$\gamma H_1 t_1 = \pi \quad (3.3)$$

Длительность t_1 называют 180° импульсом.

После 180° импульса фазы движения ядерных спинов изменятся на противоположные и они начнут сбегаться. В результате через время $2t$ от начала опыта возникает сигнал «эхо» (рисунок 3.5).

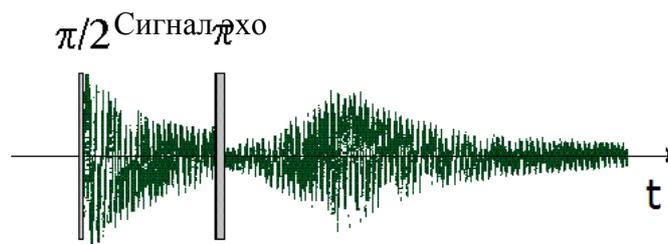


Рис. 3.5. Формирование спада свободной индукции (ССИ) и сигнала эха в простейшей двух импульсной последовательности

В отличие от непрерывного резонанса в импульсной методике убираются ограничения: по скорости регистрации сигнала; получение неискаженного многокомпонентного спектра с помощью Фурье-преобразования; возможно, как будет показано ниже наблюдение ядер с малым естественным содержанием; измеряются времени релаксации (непрерывный резонанс это в принципе не делает). На рисунке 3.6 приведена

последовательность Карра –Парселла для измерения в времени спин-спиновой релаксации. Сигнал эха уменьшается со временем по закону $\exp(-t/T_2)$.

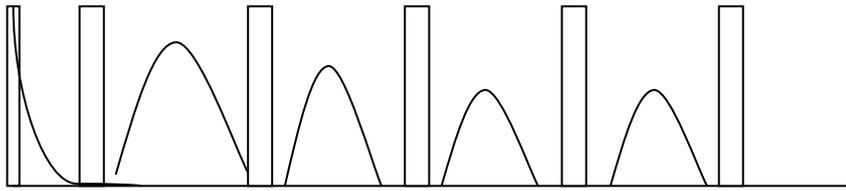


Рис. 3.6. Последовательность из большого числа 180^0 импульсов (последовательность Карра-Парселла). Амплитуда сигналов эха падает со временем по закону зависящему от T_2

Современные импульсные методики позволяют измерять $T_{1\rho}$ – спин-решеточная релаксация во вращательной системе координат.

3.3. Аппаратура импульсного ЯМР

Аппаратура импульсного наблюдения ЯМР бывает двух типов: некогерентная – когда фаза колебаний в импульсе не фиксируется и когерентная – когда начальная фаза в импульсе жестко задается. На рисунке 3.7 показано как формируется импульс с заданной начальной фазой колебания. Генератор сигналов или синтезатор частот выдает колебание с частотой близкой или равной частоте резонанса. При формировании импульса из непрерывного колебания вырезается импульс с начальной фазой нужной для экспериментатора. В представленном на рисунке варианте фаза импульса представляется как χ . Поэтому 90^0 импульс получит дополнительное обозначение $(\pi/2)^x$.

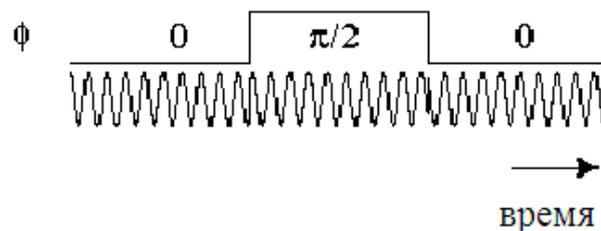


Рис. 3.7 Формирование импульса с заданной начальной фазой колебания

Упрощенная функциональная схема типичного импульсного ЯМР-спектрометра представлена на рисунке 3.8 и состоит из следующих функциональных блоков:

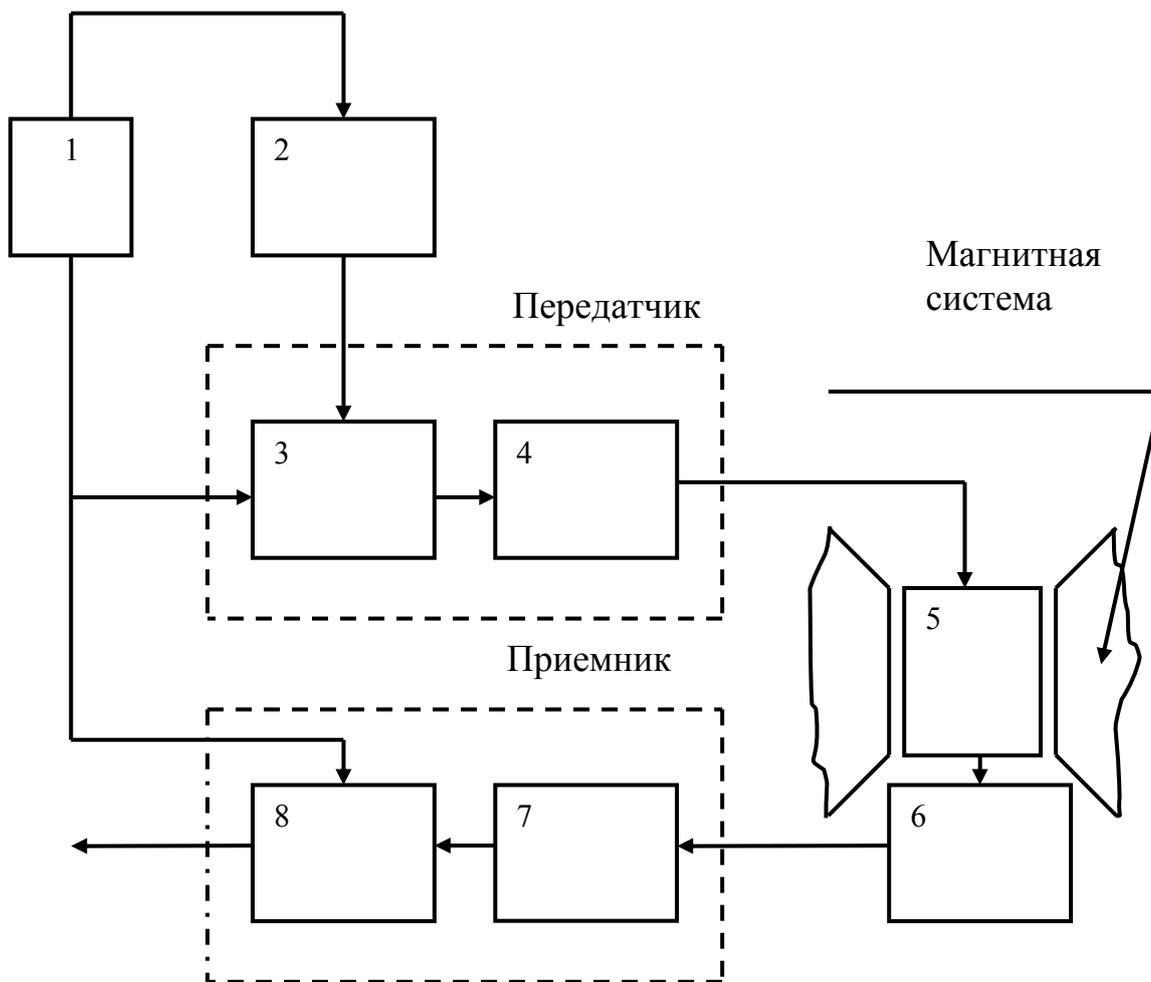


Рис. 3.8. Структурная схема импульсного спектрометра ЯМР.

1. Задающий генератор. 2. Программатор. 3. Формирователь радиочастотных импульсов. 4. Усилитель. 5. Датчик ЯМР. 6. Предусилитель. 7. Приемник. 8. Фазовый детектор. 9. Регистрирующая часть (на рисунке не показана)

Перечисленные выше блоки спектрометра выполняют следующие основные функции.

1. Задающий генератор обеспечивает формирование высокостабильного опорного радиочастотного сигнала, из которого впоследствии формируются радиочастотные импульсы и который используется в качестве опорного сигнала для фазового детектора.

2. Программатор формирует импульсные последовательности, т.е. последовательности видеоимпульсов, длительности которых и интервалы между ними могут изменяться в широком диапазоне. Эти последовательности импульсов используются для управления ключами, формирующими последовательность радиоимпульсов с фазами и длительностями необходимыми для того или иного ЯМР-эксперимента. Программатор как правило реализуется на базе элементов цифровой техники. В современных приборах используется компьютер.

3. Формирователь импульсов имеет как правило несколько каналов, формируемые в которых радиоимпульсы имеют различную фазу. Эти каналы в передатчике затем объединяются в один.

4. Линейный усилитель служит для повышения мощности импульсов до требуемой величины (обычно от нескольких десятков ватт до нескольких киловатт). Поскольку импульсы обычно достаточно короткие (микросекунды) то усилитель должен быть достаточно широкополосным, с тем, чтобы искажение формы импульсов было минимальным.

5. Датчик ЯМР служит для создания на образце короткого мощного импульса радиочастотного поля и для регистрации отклика ядерной спиновой системы на это воздействие. Как правило, для создания радиочастотного магнитного поля и для приема сигнала ЯМР (спада свободной индукции) используется одна и та же катушка. Основным требованием к датчику является быстрое восстановление чувствительности приемной системы после воздействия мощного радиочастотного импульса (малое «мертвое время»).

6. Малошумящий предусилитель, расположен как правило вблизи датчика и служит для предварительного небольшого усиления сигнала перед передачей его в приемник, с целью повышения отношения сигнал/шум и повышения помехоустойчивости всей приемной системы.

7. Приемник обеспечивает основное усиление сигнала и его детектирование при помощи фазового детектора.

8. Фазовый детектор, обеспечивает выделение полезного сигнала спада свободной индукции (ССИ) из сигнала на выходе радиочастотного усилителя. Фильтр низкой частоты, установленный на выходе фазового детектора обеспечивает фильтрацию высокочастотных составляющих, соответствующее сужение полосы пропускания приемного тракта целом и увеличение, таким образом, отношения сигнал/шум. В современных спектрометрах, как правило, используется так называемое «квадратурное детектирование» обеспечивающее подавление сигнала по «зеркальному каналу» и дополнительное повышение отношения сигнал/шум в $\sqrt{2}$ раз. С этой целью в приемный тракт спектрометра вместо одного фазового детектора вводится два, причем опорные сигналы для них имеют сдвиг по фазе на 90° . Последующая математическая обработка выходных сигналов (которая, как правило выполняется на компьютере после преобразования Фурье) позволяет реализовать отмеченные выше преимущества квадратурного детектирования.

9. Регистрирующая часть в современных приборах, как правило, включает в себя компьютер и программное обеспечение. Компьютер обычно используется как для управления прибором (через соответствующие интерфейсы), так и для обработки и хранения полученных спектров ЯМР. В простейшем случае (как при выполнении настоящей работы) наблюдение и измерение параметров сигнала ЯМР может быть осуществлено с помощью электронного осциллографа.

Лекция 4. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Диполь-дипольное взаимодействие в выделенной паре ядер. Химический сдвиг.

План лекции.

4.1. Диполь-дипольное взаимодействие в выделенной паре ядер.

Химический сдвиг

4.2. Метод вторых моментов

4.3. Природа химического сдвига линий ЯМР

4.1. Диполь-дипольное взаимодействие в выделенной паре ядер. Химический сдвиг.

Ширина линии ЯМР определяется однородным и неоднородным уширением. Неоднородное уширение линии ЯМР наблюдается вследствие аппаратных недостатков, в том числе из-за неоднородности магнитного поля. Однородное уширение линий ЯМР возникает вследствие взаимодействия спинов ядер с ближайшим окружением.

В общем случае диполь-дипольное взаимодействие определяется Гамильтонианом вида:

$$\mathcal{H} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \sum_{j>k} r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) (I_j I_k - 3 I_{zj} I_{zk}) \quad (4.1)$$

Рассмотрим простейшее диполь-дипольное взаимодействие в выделенных парах молекул: H_2O , CH_2 , NH_2 . В первом приближении каждое ядро взаимодействует только со своим соседом в данной паре. Пусть спин $I = 1/2$. Тогда каждое из ядер j создает в месте расположения своего соседа k , находящегося на расстоянии r_{jk} , статическое магнитное поле, компонента которого, параллельная внешнему магнитному полю, определяется выражением:

$$\Delta H = \pm \frac{\mu(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)}{r_{jk}^3} \quad (4.2)$$

Здесь знак + или - зависит от того, параллелен или антипараллелен полю H_o спин. В монокристалле все векторы r_{jk} ориентированы параллельно, поэтому для каждого из ядер действует магнитное поле, величина которого и направлении H_o равна $H_o \pm \Delta H$. Следовательно, если для изолированных ядер k резонансное значение поля равно H_o , то в двухспиновой системе, где ядра j и k различны (например, ^1H и ^{19}F), резонанс на ядрах k будет наблюдаться при двух значениях магнитного поля

D_{jk} - дипольное взаимодействие в выделенных парах приводит к простому выражению для диполь-дипольного взаимодействия.

$$D = \frac{2\mu_{jk}(3\cos^2\theta_{jk} - 1)}{r_{jk}^3} \quad (4.3)$$

В этой формуле μ_{jk} – магнитный момент, r_{jk} – расстояние между ядрами (для водородов в молекуле воды это протон – протонное расстояние), θ_{jk} – угол между протон – протонным вектором и направлением магнитного поля. Указанные величины приведены на рисунке 4.1.

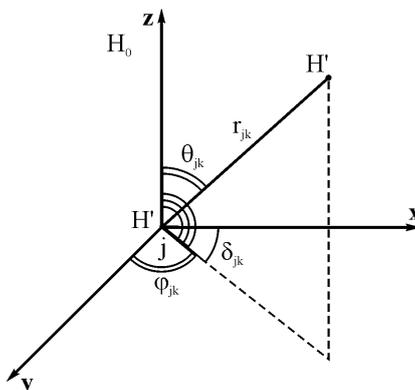


Рис. 4.1. Ориентация протон – протонного вектора относительно направления магнитного поля H_0 .

Диполь-дипольное взаимодействие в формуле (4.2) приводит к тому, что в ЯМР возникает дуплет, который называют пейковским.

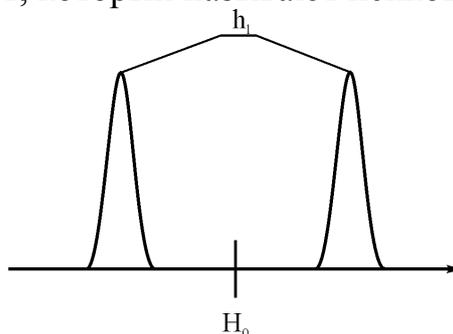


Рис. 4.2. Пейковский дуплет в спектре ЯМР выделенной пары ядер

Если ядра j и k одинаковые, то следует учесть еще одно взаимодействие между ними, влияющие на вид спектра. Прецессирующий вокруг H_0 магнитный момент μ создает в место расположения ядра k радиочастотное поле, имеющее компоненту, вращающуюся в плоскости xu с ларморовской частотой, приблизительно одинаковой для обоих ядер. Такое «резонансное» поле может вызывать, так называемый «флип-флоп» - взаимным переверт двух спинов j и k , когда один из них, переходит с верхнего уровня на нижний, отдает квант энергии, а другой поглощает его, совершая переход в обратном направлении. Такие переходы уменьшают время жизни спина в данном состоянии, что в соответствии с соотношением неопределенности эквивалентно уширению кривой поглощения. Квантовомеханический расчет этого явления, проведенный Пейком, показал что уширение за счет «флип-флопа» имеет ту же угловую зависимость, что и статическое локальное поле,

и вдвое меньшую величину. Если взаимодействие наблюдается между двумя протонами в воде, то

$$\Delta H = \pm \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1). \quad (4.4)$$

Изменение коэффициента в 1,5 раза связано с квантовомеханическим явлением, которое Пейк назвал флип-флоп.

Из ориентационной зависимости пейковского дублета монокристалла можно определить протон-протонные расстояния и ориентацию этого вектора в пространстве. Из ЯМР было получено, что н-н расстояние в воде равно 1,6 А, что спустя много лет было подтверждено нейтронографией.

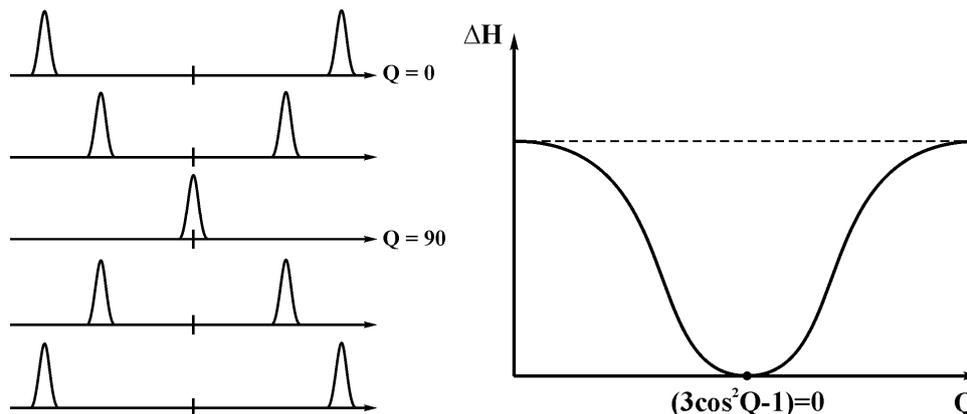


Рис. 4.3. Ориентационная зависимость пейковского дублета. ΔH - локальное поле из-за диполь-дипольного взаимодействия.

Спектр ЯМР от поликристаллического образца состоит из двух форм линий, которые называют “палатка” и определяется выражением

$$g(h) = K \left(1 + \frac{h}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.5)$$

$$\text{где } h = \pm \alpha (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (4.6)$$

$$\alpha = \frac{3}{2} \mu r^{-3}, \quad (4.7)$$

$g(h)$ – нормированная функция формы линии, K – коэффициент, зависящий от ядер в паре.

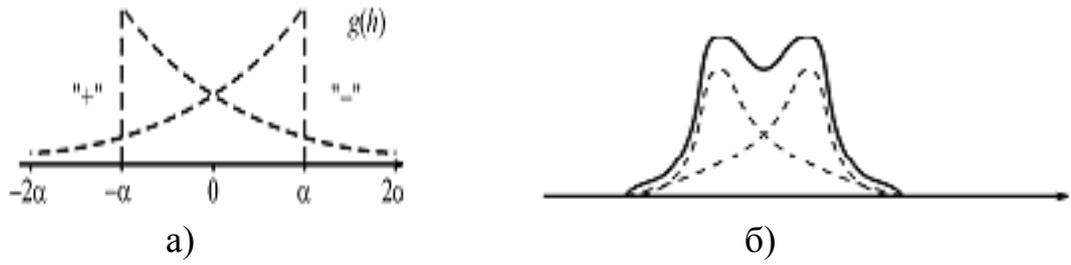


Рис. 4.4. Графическое представление зависимости (4.5) а) и форма линии, уширенная гауссовыми кривыми, реально наблюдаемая в эксперименте б)

Из ЯМР спектров выделенных пар, получаемых от порошкообразных образцов, можно определить только протон протонное расстояние.

Переход к группам H_3O^+ , NH_3 , CH_3^+ показывает, что спектр становится более сложным и мультиплетным, неоднородное уширения скрывает особенности спектра. Экспериментально из ЯМР в твердом теле невозможно определить протон протонное расстояние и его ориентацию в пространстве.

4.2. Метод вторых моментов

Метод вторых моментов был применен для моделирования структуры и определения с помощью этого протон протонного расстояния.

Вычисление второго момента линии ЯМР аналогично вычислению момента инерции в механике. Если посчитать второй момент спектра ЯМР, то получим определенное число, это число сравнивается с моментом инерции, полученным теоретически. Последовательное сравнение эксперимента и теории позволяет определить протон - протонное расстояние в сложных протонсодержащих группах (CH_3 и др.).

Формула для вычисления второго момента:

$$S_2 = \frac{3}{4} I \cdot (I + 1) \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 + \frac{1}{3} \hbar^2 \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_f I_f (I_f + 1) \gamma_f^2 \sum_{k_f} (3 \cos^2 \theta_{jk_f} - 1)^2 r_{jk_f}^{-6} \quad (4.8)$$

В этом выражении индексы j и k относятся к ядрам на j наблюдается резонанс, индекс f нумерует другие разновидности ядер, индекс k_f обозначает номер ядра внутри которого разновидности, m – число структурно-неэквивалентных ядер в элементарной ячейке. I , I_f , γ и γ_f – спины и геромагнитные отношения соответствующих ядер, r – межъядерные расстояния, θ – угол между ядерным расстоянием и магнитным моментом.

Структурно неэквивалентные ядра – ядра которые имеют разное химическое и структурное окружение.

Для поликристаллических (порошков) выражение для второго момента следующие:

$$S_2 = \frac{3}{5} I \cdot (I + 1) j^2 \hbar^2 \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \hbar^2 \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_f I_f (I_f + 1) j_f^2 \sum_{k_f} r_{jk_f}^{-6} \quad (4.9)$$

4.3. Природа химического сдвига линий ЯМР

Химический сдвиг линий ЯМР связан с тем, что магнитное поле экранируется электронным облаком, окружающим данное ядро, поэтому поле, в котором находится ядро будет отличаться от внешнего поля H_0 .

Для жидкости, поле в котором наблюдается сигнал ЯМР определяется как:

$$H = H_0(1 - \sigma_i) \quad (4.10)$$

σ_i – называется - постоянная экранирования.

Различные ядра имеют различные значения σ , так что.

$$\delta_{ij} = \frac{H_i - H_j}{H_0} = \sigma_j - \sigma_i \quad (4.11)$$

δ_{ij} – химический сдвиг, в общем случае это тензор второго порядка.

Величина химического сдвига составляет обычно 10^{-6} от величины резонансного поля, поэтому чаще всего её измеряют в миллионных долях (м.д.).

Для простоты тензор химического сдвига можно определить двумя величинами:

Анизотропия, которая вычисляется по формуле (4.13). Пусть средний химический сдвиг:

$$\langle \delta \rangle = \frac{1}{2} (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) \quad (4.12)$$

$$\text{тогда анизотропия} - |\langle \delta \rangle - \delta_{zz}| \quad (4.13)$$

т.е. среднее значение химического сдвига минус максимальное значение $-\delta_{zz}$

$$\text{Параметр асимметрии } \eta: \quad \eta = \frac{\delta_{xx} - \delta_{yy}}{|\langle \delta \rangle - \delta_{zz}|} \quad (4.14)$$

Тензор химического сдвига графически можно представить в виде эллипсоида вращения. Если он аксиально-симметричен, то $\eta = 0$, а если он сферически симметричен то и $\eta = 0$ и анизотропия = 0.

Теория химического сдвига основывается на изменении электронных токов во внешнем поле. В этой теории предполагают, что есть определенная плотность тока движущихся электронов в отсутствии магнитного поля и она меняется если включается внешнее магнитное поле, что приводит в результате к изменению поля, влияющего на ядро. Плотность тока j вычисляется как:

$$j = \frac{e\hbar i}{2mc} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*) \quad \text{при } H = 0 \quad (4.15)$$

где: m , e – масса и заряд электрона, c – скорость света, \hbar – постоянная Планка, ψ – волновая функция электрона.

При включении внешнего магнитного поля волновое уравнение описывающее состояние электрона изменится и необходимо решить новое уравнение

$$\left(\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v \right) \Psi + \frac{e\hbar}{2mc} HL \right) \Psi = E\Psi \quad (4.16)$$

где: v – потенциал электрона, H – напряженность внешнего магнитного поля, L – орбитальный момент электрона, E – энергия.

В результате новая волновая функция электрона

$$\Psi = \Psi_0 - \beta\chi \sum_n \frac{\langle n | L_z | 0 \rangle}{E_n - E_0} \Psi_n \quad (4.17)$$

β – магнетрон Бора, χ – восприимчивость, $\langle n | L_z | 0 \rangle$ – матричные элементы, E_0 и E_n – энергии основного и возбужденного состояния электрона.

В результате плотность тока электронов в поле изменяется

$$j = \frac{e\hbar i}{2mc} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*) - \frac{e^2}{2mc^2} [H \times r] \Psi^* \Psi \quad (4.18)$$

появляется добавка из-за внешнего магнитного поля

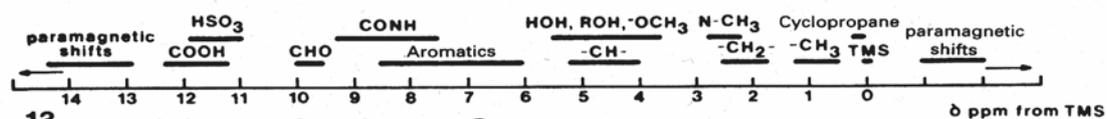
В результате новое поле H'_z , в котором теперь находится ядро определяется выражением

$$H'_z = -\sigma_{zz} H = -\frac{e\hbar}{2mc} \langle \Psi | \frac{2\hbar_z}{r^3} | \Psi \rangle - \frac{e^2}{2mc^2} H \langle \Psi | \frac{x^2 + y^2}{r^3} | \Psi \rangle \quad (4.19)$$

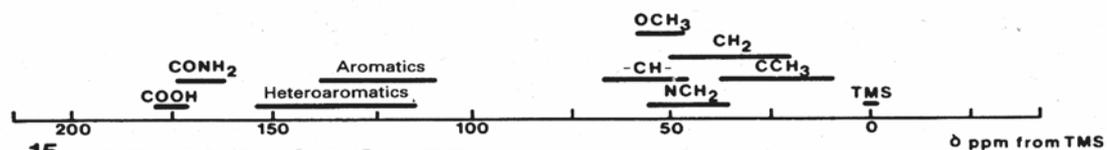
Для объяснения химического сдвига можно воспользоваться понятиями диамагнитного и парамагнитного вклада. Диамагнитный вклад в химический сдвиг приводит к смещению в сильное поле, парамагнитный вклад – к смещению в слабое поле. В результате вычислений по формулам выше, было получено, область химического сдвига для протонов, она составила 40 м.д., а для фтора – 600 м.д., что по порядку величины совпадает с экспериментом.

Диапазоны химических сдвигов для ряда ядер приведены на рисунке 4.5.

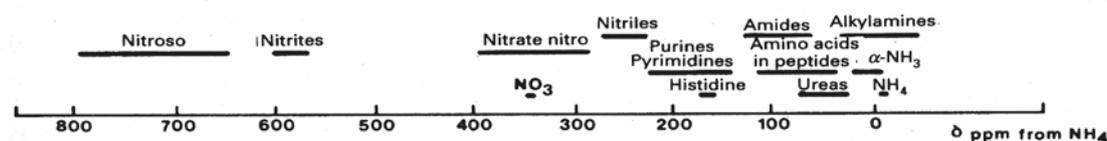
¹H RESONANCE SHIFTS



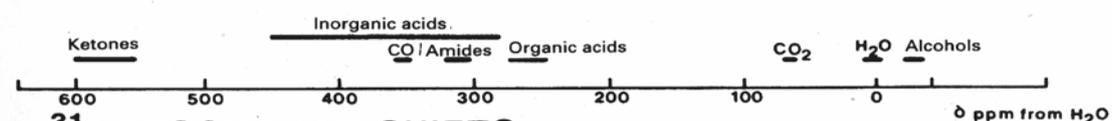
¹³C RESONANCE SHIFTS



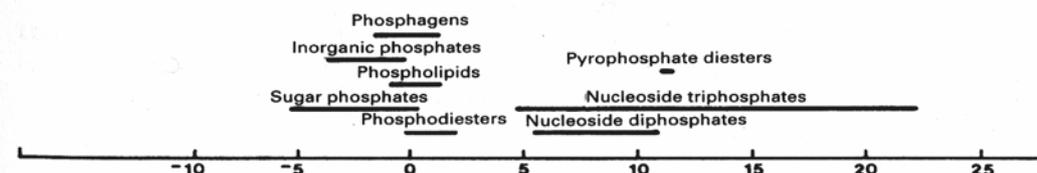
¹⁵N RESONANCE SHIFTS



¹⁷O RESONANCE SHIFTS



³¹P RESONANCE SHIFTS



Лекция 5. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. ЯМР высокого разрешения в твердых телах.

План лекции.

5.1. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Импульсная последовательность (WHN-4)

5.1. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Импульсная последовательность (WHN-4)

Одним из основных параметров в ЯМР является величина химического сдвига. Химический сдвиг дает существенную информацию о веществе. В жидкостях (как показано ниже) линии ЯМР достаточно узкие из-за отсутствия диполь-дипольного взаимодействия, поэтому химический сдвиг определяется напрямую из смещения линий резонанса относительной метки. В твердых телах диполь-дипольное взаимодействие весьма велико, приводит к уширению линий и маскирует химический сдвиг.

Выражение для диполь-дипольного взаимодействия

$$H_{\alpha}^0 = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \sum_{j>k} r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) (I_j I_k - 3 I_{zj} I_{zk}) \quad (5.1)$$

H_{α}^0 – диагональный элемент тензора диполь-дипольного взаимодействия; r_{jk} – расстояние между диполями; θ_{jk} – ориентация относительно внешнего магнитного поля; I_{jk}, I_{zjk} – операторы спинов и их проекции на ось z .

Для выделения смещения линии ЯМР из-за химического сдвига необходимо уменьшить величину диполь-дипольного взаимодействия.

Для этого есть два возможных способа:

Во первых обратить в ноль первый сомножитель выражения (5.1):

$$3 \cos^2 \theta_{jk} - 1 = 0 \quad (5.2)$$

Угол θ , при котором выражение (5.2) обращается в ноль, называют магическим, поэтому механически вращая вещество под этим углом, первая скобка в выражении (5.1) обращается в ноль. При этом необходимо, чтобы частота вращения ν образца превышала дипольное уширение, вызванное H_d и часто достигающее 80 кГц и более. Это делает техническую задачу вращения образца вокруг наклонной (относительно H_0) оси с требуемой частотой весьма сложной. На практике редко достигаются скорости вращения выше 20 кГц, поэтому метод вращения образца может применяться лишь в тех случаях, когда по каким либо причинам дипольное уширение в исследуемом веществе невелико.

Недостатки метода вращения под магическим углом связаны с тем, что в веществе находится несколько структурно неэквивалентных пар и тогда усреднение диполь-дипольного взаимодействия недостаточно.

Второй способ – обратить в ноль второй сомножитель выражения (5.1)

$$I_j I_k - 3 I_{zj} I_{zk} = 0 \quad (5.3)$$

Под действием многоимпульсной последовательности Карра - Парселла усредняются различные неоднородные вклады, действующие на систему, например неоднородность магнитного поля. В данной лекции обсудим эксперимент, в котором усредняется до нуля диполь-дипольное взаимодействие между спинами, не являющееся неоднородным возмущением.

Для дальнейшего изложения удобно ввести следующие обозначения:

$$H_d^z = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \sum_{j>k} r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) (I_j I_k - 3 I_{zj} I_{zk}) \quad (5.4)$$

$$H_d^y = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \sum_{j>k} r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) (I_j I_k - 3 I_{yj} I_{yk}) \quad (5.5)$$

$$H_d^x = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \sum_{j>k} r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) (I_j I_k - 3 I_{xj} I_{xk}) \quad (5.6)$$

Рассмотрим действие на дипольный вклад четырехимпульсной последовательности, изображенной на рисунке 5.1. Это последовательность 90-градусных импульсов, амплитуда H_1 и длительность t_ω которых удовлетворяют условию

$$\gamma H_1 t_\omega = \pi/2 \quad (5.7)$$

Гейзенберговские операторы, соответствующие импульсам 90_x^0 , 90_{-x}^0 , 90_y^0 и 90_{-y}^0 имеют вид

$$\begin{aligned} P_x &= \exp(-i \frac{\pi}{2} I_x); & P_{-x} &= \exp(i \frac{\pi}{2} I_x); \\ P_y &= \exp(-i \frac{\pi}{2} I_y); & P_{-y} &= \exp(i \frac{\pi}{2} I_y) \end{aligned} \quad (5.8)$$

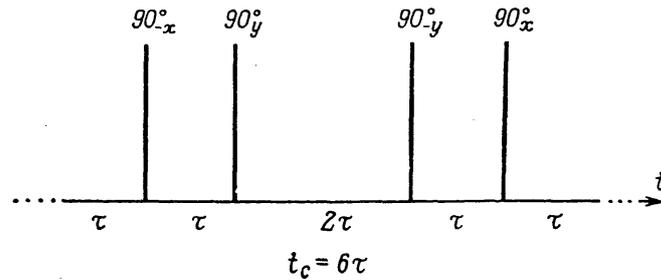


Рис. 5.1. Самая распространенная последовательность, применяемая для сужения линии ЯМР в твердых телах, — четырехимпульсная последовательность Уо, Хубера, Хаберлена. Вертикальные линии обозначают δ -образные 90-градусные импульсы. Пунктир на оси времени указывает на многократное повторение этого цикла.

Предположим, что эта последовательность импульсов периодически повторяется, и рассмотрим изменение системы за один период. В течение времени τ система развивается под действием диполь-дипольного гамильтониана, после этого на нее действует импульс 90_{-x}^0 , затем система снова свободно развивается в течение времени τ , потом на нее действует импульс 90_y^0 и т. д. (см. рисунок 5.1). Для удобства изложения, а также на рисунке 5.1, опущен первоначальный импульс 90 , переводящий намагниченность M_z плоскость xy во вращающейся системе координат.

Состояние системы $|t_c\rangle$ в конце периода ($t_c = 6\tau$) определяется выражением

$$|t_c\rangle = \exp(-i \mathcal{H}_d^z \tau) P_x \exp(-i \mathcal{H}_d^z \tau) P_{-y} \exp(-i \mathcal{H}_d^z 2\tau) P_y * \exp(-i \mathcal{H}_d^z \tau) P_{-x} \exp(-i \mathcal{H}_d^z \tau) |0\rangle$$

(5.9)

Оператор $\exp(-i\mathfrak{N}_d^z \tau)$ описывает свободное развитие системы под действием диполь-дипольного гамильтониана \mathfrak{N}_d^z . Все операторы записаны во вращающейся системе координат (ВСК). В этой системе координат гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия определяется выражением (5.4), а радиочастотное поле постоянно. Заметим, что произведение

$$P_{-x} * P_x = \mathbf{1}$$

где $\mathbf{1}$ — единичный оператор.

Ясно, что мы можем вставить единичный оператор в качестве множителя в любое место выражения (5.9). Тогда:

$$\left| \begin{aligned} |t_c\rangle &= \exp(-i\mathfrak{N}_d^z \tau) P_x \exp(-i\mathfrak{N}_d^z \tau) P_{-y} P_x P_{-x} \exp(-i\mathfrak{N}_d^z 2\tau) P_y P_x P_{-x} * \\ &\exp(-i\mathfrak{N}_d^z \tau) P_{-x} \exp(-i\mathfrak{N}_d^z \tau) |0\rangle \end{aligned} \right. \quad (5.10)$$

Можно сгруппировать отдельные члены произведения и воспользоваться правилами действия спиновых операторов на оператор $\exp(-i\mathfrak{N}_d^z \tau)$:

$$\begin{aligned} P_x \exp(-i\mathfrak{N}_d^z \tau) P_{-x} &= \exp(-i\mathfrak{N}_d^y \tau), \\ P_x P_{-y} \exp(-i\mathfrak{N}_d^z 2\tau) P_y P_{-x} &= \exp(-i\mathfrak{N}_d^x 2\tau) \end{aligned} \quad (5.11)$$

В результате выражение (5.10) примет вид

$$|t_c\rangle = \exp(-i\mathfrak{N}_d^z \tau) \exp(-i\mathfrak{N}_d^y \tau) \exp(-i\mathfrak{N}_d^x 2\tau) \exp(-i\mathfrak{N}_d^y \tau) \exp(-i\mathfrak{N}_d^z \tau) |0\rangle \quad (5.12)$$

В показателе каждой экспоненты стоит не зависящий от времени оператор, однако он разный в различные периоды времени и равен \mathfrak{N}_d^z , \mathfrak{N}_d^x или \mathfrak{N}_d^y . Рассмотренную последовательность импульсов можно периодически продолжить. Тогда внутри каждого периода гамильтониан системы изменяется, однако ведет себя совершенно одинаково в различных периодах. Таким образом, система развивается под действием периодически изменяющегося гамильтониана (период изменения равен t_c). В этом случае можно воспользоваться теорией среднего гамильтониана.

Рассмотрим член нулевого порядка:

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{N}_d^0} &= \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \mathfrak{N}(t) dt = \frac{1}{6\tau} \{ \mathfrak{N}_d^z 2\tau + \mathfrak{N}_d^y 2\tau + \mathfrak{N}_d^x 2\tau \} = \\ &= I_j \cdot I_k - \frac{1}{3} (3I_{zj} I_{zk} + 3I_{yj} I_{yk} + 3I_{xj} I_{xk}) = 0 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Равенство нулю члена (5.13) указывает на то, что в нулевом порядке теории гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия усредняется до нуля. Это значит, что если в начале периода поперечная намагниченность имела некоторую величину M_x , то та же величина M_x будет и в конце действия импульсной последовательности. То есть, наблюдая спад свободной индукции, мы не увидим затухания намагниченности. Изменение

намагниченности при свободном развитии системы за время действия импульсной последовательности должно быть мало, т. е. $t_c \ll T_2$.

Внутри периода, наблюдается сильные осцилляции намагниченности. Однако в этом и состоит особенность теории, что наблюдения производятся только в конце каждого цикла. При выполнении эксперимента нужно просто перекрыть вход приемника и только в конце периода открыть его на одно мгновение и измерить величину намагниченности.

Последовательность точек, соответствующих значениям намагниченности в последовательные моменты времени, можно рассматривать как кривую спада свободной индукции. Такая кривая соответствует спаду свободной индукции, происходящему под действием гейзенберговский оператор намагниченности будет иметь вид

$$M_x(t) = \exp[(i/\hbar)\bar{\mathcal{H}}t]M_x \exp[(-i/\hbar)\bar{\mathcal{H}}t] \quad (5.14)$$

Так как в показателях экспонент стоит средний гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}$, который в нулевом приближении равен нулю, то оператор намагниченности не зависит от времени, т. е. намагниченность не затухает. С помощью преобразования Фурье из спада свободной индукции можно получить спектр поглощения. В рассмотренном случае в нулевом порядке теории среднего гамильтониана этот спектр имеет вид δ -функции. Таким образом, действие импульсной последовательности приводит к эффективному сужению линии поглощения.

Во всех предыдущих рассуждениях рассматривались временные характеристики, так как описывалось динамическое развитие системы. Что касается свободного развития системы, например, после действия 90-градусного импульса, то оба описания совершенно эквивалентны..

Предположим, что на спиновую систему с диполь-дипольным взаимодействием налагается последовательность узких импульсов 90_x^0 , 90_{-x}^0 , $90_x^0 \dots$ и т. д. Перейдем на частотный язык. Для этого сделаем преобразование Фурье импульсной последовательности. Фурье-образ периодически повторяющейся последовательности импульсов имеет дискретную структуру. Обратим внимание на то, что в этом спектре отсутствует компонента на ларморовской частоте. Это следствие суперпозиции импульсов 90_x^0 и 90_{-x}^0 , находящихся в противофазе. (То же самое относится и к суперпозиции импульсов 90_{-y}^0 и 90_y^0 .) Теперь мы можем представить непрерывное облучение спиновой системы на соответствующих частотах; реакцию системы на это непрерывное облучение описывает спектр поглощения. Условие применимости теории среднего гамильтониана - малость периода t_c (а тем более и промежутка времени τ между соседними импульсами) по сравнению со временем поперечной спин-спиновой релаксации T_2 . На частотном языке это означает, что интервал между соседними линиями спектра облучения должен быть много больше, чем

ширина линии поглощения (ведь ширина линии ЯМР $\approx T_2^{-1}$). Центр линии поглощения находится, естественно, на ларморовской частоте, а в спектре облучения не содержится линий как раз на этой частоте и, кроме того, ближайшие линии спектра облучения находятся достаточно далеко. Следовательно, в спиновой системе не возникают резонансные переходы. Таким образом, описание на частотном языке приводит к «нерезонансному» эксперименту, что находится в противоречии с динамическим (временным) описанием действия импульсной последовательности.

Применение четырех-импульсной последовательности приводит к сужению резонансной линии. Интересно знать, не уничтожает ли эта последовательность вместе с диполь-дипольным и другие виды взаимодействий.

Легко проверить, что действие этой последовательности предотвращает затухание поперечной намагниченности из-за диполь-дипольного взаимодействия (если намагниченность первоначально направлена вдоль оси x в ВСК и расстояние между импульсами τ мало по сравнению с T_2). Действие ее аналогично «запирацию» поперечной намагниченности, т.е. «спин-локингу». Именно анализ этой последовательности впервые привел к понятию когерентного усреднения в ядерном магнитном резонансе. Недостаток ее заключается в том, что она уничтожает не только диполь-дипольное, но и все остальные виды взаимодействий. Если измерения производить через каждые четыре импульса, то после фурье-преобразования спада свободной индукции мы получим бесконечно узкий сигнал на ларморовской частоте. Так как форма и расположение этого сигнала не зависят от природы образца, то отсюда следует, что все виды взаимодействия усредняются и данную последовательность нельзя использовать для анализа внутреннего строения различных веществ.

Лекция 6. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Эффективность сужения линии ЯМР в многоимпульсных экспериментах.

План лекции.

6.1. Влияние импульсной последовательности WHH-4 на величину химического сдвига.

6.2. Эффективность сужения линии ЯМР в многоимпульсных экспериментах

6.1. Влияние импульсной последовательности WHH-4 на величину химического сдвига.

Рассмотрим, что будет делать четырех-импульсная последовательность с различными взаимодействиями, как она будет влиять на химический сдвиг, найтовский сдвиг, неоднородность магнитного поля, косвенное спин-

спиновое взаимодействие. Анализ не отличается от предыдущего, но теперь вместо гамильтониана \mathfrak{N}_d^z мы будем рассматривать гамильтонианы \mathfrak{N}_σ , \mathfrak{N}_j и т. д. Применяя те же методы, что и раньше, легко получить значение среднего гамильтониана в нулевом порядке теории возмущений для этих взаимодействий:

$$\mathfrak{N}_\sigma \rightarrow \overline{\mathfrak{N}}_\sigma = \frac{1}{3}(\mathfrak{N}_\sigma^x + \mathfrak{N}_\sigma^y + \mathfrak{N}_\sigma^z) = \frac{\gamma H_0}{3} \sum \sigma_k (I_{xk} + I_{yk} + I_{zk}) \quad (6.1)$$

Химический сдвиг можно трактовать, как малый эффект Зеемана, приводящий к дополнительной прецессии спинов вокруг оси z с частотой

$$\omega' = \gamma H_0 \sigma \quad (6.2)$$

Действие гамильтониана $(\mathfrak{N}_\sigma^x + \mathfrak{N}_\sigma^y + \mathfrak{N}_\sigma^z)$ можно представить как вращение вектора намагниченности вокруг направления $[111]$ в ВСК со скоростью, большей ω' в $\sqrt{3}$ раз. В результате получим \mathcal{H}

$$\overline{\mathfrak{N}}_\sigma^0 = \gamma H_0 \frac{\sqrt{3}}{3} \sum I_{zk} \sigma_k = \frac{1}{\sqrt{3}} \mathfrak{N}_\sigma \quad (6.3)$$

Химический сдвиг не усредняется до нуля, а уменьшается в $\sqrt{3}$ раза. Таким образом подобные эксперименты можно использовать для изучения тензора химического экранирования в твердых телах. До сих пор этого сделать не удавалось, так как величина химического сдвига в твердых телах мала по сравнению с шириной линии поглощения, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием.

Можно легко проверить, что в эксперименте не меняется величина косвенного спин-спинового взаимодействия:

$$\mathfrak{N}_j \rightarrow \overline{\mathfrak{N}}_j^0 = \mathfrak{N}_j \quad (6.4)$$

Действительно, это непосредственно следует из инвариантности скалярного произведения $I_k I_j$ относительно вращения.

Обсудим реальные условия, в которых проводятся упомянутые эксперименты. В предыдущих параграфах предполагалось, что диполь-дипольное взаимодействие полностью исчезает и спектр поглощения представляет собой набор δ -функций, положение которых определяется химическими сдвигами и косвенными спин-спиновыми взаимодействиями.

Важно выяснить, насколько эффективно четырехимпульсная последовательность усредняет диполь-дипольное взаимодействие и какие факторы лимитируют сужение линии. Очевидно, что в случае четырехимпульсной последовательности диполь-дипольное взаимодействие до нуля усредниться не может, так как разложение по степеням малости содержит бесконечное число членов, а обращается в нуль только первый из них. Критерием быстрой сходимости ряда является условие, что $t_c \ll T_2$. Даже

в самых современных приборах время t_c очень трудно сделать меньше 15—20 мкс, а характерное время T_2 для большинства твердых тел порядка 40—60 мкс. Это значит, что малый параметр разложения почти всегда больше 1/4, т.е. этот ряд сходится сравнительно медленно и его второй член разложения $\overline{\mathfrak{N}}_d^1$ может быть еще довольно большим.

Замечательным свойством четырехимпульсной последовательности является то, что вследствие своей симметрии она усредняет до нуля член:

$$\overline{\mathfrak{N}}_d^1 = 0 \quad (6.4)$$

Таким образом, четырехимпульсная последовательность более эффективна в сужении линии, чем, скажем, быстрое вращение образца под магическим углом, при котором $\overline{\mathfrak{N}}_d^1 \neq 0$.

В результате необходимо рассматривать первый ненулевой член в разложении, а именно $\overline{\mathfrak{N}}_d^2$ который все еще может быть сравнительно большим. Конечно, величина $\overline{\mathfrak{N}}_d^2$ является одним из источников остаточного уширения линии, но не единственным. Например, если в гамильтониане есть член, соответствующий химическому сдвигу $\overline{\mathfrak{N}}_\sigma$, то в первом порядке обязательно будут перекрестные члены вида $\overline{\mathfrak{N}}_{d\sigma}^1$. В нашем случае

$$\overline{\mathfrak{N}}_{d\sigma}^1 \neq 0 \quad (6.5)$$

и этот член внесет свой вклад в ширину линии.

6.2. Эффективность сужения линии ЯМР в многоимпульсных экспериментах

Эффективность сужения линии ЯМР в многоимпульсных экспериментах в очень большой степени зависит от используемого спектрометра и от качества настройки импульсной последовательности. Никакое экспериментальное устройство не может работать так идеально, как этого требует проводимый нами теоретический анализ. Перечислим возникающие здесь проблемы.

1. Очевидно, что длительность импульса нельзя сделать сколь угодно малой, т. е.

$$t_\omega / \tau \neq 0 \quad (6.6)$$

До сих пор импульсы рассматривались как δ -функции, в то время как даже в самых лучших приборах отношение (6.6) порядка 0,1. Для таких значений этого отношения предположение о мгновенном повороте вектора намагниченности M_z оказывается неправильным - необходимо учитывать поперечную релаксацию во время длительности самого импульса. Точный расчет показывает, что при этом $\overline{\mathfrak{N}}_d^0$ не усредняется до нуля, а становится порядка $\sim 6/\pi(t_\omega/t_c)$. Меринг предложил одно из решений проблемы, создав модификацию четырехимпульсной последовательности, в которой амплитуда радиочастотного поля H_1 выбирается такой, что вектор намагниченности поворачивается на угол θ , несколько больший 90° . Оказывается, что при $\theta =$

$116^\circ 14'$ и $t_\omega = t_c/6$ член нулевого порядка $\overline{\mathfrak{N}}_d^0$ равен нулю. В этом случае эффект усреднения оказывается таким же, как и для δ -образных импульсов, но вместе с этим возникают другие экспериментальные трудности.

2. Очень большое значение имеет однородность радиочастотного поля H_1 . Если не уделять этому вопросу достаточного внимания (например, не конструировать специальные датчики ЯМР), то именно неоднородность H_1 даст наибольший вклад в ширину линии. Условие «90-градусности» импульсов связывает их длительность t_ω с амплитудой радиочастотного поля H_1 вполне определенным образом. Если в разных частях образца амплитуда H_1 имеет различные значения, то условие «90-градусности» не выполняется для всего образца.

3. Даже небольшая неточность настройки сдвига фаз между радиочастотными импульсами приводит к более быстрому затуханию намагниченности, а следовательно, к более широкой линии.

4. При подаче радиочастотного импульса на вход настроенного резонансного контура в катушке происходят переходные процессы в начале и в конце импульса: вместо идеальной прямоугольной формы импульс имеет «заваленные» фронты. Это приводит к фазовым искажениям несущей частоты импульса, в которой появляется ортогональная компонента. Если мы говорим о 90-градусном импульсе вдоль оси x в ВСК, то нужно помнить, что на самом деле в начальный момент времени вектор намагниченности участвует в сложном вращении вокруг осей x и y одновременно, причем скорость этих вращений может зависеть от времени. Заметим, что вращение вектора вокруг двух взаимно перпендикулярных осей не коммутируют друг с другом. Такие же процессы происходят и в конце действия импульса. Таким образом, даже если с помощью различных ухищрений в процессе настройки спектрометра удастся «уложить» вектор намагниченности в плоскость xy так, что он будет направлен вдоль оси y , оператор, соответствующий действию 90_x -градусного импульса, уже не будет определяться простым выражением.

Экспериментаторы, занимающиеся импульсным сужением линии, могут дополнить этот список еще многими и многими пунктами, которые будут связаны с достоинствами и недостатками оборудования.

Обычно эти трудности преодолеваются с помощью точных методов настройки и более сложных импульсных последовательностей. Почти все они строятся на основе уже изученной четырехимпульсной последовательности, но в комбинации с такой же последовательностью с обращенными на 180° фазами радиочастотных импульсов. В принципе это приводит к тому, что экспериментальные ошибки не накапливаются от цикла к циклу, но, с другой стороны, для работы с такими последовательностями требуются очень мощные передатчики для выполнения условия $t_c \ll T_2$.

Мэнсфильд предложил, а Рим и сотрудниками позже продемонстрировали очень полезный вариант восьмиимпульсной последовательности (сокращенно MREV-8), которая малочувствительна к экспериментальным погрешностям (рисунок 6.1).

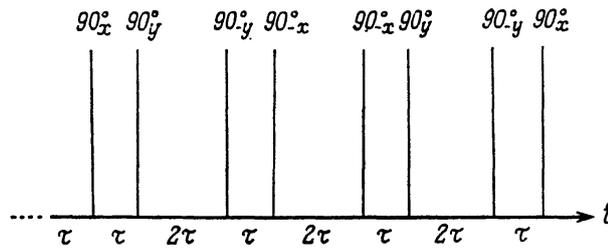


Рис. 6.1. Восьмиимпульсная последовательность MREV-8. Эта последовательность уменьшает химические сдвиги в $\sqrt{3}$ раз, т. е. несколько больше, чем четырехимпульсная последовательность, но обладает целым рядом преимуществ по сравнению с ней.

В дальнейших своих работах эти авторы развили подход в рамках теории среднего гамильтониана, позволяющий количественно учесть влияние различных экспериментальных параметров на эффективную ширину линии T_2^{*-1} в многоимпульсном эксперименте. Оказалось, что вид спектра высокого разрешения (форма линии, величина химических сдвигов и т.д.) очень сильно зависит от условий работы, и результаты, полученные Римом и сотрудниками чрезвычайно полезны для занимающихся импульсным сужением линий. В идеальной четырехимпульсной последовательности все химические сдвиги уменьшаются в $\sqrt{3}$ раз. Оказалось, что в реальных последовательностях этот множитель может иметь другое значение и даже зависеть от самой величины химического сдвига, причем эта зависимость определяется различными экспериментальными параметрами. Последнее очень затрудняет интерпретацию спектров и определение компонент тензора химического экранирования.

Не будем подробно останавливаться на обсуждении этих важных работ, а отметим только несколько моментов. Рим и коллеги записывают гамильтониан взаимодействия радиочастотных импульсов со спиновой системой с учетом всех возможных неидеальностей, о которых шла речь выше. Например, для 90-градусного импульса вдоль оси x в ВСК имеем

$$\mathfrak{H}_{pq}(t) = -\omega_1 I_x - \sum_i \frac{\varepsilon_i}{t_\omega} I_{xi} - \frac{\delta_x}{t_\omega} I_x - \omega_i \sin \phi_x I_y - \omega_l(t) I_x + \omega_T(t) I_y \quad (6.7)$$

В этом выражении учтены практически все возможные неидеальности и ошибки в настройке, присутствующие в реальном эксперименте. Отдельные члены в (6.7) имеют такой смысл:

1) $\mathfrak{H}_{pq}(t) = \omega_1 I_x$ — обычный идеальный прямоугольный импульс длительностью t_ω вдоль оси x в ВСК;

2) ε_i - ошибка в повороте намагниченности на 90° в месте расположения i -го ядра, вызванная неоднородностью радиочастотного поля H_1 причем

$$\sum_i \varepsilon_i = 0;$$

3) δ_x - ошибка в настройке длительности t_ω радиочастотного импульса;

4) φ_x - ошибка в настройке сдвига фазы радиочастотного импульса относительно фазы несущей частоты;

5) $\omega_l(t)$ - разность между амплитудой синфазной компоненты реального импульса и амплитудой H_l идеального 90-градусного импульса длительностью t_ω .

$$\text{Предполагается, что } \int_0^{t_\omega} \omega_l(t) dt = 0$$

6) $\omega_T(t)$ - амплитуда компоненты реального импульса, ортогональной по отношению к идеальному 90-градусному импульсу вдоль оси x в ВСК-Снова предполагается, что

$$\int_0^{t_\omega} \omega_T(t) dt = 0$$

Параметры, о которых идет речь в п. 5 и 6, описывают переходные процессы в катушке. Об этих процессах мы уже говорили выше.

Авторы использовали теорию среднего гамильтониана для анализа различных импульсных последовательностей. Ход их рассуждений был таким же, как при рассмотрении четырехимпульсной последовательности, но гамильтониан в работе, конечно, гораздо сложнее. Оказалось, что предложенная ранее восьмиимпульсная последовательность MREV-8 — наименее чувствительна к перечисленным в соотношении (6.7) неидеальностям и ошибкам. В качестве примера приведем результат, на рисунке 6.2, где показан спектр высокого разрешения твердого перфторциклогексана C_6F_{12} . В этом спектре каждый специалист в ЯМР-спектроскопии легко узнает обычный спектр АВ-системы с константой $J \sim 500$ Гц. В спектре низкого разрешения эта структура, не видна из-за диполь-дипольных взаимодействий.

Техника многоимпульсного сужения все еще не позволяет проводить рутинные измерения протонных химических сдвигов и постоянных спин-спинового взаимодействия.

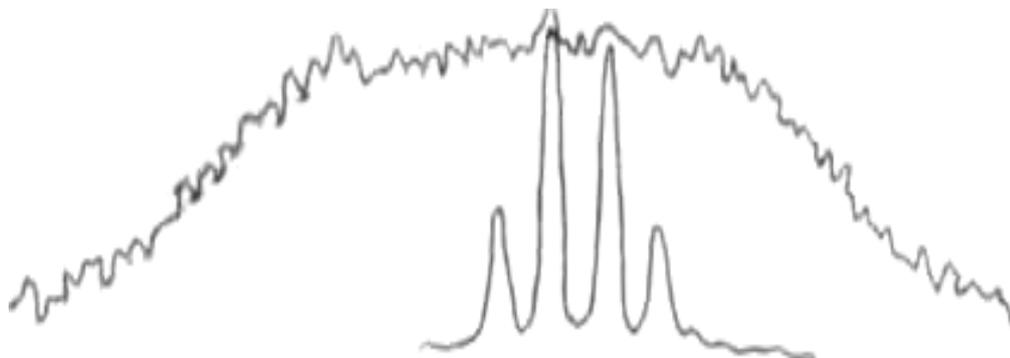


Рис. 6.2. Спектр высокого разрешения твердого перфторциклогексана C_6F_{12} - Сверху для сравнения показан обычный спектр низкого разрешения, полученный с помощью фурье-преобразования спада свободной индукции.

При современном экспериментальной технике реально постижимая ширина линии ЯМР составляет порядка 100 Гц. Правда, в специальных условиях добиваются и большего сужения, но эти условия очень специфические: например, монокристалл CaF_2 с ориентацией [111].

Дело в том, что молекулы органических соединений, образующие кристаллическую решетку молекулярных кристаллов, как правило, содержат много неэквивалентных протонов. Кроме того, протоны разных молекул одной кристаллической ячейки тоже могут быть неэквивалентными. При этом спектр ЯМР, получаемый в многоимпульсном эксперименте, становится очень сложным и частично неразрешенным - даже при оптимальной настройке прибора, отдельные узкие линии сливаются в линии шириной порядка 100 Гц.

Так как основная частота ЯМР-спектрометра порядка 300 МГц, то разрешение прибора равно приблизительно одной миллионной доле. Следовательно, этот метод не очень полезен для изучения протонов, так как диапазон химических сдвигов последних как раз порядка нескольких миллионных долей. Именно, поэтому большинство исследований в данной области проводилось на ядрах ^{19}F , так как они имеют существенно больший диапазон химических сдвигов. Надо сказать, что несмотря на то, что измерения на ядрах ^{19}F проделать нетрудно, они мало кому интересны.

Принципиальная трудность состоит в том, что рассмотренная импульсная последовательность уничтожает диполь-дипольное взаимодействие только между ядрами одного сорта, например между протонами или ядрами фтора. Если в системе присутствуют одновременно два типа ядер, например и протоны, и ядра ^{19}F , взаимодействие между ними не исчезает. Можно показать, что величина этого взаимодействия, так же как и величина химического сдвига, лишь уменьшается в $\sqrt{3}$ раз. Для подавления гетероядерного диполь-дипольного взаимодействия необходима техника двойного резонанса, о которой пойдет речь ниже.

Лекция 7. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Методы регистрации линий ЯМР редких ядер.

План лекции

7.1. Двумерная Фурье спектроскопия.

7.2. Методы регистрации линий ЯМР редких ядер.

7.1 Двумерная Фурье-спектроскопия

Если имеется несколько линий ЯМР с различным химическим сдвигом, то возникают сложности в интерпретации такого спектра. Для этого используются методы двумерной Фурье-спектроскопии. Он основан на том,

что Фурье преобразование производится после предварительной эволюции в спиновой системе.

Пусть t_2 время, в течении которого производят Фурье-преобразование спада свободной индукции, а t_1 назовем временем эволюции, те. время за которое система представлено «сама себе».

Тогда можно получить двумерную картину спектров ЯМР, по одной из осей ω_2 и Фурье преобразование спектра, а по второй оси ω_1 –изменение Фурье спектра в зависимости от времени эволюции.

На рисунке 7.1. представлен двумерный спад свободной индукции описанный ранее.

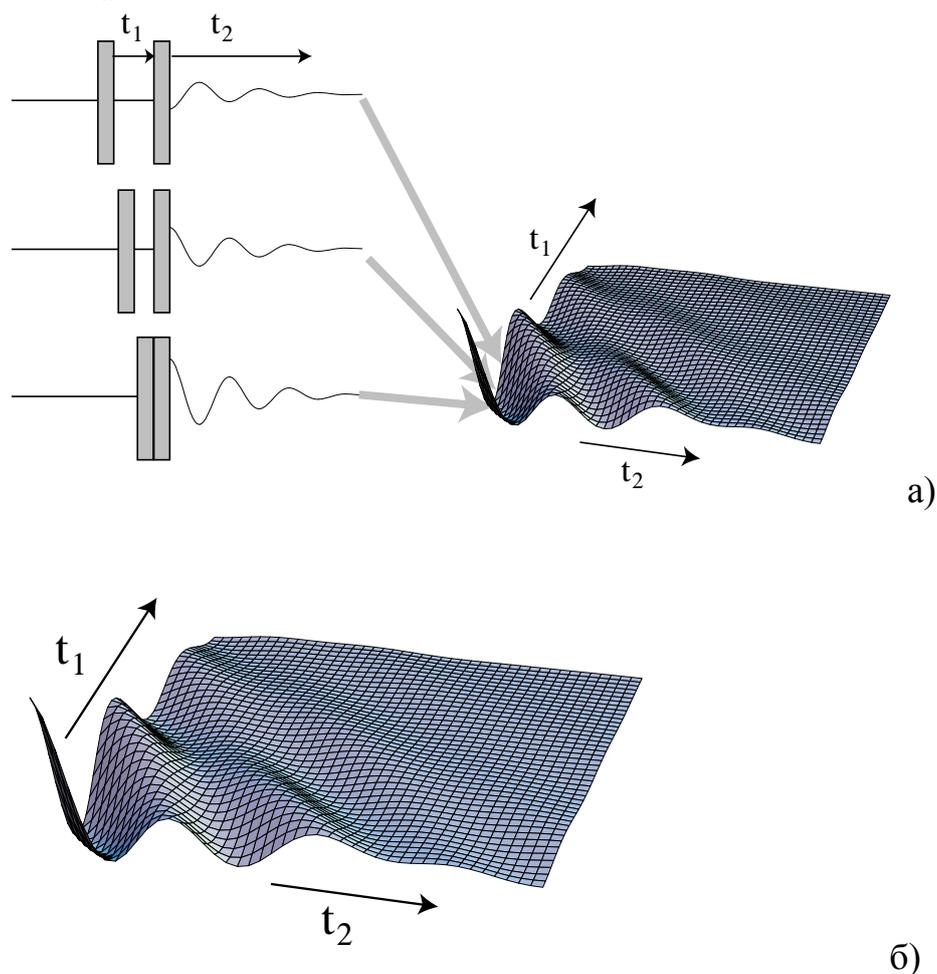


Рис. 7.1. Процедура записи двумерного спада свободной индукции а). Двумерный спад свободной индукции. t_1 – время эволюции б).

На рисунке 7.2. представлено Фурье -преобразованный спад свободной индукции. Двумерный ЯМР спектр.

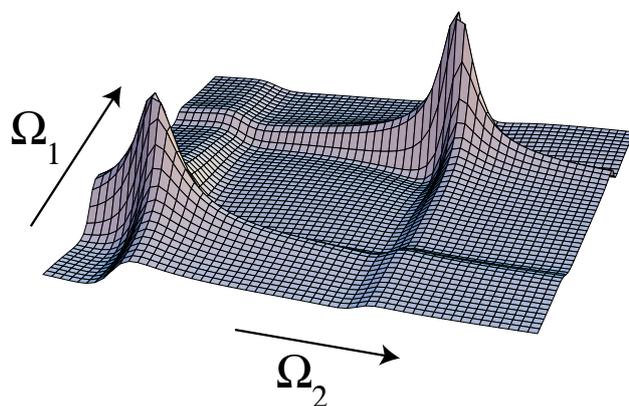


Рис. 7.2. Двумерный ЯМР спектр

Если линия ЯМР одна, то двумерная спектроскопия только ухудшает наблюдение, если линий много, то в некоторых случаях это дает улучшение. Реальный положительный эффект двумерной ЯМР спектроскопии наблюдается, если мы «выключаем» одно из взаимодействий. Связано это с тем, что в любом веществе существуют разные ядра и они тоже воздействуют на спектр наблюдаемого ядра.

7.2. Методы регистрации линий ЯМР редких ядер

При рассмотрении природы дипольного уширения линий ЯМР уже отмечалось, что регистрация спектров ядер с малым изотопным содержанием позволяет, в принципе, решить задачу измерения химических сдвигов в твердых телах. Гомоядерное спин-спиновое взаимодействие редких ядер невелико, в кристаллах же, где кроме редких присутствуют и распространенные ядра, имеется возможность сравнительно просто уничтожить уширение линий ЯМР редких ядер за счет взаимодействия их с распространенными, решив одновременно проблему чувствительности. Последняя проблема в ЯМР редких ядер является очень острой, так как при обычных методах записи сигналы весьма малы вследствие трех основных причин: малого числа ядер, небольшого гиромагнитного отношения, и больших времен спин-решеточной релаксации. Для записи сигнала ЯМР ^{13}C с тем же отношением сигнал/шум, что и ^1H (за счет накопления) требуется приблизительно в 10^7 раз большее время. Поэтому использование при регистрации ЯМР редких ядер методов двойного резонанса является необходимым условием для достижения приемлемой чувствительности. Будем рассматривать здесь лишь ядерно-ядерный двойной резонанс, не касаясь экспериментов по двойному резонансу, где наряду с ядерными участвуют и электронные спины и ограничившись, главным образом, случаем ядер со спином $1/2$.

Общее представление о методах двойного резонанса легко получить, рассмотрев простую термодинамическую модель, изображенную на рисунке 7.3.

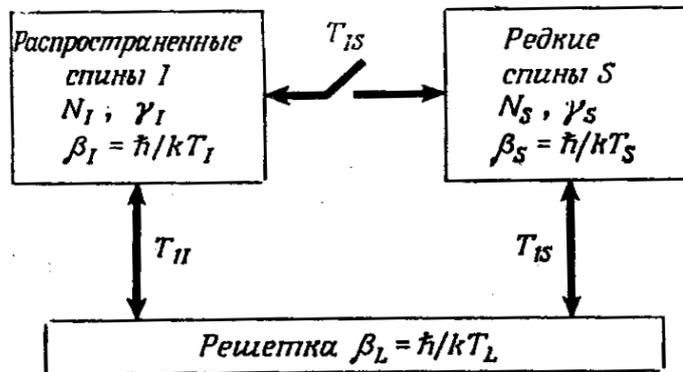


Рис. 7.3. Простая термодинамическая модель эксперимента по двойному резонансу

Возможность такого описания спиновых систем следует из ряда научных работ, в которых находит свое развитие концепция спиновой температуры. Спины I и S могут обмениваться энергией как с решеткой (с помощью механизмов спин-решеточной релаксации), так и между собой, причем скорость этого последнего процесса может регулироваться экспериментатором в широких пределах и быть значительно выше скорости обмена энергией с решеткой. Исходя из рисунка 7.3, легко выделить две основные возможные схемы выполнения эксперимента. В первой схеме спиновая система S может наблюдаться по накапливающимся изменениям в системе распространенных спинов I , это так называемый метод косвенного детектирования.

В другом случае система спинов I используется как источник для поляризации ядерных спинов S , причем детектируется непосредственно сигнал ЯМР редких ядер.

А) Косвенная регистрация.

Рассмотрим теперь более подробно эксперимент по двойному резонансу (рисунок 7.4).

Определим для всей системы величины:

намагниченность

$$M_i = h\gamma \text{Tr}\{\rho I_i\}, \quad i=x, y, z \quad (7.1)$$

энергию

$$E = h \text{Tr}\{\rho H\} = -\beta h \text{Tr}\{H^2\} \quad (7.2)$$

и энтропию

$$S = -k \text{Tr}\{\rho \log \rho\} \quad (7.3)$$

$$\text{где } \rho = Z^{-1}(1-\beta H) - \text{матрица плотности,} \quad (7.4)$$

$$Z = \text{Tr}\{1\} = (2I+1)^{NI}(2S+1)^{NS} \quad (7.5)$$

$$\text{и } \beta = h/kT - \text{обратная температура.} \quad (7.6)$$

Тогда в случае зеемановского взаимодействия в поле H

$$H_z = -\gamma H I_i \quad (7.7)$$

находим: $M_i = \beta C H$
 $E = -\beta C H^2,$ (7.8)

где $C = 1/3 N I(I+1) \gamma^2 H$

Равновесная намагниченность в поле H_0 спинов I и S равна

$$M_{0I} = \beta_L C_I H_0; \quad M_{0S} = \beta_L C_S H_0, \quad (7.9)$$

где β_L - обратная температура решетки. В эксперименте по двойному резонансу можно теперь выделить несколько этапов. Рассмотрим их.

1. Охлаждение системы распространенных ядер.

Охлаждение возможно в случае замены поля H_0 - некоторым эффективным

полем $H_{эфф} \ll H_0.$

Тогда, если намагниченность сохраняется

$$M_{0I} = \beta_L C_I H_0 = \beta_I C_I H_{эфф}, \quad (7.10)$$

то $\beta_I \gg \beta_L$ или $T_I \ll T_L.$

Для охлаждения системы распространенных спинов I могут быть использованы различные экспериментальные методы, некоторые из них схематически представлены на рисунке 7.4. В первом методе используется захват намагниченности M_I радиочастотным полем (спин-локинг), для этого после начального 90° импульса фаза радиочастотного (р.ч.) поля быстро изменяется на 90° и намагниченность оказывается направленной вдоль вращающегося с частотой ω_0 поля H_{II} . Это приводит к охлаждению спиновой системы, поскольку при переходе во вращающуюся с частотой ω_0 систему координат поле H_0 заменяется полем $H_{II} \ll H_0$. Обратная спиновая температура и ядерная намагниченность становятся равными:

$$\beta_I = H_0/H_{II}; \quad M_I = \beta_I C_I H_{II} \quad (7.11)$$

Затем обратная спиновая температура (и намагниченность) падает, приближаясь к обратной температуре решетки с постоянной времени $T_{I\rho}$ - временем спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат. При адиабатическом размагничивании во вращающейся системе координат, р.ч. поле H_{II} адиабатически выключается (рисунок 7.4б), и тогда

$$\beta_I = H_0/H_{LI} \beta_L \quad (7.12)$$

где H_{LI} - дипольное локальное поле для спинов I . Спад M_I в данном случае происходит с постоянной времени T_{ID} .

2) Осуществление контакта между системами спинов I и S .

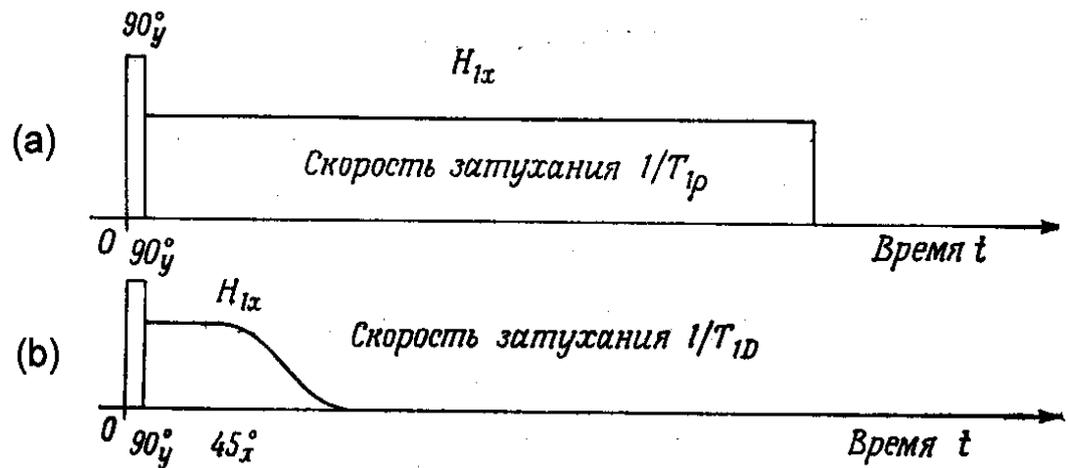


Рис. 7.4. Два способа охлаждения системы распространенных спинов. Спин-локинг (а) и адиабатическое размагничивание (б)

Эффективный обмен энергией между резервуарами I и S возможен при условии сохранения полной энергии. Если облучать системы спинов I и S радиочастотными полями $2H_{II}\cos(\omega_{0it})$ и $2H_{IS}\cos(\omega_{0st})$, величины вращающихся компонент которых H_{II} и H_{IS} удовлетворяют условиям Хартмана-Хана, которое для спинов $I=S=1/2$ могут быть записаны в виде:

$$\gamma_I H_{II} = \gamma_S H_{IS}, \quad (7.13)$$

то ларморовские частоты в действующих на спины I и S эффективных полях становятся одинаковыми и создаются условия для быстрого выравнивания температур I и S - спиновых систем. В рамках используемого термодинамического подхода, предполагая начальную обратную температуру спинов I (после охлаждения) равной β_I , а спинов S - β_S и пренебрегая процессами спин-решеточной релаксации ($T_{IS} \ll T_{IS}, T_{II}$), можно записать:

$$\beta_I(t) = (\beta_I - \beta_f) \exp(-t/T_{IS}) + \beta_f \quad (7.14)$$

$$\beta_S(t) = \beta_f (1 - \exp(-t/T_{IS})) \quad (7.15)$$

Используя условие сохранения энергии отсюда легко получить

$$\beta_f(t) / \beta_I(t) = 1 / (1 + \varepsilon) \quad (7.16)$$

$$\text{где } \varepsilon = C_S H_{IS}^2 / C_I H_{II}^2 \quad (7.17)$$

- отношение теплоемкостей спиновых резервуаров I и S . Используя выражение (7.8) для C и предполагая выполнение условий Хартмана-Хана (7.13) найдем

$$\varepsilon = N_S S(S+1) / N_I I(I+1) \ll 1 \quad (7.18)$$

Тогда конечные значения намагниченностей спинов S и I , $M_S^{(f)}$ и $M_I^{(f)}$ будут равны:

$$M_S^{(f)} = \gamma_I M_{0S} / (\gamma_S (1 + \varepsilon)) \quad (7.19)$$

$$M_I^{(f)} = M_I^{(i)} / (1 + \varepsilon) \quad (7.20)$$

где $M_{0S} = \beta_L C_S H_0$ - зеемановская разноравновесная намагниченность спинов S в поле H_0 , а $M_I^{(i)}$ - начальная намагниченность спинов I .

Из выражений (7.19) и (7.20) видно, что в результате контакта намагниченность спинов S увеличивается в γ_I / γ_S раз (учитывая, что $\varepsilon \ll 1$), а намагниченность спинов I при этом уменьшается лишь незначительно (в $1/(1 + \varepsilon)$ раз). Если распространенные ядра I - это ядра ^1H или ^{19}F , то для большинства остальных магнитных ядер γ_S в несколько раз меньше γ_I . Ясно, что увеличение намагниченности редких ядер в γ_I / γ_S раз приведет и соответствующему увеличению сигнала ЯМР, причем процесс поляризации спинов может быть повторен многократно прежде чем намагниченность M_I существенно уменьшится. Такое развитие идеи двойного резонанса привело к появлению методики кросс-поляризации, которую мы рассмотрим ниже. Другой возможностью является косвенное детектирование ЯМР редких ядер по изменению намагниченности спинов I . Хотя, как видно из выражения (7.20), результатом одного контакта между системами редких и распространенных ядер является лишь небольшое изменение намагниченности M_I , такие контакты могут быть многократно повторены в течение времени порядка T_{1I} или T_{1DI} , в зависимости от применяемого способа охлаждения спинов I .

В промежутках между контактами возникший в системе S -спинов порядок (намагниченность M_S) должен быть уничтожен, это может быть сделано несколькими способами, например, просто выключением поля H_{IS} , на время $\gg T_{2S}^*$ (T_{2S}^* - время поперечной релаксации ядер S или периодическим изменением фазы р.ч. поля на противоположную. В обоих случаях при многократном повторении цикла результирующим эффектом является существенное нагревание системы спинов I и соответствующее уменьшение намагниченности которое затем может быть обнаружено по уменьшению сигнала спада свободной индукции (ССИ) после спин-локинга. Изложим лишь основные результаты анализа. Прежде всего отметим, что рассмотренные выше простые варианты двойного резонанса хотя и обеспечивают в ряде случаев высокую чувствительность при косвенном детектировании сигналов ЯМР редких ядер, но мало что дают для решения задачи измерения химических сдвигов. В экспериментах наблюдаемая ширина линии достигает нескольких кГц, это уширение связано с I - S

спин-спиновым взаимодействием, без которого детектирование было бы невозможным. В тех случаях, когда такая ширина линий является допустимой, косвенное детектирование ЯМР редких ядер успешно используется, например, при исследовании ЯМР квадрупольных ядер, изучении дефектов в кристаллах.

Предложено несколько методик косвенного детектирования, позволяющих получить спектры высокого разрешения редких ядер, однако, кроме демонстрации такой возможности эти методы пока не получили развития, несмотря на ряд их достоинств. К недостаткам косвенного детектирования можно отнести следующее:

Запись спектра редких ядер производится по точкам, за одну поляризацию спинов I записывается лишь одна точка спектра и весь эксперимент может потребовать слишком много времени. В вариантах "высокого разрешения" трудно избежать искажений спектра ЯМР ядер S .

От этих недостатков свободна методика кросс-поляризации, удобная в экспериментальном отношении, позволяющая получать полный спектр редких ядер за одну поляризацию спинов I , и обеспечивающая достаточно высокую чувствительность детектирования. Основные экспериментальные результаты по магнитному экранированию редких ядер в кристаллах были достигнуты за последнее время именно с помощью этой методики.

б) Использование кросс-поляризации редких ядер распространенными.

Возможность осуществления отличной от рассмотренных выше методики двойного резонанса видна из уравнений (7.19) и (7.20). Такой методикой является прямая регистрация ССИ спинов S . Сигнал ССИ в этом случае будет наблюдаться после выключения р.ч. поля H_{IS} . Повышение чувствительности в таком эксперименте по сравнению с обычным ЯМР ядер S определяется следующими основными факторами: а) увеличением намагниченности редких спинов по сравнению с равновесной в поле H_0 (поскольку обычно $\gamma_I > \gamma_S$), б) возможностью многократного повторения I - S контактов, прежде чем намагниченность M_I "истощится", и в) тем, что времена спин-решеточной релаксации T_{II} распространенных ядер часто значительно меньше, чем у редких ядер. В методике кросс-поляризации редких ядер решается и проблема высокого разрешения, так как ССИ записывается во время интенсивного облучения ядер I на их резонансной частоте, обеспечивающего эффективное устранение основного источника уширения линий - гетероядерного спин-спинового взаимодействия между распространенными и редкими ядрами, что приводит к дальнейшему увеличению отношения сигнал/шум в спектре.

Осуществить кросс-поляризацию и развязку можно различными способами. Рассмотрим наиболее распространенный вариант (рисунок 7.5).

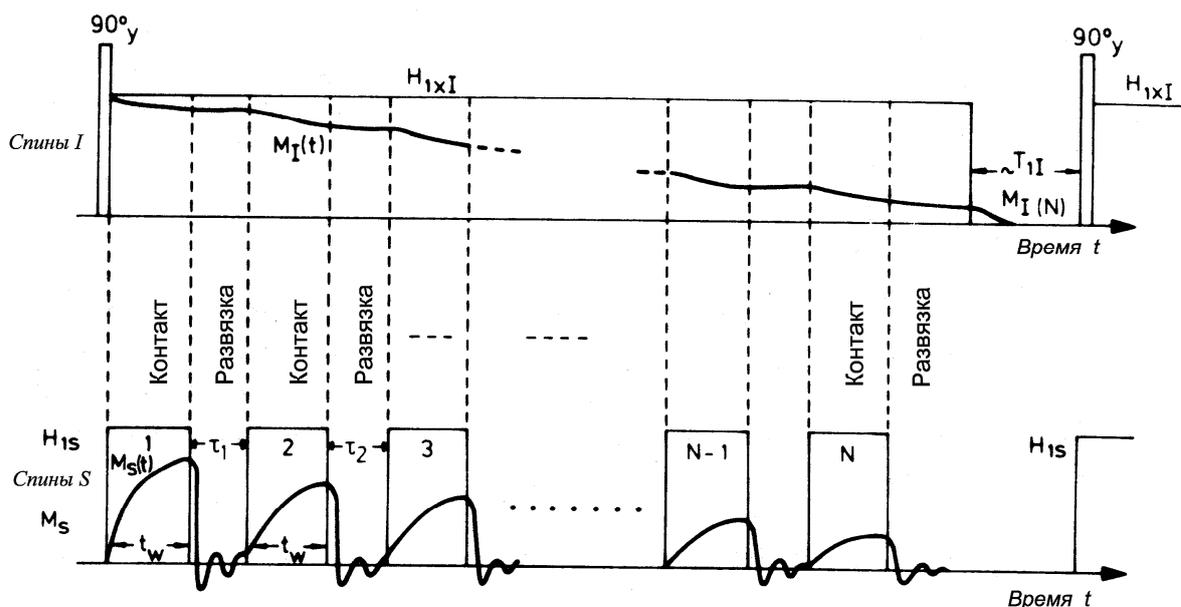


Рис. 7.5. Методика кросс-поляризации редких спинов распространенными (многоконтактный вариант)

После поляризации спинов I в магнитном поле H_0 (для этого нужно время $\sim T_{II}$) намагниченность $M_I^{(0)} = \beta_L c_I H_0$ "захватывается" с помощью последовательности спин-локинга. Как уже отмечалось, это соответствует охлаждению системы спинов I . Затем, как и в других методах двойного резонанса, система редких ядер приводится в контакт со спинами S , для чего включается р.ч. поле частоты близкой к ω_{0S} и амплитуды H_{IS} устанавливаемой в соответствии с условиями Хартмана-Хана $\gamma_I H_{II} = \gamma_S H_{IS}$. В этих условиях время установления равновесия между системами I и S - спинов (время кросс-релаксации T_{IS}) минимально. Требуемая величина р.ч. поля H_{II} зависит от дипольной ширины линии ЯМР распространенных ядер и следовательно, от конкретного вещества и условий эксперимента. Найдено, например, что двойной резонанс $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ в органических веществах требует величины поля $H_{II} = 10-12$ Э и, соответственно, $H_{IS} = 40-50$ Э.

После того, как установится состояние равновесия, намагниченности I и S - спинов во вращающейся системе координат будут определяться выражениями (7.19) и (7.20). Спад свободной индукции ядер S , наблюдаемый после выключения поля H_{IS} , записывается в памяти накопительного устройства, при продолжающемся облучении спинов I , обеспечивающем эффективную развязку $I-S$ -диполь-дипольного взаимодействия. Увеличение намагниченности спинов S в γ/γ_S раз приведет к соответствующему увеличению амплитуды ССИ по сравнению с обычным блоховским спадом свободной индукции. Чтобы достичь такого же увеличения отношения сигнал/шум за счет накопления сигнала, необходимо сложить $(\gamma/\gamma_S)^2$ сигналов ССИ, причем на запись каждого спада потребуется время $\sim T_{IS}$, которое часто значительно превышает время необходимое для поляризации распространенных спинов $\sim T_{II}$. Таким образом, уже однократная

поляризация редких ядер распространенными (кросс-поляризация) обеспечивает значительное повышение чувствительности регистрации ЯМР редких ядер. Во многих случаях достижимая при этом чувствительность оказывается достаточной и такой "одноконтактный" вариант методики успешно используется при исследовании ХС ^{13}C и других редких ядер в твердых телах. Имеется однако возможность дальнейшего увеличения эффективности методики кросс-поляризации. Для этого, после окончания записи ССИ контакт вновь повторяется, и так до тех пор, пока намагниченность спинов I , спад которой определяется временем спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат T_{1rI} и передачей поляризации системе S , существенно не уменьшится. Если пренебречь уменьшением M_I за счет первой причины (положить $T_{1rI} = \infty$, то легко найти намагниченность редких ядер после n-го шага кросс-поляризации:

$$M_S^{(N)} = \gamma_I / \gamma_S (1 - \varepsilon)^N M_S^{(0)} \quad (7.21)$$

где $M_S^{(0)} = \gamma_L C_S H_0$. Сигналы ССИ, наблюдаемые после каждого шага, складываются. Величина накопленного сигнала ССИ максимизируется при $N \rightarrow \infty$, но ясно, что отношение сигнал/шум будет максимально для некоторого определенного числа кросс-поляризаций, зависящего от отношения теплоемкостей спиновых систем I и S . Такой максимум наблюдается при $N\varepsilon \sim 1.3$ и для этого N выигрыш Q в отношении сигнал/шум по сравнению с обычной импульсной методикой при одинаковом времени выполнения эксперимента равен:

$$Q = 0.64 \gamma_I / \gamma_S \sqrt{N_I / N_S \cdot T_{1S} / T_{1I} \cdot \frac{I(I+1)}{S(S+1)}} \quad (7.22)$$

что для спинов $I = S = 1/2$ дает

$$Q = 0.64 \gamma_I / \gamma_S \sqrt{N_I / N_S \cdot T_{1S} / T_{1I} \cdot \frac{I(I+1)}{S(S+1)}} \quad (7.23)$$

Для случая $I = {}^1\text{H}$, $S = {}^{13}\text{C}$, имеем $N_I / N_S = 10^2$ и $Q \sim 25$, даже если не учитывать множителя $(T_{1S} / T_{1I})^{1/2}$. Выигрыш во времени эксперимента составляет $Q^2 \sim 10^3$ раз. Для более редких ядер теоретический выигрыш может быть еще большим, например, $10^5 - 10^6$ для ядер ^{15}N однако, полностью реализовать его обычно не удастся в силу ряда причин, основная из которых состоит в том, что намагниченность M_I во вращающейся системе координат не может сохраняться в течении времени достаточно долгого для осуществления требуемого числа кросс-поляризаций. Другая трудность экспериментального характера - нагревание образца и элементов схемы датчика за время мощного р.ч. импульса, создающего поле H_{II} . Длительность этого импульса для достижения оптимальной чувствительности должна

составлять несколько секунд и более. Указанные причины приводят к тому, что часто используется упомянутый выше одноконтный вариант методики кросс-поляризации.

Лекция 8. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Квадрупольное возмущение спектров ЯМР.

План лекции.

8.1. Квадрупольные взаимодействия в ЯМР спектрах твердых тел.

8.2. Градиент электрического поля.

8.3. Измерение химического сдвига на ядрах с квадрупольным взаимодействием.

8.1. Квадрупольные взаимодействия в ЯМР спектрах твердых тел

Ядро сферически несимметрично если его спин $I \geq 1$. Характеристика, которая описывает отклонение от симметричности, есть квадрупольный момент ядра. Квадрупольный момент Q меняется от 10^{-3} барн на 2D до 5,6 барн на ^{175}Lu . Взаимодействие квадрупольного момента с неоднородным электрическим полем окружающих его электронов и других зарядов обуславливает явление ядерного квадрупольного резонанса. Существенно, что энергия квадрупольного взаимодействия зависит от ориентации ядра по отношению к полю внешних зарядов.

Электростатическую энергию взаимодействия между ядром и окружающими его зарядами можно записать в виде:

$$E = \int \int_{V_e V_n} \frac{\rho_e \rho_n dV_e dV_n}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|} \quad (8.1)$$

здесь ρ_e, ρ_n - есть плотность распределения зарядов электронного окружения и ядра, являющиеся функциями сферических координат (τ, θ, φ), dV_e, dV_n -элементы объемов.

Знаменатель в (2.1) можно разложить в ряд по теории сферических функций

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi r_n^l}{(2l+1)r_e^{l+1}} Y_l^m(\theta_n, \varphi_n) Y_l^{-m}(\theta_e, \varphi_e) \quad (8.2)$$

$Y_l^m(\theta_n, \varphi_n) \cdots Y_l^{-m}(\theta_e, \varphi_e)$ -сферические функции. Разделяя вклады, зависящие от координат электронных и ядерных зарядов, получим выражение для энергии (8.1) в виде:

$$E = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l V_l^m Q_l^m \quad (8.3)$$

$$\text{где } V_1^{-m} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \frac{\rho_e}{r_1^{l+1}} Y_l^{-m}(\theta_1, \varphi_1) dV_1 \quad (8.4)$$

интеграл представляющий собой l -й член разложения потенциала создаваемого электронными зарядами на ядре, а

$$Q_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \frac{\rho}{r_n^l} Y_l^m(\theta_n, \varphi_n) dV_n \quad (8.5)$$

есть мультиполный момент ядра порядка l

Поскольку ядро не должно обладать электрическим дипольным моментом, то для нечетных значений l интеграл (8.5) обращается в нуль и в сумме (8.3) остаются только члены с четными значениями. В этом случае первый член в сумме (8.3) представляет собой электростатическое взаимодействие точечных зарядов ядра и электрона и не зависит от формы и ориентации ядра, поэтому не представляет интереса для нашего случая.

Второй член $\sum_{m=-2}^{m+2} V_2^{-m} Q_2^m$ есть квадрупольное взаимодействие. Следующий

$\sum_{m=-4}^{m+4} V_4^{-m} Q_4^m$ - гексадекапольное взаимодействие. Необходимо отметить, что члены входящие в сумме (8.3) быстро уменьшаются с увеличением l , в соответствии с фактором $(\tau_n/\tau_1)^l$. Поэтому до сих пор не было получено достоверных экспериментальных данных о наличии гексадекапольных взаимодействий.

Будем в дальнейшем рассматривать только квадрупольное взаимодействие:

$$E_Q = \sum_{m=-2}^2 V_2^{-m} Q_2^m \quad (8.6)$$

Классическую плотность ядерного заряда ρ_n можно заменить на значение оператора плотности заряда в каждой точке r_n

$$\hat{\rho}_n = \sum_j e_j \delta(r_n - r_j) \quad (8.7)$$

здесь $e_j = e$ - для протона и нуль для нейтрона, r_j - координата j -го нуклона ядра. Если выражение для оператора плотности заряда подставить вместо классической величины ρ_n в (8.5) получим выражение для ядерного оператора:

$$\hat{Q}_2^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_j e_j r_j^2 Y_2^m(\theta_j, \varphi_j) \quad (8.8)$$

использование определения δ - функции предполагает, что суммирование в (8.8) производится только по зарядам протонов. По аналогии значение электронного оператора можно записать в виде:

$$V_2^{-m} = -e \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{i=1}^N r_i^{-3} Y_2^{-m}(Q_i, \varphi_i) \quad (8.9)$$

в этом выражении $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ координаты i электрона.

Из выражений для операторов \hat{Q}_2^m и V_2^{-m} (8.8, 8.9) видно, что они преобразуются при повороте системы координат как сферические функции, следовательно являются тензорными операторами второго ранга. Компоненты тензора квадрупольного момента в декартовых координатах можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} Q_2^0 &= \frac{e}{2} \sum (3z_j^2 - r_j^2); \\ Q_2^{\pm 1} &= \frac{e\sqrt{6}}{2} \sum_j z_j (x_j \pm i y_j) \\ Q_2^{\pm 2} &= \frac{e\sqrt{6}}{4} \sum_j (x_j \pm i y_j)^2 \end{aligned} \quad (8.10)$$

Здесь суммирование производится по всем протонам ядра, а ядро представляется как многочастичная система, и радиоспектроскопии существенном считается только пространственная переориентация ядра, поэтому необходимо значения в выражении (8.10) выразить через состояние со спином \vec{I} и переменными проекциями ядерного спина m

Тензорный оператор (8.10) имеет для ядерных состояний с различными $I_z = m$ те же матричные элементы, что и образованный из компонент вектора \vec{I} :

$$\begin{aligned} Q_2^0 &= \frac{A}{2} (3I_z^2 - I(I+1)) \\ \hat{Q}_2^{\pm 1} &= \frac{A\sqrt{6}}{4} \{I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z\} \\ \hat{Q}_2^{\pm 2} &= \frac{A\sqrt{6}}{4} (I_{\pm})^2 \end{aligned} \quad (8.11)$$

где $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$. Постоянная величина A выражается через, среднее значение оператора Q_2^0 и равна:

$$A = \frac{eQ}{I(2I-1)} \quad (8.12)$$

Здесь принято обозначение, что eQ - ядерный квадрупольный момент - есть

$$eQ = \langle I | e \sum (3z_j^2 - r_j^2) | I \rangle \quad (8.13)$$

Аналогичное преобразование можно произвести для оператора V_2^{-m} из (8.9) и записать его в декартовых координатах в виде:

$$\begin{aligned} V_2^0 &= \frac{1}{2} q_{zz}; \\ V_2^{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (q_{xz} \pm i q_{yz}) \\ V_2^{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (q_{xx} - q_{yy} \pm 2q_{xy}) \end{aligned} \quad (8.14)$$

$$\text{где } q_{\alpha\beta} = -\sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{e}{r_i} = -\sum_i \frac{l_i(3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r_i^2)}{r_i^5}$$

есть компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) Для твердого тела обычно вместо операторов $q_{\alpha\beta}$ рассматривают их средние значения в состояниях, соответствующих заданной величине орбитального момента электрона l , т.е. градиент электрического поля на ядре трактуется классически.

Объединяя выражения (8.14) и (8.11), (8.12) можно записать оператор квадрупольного взаимодействия (8.6) в виде:

$$\mathcal{H} = \frac{eQq}{4I(2I-1)} [V_0(3I_z^2 - I^2) + V_+(I_-I_z + I_zI_-) + V_-(I_+I_z + I_zI_+) + V_+I_-^2 + V_-I_+^2] \quad (8.15)$$

Если теперь выбрать в качестве системы координат главные оси симметричного тензора $q_{\alpha\beta}$, т.е. $q_{xy} = q_{xz} = q_{yz} = 0$ и $|q_{zz}| > |q_{yy}| > |q_{xx}|$ учесть условие, что плотность электронного заряда на ядре отсутствует $q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0$ (уравнение Лапласа) Тогда тензор ГЭП будет определяться

$$\text{двумя параметрами: } eq = q_{zz} \quad \eta = \frac{|q_{xx} - q_{yy}|}{q_{zz}} \quad (8.16)$$

где eq - градиент электрического поля, а η - параметр асимметрии тензора ГЭП, причем $\eta = 0$ при $q_{xx} = q_{yy}$ и $\eta = 1$ при $q_{yy} = q_{zz}$ т.е. $0 \leq \eta \leq 1$

В этой системе координат гамильтониан квадрупольного взаимодействия переписывается в виде:

$$\mathcal{H} = \frac{eQq}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (8.17)$$

Из (8.17) видно, что уровни энергии и соответствующие частоты квадрупольного взаимодействия будут существенно зависеть от значения спина ядра. Такие изменения происходят в следствии различия в величинах градиента электрического поля. ГЭП на ядре может определяться совокупностью различных вкладов. Это могут быть электрические заряды соседних ионов, мультипольные вклады окружающих атомных групп, электроны исследуемого атома.

8.2. Градиент электрического поля

Характеристикой окружения ядра является q – градиент электрического поля: В общем случае эта величина представляет собой тензор второго ранга:

$$q = \begin{pmatrix} q_{xx} & q_{xy} & q_{xz} \\ q_{yx} & q_{yy} & q_{yz} \\ q_{zx} & q_{zy} & q_{zz} \end{pmatrix} \quad (8.18)$$

$$\text{где } q_{xx} = \frac{\partial E_x}{\partial x} \quad (8.19)$$

E – напряженность электрического поля.

$$q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0 \quad (8.20)$$

Из экспериментов ЯМР получают весь тензор (8.18), затем его диагонализуют и выделяют две главные части:

1. величину и направление диагональных компонент тензора

$$q = \begin{pmatrix} q_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & q_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & q_{zz} \end{pmatrix} \quad (8.21)$$

Ориентация главных компонент – нахождение направляющих углов между осями элементарной ячейки кристалла и компонентами тензора ГЭП.

q_{zz} всегда делают больше чем q_{xx} и q_{yy}

2. η – параметр асимметрии.

$$\eta = \left| \frac{q_{yy} - q_{xx}}{q_{zz}} \right| \quad (8.22)$$

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad (8.23)$$

Градиент электрического поля характеризует окружение ядра и складывается из его ближайшего электронного окружения и из зарядов и расположения ядер вокруг него.

Из квадрупольного взаимодействия мы можем получить информацию об электронном и ядерном окружении исследуемого ядра.

Гамильтониан в случае квадрупольного возмущения равен:

$$H = H_s + H_Q = \gamma \hbar H_0 I_z + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I(I+1)) \quad (8.24)$$

H_s – гамильтониан зееманского взаимодействия (ядро в магнитном поле), e – заряд электрона, I – спин,

Квадрупольное взаимодействие зависит от градиента и квадрупольного момента и меняется в частотном интервале от десятых долей кГц до сотен МГц. В результате в ЯМР рассматривают квадрупольное взаимодействие

линий в случае, когда $H_Q \ll H_z$. Если $H_Q \approx H_z$, то применяем метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР).

Будем рассматривать малые возмущения. Тогда энергию можно разложить в ряд:

$$E_m = E_m^0 + E_m^1 + E_m^2 + \dots \quad (8.25)$$

E_m^i – поправки энергии, соответствующие порядки теории возмущения.

Введем обозначения:

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (8.26)$$

$$\mu = \cos \Omega \quad (8.27)$$

$$a = I(I + 1) \quad (8.28)$$

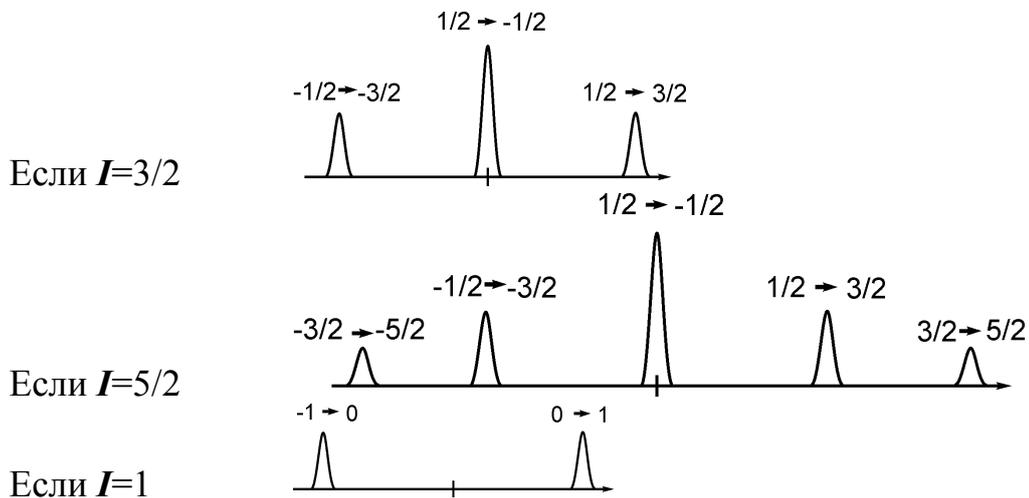
$$\nu_{\text{кв}} = \frac{3e^2 q Q}{2\pi 2hI(2I - 1)} \quad (8.29)$$

Тогда слагаемые выражения (8.25) можно переписать как:

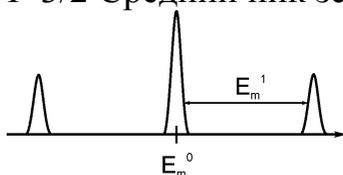
$$E_m^0 = -h\nu_0 m \quad (8.30)$$

$$E_m^1 = \frac{1}{4} h\nu_{\text{кв}} (3\mu^2 - 1) \left(\mu^2 - \frac{a}{3} \right) \quad (8.31)$$

$$E_m^2 = -mh \frac{\nu_{\text{кв}}^2}{12\nu_0} \left(\frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) (8m^2 - 4a + 1) + \frac{3}{8} (1 - \mu^2) (-2m^2 + 2a - 1) \right) \quad (8.32)$$



$I=3/2$ Средний пик зеемановское взаимодействие.



В первом приближении теории возмущения квадрупольное взаимодействие приводит к расщеплению линий ЯКР. Если выполнять

ориентационные исследования, то можно определить величину и ориентацию градиента электрического поля (q) относительно осей кристалла.

Если градиент большой, то это приводит к смещению центрального компонента спектра. Из ориентационной зависимости смещение центральной компоненты спектра во втором порядке теории взаимодействия между определенными параметрами квадрупольного взаимодействия. В этом случае возникают сложности по разделению квадрупольного взаимодействия и химического сдвига.

8.3. Измерение химического сдвига на ядрах с квадрупольным взаимодействием

Предыдущее рассмотрение ЯМР высокого разрешения в твердых телах показывает, что с помощью импульсных последовательностей - WHH-4 и двумерной Фурье-спектроскопии можно определить химический сдвиг для $I = 1/2$. Для $I = 1$ была предложена специальная методика – двух квантовая ЯМР спектроскопия.

Теория этого метода основана на введении эффективных спинов, аналогичных спину $I = 1/2$.

Введем I_z в соответствии с формулами:

$$I_{z1} = \frac{1}{2} I_z \quad (8.33)$$

$$I_{z2} = \frac{1}{2} (I_x I_y + I_y I_x) \quad (8.34)$$

$$I_{z3} = -\frac{1}{2} (I_x^2 - I_y^2) \quad (8.35)$$

Для этих спинов выполняется коммутационное соотношение:

$$[I_{zj} I_{zk}] = i I_{zl} \quad (8.36)$$

$j, k, l = 1, 2, 3$.

В результате можно построить гамильтониан для этих операторов в виде:

$$H = -2\delta\omega I_{z1} - \frac{\omega_1^2}{\omega_{кв}} I_{z3} \quad (8.37)$$

В этой формуле $\delta\omega$ – смещение от резонансной частоты.

ω – радиочастота $\omega_l = \gamma H_l$, $\omega_{кв}$ – квадрупольный сдвиг

Гамильтониан (8.37) соответствует гамильтониану с $I = 1/2$, если облучение проводится с расстройкой от резонанса.

Условие девяностоградусного импульса:

$$\frac{\omega^2}{\omega_{кв}} t_u = \frac{\pi}{2} \quad (8.38)$$

Используя эту теорию, была предложена соответствующая импульсная последовательность. Данная последовательность аналогична описываемой ранее 2D–спектроскопии. В результате получаем спектры высокого разрешения ядер с квадрупольными моментами.

На практике данная последовательность и её аналоги позволяют выделить химический сдвиг для $I > 1/2$.

Лекция 9. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Механизмы релаксации.

План лекции.

9.1. Механизмы релаксации

9.2. Релаксация во вращающейся системе координат

9.1. Механизмы релаксации

Краткое и вполне адекватное изложение механизмов релаксации, т. е. процессов, посредством которых спиновая система приходит в равновесие со своим окружением, дано Фарраром и Беккером. Важнейшим механизмом релаксации в чистых жидкостях является релаксация за счет быстрого вращательного и поступательного движения атомов и молекул. Этот же механизм часто играет важную роль и в твердых телах. При движении молекул движущиеся ядерные спины создают флуктуирующее магнитное поле. Если в спектре этих флуктуирующих полей имеются частоты, близкие к резонансной частоте ω_0 , то это будет приводить к переходам между ядерными уровнями, т. е. релаксации макроскопического вектора M . Обозначим флуктуирующее магнитное поле через h . Действие его фурье-компоненты с частотой $\sim \omega_0$ аналогично действию поля H_1 генерируемого в спектрометре. Запишем h в виде

$$h = ih_x + jh_y + kh_z, \quad (9.1)$$

где i, j, k — орты осей X, Y, Z .

Изменение ориентации вектора M под действием магнитного поля определяется векторным произведением $[Mh]$. Во вращающейся системе координат

$$\begin{aligned} [M' h'] &= [(iM'_x + jM'_y + kM'_z)(ih'_x + jh'_y + kh'_z)] = \\ &= i(M'_y h'_z - M'_z h'_y) + j(M'_z h'_x - M'_x h'_z) + k(M'_x h'_y - M'_y h'_x). \end{aligned} \quad (9.2)$$

Отсюда видно, что во вращающейся системе координат компоненты h_x обеспечивают релаксацию M_y и M_z , а h'_y — ответственны за релаксацию M_x и M_z . Иначе говоря, h'_x и h'_y участвуют как продольных релаксационных процессах для T_1 , так и в поперечных — для T_2 . В то же время флуктуации h_z эффективно взаимодействуют только с поперечными компонентами — M'_x и

M'_y , поэтому они вызывают лишь релаксацию, определяемую временем T_2 . Таким образом, продольная релаксация T_1 связана только с флуктуациями магнитного поля, имеющего компоненты по осям x' и y' , т. е. в поперечной плоскости, тогда как поперечная релаксация T_2 определяется всеми тремя компонентами h . Продольные компоненты h'_z и h_z равны между собой в лабораторной и вращающейся системах координат; в то же время наиболее эффективные с точки зрения воздействия на вектор M компоненты h'_x и h'_y , покоящиеся во вращающейся системе координат, в лабораторной будут вращаться с частотой $\sim \omega_0$. Значит, на T_1 могут влиять только высокочастотные процессы, имеющие компоненты h'_x и h'_y вблизи частоты ω_0 . Эти же высокочастотные процессы влияют и на T_2 . Относительно низкочастотные процессы, имеющие компоненты $h_z = h'_z$, влияют только на T_2 . Поэтому при наличии сравнительно медленных процессов, как химический обмен, молекулярная диффузия и т. п., часто оказывается, что $T_2 \ll T_1$

Для количественного описания процессов релаксации обычно вводят функцию спектральной плотности $J(\omega)$, которая характеризует спектр флуктуационных частот и связана преобразованием Фурье с функцией корреляции $G(t)$:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(i\omega t) dt \quad (9.3)$$

где временная зависимость $G(t)$ определяется временем корреляции τ_c :

$$G(t) = G(0) \exp(-t/\tau_c) \quad (9.4)$$

Поскольку $G(0) \sim kr^{-6}$, где k - численный коэффициент, r - расстояние между спинами, подстановка (9.4) в (9.3) и непосредственное интегрирование дает

$$J(\omega) = \frac{2kr^{-6}\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (9.5)$$

Отсюда видно, что спектральная плотность $J(\omega)$ данной частоты ω имеет максимум при $\tau_c \sim 1/\omega$, т. е. когда время корреляции равно периоду ларморовской частоты. Как было показано еще в ранней теории Бломбергена, Парселла и Паунда (БПП), зависимость скорости релаксации $1/T_1$ от времени корреляции τ_c в температурном диапазоне, где эта скорость определяется движением атомов, описывается выражением типа (9.6), а именно:

$$1/T_1 \sim \frac{S_2\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} \quad (9.6)$$

где S_2 — второй момент линии ЯМР. Согласно формуле (9.6), справедливой как для жидкостей, так и для твердых тел, скорость релаксации максимальна при условии $\omega_0\tau_c \approx 1$. Поскольку τ_c зависит от температуры

$$\tau_c = \tau_0 \exp(V_0/kT) \quad (9.7)$$

температурные зависимости T_1 проходят через минимум, причем положение этого минимума зависит от частоты. Таким образом, ЯМР обладает двумя возможностями для исследования внутренних движений в твердых телах: первая связана с изучением сужения линий за счет движения, а вторая - с измерением T_1 вблизи минимума. При этом следует учитывать, что сужение линий за счет движения происходит при временах корреляции $\tau_c \leq T_2 \sim \Delta\omega^{-1}$ ($\Delta\omega$ - ширина линии), в то время как минимум T_1 наблюдается в области времен корреляции $\tau_c \sim \omega_0^{-1}$. Поскольку в сильных магнитных полях, обычно применяемых в спектрометрах, ларморовская частота ω_0 сравнительно велика, второй способ дает возможность исследовать относительно быстрые движения, у которых τ_c мало.

Ситуация может быть значительно улучшена, если воспользоваться методикой изучения «сверхмедленных» движений с помощью так называемого времени спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат $T_{1\rho}$. Как можно видеть из уравнений (9.9) и (9.7), понижение ларморовской частоты ω_0 сдвигает минимум T_1 в сторону низких температур, что дает в принципе возможность обнаружения и исследования более медленных движений, наблюдение которых при высоких температурах может быть затруднено. Однако значительно уменьшить ω_0 за счет понижения магнитного поля обычно не удастся из-за резкого снижения чувствительности. В то же время использование метода сверхмедленных движений позволяет, как будет показано, работать с малыми эффективными полями и малыми ларморовскими частотами во вращающейся системе координат без заметной потери чувствительности.

9.2. Релаксация во вращающейся системе координат

Исследование релаксации во вращающейся системе координат позволяет изучать очень медленные движения за счет того, что минимум T_1 сдвигается в сторону низких температур. В лабораторной системе координат спин-решеточное время релаксации T_1 характеризует скорость изменения намагниченности вдоль зеemanовского поля H_0 . Поскольку в ВСК роль зеemanовского поля играет эффективное поле $H_{эф}$, поэтому $T_{1\rho}$ в этом случае характеризует скорость изменения намагниченности вдоль направления H_1 т. е. вдоль оси x' в ВСК. Мы можем в эксперименте ориентировать M' вдоль H_1 различными способами. Одним из наиболее распространенных является «спин-локинг», рассмотренный ранее. В течение времени пока длится импульс, создающий спин-локинг, ядерная намагниченность, повернутая в плоскость $x'y'$, распадается с характеристическим временем $T_{1\rho}$. Если радиочастотное поле много больше локального поля h , так что выполняется условие $H_0 \gg H_1 \gg h$, то для $T_{1\rho}$ (если это время определяется диффузионной или реориентационной подвижностью, можно получить уравнение, аналогичное соответствующему теории БПП. Физически это легко понять. Поскольку в ВСК роль, постоянного магнитного поля H_0 играет радиочастотное поле H_1 , в данном случае подвижность приводит к

релаксационным процессам не только на ларморовской частоте ω_0 , но и на частоте

$$\omega_1 = \gamma H_1 \quad (9.8)$$

При условии $\omega_0 \tau_c \gg 1$, т. е. при достаточно низких температурах, соответствующее уравнение можно записать в виде

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{r \tau_c}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2}, \quad (9.9)$$

где r — константа. Как видно из уравнения (9.9), минимум T_1 наступает при условии $\tau_c \approx 1/\gamma H_1$, что, поскольку $H_1 < H_0$, соответствует значительно большим временам корреляции τ_c по сравнению с временами корреляции, соответствующими минимуму T_1 в лабораторной системе координат. Значит, исследование $T_{1\rho}$ позволяет изучать подвижность при значительно более низких температурах.

Рассмотрим случай, когда $H_{эф}$ достаточно мало, поэтому во вращающейся системе координат зеэмановская и дипольная системы сильно взаимодействуют между собой. Если среднее время между перескоками спина за счет диффузии из одного положения в другое удовлетворяет условию $\tau_c > T_2$, то диффузионный вклад в $T_{1\rho}$ определяется выражением

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{2h_d^2(1-p)}{\tau_c(H_1^2 + h_d^2)} \quad (9.10)$$

где h_d — среднее дипольное локальное поле, которое может быть записано в виде $h_d^2 = S_2 / 3$, где S_2 — второй момент. Величина P в (9.10) определяется структурой кристалла:

$$P = \frac{\sum_g (D_{gn}^2 + \sum_i D_{in} D_{ig})}{A \sum_n D_{in}^2} \quad (9.11)$$

где $D_{ij} = \frac{\gamma^2 \hbar^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})}{2r_{ij}^2}$; n соответствует начальному положению

спина перед диффузионным перемещением, а g - конечному; A - число равновероятных положений, в которые может перескочить ядро из положения n . Для рассматриваемого механизма диффузии по вакансиям A равно числу ближайших соседей и сумма по g берется по всем ближайшим соседям. Когда $H_1 \gg h_d$, формула изменяется:

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{3h_d^2(1-p)}{2\tau_c(H_1^2 + \frac{3}{4}h_d^2)} \quad (9.12)$$

Скорость релаксации в ВСК за счет реориентационного движения молекул определяется выражением

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{2h_d^2(1-p)}{\tau_c(H_1^2 + h_d^2)} \quad (9.13)$$

Где τ_c - среднее время между поворотами молекул в среднее положение, а P_I – структурный параметр, который может меняться в пределах от нуля до единицы.

Лекция 10. Ядерный магнитный резонанс твердого тела. Практическое применение ЯМР в твердых телах.

План лекции.

10.1. Структурные особенности, проявляющиеся в спектрах ЯМР.

10.2. Структура кристалла и химический сдвиг.

10.3. Исследование фазовых переходов.

10.1. Структурные особенности, проявляющиеся в спектрах ЯМР

Исследование структуры кристаллов с обособленными группами ядер методом моментов было показано в лекции 4. Этот метод не исчерпывает всех возможностей определения тех или иных структурных характеристик кристаллов с помощью ЯМР. Сведения о реориентации и диффузии молекул в кристаллах, градиенты электрических полей, тензоры химического сдвига также несут в себе определенную структурную информацию.

Рассмотрим, как проявляются все указанные явления, на примере исследования только одного кристалла Cs_2HgBr_4 .

Изучение кристаллов типа A_2BX_4 со структурной несоразмерностью методом ЯМР проводились в основном на ядрах ^{87}Rb и относится к измерениям сдвига второго порядка центральной компоненты спектра. Поскольку ядра ^{87}Rb обладают высокой ЯМР-чувствительностью, и в данных кристаллах имеет место большое квадрупольное взаимодействие, эти эксперименты оказались весьма чувствительными к изменениям локального окружения ядер при фазовых переходах.

Кристаллы типа A_2BX_4 , например Rb_2ZnBr_4 и Rb_2ZnCl_4 , в которых имеет место изменение объема элементарной ячейки в низкотемпературной фазе, можно считать хорошо изученными во всей области существования несоразмерной фазы. Представляет также интерес исследование кристаллов со структурной несоразмерностью, в которых не происходит умножения параметра элементарной ячейки в низкотемпературной фазе: Cs_2CdBr_4 , Cs_2HgBr_4 , Cs_2HgCl_4 .

Кристаллы тетраброммеркуроата цезия Cs_2HgBr_4 , имеющие в исходной фазе ромбическую структуру с пространственной группой $Pnma$ с параметрами элементарной ячейки $a=10.237(2)$, $b=7.918(1)$, $c=13.882(3)$ Å при $Z=4$, претерпевают последовательность из нескольких фазовых переходов.

На рисунке 10.1 представлена элементарная ячейка данного кристалла.

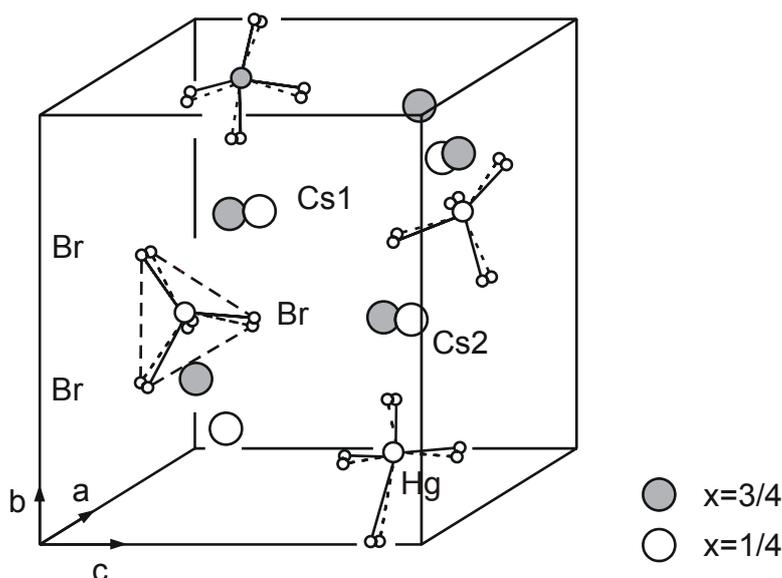


Рис. 10.1. Структура кристалла Cs_2HgBr_4 . Два структурно-неэквивалентных атом цезия изображены сферами наибольшего размера. Hg октаэдрически окружен атомами брома

В большей части работ, посвященных исследованию этого вещества, рассматривается фазовый переход при $T=243,2$ К и особенности структуры этого кристалла в промежуточной фазе в интервале температур $243.2 \dots 230$ К. Ниже $T_c=230$ К кристалл имеет моноклинную структуру с пространственной группой $P2_1/n$ при неизменном по отношению к исходному объему элементарной ячейки. Следующий фазовый переход связан с дальнейшим понижением симметрии до группы $P1$.

Исследования спектра ЯМР ^{133}Cs в различных фазах позволили получить новую информацию о последовательности переходов в этом кристалле, происходящих при этом изменениях квадрупольного взаимодействия и магнитного экранирования ядер (МЭЯ), природе несоизмеримой фазы.

Для ЯМР- эксперимента выбирались оптически однородные образцы размером $1-1.5$ см³; плоскости перпендикулярные кристаллографическим осям a , b , c .

Изотоп ^{133}Cs имеет сравнительно малый квадрупольный момент и низкое гидромагнитное отношение. В силу специфических зависимостей химического и квадрупольного сдвигов центральной компоненты спектра ЯМР от ларморовской частоты и для увеличения отношения сигнал/шум одновременное измерение тензоров ГЭП и ХС целесообразно проводить в сильном магнитном поле. При этом параметры первого тензора определяются из ориентационных зависимостей квадрупольных расщеплений.

ЯМР- эксперименты проводились с использованием сверхпроводящего соленоида с индукцией 5Тл ($\nu_0 = 27.9$ МГц) на автоматизированном спектрометре широких линий.

В необходимых случаях проводилось многократное (до 256) накоплений ЯМР сигнала и его машинное интегрирование. Угловые зависимости квадрупольных расщеплений и частоты центральной компоненты в спектре ЯМР ^{133}Cs записывались при различных масштабах развертки.

Сравнительно небольшая величина квадрупольного взаимодействия ядер ^{133}Cs позволила записать весь спектр (7 линий, $I=7/2$) для каждого магнитно- неэквивалентного иона цезия при соответствующих величинах развертки поля. Пример спектра ЯМР ^{133}Cs приведен на рисунке 10.2.

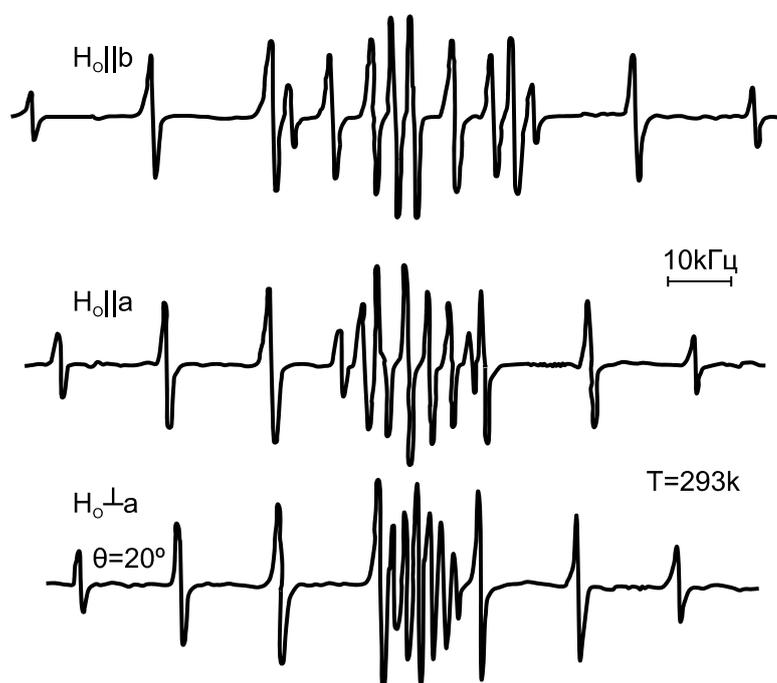


Рис. 10.2. Вид спектра ЯМР ^{133}Cs со спином $I=7/2$ при различных ориентациях кристалла относительно магнитного поля

Это дало возможность идентифицировать линии, соответствующие всем переходам в спектре ЯМР ^{133}Cs . Для определения тензоров ГЭП проводились измерения частот сателлитов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) в спектре. Такой эксперимент имеет ряд преимуществ по сравнению с измерением сдвига второго порядка центральной линии по нескольким причинам. Во-первых, величина квадрупольного расщепления связана с компонентами тензора ГЭП простыми соотношениями, и имеется возможность определения компонент тензора непосредственно в лабораторной системе координат X, Y, Z ($a||x, b||y, c||z$). Это не выполняется для квадрупольного сдвига второго порядка, который выражается более сложным способом через квадратичные формы тензора ГЭП.

На рисунке 10.3 показаны ориентационные зависимости квадрупольных расщеплений ближайших сателлитов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) при вращениях кристалла относительно трех кристаллографических осей.

Характер полученных тензоров ГЭП соответствует локальной симметрии положения ионов Cs в структуре параэлектрической фазы кристалла Cs₂HgBr₄.

10.2. Структура кристалла и химический сдвиг

Соотношение между квадрупольным расщеплением (~10 кГц) и резонансной частотой показывает, что влиянием сдвига второго порядка на положение центральной компоненты ($1/2 \rightarrow -1/2$) спектра можно пренебречь. Следовательно, наблюдаемая в эксперименте зависимость частоты центральной линии спектра ЯМР ¹³³Cs от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле обусловлена анизотропией магнитного экранирования.

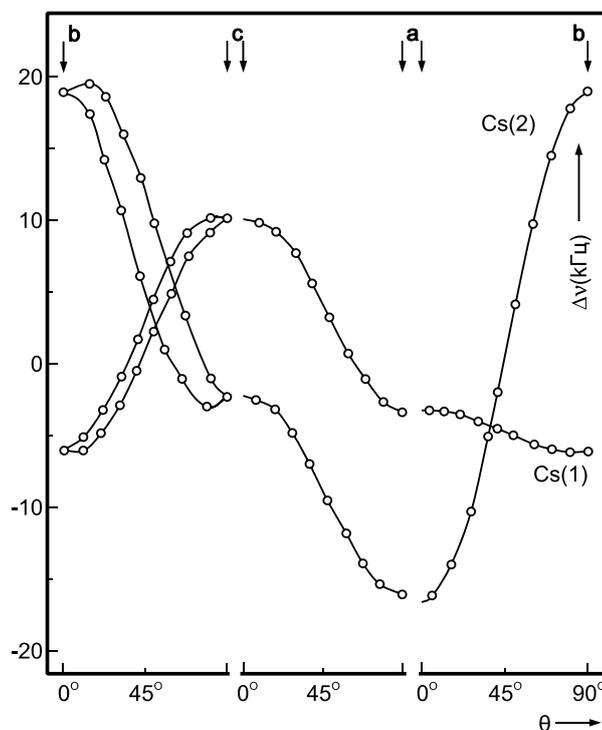


Рис. 10.3 Ориентационные зависимости квадрупольных расщеплений ближайших сателлитов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) при вращениях кристалла относительно трех кристаллографических осей кристалла

Ориентационные зависимости этой величины показаны на рисунке 10.4.

Величина магнитного поля 5 Тл оказалась вполне достаточной для регистрации различий в магнитном экранировании ядер ¹³³Cs находящихся в различных кристаллических позициях. Вследствие взаимодействия ядер Cs с ядрами Вг дипольная ширина линии составляет 500-700 Гц. К сожалению, это обстоятельство не позволило нам зарегистрировать магнитную неэквивалентность ни в одном из структурных положений ядер Cs.

Ион Cs имеет довольно "мощную" электронную оболочку и, как следствие, большую величину магнитного экранирования ядра ^{133}Cs . Именно по этой причине нам удалось определить тензор ХС в Cs_2HgBr_4 .

Небольшая величина квадрупольного момента ядра ^{133}Cs , являющаяся одной из причин относительной малости квадрупольного взаимодействия ядер ^{133}Cs , позволила измерить эффекты первого порядка. В силу этих двух причин ядро ^{133}Cs в данном кристалле (Cs_2HgBr_4) является весьма удобным для разделения квадрупольных эффектов и магнитного экранирования в спектрах ЯМР в высоком магнитном поле.

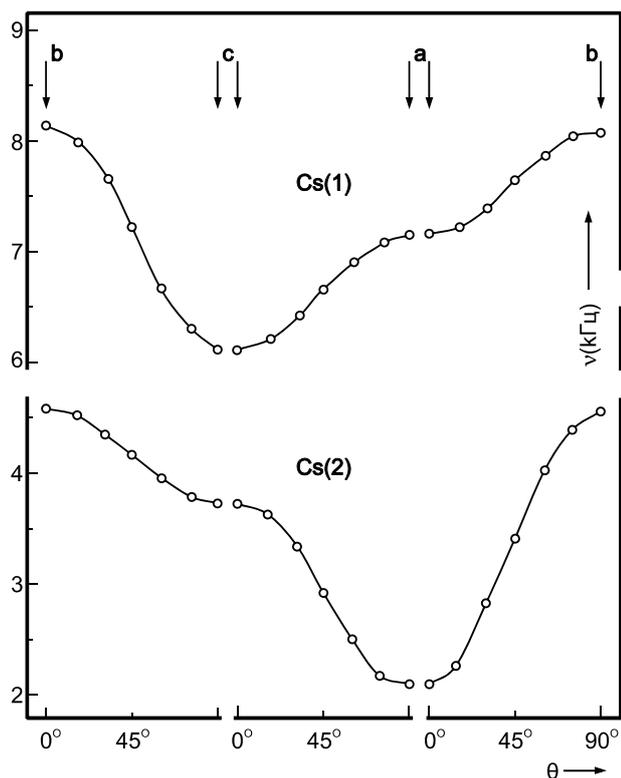


Рис.10.4. Ориентационные зависимости магнитного экранирования при различных ориентациях кристалла относительно магнитного поля

Параметры тензора ГЭП на ядре определяются симметрией всей решетки и ближайшим электронным окружением. Параметры тензора ХС в большей степени определяются вторым фактором, который так же может не зависеть от решетки. Анализируя параметры тензоров ГЭП и ХС, мы можем выяснить степень влияния решетки и ближайшего электронного окружения на характер сверхтонких взаимодействий ядер, находящихся в том или ином локальном окружении.

Константа квадрупольной связи на одном из неэквивалентных ядер Cs в два раза больше, чем на другом, при этом параметры асимметрии также существенно отличаются. Значения параметров асимметрии тензоров ХС и ГЭП соответствующих ядер цезия в одном случае (Cs(2)) весьма близки, а в другом (Cs(1)) отличаются в три раза.

10.3. Исследование фазовых переходов

Для изучения природы фазовых переходов проведены измерения температурных зависимостей спектров ЯМР ^{133}Cs . Многокомпонентность спектров усложняла проведение температурных измерений, поэтому была выбрана ориентация $\alpha \perp B_0$, $\angle b$, $B_0 = 20^\circ$ как наиболее удобную. Изучалась форма линии сателлитных переходов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) ядер в позиции Cs(2) в зависимости от температуры показано на рисунке 10.5

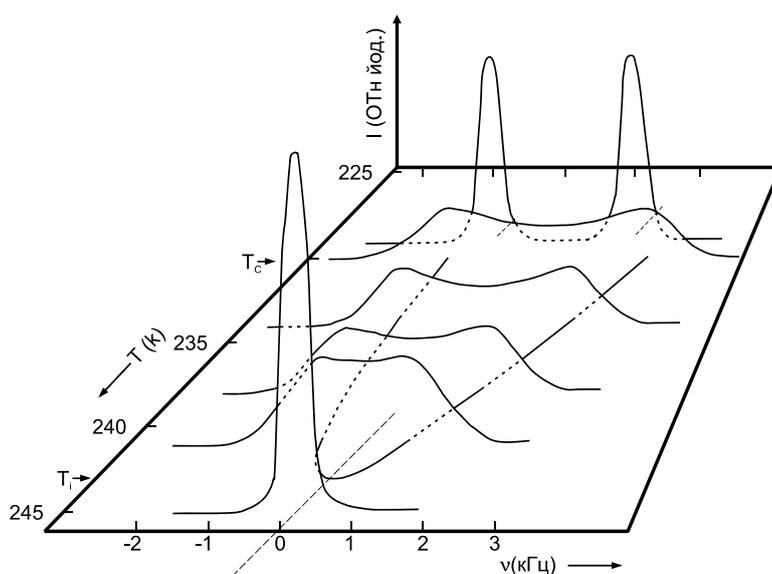


Рис. 10.5. Форма линии сателлитных переходов в зависимости от температуры

В окрестностях точки $T=243$ К происходит расщепление всех боковых линий и значительное уменьшение их интенсивности. Изменения в спектре носят постепенный характер, что указывает на вторичность фазового перехода. Изображенная на рисунке 10.5 экспериментальная зависимость формы линии ЯМР ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$), соответствующая Cs(2), однозначно подтверждает наличие несоизмерной фазы в интервале температур 243,2...230 К. Подобные результаты методом ЯМР в кристалле Cs_2HgBr_4 получены впервые.

Модуляция смещений атомов плоской волной с периодом несоизмерным соответствующему параметру элементарной ячейки исходной фазы приводит к спектральному распределению, ограниченному пиками интенсивности. Такую форму спектра наблюдается в эксперименте (рис.10.5).

С понижением температуры расстояние $\delta\nu$ между пиками частотного распределения увеличивается, так что центр тяжести спектра лежит на продолжении “парафазной” линии. Детальные исследования в близкой

окрестности низкотемпературного фазового перехода ($T_c=230$ К) показали, что не происходит существенного изменения формы линии и не появляются дополнительные линии внутри частотного континуума. Это однозначно указывает на отсутствие решетки фазовых солитонов и на применимость модели плосковолновой модуляции во всей области несоразмерной фазы в кристалле Cs_2HgBr_4 . Форма линии остается симметричной в интервале 243,2...230 К. Температурное изменение расщепления также остается строго симметричным относительно частоты центрального ($1/2 \rightarrow -1/2$) перехода в параэлектрической фазе, следовательно существует линейная связь расщепления с параметром порядка, характеризующим фазовый переход. Приведенная на рисунке температурная зависимость квадрупольного расщепления позволила определить критический индекс параметра порядка β , который оказался равным 0,5, что соответствует приближению молекулярного поля.

Анализ ориентационных зависимостей квадрупольных расщеплений и полученных из них параметров тензоров в ГЭП в низкотемпературной фазе показывает, что изменения тензоров при фазовом переходе сводится к их развороту. Результаты анализа этих данных не противоречат пространственной группе $P2_1/n$ с учетом образования доменной структуры.

Поворот тензора в низкотемпературной фазе, по-видимому, связан с поворотом всех тетраэдров $HgBr_4$ вокруг оси **a** на угол $\sim 8^\circ$ и их смещением вдоль оси **b**. Отсутствует поворотов тетраэдров $HgBr_4$ вокруг оси **c**, что сказывается на различии углов поворота тензора ГЭП на ^{133}Cs вокруг осей **a** и **c**.

В параэлектрической фазе обе структурно-неэквивалентные позиции иона цезия являются частными (находятся на плоскости симметрии *m*). Характер ориентационных зависимостей и появление двух отличных от нуля недиагональных компонент тензоров ГЭП в обеих решеточных позициях $Cs(1)$ и $Cs(2)$ однозначно указывают на переход ионов в общее положение в структуре низкотемпературной фазы. Некоторое увеличение параметра η тензора ГЭП на $Cs(2)$ говорит о понижении локальной симметрии этой позиции. О позиции $Cs(1)$ в структуре низкотемпературной фазы можно сделать заключение, что при переходе иона в частное положение его локальная симметрия практически не изменяется.

Лекция 11. Ядерные взаимодействия в собственных полях. Ядерный квадрупольный резонанс.

План лекции.

11.1. Случай сильного квадрупольного взаимодействия.

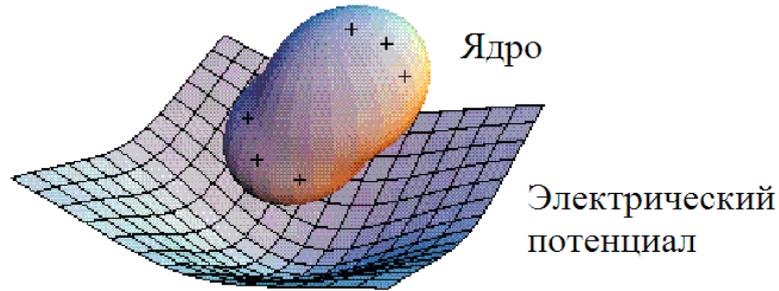
11.2. Градиент электрического поля.

11.3. Температурная зависимость частот ЯКР.

11.4. Времена релаксации.

11.1.Случай сильного квадрупольного взаимодействия

ЯКР – наблюдение ядерных переходов, возникающих из-за электрического взаимодействия квадрупольных молекул ядра с градиентом электрического поля.



ЯКР наблюдается, когда квадрупольное взаимодействие гораздо больше, зеемановского.

Оператор квадрупольного взаимодействия можно записать в виде:

$$\mathcal{H} = \frac{eQq}{4I(2I-1)} [V_0(3I_z^2 - I^2) + V_+(I_-I_z + I_zI_-) + V_-(I_+I_z + I_zI_+) + V_+I_-^2 + V_-I_+^2] \quad (11.1)$$

Если теперь выбрать в качестве системы координат главные оси симметричного тензора $q_{\alpha\beta}$, т.е. $q_{xy} = q_{xz} = q_{yz} = 0$ и $|q_{zz}| > |q_{yy}| > |q_{xx}|$ учесть условие, что плотность электронного заряда на ядре отсутствует $q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0$ (уравнение Лапласа) Тогда тензор ГЭП будет определяться двумя параметрами:

$$eq = q_{zz} \quad (11.2) \quad \text{и} \quad \eta = \frac{|q_{xx} - q_{yy}|}{q_{zz}} \quad (11.3)$$

где eq - градиент электрического поля, а η - параметр асимметрии тензора ГЭП, причем $\eta = 0$ при $q_{xx} = q_{yy}$ и $\eta = 1$ при $q_{yy} = q_{zz}$ т.е. $0 \leq \eta \leq 1$

В этой системе координат гамильтониан квадрупольного взаимодействия переписывается в виде:

$$\mathcal{H} = \frac{eQq}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (11.4)$$

Из (11.4) видно, что уровни энергии и соответствующие частоты квадрупольного резонанса будут существенно зависеть от значения спина

ядра. Так, например, для $I=3/2$ (это такие, часто исследующиеся в ЯКР, ядра как Cl, Br, As и т.д.) можно получить частоту ЯКР, соответствующую переходу между двухкратно вырожденными уровнями энергии:

$$E_m = \frac{e^2 Qq [3m^2 - I(I+1)]}{4(2I-1)I} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (11.5)$$

$$\text{в виде } \nu = \frac{eQq_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (11.6)$$

Для других полуцелых спинов $I=5/2, 7/2, 9/2$ представляющих практический интерес точные формулы для уровней квадрупольной энергии при $\eta \neq 0$ получить не удастся. Можно найти выражения для E_m только в виде последовательных приближений по η . В этом случае собственные значения квадрупольного гамильтониана табулируются в зависимости от параметра асимметрии и затем применяются для экспериментального определения главных компонент тензора ГЭП и параметра асимметрии на основе измеряемых частот ЯКР с помощью простых выражений.

Для вычисления константы квадрупольной связи ($e^2 Qq$) и параметра асимметрии (η) на ядрах с $I=5/2, 7/2$, соответственно, собственные значения гамильтониана квадрупольного взаимодействия протабулируются в зависимости от η .

11.2. Градиент электрического поля. Частоты ЯКР

Значения частот квадрупольного резонанса даже для одного и того же ядра существенно меняются в разных соединениях. Такие изменения происходят в следствии различия в величинах градиента электрического поля. ГЭП на ядре может определяться совокупностью различных вкладов. Это могут быть электрические заряды соседних ионов, мультипольные вклады окружающих атомных групп, электроны исследуемого атома.

Компоненты тензора ГЭП, определяемые точечными зарядами окружающих ионов - q_{ij}^p можно записать в виде:

$$q_{ij}^p = \sum_k \frac{Z_k e (3x_i x_j - \delta_{ij} r_k^2)}{r_k^5} \quad (11.7)$$

здесь $Z_k e$ - есть ионный заряд, $x_i x_j$ проекции вектора \vec{r} , соединяющего исследуемое ядро с другими атомами в решетке, на оси координат. Величину q_{ij}^p можно рассчитать суммированием вкладов от всех точечных зарядов. Обычно вычисления в радиусе 100Å дают хорошую сходимость сумм (11.7).

Для атомов расположенных в низкосимметричных положениях существенный вклад в ГЭП вносят электрические дипольные моменты атомов и молекул. При вычислениях этого вклада разделяют два типа диполей: во-первых, дипольные моменты отдельных атомных групп и

молекул; во-вторых, наведенные диполи, появляющиеся вследствие поляризации атомов и молекул кристаллическим полем.

Внешние заряды деформируют электронное облако, создавая дополнительный градиент. Учет этого механизма осуществляется введением фактора антиэкранирования γ . В кристаллах электронные оболочки ионов помимо электростатической деформации испытывают искажения вследствие перекрывания с оболочками соседних ионов. Это особенно существенно для ионных кристаллов, имеющих полностью заполненные электронные оболочки. Детали вычисления градиента электрического поля в модели, учитывающей перекрывание электронных орбиталей в ионных кристаллах представлены.

$$q = e \sum_i \varepsilon_i \left\langle \Psi_i \left| \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{r^3} \right| \Psi_i \right\rangle \quad (11.8)$$

где волновая функция имеет вид:

$$\Psi_i = \begin{cases} \varphi_\alpha^a = N_a \left(\varphi_\alpha - \sum_{g\beta} S_{\alpha g\beta} \chi_{g\beta} \right) \\ \varphi_{g\beta}^{nb} = \chi_{g\beta} \end{cases} \quad (11.9)$$

тогда ГЭП можно представить как сумму локальных и нелокальных вкладов (11.10):

$$q_{zz} = (1 - R)(q_l + q_{nl}) + (1 - \gamma_\infty)(q_d + q_{nb} + q_c + q_L) \quad (11.10)$$

в выражении (11.10) R и γ_∞ факторы экранирования и антиэкранирования, соответственно. Каждое слагаемое в (11.10) имеет конкретное выражение записанное ниже:

$$q_l = \frac{4e}{5} \langle r^{-3} \rangle_p \sum_g (3 \cos^2 \Theta_g - 1) \left[|S_g^{pd\sigma}|^2 - |S_g^{pd\pi}|^2 \right] \quad (11.11)$$

$$q_{nl} = -\frac{8e}{5} \sum_g (3 \cos^2 \Theta_g - 1) S_g^{pd\sigma} \left(\langle u_0^p | r^{-3} | \alpha_1(d\sigma|gr) \rangle + \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} \langle u_0^p | r^{-3} | \alpha_3(d\sigma|gr) \rangle \right) - \\ - S_g^{pd\pi} \left(\langle u_0^p | r^{-3} | \alpha_1(d\pi|gr) \rangle - \frac{3\sqrt{2}}{7} \langle u_0^p | r^{-3} | \alpha_3(d\pi|gr) \rangle \right) \quad (11.12)$$

$$\begin{aligned}
q_d = & \frac{2e}{\sqrt{5}} \sum_g (3\text{Cos}^2\Theta_g - 1) \langle \vartheta_g^d | \alpha_0^1(2,0) | \vartheta_g^d \rangle \left(|S_g^{\text{pd}\sigma}|^2 + 2|S_g^{\text{pd}\pi}|^2 \right) + \\
& + \frac{4}{\sqrt{5}} \langle \vartheta_g^d | \alpha_1^1(2,0) | \vartheta_g^d \rangle \left(S_g^{\text{pd}\sigma} S_g^{\text{pp}\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} S_g^{\text{pd}\pi} S_g^{\text{pp}\pi} \right) + \\
& + \frac{2\sqrt{5}}{7} \langle \vartheta_g^d | \alpha_2^1(2,0) | \vartheta_g^d \rangle \left(|S_g^{\text{pd}\sigma}|^2 + |S_g^{\text{pd}\pi}|^2 \right) + \\
& + 2 \langle \vartheta_g^d | \alpha_2^1(2,0) | \vartheta_g^d \rangle S_g^{\text{pd}\sigma} S_g^{\text{pp}\sigma} + \frac{6\sqrt{3}}{\sqrt{35}} \langle \vartheta_g^d | \alpha_3^1(2,0) | \vartheta_g^d \rangle \left(S_g^{\text{pd}\sigma} S_g^{\text{pp}\sigma} - \frac{2}{3\sqrt{35}} S_g^{\text{pd}\pi} S_g^{\text{pp}\pi} \right) + \\
& + \frac{6}{7} \langle \vartheta_g^d | \alpha_4^1(2,0) | \vartheta_g^d \rangle \left(|S_g^{\text{pd}\sigma}|^2 - \frac{4}{3} |S_g^{\text{pd}\pi}|^2 \right)
\end{aligned} \tag{11.13}$$

$$q_{\text{nd}} = 2\sqrt{5}e \sum_g (3\text{Cos}^2\Theta_g - 1) \langle \vartheta_g^d | \alpha_0^1(2,0) | \vartheta_g^d \rangle \tag{11.14}$$

11.3. Температурная зависимость частот ЯКР

Зависимость частот ЯКР от температуры была обнаружена еще в первых работах. По мере понижения температуры в большинстве соединений частота ЯКР возрастает. Температурные коэффициенты частот для различных соединений неодинаковы, по порядку величина $\sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

Объясняется температурная зависимость частот ЯКР влиянием решеточных колебаний. Если кристалл построен из молекул, то естественно предположить, что колебания молекул как целого будут происходить на более низких частотах по сравнению с частотами внутримолекулярных колебаний, поскольку силы сцепления между молекулами в решетке слабее, чем между атомами в самой молекуле. Все решеточные колебания принято подразделять на вращательные качания и трансляционные колебания. В свою очередь трансляционные колебания подразделяются на акустические и оптические ветви колебаний. При вращательных качаниях молекула испытывает в решетке малые колебания вокруг неподвижного центра тяжести. Частоты этих качаний в молекулярных кристаллах достигают 10^{12} Гц что значительно превышает частоты ЯКР ($10^7 - 10^8 \text{ Гц}$). Поскольку с увеличением температуры амплитуда вращательных качаний возрастает, то среднее значение градиента электрического поля (ГЭП) должно уменьшаться. Именно вращательные качания молекул в решетке оказывают наибольшее влияние на температурную зависимость частот ЯКР, что впервые было показано Байером.

Байер при построении своей теории сделал следующие допущения: тензор q_{ij} аксиально симметричен, $\eta = 0$; в процессе колебаний максимальное значение градиента электрического поля q_{zz} не изменяется; учитывается лишь один вид колебаний.

Тогда частота ЯКР определяется из соотношения

$$\nu = \nu_0(1 - 3\sin^2\theta/2) \quad (11.15)$$

где ν_0 - частота ЯКР для неподвижной молекулы; θ - угол вращательных движений. Поскольку углы вращательных качаний малы, то значение θ можно вычислить из энергетических соображений, приравняв энергию вращательных качаний средней энергии гармонического осциллятора. Тогда, как показал Байер, зависимость частоты ЯКР от температуры можно записать в виде:

$$\nu = \nu_0(1 - \frac{3kT}{2J\omega^2}) \quad (11.16)$$

где k - постоянная Больцмана; T - температура, J - момент инерции молекулы относительно осей качания.; ω -частота качания молекулы.

Из формулы (11.16) видно, что частота ЯКР с повышением температуры уменьшается. В высокотемпературном приближении частота ЯКР линейно зависит от температуры.

Формула (11.16), конечно, не может претендовать на большую точность при сравнении с экспериментальными данными. Ее основное достоинство в том, что она качественно правильно описывает температурную зависимость частот ЯКР. В реальных же кристаллах на температурную зависимость могут оказывать влияние и другие виды колебаний кристаллической решетки.

11.4. Времена релаксации

При импульсном методе исследования спектральных характеристик ЯКР дополнительная информация получается из результатов измерения времени релаксации T_2 , T_1 , которые являются результатом взаимодействия внутри спиновой системы (этот процесс характеризуется временем поперечной релаксации T_2) и с другими степенями свободы в решетке (это время спин-решеточной релаксации T_1). Эти параметры характеризуют динамику решетки и спинов.

В кристаллической решетке протекают различные процессы динамики. Это качания молекул, смещение ионов, заторможенные вращения и т.д. Флуктуации координат ионов или молекулярных групп, вызванные этими видами подвижности в кристалле, усредняют величину градиента электрического поля на ядре, частоты ЯКР будут определяться средним по времени гамильтонианом квадрупольного взаимодействия $\mathcal{H}(t)$, а скорость спин-решеточной релаксации T_1^{-1} зависит от флуктуирующей части квадрупольного гамильтониана

$$\mathcal{H}_1(t) = \mathcal{H}_0(t) - \overline{\mathcal{H}_0(t)} \quad (11.17)$$

T_1^{-1} пропорциональна Фурье-образу корреляционной функции компонент тензора ГЭП :

$$T_1^{-1} \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \langle m | \mathcal{S}_1(0) | m^1 \rangle \cdot \langle m^1 | \mathcal{S}_1(t) | m \rangle e^{-i\omega_{mm^1} t} = \frac{1}{\hbar^2} |Q_{\mu m}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} q_{1\mu}(0) q_{1\mu}(t) e^{i\omega_{mm^1} t} \quad (11.18)$$

где $\mu = \Delta m = \pm 1, \pm 2$, $Q_{\mu m}$ - матричные элементы квадрупольных операторов, а $q_{1\mu} = q_m - q_m$ есть компоненты тензора, записанные в системе координат, где $\mathcal{S}(t)$ диагонален.

Задача по вычислению релаксации является достаточно сложной и в общем виде не решена. Имеющиеся решения получены при различных упрощающих предположениях.

Качественная теория квадрупольной спин-решеточной релаксации в ионных кристаллах впервые предложена Ван-Кранендонгом. Численные оценки времени спин-решеточной релаксации были получены на основе модели Дебая для решеточных колебаний и модели точечных зарядов для градиента поля. Температурная зависимость T_1^{-1} с использованием распределения Дебая будет иметь вид:

$$\begin{aligned} T_1^{-1} &= a + bT^2 && \text{для } T > 1/2 T_d \\ T_1^{-1} &\sim T^7 && \text{для } T < 0,02 T_d \end{aligned} \quad (11.19)$$

где a и b константы, зависящие от структуры ионного кристалла, T_d - характеристическая температура Дебая.

Кроме этого теоретические описания температурного поведения скорости спин-решеточной релаксации, учитывающие различные виды подвижности в кристаллах: вращательные качания молекул в органических кристаллах на основе модели Байера, учли роль оптической ветви колебаний решетки на квадрупольную релаксацию.

Вдали от фазового перехода наблюдаются слабые температурные зависимости времени релаксации и частот ядерного квадрупольного резонанса, обусловленные тепловыми колебаниями. При приближении к температуре перехода критическое поведение некоторых колебательных мод решетки приводит к аномальным температурным зависимостям спектральных характеристик квадрупольного резонанса.

Лекция 12. Ядерные взаимодействия в собственных полях. Импульсный метод наблюдения ЯКР

План лекции

12.1. Импульсный метод наблюдения ЯКР

12.2. Аппаратура наблюдения спектров ЯКР

12.1. Импульсный метод наблюдения ЯКР

Экспериментальные методы наблюдения резонансных частот ЯКР разделяются на непрерывные и импульсные. В непрерывной методике исследуемое соединение облучается переменным радиочастотным полем. При прохождении через резонансные частоты измеряется поглощение этой энергии. Импульсный метод ЯКР состоит в наблюдении отклика системы

спинов (сигналы индукции или эха) на короткие и мощные радиочастотные импульсы. Поиск резонанса аналогичен стационарному методу и связан с прохождением через резонанс изменением частоты заполнения импульсов.

Импульсные методы наблюдения ЯКР широко применяются для решения различных задач физики твердого тела. По сравнению со стационарными методами импульсные имеют важное преимущество — возможность быстрого и точного измерения времен релаксации. Кроме того, с помощью стационарных методов очень редко удается определить истинное время T_2

Принципы построения установок для наблюдения спинового эха в магнитном и квадрупольном резонансах различаются мало. Поскольку в ЯКР линии более широкие, чем линии ЯМР в жидкостях, то установка квадрупольного спинового эха должна обеспечивать получение более мощных радиочастотных импульсов. Кроме того, для поиска слабых сигналов квадрупольного эха необходимо иметь приемник, перестраиваемый в широком диапазоне частот.

Для наблюдения спинового эха в твердых телах необходимо, чтобы было $t < T_2$. В противном случае сигнал индукции после 1-го импульса не успеет затухнуть к моменту образования сигнала эха. При наблюдении спин-эхо от различных ядер приходится изменять длительности импульсов, поскольку условие 90° -импульса имеет вид (для $\eta = 0$)

$$a\gamma H_1 t_1 = \pi/2, \quad (12.1)$$

где $a = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)}$, I — спин ядра, m — магнитное квантовое число для нижнего уровня энергии, t_1 — длительность импульса. Если $I = 3/2$, то $a = \sqrt{3}$; если $I = 5/2$, то $a = 2\sqrt{2}$. Обычно при наблюдении спинового эха в твердых телах берут $t_1 \sim 1-4$ мкс, причем амплитуда радиочастотного импульса достигает нескольких киловольт. «Мертвое» время приемника после действия мощного импульса на его вход не должно быть больше 3—5 мкс. Теоретические основы импульсных методов радиоспектроскопии даны в лекции 3. Обычно для выяснения картины явления считают, что ось катушки с радиочастотным полем ориентирована параллельно оси X тензора градиента электрического поля. В реальных условиях ось катушки ориентируется произвольным образом относительно главных осей тензора градиента электрического поля. Тогда эффективным радиочастотным полем вдоль оси X будет $H_1 \sin\theta \cos\varphi$, где θ — угол между направлением H_1 и осью Z , φ — азимутальный угол. Соответственно компонента радиочастотного поля вдоль оси Y равна $H_1 \sin\theta \sin\varphi$. Эти две компоненты возбуждают переходы между уровнями ЯКР. Поэтому в формулы для условий 90° -импульсов войдут в общем случае углы θ и φ . Если образец берется в виде порошка, эти факторы следует усреднить по сфере единичного радиуса.

При наблюдении квадрупольного спинового эха в поликристаллических образцах 90° -импульсом обычно называют самый

короткий импульс при заданном напряжении высоковольтного источника, когда получается максимальный спад индукции. Аналогично 180° -импульс дает минимальный спад индукции. Метод квадрупольного спинового эха разработан Ханом и его сотрудниками. Наблюдение сигналов ЯКР в промежутках между импульсами радиочастотного поля позволяет избежать многих трудностей, связанных с присутствием радиочастотного поля. Правда, если частота повторения импульсов в импульсных методах достаточно велика, то спин-система не успевает поглощать энергию между импульсами. При этом интенсивность сигнала эха падает. Такой эффект называют «насыщением».

В ЯКР наибольшее распространение получили методы с двумя и тремя импульсами. В силу коротких времен квадрупольной релаксации необходимость применения сложных последовательностей радиочастотных импульсов отпадает.

Амплитуда эха зависит от интервала времени между импульсами τ как $\exp(-2\tau/T_2)$. Измеряя зависимость амплитуды спин-эха от τ , можно определить время поперечной релаксации T_2 . Время T_2^* обычно определяют из спада индукции после 1-го импульса ($\exp(-t/T_2^*)$), или из формы самого сигнала спинового эха. Все приведенные соотношения относятся к лоренцевой форме линии.

Для измерения времени T_1 можно применять несколько методов. При использовании последовательности 90° - 90° -импульсов амплитуда сигнала свободной ядерной индукции после 2-го импульса зависит от τ по закону, $(1 - \exp(-\tau/T_1))$. Однако этот метод неудобен, если T_2^* мало.

В этом случае целесообразно применить нулевой метод или метод стимулированного эха. Нулевой метод существует в виде двух модификаций. В первой используется два импульса — 180° и 90° , а во второй — три: 180° — 90° - 180° .

Первый 180° -импульс переворачивает векторы ядерного намагниченности, так что они меняются местами, и вектор M_{-m} оказывается параллелен оси Z градиента электрического поля, а M_{+m} антипараллелен. После окончания действия 180° -импульса вектор M_{+m} релаксирует по закону

$$M_{+m}(t) = M_{+m}^0 [1 - 2 \exp(-t/T_1)] \quad (12.2)$$

В момент времени $\tau_0 = T_1 \ln 2 = 0,693 T_1$ намагниченность $M_{+m}(t) = 0$. Если 2-ой считывающий 90° -импульс подать точно в момент времени τ_0 , то амплитуда сигнала индукции после считывающего импульса равна нулю. Таким образом, измеряя время τ_0 , можно измерить время T_1 . Иногда после 2-го 90° -импульса подают еще 3-й восстанавливающий 180° -импульс, после которого наблюдают сигнал спинового эха. Импульсное устройство должно вырабатывать кроме 1-го 180° -импульса еще и пары 90° - 180° -импульсов, задержка которых изменяется одинаково. Тогда, изучая зависимость амплитуды эха от задержки 90° - 180° -пары импульсов относительно 1-го 90° -

импульса, можно определить время T_1 по формуле (12.2). Если включить последовательность 90° - 180° - 90° -импульсов, то после 3-го импульса наблюдается сигнал стимулированного эха и три сигнала дополнительных эхо. Дополнительные сигналы эхо представляют собой результаты умножения: 1) сигнала основного эха после 2-го и 3-го импульсов (3-й импульс является считывающим по отношению к импульсу основного эха); 2) 2-го и 3-го импульсов; 3) 1-го и 3-го импульсов. Эти дополнительные сигналы не имеют значения. Однако сигнал стимулированного эха после 3-го импульса позволяет измерить время T_1 .

Если измерять время между вторым и третьим импульсами τ_1 то амплитуда сигнала стимулированного эха убывает по закону $\exp(-\tau_1/T_1)$. С другой стороны, амплитуда стимулированного эха зависит от интервала времени между 1-м и 2-м импульсами τ как $\exp(-\tau/T_2)$. Эти соотношения могут быть получены по аналогии с ЯМР из макроскопических уравнений квадрупольного резонанса.

Наконец, на практике иногда применяется метод насыщения, когда интервал времени между 90° - и 180° - импульсами не изменяется, а изменяется лишь их частота повторения. Если амплитуда сигнала эха при очень низкой частоте повторения импульсов равна A_0 , то по мере уменьшения периода повторения амплитуда эха падает. Для измерения времени T_1 в этом методе нужно найти такой период повторения импульсов t_0 , когда $A(t_0) = 0,63 A_0$, тогда $T_1 = t_0$. Этот метод дает хорошие результаты в случае сильных сигналов.

12.2 Аппаратура для наблюдения спектров ЯКР

Импульсный спектрометр ЯКР имеет несколько отличий от аналогичного ЯМР спектрометра. Во первых, поскольку частота сигнала ЯКР для соединения зависит от величина градиента электрического поля, то точное значение частоты резонанса заведомо не известно. Т.е. частоту заполнения импульсов нужно менять. Во вторых, в соответствии с формулой (12.1) длительность 90° – 180° - градусных импульсов нужно подбирать в каждом конкретном случае.

Блок-схема импульсного ЯКР спектрометра состоит из следующих основных элементов: импульсного блока; приемного блока, система термостабилизации и источника питания (рисунок 12.1)

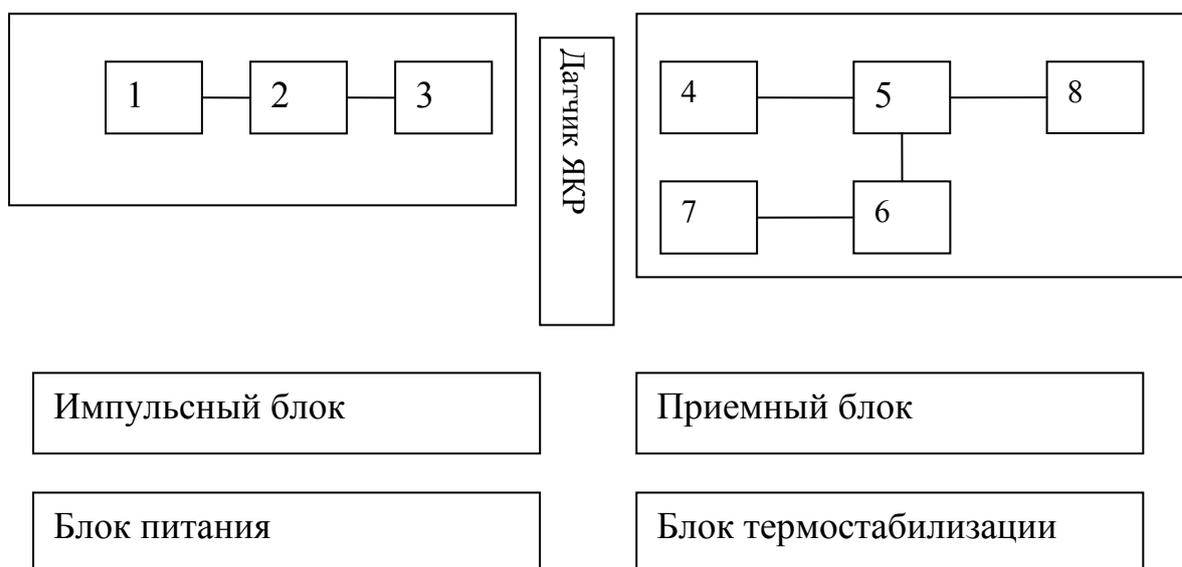


Рис. 12.1. Блок схема импульсного спектрометра квадрупольного резонанса

Импульсный блок состоит из:

1. Блока программ, который выдает видеоимпульсы последовательности числа импульсов и время их повторения.
2. Блок импульсов выдает длительность каждого импульса в серии.
3. Генератор импульсов высокой частоты – усиливает амплитуду сигналов блока импульсов и превращает их в высокочастотные.

Приемный блок состоит из:

4. Усилителя высокой частоты (УВЧ), в котором происходит первоначальное усиление сигнала спада свободной индукции или эха после вызывающих высокочастотных импульсов.
5. Для усиления сигнала ЯКР лучше применять усилитель промежуточной частоты, что позволяет использовать узкополосное усиление. Для этого в схеме спектрометра ЯКР существует.
6. Генератор промежуточной частоты, сигнал от которого поступает к УПЧ и к
7. Системе автоподстройки частоты (АПЧ).
8. Система детектирования и записи сигнала.

На рисунке 12.1 приведена схема некогерентного ЯМР спектрометра. В спектрометре такого типа фаза заполнения высокочастотных импульсов меняется в последовательности импульсов случайным образом. Поэтому выходным блоком мощности является – генератор импульсов высокой частоты.

Современные ЯКР спектрометры имеют когерентное устройство, т.е. фазы высокочастотных импульсов строго фиксируются в соответствии с задачами эксперимента. Следовательно, в спектрометрах такого типа можно применять синхронное детектирование сигнала. В импульсной аппаратуре, предназначенной для поиска неизвестных сигналов ЯКР, необходимо

сохранять постоянными фазовые соотношения между сигналами спиновой системы и опорным напряжением на любой частоте рабочего диапазона спектрометра. Опорное напряжение может быть подано непосредственно на вход приемного устройства, что взаимно компенсирует фазовые сдвиги, возникающие в нем. Поэтому основным источником фазовых искажений является передающий тракт. Для сведения их к минимуму необходимо уменьшить число каскадов в этом тракте и сделать их широкополосными. Для уменьшения просачивания колебаний в контур с образцом в интервалах между импульсами выгодно использовать задающий генератор, работающий на гармониках основной частоты, с малым коэффициентом нелинейных искажений. Единственным высокодобротным контуром в передающем тракте является выходной контур с образцом, так как снижение его добротности приводит к резкому уменьшению интенсивности сигнала. Поэтому более удобным является использование компенсации фазовых искажений. Если подать опорное напряжение через колебательный контур выходного каскада, то его фазовые искажения будут одинаковыми с искажениями сигнала.

Блок-схема импульсного когерентного спектрометра показана на рис. 12.2. Задающий генератор 1 работает в режиме непрерывных колебаний. Напряжение с его выхода поступает на стробируемый усилитель 2 и на умножитель частоты опорного напряжения 3. Поступающая на вход стробируемого усилителя необходимая последовательность видеоимпульсов преобразуется в нем в соответствующую последовательность радиоимпульсов, которая подается на импульсный умножитель частоты. Радиоимпульсы затем усиливаются в выходном каскаде, нагрузкой которого является колебательный контур с образцом 4. Опорное напряжение, необходимое для синхронного детектора, с выхода умножителя частоты через делитель и буферный усилитель 5, поступает на колебательный контур. Сигналы откликов спиновой системы и опорное напряжение усиливаются в широкополосном приемнике 6 и подаются на синхронный детектор 7. К выходу детектора присоединен низкочастотный фильтр 8 с регулируемой полосой пропускания. Сигналы эха или индукции с выхода низкочастотного фильтра поступают на осциллограф или накопитель. Все колебательные контуры, служащие нагрузками задающего генератора, умножителей частоты, стробируемого усилителя и выходного каскада, имеют сопряженную настройку с помощью идентичных переменных конденсаторов.

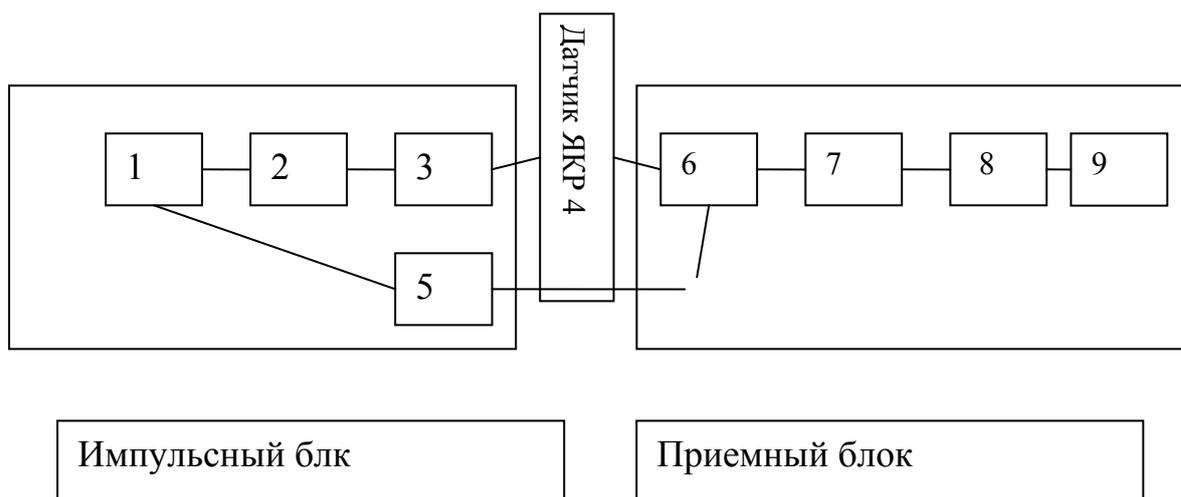


Рис. 12.2. Блок схема когерентного импульсного спектрометра квадрупольного резонанса.

1. Задающий генератор. 2. Стробуемый усилитель. 3. Умножитель частоты. 4. Выходной каскад с колебательным контуром и образцом. 5. Буферный усилитель. 6. Широкополосный приемник. 7. синхронный детектор. 8. Низкочастотный фильтр. 9. Система детектирования и записи сигнала

В принципе описанная схема является универсальной и может быть использована также и для релаксационных исследований. В этом случае необходимо экспериментально измерить закон восстановления населенностей уровней энергии, что требует проведения точных амплитудных измерений при малых величинах сигналов ($\text{сигнал/шум} < 1$) и больших периодах повторения зондирующих импульсов. Обычно используемые емкостные накопители имеют нелинейные характеристики и малопригодны для амплитудных измерений. Поэтому при релаксационных исследованиях используются линейные многоканальные накопители. Кроме того, в этом случае желательно заменить внутренний задающий генератор внешним синтезатором частот.

Лекция 13. Ядерные взаимодействия в собственных полях. Практическое применение ЯКР.

План лекции.

13.1. ЯКР ядер азота

13.2. Метода двойного резонанса ЯМР-ЯКР.

13.3. Практическое применение ЯКР.

13.1. ЯКР ядер азота

Изучение зависимости частот ЯКР ^{14}N от температуры преследует в основном, две цели: определение параметров, характеризующих движения

кристаллической решетки и обнаружение фазовых переходов в твердом теле. Изменения кристаллической структуры вещества, в котором наблюдается ЯКР, приводит к изменениям его частоты на величину, достигающую нескольких процентов. Кроме определения температуры фазового перехода, изучение зависимостей частот ЯКР от температуры позволяет в принципе получить информацию о динамике процессов, приводящих к фазовому переходу, так как ему должно предшествовать смягчение какой-либо колебательной моды.

Измерения параметров релаксации (времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации) спектров ЯКР ^{14}N в широком диапазоне температур используются для определения параметров молекулярных движений, также сравнению теории квадрупольной релаксации с результатами эксперимента.

Двумя величинами, определяемыми из спектров ЯКР ^{14}N , являются параметр асимметрии тензора ГЭП и константа квадрупольной связи (ККС) e^2Qq . Параметр асимметрии не зависит от свойств ядра и полностью определяется распределением электронов в молекуле. ККС зависит как от свойств ядра, так и от распределения электронной плотности (ГЭП). Величина квадрупольного момента может быть определена по величине ККС, если заранее известно распределение электронной плотности. Наиболее удобно для этих целей использовать ККС в свободном атоме, получаемую из сверхтонкого расщепления спектров молекулярных пучков. Однако элементы первой, второй и пятой групп периодической таблицы, обладающие в основном состоянии электронной конфигурацией внешней оболочки ns , ns^2 и ns^2p^3 соответственно, имеют в свободном состоянии сферически симметричное распределение электронов и, следовательно, нулевой ГЭП. В этом случае можно использовать значения ККС для простых молекулярных конфигураций, где возможен теоретический расчет электронной плотности, или прямой расчет ГЭП по величине $1/r^3$, получаемой из данных тонкого расщепления оптических спектров или рассчитанной теоретически.

13.2. Метода двойного резонанса ЯМР-ЯКР

Из-за того, что константа квадрупольного взаимодействия на ядре ^{14}N от сотен кГц до 5 МГц, ядро азота трудно наблюдать как методом магнитного так и квадрупольного резонансов. Чувствительность стационарных и импульсных методов детектирования сигналов ЯКР падает с уменьшением резонансной частоты исследуемых ядер. Как правило, при низких резонансных частотах время спин-решеточной релаксации T_1 резко удлиняется. Действие этих факторов приводит к тому, что применение прямых методов, как импульсных, так и стационарных, становится неэффективным в диапазоне частот, меньшем 1 - 2 МГц. Ханом и его сотрудниками было показано, что для детектирования слабых взаимодействий могут быть успешно использованы методы двойного резонанса. Эти методы основаны на наблюдениях сильных сигналов от ядер

A в образце, содержащем ядра B с низкой резонансной частотой, или когда последние присутствуют в малых концентрациях. Образец помещается в зазор магнита, и система A поляризуется в сильном поле H_0 . Для проведения всех необходимых этапов эксперимента необходимо, чтобы эта поляризация могла сохраняться достаточно долгое время, т. е. T_1 для спинов должно быть длинным (> 1 мин). Затем образец выводится из магнита. Процесс размагничивания происходит адиабатически ($(dH_0/dt) < \gamma H_{лок}$), так что поляризация образца сохраняется. Так как эта поляризация теперь связана с локальным полем $\gamma H_{лок} \ll \gamma H_0$, то новая спиновая температура T'_s будет ниже первоначальной T_s : $T'_s = T_s H_{лок} / H_0$. Если теперь «нагреть» спиновую систему ядер B , накладывая на нее резонансное магнитное поле, и затем привести две дипольные системы A и B в контакт, то более «нагретая» B -система передаст энергию A -системе и уменьшит поляризацию последней. Образец далее возвращается в зазор магнита, и уменьшение поляризации системы A детектируется по спаду амплитуды сигнала свободной индукции после действия 90-градусного импульса на резонансной частоте спинов A в поле H_0 . Системы A и B могут взаимодействовать как через процессы кросс-релаксации, так и при «пересечении уровней», когда расщепления уровней энергии ядер A и B совпадают и ядерные спины обмениваются энергиями благодаря диполь-дипольным связям.

При использовании метода адиабатического размагничивания для детектирования слабых сигналов ЯКР ядер азота необходимо, чтобы образец содержал по крайней мере два различных типа ядер: систему ядер A , намагниченность которой легко может быть измерена (например, протоны), и ядра азота B , спектры ЯКР которых необходимо измерить. Системы A и B могут взаимодействовать при «пересечении» уровней. Эффективность такого взаимодействия будет максимальной в случае, когда атом A прямо связан с атомом азота, и убывает с ростом расстояния между атомами A и B . Остаточная поляризация ядер A является функцией населенностей квадрупольных уровней B , которые изменяются при действии радиочастотного магнитного поля резонансной частоты. Расщепления магнитных уровней для протонов прямо пропорциональны величине внешнего поля H_0 , тогда как расщепления уровней для ядер азота определяются квадрупольными взаимодействиями и внешнее поле H_0 можно рассматривать как возмущение. Между спиновыми системами A и B имеет место взаимодействие, когда квадрупольные расщепления для ядер азота равны интервалу между уровнями энергии протонов. Взаимодействие между дипольными моментами ядер систем A и B при пересечении уровней приводит к тому, что населенности уровней как A , так и B становятся одинаковыми без изменения суммарной энергии двух систем.

Эксперимент состоит из ряда циклов. Образец помещается в контейнер, который может перемещаться внутри полой трубки (рисунок 13.1). В нижнем конце трубки образец находится в контуре 1 в зазоре магнита (обычно используются поля ~ 1 Тл) и достигает равновесной намагниченности в течение времени $\sim (3-5) T_1$ где T_1 — время спин-решеточной релаксации для

ядер A . Затем образец при помощи сжатого газа перебрасывается в другой конец трубки и попадает в контур 2. При движении из поля H_0 в область, где поле отсутствует, образец проходит через такое поле H , что соблюдаются условия пересечения уровней, когда γH для протонов равно $\omega_{рез}$ для ядер азота. Часть намагниченности системы A передается при этом более «горячей» спиновой системе B , так как протоны были поляризованы в большом поле H_0 и при адиабатическом размагничивании их спиновая температура понижается. В верхнем положении на образец действует интенсивное радиочастотное поле, и, если оно имеет резонансное значение, населенности двух уровней выравниваются и спиновая система ядер азота «нагревается». При обратном перемещении образца в нижнее положение в процессе пересечения уровней система B передает энергию системе A и уменьшает поляризацию протонов. Когда образец оказывается в нижнем положении в контуре 1, на него действует 90-градусный радиочастотный импульс и записывается сигнал индукции. В следующем цикле частота ω несколько сдвигается и таким образом исследуется необходимый диапазон частот. Резонанс ядер азота фиксируется по уменьшению амплитуды сигнала индукции от протонов. Система контуров и труба помещаются в сосуд дьюара, где в атмосфере гелия поддерживается необходимая температура.

Процесс передачи энергии от системы ядер B к системе A в течение одного цикла может быть повторен многократно, как показано на рисунке 13.2. В верхнем положении, когда образец находится в контуре 2, на него с низкой частотой действует магнитное поле, амплитуда которого достаточна для соблюдения условия контакта двух спиновых систем A и B . Радиочастотное поле действует на образец в интервалах, когда магнитное поле отсутствует. Эффект потери намагниченности системой протонов при контакте с «горячей» системой ядер азота накапливается в течение цикла, и суммарный эффект больше по сравнению с сигналом в случае однократного прохождения. Чувствительность методов адиабатического размагничивания зависит от величин времен спин-решеточной релаксации как ядер A (в поле H_0 и вне поля), так и ядер B и соотношений между ними, а также от эффективности дипольных взаимодействий между системами A и B .

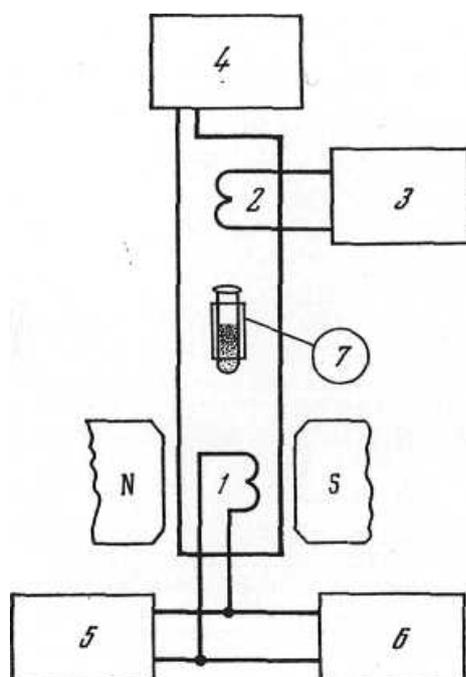


Рис 13.1 Упрощенная схема ЯКР-спектрометра двойного резонанса.
 1 — контур генератора 5; 2 — контур генератора 3;
 3 — непрерывный радиочастотный генератор ЯКР (ω_A);
 4 — устройство для перемещения образца; 5 — импульсный радиочастотный генератор ЯКР (ω_B); 6 — система регистрации

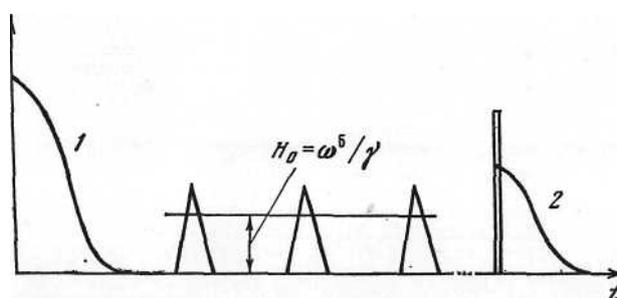


Рис. 13.2. Многократное пересечение уровней в течение одного цикла.
 1 — сигнал индукции от ядер *A* в начале цикла; 2 — сигнал индукции от ядер *A* в конце цикла

13.3. Практическое применение ЯКР

Практическое применение ЯКР рассмотрим на примере оригинальных работ по исследованию кристаллов типа $ABCl_3$ и A_2BX_4 .

Кристаллы $ABCl_3$ относятся к большому классу соединений ABX_3 , где *A* - одновалентный катион, *B* - двухвалентный катион, *X* - O, F, Cl, Br, J. Среди кристаллов ряда ABX_3 обнаружены соединения с электрическим и магнитным упорядочением: сегнето- и антисегнетоэлектрики, ферро- и антиферромагнетики. Наличие у этих веществ структурных и магнитных

переходов представляет собой интерес для специалистов, занимающихся проблемой фазовых переходов, а простота структуры кристаллов позволила развить модельные описания фазовых превращений/

Особенностью кристаллов $ABCl_3$ является большое число структурных модификаций. В общем виде структуру этих соединений можно представить как образованную из октаэдров BCl_6 , связанных углами или гранями. Соединения с кубической упаковкой ионов имеют симметрию O_h^1 ($Pm\bar{3}m$) - типа перовскита. В этом случае октаэдры соединены углами. В большом числе кристаллов $ABCl_3$, имеющих исходную фазу симметрии O_h^1 обнаружены фазовые переходы, связанные с поворотом октаэдров BCl_6 вокруг оси четвертого порядка кубической структуры

Второй основной тип структуры кристаллов $ABCl_3$ - это гексагональная упаковка, которая представлена цепочкой связанных октаэдров BCl_6 в гексагональной двухслойной структуре.

Соединение $CsPbCl_3$ детально изучено при атмосферном давлении различными методами. В исходной кубической фазе кристалла координаты всех атомов определены пространственной группой $Pm\bar{3}m$ и параметром элементарной ячейки. В фазе II структуры $CsPbCl_3$ тетрагональная D_{4h}^5 . В ней октаэдры $PbCl_6$ поворачиваются на малый угол относительно направления z в плоскости xu . В промежуточной фазе III происходит дополнительный поворот октаэдров на малый угол относительно оси x исходной структуры. При этом пространственная группа кристаллов становится D_{2h}^{17} ($Cmcm$) и объем элементарной ячейки еще раз удваивается.

Представляется интересным использовать измеряемые в ЯКР параметры для определения как температурного поведения угла поворота октаэдров в $CsPbCl_3$ при фазовом переходе $I \leftrightarrow II$, так и коэффициентов термодинамического разложения. Эти исследования в $CsPbCl_3$ методом ЯКР ^{35}Cl являются одними из немногих, выполненных в соединениях $ABCl_3$. Высокая симметрия локального окружения атомов хлора и ионный характер связи этих соединений затрудняет наблюдение сигналов ЯКР, поскольку сигналы ^{35}Cl , ^{37}Cl находятся в низкочастотной области. Выполнены измерения частот ЯКР ^{35}Cl и $CsPbCl_3$, в широком интервале температур с целью определения поведения параметра порядка и коэффициентов термодинамического разложения при фазовом переходе из кубической O_h^1 к тетрагональной D_{4h}^5 фазе.

На рисунке 13.3 представлена температурная зависимость частот ЯКР ^{35}Cl в кристалле $CsPbCl_3$. Наблюдается скачкообразное изменение частоты при первом переходе. Все остальные переходы также наблюдаются на температурной зависимости частот ЯКР.

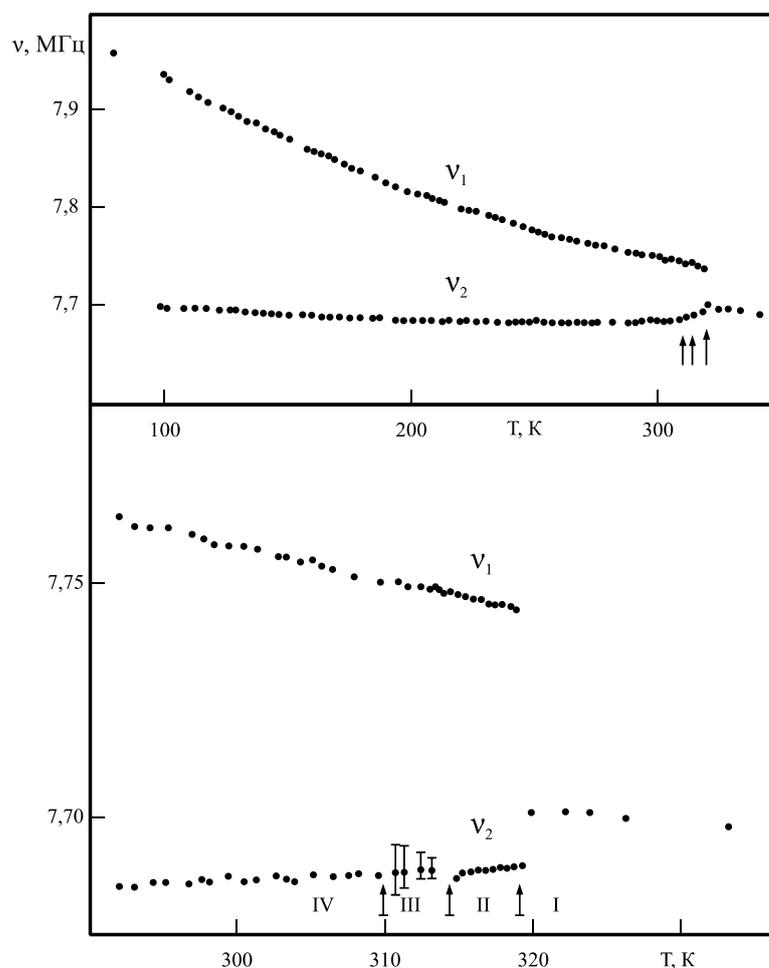


Рис.13.3. Температурная зависимость частот ЯКР ^{35}Cl в кристалле CsPbCl_3

Отношение частот двух линий ЯКР ^{35}Cl в тетрагональной фазе в этом приближении имеет вид:

$$\nu_2/\nu_1 = (3\cos^2\varphi - 1)/2 \quad (13.1)$$

φ - угол поворота октаэдров PbCl_6 тетрагональной фазе относительно осей исходной ячейки является параметром порядка при переходе в CsPbCl_3 . После простого преобразования можно получить зависимость, связывающую угол поворота октаэдров с отношением частот ЯКР.

$$\varphi^2 = 2/3(1 - \nu_2/\nu_1) \quad (13.2)$$

ν_1 и ν_2 - две частоты квадрупольного резонанса изображенные на рисунке 13.3.

Кристаллы Rb_2ZnCl_4 и Rb_2ZnBr_4 , имеют в исходной фазе ромбическую структуру с пространственной группой $Pnma$ (16^2D , рисунок 10.1) и претерпевают последовательность из нескольких фазовых переходов.

На рисунках 13.4 и 13.5 представлены температурные зависимости частот ЯКР ^{35}Cl и ^{79}Br в соединениях Rb_2ZnCl_4 и Rb_2ZnBr_4 , соответственно. Весь набор фазовых переход в этих соединениях четко регистрируется из

спектров ЯКР. Так в соединении Rb_2ZnCl_4 имеется последовательность из трех фазовых переходов. Из ромбической фазы 16^2D с понижением симметрии. Три структурно неэквивалентных атома хлора в ромбической фазе через область структурной несоразмерности переходят в двенадцать линий структуры кристалла при низкой температуре. Объем элементарной ячейки в этой структуре должен в соответствии с данными ЯКР быть утроен.

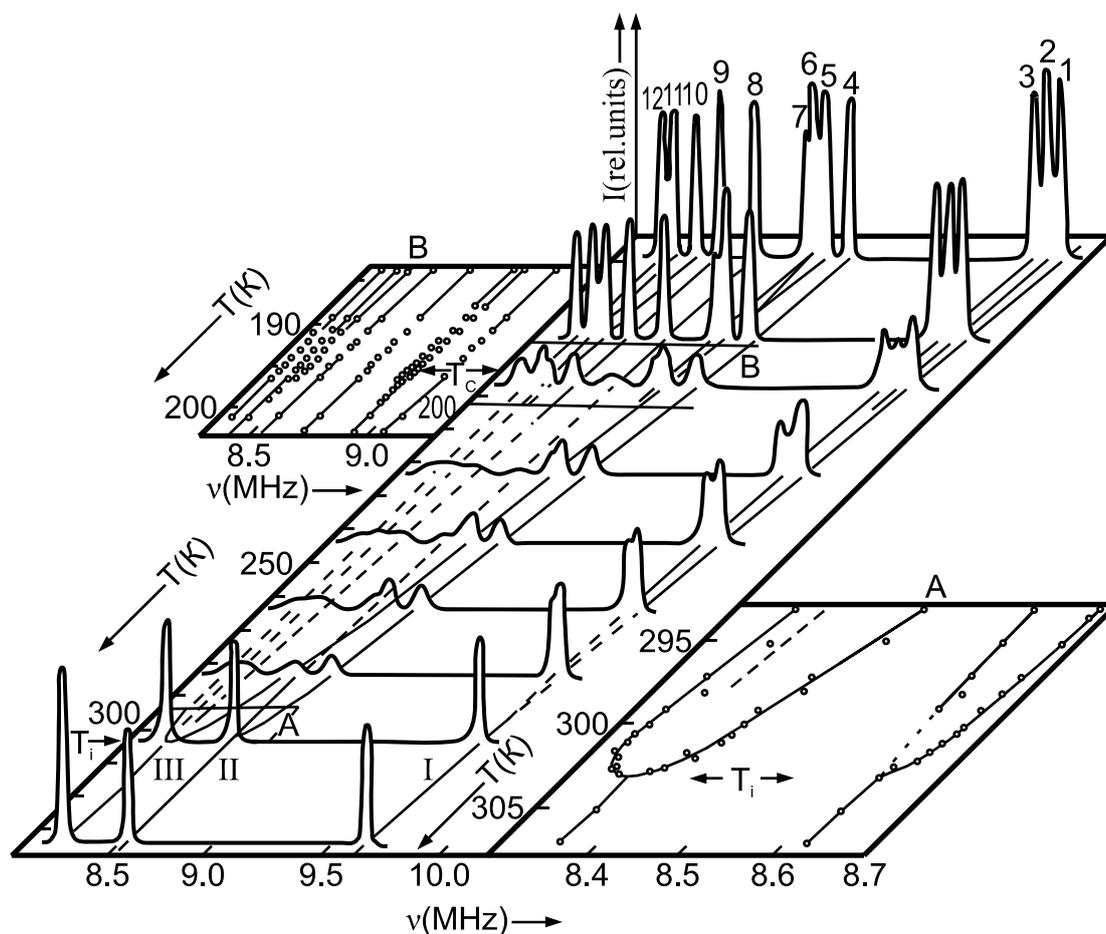


Рис. 13.4 Температурная зависимость частот ЯКР ^{35}Cl в Rb_2ZnCl_4 . Область высокотемпературного фазового перехода детально показана на вкладке к рисунку.

В Rb_2ZnBr_4 наблюдается три фазовых перехода. Это видно на рисунке 13.5, где показана температурная зависимость ЯКР частот ^{79}Br . После первого перехода наблюдается широкая область несоразмерной фазы.

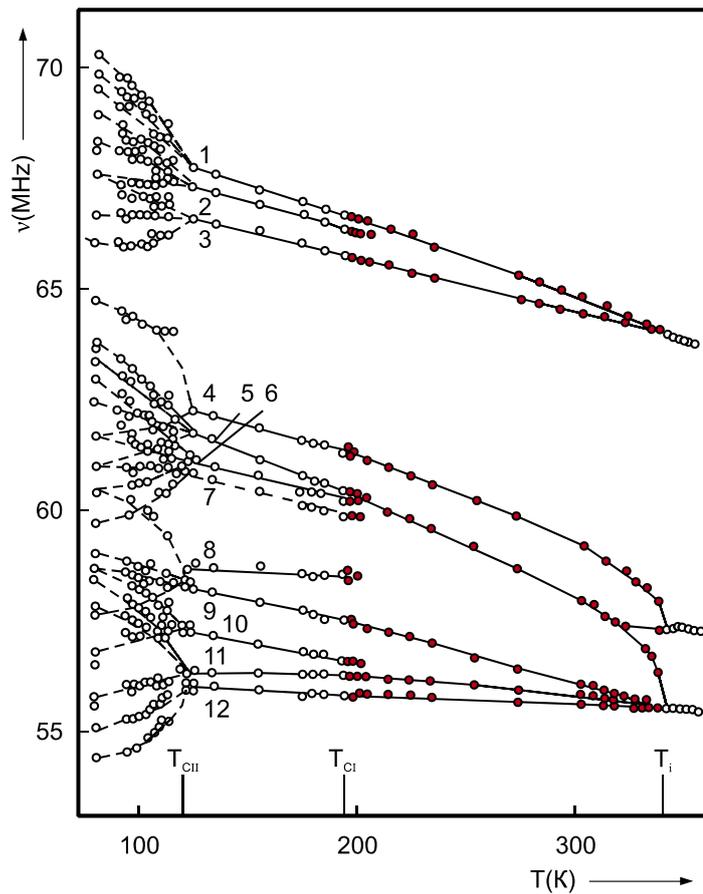


Рис. 13.5 Температурная зависимость частот ЯКР ^{79}Br в Rb_2ZnBr_4

Лекция 14. Ядерный магнитный резонанс в жидкостях. Особенности ЯМР высокого разрешения.

План лекции.

- 14.1. Особенности ЯМР высокого разрешения.
- 14.2. Косвенное спин-спиновое взаимодействие
- 14.2. Анализ спектров высокого разрешения систем АВ

14.1. Особенности ЯМР высокого разрешения

ЯМР-спектроскопией высокого разрешения называют исследования растворов методом магнитного резонанса. ЯМР высокого разрешения имеет ряд значительных отличий от резонансных исследований в твердом теле. Так:

1. Из-за внутренней подвижности ядер в жидкости, диполь-дипольное взаимодействие усредняется до нуля, в результате линии ЯМР узкие от 0,1 до 0,01 Гц.
2. Узость линий ЯМР в жидкостях приводит к высоким требованиям к однородности магнитного поля не хуже, чем 10^{-10} .
3. В отличие от ЯМР твердого тела, здесь химические сдвиги наблюдаются в прямую.

4. Но в спектре ЯМР высокого разрешения обнаруживаются косвенное спин-спиновое взаимодействие, которое усложняет ЯМР высокого разрешения.

5. В радиоспектроскопии высокого разрешения нет необходимости создавать мощные радиочастотные импульсы, поскольку даже слабые импульсы в своих Фурье-преобразованиях перекрывают спектры ЯМР.

Образец и его приготовление. При приготовлении образца для ЯМР исследований вещество нужно растворить в растворителе, который не содержит протонов. Для неполярных соединений используют CCl_4 (углерод нужен изотоп ^{14}C , а не ^{13}C). Для полярных соединений подходит хлороформ CH_2Cl_2 , его надо перевести в дейтерированную форму - CD_2Cl_2 для того, чтобы убрать протоны. В остальных случаях пользуются бензолом, D_2O , ацетоном (CH_3COCH_3) и берут дейтерированный ацетон CD_3COCD_3 .

Следующим этапом подготовки образца для ЯМР исследования необходимо найти и поместить в магнитное поле эталон, относительно которого будет измеряться химический сдвиг. Один из возможных решений добавить эталон непосредственно в раствор. В качестве эталона используется: масло ТМС или тетраметилселан.

Ампулу с образцом необходимо вращать для усреднения магнитного поля (с частотой вращения 100 Гц – 300 Гц) что приводит к дополнительному сужению линий.

Главное требование для ЯМР высокого разрешения - высокая однородность магнитного поля. Для этого в современных спектрометрах устанавливается дополнительный ЯМР- спектрометр, который управляет системой шимирующих (корректирующих) катушек. Коррекция поля осуществляется получением максимального количества виглей в спектре ЯМР.

14.2. Косвенное спин-спиновое взаимодействие

Косвенное спин-спиновое взаимодействие было введено в ЯМР по аналогии с ядерными спектрами.

Гамильтониан взаимодействия определяется выражением

$$H_{Si} = \frac{Ib\pi\beta\hbar}{3} \sum_K \sum_N \gamma_N \delta(V_{KN}) S_K I_N \quad (14.1)$$

где: S_K – оператор взаимодействия электрона k -го спина с ядром; β - магнетрон Бора; δ - дельта функция; I_N – оператор ядерного спина.

Переход от ядерных спектров к ЯМР приводит к возникновению энергии взаимодействия в виде:

$$E_{NN'} = \hbar J_{NN'} I_N I_{N'} \quad (14.2)$$

где: $I_N, I_{N'}$ - спины одного и другого ядра; $J_{NN'}$ - константа косвенного спин-спинового взаимодействия.

J - константа полученная для протон-протонных взаимодействий имеет вид:

$$J_{NN'} = \frac{16h}{9\Delta E} \beta^2 \gamma^2 [\varphi(0)]^4 \eta_{HH}^2 \quad (14.3)$$

в этом выражении: $\varphi(0)$ - значение S -функции на ядре, η_{HH} - порядок связи; ΔE - изменение энергии электронов при спин-спиновом взаимодействии (см. лекцию по химическому сдвигу)

14.3. Анализ спектров высокого разрешения систем АВ

1. Обозначение спиновых систем.

Спиновая система – совокупность ядер (группа) характеризующаяся не более чем N -резонансными частотами, где N – число ядер.

Ядра с одинаковыми химическими сдвигами обозначаются одной прописной буквой, а число ядер указывается в нижнем индексе.

Относительные химические сдвиги различных ядер в спиновой системе обозначаются положением соответствующих букв в алфавите.

Для группы CF_2CH_3 используется обозначение A_3X_2 , указывающее на значительное различие химических сдвигов у протонов и ядер фтора.

Пример соединений типа АВ приведен ниже. Это два протона, имеющие различный химический сдвиг.

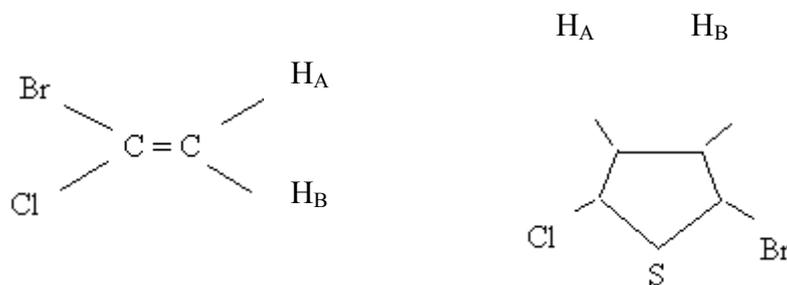


Рис. 14.1. Пример соединений со взаимодействием типа АВ

Пусть $\nu_{pq} = \frac{1}{h}(E_q - E_p)$ - частота сигнала (14.4)

E_q, E_p - энергия состояния

Чтобы рассчитать относительную интенсивность сигнала, нужно знать волновую функцию ψ . Связь энергии и волновой функции есть уравнение Шредингера.

$$H\psi = \beta\psi \quad (14.5)$$

Частица $\overline{e_H}$ движется по окружности поэтому:

$$H = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 mr^2}\right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (14.6)$$

т.е. волновую функцию лучше искать в виде \sin или \cos .

$$\psi = Nq\varphi \quad (14.7)$$

Тогда Гамильтониан системы будет иметь вид:

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} = \sum_i V_i \hat{I}_j^{(1)} + \sum_2 \sum_{<S} J_{sj} I(j) I(S) \quad (14.8)$$

где: $H^{(0)}$ – взаимодействие ядер с внешним магнитным полем, $H^{(1)}$ – энергия спин-спинового взаимодействия.

Введем функции α и β в качестве функций соответствующих антипараллельной и параллельной ориентации ядерного магнитного момента, относительно внешнего магнитного поля. Тогда мы имеет набор функций:

$$\hat{I}_{x\alpha} = \frac{1}{\alpha} \beta; \hat{I}_{x\beta} = \frac{1}{\alpha} \alpha; \hat{I}_{y\alpha} = -\frac{1}{\alpha} \beta; \hat{I}_{y\beta} = -i \frac{1}{\alpha} \alpha; \hat{I}_{z\alpha} = \frac{1}{\alpha} \alpha; \hat{I}_{z\beta} = -\frac{1}{\alpha} \beta \quad (14.9)$$

которые подчиняются условия нормировки:

$$\int \alpha \alpha d\nu = \int \beta \beta d\nu = 1$$

$$\int \alpha \beta d\nu = \int \beta \alpha d\nu = 0 \quad (14.10)$$

Интегрируем по всему пространству, т.е. возможные состояния либо α , либо β , смешанных нет.

2. Расчет спектров индивидуальных спиновых систем.

Стационарные состояния изолированного ядра А. Тогда

$$H = H^{(0)}$$

$$H^{(0)} \alpha(A) = \beta \alpha(A) \text{ - уравнение Шредингера} \quad (14.11)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \alpha(A) \\ H^{(0)} &= \nu_A \hat{I}_Z^{(A)} \\ \nu_A \hat{I}_Z^{(A)} \alpha(A) &= \beta \alpha(A) \\ \hat{I}_Z^{(A)} &= \frac{1}{2} \alpha \\ \frac{1}{\alpha} \nu_A \alpha(A) &= \beta_{1/2} \nu(A) \\ \beta_{1/2} &= \frac{1}{\alpha} \nu_A \\ \beta_{-1/2} &= -\frac{1}{2} \nu_A \end{aligned} \right\} \quad (14.12)$$

В этом случае имеется одна линия ЯМР ν_A .

Если два ядра А и В, не связанные спин-спиновым взаимодействием, то они, характеризующиеся состояниями: α и β .

Вводим функции:

$$\phi_1 = \alpha(A)\alpha(\beta) \quad m_1=1 \tag{14.13}$$

$$\phi_2 = \alpha(A)\beta(\beta) \quad m_1=0$$

$$\phi_3 = \beta(A)\alpha(\beta) \quad m_1=0$$

$$\phi_4 = \beta(A)\beta(\beta) \quad m_1=-1$$

$$\beta_1 = \frac{1}{\alpha}(\nu_A + \nu_B) \tag{14.14}$$

$$\beta_2 = \frac{1}{\alpha}(\nu_A - \nu_B)$$

$$\beta_3 = -\frac{1}{\alpha}(\nu_A - \nu_B)$$

$$\beta_4 = -\frac{1}{\alpha}(\nu_A + \nu_B)$$

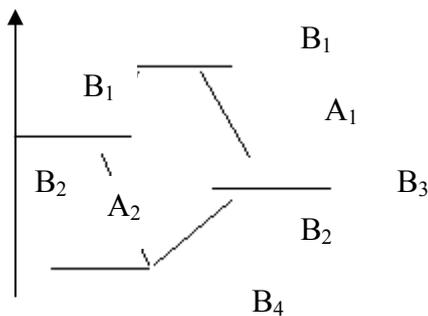


Рис. 14.2. Уровни и возможные переходы для случая АВ молекулы в отсутствии спин-спинового взаимодействия

В результате получается две ЯМР линии, возникающими вследствие химического сдвига, с интенсивностями, изображенными на рисунке 14.2.

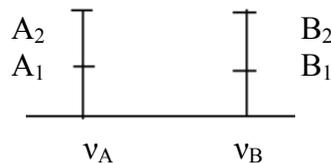


Рис. 14.3. Число и интенсивности линий ЯМР системы АВ молекулы в отсутствии спин-спинового взаимодействия

Рассмотрим два ядра, связанные спин-спиновым взаимодействием, т.е. случай системы A_2 . На рисунке 14.4 представлены уровни энергии ядер системы A_2 и возможные переходы для этого случая

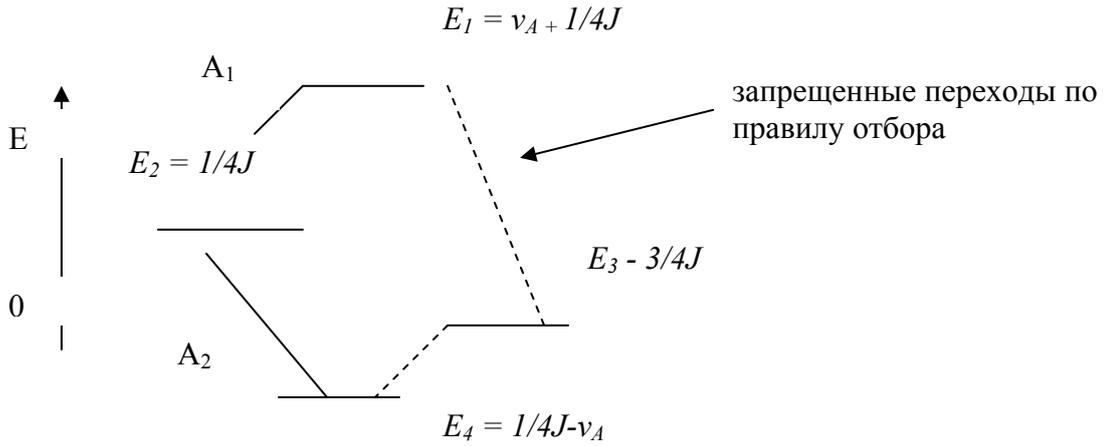


Рис. 14.4. Уровни энергии ядер системы A_2 и возможные переходы для этого случая

В результате получается одна ЯМР линия (рисунок 14.5).

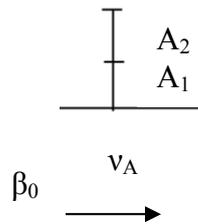


Рис. 14.5. Число линий и интенсивность для случая когда систему можно представить как A_2

Относительная интенсивность пропорциональна квадрату магнитного момента M

$$M = \langle \psi_m | \sum_i \hat{I}_x | \psi_n \rangle \quad (14.15)$$

Т.е. зная волновую функцию можем найти относительные интенсивности.

Система AB ($H_A H_B$). Пример конкретных соединений приведен на рисунке 14.1.

Гамильтониан имеет вид:

$$H = -\nu_0(1 - \delta_A)I_{ZA} - \nu_0(1 - \delta_B)I_{ZB} + JI_{AB} \quad (14.16)$$

Первое слагаемое – химический сдвиг A , второе слагаемое – химический сдвиг B , третье – спин-спиновое взаимодействие.

Спектр ЯМР для случая Гамильтониана (14.16) имеет вид:

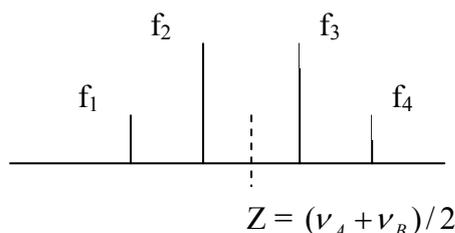


Рис. 14.6. Число и интенсивности линий ЯМР системы АВ при спин-спиновом взаимодействии

Относительный химический сдвиг определяется из формулы:

$$\nu_0 \delta = \sqrt{4C^2 - J^2} = \sqrt{(2C - J)(2C + J)} = \sqrt{(f_2 - f_3)(f_1 - f_4)} \quad (14.17)$$

где: $J = f_1 - f_2 = f_3 - f_4$ (14.18) - константа спин-спинового взаимодействия.

Относительная интенсивность:

$$M^2 = \langle [\cos \theta(\alpha\beta) + \sin \theta(\beta\alpha)] \hat{I}_x(A) + \hat{I}_x(B) | \alpha\alpha \rangle^2 = [1/2 \sin \theta + 1/2 \cos \theta]^2 = 1/4(1 + \sin^2 \theta) \quad (14.18)$$

для определенного состояния.

Лекция 15. Ядерный магнитный резонанс в жидкостях. Простые правила интерпретации спектров ЯМР высокого разрешения.

План лекции.

15.1 Простые правила интерпретации сверхтонкой структуры в спектрах ЯМР высокого разрешения.

15.2. Пределы применимости простых правил.

15.3. Метод двойного J резонанса.

15.4. Применение ЯМР высокого разрешения.

15.1 Простые правила интерпретации сверхтонкой структуры в спектрах ЯМР высокого разрешения

Определяем линии по интенсивности: чем больше интенсивность (интегральная интенсивность, сумма для всех соседних линий), тем больше протонов (CH_3 – 3 протона).

Расщепление в группе CH_2 и CH_3 связано со спин-спиновым взаимодействием протонов соседних групп.



состояние
спинового
момента вверх
названо α

то же, но β

Схема организации спин-спинового взаимодействия

CH ₂		m_T	CH ₃		m_T
	$\alpha\alpha$	1	$\alpha\alpha\alpha$		+3/2
$\alpha\beta$		0	$\alpha\alpha\beta$	$\alpha\beta\alpha$	+1/2
	$\beta\beta$	-1	$\beta\beta\alpha$	$\beta\alpha\beta$	-1/2
				$\beta\beta\beta$	-3/2

где $-m_T$ – суммарный спин $1/2 + 1/2 = 1$

Правило 1. Для ядер со спином $I=1/2$, мультиплетность сигналов (число линий) равна $n+1$, где n – число ядер в соседней группе.

Правило 2. Расстояние между линиями мультиплетов в Гц соответствует константам спин-спинового взаимодействия между ядрами.

Правило 3. Относительные интенсивности подчиняются законам биномиального ряда

$$1; \frac{n}{1}; \frac{n(n-1)}{2*1}; \frac{n(n-2)(n-1)}{3*2*1}; \frac{n(n-3)(n-2)(n-1)}{4*3*2*1} \quad (15.1)$$

n – число ядер

n=0				1			
n=1			1		1		
n=2			1		2		1
n=3		1		3		3	1
n=4	1		4		6		4
n=5	1		5		10		10
		1		5		10	10
			1		5		1

Правило 4. Величина спин-спинового взаимодействия уменьшается при возрастании числа связей разделяющих взаимодействующее ядро. В крайнем случае эта величина будет близка к естественной ширине линий.

Правило 5. Вид мультиплета не зависит от знаков констант спин-спинового взаимодействия.

Эти пять правил, как правило, проявляются в простых спектрах, но существуют и определенные отклонения.

15.2. Пределы применимости простых правил

а) Расщепление от самих протонов в CH_2 и CH_3 группах не наблюдается вследствие правила, что спин-спиновое взаимодействие между магнитными эквивалентными ядрами не проявляется (к ним относятся протоны в CH_2 и CH_3 группах).

б) Влияние отношения $J/\nu_0\delta$, где J – константа спин-спинового взаимодействия; ν_0 – резонансная частота; δ – химический сдвиг

Необходимо для выполнения правил первого порядка, чтобы разность химического сдвига была гораздо больше, чем спин-спиновое взаимодействие. Если это не выполняется, то говорят о спектрах более высокого порядка. Эти спектры более высокого порядка особенно сложно анализировать, если не учитывать знаки спин-спинового взаимодействия.

$$\nu_0 \geq \frac{10J}{J\delta} \quad (15.2)$$

Химический сдвиг должен быть в 10 раз больше, чем спин-спиновое взаимодействие.

Требования (15.2) для предельного случая в ЯМР высокого разрешения составляет 10^3 Гц. В органических соединениях J меняется от 0 до 20 Гц.

15.3. Метод двойного J резонанса

Для разделения химического сдвига и сверхтонкого взаимодействия используют методы двойного резонанса, применяют в основном при исследовании связи $^{13}C-\{H\}$ и $^{21}P-\{H\}$.

Принцип двойного резонанса аналогичен тому, что обсуждали при двойном резонансе в твердом теле. Обычно берется взаимодействие, указанное выше. Когда мы подавляем сигнал на резонансе протонов, то возрастает сигнал ^{13}C и ^{21}P , что позволяет разделять их химический сдвиг и спин – спиновое взаимодействие.

Кроме того, для анализа сложных спектров в последнее время используется 2D – спектроскопия. Эта методика применяется для анализа сложных спектров протонов, фторов и фосфора.

Основные понятия 2D – спектроскопии были рассмотрены ранее. Для высокого разрешения эти методики обладают своей спецификой и применяются для анализа спектров H , F , P , где имеются много накладывающихся спиновых мультиплетов – такая последовательность позволяет после Фурье – образования получить 2D – спектр, состоящий из одинаковых линий, разделенных сверхтонким взаимодействием. Что позволяет отделить линии от сверхтонкого взаимодействия.

Используется для изучения ^{13}C . В этих спектрах отсутствует $C-C$ спиновое взаимодействие, а присутствует только $C-H$. В этом случае

подготовительный период тоже состоит из девяностоградусного импульса. В момент t_1 включается широкополосное тепловое подавление на частоте H_1 .

Методика аналогична ЯМР высокого разрешения в твердых телах. После Фурье – преобразования на оси ω_2 возникает спектр ^{13}C без СН – спин – спинового взаимодействия.

15.4 Практическое применение ЯМР высокого разрешения

ЯМР высокого разрешения нашел широкое применение при экспресс анализ сложных молекул; изучении подвижности ядер и молекулярных групп; исследование химических реакций.

В данных лекциях остановимся на одном из самых современном использованию ЯМР высокого разрешения – при квантовых вычислениях.

Есть многочисленные предложения как моделировать квантовую обработку информации (КОИ). До настоящего времени, только три из них использовались для успешного манипулирования больше, чем одним кубитом: резонаторная квантовая электродинамика, ионные ловушки и ядерный магнитный резонанс высокого разрешения.

Конкретные предложения, чтобы использовать ЯМР жидкого состояния для моделирования квантовой информации впервые предложены в 1996-1997. Три проблемы необходимо было преодолеть для того, чтобы ЯМР квантовую обработку информации (КОИ) стал возможным.

Во первых - стандартное определение квантовой информации и вычислений требуют, чтобы квантовая информация была запомнена в единственной физической системе. В ЯМР, очевидно такие системы состоят из нескольких ядерных спинов в отдельной молекуле. Но не возможно обнаружить отдельные молекулы с располагаемой технологией ЯМР. Решение, которое делает ЯМР КОИ возможным, может быть применено и к другим технологиям КОИ: рассмотрим большое количество доступных молекул как множество идентичных систем.

Вторая трудность состояла в том, что стандартное определение требует, чтобы считывание происходило с помощью квантовых измерений кубитов. Из такого измерения, мы узнаем, находится ли кубит в состоянии $|0\rangle$ или $|1\rangle$. По двум результатам измерения можно определить вероятность в каком начальном состоянии кубит будет использован, и после измерения состояния происходит "разрушение" к состоянию, связанному с результатом. Измерение в ЯМР слишком слабо, чтобы определить результат и вызвать разрушение состояния для каждой молекулы. Но из-за совокупного эффекта, можно наблюдать сигнал, который представляет усреднение по всем молекулам, вероятность что $|1\rangle$ была бы результатом коллективного измерения. Оказывается, что это так называемое "слабое измерение" удовлетворяет условию, что бы реализовать большинство квантовых алгоритмов, в особенности тех, окончательный ответ которых детерминированный. Разложение на множители Шора и алгоритм поиска Гровера могут быть изменены для того, чтобы удовлетворялось это свойство.

Заключительная и самая серьезная трудность состояла в том, что даже в равновесном состоянии есть тенденция для спинов выравниваться по магнитному полю.

Вскоре после того, как было показано, что эти трудности могли быть преодолены или обойдены, две группы ученых экспериментально осуществили короткие квантовые алгоритмы, используя ЯМР с небольшими молекулами. Эксперименты по простейшим задачам квантовой обработке информации в ЯМР жидкого состояния являются выдающейся демонстрацией того, как можно достаточно хорошо контролировать кубитов. Методы проверки, заимствованные из ЯМР и разработанные для более сложных экспериментов в ЯМР КОИ применимы и к другим технологиям.

Первый шаг для осуществления КОИ - нужно иметь материальную систему, которая может нести квантовую информацию. Такая система для реализации кубитов в ЯМР жидкого состояния состоит из ядер со спином $\frac{1}{2}$, которые являются естественными эквивалентами кубитов. Степень свободы ядерного спина определяет кванто-механическую систему с двумя состояниями. Как только направление по сильному внешнему магнитному полю установлено, его состояния пространства состоят из суперпозиций состояний «вверх» и «вниз». Таким образом, мы можем вообразить, что ядро ведет себя как небольшой магнит, с определенной осью, которая может указывать «вверх» (логическое состояние $|0\rangle$) или "вниз" (логическое состояние $|1\rangle$).

Второй шаг для реализации квантовой обработки должен дать способ для контроля над кубитами такой, чтобы квантовые алгоритмы могли быть осуществлены. Кубиты контролируют с помощью тщательно модулированных внешних полей для реализации специфического оператора эволюции названного "логический элемент". Каждая такая эволюция может быть описана унитарным оператором, применяемым к одному или нескольким кубитам.

Об одно-кубитовом логическом элементе можно думать как о вращении сферы Блоха и он может быть осуществлен в ЯМР с помощью электромагнитных импульсов. Вообще, эффект магнитного поля на ядерном спине должен вызывать вращение вокруг направления поля.

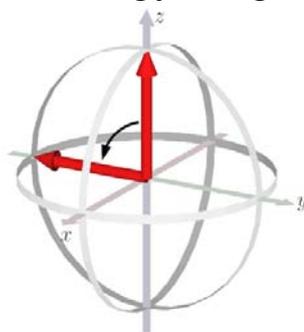


Рис. 15.1. Однобитовое вращение вокруг оси x во вращающейся системе координат. Примененное магнитное поле во вращающейся системе координат ($-x$)-оси к резонансному РЧ импульсу перемещает направление

ядерного спина от оси z к оси $(-y)$. Начальные и конечные состояния для ядерного спина показываются для 90° вращений.

Рассмотрим примеры алгоритмов для ЯМР квантовой обработки. Первый пример – создание в ЯМР логического элемента контролируемое - не. Вторые пример - процедура создания псевдоочистого состояния. В последнем примере показано, что ЯМР может использоваться для исследования поведения простых процедур исправления ошибок. Два примера фундаментальны для КОИ в ЯМР. Реализация контролируемого - не необходима для трансляции стандартных квантовых алгоритмов в язык ЯМР, и процедура приготовления псевдоочистых состояний должна предшествовать созданию многих квантовых алгоритмов.

$$\text{cnot} = |0\rangle_1\langle 0| + |1\rangle_1\langle 1|\sigma_x^{(2)} = ((\mathbb{1} + \sigma_z^{(1)}) + (\mathbb{1} - \sigma_z^{(1)})\sigma_x^{(2)}) / 2. \quad (15.3)$$

Один из стандартных логических элементов, используемых в квантовых алгоритмах - контролируемое - не. Контролируемое - не логический элемент (cnot) действует на два кубита. Механизм cnot может быть описан как "если первый кубит - $|1\rangle$, то переверните второй кубит."

Цель состоит в том, чтобы вывести последовательность операций ЯМР, которые реализуют контролируемое - не. Унитарные операции, которые являются применяемыми простыми методиками ЯМР вращают $e^{-i\sigma_u^{(a)}\theta/2}$ на θ вокруг u -оси, где u - любое направление в плоскости (РЧ импульса), и двух - кубитовые операции $e^{-i\sigma_z^{(b)}\sigma_z^{(c)}\phi/2}$ (J-связь). Мы называем $e^{-i\sigma_z^{(b)}\sigma_z^{(c)}\phi/2}$ вращением на ϕ вокруг $\sigma_z^{(b)}\sigma_z^{(c)}$. Эта терминология отражает тот факт, что такие вращения и их эффекты на отклонение матрицы плотности могут быть поняты обобщением изображения сферы Блоха.

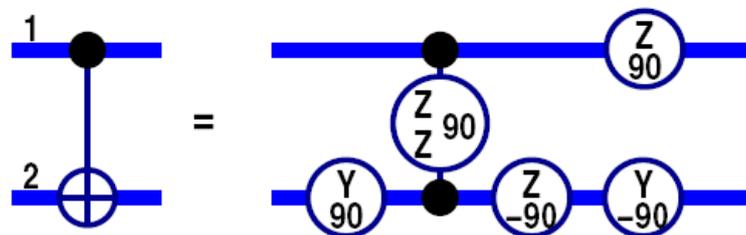


Рис. 15.2. Квантовая цепь для осуществления контролируемого – не с использованием операций, располагаемых в ЯМР. Два одно-кубитовых z -вращения могут быть осуществлены изменением фазы вращающейся системы координат, не меняя РЧ импульсы.

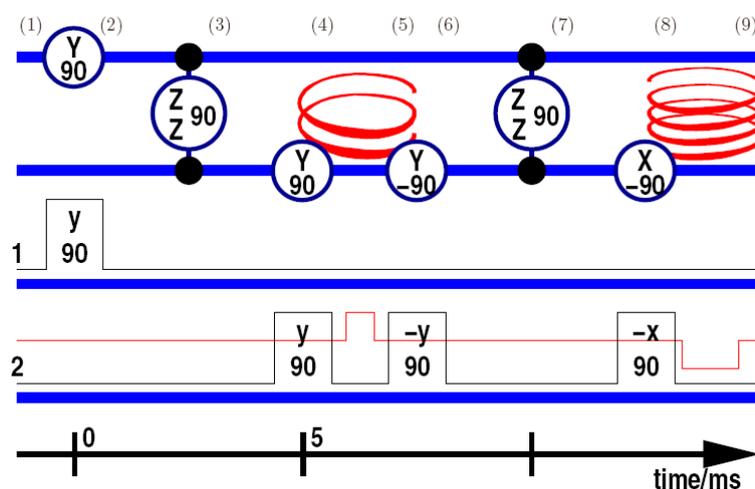


Рис. 15.3. Квантовая цепь и последовательность импульсов для реализации два-кубитового маркированного псевдочистого состояния

На рисунке показана цепь последовательности импульсов, реализующая это состояние. Константа взаимодействия J принята 100Hz. Градиенты обозначены спиралями в цепи. Мощность градиента дается как линия в последовательности импульса. Удваивание интегрируемой мощности градиента, требуемой для достижения желательного "эха" обозначена удваиванием периода повторения импульсов градиента. Отклонение начального состояния, как предполагают, является $\sigma_z^{(1)}$. Это отклонение может быть получено из равновесного состояния нанесением 90° вращений для того, чтобы спин 2 сопровождаемый импульсом градиента по другой оси, удалил $\sigma_z^{(2)}$. Вместо того, чтобы использовать импульс градиента, можно использовать чередование фаз, которое предполагает выполнение двух экспериментов, второй, имеющий знак фазы в первом у импульсе, изменяется, и затем вычитают измеренные сигналы.

Есть еще много алгоритмов, которые могут быть полноценно исследованы с использованием ЯМР жидкого состояния. Ученые надеются получить молекулу с десятью или больше полезными кубитами и хорошими свойствами для КОИ. Первоначально ЯМР на этой молекуле может быть использовано для расширения и проверки поведение спиновых систем.

ЯМР жидкого состояния КОИ – только один из многих путей, когда ЯМР может использоваться для квантовой информации. Перспективное предложение о квантовом вычислении связано с использованием фосфора, внедренном в кремний и вовлекает контролируемые ядерные спины фосфора. В этом предложении, связи и частоты контролируют локально приложенными напряжениями. РЧ импульсы могут использоваться для осуществления универсальной проверки. Также возможно повысить ЯМР КОИ не оставляя основные парадигмы ЯМР жидкого состояния, добавлением таких особенностей, как высокая поляризация, способность динамического сброса кубитов и намного более быстрого двух - кубитового логического элемента. Одно из предложении, как достичь этой цели состоит

в том, чтобы использовать растворить молекулы в матрице твердого тела вместо молекул в жидкости. Эта технология может привести к чистому состоянию квантового вычисления со значительно большим количеством кубитов, чем десять.

ЯМР КОИ полезный метод для понимания экспериментальных проблем квантового вычисления.

Лекция 16. ЯМР томография.

План лекции.

16.1. Получение градиентного поля для томографии

16.2. ЯМР томография

16.1. Получение градиентного поля для томографии

В последние годы сделан новый важный шаг, который привел к расширению сферы применений ЯМР. В данной лекции рассмотрим применение метода ЯМР для медицинских целей. В современной литературе этот метод называется магнитно-резонансная томография. Речь идет о возможности визуализации распределения ЯМР-параметров по образцу. В российской научной литературе подобные методы называются интроскопией.

Исторически простейшим вариантом магнитно-резонансной томографии были опыты по исследованию образца, состоящего из пачки ампул малого диаметра и заполненных водой с различными концентрациями парамагнитной примеси. Времена релаксации T_1 были 16; 80; 140; 280 и 1600 мс. На этот составной образец накладывались три линейных градиента — dH_0/dx , dH_0/dy и dH_0/dz , зависящие от времени по произвольному закону. Если три набора градиентных катушек работают одновременно, то результирующий градиент будет также зависеть от времени и по величине, и по направлению. При оптимальном подборе токов через катушки в образце появится одна-единственная точка, в которой вклад в магнитное поле от градиентных катушек будет не зависящим от времени, т. е. нулевым. Сигнал ЯМР от всех остальных точек образца будет зависеть от времени и может быть отфильтрован узкополосным фильтром. Меняя соотношение токов в градиентных катушках, можно управлять положением чувствительной точки внутри образца. Если синхронизировать движение, точки по образцу с движением записывающего устройства или луча электронно-лучевой трубки, то можно получить изображение, или спиновую карту образца, на которой подобно изображению рельефа: малые холмы соответствуют малой плотности спинов, а высокие горы - максимальному сигналу ЯМР, пропорциональному концентрации ядерных спинов. Если наложить на образец серию π -импульсов с интервалом $\tau \sim 100$ мс, действующую в течение всей записи, то сигнал ЯМР от ампул с длинным T_1 будет полностью разрушен, от ампул с короткими T_1 не изменится совершенно, а от ампул с

промежуточными значениями T_1 будет промодулирован частотой около 10 Гц. Таким образом, удастся получать трехмерную картину распределения времен релаксации в образце. В первых опытах получено пространственное разрешение около 0,3 мм, что намного лучше первых результатов рентгеновского просвечивания. Таким путем может быть получено не только распределение времен релаксации по образцу, но и распределение спиновой плотности, отражающее, в частности, плотность биологических тканей. При этом вместо «холмов» и «гор» изображение можно сделать тeneвым (или цветным), где малой концентрации ядер будут соответствовать светлые точки, а большой - темные. Описанный вариант магнитно-резонансной томографии не требует сложных математических расчетов для реконструкции изображения и, кроме того, позволяет легко получать «последовательные» картины распределения спиновой плотности в объеме образца. При регистрации картины в одном слое мы меняем соотношение токов в катушках, управляющих градиентом по осям x и y , затем мы можем перейти к наблюдению других слоев, изменив координату Z .

Простейший вариант импульсного эксперимента относится к профилю распределения скоростей в потоке жидкости. На образец накладывают линейный постоянный во времени градиент магнитного поля $b = \frac{dH_0}{dx}$ жидкость течет вдоль оси x со скоростью $V(y, z)$. Действию, радиочастотного поля открыт лишь отрезок трубки $0 \leq x \leq L$. На протекающую жидкость накладываются два $\pi/2$ -импульса, разделенных интервалом τ . К моменту начала второго импульса спины, не подвергшиеся действию первого импульса, достигнут слоя $x = V(y, z)\tau$. Если полагать, что концентрация ядерных спинов $\rho(y/z)$ не зависит от x и что $V_0\tau < L$ (V_0 — максимум скорости в распределении), то спад свободной индукции после второго импульса будет

$$M(t) = \tau \iint \rho(y, z) V(y, z) \cos \{(\omega_0 + \gamma bz)t\} dy dz \quad (16.1)$$

где ω_0 — расстройка частоты, относительно γH_0 . После фурье-преобразования сигнала $M(t)$ получим

$$G(\omega) = \tau \int \rho(y, z) V(y, z) dy, \quad (16.2)$$

Таким образом, $G(\omega)$ — мера интеграла по плоскости $z = \frac{\omega - \omega_0}{\gamma b}$ от произведения спиновой плотности на скорость. Зная $\rho(y/z)$, мы можем из $G(\omega)$ восстановить профиль скоростей потока. Если жидкость течет по прямоугольной трубе, ориентированной так, что ρ не зависит от z , то $G(\omega)$ сразу дает профиль скорости. Для всех других ориентации и профилей трубы необходима более сложная методика обработки данных.

Уже первые опыты подтвердили высокую эффективность метода. теоретически и экспериментально продемонстрировали возможность визуализации таким способом трехмерных распределений любых ЯМР-параметров.

С помощью различных вариантов технической реализации магнитно-резонансной томографии получены результаты на биологических объектах - четко различаются кости, сосуды и ткани. Выяснено, что имеются заметные различия T_1 для нормальных тканей и тканей со злокачественной патологией, поэтому визуализация подобных тканей очень важна. Вопрос о предельном пространственном разрешении в магнитно-резонансной томографии связан с такими ограничениями, как однородность H_0 , линейность b , предельно допустимая величина b , влияние магнитной восприимчивости, химических сдвигов, процессов диффузии и т. п. Для протонов в биологических объектах получена оценка 6 мкм. Для протонов в твердых телах эта оценка близка к 4 мкм. Очевидно, что речь идет о ЯМР-микроскопии, которая может получить весьма широкое распространение.

16.2. ЯМР томография

Особенно обещающими биологические и медицинские применения магнитно-резонансной томографии для изучения нормальных и патологических характеристик живых организмов. Неискаженные трехмерные картины, которые с высоким пространственным разрешением отображают распределение спиновых концентраций, времен релаксации, коэффициентов диффузии и других величин, стали практически доступными после решения таких методических проблем, как линейность и калибровка градиентов, пространственная градуировка чувствительности катушки датчика ЯМР-спектрометра, оптимизация отношения сигнал/шум, однородность радиочастотного поля, эффекты импульсных последовательностей, однозначность процедуры реконструкции изображения. Опыт предыдущего развития ЯМР-спектроскопии позволяет думать, что в этом перечне нет неразрешимых проблем. Показано, что медицинская ЯМР спектроскопия целесообразна на частотах 20—60 МГц, т. е. в магнитных полях 0,5—1 Тл. Такие поля сравнительно легко могут быть созданы в больших объемах, они, так же как и слабое облучение радиоволнами при эксперименте совершенно безвредны для организма. Нынешнее состояние ЯМР-интроскопии иллюстрирует рисунок 16.1.



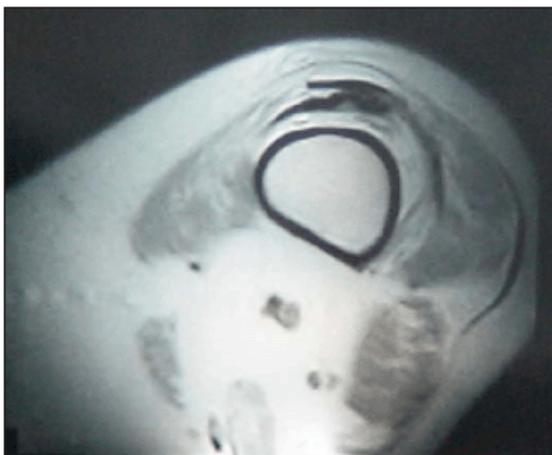
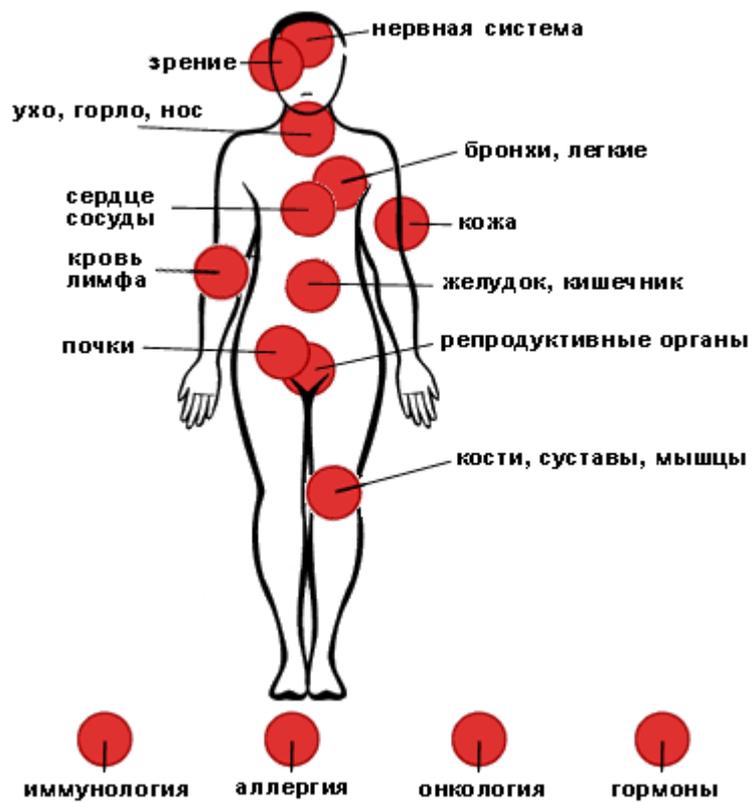


Рис. 1. МР-томограмма нижней трети бедра в поперечной проекции (T1-ВИ). Атрофия и отек мышечной ткани. Увеличение количества жировой ткани в межмышечных пространствах

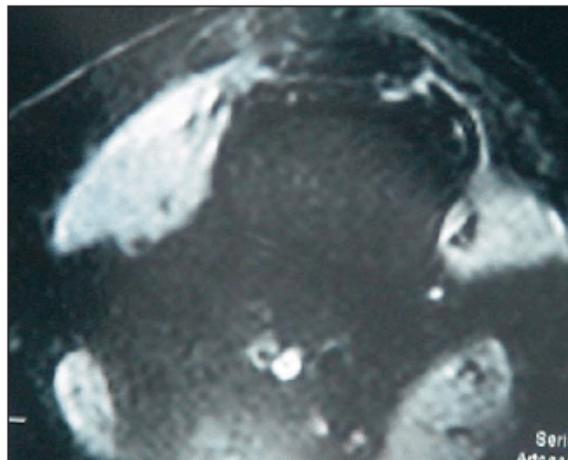


Рис. 2. МР-томограмма нижней трети бедра в поперечной проекции (STIR). Отек мышечной ткани. Участки фиброзирования мышц

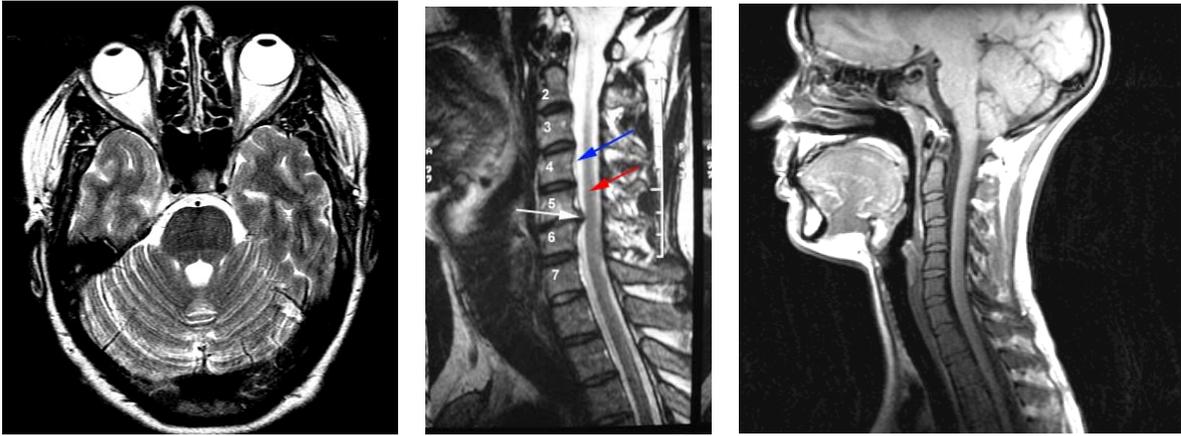


Рис. 16.1. Примеры ЯМР томографических снимков

Лекция 17. Электронный парамагнитный резонанс.

План лекции

- 17.1. Принцип метода электронного парамагнитного резонанса
- 17.2. Характеристики спектров ЭПР.
- 17.3. Устройство спектрометра ЭПР.
- 17.4. Применение метода ЭПР.

17.1. Принцип метода ЭПР

Метод ЭПР является основным методом для изучения парамагнитных частиц. К парамагнитным частицам относятся два главных типа соединений - это свободные радикалы и металлы переменной валентности (такие как Fe, Cu, Co, Ni, Mn) или их комплексы. Кроме свободнорадикальных состояний методом ЭПР исследуют триплетные состояния.

Орбитальное и спиновое движение электронов лежат в основе их орбитального и спинового механических моментов. Орбитальный момент количества движения электрона P по орбите радиуса R равен:

$$P = m \times v \times R \quad (17.1)$$

где m - масса электрона, v - его скорость. Орбитальному механическому моменту соответствует орбитальный магнитный момент:

$$\mu_m = IS \quad (17.2)$$

где I – сила тока в контуре, а S – площадь контура (в данном случае круговой орбиты равна πR^2). Подставляя в формулу (17.2) выражение для площади и учитывая, что:

$$I = Ve/2\pi R \quad (17.3)$$

где e - заряд электрона, получим:

$$\mu_m = -VRe/2 \quad (17.4)$$

Сопоставляя выражения для механического и магнитного моментов электрона, можно написать, что:

$$\mu_m = eP/2m \quad (17.5)$$

С другой стороны, из атомной физики известно, что орбитальный механический момент выражается через орбитальное квантовое число следующим образом:

$$P = nh/2\pi \quad (17.6)$$

где n - орбитальное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2 и т. д. В этом случае с учетом (17.6), выражение для магнитного орбитального момента будет выглядеть:

$$\mu_m = - ehn/4\pi m \quad (17.7)$$

Для $n=1$ величина μ_m называется магнетоном Бора и является единичным магнитным моментом. Эта величина обозначается буквой β и равна $9,27 \cdot 10^{-21}$ Дж/м*Тл. Таким образом:

$$\beta = - eh/4\pi m \quad (17.8)$$

Спиновый магнитный момент электрона связан со спиновым движением электрона, которое можно представить, как движение вокруг собственной оси. Спиновый механический момент электрона равен:

$$P_S = (h/2\pi) \sqrt{S(S+1)} \quad (17.9)$$

где S - спиновое квантовое число, равное 1/2.

Магнитный и механический спиновые моменты связаны соотношением:

$$m_S = -P_S e/m = M_S eh/2\pi m \quad (17.10)$$

где M_S - магнитное квантовое число, равное +1/2. Отношение магнитного момента к механическому называется гиромангнитным отношением (γ). Можно видеть, что для орбитального движения:

$$\gamma = - e/2m,$$

а для спинового:

$$\gamma = - e/m$$

Для гиромангнитного отношения электронов, имеющих различный вклад орбитального и спинового движения, вводят коэффициент пропорциональности g , такой, что:

$$\gamma = - ge/2m \quad (17.11)$$

Этот коэффициент пропорциональности называется g -фактором. $g=1$, при $S=0$, т.е. когда отсутствует спиновое движение электрона и существует

только орбитальное, и $g=2$, если отсутствует орбитальное движение и существует только спиновое (например, для свободного электрона).

Магнитный момент электрона складывается в общем случае из спинового и орбитального магнитных моментов. Однако, в большинстве случаев, орбитальный магнитный момент равен нулю. Поэтому при обсуждении принципа метода ЭПР будет рассматриваться только спиновый магнитный момент.

В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов ориентированы случайным образом, и их энергия практически не отличается друг от друга ($\mathbf{E}=\mathbf{0}$). При наложении внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов ориентируются в поле в зависимости от величины спинового магнитного момента, и их энергетический уровень расщепляется на два (рисунок 17.1).

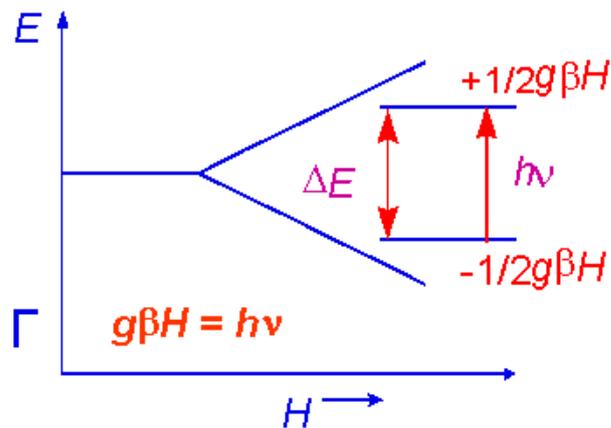


Рис. 17.1. Расщепление энергетических уровней одиночных электронов в магнитном поле (эффект Зеемана)

Энергия взаимодействия магнитного момента электрона с магнитным полем выражается уравнением:

$$E = - \vec{\mu} \vec{H} = - \mu H \cos(\vec{\mu} \vec{H}) \quad (17.12)$$

где \vec{m} - магнитный момент электрона, \vec{H} - напряженность магнитного поля, $\cos(\vec{m} \vec{H})$ - косинус угла между \vec{m} и \vec{H} .

Из уравнения (17.11) следует, что:

$$\mu_s = - g P_s e / 2m = - g S h e / 4 \pi m = \pm \frac{1}{2} \beta \quad (17.13)$$

а энергия взаимодействия электрона с внешним магнитным полем составит:

$$E = \mu_s H = \pm \frac{1}{2} g \beta H \quad (17.14)$$

В этом случае разница в энергии между двумя уровнями составит:

$$\Delta E = g \beta H \quad (17.15)$$

Уравнение (17.14) описывает эффект Зеемана, который можно выразить следующим словами: энергетические уровни электронов, помещенных в магнитное поле, расщепляются в этом поле в зависимости от величины спинового магнитного момента и интенсивности магнитного поля.

Если $S > 1/2$, то уровни энергии с разными $|M_s|$ могут расщепиться при $H = 0$, и в спектре ЭПР появляется несколько линий поглощения (тонкая структура спектра ЭПР, рисунки 17.2 и 17.3).

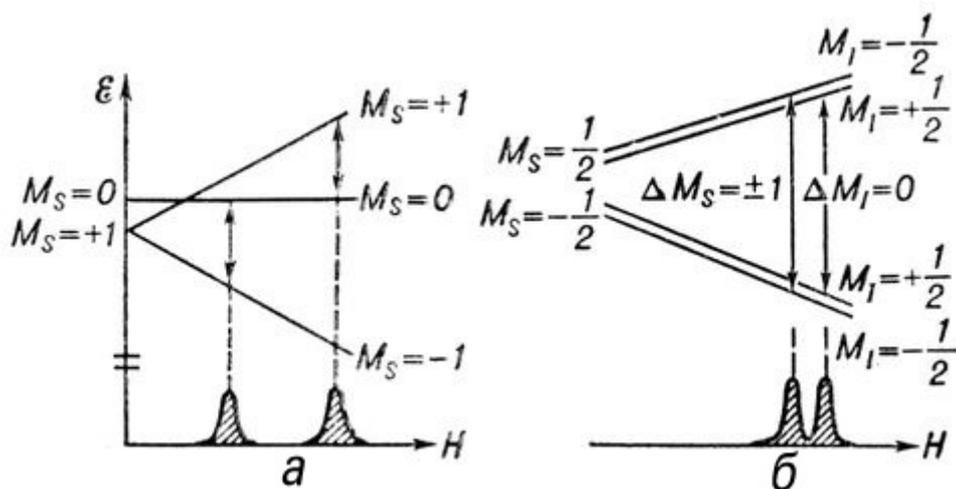


Рис. 17.2. а) — тонкая структура спектра ЭПР. Для случая $S=1$ наблюдаются две линии поглощения в результате расщепления уровней при $H = 0$; б) — сверхтонкая структура спектра ЭПР.

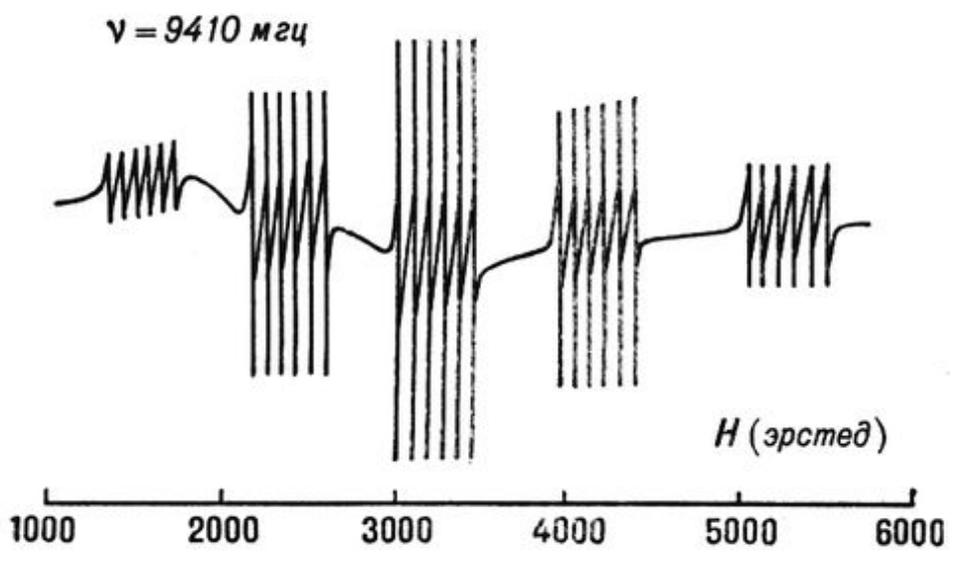


Рис. 17.3. Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в кристалле метасиликата. Видны 5 групп линий тонкой структуры, соответствующих спину иона Mn^{2+} $S = 5/2$. Каждая группа состоит из 6 линий сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием с ядерным спином $I = 5/2$.

В основе сверхтонкого расщепления линии ЭПР лежит явление сверхтонкого взаимодействия, т. е. взаимодействия магнитных моментов неспаренных электронов (M_S) с магнитными моментами ядер (M_N).

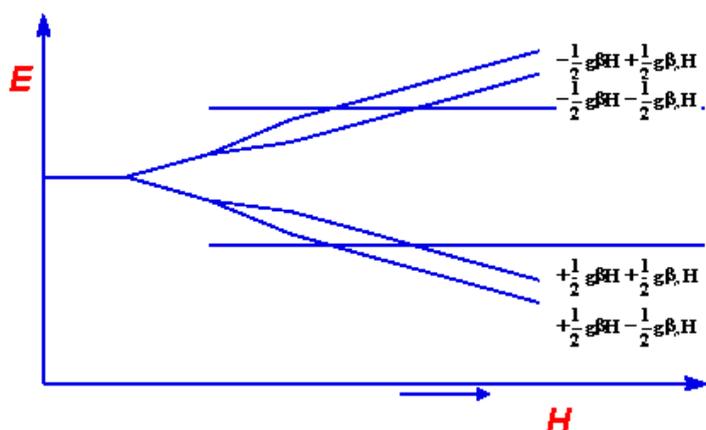


Рис. 17.4. Принцип формирования сверхтонкого расщепления линий ЭПР

Поскольку в присутствии магнитного момента ядра суммарный магнитный момент равен $M_S + M_N$, где M_S - магнитный момент электрона, а M_N - магнитный момент ядра, то суммарное магнитное поле $H_{\text{сумм.}} = H_0 \pm H_{\text{лок.}}$, где $H_{\text{лок.}}$ - локальное магнитное поле, создаваемое магнитным моментом ядра.

В данном случае вместо одного резонансного значения поля будут два - $H_0 + H_{\text{лок.}}$ и $H_0 - H_{\text{лок.}}$, которым будут соответствовать две линии. Таким образом, вместо одной линии при H_0 мы получаем две линии при $H_0 + H_{\text{лок.}}$ и $H_0 - H_{\text{лок.}}$.

Важной особенностью сверхтонкого взаимодействия являются правила отбора для переходов между уровнями. Разрешенными переходами являются переходы при которых изменение спинового магнитного момента неспаренного электрона (ΔM_S) равно 1, а спинового магнитного момента ядра (ΔM_N) равно 0 (рисунок 17.4).

В рассмотренном нами примере спин ядра, взаимодействующего с неспаренным электроном, был полуцелочисленным и был равен $\pm 1/2$, что в конечном итоге дало нам расщепление на две линии. Такая величина спина характерна для протонов. У ядер атомов азота (N^{14}) спин целочисленный. Он может принимать значения ± 1 и 0. В этом случае при взаимодействии неспаренного электрона с ядром атома азота будет наблюдаться расщепление на три одинаковых линии, соответствующих величине спина +1, -1 и 0. В общем случае число линий в спектре ЭПР равно $2M_N + 1$ (рисунок 17.5).

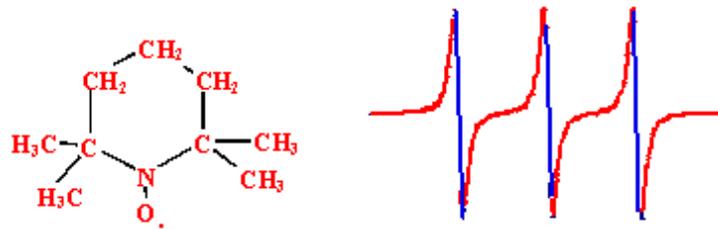


Рис. 17.5. Формула спинового зонда **ТЕМПО** и его спектр ЭПР

В этом радикале неспаренный электрон локализован около ядра азота, магнитное поле которого накладывается на внешнее магнитное поле.

Естественно, что количество неспаренных электронов и соответственно площадь под кривой поглощения ЭПР не зависят от величины спина ядра и являются постоянными величинами. Следовательно, при расщеплении одиночного сигнала ЭПР на два или три, интенсивность каждой компоненты будет соответственно в 2 или 3 раза ниже.

Очень похожая картина возникает, если неспаренный электрон взаимодействует не с одним, а с несколькими эквивалентными (с одинаковой константой сверхтонкого взаимодействия) ядрами, имеющими магнитный момент отличный от нуля, например двумя протонами. В этом случае возникает три состояния, соответствующие ориентации спинов протонов:

1. оба по полю,
2. оба против поля
3. один по полю и один против поля.

Вариант 3 имеет вдвое большую вероятность, чем 1 или 2, т.к. может быть осуществлен двумя способами. В результате такого распределения неспаренных электронов одиночная линия расщепится на три с соотношением интенсивностей 1:2:1. В общем случае, для n эквивалентных ядер со спином M_N число линий равно $2nM_N+1$.

Количество электронов, имеющих ту или иную энергию, будет определяться в соответствии с распределением Больцмана, а именно:

$$\frac{n_{1/2}}{n_{-1/2}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{g\beta H}{kT}} \quad (17.16)$$

где $n_{1/2}$ и $n_{-1/2}$ количество электронов на более высоком или более низком энергетическом уровне, соответствующем магнитному моменту электрона со спином $+1/2$ или $-1/2$.

Если теперь на систему электронов, находящуюся в магнитном поле, подать электромагнитную энергию, то при определенных значениях величины энергии падающего кванта будут происходить переходы электронов между уровнями. Необходимым условием переходов является

равенство энергии падающего кванта ($h\nu$) разности энергий между уровнями электронов с различными спинами ($g\beta H$).

$$\Delta E = h\nu = g\beta H \quad (17.17)$$

Уравнение (17.17) выражает основное условие поглощения энергии электронами. Под влиянием излучения электроны, находящиеся на более высоком энергетическом уровне, будут испускать энергию и возвращаться на нижний уровень, это явление называется индуцированной эмиссией.

Электроны же, находящиеся на нижнем уровне, будут поглощать энергию и переходить на более высокий энергетический уровень, это явление называется резонансным поглощением. Поскольку вероятности одиночных переходов между энергетическими уровнями равны, а общая вероятность переходов пропорциональна количеству электронов, находящихся на данном энергетическом уровне, то поглощение энергии будет преобладать над ее излучением. Это связано с тем, что как следует из уравнения (17.16) заселенность нижнего уровня выше заселенности верхнего энергетического уровня.

В этом месте следует отметить особое положение свободных радикалов, т.е. молекул, имеющих неспаренные электроны на внешней электронной орбитали, в распределении электронов по уровням энергии. Если на орбитали имеется парное количество электронов, то естественно, заселенность энергетических уровней будет одинакова и количество поглощенной энергии электронами будет равно количеству излученной энергии.

Поглощение энергии веществом, помещенным в магнитное поле, будет заметно только в том случае, когда на орбитали будет находиться только один электрон, тогда можно будет говорить о Больцмановском распределении электронов между энергетическими уровнями.

17.2. Характеристики спектров ЭПР

Амплитуда сигнала

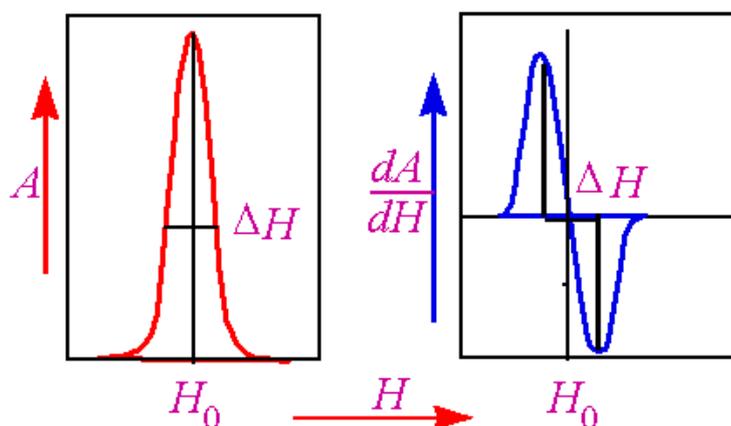


Рис. 17.6. Сигнал ЭПР представляет собой первую производную от линии. Площадь под линией поглощения пропорциональна концентрации парамагнитных частиц в образце. Таким образом, концентрация парамагнитных центров пропорциональна первому интегралу под линией поглощения или второму интегралу от спектра ЭПР. Если два сигнала имеют одинаковую ширину, то концентрации парамагнитных центров соотносятся как амплитуды сигналов линии поглощения.

Для определения концентрации измеряют площади под кривой поглощения у эталона с известной концентрацией парамагнитных центров у измеряемого образца и неизвестную концентрацию; находят из пропорции, при условии, что оба образца имеют одинаковую форму и объем:

$$C_{изм} = C_{эт} \frac{S_{изм}}{S_{эт}} \quad (17.18)$$

где $C_{изм.}$ и $C_{эт.}$ - концентрации измеряемого образца и эталона соответственно, а $S_{изм.}$ и $S_{эт.}$ - площади под линиями поглощения измеряемого сигнала и эталона.

Для определения площади под линией поглощения неизвестного сигнала можно воспользоваться приемом численного интегрирования:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f'(H) dH = \int_{-\infty}^{\infty} F(H) dH$$

где $f'(H)$ - первая производная линии поглощения (спектр ЭПР), $F(H)$ - функция линии поглощения, а H - напряженность магнитного поля.

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} F(H) dH = F(H)H \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} HdF(H) \quad (17.19)$$

Учитывая, что $F(H)*H$ в точках $-\infty$ и ∞ равно нулю и $dF(H)$ равно $f'(H)dH$, получим:

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} F(H)dH = F(H)H \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} Hf'(H)dH \quad (17.20)$$

где $f'(H)$ - первая производная от линии поглощения, или спектр ЭПР. От интеграла легко перейти к интеральной сумме, учитывая, что $H=n*\Delta H$, получим:

$$S = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \Delta H_i^2 f'_i(H) = \Delta H^2 \sum_{i=1}^{\infty} n_i f'_i(H) \quad (17.21)$$

где ΔH - шаг изменения магнитного поля, а n_i - номер шага.

Таким образом площадь под кривой поглощения будет равна произведению квадрата величины шага магнитного поля на сумму произведений амплитуды спектра ЭПР на номер шага. Из выражения (17.21) легко видеть, что при больших n (т.е. вдали от центра сигнала) вклад удаленных частей спектра может быть достаточно большим даже при малых значениях амплитуды сигнала.

Форма линии

Хотя согласно основному уравнению резонанса поглощение происходит только при равенстве энергии падающего кванта разности энергии между уровнями неспаренных электронов, спектр ЭПР является не линейчатым, а непрерывным в некоторой окрестности точки резонанса. Функция, описывающая сигнал ЭПР называется функцией формы линии. В разбавленных растворах, когда можно пренебречь взаимодействием между парамагнитными частицами, кривая поглощения описывается функцией Лоренца:

$$F_L(H) = F_{L0} \left(1 + \frac{(H - H_0)^2}{\Delta H_{1/2}^2}\right)^{-1} \quad (17.22)$$

где F_{L0} - функция кривой поглощения в точке резонанса, H_0 - значение поля в точке резонанса, $\Delta H_{1/2}$ - ширина сигнала на половине высоты. Аналогичные обозначения используются для кривой поглощения, описываемой функцией Гаусса.

$$F_G(H) = F_{G0} e^{-\frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_{1/2}^2}} \quad (17.23)$$

Функция Гаусса является огибающей спектра ЭПР если между парамагнитными частицами существует взаимодействие. Учитывать форму линии особенно важно при определении площади под кривой поглощения. Как видно из формул (17.22) и (17.23) у функции Лоренца более медленное убывание и соответственно более широкие крылья, что может давать значительную ошибку при интегрировании спектра.

Ширина линии

Ширина спектра ЭПР зависит от взаимодействия магнитного момента электрона с магнитными моментами окружающих ядер (решетки) и электронов.

Рассмотрим механизм поглощения энергии неспаренными электронами подробнее. Если в низкоэнергетическом состоянии находитесь N_1 электронов, а в высокоэнергетическом N_2 и N_1 больше N_2 , то при подаче электромагнитной энергии на образец разность заселенности уровней будет уменьшаться пока не станет равной нулю.

Это происходит потому, что вероятности одиночного перехода под действием излучения из низкоэнергетического состояния в высокоэнергетическое и наоборот (W_{12} и W_{21}) равны между собой, а заселенность нижнего уровня выше. Введем переменную $n=N_1-N_2$. Тогда изменение разности заселенности уровней во времени можно записать:

$$\frac{dN_1}{dt} = N_2W_{21} - N_1W_{12} \text{ и } \frac{dN_2}{dt} = N_1W_{12} - N_2W_{21};$$

откуда

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dN_1}{dt} - \frac{dN_2}{dt} = -2W(N_1 - N_2) = -2Wn \quad (17.24)$$

Однако, в эксперименте изменения разности заселенности уровней не наблюдается благодаря тому, что существуют процессы релаксации, поддерживающие постоянной эту разность. Механизм релаксации заключается в передаче кванта электромагнитной энергии решетке или окружающим электронам и возвращении электрона на низкоэнергетический уровень

Если обозначить вероятности переходов индуцируемых решеткой через P_{12} и P_{21} , причем P_{12} меньше P_{21} , то изменение разности заселенности уровней будет:

$$\frac{dn}{dt} = -2(N_1P_{12} - N_2P_{21}) \quad (17.25)$$

или если заменить N_1+N_2 на N , то

$$\frac{dn}{dt} = N(P_{21} - P_{12}) - n(P_{12} + P_{21}) \quad (17.26)$$

В стационарном состоянии, когда изменение разности заселенности равно нулю, начальная разность заселенности уровней (n_0) остается постоянной и равной:

$$n_0 = N \frac{P_{21} - P_{12}}{P_{21} + P_{12}} \quad (17.27)$$

В этом случае уравнение (17.26) будет выглядеть:

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n)(P_{12} + P_{21}) \quad (17.28)$$

или заменив $P_{12}+P_{21}$ на $1/T_1$, получим

$$\frac{dn}{dt} = \frac{(n_0 - n)}{T_1} \quad (17.29)$$

Величина T_1 называется временем спин-решеточной релаксации и характеризует среднее время жизни спинового состояния. В итоге, изменение разности заселенности уровней системы неспаренных электронов,

находящейся под воздействием электромагнитного излучения и взаимодействующей с решеткой, будет определяться уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{(n_0 - n)}{T_1} \quad (17.30)$$

Отсюда следует, что в стационарном состоянии:

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (17.31)$$

и при $2WT_1$ много меньше 1 , $n = n_0$, т.е. при относительно небольших мощностях разность заселенности уровней остается практически постоянной. Из соотношения неопределенностей Гейзенберга следует, что:

$$\Delta E \geq \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\Delta t} \quad (17.32)$$

Если принять, что Δt равно T_1 , а ΔE соответствует $g\beta\Delta H$, то уравнение (32) можно переписать в виде:

$$\Delta H \geq \frac{h}{2\pi g\beta} \frac{1}{T_1} \quad (17.33)$$

т.е. неопределенность в ширине линии обратно пропорциональна времени спин-решеточной релаксации.

Кроме взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с решеткой, возможно также его взаимодействие с магнитными моментами других электронов. Это взаимодействие приводит к уменьшению времени релаксации и тем самым к уширению линии спектра ЭПР. В этом случае вводят понятие времени спин-спиновой релаксации (T_2). Наблюдаемое время релаксации считают суммой времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксации.

$$\Delta H \geq \frac{h}{2\pi g\beta} \frac{1}{T_{эфф}} = \frac{h}{2\pi g\beta} \frac{2T_1 + T_2}{2T_1T_2}$$

Для свободных радикалов в растворах T_1 много меньше T_2 , следовательно ширина линии будет определяться T_2 . Среди механизмов уширения линий следует упомянуть следующие: диполь-дипольное взаимодействие; анизотропия g-фактора; динамическое уширение линии и спиновый обмен.

В основе диполь-дипольного взаимодействия лежит взаимодействие магнитного момента неспаренного электрона с локальным магнитным полем, создаваемым соседними электронами и ядрами. Напряженность магнитного поля в какой-либо точке зависит от расстояния до этой точки и взаимной ориентации магнитных моментов неспаренного электрона и другого взаимодействующего электрона или ядра. Изменение энергии неспаренного электрона будет определяться:

$$\Delta E = h\Delta\nu = g\beta\Delta H = g\beta \frac{\mu}{R^3} (3\cos^2\theta - 1) \quad (17.34)$$

где μ - магнитный момент электрона, R - расстояние, до источника локального магнитного поля, θ - угол между взаимодействующими магнитными моментами.

Вклад анизотропии g -фактора в уширение линии ЭПР связан с тем, что орбитальное движение электрона создает переменное магнитное поле с которым взаимодействует спиновый магнитный момент. Это взаимодействие приводит к отклонению g -фактора от значения **2,0023**, соответствующего свободному электрону.

Для кристаллических образцов величины g -фактора, соответствующие ориентации кристалла обозначают g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} соответственно. При быстром движении молекул, например в растворах, анизотропия g -фактора может усредняться.

Уширение сигнала ЭПР может быть связано с взаимным превращением двух форм радикала. Так, если каждая из форм радикала имеет свой спектр ЭПР, то увеличение скорости взаимного превращения этих форм друг в друга будет приводить к уширению линий, т.к. при этом уменьшается время жизни радикала в каждом состоянии. Такое изменение ширины сигнала называется динамическим уширением сигнала. Спиновый обмен является еще одним способом уширения сигнала ЭПР. Механизм уширения сигнала при спиновом обмене заключается в изменении направления спинового магнитного момента электрона на противоположное при соударении с другим неспаренным электроном или иным парамагнетиком.

Поскольку при таком соударении уменьшается время жизни электрона в данном состоянии, то сигнал ЭПР уширяется. Наиболее частым случаем уширения линии ЭПР по механизму спинового обмена является уширение сигнала в присутствии кислорода или парамагнитных ионов металлов.

17.3. Устройство спектрометра ЭПР

Устройство спектрометра ЭПР напоминает устройство спектрометра ЯМР.

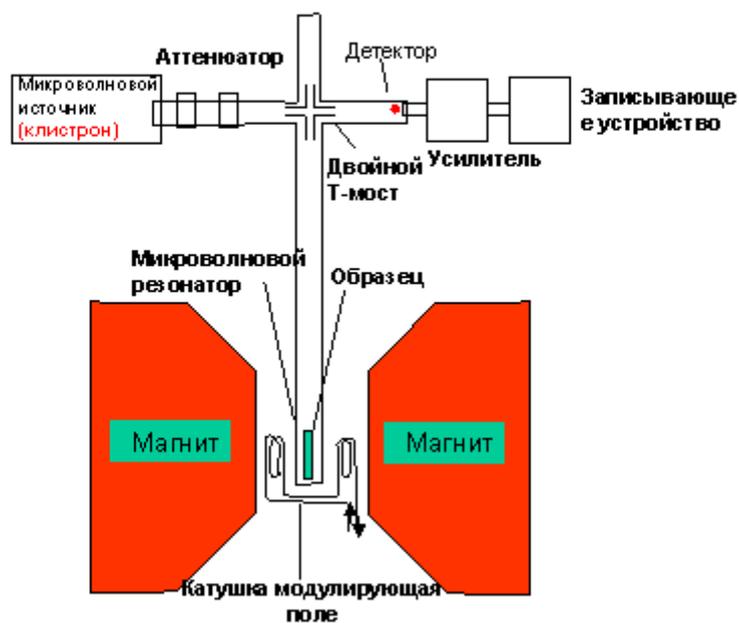


Рис. 17.7. Блок-схема спектрометра ЭПР

Источником излучения в спектрометре является клистрон, представляющий из себя радиолампу, дающую монохроматическое излучение в диапазоне сантиметровых волн. Атенуатор позволяет дозировать мощность, падающую на образец. Кювета с образцом в радиоспектрометре находится в специальном блоке, называемом резонатором. Резонатор представляет собой параллелепипед, имеющий цилиндрическую или прямоугольную полость в которой находится поглощающий образец. Размеры резонатора таковы, что в нем образуется стоячая волна. Элементом 1, необходимым для расщепления энергетических уровней электронов, является электромагнит 3.

Излучение, прошедшее измераемый образец, попадает на детектор, затем сигнал детектора усиливается и регистрируется на самописце или компьютере. Следует отметить одно отличие спектрометра ЭПР. Оно заключается в том, что излучение радиодиапазона передается от источника к образцу и далее к детектору с помощью специальных трубок прямоугольного сечения, называемых волноводами. Размеры сечения волноводов определяются длиной волны передаваемого излучения. Эта особенность передачи радиоизлучения по волноводам и определяет тот факт, что для регистрации спектра ЭПР в радиоспектрометре используется постоянная частота излучения, а условие резонанса достигается изменением величины магнитного поля.

Еще одной важной особенностью радиоспектрометра является усиление сигнала посредством его модуляции высокочастотным переменным полем. В результате модуляции сигнала происходит его дифференцирование и превращение линии поглощения в свою первую производную, являющуюся сигналом ЭПР.

17.4. Применение метода ЭПР

1. Наиболее хорошо изучены спектры ЭПР ионов переходных металлов. Для того чтобы устранить уширение линии, обусловленное дипольным взаимодействием с соседними парамагнитными ионами, измерения проводят на монокристаллах, являющихся диамагнитными диэлектриками, куда в качестве примесей (0,001%—0,1%) вводят парамагнитные ионы. Влияние окружающих ионов на парамагнитный ион рассматривают как действие точечных электрических зарядов. ЭПР наблюдают на заселённых нижних энергетических уровнях парамагнитного иона, получающихся в результате расщепления основного уровня электрическим полем окружающих зарядов. В случае ионов редкоземельных элементов кристаллическое поле оказывается слабым по сравнению с взаимодействием электронов иона, т. к. парамагнетизм этих ионов обусловлен глубоко лежащими 4 *f*-электронами. Момент количества движения иона определяется суммой орбитального и спинового моментов основного уровня. В кристаллическом поле уровни с разной абсолютной величиной проекции полного магнитного момента не эквивалентны по энергии. Для ионов группы Fe, парамагнетизм которых обусловлен 3 *d*-электронами, кристаллическое поле оказывается сильнее спин-орбитального взаимодействия, определяющего энергетический спектр свободного иона. В результате максимальная величина проекции орбитального момента либо уменьшается, либо становится равной нулю. Принято говорить, что происходит частичное или полное «замораживание» орбитального момента.

2. Симметрия кристаллического поля определяет симметрию *g*-фактора, а напряжённость кристаллического поля определяет его величину. Поэтому изучение *g*-фактора парамагнитных ионов позволяет исследовать кристаллические поля. По спектрам ЭПР можно определить также заряд парамагнитного иона, симметрию окружающих его ионов, что в сочетании с данными рентгеновского структурного анализа даёт возможность определить расположение парамагнитного иона в кристаллической решётке. Знание энергетических уровней парамагнитного иона позволяет сравнивать результаты ЭПР с данными оптических спектров и вычислять магнитные восприимчивости парамагнетиков.

3. Метод ЭПР широко применяется в химии. В процессе химических реакций или под действием ионизирующих излучений могут образовываться молекулы, у которых хотя бы один электрон не спарен (незаполненная химическая связь). Эти молекулы, называются свободными радикалами, относительно устойчивы и обладают повышенной химической активностью. Их роль в кинетике химических реакций велика, а метод ЭПР — один из важнейших методов их исследования; *g*-фактор свободных радикалов обычно близок к значению g_s , а ширина линии мала. Из-за этих качеств один из наиболее устойчивых свободных радикалов (дифинил-

пикрилгидразил), у которого $g = 2,0036$, используется как стандарт при измерениях ЭПР.

Для примера на рисунке 17.8 показан спектр ЭПР при комнатной температуре молекулярного магнетика $\text{Co}(\text{CF}_3\text{L})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$, который является сигналом от свободного радикала $\text{O}(1)^\bullet\text{-N}$ с достаточно хорошо разрешенной сверхтонкой структурой вследствие взаимодействия электронного спина со спином ядра атома азота ($I_N=1$). Постоянная сверхтонкого взаимодействия равна $a = A_0/g\beta = 15$ Э и значение g -фактора центральной линии $g=2,005$.

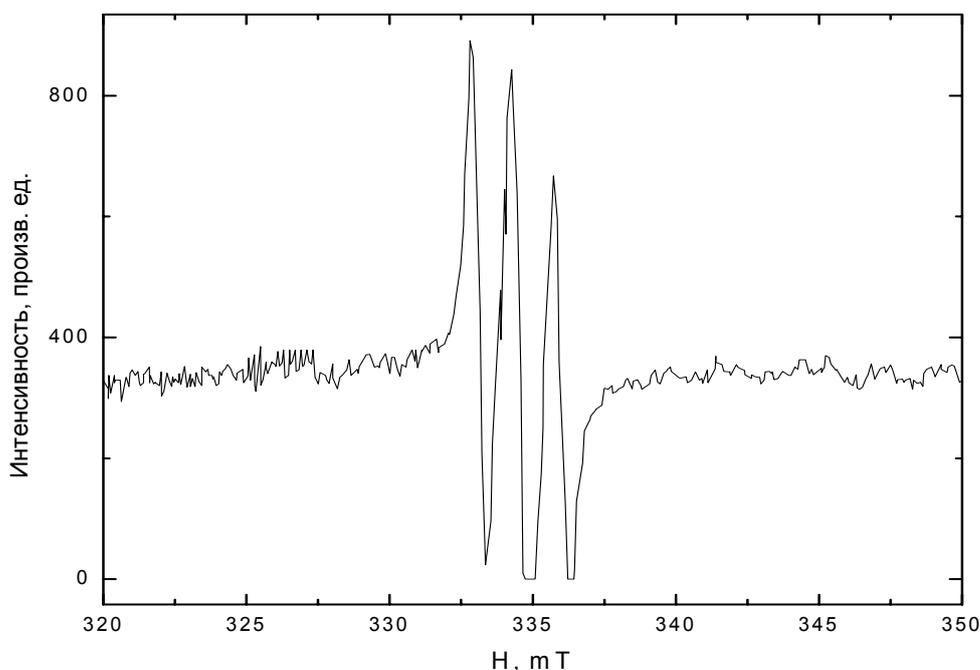


Рис. 17.8. Спектр ЭПР молекулярного магнетика $\text{Co}(\text{CF}_3\text{L})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$

4. Изучение локализованных неспаренных электронов исключительно важно для исследования механизмов повреждения биологической ткани, образования промежуточных молекулярных форм в ферментативном или другом катализе. Поэтому метод ЭПР интенсивно используется в биологии, где с его помощью изучаются ферменты, свободные радикалы в биологических системах и металлоорганические соединения. Применение метода ЭПР в биологических исследованиях связано с изучением двух основных видов парамагнитных центров - свободных радикалов и ионов металлов переменной валентности. Изучение свободных радикалов в биологических системах связано с трудностью, заключающейся в низкой концентрации свободных радикалов, образующихся при жизнедеятельности клеток. Концентрация радикалов в нормально метаболизирующих клетках составляет по разным источникам примерно 10^{-8} - 10^{-10} М, в то время как современные радиоспектрометры позволяют измерять концентрации радикалов 10^{-6} - 10^{-7} М. Повысить концентрацию свободных радикалов можно затормозив их гибель и повысив скорость их образования. Это можно

сделать путем облучения (УФ или ионизирующей радиацией) биологических объектов находящихся при низкой температуре.

Изучение структуры радикалов более или менее сложных биологически важных молекул и было одним из первых направлений применения метода ЭПР в биологических исследованиях.

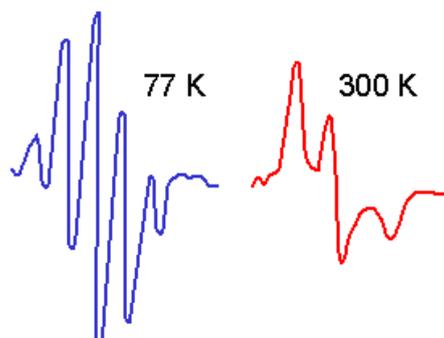


Рис. 17.9. Спектры ЭПР УФ-облученного цистеина

Другим важным направлением применения метода ЭПР в биологических исследованиях было изучение металлов переменной валентности и/или их комплексов, существующих *in vivo*.

Благодаря коротким временам релаксации сигналы ЭПР металлопротеинов можно наблюдать только при низкой температуре, например, температуре жидкого азота. Однако, сигналы ЭПР некоторых радикалов можно наблюдать и при комнатной температуре. К таким сигналам относятся сигналы ЭПР многих семихинонных или феноксильных радикалов, таких как семихинонный радикал убихинона, феноксильный и семихинонный радикал α -токоферола (витамина **E**), витамина **D**, и многие другие.

5. В кристаллах делокализованные электроны и дырки могут захватываться дефектами и примесями, практически неизбежными в кристаллической решётке. Очень часто эти центры определяют окраску кристаллов. Метод ЭПР позволяет по расположению неспаренных электронов определить природу и локализацию центров окраски. В полупроводниках удаётся наблюдать ЭПР, вызываемый электронами, связанными на донорах.

6. В металлах и полупроводниках наряду с циклотронным резонансом, обусловленным изменением орбитального движения электронов проводимости под действием переменного электрического поля СВЧ, возможен ЭПР, связанный с изменением ориентации спинов электронов проводимости. Наблюдение ЭПР на электронах проводимости затруднительно, т. к.: 1) доля неспаренных электронов проводимости мала ($\sim kT/E_F$, где E_F — Ферми энергия); 2) из-за скин-эффекта глубина проникновения электромагнитного поля в диапазоне СВЧ чрезвычайно мала ($\sim 10^{-3}$ — 10^{-6} см); 3) форма линии поглощения сильно искажена из-за скин-эффекта и диффузии электронов.

7. ЭПР наблюдается в растворах и стеклах, содержащих ионы переходных металлов. Это позволяет судить о заряде парамагнитных ионов, строении сольватных оболочек и т. п. Спектр ЭПР в газах (O_2 , NO , NO_2) сложнее, что связано со спино-орбитальным взаимодействием, вращательным движением молекул и влиянием ядерного спина.

Литература

Основная литература

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963
2. Лундин А.Г., Федин Э.И. Ядерный магнитный резонанс. Основы и применения. Новосибирск, Наука, 1980
3. Керингтон А., Мак-лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., Мир, 1970
4. Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах. М., Мир, 1978
5. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л., Химия, 1972
6. Альтшулер С.А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972
7. Абрагам А., Блини Б., Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, пер. с англ., т. 1—2, М., 1972—73;

Дополнительная литература

8. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М., Мир, 1967.
9. Эндрю. Э. Ядерный магнитный резонанс. М., ИЛ, 1957
10. Хаберленд У., Мерилинг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М., Мир, 1980
11. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и твердых неметаллических парамагнетиках. М., Наука, 1975
12. Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М., Мир, 1972
13. Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М., Наука, 1973
14. Levitt. M.H. Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance. Supplementary Notes.2003
15. Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, 2 изд., М., 1972;
16. Пейк Д. Э., Парамагнитный резонанс, пер. с англ., М., 1965; Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, пер. с англ., М., 1964;
17. Эткинс П., Саймоне М., Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, пер. с англ., М., 1970;

18. Инграм Д., Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, пер. с англ., М., 1961;

19. Ингрэм Д., Электронный парамагнитный резонанс в биологии, пер. с англ., М., 1972; Людвиг Дж., Вудбери Г., Электронный спиновой резонанс в полупроводниках, пер. с англ., М., 1964.

20. Сафин И.А., Осокин Д.Я. Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота. М, «Наука», 1977.-256 с.