

Государственное образовательное учреждение высшего
образования
**КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

А.С. Семакин, И.В. Романова

Основы ядерного магнитного резонанса
(Методическое пособие к лабораторному практикуму
«Специальный физический практикум»)

КАЗАНЬ 2019

УДК 539.26:543

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета ФГАОУВО
«Казанский (Приволжский) Федеральный Университет»*

*методической комиссии Института Физики Протокол № 10 от 01
декабря 2019 г.*

*заседания кафедры общей физики
Протокол № 6 от 25 ноября 2019 г.*

Рецензент:

Старший научный сотрудник Казанского (Приволжского)
Федерального Университета Химического института им. А.М.
Бутлерова, к.ф.-м.н. В.В. Кузьмин

Семакин А.С., Романова И.В.

**Основы ядерного магнитного резонанса. (Элементы теории,
руководство и задания к лабораторным работам).** Учебно-методическое
пособие для студентов Института физики / А.С. Семакин, И.В. Романова //
Казань: К(П)ФУ. - 2019.- 24 с.

Методическое пособие предназначено для студентов Института физики
приступивших к изучению курсов «Физика конденсированного
состояния», «Физика твердого тела».

Может быть рекомендовано для студентов Института геологии и
нефтегазовых технологий и Химического института им. А.М. Бутлерова,
специализирующихся в области минералогии и химии твердого тела.

© Казанский университет, 2019
© СЕМАКИН А.С., РОМАНОВА И.В.
2019

Оглавление

Содержание.....	3
Предисловие.....	4
1. Основы теории ядерного магнитного резонанса.....	5
1.1 Классическое рассмотрение.....	5
1.2 Квантово-механическое рассмотрение.....	7
1.3 Релаксационные процессы.....	11
1.3.1 Спин-решеточная (продольная) релаксация.....	11
1.3.2 Спин-спиновая (поперечная) релаксация.....	13
1.4 Уширение резонансной линии.....	13
1.4.1 Диполь-дипольное уширение линии.....	14
1.5 Положение резонансной линии.....	17
1.5.1 Химический сдвиг.....	18
1.5.2 Сдвиг Найта.....	18
1.6 Методы наблюдения ядерного магнитного резонанса.....	19
2. Методика эксперимента.....	20
ЛИТЕРАТУРА.....	24

Предисловие

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основано на том, что система ядерных магнитных моментов (ядерных спинов) во внешнем постоянном магнитном поле резонансно поглощает энергию переменного электромагнитного поля, что обусловлено их переориентацией.

Официальным годом открытия ядерного магнитного резонанса является 1945г. Независимо друг от друга Феликс Блох из Стэнфорда, и Эдвард Парселл вместе с Робертом Паундом из Гарварда впервые наблюдали сигнал ЯМР на протонах. Несмотря на это, были и те, кто наблюдали данное явление ранее. Исидор Раби, американский физик, лауреат Нобелевской премии 1944 года за исследование магнитных свойств ядер в атомных и молекулярных пучках в конце 30-х годов, также наблюдал ЯМР, но счел это аппаратным артефактом. За несколько лет до открытия электронного парамагнитного резонанса в 1941г. Завойский Е.К. наблюдал ЯМР на ядрах ^1H в воде в г. Казань, на то время в Казанском государственном университете. К сожалению, в эксперименте был магнит плохого качества и, как следствие, результаты были плохо воспроизводимы и не были опубликованы.

При написании данного пособия ставилась цель изложить в доступной форме теоретические основы явления ядерного магнитного резонанса. Целью данного пособия является знакомство студентов с явлением ядерного магнитного резонанса.

1. Основы теории ядерного магнитного резонанса

Основная задача ядерного магнетизма состоит в описании поведения свободного спина в однородном магнитном поле. Свободный спин представляет собой систему, обладающую механическим $\hbar I$ и магнитным $\mu = \gamma \hbar I$ моментами, которые связаны через гиромагнитное отношение γ , которое определяется типом ядра. Гиромагнитное соотношение индивидуально для каждого ядра и является неким подобием идентификатора.

1.1 Классическое рассмотрение

Рассмотрим поведение ядерного магнитного момента во внешнем магнитном поле с точки зрения классической механики.

На магнитный момент μ , помещенный во внешнее магнитное поле H , действует вращательный момент $C = [\mu \times H]$, который, в свою очередь, равен скорости изменения $\hbar(dI/dt)$ механического момента:

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma[\mu \times H].(1.1)$$

В теории магнитного резонанса очень удобным и общепринятым подходом является переход из лабораторной системы координат (ЛСК) во вращающуюся систему координат (ВСК), которая вращается с угловой скоростью ω относительно ЛСК. Связь производной произвольного вектора $A(t)$ в ВСК и в ЛСК определяется выражением

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + [\omega \times A].(1.2)$$

Перейдя из ЛСК в ВСК и комбинирую выражения (1.1) и (1.2), может быть получено выражение динамики магнитного момента, помещенного во внешнее магнитное поле в ВСК:

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = \gamma \left[\mu \left(H + \frac{\omega}{\gamma} \right) \right].(1.3)$$

Если ввести эффективное магнитное поле $H_e = H + \omega/\gamma$, равное сумме внешнего магнитного поля и некоторого фиктивного поля $H_f = \omega/\gamma$, выражение (1.3) совпадет с (1.1). Если возьмем $H = -\omega/\gamma$ выражение (3)

обратится в нуль, другими словами, вектор магнитного момента в ВСК будет покоится.

Картина несколько изменится при введении слабого переменного внешнего магнитного поля \mathbf{H}_1 , перпендикулярного полю \mathbf{H} . Введем единичный вектор \mathbf{k} вдоль оси z в ЛСК. Направим постоянное внешнее магнитное поле $\mathbf{H}_0 = -\omega_0/\gamma$ параллельно ему, также перпендикулярно ему направим переменное поле \mathbf{H}_1 . Переменное поле \mathbf{H}_1 вращается в плоскости xu ЛСК с частотой ω . Направим \mathbf{H}_1 вдоль единичного вектора \mathbf{i} , параллельного оси x в ВСК, в связи с этим выражение для эффективного поля в ВСК примет вид:

$$\mathbf{H}_e = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right) \mathbf{k} + H_1 \mathbf{i}. \quad (1.4)$$

Если учесть, что $H_1 = -\omega_1/\gamma$, причем величина H_1 положительна, а ω_1 имеет тот же знак, что и $-\gamma$.

Величина эффективного поля \mathbf{H}_e определяется выражением:

$$H_e = \left[\left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + H_1^2 \right]^{\frac{1}{2}} = -\frac{a}{\gamma}, \quad (1.5)$$

где

$$a = -[(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2]^{\frac{1}{2}} \frac{\gamma}{|\gamma|}. \quad (1.6)$$

Далее, вычислим угол между векторами \mathbf{H}_e и \mathbf{H}_0 , который может принимать значения от 0 до π . Угол определяется однозначно нижеприведенными равенствами

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{H_1}{H_0 + \frac{\omega}{\gamma}} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}, \quad \sin \theta = \frac{\omega_1}{a}, \quad \cos \theta = \frac{\omega_0 - \omega}{a}. \quad (1.7)$$

В случае резонанса ($\omega_0 = \omega$), как видно из выражения (1.7), эффективное магнитное поле \mathbf{H}_e лежит в плоскости xu и равно \mathbf{H}_1 . В ВСК движение магнитного момента представляет собой ларморовскую прецессию вокруг направления эффективного поля \mathbf{H}_e с угловой частотой $a = -\gamma H_e$ (см. Рис. 1б).

В ЛСК движение магнитного момента является прецессией вокруг H_E , которое в то же время прецессирует вокруг H_0 с частотой ω (см. Рис. 1в).

Если в начальный момент времени $t = 0$ магнитный момент ориентирован вдоль внешнего магнитного поля H_0 , то в момент времени t угол α между магнитным моментом и внешним магнитным полем определяется равенством

$$\cos \alpha = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos at = 1 - 2 \sin^2 \theta \sin^2 \frac{1}{2} at. (1.8)$$

В случае резонанса ($\omega_0 = \omega$, $\theta = \pi/2$) происходит переориентация ядерного спина при $t = \pi/2 * 2/a * n$, где n целое число. В этом заключается явление магнитного резонанса.

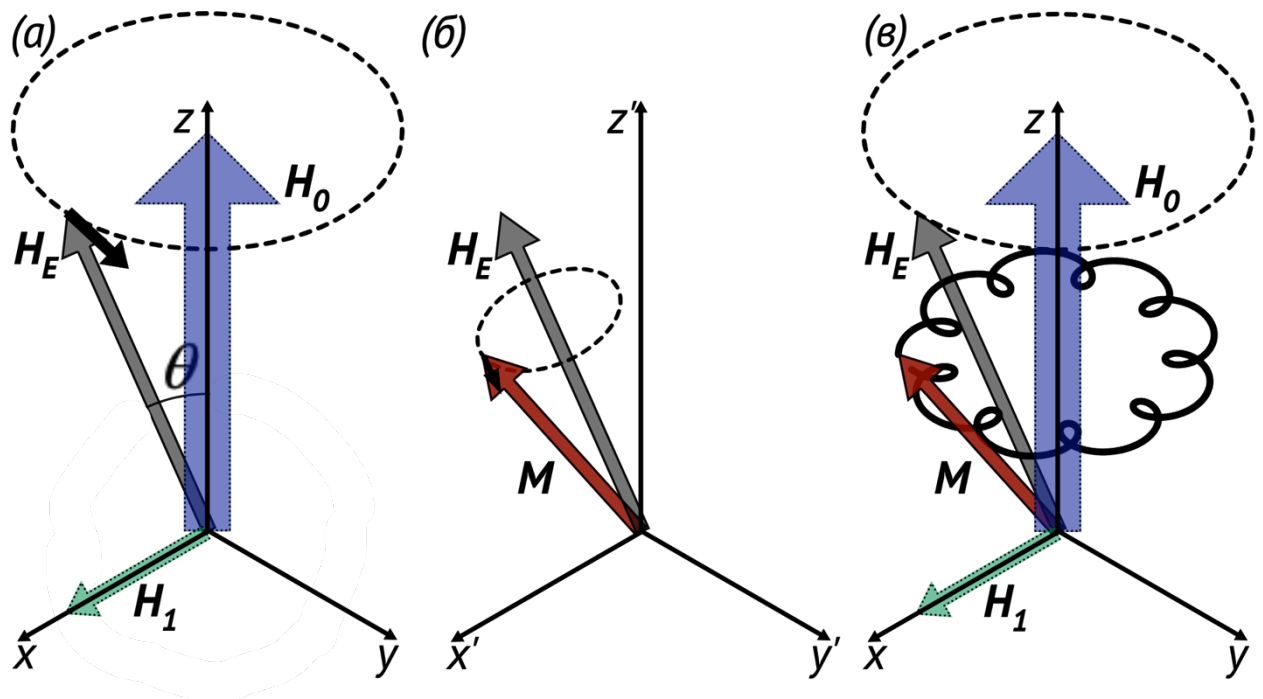


Рисунок 1 (а) Прецессии эффективного магнитного поля H_E в ЛСК. θ - угол между постоянным H_0 и эффективным H_E магнитными полями. Пунктирной линией указана траектория движения конца вектора H_E . (б) Движение магнитного момента, M , в ВСК. (в) В ЛСК траектория движения конца вектора M представляет собой суперпозицию прецессий H_E вокруг H_0 и M вокруг H_E .

1.2 Квантовомеханическое описание

В данном параграфе будет рассмотрено поведение магнитного момента ядра, помещенного во внешнее магнитное поле с точки зрения квантовой механики.

Спин ядра I может принимать как целые, так и полуцелые значения в постоянных Планка, в зависимости от типа ядер. Введем параметр A , характеризующий спин ядра, который определяется как

$$A = N + Z,$$

где N – число нейтронов в ядре, Z – число протонов

$$I = 0, \text{ если } A \text{ -четное при четных } N \text{ и } Z \text{ (ядра } {}^4_2\text{He, } {}^{32}_{16}\text{S, } {}^{12}_6\text{C)}$$

$$I = 1/2, 3/2, 5/2 \dots, \text{ если } A \text{ – нечетное (ядра: } {}^1_1\text{H, } {}^3_2\text{He, } {}^7_3\text{Li)}$$

$$I = 1, 2, 3 \dots, \text{ если } A \text{ – четное при нечетных } N \text{ и } Z \text{ (ядра: } {}^{14}_7\text{N, } {}^{10}_5\text{B, } {}^2_1\text{D)}$$

В представлении Гейзенберга оператор механического момента имеет вид:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\hat{I}}{dt} = [\hat{H}, \hat{I}] = [-\gamma\hbar\mathbf{H}\hat{I}, \hat{I}], \quad (1.9)$$

где \hat{H} – гамильтониан взаимодействия спина с внешним магнитным полем \mathbf{H} . Рассмотрим (6) для z – компоненты

$$\frac{\hbar}{i} \frac{dI_z}{dt} = -\gamma\hbar\{H_x[I_x, I_z] + H_y[I_y, I_z]\} = \frac{\gamma\hbar}{i}\{I_x H_y - I_y H_x\} = \frac{\gamma\hbar}{i} [\hat{I}, \hat{H}]_z. \quad (1.10)$$

Полученное выражение имеет схожий вид с выражением (1.1).

Данное сходство позволяет сделать предположение, что среднее значение $\langle \hat{I}_z \rangle$, найденное при помощи волновой функции свободного спина \mathbf{I} , также подчиняется классическому уравнению и, следовательно, может быть найдено в рамках классической теории.

Рассмотрим случай с ядерным спином $I = 1/2$, в постоянном магнитном поле $\mathbf{H}_0||z$ и \mathbf{H}_1 лежащим в плоскости xu . Введем p_+ и p_- - вероятности нахождения ядерного спина в состоянии $I_z = 1/2$ и $I_z = -1/2$, соответственно. Следовательно, среднее значения $\langle \hat{I}_z \rangle = 1/2(p_+ - p_-) = 1/2(1 - 2p_-)$. Если в начальный момент времени $t = 0$ все ядра находились

в основном энергетическом состоянии ($I_z=1/2$) то $p_+ = 1$, $p_- = 0$, то в момент времени t значение $\langle \hat{I}_z(t) \rangle$ будет равно $1/2 \cos \alpha$, где α - угол, вычисленный ранее в выражении (1.8). Из этого можем найти

$$p_- = P(t) = \frac{1}{2}(1 - \cos \alpha) = \sin^2 \theta \sin^2 \frac{1}{2} at = \frac{\omega_1^2}{a^2} \sin^2 \frac{1}{2} at. \quad (1.11)$$

Полученное выражение - известная формула Раби для спина $1/2$ во вращающемся поле.

В случае помещения системы спинов во внешнее магнитное поле \mathbf{H}_0 , ядра приобретают энергию - $\mu \mathbf{H}_0$, которую называют энергией Зеемана (см. Рис. 2а). В этом случае гамильтониан системы будет иметь следующий вид:

$$\hat{H} = -\mu \mathbf{H}_0. \quad (1.12)$$

Для удобства будем считать, что внешнее магнитное поле направлено вдоль оси z , тогда можно записать:

$$\hat{H} = -\gamma \hbar H_0 \hat{I}_z. \quad (1.13)$$

Собственными значениями гамильтониана являются произведение $\gamma \hbar H_0$ и собственных значений оператора \hat{I}_z . Следовательно, уровни энергии подобной системы будут принимать значения:

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m, m = I, I - 1, -(I - 1), -I, \quad (1.14)$$

где m – собственные значения оператора момента импульса \hat{I}_z .

Для ядер, имеющих ядерный спин I , спектр будет состоять из $2I+1$ эквидистантных уровней энергии, с расстоянием между ближайшими уровнями $\Delta E = \gamma \hbar H_0$. Данное расщепление уровней энергии ядер можно обнаружить по избирательному поглощению радиочастотного излучения системой ядерных спинов. Так как выполняется закон сохранения энергии, поглощение или испускание системой фотона с энергией $\hbar \omega$ приводит к изменению энергии системы:

$$\Delta E = \hbar \omega. \quad (1.15)$$

Для наблюдения магнитного резонанса используют переменное магнитное поле, направленное перпендикулярно внешнему постоянному

полю. Гамильтониан взаимодействия системы ядерных спинов с переменным полем имеет следующий вид:

$$H_1 = -\gamma\hbar H_{0x} I_x \cos(\omega t) \quad (1.16)$$

Оператор \hat{I}_x имеет отличные от нуля матричные элементы $\langle m' | \hat{I}_x | m \rangle$, связывающие состояния m и m' , в случае выполнения условия $m' = m \pm 1$. Следовательно, разрешены переходы только между соседними уровнями, для которых выполняется правило отбора $\Delta m = \pm 1$.

Ядра распределяются по $2I+1$ уровням энергии согласно распределению Больцмана $N = N_0 \exp(\gamma\hbar m_z H_0 / kT)$. Вследствие малости показателя экспоненту можем разложить в

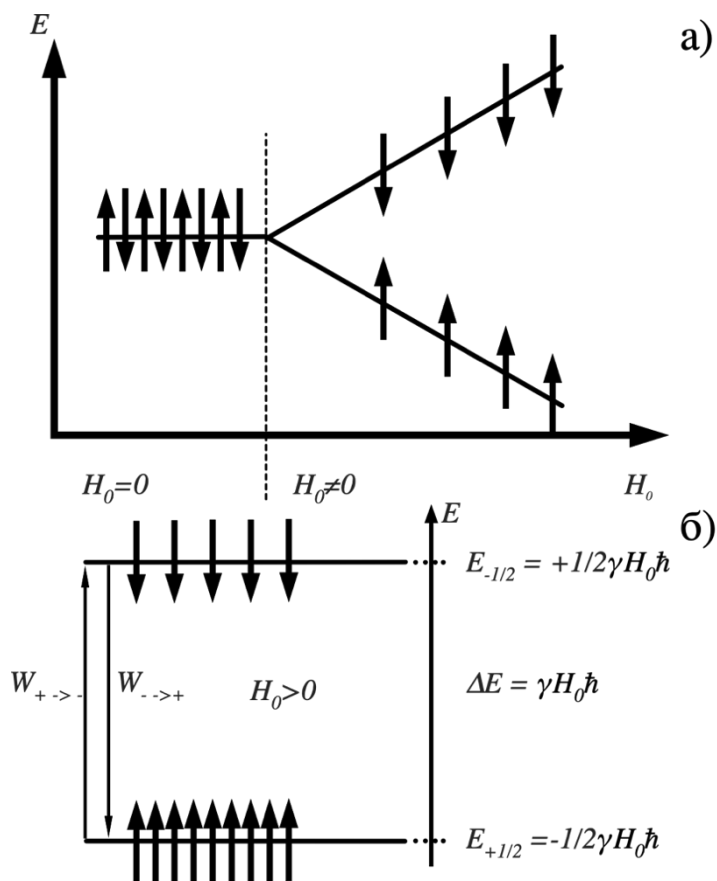


Рисунок 3 (а) Схематичное изображение энергетических уровней системы ядерных спинов, имеющих спин $I = 1/2$, помещенной во внешнее магнитное поле. (б) Схематичное изображение распределения населённости энергетических уровней системы ядерных спинов, помещенных во внешнее магнитное поле.

ряд Тейлора до первого члена. Выражение для заселенности примет вид $N = N_0(1 - \gamma\hbar m_z H_0 / kT)$.

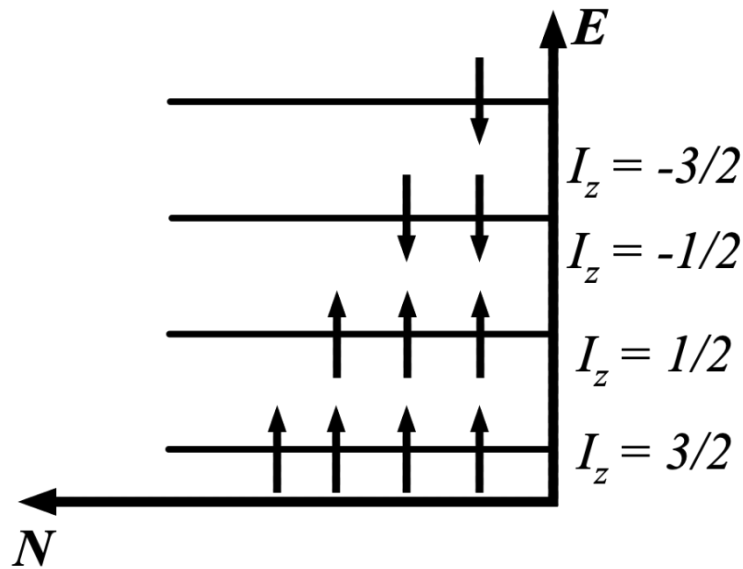


Рисунок 3 Схематичное изображение распределения населенности энергетических уровней системы ядерных спинов, имеющих спин $I = 3/2$, помещенных во внешнее магнитное поле, для случая если $\mu H_0 \ll kT$.

1.3 Релаксационные процессы.

1.3.1 Спин-решеточная релаксация

Рассмотрим систему ядер, имеющих спин $I = 1/2$. Введем населённости N_+ и N_- , соответствующие числу спинов $+1/2$ и $-1/2$ соответственно.

Под воздействием переменного РЧ-поля ядра со спином $+1/2$ поглощают энергию поля, вследствие этого возникает вынужденный переход с основного состояния на возбужденный. При этом может происходить и обратный процесс. Из-за этого происходит изменение населенностей энергетических уровней N_+ и N_- . Введем $W_{(+)\rightarrow(-)}$ -- вероятность перехода в единицу времени спина с уровня $m = +1/2$ на уровень $m = -1/2$, а $W_{(-)\rightarrow(+)}$ - обратный переход. Запишем следующее дифференциальное уравнение для изменения населенностей N_+ со временем:

$$dN_+/dt = N_- W_{(-)\rightarrow(+)} - N_+ W_{(+)\rightarrow(-)} \quad (1.3.1)$$

Для простоты предположим, что вероятности переходов равны $W_{(-)\rightarrow(+)} = W_{(+)\rightarrow(-)} = W$.

В связи с этим выражение примет вид

$$dN_+/dt = W(N_- - N_+) \quad (1.3.2)$$

Так же удобно ввести переменную $n = N_+ - N_-$ (в литературе носит название избыток населенности). Так как количество спинов в системе не изменяется $N_+ + N_- = N$, где N общее число спинов. Тогда переменные N_+ и N_- можно выразить через n и N :

$$N_+ = 1/2(N+n) \quad (1.3.3)$$

$$N_- = 1/2(N-n) \quad (1.3.4)$$

Подставив все в вышеприведенные выражения получим следующее уравнение:

$$dn/dt = -2Wn \quad (1.3.5)$$

решение которого имеет вид :

$$n(t) = n(0) \cdot \exp(-2Wt) \quad (1.3.6)$$

где $n(0)$ – значение n в начальный момент времени $t = 0$. Из решения видно, что если в начале населенности уровней были различны, со временем в результате вынужденных переходов они выравниваются.

Для поглощения энергии системой ядерных спинов n не должно равняться нулю. После помещения образца во внешнее магнитное поле он намагничивается, т.е. происходит изменение населённости уровней без переменного поля. Из этого делаем предположение о взаимодействии системы ядерных спинов со своим окружением – решеткой.

В этом случае наше предположение что $W_{(-)\rightarrow(+)} = W_{(+)\rightarrow(-)}$ является не верным. Объяснение заключается в следующем. Для перехода ядра из возбужденного состояния в основное необходимо, чтобы это состояние было свободно у решетки, либо освободилось при переходе. Выражение примет вид

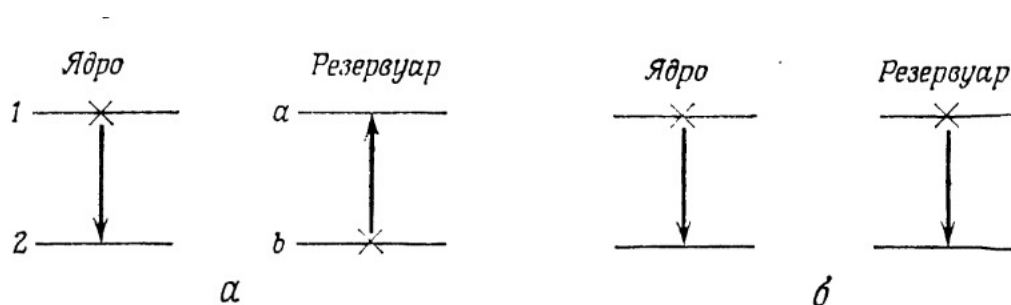


Рисунок 4 Переходы: а - разрешенный, б - запрещенный.

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= N(W_{(-)\rightarrow(+)} - W_{(+)\rightarrow(-)}) - n(W_{(-)\rightarrow(+)} + W_{(+)\rightarrow(-)}) \\ &= n(0) \cdot \exp(-2Wt) \quad (1.3.7) \end{aligned}$$

решение можем записать в виде

$$n = n(0) + A \cdot \exp(-t/T_1) \quad (1.3.8),$$

где $1/T_1 = W_{(-)\rightarrow(+)} + W_{(+)\rightarrow(-)}$ – скорость спин-решеточной релаксации.

1.3.2 Спин-спиновая релаксация

Спин-спиновая релаксация в литературе также носит название поперечная релаксация, так как описывает спад поперечной компоненты намагниченности, в случае если ядерные спины в начальный момент времени имели одинаковую фазу прецессии.

В отличие от спин-решеточной релаксации, которая характеризует взаимодействие спиновой системы с её окружением, спин-спиновая релаксация характеризует взаимодействия внутри спиновой системы.

1.4 Уширение линии

Уширение резонансной линии обуславливается целым рядом причин. Самой простой и очевидно является неоднородность приложенного внешнего постоянного магнитного поля. Также к уширению линии может приводить взаимодействие квадрупольного момента ядра с внутрикристаллическим электрическим полем. В этом пособии данные проблемы рассматриваться не будут.

1.4.1 Диполь-дипольное уширение линии

Диполь-дипольное уширение обусловлено взаимодействием между соседними ядерными спинами. Энергия взаимодействия зависит от величины и ориентации магнитных моментов, а также от длины и направления вектора, описывающего относительное расположение ядерных спинов. Ширина линии существенно зависит от того, зафиксирован ли этот вектор в пространстве или его положение быстро меняется со временем вследствие относительного движения ядер.

$$W_{12} = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \left\{ \bar{I}_1 \bar{I}_2 - 3 \frac{(\bar{I}_1 \bar{r}_{12})(\bar{I}_2 \bar{r}_{21})}{r_{12}^2} \right\} n(t) = n(0) * \exp(-2Wt) \quad (1.4.1)$$

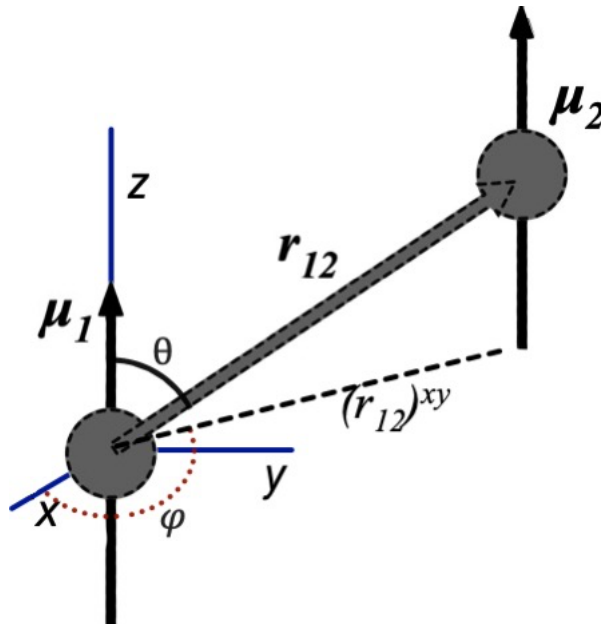


Рисунок 5 Схематичное представления диполь-дипольного взаимодействия ядерных спинов.

Если учесть, что $\mu_1 = \gamma_1 \hbar \mathbf{I}_1$, $\mu_2 = \gamma_2 \hbar \mathbf{I}_2$ выражение можно переписать в виде:

$$W_{12} = -\mu_1 H_{12} = -\mu_2 H_{21}, \quad (1.4.2)$$

где H_{12} и H_{21} локальные магнитные поля создаваемые вторым магнитным диполем на первом и наоборот. Другими словами, диполь-дипольное взаимодействие — это взаимодействие магнитного диполя с наведённым магнитным полем источником которого является соседний магнитный диполь.

Рассмотрим частный случай – взаимодействие двух одинаковых спинов μ_1 и μ_2 , μ_1 прецессирует вокруг H_0 с частотой ω_L . Энергия взаимодействия будет определяться по вышеприведенной формуле.

Наведенное поле от ближайших соседей может переориентировать μ_1 и как следствие возникает разброс ларморовских частот и уширение линии.

Если же μ_1 и μ_2 разные, они будут иметь разные ω_L , вследствие этого они будут оказывать пренебрежимо малое влияние друг на друга.

В случае многочастичной системы можем записать гамильтониан системы:

$$\hat{H}_{d-d} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\frac{\mu_j \mu_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mu_j r_k)(\mu_k r_j)}{r_{jk}^5} \right]. \quad (1.4.3)$$

Так как рассматриваем одинаковые магнитные диполи μ_1 и μ_2 , выразим операторы спина через I^+ и I^- , I_x и I_y , а радиус вектора через сферические компоненты радиус вектора. Выражение примет следующий вид:

$$H_{d-d} = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} [A + B + C + D + E + F], \quad (1.4.4)$$

где

$$\begin{aligned} A &= I_{1z} I_{2z} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ B &= -\frac{1}{4} (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ C &= -\frac{3}{2} (I_1^+ I_{2z} + I_{1z} I_2^+) \sin \theta \cos \theta \exp(-i\varphi) \\ D &= -\frac{3}{2} (I_1^- I_{2z} + I_{1z} I_2^-) \sin \theta \cos \theta \exp(i\varphi) \\ E &= -\frac{3}{4} I_1^+ I_2^+ \sin^2 \theta \exp(-2i\varphi) \\ F &= -\frac{3}{4} I_1^- I_2^- \sin^2 \theta \exp(2i\varphi) \end{aligned}$$

Энергия взаимодействия магнитного диполя с внешним магнитным поле имеет порядок $\sim 10^3$ Э, энергия диполь-дипольного взаимодействия имеет порядок ~ 1 Э. Это позволят рассматривать диполь-дипольное взаимодействие как малое возмущение.

Рассмотрим подробнее каждый из членов выше приведенного выражения.

Оператор А является диагональным поскольку связывает $|m_1, m_2\rangle$ и $\langle m_1, m_2|$. Оператор В – недиагональный, связывает состояния $|m_1, m_2\rangle$ и $\langle m_1+1, m_2-1|$ и $\langle m_1-1, m_2+1|$, одновременно переворачивает оба спина.

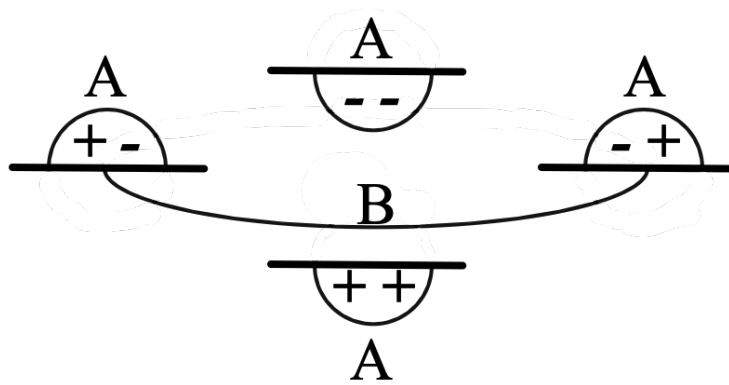


Рисунок 6 Состояния, связанные операторами A и B.

Операторы C и D недиагональные, переворачивают один из спинов.

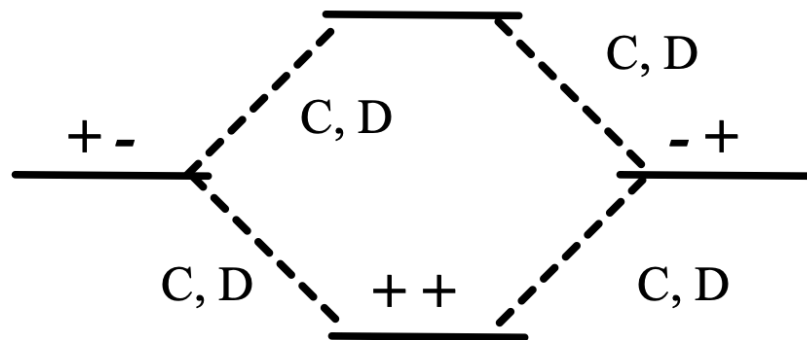


Рисунок 7 Состояния, связанные операторами C и D

Операторы E и F также недиагональные, переворачивают оба спина.

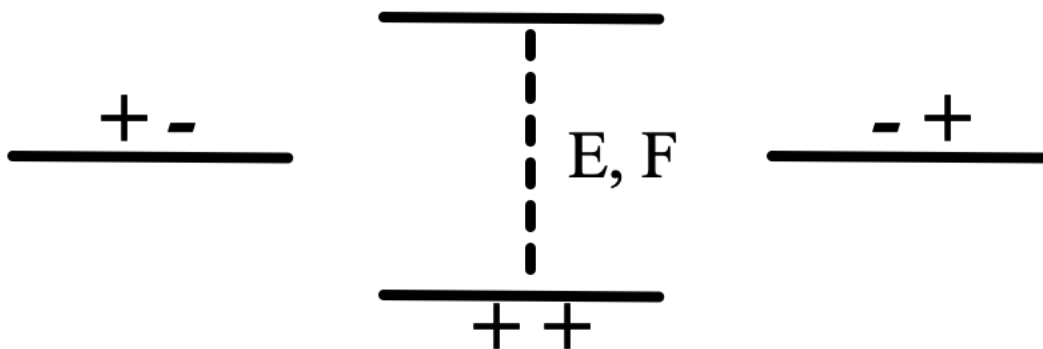


Рисунок 8 Состояния, связанные операторами E и F

Членами C, D, E и F можем пренебречь, так как их вклад в рамках нашего рассмотрения очень слаб. Можем заключить, что $\hat{H}_{d-d} \approx \hat{H}_{d-d}^0$, где

$$\hat{H}_{d-d}^0 = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} (1 - \cos^2 \theta) (3I_{1z}I_{2z} - \hat{I}_1 \hat{I}_2). \quad (1.4.5)$$

1.5 Положения резонансной линии

До этого момента мы не рассматривали взаимодействие ядер с окружающими их электронами. В данной главе мы рассмотрим магнитные взаимодействия между ядрами и электронами. Взаимодействие квадрупольного момента ядер с градиентом электрического поля рассматриваться нами не будет. Для подробного изучения стоит обратить внимание на следующие монографии (Ч. Сликтер «Основы теории магнитного резонанса», А. Абрагам «Основы ядерного магнетизма»). Смещение положения резонансной линии измеряется в ppm (part per million) или в процентах.

Полный гамильтониан системы ядер и электроном можем записать в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_{nZ}(H) + \hat{H}_e(0) + \hat{H}_{eZ}(H) + \hat{H}_{en}, \quad (1.5.1)$$

где $\hat{H}_{nZ}(H)$ – гамильтониан взаимодействия ядер с внешним магнитным полем (ядерный Зееман), $\hat{H}_e(0)$ – гамильтониан электронов в отсутствие магнитного поля H , $\hat{H}_{eZ}(H)$ – гамильтониан взаимодействия электронов с внешним магнитным полем (электронный Зееман), \hat{H}_{en} – гамильтониан взаимодействия ядерных спинов с окружающими их электронами.

В случае $\hat{H}_{en} = 0$, отсутствует взаимодействие ядерных спинов с окружающими их электронами. Вследствие отсутствия связи системы ядерных спинов и электронов её уровни энергии представляют собой просто зеемановские уровни во внешнем магнитном поле H . Член \hat{H}_{en} соответствует дополнительному магнитному полю, действующим со стороны электронов на ядра. В диамагнитных и парамагнитных веществах данный член стремится к нулю при $H = 0$. Если H не равно нулю, электроны будут поляризоваться под действием внешнего магнитного поля H , вследствие этого среднее значение члена \hat{H}_{en} не будет равняться нулю. Исходя из этого, можем сказать, что ядра испытывают как прямое взаимодействие с полем H , которое описывается членом $\hat{H}_{nZ}(H)$, но и косвенное взаимодействие, обуславливаемое совместным действием \hat{H}_{en} и $\hat{H}_{eZ}(H)$.

В ферромагнитных системах \hat{H}_{en} не равно нулю при $H = 0$ из-за наличия некоторого внутреннего магнитного порядка.

Для начала рассмотрим эффекты, связанные с движением электронов.

1.5.1 Химический сдвиг

Одним из ярких примеров химического сдвига может служить химический сдвиг в этиловом спирте $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Резонансный сигнал протонов в этом веществе представляет собой три линии с соотношением интенсивностей 3:2:1. Данные линии принадлежат протонам трех «типов». К первому, второму и третьему относятся группы три протона группы CH_3 , два протона CH_2 и один протон OH , соответственно. На ядра каждого типа действуют различные локальные поля, обусловленные различным молекулярным окружением. Сопоставление постоянных внешних магнитных полей, при которых наблюдаются отдельные линии с частотой переменного магнитного поля показывают, что расстояние между линиями прямо пропорционально зависит от частоты. В этом случае расщеплению можем приписать действие внешнего магнитного поля H_0 и некоторого локального поля ΔH . Для резонансной частоты запишем выражение

$$\omega = \gamma(H_0 + \Delta H), (1.5.2)$$

где ΔH пропорционально H_0 . Следуя из этого, можем ввести в рассмотрение величину, не зависящую от H_0 величину σ , определяемую равенством

$$\Delta H = -\sigma H_0. (1.5.3)$$

В связи с этим выражение для резонансной частоты переменного магнитного поля примет вид

$$\omega = \gamma H_0(1 - \sigma)(1.5.4).$$

Если σ больше нуля, резонансная линия будет находиться при больших значения внешнего магнитного поля H_0 , чем сигнал от свободных ядер. В этом случае ядро находится в поле меньше чем приложенное внешнее магнитное поле; говорят, что ядро экранировано. В этом случае электроны, окружающие ядро, своим движением индуцируют магнитное поля направленное против приложенного внешнего поля. Если индуцированное поля усиливает приложенное внешнее поле, то поле, в котором находится ядро, больше приложенного и говорят, что ядро диэкранированное.

Величина химического сдвига у протонов порядка 10^{-5} .

1.5.2 Сдвиг Найта

Сдвиг Найта назван в честь впервые наблюдавшего его профессора У. Найта. Найт наблюдал смещение резонансной частоты ядер ^{63}Cu в металлической меди выше резонансной частоты таких же ядер в диамагнитном CuCl на 0.23 % при условии, что величина внешнего

магнитного поля была одинакова. Этот сдвиг на порядок величины больше химического сдвига в различных диамагнитных веществах, следовательно, это связано со свойствами металла. Последующие исследования показали, что подобные сдвиги наблюдаются во всех металлах, и были выявлены основные свойства найтовских сдвигов. Для характеристики данных свойств удобно ввести следующие обозначения: ω_d и ω_m – резонансные частоты в диамагнетиках и металлах при одинаковом значении внешнего магнитного поля. Изменение резонансной частоты определяется выражением

$$\omega_m = \omega_d + \Delta\omega. (1.5.5)$$

Свойства найтовских сдвигов:

1. Величина $\Delta\omega$ положительна (имеется несколько исключений из правил);
2. При изменении величины внешнего магнитного поля величина относительного сдвига, $\Delta\omega/\omega_d$, остается не изменой;
3. Относительный сдвиг практически не зависит от температуры;
4. Относительный сдвиг увеличивается с увеличением заряда ядра Z .

Для объяснения сдвигов Найта следует рассмотреть сверхтонкое взаимодействие ядра с электронами проводимости, находящимися в s -состоянии по отношению к ядру. Можем считать, что электроны проводимости перескакивают от атома к атому. Вследствие этого, ядро взаимодействует со множеством электронов. В отсутствие внешнего магнитного поля спины электронов хаотично ориентированы и, как следствие, магнитное поле на ядре равно нулю. При наложении внешнего магнитного поля H_0 спины электронов поляризуются и магнитное поле, создаваемое спинами электронов, на ядре будет отлично от нуля. (Для более подробного изучения рекомендуем обратить внимание на монографию за авторством Ч. Сликтера «Основы теории магнитного резонанса»).

1.6 Методы наблюдения ядерного магнитного резонанса

Методы наблюдения сигналов ЯМР можно разделить на две группы: наблюдение стационарных сигналов и нестационарных (импульсных) сигналов ЯМР. При наблюдении *стационарных* сигналов ЯМР образец вещества подвергается одновременному и постоянному воздействию двух перпендикулярно ориентированных магнитных полей: сильного постоянного H_0 и слабого высокочастотного поля H_1 . При наблюдении *нестационарных* сигналов воздействие на ядерные спины переменным

(и/или постоянным полем) и регистрация сигналов ЯМР разделены во времени.

Применение метода ЯМР в основном ограничено исследованиями *стабильных* и *долгоживущих* ядер. Это обусловлено тем, что для получения заметных сигналов образец должен содержать достаточное количество ядер, обладающих магнитным моментом. Например, для регистрации ЯМР сигналов от ядер водорода в жидкости при рабочей частоте 100 МГц требуется 1÷20 мг вещества. При регистрации спектров других ядер относительная чувствительность меньше и вещества требуется больше. Амплитуды сигналов ЯМР пропорциональны намагниченности M , которая, в свою очередь, определяется напряженностью постоянного магнитного поля H_0 , поэтому *чувствительность* спектрометра ЯМР тем выше, чем сильнее напряженность постоянного магнитного поля H_0 .

Важной характеристикой ЯМР спектрометра является его *разрешающая способность*, характеризующая наименьшее расстояния между двумя спектральными линиями, которые можно фиксировать отдельно. Разрешающая способность зависит от ширины наблюдаемых сигналов и определяется как отношение ширины сигнала на полувысоте к напряженность постоянного поля $\Delta H/H_0$ или же в частотном представлении $\Delta f/f_0$, где f_0 – рабочая частота спектрометра.

2. Лабораторная работа

Решаемы задачи:

- Наблюдение ядерного магнитного резонанса стационарным методом на ядрах водорода и фтора в твердом теле и жидкости;
- Определение ширины линии резонансного сигнала ядер фтора;
- Определение гиромангнитного отношения для ядер фтора и водорода.

Описание экспериментальной установки:

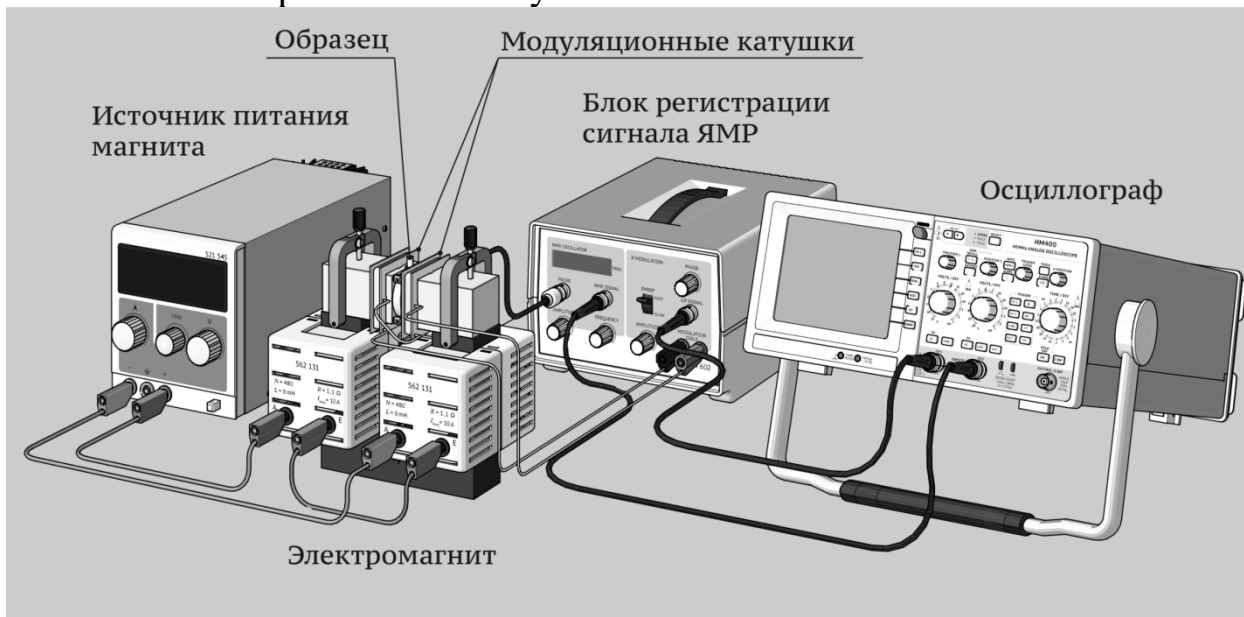


Рисунок 9 Экспериментальная установка для наблюдения ЯМР сигнала

Экспериментальная установка состоит из

1. Источник питания магнита, создающего внешнее магнитное поля, в которое помещается образец;
2. Блок регистрации сигнала ЯМР;
3. Осциллограф;
4. Электромагнит, создающий внешнее магнитное поля электромагнит;
5. Модуляционные катушки;
6. Образец.

Порядок проведения работы

Наблюдение сигнала ЯМР

- На осциллографе установить режим развертки «XY». Для канал «X» установите значение 2 В, для канала «Y» 50 мВ;
- Произведите следующие манипуляции с Блоком регистрации сигнала ЯМР. Выберите быстрое сканирование (переведите переключатель «Sweep» в положение «FAST»). В блоке «MODULATION» вращением ручки «AMPLITUDE» установите амплитуду модуляции на максимальное значение;
- На блоке регистрации сигнала ЯМР используя ручку частоты «FREQUENCY» положение максимума;
- На блоке регистрации сигнала ЯМР блоке «MODULATION» вращением ручки «AMPLITUDE» установите амплитуду модуляции на максимальное значение и постепенно увеличивать её

пока не загорится красный светодиод в блоке «MODULATION» и не отобразится частота около 19 МГц;

- Используя ручку частоты «FREQUENCY» установите значение частоты переменного поля 18.5 МГц;
- Поместить **ОСТОРОЖНО** образец вертикально (ампулу с глицерином, водой) в датчик, находящийся в модуляционных катушках. **ВНИМАНИЕ:** при помещении образца под углом, то можно повредить радиочастотную катушку датчика. Не стоит прикладывать усилия;
- Используя источник питания магнита, варьируя значение силы тока (от 3 до 4 А), добиться появления сигнала на осциллографе. Так же сигнал можно подстраивать, используя ручку частоты «FREQUENCY» на блоке регистрации сигнала ЯМР. Первый метод является грубым, для точной настройки используйте ручку частоты;
- Проводя аналогичные действия наблюдать сигнал ЯМР на других имеющихся образцах.

Наблюдение ЯМР сигнала на ядрах фтора в твердом теле:

- Повторить предыдущие действия для образца политетрафторэтилена;
- Измерить ширину ЯМР сигнала на полувысоте на экране осциллографа;
- Сравнить форму и интенсивность резонансных линий ядер фтора и водорода.

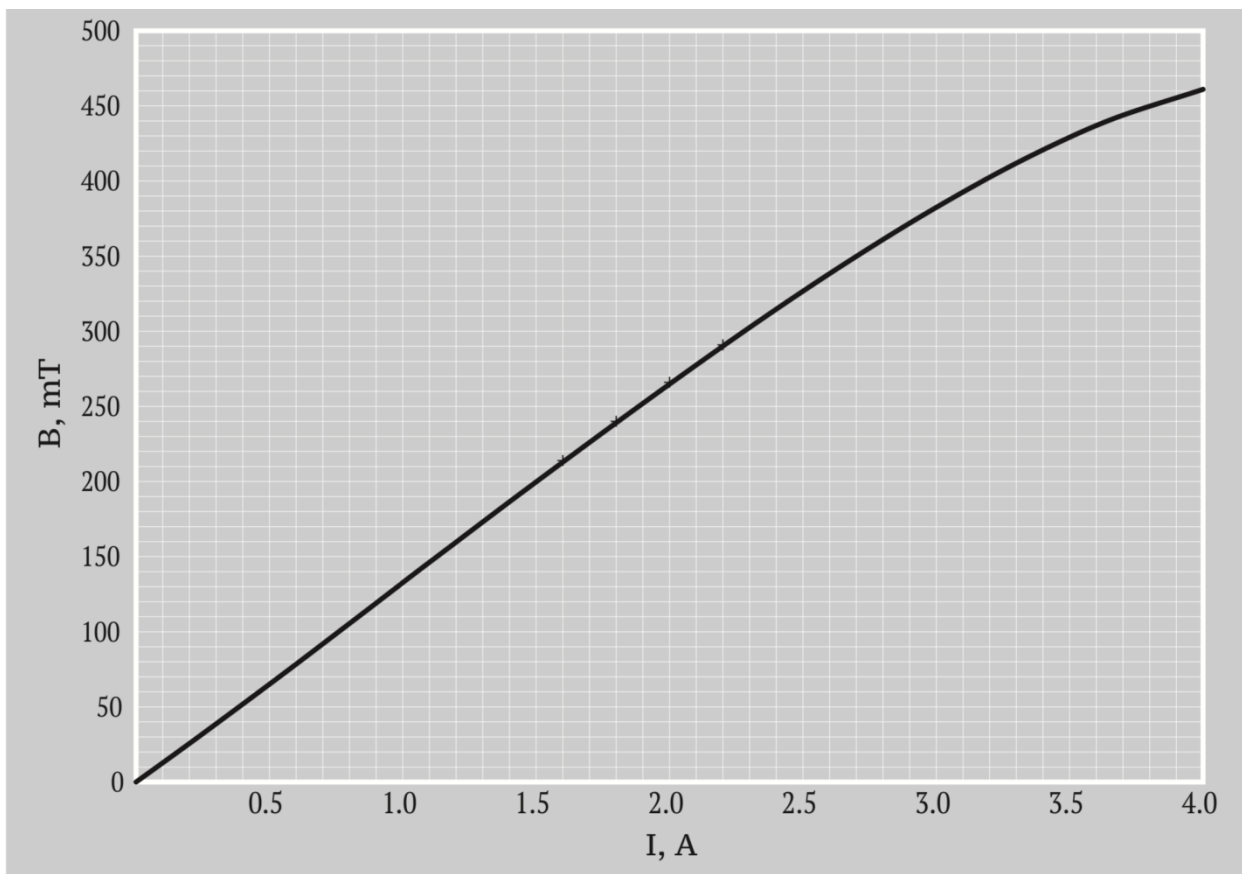


Рисунок 10 Зависимость напряженности магнитного поля, создаваемого электромагнитом.

Определение гиромагнитного соотношения:

- Повторить первое из упражнений для глицерина;
- Построить зависимость (четыре и более точек) резонансной частоты f от величины силы тока в электромагните в диапазоне от 2.5 до 4 А. Используя предоставленную зависимость (см. Рисунок 10) Построить зависимость резонансной частоты от величины внешнего магнитного поля;
- Из полученной зависимости определить гиромагнитное соотношение для ядер водорода;
- Произвести аналогичные действия и определить гиромагнитное соотношение для ядер фтора.
- Сделать выводы о проделанной работе, написать отчет.

Литература

1. А., Абрагам. Ядерный магнетизм / Абрагам А. Издательство Иностранной Литературы, 1963.
2. Ч., Сликтер. Основы теории магнитного резонанса / Сликтер Ч. Издательство Мир, 1981.
3. Федотов, М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости: монография / М.А. Федотов. — Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 384 с. — ISBN 978-5-9221-1202-4. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система «Лань» : [сайт]. — URL: <https://e.lanbook.com/book/2151>
4. Ядерный магнитный резонанс. Теория и практика. В 3 ч. Ч. 2: Учебное пособие / Бельская Н.П., Ельцов О.С., - 2-е изд., стер. - М.:Флинта, 2018. - 124 с.: ISBN 978-5-9765-3557-2 - Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/966424>
5. Введение в ядерный магнитный резонанс и магнитную релаксацию: учеб. пособие / С.Н. Полулях. — М. : ИНФРА-М, 2019. — 163 с. — (Высшее образование: Бакалавриат). — www.dx.doi.org/10.12737/textbook_5c9263a272ad45.98037474. - Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/993447>
6. Сергеев, Н. А. Основы квантовой теории ядерного магнитного резонанса: монография / Н. А. Сергеев, Д. С. Рябушкин. – М. : Логос, 2013. – 272 с. - ISBN 978-5-98704-754-5 - Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/469025>
7. Основы ядерного магнитного резонанса: Учебное пособие/Евстигнеев М.П., Лантушенко А.О., Костюков В.В. и др. - М.: Вузовский учебник, НИЦ ИНФРА-М, 2015. - 247 с.: 60x90 1/16 (Переплёт) ISBN 978-5-9558-0414-9 - Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/496299>