

Цикл лабораторных работ по ядерному магнитному резонансу

ВВЕДЕНИЕ К РАБОТАМ

"Спектры ядерного магнитного резонанса в жидкостях", "ЯМР-релаксация", "ЯМР в магнитоупорядоченных соединениях", "Фурье - спектроскопия ЯМР".

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) впервые был зарегистрирован в 1946 г. Первоначально этот метод использовался в основном для измерения магнитных моментов ядер. Практическим приложением ЯМР явилось прецизионное измерение и стабилизация магнитных полей, поскольку частота ЯМР строго пропорциональна внешнему магнитному полю. Однако вскоре стали ясны уникальные возможности в исследованиях внутреннего строения вещества, так как оказалось, что частота ЯМР зависит не только от величины внешнего магнитного поля, но и от внутренних локальных магнитных и электрических полей, которые определяются микроструктурой вещества и взаимодействием магнитных моментов ядер с окружением. В настоящее время ядерный магнитный резонанс находит широкое применение в молекулярной физике, химии, биологии, медицине и других науках. Этот метод предоставляет уникальную информацию о молекулярном строении и внутренних движениях в жидкостях и твердых телах, о кристаллической структуре, распределении электронной плотности в металлах, сплавах и полупроводниках, о внутренних полях в ферромагнитных и антиферромагнитных веществах, о плотности энергетических состояний в сверхпроводниках, о свойствах квантовых жидкостей, о структуре молекул и скорости реакций и т.д.. В последние годы метод ЯМР находит все большее применение в технике и промышленности, в частности, для изучения, контроля и управления технологическими процессами (в нашей стране ЯМР используется при каротаже нефтяных скважин, лабораторном анализе продуктивности нефтеносных коллекторов, анализе масличности и влажности семян). Этот метод используется и в современной медицине для диагностики раковых опухолей (ЯМР-интроскопия). Он используется также для создания квантовых генераторов, усилителей и магнитометров, которые находят применение, например, для археологического поиска.

Лабораторные работы "Спектры ЯМР в жидкостях", "ЯМР-

релаксация", "ЯМР в магнитоупорядоченных соединениях", "Фурье - спектроскопия ЯМР" позволят студентам ознакомиться с физическими принципами метода ЯМР, который сам является объектом многочисленных исследований с целью его дальнейшего совершенствования и развития, а также изучить некоторые из его многочисленных приложений.

Условия возникновения ядерного магнитного резонанса

Ядра многих атомов в основном состоянии имеют отличный от нуля спиновый момент количества движения $\hbar\mathbf{I}$ и коллинеарный с ним магнитный дипольный момент:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности γ может быть как положительным, так и отрицательным. Он называется гиромагнитным отношением и характеризует каждое ядро, также как отпечаток пальца характеризует человека. Спин $\mathbf{I}$ у ядер с нечетным массовым числом имеет полуцелые значения. К таким ядрам относятся, например, наиболее важные с точки зрения ЯМР ядра со спином 1/2: протоны с массовым числом 1 (^1H), ядра фтора с массовым числом 19 (^{19}F), ядра железа (^{57}Fe) и многие другие. Ядра с четным массовым числом либо вообще не имеют спина, если заряд ядра четный, например кислород, у которого массовое число 16, а заряд – 8, либо имеют целочисленные значения спина, например дейтерий ^2D (массовое число – 2, заряд – 1, спин – 1).

Рассмотрим энергетические состояния изолированного ядра, обладающего магнитным моментом $\vec{\mu}$, которое помещено в постоянное однородное магнитное поле $\vec{B}_0$, направленное вдоль оси z (см. рис.1, а). В этом случае энергия взаимодействия есть:

$$E = -(\vec{\mu}, \vec{B}_0) = -\mu B_0 \cos \theta = -\mu_z B_0. \quad (2)$$

где θ – угол между направлениями векторов $\vec{B}_0$ и $\vec{\mu}$. Проекция μ_z , учитывая (1), определяется следующим образом:

$$\mu_z = \gamma \hbar I_z. \quad (3)$$

Поскольку (согласно законам квантовой механики) вектор момента количества движения не может принимать произвольные положения в пространстве, то энергия взаимодействия (2) имеет дискретный спектр значений.

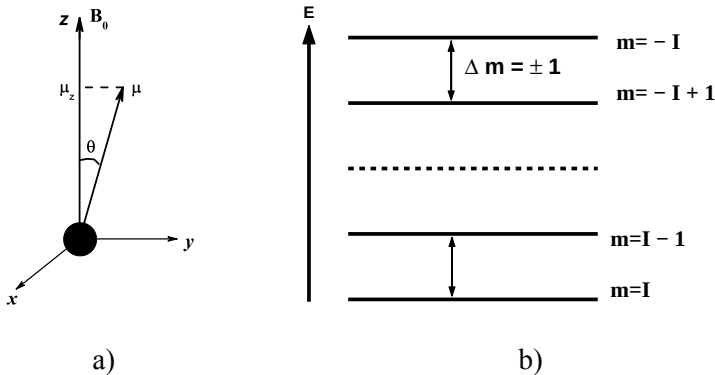


Рис.1. Взаимодействие магнитного момента ядра с внешним магнитным полем. б) Уровни энергии изолированного ядра со спином I , помещенного в постоянное магнитное поле. Стрелками показаны возможные переходы между уровнями.

Проекция I_z спина ядра на направление внешнего магнитного поля можно выразить с помощью магнитного квантового числа m :

$$I_z \Rightarrow m = I, I - 1, \dots, -(I - 1), -I. \quad (4)$$

Тогда возможные значения энергии (2) определяются по формуле:

$$E_m = -m\gamma\hbar B_0. \quad (5)$$

Как видно из (5), число уровней энергии E_m равно $2I + 1$ (рис.рис. 1, б), они – равноотстоящие, с разностью энергий между соседними состояниями равной:

$$\Delta E = |E_M - E_{M-1}| = |\gamma| \hbar B_0. \quad (6)$$

Так, если спин ядра равен $1/2$, то уровней – 2. Для $\gamma > 0$ (как у протонов) нижнему уровню соответствует магнитное квантовое число $m=1/2$ (т.е. в этом состоянии ядерный магнитный момент ориентирован по полю B_0), а верхнему – $m=-1/2$ (ядерный магнитный момент ориентирован против поля).

Если N_0 ядер находится в магнитном поле, то согласно

статистическим законам при термодинамическом равновесии населенность энергетических состояний для слабо взаимодействующих частиц убывает с возрастанием присущей им энергии и описывается формулой Больцмана:

$$n_m = N \exp(-E_m/kT), \quad (7)$$

где n_m – число ядер, имеющих энергию E_m , T – температура N – нормировочный множитель, который определяется из условия, что сумма n_m со всеми возможными значениями m должна быть равна N_0 , тогда:

$$N = N_0 / \sum_{m=-I}^I \exp(-E_m/kT). \quad (8)$$

Вследствие неравномерной населенности состояний, соответствующих различным проекциям магнитного момента $\vec{\mu}$, вещество оказывается намагниченным (количество ядер, имеющих магнитные моменты, ориентированные вдоль вектора поля, больше, чем против вектора поля). Следовательно, каждый образец можно характеризовать вектором макроскопической намагниченности $\vec{M}_0$ единицы объема вещества, который в равновесном состоянии направлен вдоль поля $\vec{B}_0$.

$$\vec{M}_0 = \sum_{i=1}^{N_0} \vec{\mu}_{zi}. \quad (9)$$

Для того чтобы вычислить M_0 по формуле (9), необходимо произвести суммирование компонент μ_z магнитных моментов, находящихся в $2I + 1$ состояниях:

$$M_0 = \sum_{m=-I}^I n_m \mu_{zm}. \quad (10)$$

или, учитывая (3, 4)

$$M_0 = \gamma \hbar \sum_{m=-I}^I n_m m. \quad (11)$$

Следовательно, величина макроскопической намагниченности пропорциональна суммарной разности населенностей уровней с положительными и отрицательными значениями m .

Например, для протонов со спином $1/2$ ядра распределены по двум уровням энергии с $m=1/2$ и $m=-1/2$ (см. рис.2, а).

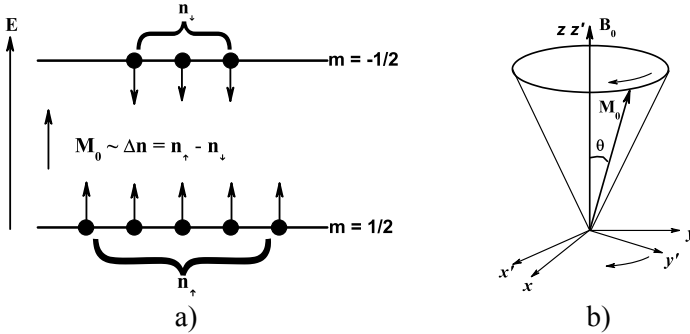


Рис. 2, а) Иллюстрация распределения ядер по уровням энергии. б) Прецессия вектора макроскопической намагниченности вокруг поля $\mathbf{B}_0$.

Энергия этих уровней определяется из формулы (5):

$$E_{\pm 1/2} = \mp \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0. \quad (12)$$

Т.е. более низкую энергию имеют ядра магнитные моменты которых направлены по полю $\mathbf{B}_0$. Число таких ядер n_+ может быть рассчитано по формулам (7,8).

$$n_+ = N_0 \frac{\exp(-E_{1/2}/kT)}{\exp(-E_{1/2}/kT) + \exp(E_{1/2}/kT)}. \quad (13)$$

Энергия ядерной подсистемы очень мала: $E \ll kT$. Например, для ядер в поле $B_0 = 1$ Т при комнатной температуре $\mu B_0 < 10^{-4} kT$. Следовательно, в формуле (13) экспоненты можно разложить в ряд и ограничиться учетом линейного члена:

$$n_+ = N_0 \frac{1 - E_{1/2}/kT}{1 - E_{1/2}/kT + 1 + E_{1/2}/kT}. \quad (14)$$

Учитывая (12), получим:

$$n_+ = N_0 \frac{1 + \gamma \hbar B_0 / 2kT}{2}. \quad (15)$$

Аналогично число ядер n_- с магнитным моментом, направленным вниз определяется из уравнения:

$$n_- = N_0 \frac{1 - \gamma \hbar B_0 / 2kT}{2}. \quad (16)$$

Тогда:

$$\Delta n = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = \frac{N_0 \gamma \hbar B_0}{2kT}. \quad (17)$$

Так как больше магнитных моментов ядер направлено по B_0 , то и ядерная намагниченность M_0 также направлена по B_0 . Ее величина, как следует из формулы (11), прямо пропорциональна разности населенностей:

$$M_0 = \frac{1}{2} \gamma \hbar \Delta n = \frac{N_0 \gamma^2 \hbar^2 B_0}{4kT}. \quad (18)$$

Если бы населенность уровней была бы одинаковой, то M_0 было бы равно нулю.

Подставляя (7) и (8) в формулу (11), определим намагниченность для произвольного спина:

$$M_0 = \gamma \hbar N_0 \frac{\sum_{m=-I}^I m \exp(-E_m/kT)}{\sum_{m=-I}^I \exp(-E_m/kT)}. \quad (19)$$

Тогда разлагая экспоненты в ряд и ограничиваясь учетом линейного члена для ядер со спином I , получим:

$$M_0 = \frac{\gamma^2 \hbar^2 N_0 I(I+1)}{3kT} B_0. \quad (20)$$

Как следует из формулы (20) макроскопическая намагниченность в равновесном состоянии всегда направлена вдоль внешнего поля. Она тем больше, чем больше гиромагнитное отношение, спин ядра, количество ядер в единице объема вещества, величина магнитного поля и чем ниже температура образца. Наибольшим гиромагнитным отношением обладают протоны, но и для них намагниченность M_0 весьма мала и поэтому ядерный парамагнетизм в статическом режиме проявляется только в уникальных опытах, поставленных при очень низких температурах. Если ядерную подсистему поместить еще и в переменное магнитное поле, направив его перпендикулярно постоянному, то можно вызвать индуцированные (вынужденные) изменения направления магнитных моментов ядер, т.е. переходы между энергетическими уровнями. Эти переходы приводят к обмену энергией между ядерной подсистемой и источником переменного поля, изменение энергии которого можно

зафиксировать. Теория квантовых переходов дает правило отбора для дипольного магнитного момента в магнитном поле: $\Delta m = \pm 1$, т.е. возможны переходы только между соседними энергетическими состояниями (см. рис. 2, б). Таким образом, излучение и поглощение электромагнитной энергии системой ядер, помещенных в постоянное и переменное поля будет происходить только, если частота переменного поля, как следует из формулы (6), равна:

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (21)$$

или в единицах круговой частоты:

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (22)$$

Синхронное излучение или поглощение электромагнитной энергии ансамблем ядерных магнитных моментов на частоте ν_0 и представляет собой явление **ядерного магнитного резонанса**.

Следует отметить, что вероятности переходов под действием внешнего радиочастотного поля снизу вверх (поглощение) и сверху вниз (излучение) одинаковы. Так как в этом случае число переходов снизу вверх пропорционально числу ядер на нижнем уровне n_1 , а число переходов сверху вниз пропорционально числу ядер на верхнем уровне n_2 , то, если бы уровни энергии были бы равно населенными, то число переходов снизу вверх и сверху вниз было бы одинаковым и обмен энергией происходил бы только внутри ядерной подсистемы, а энергия электромагнитного поля оставалась бы неизменной. Только благодаря тому, что населенность нижнего уровня больше, чем верхнего, число переходов снизу вверх оказывается больше, чем сверху вниз, и, следовательно, ядерная подсистема поглощает энергию источника электромагнитного поля. Однако в такой ситуации очень быстро населенности энергетических уровней выровнялись бы. Только благодаря взаимодействию магнитных моментов ядер между собой и с внутренними флуктуирующими полями существует механизм, восстанавливающий больцмановское равновесие населенностей энергетических уровней. Это явление получило название **ядерной магнитной релаксации**.

Процесс установления равновесного состояния весьма сложен и различен в разных веществах. Однако во всех случаях он связан с тепловыми движениями: колебательными, вращательными,

диффузионными. В большинстве веществ ядра находятся в сложном окружении соседних микрочастиц. Такие частицы участвуют в тепловом движении. Локальные поля, создаваемые такими частицами, следует рассматривать как флуктуирующие случайные функции. Благодаря хаотическому характеру теплового движения частиц спектральная плотность этих случайных функций распределена в широком интервале частот, включающем и резонансную частоту ν_0 . Поэтому на переходы между энергетическими уровнями ядерной подсистемы в принципе могут оказывать влияние соседние частицы любого сорта. Кроме того, поскольку временная зависимость амплитуд и фаз этих хаотических локальных полей определяется тепловым движением молекул и атомов, то интенсивность вызываемых ими квантовых переходов будет также зависеть от тех факторов, которые определяют тепловое движение. Таким образом, можно утверждать, что в реальных условиях происходит обмен энергией как внутри ядерной подсистемы, так и между ней и решеткой. При этом под решеткой понимают совокупность окружающих ядерную подсистему частиц со всеми степенями свободы движения (кроме самих ориентаций магнитных моментов ядер). Поскольку $kT \ll h\nu_0$, то решетку, в равновесном состоянии характеризующую температурой T , можно считать термостатом. Следует отметить, что вероятности релаксационных переходов с нижнего уровня на верхний и наоборот, в отличие от вероятностей переходов под действием радиочастотного поля не равны друг другу. Только благодаря такому свойству релаксационных переходов и устанавливается больцмановское распределение населенностей энергетических уровней.

Действительно, в отсутствии переменного радиочастотного поля в равновесном состоянии число ядер на верхних уровнях меньше, чем на нижних. Флуктуирующие внутренние локальные магнитные поля вызывают переходы между уровнями (релаксационные переходы). Число переходов снизу вверх определяется числом ядер на нижнем уровне n_1 умноженным на вероятность перехода с нижнего уровня на верхний w_{12} , а число переходов сверху вниз — числом ядер на верхнем уровне n_2 умноженным на вероятность перехода с верхнего уровня на нижний w_{21} . В равновесном состоянии число переходов снизу вверх и сверху вниз должно быть

одинаковым:

$$n_1 w_{12} = n_2 w_{21}. \quad (23)$$

Как следует из формулы (7) в состоянии термодинамического равновесия отношение населенностей определяется следующим образом:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp(-(E_2 - E_1)/kT) = \exp(-\hbar\omega_0/kT), \quad (24)$$

где $\hbar\omega_0$ – разность энергий уровней. Следовательно можно записать:

$$\frac{w_{12}}{w_{21}} = \exp(-\hbar\omega_0/kT). \quad (25)$$

Как видим равновесное состояние может существовать только при условии, что вероятность релаксационных переходов с нижнего уровня на верхний (w_{12}) меньше, чем вероятность с верхнего уровня на нижний (w_{21}).

Таким образом, переменное электромагнитное поле вызывает выравнивание населенностей энергетических уровней, а релаксационные процессы стремятся восстановить больцмановское равновесие. Если скорость переходов под действием переменного поля выше, чем скорость релаксационных процессов, то рано или поздно населенности уровней энергии выравниваются. Явление выравнивания населенностей получило название *насыщения*.

Любые переходы между энергетическими уровнями ядерной подсистемы вызывают изменения их населенностей, а, следовательно, и макроскопической намагниченности. Измерения величины макроскопической намагниченности и лежат в основе всех методов наблюдения ядерного магнитного резонанса. Хотя в принципе поведение ядерной подсистемы адекватно описывается только методами квантовой механики, очень многие явления, лежащие в основе метода ЯМР, можно рассматривать с классических позиций.

Феноменологическое описание поведения ядерной макроскопической намагниченности в магнитных полях было впервые предложено Ф.Блохом. Уравнения, полученные Ф.Блохом, позволяют описать и предсказать многие проявления магнитного резонанса.

Уравнения Блоха.

Как уже говорилось ранее, макроскопическая намагниченность в равновесном состоянии всегда направлена вдоль внешнего поля (20). Однако, если ее вывести из положения равновесия каким-либо способом¹, то для описания движения намагниченности $\vec{M}$ в магнитном поле можно воспользоваться хорошо известными из классической механики уравнениями движения:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma [\vec{M}, \vec{B}]. \quad (26)$$

Для решения уравнения (26) перейдем во вращающуюся вокруг внешнего магнитного поля с частотой ω систему координат. Этот прием очень часто используется при описании ядерного магнитного резонанса, так как все наблюдаемые в ЯМР эффекты регистрируются именно во вращающейся системе координат.

Из теоретической механики известна связь между значениями производной по времени от произвольного вектора $\vec{K}$ в неподвижной и вращающейся с частотой $\vec{\omega}$ системах координат:

$$\left(\frac{d\vec{K}}{dt} \right)_{ep} = \frac{d\vec{K}}{dt} + [\vec{K}, \vec{\omega}]. \quad (27)$$

Применяя соотношение (27) к макроскопической намагниченности вместо уравнения (26), получаем:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{ep} = \gamma [\vec{M}, \vec{B}] + [\vec{M}, \vec{\omega}] \quad (28)$$

или

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{ep} = \gamma \left[\vec{M}, \vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right]. \quad (29)$$

Если заменить магнитное поле $\vec{B}$ в (26) на эффективное поле $\vec{B}_{эф} = \vec{B}_0 + \vec{\omega}/\gamma$, то уравнения (29) и (26) совпадают. Эффективное поле $\vec{B}_{эф}$ может быть как меньше, так и больше $\vec{B}$ в зависимости от направления вращения системы координат.

Пусть на систему ядерных магнитных моментов действует

¹ Способы изменения макроскопической намагниченности будут описаны позднее

только постоянное магнитное поле $\vec{B}_0$, направленное вдоль оси z . Эту систему координат называют *лабораторной*. Тогда эффективное поле будет равно нулю, если частота вращающейся системы координат совпадает с резонансной частотой ω_0 (22), а ось вращения направлена либо вдоль, либо против вектора магнитного поля в зависимости от знака γ . Для большинства ядер $\gamma > 0$. Поэтому в дальнейшем мы будем предполагать, что $\gamma > 0$. Тогда $B_{эф}$ равно нулю, если вектор круговой частоты $\vec{\omega}_0$ направлен противоположно вектору B_0 :

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0. \quad (30)$$

При выполнении условия (30) $(d\vec{M}/dt)_{op} = 0$, вектор $\vec{M}$ оказывается неподвижным во вращающейся системе координат. Следовательно, по отношению к неподвижной (лабораторной) системе координат он вращается (прецессирует) вокруг $\vec{B}_0$ с угловой частотой $\vec{\omega}_0$ (рис.2, b).

Приложим теперь к ядерной подсистеме еще и переменное радиочастотное поле $B_{\sim} \ll B_0$, направленное перпендикулярно постоянному вдоль оси x лабораторной системы координат:

$$B_{\sim} = 2B_1 \cos \omega t. \quad (31)$$

Это поле является суперпозицией двух полей амплитуды B_1 , вращающихся в противоположных направлениях с угловыми частотами $\pm \omega$.

$$B_{\sim} = B_1(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}). \quad (32)$$

В ядерном магнитном резонансе существенной оказывается только та компонента поля, которая вращается в том же направлении, в каком прецессирует ядерная намагниченность. Очевидно, что если выбрать частоту переменного поля равной ω , то в во вращающейся с такой же частотой системе координат это поле будет неподвижным. Тогда эффективное поле будет векторной суммой поля $\vec{B}_0 + \vec{\omega}/\gamma$, направленного вдоль оси z и перпендикулярного ему поля B_1 , направленного, вдоль оси x' вращающейся системы координат²:

²ось x' вращающейся системы координат всегда можно направить по

$$\vec{B}_{\omega\phi} = (\vec{B}_0 + \vec{\omega}/\gamma)\vec{k} + B_1\vec{i}, \quad (33)$$

где $\vec{k}$ и $\vec{i}$ - единичные орты, направленные вдоль осей z' и x' вращающейся системы координат. Вместо уравнения (29) в этом случае получим:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{ep} = \gamma \left[\vec{M}, (\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma})\vec{k} + B_1\vec{i} \right]. \quad (34)$$

Теперь вектор ядерной намагниченности во вращающейся системе координат будет прецессировать вокруг направления $\vec{B}_{\omega\phi}$ с частотой $\omega_{\omega\phi} = \gamma B_{\omega\phi}$ (рис.3, а), изменяя свое направление относительно оси z .

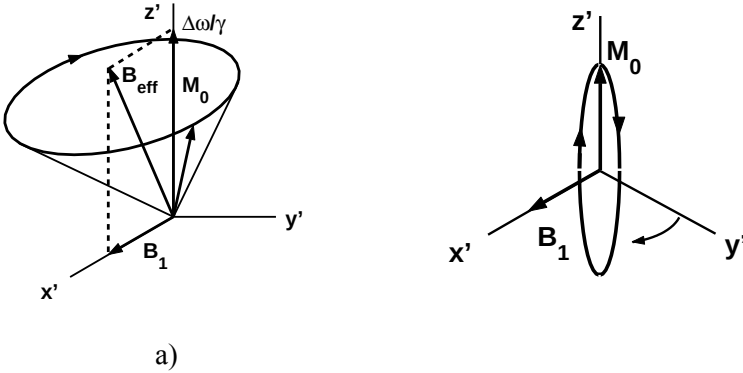


Рис. 3. Прецессия вектора макроскопической намагниченности под действием постоянного и переменного магнитного поля во вращающейся системе координат. Частота переменного магнитного поля не равна резонансной частоте $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ (а), $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$ (б)

Изменение угла между вектором макроскопической намагниченности и полем $\vec{B}_0$ приводит к перемагничиванию образца, что требует затраты энергии. Изменение энергии переменного радиочастотного поля при перемагничивании и регистрируется, позволяя наблюдать явление ядерного магнитного резонанса. Величина поглощаемой в единицу времени энергии

² ось x' вращающейся системы координат всегда можно направить по полю $\vec{B}_1$.

$P(\nu)$ в этом случае будет

$$P(\nu) = \frac{I}{T} \int_0^T \left(\vec{B}_\sim(t) \frac{d\vec{M}}{dt} \right) dt, \quad (35)$$

здесь T – период, а ν – частота переменного поля. Из уравнения (35) видно, что поглощение энергии, а, следовательно и интенсивность сигнала ЯМР будет тем больше, чем больше амплитуда переменного поля и скорость изменения вектора $\vec{M}$. Если частота внешнего переменного поля много меньше или много больше резонансной частоты, то, как следует из (33) компонента эффективного поля, направленная вдоль оси z будет много больше B_1 и вектор $\vec{M}$ будет фактически прецессировать вокруг оси z , не изменяя своего направления относительно нее. Чем ближе частота радиочастотного поля к резонансной частоте, тем быстрее будет изменять свое направление вектор $\vec{M}$ (34, 33) и тем большая энергия будет поглощаться ядерной подсистемой. Если частота переменного поля равна ω_0 , то на ядерную подсистему действует только поле $\vec{B}_{эф} = \vec{B}_1$ и намагниченность будет теперь вращаться вокруг оси x' вращающейся системы координат (рис. 3, б) и интенсивность сигнала ЯМР будет максимальной.

Таким образом, вынуждающее воздействие переменного поля B_1 носит резонансный характер: оно максимально при $\vec{\omega}_0 - \vec{\omega} = \Delta\omega = 0$ и уменьшается с увеличением $|\Delta\omega|$.

В уравнении (26) не учтены процессы ядерной магнитной релаксации. Поэтому в него следует добавить соответствующие члены, которые бы описывали процессы установления равновесного состояния. Как уже говорилось ранее, в равновесном состоянии вектор ядерной намагниченности направлен вдоль постоянного поля $\vec{B}_0$. Если вывести ядерную подсистему из состояния равновесия с помощью, например, радиочастотного магнитного поля, то результирующий вектор $\vec{M}$ можно разложить на две компоненты, параллельную (продольную) ($M_{||}$) и перпендикулярную (поперечную) ($M_{\perp}$) направлению постоянного внешнего поля $\vec{B}_0$. Каждая из этих компонент в результате релаксационных процессов стремиться установиться в свое равновесное состояние. Компонента $M_{||} \Rightarrow M_0$ (20), а

компонента $M_{\perp} \Rightarrow 0$. Установление равновесного значения продольной компоненты макроскопической намагниченности происходит в результате обмена энергией между решеткой и ядерной подсистемой с некоторой постоянной времени, которую обычно обозначают через T_1 и называют **временем продольной** или **спин-решеточной релаксации**. Для характеристики процесса установления равновесного значения поперечной относительно вектора поля $\vec{B}_0$ компоненты ядерной намагниченности вводят постоянную времени T_2 . В установлении равновесного состояния поперечной намагниченности могут принимать участие не только процессы спин-решеточной релаксации, но и другие "движения" ядерных магнитных моментов, связанные, например, с одновременной переориентацией взаимодействующих двух или нескольких магнитных моментов таким образом, что продольная намагниченность сохраняется, а поперечная компонента изменяет свое значение. Поэтому всегда $T_2 \leq T_1$. В жидкостях, как правило $T_2 = T_1$. Постоянную времени T_2 называют **временем поперечной** или **спин-спиновой релаксации**. Время поперечной релаксации отражает все (в том числе, аппаратные) причины, вызывающие уменьшение поперечной компоненты ядерной намагниченности. Время спин-спиновой релаксации, обусловленной как молекулярным движением, так и аппаратными причинами обозначают T_2^* . Основной аппаратной причиной уширения линии является существование неоднородности статического магнитного поля B_0 . Действительно, при наличии разброса значений магнитного поля в пределах образца на величину ΔB_0 частота прецессии намагниченностей разных частей образца будет разной, что и приводит к уменьшению поперечной намагниченности. Тогда, если присутствует только две причины уширения линии: спин-спиновая релаксация и неоднородность статического магнитного, поля B_0 , T_2^* можно найти из соотношения:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_0}{2}, \quad (36)$$

При больших временах релаксации T_2 именно неоднородность магнитного поля определяет ширину линии. Естественно, что в

ряде случаев может быть $T_2^* = T_2$. Величины, обратные T_1 и T_2 , называются *скоростями ядерной магнитной релаксации*.

Даже без детального ознакомления с механизмами релаксации можно предположить, что скорость изменения компонент намагниченности пропорциональна отклонению их мгновенных величин от равновесных значений. Другими словами, система спинов должна приближаться к конечному состоянию экспоненциально.

В соответствии со сказанным можно записать

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (37)$$

$$\frac{d|M_x|}{dt} = -\frac{|M_x|}{T_2}; \quad \frac{d|M_y|}{dt} = -\frac{|M_y|}{T_2}, \quad (38)$$

где $|M_x|$ и $|M_y|$ обозначают амплитудные значения поперечных компонент ядерной намагниченности (т.е. уравнения (37, 38) не описывают осцилляцию поперечных компонент).

Суммируя уравнения (26), (37) и (38), получаем:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma[\vec{M}, \vec{B}] - \vec{e}_x \frac{M_x}{T_2} - \vec{e}_y \frac{M_y}{T_2} - \vec{e}_z \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (39)$$

Уравнение (39) было впервые получено Ф. Блохом на основе соображений, весьма близких к тем, которые здесь изложены, и опубликовано в 1946 году. В векторной форме уравнение (39) представляет собой систему из трех дифференциальных уравнений для M_x , M_y и M_z .

Для решения полученных уравнений, как и раньше перейдем во вращающуюся систему координат, угловая частота которой равна частоте внешнего радиочастотного поля. Разность частот прецессии ядерной намагниченности и внешнего переменного поля называется *расстройкой* $\Delta\omega = \omega - \omega_0$. Введем обозначения для компонент вектора намагниченности во вращающейся системе координат: $M_{x'}$, $M_{y'}$ и $M_{z'}$. Компоненты намагниченности, перпендикулярные внешнему полю часто удобнее представить в комплексной форме: $M_{\perp} = M_{x'} + iM_{y'}$. Переход от поперечных компонент ядерной намагниченности в неподвижной системе координат к соответствующим компонентам во вращающейся системе производится по формуле:

$$M_x + iM_y = M_{x'} - iM_{y'}e^{-i\omega t}. \quad (40)$$

Как показано в ряде работ [1,6] компонента $M_{y'}$ намагниченности определяет энергию, поглощаемую спиновой системой в результате ее взаимодействия с радиочастотным полем, а компонента $M_{x'}$ соответствуют сигналу дисперсии.

Во вращающейся системе координат эффективное поле $B_{эф}$ постоянно и его компоненты равны:

$$B_{z'} = \frac{\Delta\omega}{\gamma}, \quad B_{x'} = B_1, \quad B_{y'} = 0 \quad (41)$$

и, подставляя (40) и (41) в расписанное по отдельным компонентам уравнение (39), получим систему уравнений Блоха во вращающейся системе координат:

$$\frac{dM_{x'}}{dt} + \frac{M_{x'}}{T_2^*} + \Delta\omega M_{y'} = 0, \quad (42)$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} + \frac{M_{y'}}{T_2^*} - \Delta\omega M_{x'} + \gamma B_1 M_z = 0, \quad (43)$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z}{T_1} - \gamma B_1 M_{y'} - \frac{M_0}{T_1} = 0. \quad (44)$$

Решая уравнение Блоха (42)-(44), можно получить выражение для $M_{x'}$, $M_{y'}$ и M_z в виде функций параметров $\Delta\omega$, B_0 , B_1 , T_1 и T_2^* , которые определяются условиями эксперимента или свойствами исследуемого вещества.

В уравнениях Блоха коэффициенты $\Delta\omega$ и M_0 являются функциями времени. А это означает, что уравнения (42)-(44) – линейные дифференциальные уравнения с переменными коэффициентами. Решения таких уравнений в общем виде могут быть получены лишь в виде плохо сходящихся рядов.

Однако они легко решаются для некоторых частных случаев, два из которых мы рассмотрим в качестве иллюстрации двух методов регистрации сигналов ЯМР. Первый метод является стационарным в том смысле, что на ядерную подсистему помимо постоянного внешнего поля непрерывно действует переменное магнитное поле. Второй метод – импульсный, когда моменты возбуждения ядерной подсистемы и регистрации разделены во времени.

Теперь можно перейти к описанию лабораторных работ. В первой главе приводится описание работы "Ядерный магнитный резонанс в жидкостях", во второй — "ЯМР-релаксация", в третьей — "ЯМР в магнитоупорядоченных соединениях", в четвертой — "Фурье-спектроскопия ЯМР".

Лабораторная работа ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ЖИДКОСТЯХ

Перед изучением этого описания необходимо ознакомиться с введением ко всем работам, объединенных общим названием "Ядерный магнитный резонанс".

Целью работы является ознакомление с физическими принципами явления ЯМР и с некоторыми его практическими приложениями, такими как: определение величины магнитного поля, гиромагнитных отношений, магнитных моментов ядер.

В этой работе используется стационарный метод регистрации сигнала ЯМР. Как уже обсуждалось во введении взаимодействие переменного магнитного поля с макроскопической ядерной намагниченностью сопровождается поглощением энергии радиочастотного поля B_1 . Однако, заметить это поглощение можно только в том случае, если сравнить энергию радиочастотного поля при резонансе и вдали от него. Поэтому для регистрации сигналов ядерного магнитного резонанса необходимо изменять либо величину постоянного магнитного поля $B_0(t)$ при постоянной частоте ω поля B_1 , или, наоборот, изменять частоту при постоянном значении напряженности поля B_0 (см. рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**а).

На практике для снятия неискаженной по форме резонансной линии используется медленное прохождение через резонанс. Критерием медленного прохождения является малая скорость изменения частоты $d\omega/dt$ или большое время τ прохождения через резонанс по сравнению со скоростью спин-спиновой релаксации:

$$\frac{d\omega}{dt} \ll \frac{1}{(T_2^*)^2} \quad \text{или} \quad \tau \gg T_2^* \quad (45)$$

При выполнении условия (45) компоненты намагниченности M_x и M_y достаточно медленно изменяются во времени, и в каждый данный момент можно считать, что dM_x/dt , dM_y/dt и dM_z/dt равны нулю, а расстройка $\Delta\omega$ постоянна. Тогда уравнения Блоха (42)-(44) представляют собой систему простых алгебраических уравнений, решив которые, можно определить все

компоненты ядерной намагниченности во вращающейся системе координат:

$$M_{x'} = \gamma B_1 T_2^* M_0 \frac{\Delta \omega T_2^*}{1 + (\Delta \omega T_2^*)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^*}, \quad (46)$$

$$M_{y'} = -\gamma B_1 T_2^* M_0 \frac{I}{1 + (\Delta \omega T_2^*)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^*}, \quad (47)$$

$$M_{z'} = M_z = M_0 \frac{1 + (\Delta \omega T_2^*)^2}{1 + (\Delta \omega T_2^*)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^*}. \quad (48)$$

Обычно спектры магнитного резонанса фиксируют в режиме регистрации компоненты поглощения $M_{y'}$. Анализируя стационарные решения уравнений Блоха для компоненты $M_{y'}$, можно сделать заключение относительно интенсивности, ширины и формы резонансных сигналов поглощения:

- Интенсивность компоненты поглощения прямо пропорциональна величине равновесной макроскопической намагниченности и, следовательно, она тем больше, чем больше гироманнитное отношение, спин ядра, количество ядер в единице объема вещества, величина магнитного поля и чем ниже температура образца.
- Амплитуда компоненты поглощения A_T равна значению $M_{y'}$ при $\Delta \omega = 0$:

$$A_T = -|\gamma| B_1 T_2^* M_0 \frac{I}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^*}. \quad (49)$$

- Амплитуда A_T пропорциональна B_1 , если $B_1 < I/|\gamma|\sqrt{T_1 T_2^*}$. В случае же больших полей B_1 , как нетрудно видеть из (49), A_T будет убывать с увеличением поля B_1 (рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**б). Физической причиной уменьшения интенсивности компоненты $M_{y'}$ является выравнивание населенностей уровней. Поскольку при наличии поля B_1 на ядерную подсистему одновременно воздействуют два противоположных фактора – спин-решеточная релаксация, стремящаяся создать равновесную разность населенности уровней Δn^0 , и радиочастотное поле B_1 , уменьшающее Δn^0 ,

то под воздействием этих двух факторов устанавливается новое равновесие со своей разностью Δn населенностей уровней и соответствующей ей квазиравновесной намагниченностью $M' < M_0$.

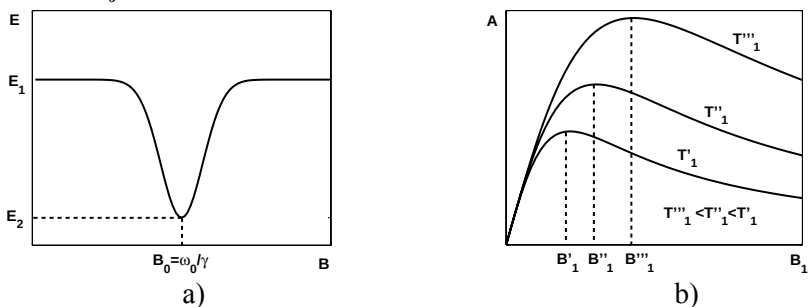


Рис.4. а) Изменение энергии генератора переменного радиочастотного поля при медленном изменении величины поля B_0 б) Зависимость амплитуды сигнала ЯМР (A) от амплитуды переменного радиочастотного поля B_1 при выполнении условия ($\omega = \omega_0 = \gamma B_0$)

- Оптимальная амплитуда радиочастотного поля B_1 , при которой достигается наибольшая интенсивность компоненты поглощения, будет

$$B_{1onm} = \frac{I}{|\gamma| \sqrt{T_1 T_2^*}}. \quad (50)$$

- Как следует из формулы (50) оптимальное значение B_{1onm} обратно пропорционально корню квадратному из произведения времен релаксации T_1 и T_2^* . Это значит, что для получения наиболее интенсивного сигнала поглощения от веществ с большими временами релаксации (маловязкие жидкости – спирты, бензол и др.) необходимо воздействовать на них радиочастотным полем B_{1onm} меньшей амплитуды, чем в случае веществ с малыми временами релаксации (например, глицерин, парамагнитные растворы и др.).
- Амплитуда компоненты M_y будет максимальной, если амплитуда поля $B_1 = B_{1onm}$;

$$A_{rmax} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2^*}{T_1}} M_0. \quad (51)$$

- Если $T_2^* = T_2$, то максимальная амплитуда A_{rmax} будет наблюдаться в жидкостях, для которых $T_2 = T_1$.
- Ширина сигнала ядерного магнитного резонанса $\Delta\omega_{1/2}$, определяемая как интервал частот между точками, в которых интенсивность сигнала поглощения составляет 1/2 от максимальной интенсивности, зависит от значения параметра T_2^* и амплитуды внешнего переменного поля B_1 :

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{2}{T_2^*} \sqrt{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2^*}. \quad (52)$$

- Наименьшая ширина линии получается при прочих равных условиях, если $B_1 \rightarrow 0$, но тогда и интенсивность линии стремится к нулю. На практике поэтому обычно выбирается некоторое компромиссное значение $B_1 < B_{ionm}$. При этом условии ширина спектральной линии магнитного резонанса определяется временем поперечной релаксации T_2^* , которое учитывает все факторы, приводящие к затуханию поперечной относительно вектора поля $\vec{B}_0$ компоненты ядерной намагниченности. Если отсутствуют аппаратные причины, то ширина линии магнитного резонанса определяется временем спин-спиновой релаксации T_2 . Основной аппаратной причиной уширения линии, как уже говорилось, является существование неоднородности статического магнитного поля B_0 . Если присутствует только две причины уширения линии: спин-спиновая релаксация и неоднородность статического магнитного поля B_0 , T_2^* можно найти из формулы (36). При больших временах релаксации T_2 именно неоднородность магнитного поля определяет ширину линии.
- Форму одиночной спектральной линии магнитного резонанса во многих случаях правильно отражает функция (47), которая называется лоренцевой. В частности она справедлива для жидкостей с относительно большими временами релаксации.

Стационарный способ регистрации ЯМР

Как уже обсуждалось выше для наблюдения сигналов ядерного магнитного резонанса необходимо поместить образец, содержащий ядра с отличным от нуля магнитным моментом в постоянное магнитное поле и непрерывно облучать его слабым переменным магнитным полем ($B_1 \leq B_{ionm}$). Частота этого поля должна быть равна $\omega_0 = \gamma B_0$. Для регистрации изменений энергии генератора переменного магнитного поля необходимо медленно изменять величину постоянного магнитного поля в пределах $B_0 \pm \Delta B$ ("проходить через условия резонанса"). Очевидно, что величина $B_0 \pm \Delta B$ должна быть заметно больше ширины линии ЯМР ($\Delta\omega = \gamma\Delta B$).

Простейшая функциональная схема для наблюдения сигналов ЯМР приведена рис. 5.

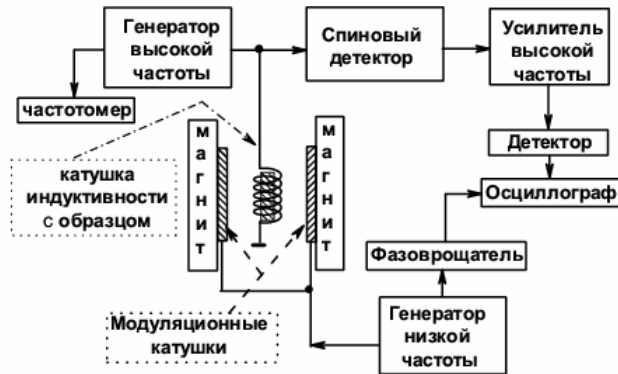


Рис. 5. Блок-схема экспериментальной установки для регистрации спектров ЯМР

Катушка индуктивности с исследуемым образцом помещается в зазор магнита или в другой источник постоянного магнитного поля B_0 и ориентируется таким образом, чтобы ее ось, а следовательно, и вектор переменного поля B_1 были

перпендикулярны направлению вектора поля B_0 . Переменное поле B_1 создается в катушке, питаемой от генератора высокочастотного напряжения (рис. 5.). Частота генератора высокочастотного напряжения или, что то же самое, частота переменного радиочастотного поля измеряется частотомером. Для изменения величины постоянного магнитного поля B_0 используются специальные электромагнитные обмотки ("модуляционные катушки"), ток, а следовательно и величина магнитного поля, в которых изменяются при подключении синусоидального напряжения, вырабатываемого генератором низкой частоты. Таким образом, дважды за период осуществляется "прохождение через условия резонанса". С помощью того же генератора низкой частоты осуществляется также горизонтальная развертка сигнала на экране осциллографа. Поскольку сигнал ЯМР достигает максимума дважды за один период синусоидальной развертки, то для совмещения двух сигналов на экране используется фазовращатель. Главной частью устройства является спиновый детектор, в котором происходит преобразование энергии квантовых переходов между подуровнями ядерной подсистемы в радиочастотные сигналы. Спиновые детекторы содержат колебательный контур, в состав которого входит катушка индуктивности с помещенным в нее образцом. Полученные с спиновом детекторе радиочастотные сигналы усиливаются усилителем высокой частоты, детектируются детектором и подаются на регистратор (осциллограф или ЭВМ).

Контрольные вопросы

- Чем обусловлен магнитный момент ядра и как его можно определить?
- Какие условия нужно создать, чтобы зарегистрировать явление ядерного магнитного резонанса?
- От чего зависит разность заселенностей энергетических уровней?
- Каким образом влияет на интенсивность сигнала ЯМР ядерная магнитная релаксация?
- От чего зависит величина макроскопической намагниченности единицы объема вещества ?
- Как получить максимальную интенсивность сигнала

ЯМР?

- Чему равна величина постоянного магнитного поля во вращающейся с частотой ω_0 системе координат?
- Для чего при регистрации сигналов ЯМР изменяют величину магнитного поля?
- Что определяет ширину линии ЯМР в жидкостях?

Описание установки и задание к работе

- В данной работе установка для наблюдения ядерного магнитного резонанса состоит из:
- Источника постоянного магнитного поля — постоянный магнит
- Источника радиочастотного поля - генератор слабых колебаний, который одновременно является и спиновым детектором.
- Источника переменного модулирующего поля - звукового генератора (ГЗ-33), питающего модуляционные катушки. Частота модулирующего поля выбирается равной 20 герцам.
- Цифрового частотомера (ЧЗ-34) для измерения частоты генератора слабых колебаний.
- Миллиамперметра для измерения тока, проходящего через модуляционные катушки.
- Микроамперметра для измерения амплитуды генерации генератора слабых колебаний, что позволяет судить об относительной величине радиочастотного поля в катушке генератора слабых колебаний.
- Источника питания генератора слабых колебаний (В5-8).
- Образцы для исследования: глицерин, вода, водный раствор гексафтор-бензола.

Задание к работе.

- **Измерение величины постоянного магнитного поля в зазоре магнита.** Для этого необходимо поместить в катушку генератора слабых колебаний образец с глицерином, медленно вращая ручку, регулирующую частоту генератора слабых колебаний вывести сигнал ЯМР

на экран осциллографа. Для поиска предпочтительно иметь как можно большую амплитуду модулирующего поля и некоторое среднее значение амплитуды колебаний генератора слабых колебаний. Если сигнал имеет вид двух пиков, то их можно совместить ручкой регулировки фазы. Чтобы измерить точнее величину постоянного магнитного поля, желательно уменьшить амплитуду модулирующего поля (чем меньше, тем лучше), установить сигнал точно в центр развертки осциллографа и измерить частоту цифровым частотомером. Чтобы получить представление о погрешности, можно вывести сигнал с экрана осциллографа и снова установить в центр развертки, повторив эту процедуру 5-7 раз. Величина магнитного поля рассчитывается по формуле $B_0 = 2\pi\nu_H/\gamma_H$ где ν_H частота, измеренная вышеупомянутым способом (частота ЯМР протонов в глицерине), $\gamma_H/2\pi = 4257,7$ Гц/Гс, γ_H — гиромагнитное отношение для ядер водорода.

- **Измерение величины гиромагнитного отношения для фтора.** Поместить в катушку генератора слабых колебаний образец, содержащий фтор (гексафтор- бензол) и изменяя частоту переменного радиочастотного поля обнаружить сигнал ЯМР ядер фтора на экране осциллографа. Сигнал от ядер искать нужно на частоте процентов на 6 ниже частоты ЯМР протонов. Если при регулировке частоты амплитуда генерации генератора слабых колебаний уменьшается до нуля, нужно ручкой регулировки амплитуды этого генератора восстановить наличие генерации (правая ручка). Расчёт $\gamma_F/2\pi$ производится по формуле: $\gamma_F = 2\pi\nu_F/B_0$ где ν_F - показания частотомера при условии, что сигнал от ядер фтора находится в центре развёртки.
- **Оценка неоднородности постоянного магнитного поля.** Для сигналов ЯМР в жидкостях ширина линии ЯМР определяется неоднородностью постоянного магнитного поля. Поэтому фактически надо измерить ширину линии ЯМР. Удобнее это делать на сильном сигнале ЯМР. Поэтому для этого нужно снова использовать глицерин. Непосредственно ширину линии ЯМР можно измерить в мм на экране осциллографа (см рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Чтобы перевести это измерение в

величину магнитного поля, надо измерить разность частот генерации генератора слабых колебаний, соответствующих положению сигнала ЯМР на левом краю развертки ν_1 и на правом краю ν_2 . Тогда ширина линии вычисляется по формуле

$$\Delta B_0 = \frac{2\pi(\nu_2 - \nu_1)A}{\gamma C},$$

- где A ширина линии ЯМР в мм, а C - величина всей развертки также в мм. При этом и ширина линии и разность частот ЯМР на левом и правом краях развертки должна производиться при одном и том же значении модулирующего поля,

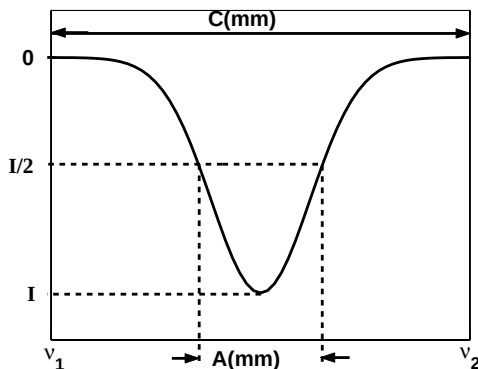


Рис. 6. Измерение неоднородности магнитного поля

- **Оценка времен спин-решеточной релаксации** для глицерина и воды. Для этого снять зависимость амплитуды сигналов ЯМР глицерина и воды от амплитуды колебаний генератора радиочастотного поля и по полученным зависимостям определить у какого из образцов время спин-решеточной релаксации больше, а у какого меньше.

Требования к отчету

Отчет должен содержать:

- Измеренные значения величины магнитного поля в зазоре магнита и его оценку его неоднородности с указанием погрешностей.

- Значение гиромагнитного отношения ядер фтора и величину его магнитного момента с указанием погрешностей.
- Графики зависимости амплитуды сигналов глицерина и воды от амплитуды колебаний генератора радиочастотного поля. Оценку времени спин-решеточной релаксации.

Лабораторная работа

ЯМР- РЕЛАКСАЦИЯ

Перед изучением этого описания необходимо ознакомиться с введением ко всем работам, объединенных общим названием "Ядерный магнитный резонанс"

Целью данной работы является ознакомление с принципами работы импульсного спектрометра – релаксометра ЯМР, изучение скоростей релаксации и их связи с молекулярным движением.

Механизмы ядерной магнитной релаксации

Во введении были введены понятия о временах (скоростях) ядерной магнитной релаксации на основе феноменологических рассуждений, примером которых является теория Блоха. Как уже обсуждалось во введении в магнитом резонансе процесс установления равновесного значения намагниченности обычно характеризуется двумя постоянными: характеристическим временем установления продольной (по отношению к направлению внешнего магнитного поля B_0) компоненты намагниченности (временем продольной релаксации T_1) и временем установления поперечной компоненты (время поперечной релаксации T_2). Эти времена релаксации зависят от параметров теплового молекулярного движения в веществе. Конкретная связь T_1 и T_2 с параметрами молекулярного движения определяется механизмом релаксации, т.е. конкретным способом обмена энергией между решеткой и магнитными моментами ядер.

Спин-решеточная релаксация.

При тепловом движении частиц, имеющих магнитные моменты, возникают флуктуирующие локальные поля, которые являются случайными функциями времени. В спектре случайных функций локального поля присутствуют также спектральные компоненты с частотой ЯМР. Их действие аналогично действию внешнего электромагнитного поля, т.е. переменное локальное поле может вызывать с некоторой вероятностью w_{ik} в единицу времени

переходы из какого-то состояния i в состояние k . Величина вероятности w_{ik} зависит от типа взаимодействия и «структуры» уровней энергии системы спинов. При этом спиновая система излучает или поглощает энергию внутреннего электромагнитного поля, что и обеспечивает обмен энергией между спинами и решеткой, необходимый для установления теплового равновесия. Этот процесс определяет скорость релаксации продольной компоненты. Очевидно, что скорость релаксации будет пропорциональна вероятности переходов между различными состояниями под действием случайных локальных магнитных полей. В общем случае для скорости спин-решеточной (продольной) релаксации при действии k -го механизма релаксации можно записать:

$$\frac{1}{T_{1k}} = \sum_n a_{kn} w_{kn}, \quad (53)$$

где a_{kn} – весовые коэффициенты, учитывающие вклад данного n -го перехода в общую скорость установления равновесия; суммирование ведется по всем разрешенным переходам. Если одновременно действуют несколько механизмов релаксации, то вероятности переходов складываются и результирующая скорость релаксации рассчитывается по формуле

$$\frac{1}{T_1} = \sum_k \frac{1}{T_{1k}}. \quad (54)$$

Вероятности релаксационных переходов пропорциональны спектральной плотности флуктуирующих магнитных полей на частотах соответствующих переходов. Тогда для скорости спин-решеточной релаксации можно получить:

$$\frac{1}{T_{1k}} = \sum_n A_k B_{kn} J_n(\omega_n), \quad (55)$$

здесь величина A_k пропорциональна квадрату энергии взаимодействия для k -го механизма релаксации; B_{kn} – весовые множители перед спектральными плотностями J_n на частотах ω_n (некоторые B_{kn} могут быть равны нулю).

Для вычисления спектральной плотности флуктуирующего поля, являющегося случайной функцией времени $G(t)$ введем

функцию корреляции:

$$K(\tau) = \overline{G(t)G(t+\tau)}, \quad (56)$$

где черта означает усреднение по всевозможным реализациям этого произведения при различных значениях t . Во многих случаях функция корреляции имеет экспоненциальный вид:

$$K(\tau) = \overline{G^2(t)} e^{-|\tau|/\tau_c}, \quad (57)$$

где τ_c – параметр, имеющий размерность времени. Из формулы (57) следует, что при $\tau < \tau_c$ функция корреляции $K(\tau)$ равна средне-квадратичному значению случайной функции ($\overline{G^2(t)}$), а при $\tau > \tau_c$, она стремится к нулю, т.е. значения функций $G(t)$ и $G(t+\tau)$ не зависят друг от друга. Таким образом, время τ_c характеризует масштаб времени, в течение которого теряется связь между последовательными значениями случайной функции. Параметр τ_c принято называть временем корреляции.

Из теории случайных процессов известно, что энергетический спектр $J(\omega)$ случайного процесса $G(t)$ может быть получен как Фурье-образ функции корреляции:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau. \quad (58)$$

Подставляя в интеграл (58) формулу (57), получим выражение для спектральной плотности случайного процесса:

$$J(\omega) = \overline{G^2(t)} \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (59)$$

В предположении изотропного характера флуктуаций магнитного поля, на основании формул (55), (59), можно получить следующее выражение для определения скорости спин-решеточной релаксации :

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 \overline{B^2(t)} \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}. \quad (60)$$

Поперечная или спин-спиновая релаксация.

Спин-спиновая релаксация определяет ширину спектральной

линии $\Delta\nu_l$ ядерного магнитного резонанса в том случае, если аппаратурные причины уширения, такие как, например неоднородность внешнего магнитного поля, исключены.

$$\Delta\nu_l = \frac{1}{\pi T_2}. \quad (61)$$

Из формулы (61) видно, что по физическому смыслу T_2 есть среднее время жизни ядер в энергетических состояниях. Действительно, из соотношения неопределенностей (одного из основополагающих соотношений квантовой механики), которое гласит: $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ (ΔE – неопределенность значения энергии, если на ее определение потрачено время Δt), получаем $\hbar \Delta\nu_l \Delta t \sim 2\hbar$, поскольку $\hbar \Delta\nu = \Delta E_i + \Delta E_k$, или окончательно:

$$\Delta\nu_l \sim \frac{1}{\pi \Delta t}. \quad (62)$$

Информация о значении энергии микрочастиц (в данном случае – ядер) получается после того, как они совершают переходы в какие-то другие состояния, т. е. после того, как микрочастицы «проявят» себя в каком-то процессе. Следовательно, физический смысл величины Δt в формуле (62) состоит в том, что после этого интервала времени можно судить о значениях энергии ядер до и после перехода, т. е. Δt и есть по порядку величины среднее время жизни ядер в этих состояниях. Сопоставление формул (61) и (62) помогает осознать тот факт, что постоянная времени T_2 зависит от всех процессов, определяющих время жизни ядер в том или ином энергетическом состоянии. Для определения скорости спин-спиновой релаксации следует учесть следующие факторы, вызывающие уменьшение перпендикулярной компоненты намагниченности:

- Спин-решеточные взаимодействия, в результате которых между уровнями возникают релаксационные переходы. Взаимодействия такого рода влияют не только на скорость установления равновесного значения компоненты M_z , но и вызывают уменьшение компоненты $M_{\perp}$ до нуля.
- Взаимодействия между магнитными моментами ядер (спин-спиновые взаимодействия) также вызывают релаксационные переходы. Поскольку эти переходы возникают в результате обмена квантами энергии между взаимодействующими

спинами при сохранении общего энергетического баланса, то каждому переходу с одного уровня на другой соответствует обратный переход, и разность населенностей соседних уровней не изменяется. А это значит, что спин-спиновые взаимодействия не вызывают изменения M_z , а приводят лишь к уменьшению $M_{\perp}$.

На основании таких простых физических соображений можно записать:

$$\frac{I}{T_2} = w + \frac{I}{T_2'},$$

здесь w — вероятность релаксационных спин-решеточных переходов, определяющих одну из причин сокращения времени жизни в энергетических состояниях; член I/T_2' описывает затухание поперечной компоненты намагниченности за счет переходов, возникающих в результате обмена квантами энергии между взаимодействующими спинами при сохранении общего энергетического баланса, что также приводит к сокращению времени жизни в энергетических состояниях. Естественно, что вероятность $w = I/(2T_1)$ и ее можно выразить с помощью формулы (60). Как показывают расчеты вторая причина сокращения времени жизни приводит к следующей формуле:

$$\frac{I}{T_2'} = \gamma^2 \overline{B_z^2} \tau_c.$$

Предполагая по-прежнему изотропный характер флуктуаций поля $B(t)$, имеем

$$\frac{I}{T_2} = \gamma^2 \overline{B^2(t)} \left[\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right]. \quad (63)$$

Нетрудно заметить, что первый член в квадратных скобках выражения (63) пропорционален спектральной плотности на нулевой частоте (см. (59)). Время спин-спиновой релаксации в формуле (63) определяется флуктуирующими внутренними магнитными полями. Однако при наличии неоднородности внешнего магнитного поля приходится учитывать и его. При больших временах релаксации T_2 именно неоднородность магнитного поля определяет ширину линии.

Если флуктуации поля $B(t)$ очень быстрые, т. е. $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$, то

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = 2\gamma^2 \overline{B^2(t)} \tau_c, \quad (64)$$

и зависимость скоростей релаксации от частоты ω_0 исчезает, если $B(t)$ не зависит от величины магнитного поля B_0 . Соотношение $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$ называют *условием экстремального сужения линии ядерного магнитного резонанса* (характерно для жидкостей и газов).

Во многих практических приложениях основным механизмом релаксации является диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов ядер между собой и с магнитными моментами парамагнитных ионов.

Диполь-дипольная релаксация

Строгие расчеты показывают, что скорости спин-решеточной релаксации и спин-спиновой релаксации, обусловленные взаимодействием двух ядер со спинами $1/2$ и с одинаковыми гиромагнитными отношениями в одной молекуле, определяются формулами:

$$\left(\frac{1}{T_{1dd}} \right) = \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right]. \quad (65)$$

$$\left(\frac{1}{T_{2dd}} \right) = \frac{3}{20} \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right]. \quad (66)$$

В маловязких жидкостях при $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$ из формул (65) и (66), получаем :

$$\left(\frac{1}{T_{1dd}} \right) = \left(\frac{1}{T_{2dd}} \right) = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \tau_c. \quad (67)$$

Т.е. времена релаксации зависят от расстояния между взаимодействующими ядрами от времени корреляции, характеризующего молекулярное движение.

В большинстве случаев флуктуирующие магнитные поля создаются соседними магнитными моментами ядер или электронов. Следует иметь в виду, что в диамагнитных веществах все электронные магнитные моменты попарно скомпенсированы и

не создают магнитных полей в окружающем пространстве. Поэтому электронные магнитные моменты играют роль только в таких системах, где имеются нескомпенсированные электронные спины (например, атомы или ионы группы железа, редкоземельных элементов и т.п.). Они оказывают очень сильное влияние на скорости релаксации ядер, так как магнитный момент электрона примерно в 1000 раз больше магнитного момента любого ядра и поэтому электроны создают в веществе гораздо большие флуктуирующие магнитные поля. Для взаимодействия разных частиц, например ядер с разными гиромагнитными отношениями или с электронами, получаются следующие выражения:

$$\left(\frac{1}{T_1^{IS}}\right) = \frac{2}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) r^{-6} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_{0I} - \omega_{0S})^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_{0I}^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_{0I} + \omega_{0S})^2 \tau_c^2} \right]. \quad (68)$$

$$\left(\frac{1}{T_2^{IS}}\right) = \frac{1}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) r^{-6} \left[4\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{0I} - \omega_{0S})^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_{0I}^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + \omega_{0S}^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_{0I} + \omega_{0S})^2 \tau_c^2} \right]. \quad (69)$$

В формулах (68) и (69) символ S обозначает спин частицы 2, взаимодействующей с исследуемым ядром, имеющим спин I . Если спин S принадлежит парамагнитному иону, то время корреляции взаимодействия определяется из выражения:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau'_c} + \frac{1}{\tau_s} \quad (70)$$

где τ'_c – время корреляции, характеризующее скорость молекулярного движения, а τ_s – время переориентации электронного спина, т.е. время электронной релаксации (в результате этого движения также происходит изменение локального поля, создаваемого магнитным моментом электрона). При $S = 1/2$ и условии экстремального сужения линии ядерного магнитного резонанса ($\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$) имеем:

$$\left(\frac{1}{T_1^{IS}}\right) = \left(\frac{1}{T_2^{IS}}\right) = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \tau_c. \quad (71)$$

Очевидно, что скорости релаксации будут значительно выше, чем в случае взаимодействия магнитных моментов двух ядер, так как $\gamma_I < \gamma_S$. Однако при небольшой концентрации парамагнитных ионов каждое ядро проводит немного времени около парамагнитного иона и быстрая релаксация характерна только для небольшого числа ядер. Из-за быстрого движения ядер происходит усреднение скорости релаксации по всему объему образца:

$$\frac{1}{T_I^{IS}} = \frac{1}{T_2^{IS}} = \frac{4\hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1)}{3r^6} P, \quad (72)$$

где P – вероятность нахождения ядра около парамагнитного иона, которая пропорциональна концентрации этих ионов в единице объема вещества.

Измерение времен релаксации

Импульсное воздействие радиочастотного поля на систему магнитных моментов является наиболее удобным способом выведения этой системы из равновесного состояния. Поэтому наблюдение за поведением системы после воздействия импульсов естественным образом обеспечивает анализ процессов установления равновесного состояния, характеризуемых временами релаксации T_I и T_2 . Из уравнений Блоха (39) легко получить выражения для компонент $M_z(t)$ и $M_{\perp}(t)$:

$$M_z(t) - M_0 = [M_z(0) - M_0] e^{-t/T_I}, \quad (73)$$

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0) e^{-t/T_2^*}. \quad (74)$$

Уравнения (73) и (74) дают общую основу для формулирования конкретных способов измерения времени продольной (спин-решеточной – T_I) и поперечной (спин-спиновой – T_2) релаксации. Напомним, что эволюция продольной и поперечной компонент ядерной намагниченности происходит независимо и что в уравнения Блоха входит время релаксации T_2^* , учитывающее все виды уширения спектральной линии ядерного магнитного резонанса, в том числе и из-за неоднородности постоянного поля ΔB_0 . Логарифмируя уравнение (73), получаем

$$\ln \frac{M_0 - M_z(t)}{M_0 - M_z(0)} = -\frac{t}{T_1}. \quad (75)$$

Это соотношение отражает факт независимости скорости процесса релаксации продольной компоненты вектора $\vec{M}$ от начальных условий.

Методы измерения поперечной релаксации

Основной экспериментальной методикой наблюдения ядерного магнитного резонанса в настоящее время является импульсный способ, который состоит в том, что на образец воздействуют переменным магнитным полем в виде коротких радиоимпульсов и после них (или между ними) регистрируют сигналы ЯМР. Как и раньше все процессы будем рассматривать во вращающейся системе координат, угловая частота которой равна частоте переменного поля во время действия импульсов и равна резонансной частоте ЯМР (ω_0) в отсутствии импульсов.

Формирование сигнала свободной прецессии

Рассмотрим способ регистрации сигнала ЯМР после одиночного импульса. Пусть в начальный момент ядерная намагниченность находится в равновесном состоянии, т.е. ориентирована вдоль вектора поля $\vec{B}_0$ и имеет значение M_0 (см. формулу (20)). Приложим к образцу радиочастотное поле $\vec{B}_1$ в течение короткого времени. При этом будем считать, что воздействие радиоимпульса на ядерную намагниченность значительно сильнее, чем влияние релаксационных процессов (т.е. что $T_1, T_2, T_2^* \rightarrow \infty$ в масштабе времени действия импульса). Тогда описание движения вектора $\vec{M}$ можно получить из уравнений (42 - 44). Полагая $\omega = \omega_0$, получим с учетом сказанного:

$$\begin{aligned}
\frac{dM_{x'}}{dt} &= 0, \\
\frac{dM_{y'}}{dt} &= -\gamma B_1 M_z, \\
\frac{dM_z}{dt} &= \gamma B_1 M_{y'}.
\end{aligned}
\tag{76}$$

Из уравнений (76) легко получить

$$M_{y'} = A \sin(\gamma B_1 t + \phi); \quad M_z = C \sin(\gamma B_1 t + \psi),$$

где постоянные A , C , ϕ , ψ определяются из начальных условий $M_z(0) = M_0$, $M_{x'}(0) = 0$, $M_{y'}(0) = 0$ и условия неизменности длины вектора ядерной намагниченности (так как пренебрегаем релаксационными процессами). В результате оказывается, что вектор $\vec{M}$ во вращающейся системе координат, как уже обсуждалось во «Введении», совершает прецессию вокруг вектора поля $\vec{B}_1$ с угловой частотой $\omega = \gamma B_1$ (см. рис.3, б). Если радиочастотное поле действует в течение времени t_u , то вектор ядерной намагниченности повернется на угол

$$\theta = \gamma B_1 t_u. \tag{77}$$

Так как все наблюдаемые эффекты связаны с поперечной компонентой вектора $\vec{M}$, то для получения наибольшего сигнала ЯМР после импульса желательно иметь $\theta = \pi/2$ (такой импульс называется 90-градусным). После окончания импульса вектор ядерной намагниченности совершает затухающую прецессию и наводит сигнал в приемной катушке радиоспектрометра. Этот сигнал называют **сигналом свободной прецессии**. После окончания импульса $B_1 = 0$ и $\omega = \omega_0$, тогда $\vec{B}_{\phi} = 0$ и вектор $\vec{M}$ будет неподвижен во вращающейся системе координат. Тогда с течением времени неизбежно придется учитывать релаксационные процессы. Из уравнений (42 - 44) при этих условиях сразу получаем:

$$\begin{aligned}
M_{x'}(t) &= M_{x'}(0)e^{-t/T_2^*}, \\
M_{y'}(t) &= M_{y'}(0)e^{-t/T_2^*}, \\
M_z(t) - M_0 &= [M_z(0) - M_0]e^{-t/T_1}.
\end{aligned}
\tag{78}$$

Из выражений (78) следует, что при произвольной начальной ориентации вектор $\vec{M}$ постепенно ориентируется вдоль вектора поля $\vec{B}_0$.

Вид сигнала ядерного магнитного резонанса на выходе детектора приемника после одиночного радиоимпульса показан на рис. 7, а)

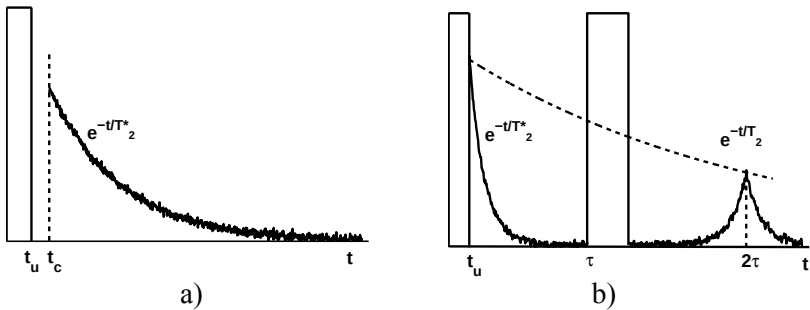


Рис. 7. а) Форма сигнала свободной прецессии после окончания действия после одиночного радиоимпульса. б) Форма сигналов свободной прецессии при $t_{u1} < t < T_2^*$ и эха в момент времени 2τ .

Обычно переходные процессы в приемном контуре и усилителе после импульса, достигающего сотен и даже тысяч вольт, препятствуют регистрации сигнала ЯМР в течение некоторого времени t_c . После окончания "мертвого времени приемника" (t_c) в приемной катушке наводится затухающий по экспоненте с характерным временем T_2^* сигнал свободной прецессии. Если аппаратные источники уширения линии ЯМР, такие как, например, неоднородность постоянного магнитного поля, играют несущественную роль в процессах спин-спиновой релаксации $T_2 \ll 2/(\gamma \Delta B_0)$, то по экспоненциальному затуханию свободной прецессии можно определить истинное время спин-спиновой релаксации.

Одноимпульсный способ регистрации сигнала ЯМР является самым простым. Однако сигнал свободной прецессии не всегда можно зарегистрировать: если неоднородность постоянного магнитного поля велика и $T_2^* < t_c$, то равновесное состояние $M_{\perp} = 0$ установиться раньше, чем закончится "мертвое время приемника".

Формирование сигналов спинового эха

Неоднородность магнитного поля является мешающим фактором при регистрации сигнала свободной прецессии, но она же оказывается необходимой для другого метода, который получил название *спинового эха*. Оказалось, что расфазировка прецессии ядерной намагниченности образца из-за неоднородности магнитного поля носит обратимый характер. Если на образец подействовать двумя радиоимпульсами на резонансной частоте с интервалом τ между ними, то спустя время τ после второго импульса возникает сигнал ядерной индукции, имеющий форму двух зеркально составленных сигналов свободной индукции (рис. 7, б). Этот сигнал называется *спиновым эхо*.

Рассмотрим более подробно как формируется сигнал спинового эха при наличии большой неоднородности постоянного магнитного поля. Разобьем мысленно образец на такие маленькие части, в пределах которых поле B_0 можно считать однородным, т.е. в пределах каждой части выполняется условие $T_2 \ll 2/(\gamma \Delta B_{0i})$, где ΔB_{0i} – неоднородность поля в i -й части образца. Пусть ядерная намагниченность i -й части характеризуется величиной $\vec{m}_i$. Тогда, макроскопическая намагниченность определяется следующим образом: $\vec{M} = \sum_i \vec{m}_i$. Для каждой намагниченности $\vec{m}_i$ справедливо уравнение (78), в котором теперь содержится истинное время спин-спиновой релаксации ядер T_2 . Однако частоты ЯМР в каждой i -й части $\omega_i(x, y, z)$ будут несколько отличаться от средней частоты ω_0 . После суммирования можно получить, что в момент времени 2τ возникает сигнал ЯМР, максимальная амплитуда которого дается формулой:

$$A(2\tau) = A(0) e^{-2\tau/T_2}, \quad (79)$$

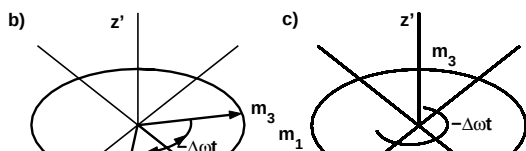
где $A(0)$ – величина, зависящая от углов поворота при воздействии первого и второго импульсов. Как видно из формулы (79), релаксационное затухание не зависит от углов поворота, но на практике обычно для возбуждения спинового эха используют последовательность из двух радиочастотных импульсов, первый из которых поворачивает макроскопическую намагниченность на девяносто градусов (90-градусный импульс):

$$\theta_1 = \gamma B_1 t_{u1}. \quad (80)$$

Длительность второго импульса t_{u2} выбирают в два раза большей при той же амплитуде переменного радиочастотного поля. Такой импульс поворачивает макроскопическую намагниченность на угол 180° вокруг направления переменного радиочастотного поля во вращающейся системе координат. Такой импульс называется 180° . Временной интервал между импульсами выбирают равным τ . Такая последовательность обычно записывается в виде: $(90^\circ - \tau - 180^\circ)$. Под действием этой последовательности спустя время τ после второго импульса возникает сигнал эха с наибольшей амплитудой.

На рис. 8, а)–е) изображена схема возникновения сигнала эха после действия двух импульсов $(90^\circ - \tau - 180^\circ)$. В начальный момент времени все вектора $\vec{m}_i$ ориентированы по направлению внешнего магнитного поля B_0 и создают макроскопическую намагниченность M_0 . После 90-градусного импульса ориентация векторов $\vec{m}_i$ будет перпендикулярна вектору внешнего поля $\vec{B}_0$ (см. рис. 8, а), и эти векторы будут прецессировать вокруг $\vec{B}_0(x, y, z)$, каждый со своей частотой $\omega_{oi} = \gamma B_0(x, y, z)$.

Те векторы $\vec{m}_i$, для которых $\omega_i = \omega_0$, во вращающейся системе координат будут неподвижны (вектор m_2 на рис. 8, б), другие, находящегося в поле $B_0 + \Delta B_0$, будут обгонять эту систему координат со скоростью $\Delta\omega$ (вектор m_1), третьи, находящиеся в поле $B_0 - \Delta B_0$, отставать (вектор m_3). Через некоторое время векторы $\vec{m}_i$ развернутся в веер, который символически изображен на рис. 8, с) в виде трех дискретных положений. Суммарная намагниченность будет убывать с постоянной времени T_2^* (см. рис. 7, а), но величина каждого вектора $\vec{m}_i$ убывает с постоянной времени T_2 . Если в момент τ приложить такой радиоимпульс, чтобы все векторы повернулись на 180° вокруг вектора поля $\vec{B}_1$, то их взаимное расположение будет обратным (см. рис. 8, d).



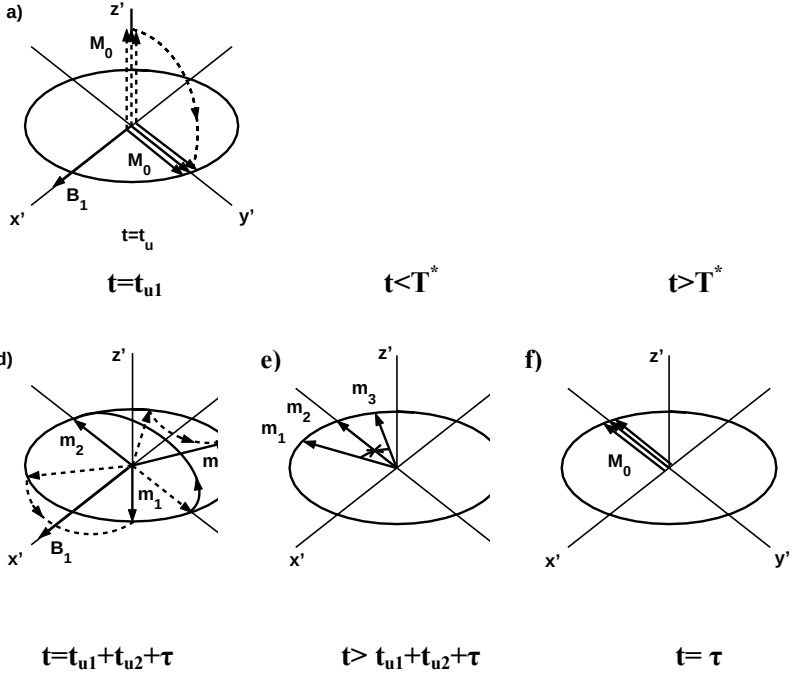


Рис. 8. Формирование сигналов свободной прецессии и спинового эха при ($\omega = \omega_0 = \gamma B_0$). а) изменение направления макроскопической намагниченности под действием 90° радиочастотного импульса (вектор $\vec{B}_1$ направлен вдоль оси x' вращающейся системы координат). б) изменения направлений ядерных намагниченностей ($\vec{m}_1, \vec{m}_2, \vec{m}_3$) различных объемов образца к моменту времени $t < T_2^*$ из-за неоднородности внешнего магнитного поля $B_0 \pm \Delta B_0$ во вращающейся со скоростью ω_0 системе координат. в) $\vec{m}_1, \vec{m}_2, \vec{m}_3$ спустя время $t > T_2^*$ после радиочастотного импульса. Суммарная макроскопическая намагниченность равна нулю. г) поворот векторов $\vec{m}_1, \vec{m}_2, \vec{m}_3$ на 180° вокруг $\vec{B}_1$ под действием второго радиочастотного импульса. е) направления векторов $\vec{m}_1, \vec{m}_2, \vec{m}_3$ спустя время $t < \tau$ после второго радиочастотного импульса. г) при $t = 2\tau$ суммарная макроскопическая намагниченность образца достигает максимального значения).

На рис. 8, д) пунктиром изображено направление векторов $\vec{m}_i$

до действия 180^0 импульса, а сплошной – после него. Движение векторов под действием импульса осуществляется так, как показано стрелками. Векторы $\vec{m}_i$ будут продолжать прецессировать с прежней частотой (см. рис. 8, е), и через время τ после второго импульса они станут синфазными (см. рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, ф). В этот момент времени наведенный в приемной катушке сигнал будет максимальным (спиновое эхо). После $t = 2\tau$ сигнал эха убывает из-за продолжающейся расфазировки $\vec{m}_i$. Так как в течение времени 2τ происходило необратимое уменьшение величины векторов $\vec{m}_i$ из-за процессов спин-спиновой релаксации, то амплитуда сигналов эха всегда меньше сигнала свободной индукции после первого импульса и зависит от времени согласно (79). Повторяя последовательность $90^0 - \tau - 180^0$ при варьировании τ , легко получить зависимость

$$\ln \frac{A(2\tau)}{A(0)} = -\frac{2\tau}{T_2} \quad (81)$$

и из нее вычислить T_2 . Естественно, что между парами импульсов необходимо выдержать время $T > 5T_1$ для того, чтобы спиновая система пришла к равновесному состоянию.

Заметим в заключение, что эхо может, вообще говоря, наблюдаться при импульсах произвольной длительности. В этом случае $A(0)$ (величина, зависящая от углов поворота намагниченности M_0 при воздействии первого и второго импульсов) определяется из условия:

$$A(0) = M_0 \sin \gamma B_1 t_{u1} \sin \gamma B_1 t_{u2} / 2 \quad (82)$$

Если длительности импульсов и величина поля B_1 не изменяются при повторении импульсной последовательности, то $A(0)$ – постоянна и из формулы (81) по прежнему можно определить T_2 .

Интенсивность сигнала эха в этом общем случае может быть записана так:

$$A(2\tau) = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \sin \gamma B_1 t_{u1} \sin \gamma B_1 t_{u2} / 2. \quad (83)$$

Измерение времени спин-решеточной релаксации.

Как уже обсуждалось, благодаря наличию спин-решеточной релаксации устанавливается равновесное состояние продольной компоненты намагниченности. Однако, все экспериментальные эффекты при изучении ядерного магнитного резонанса связаны с регистрацией поперечной компоненты намагниченности. Поэтому чтобы получить информацию о состоянии продольной компоненты M_z , необходимо в какие-то моменты превращать ее в компоненту $M_{\perp}$ и по амплитуде сигнала ядерного магнитного резонанса судить о величине компоненты M_z .

Для того, чтобы измерить время установления равновесного состояния продольной компоненты намагниченности, необходимо вывести ее из равновесного состояния. Это можно сделать с помощью импульса, поворачивающего вектор намагниченности на произвольный угол, после чего восстановление равновесной продольной намагниченности в соответствии с (73) описывается одной из кривых, изображенных на рис. 9, а).

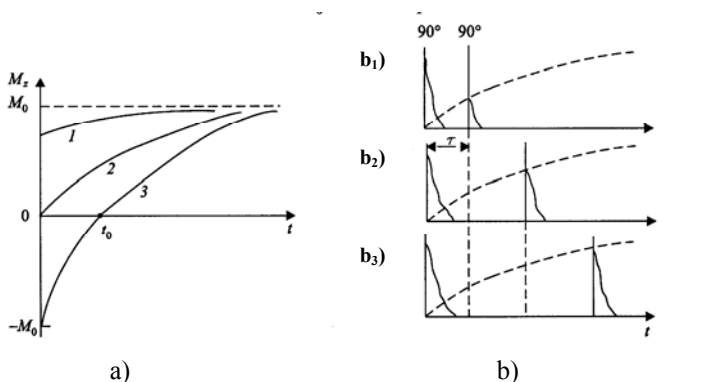


Рис.9. а) Восстановление продольной намагниченности. б) Регистрация величины продольной компоненты намагниченности с помощью двух 90-градусных импульсов. Эксперимент повторяется с периодом $T > 5T_1$ для разных τ (b_1 , b_2 , b_3).

Кривая 1 соответствует повороту вектора намагниченности на малый угол. Наиболее удобно использовать импульс, поворачивающий вектор $\vec{M}$ на 90 или 180 градусов. В первом случае (кривая 2 на рис. 9, а) начальные значения компонент

намагниченности есть $M_z(0) = 0$, $M_{\perp}(0) = M_0$. Прецессирующая намагниченность создает в приемной катушке сигнал, начальная амплитуда которого пропорциональна значению продольной намагниченности в момент, предшествующий импульсу. Если спустя некоторое время τ подать второй 90-градусный импульс, то после него возникнет сигнал, начальная амплитуда которого будет пропорциональна новому значению продольной компоненты $M_z(\tau)$. Из (73) с учетом начальных условий получаем

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - e^{-\tau/T_1} \right),$$

а выражение (75) принимает вид

$$\ln \frac{M_0 - M_z(\tau)}{M_0} = -\frac{\tau}{T_1}. \quad (84)$$

Обычно строят функцию (84), регистрируя сигнал, пропорциональный $M_z(\tau)$ при разных значениях τ , и по углу наклона прямой определяют T_1 . Схема опыта представлена на рис. 9, б). Если о величине сигнала ядерного магнитного резонанса, соответствующего M_0 , судят по амплитуде сигнала свободной индукции после первого импульса, то между последовательным повторением серии $90^\circ - \tau - 90^\circ$ (см. рис. 9, $b_1 - b_3$) необходимо выдержать интервал $T > 5T_1$ для того, чтобы ядерная намагниченность приняла равновесное значение (при таком условии $M_z(T) = 0,993 M_0$). Поэтому суммарное время эксперимента оказывается довольно большим, если $T_1 > 1$ с (для построения зависимости (84) желательно зафиксировать $20 \div 30$ величин M_z при разных значениях τ).

Если первым импульсом вектор ядерной намагниченности повернуть на 180° (т. е. против вектора поля B_0), то $M_z(0) = -M_0$ и $M_{\perp}(0) = 0$. Тогда эволюция компоненты $M_z(\tau)$ будет соответствовать кривой 3 на рис. 9, а). При этом релаксационная функция имеет вдвое больший размах, чем для соотношения (84), что существенно при малом отношении сигнал/шум. Из рис. 9, а) видно, что при этом способе измерения (его обычно обозначают $180^\circ - \tau - 90^\circ$) в некоторый момент t_0 продольная намагниченность оказывается равной нулю. Из (75) при

$M_z(0) = -M_0$ имеем $t_0 = T_1 \ln 2$, т. е. в этом случае имеется возможность быстрого определения T_1 без построения релаксационной кривой (*нуль-метод*). Для реализации нуль-метода необходимо всегда иметь $T > 5T_1$.

Оба описанных способа связаны со значительными затратами времени при измерении больших времен релаксации T_1 , так как необходимо получить определенное количество точек на релаксационной кривой и требуется подождать некоторое время между парами импульсов для приведения системы спинов в равновесное состояние. Для ускорения процесса измерения используют периодически повторяющуюся группу из трех импульсов: $90^\circ - \tau_0 - 180^\circ - \tau_0 - 90^\circ$, которые следуют после первого импульса, создающего неравновесную намагниченность (рис. 10, а).

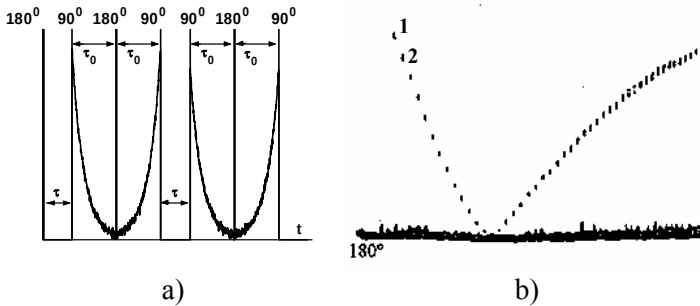


Рис. 10. а) Импульсная последовательность для измерения T_1 ($90^\circ - \tau_0 - 180^\circ - \tau_0 - 90^\circ$), б) Осциллограмма серии сигналов, полученных с использованием повторяющихся троек импульсов.

Подготовительный 180° -градусный импульс инвертирует макроскопическую намагниченность M_z и она релаксирует в течение времени τ . Первый импульс из тройки (90°) поворачивает M_z в плоскость $x'y'$. Начальная амплитуда свободной прецессии будет пропорциональна величине $M_z(\tau)$ (первая точка на рис. 10, б). В течение времени τ_0 происходит расфазировка векторов $\vec{m}_1, \vec{m}_2, \vec{m}_3$, из-за неоднородности постоянного магнитного поля,

также как это было описано для случая спинового эха. Вторым импульсом последовательности поворачивает вектора $\vec{m}_1, \vec{m}_2, \vec{m}_3$ вокруг B_1 на 180° и спустя время τ_0 вектора $\vec{m}_1, \vec{m}_2, \vec{m}_3$ снова сфазированы и в этот момент времени подается следующий 90° импульс, возвращающий намагниченность к оси $-z'$. Если $2\tau_0 \ll T_2$, то величина M_z перед действием тройки импульсов и после нее будет практически одинаковой, как это показано на рис. 10, а). В течение следующего интервала времени τ продольная компонента намагниченности релаксирует к значению $M_z(2\tau)$. Это значение измеряется сразу после действия 90° импульса (вторая точка на рис. 10, б). Повторяя импульсы $90^\circ - \tau_0 - 180^\circ - \tau_0 - 90^\circ$ и измеряя намагниченность сразу после первого импульса тройки, можно определить «затухание» поперечной намагниченности за одно «прохождение». На осциллограмме (рис. 10, б) каждая точка соответствует сигналу ЯМР от одной тройки импульсов, которые из-за стробирования в канале приемника не видны. Описанные способы измерения времени T_1 можно считать базовыми. Более подробно ознакомиться с особенностями их практической реализации, а также с другими методиками можно в монографии [2].

Контрольные вопросы

- Как возникает макроскопическая ядерная намагниченность в веществе?
- Что такое процессы ядерной магнитной релаксации?
- Какое время релаксации больше T_1 или T_2 и почему?
- Какие процессы определяют постоянную времени затухания сигнала ядерной индукции после окончания возбуждающего ее импульса?
- Как формируется сигнал спинового эха?
- Перечислить и обосновать методы измерения времен ядерной магнитной релаксации T_1, T_2 .
- Что такое функция корреляции и как она связана со спектральной плотностью случайного процесса?

Задание к работе.

- Определить длительность 90° – градусного импульса. Для этого снять зависимость амплитуды сигнала свободной прецессии после импульса от его длительности.
- Измерить времена релаксации T_1 для контрольного образца методами $90^\circ - \tau - 90^\circ$, $180^\circ - \tau - 90^\circ$ и тройками импульсов. Результаты сравнить.
- Измерить времена релаксации T_2 для контрольного образца методами $90^\circ - \tau - 180^\circ$ и $90^\circ - \tau - 180^\circ - 2\tau - 180^\circ - \dots$. Результаты сравнить. Объяснить возможные причины несовпадения.
- Измерить зависимость T_1 протонов воды от концентрации парамагнитной соли.
- Сравнить времена спин – решеточной релаксации и времена корреляции в дистиллированной и водопроводной воде (образцы приготовить в начале работы, чтобы в них установилось равновесие по температуре и растворенным газам). Выбрать наиболее удобный метод измерения.

Отчет должен содержать:

- график зависимости амплитуды сигнала ЯМР после импульса от его длительности;
- графики зависимостей амплитуды сигнала от времени для всех вариантов эксперимента;
- графики концентрационных зависимостей для всех серий измерений;
- вычисленные значения времен релаксации и корреляции.
- анализ полученных результатов.

Лабораторная работа

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ФЕРРИТАХ

Перед изучением этого описания необходимо ознакомиться с введением ко всем работам, объединенных общим названием "Ядерный магнитный резонанс", а также с разделом "Методы измерения поперечной релаксации" в работе "ЯМР- релаксация".

Целью этой работы является ознакомление с особенностями ядерного магнитного резонанса в ферритах и определение распределения времен спин-спиновой релаксации в доменных границах.

Особенности ЯМР в ферритах

Известны три главных типа магнитоупорядоченных веществ: ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики (ферриты). Все эти вещества в своем составе содержат парамагнитные ионы, т.е. ионы с не полностью заполненными электронными оболочками. К парамагнитным ионам относятся, например, ионы группы железа: Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , редкоземельные ионы и некоторые другие. Такие ионы (точнее их электронные оболочки) обладают большими магнитными моментами, приблизительно на три-четыре порядка превышающими ядерные магнитные моменты. Классификация магнитоупорядоченных веществ связана со взаимно расположением магнитных моментов ионов ниже точки Кюри (точка Кюри у антиферромагнетиков называется точкой Нееля). У ферромагнетиков все магнитные моменты ионов расположены параллельно, а у антиферромагнетиков и у ферритов соседние магнитные моменты расположены антипараллельно. Различие между ними заключается в том, что у антиферромагнетиков соседние магнитные моменты одинаковые, а у ферритов разные. Поэтому магнитный момент макроскопического объема (обусловленный электронами, а не ядрами) в отсутствие внешнего магнитного поля у антиферромагнетиков равен нулю, а у ферритов отличен от нуля. Этот факт делает ферриты по многим своим свойствам похожими на ферромагнетики. Ядерный магнитный резонанс в них во многом сходен, но следует, конечно, иметь в виду, что ферромагнетиками обычно являются чистые металлы и сплавы, а ферритами — диэлектрики (или полупроводники).

Хорошо известно, что ниже точки Кюри образцы достаточно большого размера имеют доменную структуру. Для ЯМР большое значение имеют переходные слои между доменами, так называемые стенки Блоха. Хотя ЯМР может наблюдаться и от ядер в доменах, но есть основания считать, что в нашем образце наблюдается сигнал от ядер в доменных стенках. Рассмотрением последнего мы и ограничимся. В стенках Блоха происходит плавный поворот вектора электронной намагниченности (электронная намагниченность магнитный момент единицы объема образца, обусловленный электронами парамагнитных ионов) от направления в одном домене к направлению в другом. На рис. 11 изображена структура 180° -стенки Блоха, т.е. стенки, разделяющей домены с противоположно направленной намагниченностью.

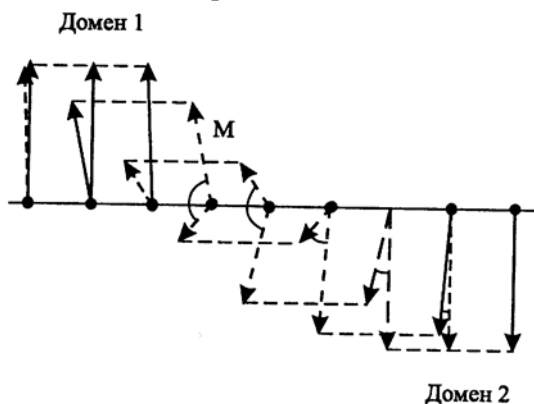


Рис. 11. Схематическое изображение доменной границы (стенки Блоха).

Вектор электронной намагниченности M_e всегда лежит в плоскости xz . Угол между M_e и осью z (θ) меняется по закону:

$$\sin \theta = \frac{I}{(y/\delta)}, \quad (85)$$

где δ – параметр, характеризующий толщину стенки, а начало координат помещено в центр доменной стенки.

Ясно, что при $y = 0$ M_e направлено либо по оси x , либо против нее. Ядерный магнитный резонанс в магнитоупорядоченных веществах (в дальнейшем мы будем для определенности говорить о ферритах) характеризуется двумя

основными особенностями.

Во первых для наблюдения ЯМР в ферритах внешнее постоянное поле B_0 совсем не нужно. Не полностью заполненные электронные оболочки создают на своих ядрах гигантские магнитные поля в сотни тысяч и миллионы эрстед. Не следует удивляться таким цифрам, ибо это не обычные микроскопические поля в веществе, а внутриатомные. Эти поля обычно называют сверхтонкими. Такое название произошло о из-за того, что сверхтонкая структура электронных спектров была объяснена влиянием атомного ядра. С тех пор взаимодействие ядра со своей оболочкой и получило название сверхтонкого. Таким образом, теперь частота ЯМР определяется сверхтонким полем, которое мы обозначим $B_{cтв}$. Подставляя в формулу (21) $B_{cтв}$ вместо B_0 , имеем

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_{cтв} \quad (86)$$

Это сверхтонкое поле пропорционально электронной намагниченности. Последняя же является функцией температуры, хотя вдали от точки Кюри эта зависимость довольно слабая. Кроме того, при температурах, отличных от абсолютного нуля доменные стенки совершают небольшие колебания (колеблется распределение электронной намагниченности, ядра же остаются на месте; конечно, при этом мы не рассматриваем обычных тепловых колебаний ионов). Электронная намагниченность около данного ядра, при этом немного меняется, меняется и сверхтонкое поле. Частота ЯМР намного меньше частоты тепловых колебаний доменных стенок. В таких условиях можно считать, что резонансная частота определяется средним значением сверхтонкого поля и именно это значение следует подставлять в (86)

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \bar{B}_{cтв} \quad (87)$$

Колебания стенки Блоха, как целой, приводит к тому, что амплитуда колебаний электронной намагниченности больше, а $\bar{B}_{cтв}$ меньше в центре стенок. Из-за этого появляется разброс частот ЯМР по толщине доменной стенки. Оценить этот разброс нетрудно, так как именно он определяет время спин-спиновой релаксации (T_2^*) в магнитоупорядоченных соединениях, для которых $T_2 > 1/\gamma \Delta B_{cтв}$. Тогда вместо формулы (36), получим:

$$\frac{I}{T_2^*} = \frac{\gamma \Delta B_{\text{ста}}}{2} \quad (88)$$

Во вторых действующее на ядра переменное магнитное поле намного превосходит внешнее переменное поле B_I . Дело в том, что доменные стенки могут совершать не только тепловые колебания. Если, например, мы наложим постоянное магнитное поле B_0 вдоль намагниченности в домене 1 (см. рис. 11), то энергия взаимодействия этого поля с электронной намагниченностью в домене 1 будет отрицательной, а в домене 2 положительной:

$$E = -(M_e B_0) \quad (89)$$

Так как всякая система стремится занять состояние с минимальной энергией, то размер домена 1 увеличится, а домена 2 уменьшится, стенка Блоха сдвинется вправо. Однако домен 1 не может при небольших полях B_0 полностью "съесть" домен 2 , так как смещение стенки Блоха также требует затрат энергии. Но в больших полях образец действительно становится однодоменным. При наложении переменного поля, параллельного электронной намагниченности, стенка начинает колебаться в такт с этим полем. Электронная намагниченность в каждом данном месте стенки приобретает переменную компоненту. Эта переменная компонента перпендикулярна среднему значению M_e (рис. 12.)

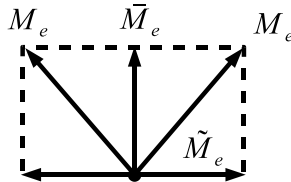


Рис. 12. Иллюстрация изменения переменной компоненты намагниченности внутри доменной границы под действием переменного магнитного поля.

На этом рисунке векторами M_e указаны крайние положения электронной намагниченности при колебаниях; $\overline{M_e}$ среднее значение, $\tilde{M_e}$ амплитуда переменной составляющей. Так как сверхтонкое поле пропорционально электронной намагниченности, то оно также будет содержать переменную компоненту.

Отношение ее величины к величине внешнего поля B_I получило название коэффициента усиления (η). Величина его зависит от подвижности стенки Блоха: чем легче сдвигается стенка под влиянием внешнего поля, тем больше коэффициент усиления. Таким образом, к ферритам можно применить всю теорию, изложенную в разделе «Методы измерения поперечной релаксации». Только везде вместо постоянного поля B_0 нужно поставить B , а вместо амплитуды переменного поля B_I амплитуду переменной части сверхтонкого поля ηB_I .

Однако, при этом следует считаться с еще одним эффектом. Колебания электронной намагниченности имеют разную амплитуду по толщине доменной стенки, и коэффициент усиления зависит от положения ядра в доменной стенке: он максимален в ее центре и уменьшается к краям. В результате под влиянием внешнего радиочастотного поля ядерная намагниченность в разных местах доменной стенки поворачивается на разный угол и формула (82) теряет свою силу, в частности, максимальная амплитуда эха получается при радиочастотных импульсах почти одинаковой длины. Однако формула (79) свое значение сохраняет, а коэффициент $A(0)$ в ней получается усреднением по η (с учетом функции распределения коэффициентов усиления переменного магнитного поля $F(\eta)$) выражения

$$A(0) = \overline{M}_e \sin \gamma \eta B_I t_{u1} \sin \gamma \eta B_I t_{u2} / 2.$$

Тогда амплитуда спинового эха в момент времени 2τ может быть определена следующим образом:

$$A(2\tau) = M_0 e^{-2\tau/T_2} \int_0^{\infty} \eta F(\eta) \sin \gamma \eta B_I t_{u1} \sin \gamma \eta B_I t_{u2} / 2 d\eta. \quad (90)$$

Как следует из формулы (90) время спин-спиновой релаксации по-прежнему может быть определено из зависимости амплитуды эха от времени задержки между импульсами τ . Однако наибольший вклад в амплитуду эха будут давать те области доменной границы, для которых угол поворота ядерной намагниченности будет близок к 90° . Следовательно, изменяя амплитуду или длительность импульса переменного магнитного поля, мы будем регистрировать эхо от ядер, расположенных в различных областях доменной границы, а так как времена спин-

спиновой релаксации зависят от положения ядер внутри доменной границы, мы получим разные зависимости амплитуды эха от τ . Таким образом можно измерить распределение времен релаксации внутри доменной границы.

Контрольные вопросы

- Какие вещества являются ферромагнитными и почему?
- Какие особенности наблюдения ядерного магнитного резонанса в ферритах?
- Как возникает эффект усиления переменного радиочастотного поля?
- Что такое ядерная магнитная релаксация и какими параметрами она характеризуется?
- Как формируется сигнал спинового эха?
- Как зависит интенсивность сигнала спинового эха от амплитуды и длительности импульса радиочастотного поля?

Описание аппаратуры.

Итак, для наблюдения сигнала спинового эха на образец нужно подать два радиочастотных импульса. Получаются они следующим образом. Генератор Г5-6А вырабатывает одиночные прямоугольные импульсы. Ждущий мультивибратор, собранный на транзисторах, запускается дважды: один раз передним фронтом этих импульсом, другой раз задним. В результате получаются пары почти одинаковых прямоугольных импульсов. Расстояние между импульсами одной пары (τ) определяется длительностью импульса с генератора Г5-6А. Эти параметры могут в широких пределах варьироваться ручками, расположенными на передней панели генератора Г5-6А. Превращение прямоугольных импульсов в радиочастотные осуществляется модулятором. Частота заполнения радиочастотных импульсов должна быть равна частоте ЯМР, т.е. близка к 70 МГц. Регулировка частоты заполнения осуществляется подстроечными конденсаторами внутри блока модулятора, трогать их не следует. Радиочастотные импульсы с модулятора, в установке "ЯМР в ферритах 1", поступают на контур, катушка индуктивности которого содержит образец, имеющий форму плоского тороида внешним диаметром около 1 см

и толщиной около 1 мм. Образец - литиевая шпинель $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Такое написание химической формулы необычно, но в данном случае общепринято. Дело в том, что такие формулы вообще пишутся довольно произвольно, ибо молекулы как таковой в ионном кристалле не существует, а элементарная ячейка кристалла содержит обычно много ионов. Амплитуда радиочастотных импульсов регулируется двумя ручками (грубо и плавно), выведенными на переднюю панель. Как уже говорилось, после воздействия пары импульсов в катушке индуктивности, содержащей образец, возникает сигнал спинового эха. Этот сигнал слишком слаб, чтобы увидеть его непосредственно. Для усиления сигнала собран супергетеродинный приемник, также настроенный на частоту 70 МГц. Расположен приемник в одном блоке с модулятором и никаких регулировок не имеет. На выходе приемника наблюдаются ограниченные импульсы, получившиеся после детектирования радиочастотных импульсов, огибающая сигнала свободной ядерной прецессии после каждого из них и огибающая сигнала эха (см. рис. 7, b) в работе "ЯМР-релаксация", раздел "Методы измерения поперечной релаксации").

Импульсы на контуре с образцом (опять-таки продетектированные импульсы) и сигнал на выходе радиоприемника наблюдаются на экранах осциллографов С1-5. Осциллографы работают в ждущем режиме и запускаются непосредственно генератором Г5-6А. Модулятор и приемник питаются от стабилизированного выпрямителя ВС-12.

Образец в установке "ЯМР в ферритах 2" — FeVO_3 . Образец порошкообразный, насыпан в стеклянную ампулу, внутри которой находится и катушка индуктивности. Ампула помещена в стаканчик с песком, внутри которого также находится и термометр. Рабочая температура $(27.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$. Для поддержания нужной температуры на стаканчик намотана бифилярно спираль. Ток в спирали регулируется потенциометром, расположенным на передней панели и измеряется миллиамперметром. Плавная регулировка амплитуды радиочастотных импульсов в установке 2 отсутствует. Супергетеродинный приемник настроен на частоту 45 МГц.

Задание

- Включить приборы согласно инструкции, выдаваемой в

лаборатории.

- Установить максимальную амплитуду радиочастотных импульсов и расстояние между импульсами (τ) порядка 5-10 мксек (15 мксек) в установке
- Измерить полуширину сигнала спинового эха. Вычислить T_2^* и ΔB_{cm6} (формула (88)). Гиромагнитное отношение ($\gamma/2\pi$) для изотопа Fe^{57} на котором и наблюдается ЯМР равно 137 Гц/гс. Вычислить величину среднего сверхтонкого поля по формуле (87). Частоту ЯМР считать равной (70.8 ± 0.1) МГц в установке 1 и (45.0 ± 0.1) МГц в установке 2.
- При максимальной амплитуде радиочастотных импульсов снять зависимость амплитуды спинового эха от τ (τ увеличивать до тех пор, пока сигнал эха будет еще виден). Вычислить T_2 .
- Уменьшить амплитуду импульсов вдвое и вновь снять зависимость амплитуды спинового эха от τ , вычислить T_2 . Повторить эту процедуру для импульсов с амплитудами в 1/2 и 1/4 от максимального. В установке 2 достаточно снять зависимости амплитуды спинового эха от τ для двух значений амплитуды импульсов с модулятора.

Требования к отчету.

Отчет должен содержать:

- Значения T_2^* ; ΔB ; B_{cm6} с указанием погрешностей.
- Графики зависимостей натурального логарифма амплитуды эха от времени задержки между импульсами.
- Вычисленные значения T_2 с указанием погрешностей.
- Анализ полученных результатов.

Лабораторная работа ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Перед изучением этого описания необходимо ознакомиться с введением ко всем работам, объединенных общим названием "Ядерный магнитный резонанс", а также с разделом "Формирование сигнала свободной прецессии" в работе "ЯМР-релаксация".

Цель работы состоит в изучении метода регистрации спектров ЯМР по импульсному отклику ядерной подсистемы, и в использовании этого метода для количественного анализа числа ядер в образце и структуры молекул.

Связь импульсного отклика ядерной подсистемы со спектром ЯМР

В настоящее время не только измерение времен релаксации, но и регистрация спектров ядерного магнитного резонанса осуществляется импульсным методом. Он состоит в том, что на образец воздействуют переменным магнитным полем в виде коротких радиоимпульсов и после них или между ними регистрируют сигналы ЯМР. Получение спектров ЯМР из импульсных сигналов осуществляется с помощью Фурье - преобразования.

Рассмотрим еще раз результат воздействия на ядерную намагниченность короткого импульса поля $\vec{B}_1$, направленного вдоль оси x' системы координат, вращающейся с частотой внешнего воздействия³ ω_z . Положим, что амплитуда поля $\vec{B}_1$ достаточно велика, так что при всех возможных расстройках ($\Delta\omega = \omega_0 - \omega_z$) поворот вектора $\vec{M}$ происходит практически в плоскости $(z'y')$: $B_1 \gg \Delta\omega/\gamma$. Если угол поворота вектора намагниченности после воздействия импульса поля длительностью t_u (рис. 13) есть

$$\beta = \gamma B_1 t_u, \quad (91)$$

³Как обсуждалось во введении описание формирования сигналов ЯМР удобнее вести во вращающейся системе координат.

то по окончании импульса имеем:

$$M_{x'}(0) = 0, \quad M_{y'} = M_0 \sin \beta, \quad M_{z'}(0) = M_0 \cos \beta.$$

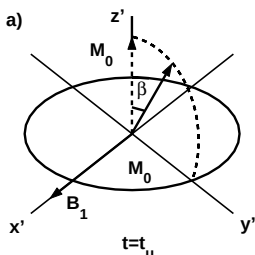


Рис. 13. Поворот вектора намагниченности

Дальнейшее поведение компонент с учетом поперечной релаксации описывается формулами, которые легко получить из решения уравнений Блоха в отсутствии переменного магнитного поля и с учетом неоднородности постоянного поля B_0 :

$$M_{x'}(t) = M_0 \sin \beta \sin \Delta \omega t \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right)$$

$$M_{y'}(t) = M_0 \sin \beta \cos \Delta \omega t \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right),$$

или в комплексной форме:

$$M_{\perp}(t) = M_x(t) + iM_y(t) = M_0 \sin \beta \exp\left[i\Delta \omega t - \frac{t}{T_2^*}\right].$$

Регистрируемый после такого импульса сигнал свободной индукции $U(t)$, пропорционален прецессирующей намагниченности $M_{\perp}(t)$: $U = U_0 \sin \beta \exp[i(\Delta \omega t - t/T_2^*)]$. Преобразование Фурье этого сигнала

$$S(\omega) = \int_0^{\infty} U(t) \exp(-i\omega t) dt,$$

дает комплексный спектр:

$$S(\omega) = a(\omega) + ib(\omega),$$

где a и b – совпадают при $\Delta \omega = 0$ с полученными в работе "Ядерный магнитный резонанс в жидкостях"⁴ (см. формулы 46, 47) сигналами дисперсии и поглощения:

⁴В этой работе спектры ЯМР исследуются стационарными методами.

$$a = U_0 \sin \beta \frac{1/T_2^*}{(1/T_2^*)^2 + (\Delta\omega)^2}, \quad b = -U_0 \sin \beta \frac{\Delta\omega}{(1/T_2^*)^2 + (\Delta\omega)^2}.$$

Очевидно, что эти сигналы максимальны, если $\beta = \pi/2$ (такой импульс называется 90-градусным).

Такое соответствие имеет глубокий физический смысл, поскольку для любой линейной системы ее частотная характеристика и реакция на единичный возбуждающий импульс связаны преобразованием Фурье. Хотя обе эти характеристики по отдельности однозначно описывают систему и, следовательно, содержат одну и ту же информацию, тем не менее, достаточно сложные спектры, состоящие из многих спектральных линий, удобнее и нагляднее представлять в форме частотных характеристик спектров.

Если спектр состоит из нескольких линий (рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, а), то сигнал свободной прецессии будет иметь сложный характер (рис.14, б). Такой сигнал обычно называют интерферограммой, поскольку при возбуждении системы спинов, обладающей богатым спектром, коротким радиоимпульсом, сигналы от отдельных линий складываются, и суммарный сигнал имеет вид сложных биений.

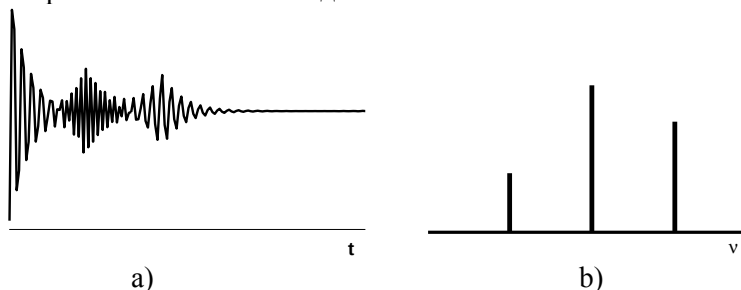


Рис.14. а) Сигнал свободной прецессии (интерферограмма), б) – спектр такого сигнала.

Анализ показывает, что применение метода получения спектров на основе Фурье-преобразования сигнала свободной индукции в большинстве случаев дает существенные преимущества по сравнению с методом непрерывного воздействия радиочастотного поля на образец. Отметим главные из них:

- Сокращение времени получения спектра тем больше, чем шире частотная область спектра по сравнению с шириной отдельной линии. Экономия времени может быть

использована для последовательного накопления сигналов и, тем самым, улучшения соотношения сигнал/шум.

- Относительно быстрая фиксация спектра открывает новые возможности изучения спектров короткоживущих соединений или промежуточных стадий химических реакций.

Условия неискаженной регистрации спектров ЯМР при импульсном возбуждении спиновой системы

Для неискаженной регистрации спектров ЯМР, получаемых в результате Фурье преобразования сигналов свободной прецессии необходимо корректно выбрать ряд параметров, таких как амплитуда импульса, его длительность, частота генератора, частота повторения импульсов, частотный и временной диапазоны, в которых предполагается регистрировать сигнал, частота оцифровки и число накоплений. Эти параметры не являются независимыми и выбор их зависит от многих факторов. Рассмотрим, некоторые критерии выбора этих параметров.

А м п л и т у д а и м п у л ь с а. Во введении было показано, что движение вектора намагниченности $\vec{M}$ под воздействием поля B_I в случае частотной расстройки ($\Delta\omega$), сравнимой с величиной γB_I , происходит по конусу вокруг вектора поля $\vec{B}_{эф}$ (33). Начальная фаза компоненты $M_{\perp}$ в момент окончания импульса зависит от соотношения величин B_I и $\Delta\omega/\gamma$, так как угол поворота ядерной намагниченности в этом случае определяется формулой:

$$\beta = \omega_{эф} t_u = \sqrt{\Delta\omega^2 + \gamma^2 B_I^2} t_u \quad (92)$$

Таким образом, если ЯМР-спектр, состоит из нескольких линий с резонансными частотами $\omega_{\theta i}$ и, следовательно с разными значениями расстройки $\Delta\omega$ (см. 92), вообще говоря, невозможно обеспечить точный поворот всех векторов $\vec{M}_i$, отвечающих каждой спектральной линии, на один и тот же угол. Кроме того, будут различны также начальные фазы прецессии каждой из компонент $M_{\perp}$. Фурье-преобразование такого сигнала приведет к искажению формы спектральных линий, соответствующих разным

расстройкам, а также к нарушению правильного соотношения интенсивностей компонент спектра. Эти эффекты могут быть минимизированы, если выполнить условие

$$B_1 \gg \frac{\Delta\omega_{max}}{\gamma}$$

где $\Delta\omega_{max}$ – полная ширина спектра ЯМР. При этом нутация всех векторов $\vec{M}_i$ будет происходить вокруг вектора $\vec{B}_{эф} \cong \vec{B}_1$. Угол поворота намагниченности, отвечающей каждой из спектральных компонент будет одним и тем же, если амплитуда поля B_1 не зависит от частоты (91). Возникающие искажения формы спектральных линий могут быть скорректированы программно на этапе обработки спектров в ЭВМ.

Д л и т е л ь н о с т ь и м п у л ь с а. Произведение длительности импульса на его амплитуду определяет угол поворота намагниченности (β) в соответствии с формулой (91). Максимальный сигнал обеспечивается при $\beta = \pi/2$. Так как действующая на отдельные компоненты макроскопической намагниченности M_i амплитуда переменного радиочастотного поля B_1 прямо пропорциональна спектральной плотности прямоугольного радиоимпульса на частоте, соответствующей каждой из спектральных линий, то амплитуда B_1 может зависеть от частоты. Рассмотрим почему это происходит. Хорошо известно, что для прямоугольного радиочастотного импульса спектральная плотность, найденная с помощью преобразования Фурье имеет вид:

$$\dot{B}_1(\omega) = B_1 t_u \frac{\sin(\omega t_u/2)}{\omega t_u/2} \sin \omega_c \quad (93)$$

где ω_c – частота заполнения прямоугольного импульса.

Как следует из уравнения (93), спектральная плотность поля B_1 сильно изменяется на промежутке $\omega_c - 2\pi/\tau \div \omega_c + 2\pi/\tau$, а положение нулей ее огибающей определяется величиной обратной длительности прямоугольного импульса ($2\pi/t_u$) (см. рис. 15).

Как видно из рисунка величина поля B_1 не будет зависеть от частоты только в узком по сравнению с шириной спектра прямоугольного импульса диапазоне частот.

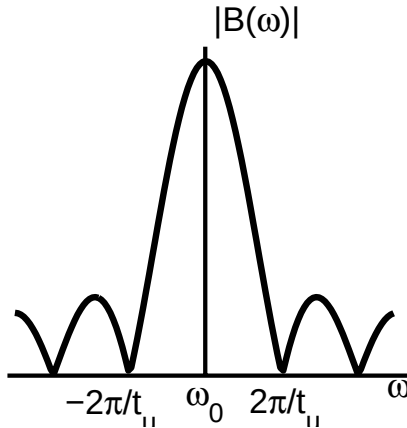


Рис.15. Амплитудный спектр прямоугольного импульса.

Следовательно, для того чтобы повернуть на одинаковый угол намагниченности всех компонент спектра ЯМР необходимо, чтобы ширина регистрируемого спектра ЯМР была значительно меньше $2\pi/t_u$. Обычно длительность импульса выбирают из условия:

$$\Delta\omega_{\max} \ll 2\pi/t_u \quad (94)$$

Ч а с т о т а п о в т о р е н и я.

В том случае, когда необходимо провести усреднение сигнала (накопление) путем повторения его регистрации необходимо учитывать конечное время релаксации T_1 . Предположим, что $T_2^* \ll T_1$. Если период повторения импульсов (T_0) для каждой последующей регистрации сигнала сравним с величиной T_1 , то по прошествии некоторого времени ($\sim T_1$ от момента начала подачи импульсной последовательности) в системе устанавливается динамическое равновесие. Для компоненты $M_z(\theta_+)$ после воздействия импульса с углом поворота β справедливо соотношение

$$M_z(\theta_+) = M_z(\theta_-)\cos\beta,$$

где $M_z(\theta_-)$ – величина компоненты перед импульсом. Для компоненты $M_z(T_0)$ в конце периода T_0 можно записать:

$$M_z(T_0) = M_z(\theta_+) + [M_0 - M_z(\theta_+)]/[1 - \exp(-T_0/T_1)].$$

Поскольку в состоянии динамического равновесия $M_z(T_0) = M_z(\theta_-)$, то имеем

$$M_z(\theta_-) = M_0 \frac{1 - \exp(-T_0/T_1)}{1 - \cos \beta \exp(-T_0/T_1)}.$$

Начальная амплитуда сигнала по окончании импульса зависит от величины поперечной компоненты в этот момент:

$$M_x(\theta_+) = M_0 \frac{1 - \exp(-T_0/T_1)}{1 - \cos \beta \exp(-T_0/T_1)} \sin \beta.$$

Из последней формулы следует, что амплитуда сигнала максимальна при некотором β_{opt} :

$$\cos \beta_{opt} = \exp(-T_0/T_1).$$

На рис.16. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**приведены зависимости относительной амплитуды сигнала (U_c) от угла поворота (β) при разных отношениях T_0 к T_1 . Величина β_{opt} приближается к 90° только при $T_0/T_1 \geq 3$.

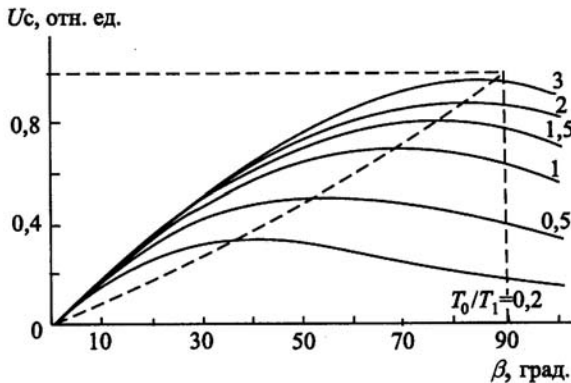


Рис. 16. Зависимости относительной амплитуды сигнала (U_n) от угла поворота (β) при разных отношениях T_0 к T_1

Ч а с т о т а г е н е р а т о р а может устанавливаться как вне пределов ширины всего спектра ЯМР ($\Delta\omega$), так и внутри него.

В первом случае (рис.16) все разности частот $\omega_{0i} - \omega_a$ имеют один знак, что позволяет получить спектр на одноканальном приборе. Недостаток одноканальной системы – ухудшение в $\sqrt{2}$

раз отношения сигнал/шум, так как после преобразования Фурье шумы суммируются в полосе $\pm \Delta F$.

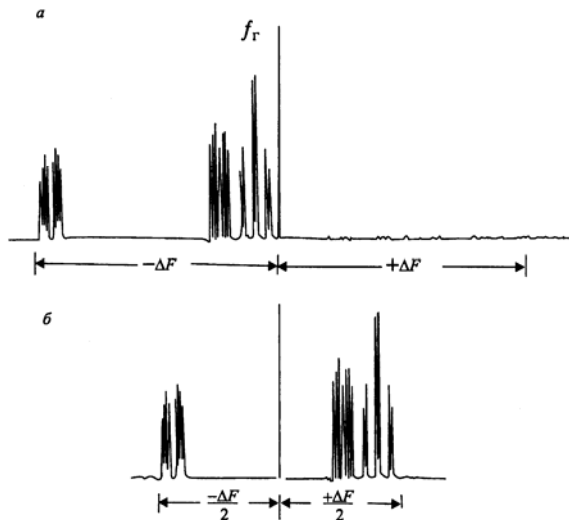


Рис.17. Вид спектра при одноканальном (а) и двухканальном детектировании (б)

В современных приборах применяется, как правило, двухканальная схема (см. рис.18.) с двумя опорными напряжениями генератора, сдвинутыми по фазе на 90° . Если разместить частоту ω_z в середине изучаемого спектра, то на выходе синхронного детектора появятся сигналы, соответствующие как положительным, так и отрицательным разностям $\omega_{\theta i} - \omega$ (см. рис. 17, б).

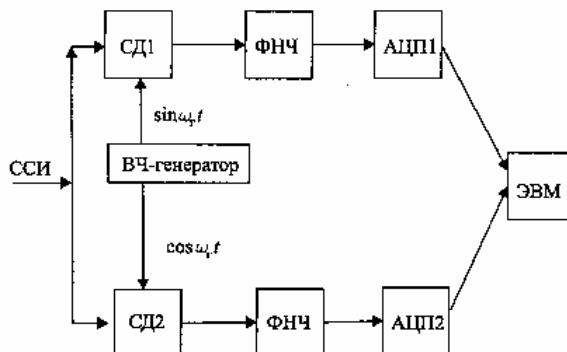


Рис. 18. Блок-схема двухканального импульсного спектрометра

Наличие двух каналов позволяет правильно определить форму и частоту всех линий спектра после комплексного Фурье-преобразования. Дополнительное преимущество двухканальной схемы состоит в понижении требуемой скорости оцифровки сигнала (см. далее формулу (95)).

О т н о ш е н и е с и г н а л / ш у м. Увеличение чувствительности рассматриваемого метода обусловлено широкополосностью импульсного возбуждения спиновой системы. В стационарном методе ЯМР-спектроскопии для регистрации спектра применяется последовательное прохождение через резонанс каждой из спектральных линий. При этом в любой момент частота генератора соответствует одной точке спектра. Информативность стационарного метода в принципе можно повысить, если использовать одновременно несколько генераторов и приемников, настроенных на разные частоты спектра, т. е. если применить многоканальный спектрометр, но такое устройство в реальной ситуации представляется громоздким и неудобным. Воздействие на систему спинов короткого импульса, имеющего достаточно широкий спектр, эквивалентно многоканальному спектрометру. Если исключить из рассмотрения время, необходимое на Фурье-преобразование, то можно ожидать, что выигрыш во времени, необходимом для получения спектра, будет пропорционален отношению ширины всего спектра к ширине отдельной линии. Сэкономленное время используется для когерентного накопления сигналов.

Хорошо известно, что при когерентном накоплении интенсивность сигнала растет пропорционально числу повторений (n), в то время как шумовая составляющая увеличивается пропорционально $\sqrt{n}$. Будем понимать под чувствительностью метода отношение пиковой амплитуды сигнала к среднеквадратичному значению амплитуды шума. В случае применения согласованных фильтров отношение чувствительностей в импульсной и стационарной методиках при одинаковом времени измерения выражается формулой:

$$\frac{(S/N)_{имп}}{(S/N)_{ст}} = 0,8\sqrt{\Delta F/\Delta G(T_0/T_1)},$$

где ΔF – ширина всего спектра; $\Delta = 1/(\pi T_2^*)$ – ширина отдельной линии, T_0 – период повторения импульсов.

Зависимость функции G от T_0/T_1 приведена на рис.19.

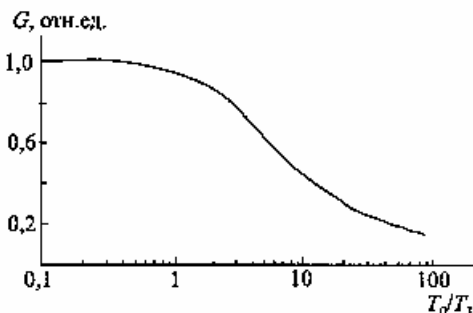


Рис.19. Отношение сигнала к шуму.

Из него видно, что для повышения чувствительности величину T_0 следует уменьшать. Однако при этом, как увидим из дальнейшего, будет снижаться разрешающая способность метода. Поэтому выбор оптимальной длительности периода повторения импульсов зависит от конкретной задачи: получения максимальной чувствительности или разрешающей способности эксперимента.

Дискретизация сигнала ЯМР. Для ввода данных об амплитуде сигнала ЯМР в ЭВМ и последующей их обработки необходимо преобразование непрерывного (аналогового) сигнала в цифровую форму с помощью специального устройства "– аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Процедура эта представляет собой преобразование непрерывной функции $U(t)$, описывающей исходный сигнал, в последовательность чисел (выборок) $\{U(t_n)\}$, $n = 0, 1, 2, \dots$, характеризующих амплитуду сигнала в некоторые равноотстоящие моменты времени. Из теории информации известно, что для правильной регистрации синусоидального сигнала в цифровой форме выборку его значений необходимо проводить, по крайней мере, дважды за каждый период синусоиды. Это означает, что для сложного сигнала, в спектре которого максимальная частота есть $F_{\max}$, интервал между выборками (Δt) должен быть

$$\Delta t \leq 1/(2F_{\max}).$$

Т.е. интервал дискретизации во временной области обратно пропорционален ширине спектра ЯМР.

Полученное значение выборки на выходе АЦП обычно представлено в виде двоичного кода с конечным числом разрядов (N). Величина N зависит от конструктивных особенностей АЦП и определяет его разрешающую способность и динамический диапазон. Минимальное значение аналогового сигнала ($U_{\min}$), которое может быть отражено в цифровой форме (шаг квантования), составляет $U_{\max}/2^N$, где $U_{\max}$ – максимально допустимое для данного АЦП напряжение. Так, если $U_{\max} = 1$ В, $N = 12$, то $U_{\min} \cong 120$ мкВ. Соответственно динамический диапазон АЦП, определяемый как $D = U_{\max}/U_{\min}$, является важной характеристикой системы, поскольку от него зависит способность регистрации в спектре сигналов малой интенсивности в присутствии сигналов большой интенсивности. С этой точки зрения желательно применять АЦП с возможно большим количеством разрядов. Увеличение числа разрядов, как правило, ведет к снижению быстродействия АЦП, которое принято характеризовать временем преобразования (t_{np}), в течение которого происходит установление двоичного кода, соответствующего входному напряжению. Величина t_{np} должна удовлетворять условию

$$t_{np} < \Delta t \leq 1/(2F_{\max}), \quad (95)$$

т. е. динамический диапазон АЦП (D) и время преобразования (t_{np}) должны быть согласованы с предполагаемой шириной исследуемого спектра. Отметим также, что для двухканального прибора (см. рис.16, б) в формуле (95) $F_{\max} = \Delta F/2$, поэтому в этом случае можно использовать АЦП с два раза меньшим быстродействием.

Временной интервал регистрации свободной прецессии.

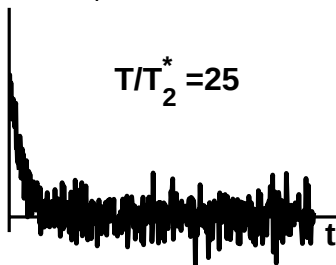
Возможность разделения двух близких линий в спектральной области зависит от длительности наблюдения сигнала во временной области. Окончание времени наблюдения сигнала (момент отсечки) зависит от величины T_2^* и при очень хорошем

соотношении сигнала и шума может достигать значения $(2 \div 3)T_2^*$.

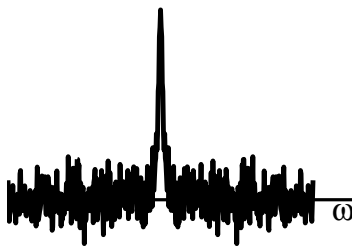
Хотя максимальная разрешающая способность метода достигается при $T \gg T_2^*$, следует иметь в виду, что регистрируемый во временной области сигнал имеет затухающий характер. Чем дольше мы пытаемся собирать информацию, тем более "зашумленной" она становится (см. рис.20.).

Сигнал во временной области

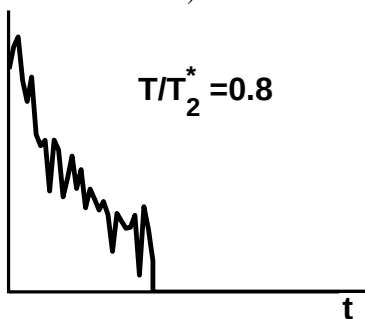
Сигнал в спектральной области



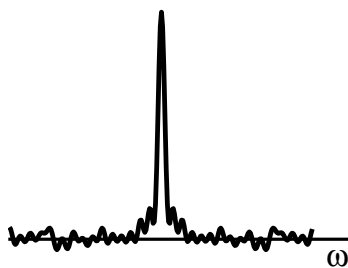
a)



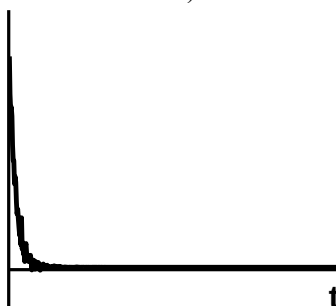
b)



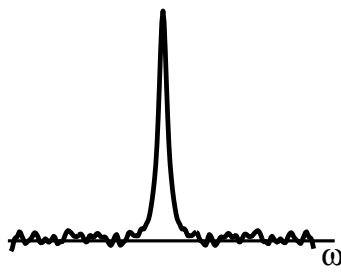
c)



d)



e)



f)

Рис.20. Улучшение отношения сигнал/шум в частотной области (b, d) при ограничении длительности регистрации сигнала во временной области (a,b.). Использование простейшей функции аподизации (e,f).

На этих рисунках отношение сигнал/шум во временной области одинаково, но в спектральной это отношение сильно изменяется в зависимости от длительности регистрации сигнала прецессии (T/T_2^*). Здесь, как и в любой области физического эксперимента, проявляется постоянное противоречие между желаемой чувствительностью и реализуемой разрешающей способностью прибора. На практике всегда приходится время наблюдения сигнала ограничивать величиной порядка T_2^* , а это означает, что Фурье-преобразованию подвергается, по сути, произведение неусеченного сигнала ($U(t)$) и прямоугольной весовой функции ($\Pi(t)$), имеющей вид

$$\Pi(t) = 1, 0 \leq t \leq T; \quad \Pi(t) = 0, |t| > T.$$

Соответствующий спектр $S_n(f)$ есть свертка исходного (неискаженного) спектра $S_0(f)$ с Фурье-образом прямоугольной функции $\Pi(t)$:

$$S_n(f) = A \frac{\sin \pi f T}{\pi f T}.$$

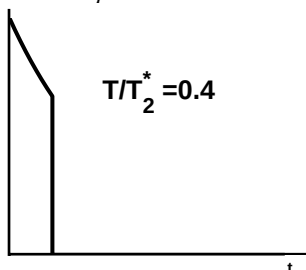
Характерные осцилляции на крыльях спектральных линий, получающиеся в результате Фурье-преобразования такого произведения, могут маскировать более слабые соседние линии спектра. На рис. 21 приведен пример зависимости таких осцилляций от отношения времени отсечки T к T_2^* .

Амплитуда осцилляций (A) может быть существенно уменьшена путем домножения исходного сигнала во временной области на некоторую весовую функцию, достаточно плавно убывающую к моменту $t = T$. Такой процесс принято называть *аподизацией* (термин пришел из оптической спектроскопии), и в ЯМР спектроскопии, кроме уменьшения осцилляций он может существенно влиять на чувствительность и разрешающую способность получаемого Фурье-спектра. Умножение во временной области на убывающую функцию аподизации приводит к некоторому уширению спектральных линий в частотной области (в $1,5 \div 2$ раза), но улучшает соотношение сигнала и шума, поскольку вклад напряжения шумов от более поздних частей

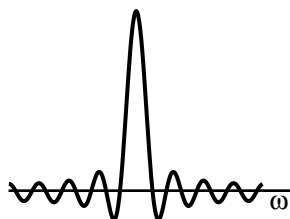
сигнала прогрессивно уменьшается. В этом смысле умножение на экспоненциально-взвешивающую функцию вида $\exp(-t/T_2^*)$ соответствует так называемому *оптимальному* (или *согласованному*) *фильтру* во временной области. Домножение на $\exp(-t/T_2^*)$ сохраняет лоренцеву форму линии, однако уширяет ее в два раза (см. рис. 20, d, f). На рис. 20, e) сигнал с тем же уровнем шумов, что и на рис. 20, c), но умножен на $\exp(-t/T_2^*)$.

Сигнал во временной области

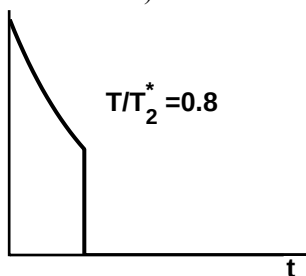
Сигнал в спектральной области



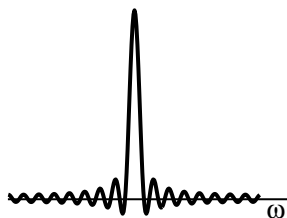
a)



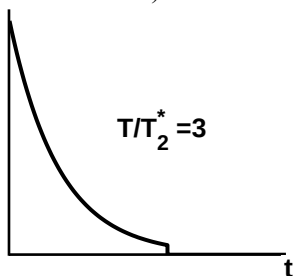
b)



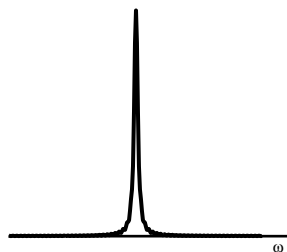
c)



d)



e)



f)

Рис.20. Вид спектров ЯМР в зависимости от длительности регистрации сигнала во временной области.

Спектр, полученный после преобразования Фурье, имеет значительно большее отношение сигнал/шум, чем без использования функции аподизации (сравните рис. 20, d, f).

Отметим еще одну возможность улучшения вида спектра. В силу дискретности преобразования Фурье результирующий спектр описывается совокупностью равноотстоящих точек. Число дискретных точек во временной области есть $N = T/\Delta t$, а с учетом $\Delta t = 1/(2F_{\max})$

$$N = 2F_{\max}T.$$

Преобразование Фурье – комплексная операция, т. е. $N/2$ точек дают действительную часть спектра, $N/2$ – мнимую. Поэтому частотный интервал между точками в спектре есть $\Delta = 2F_{\max}/N$. Если ширина наблюдаемых линий сравнима с Δ , то спектр может выглядеть как угловатые линии. Естественно, улучшить вид спектра можно, если увеличить N (сохранив значение $F_{\max}$, т. е. Δt), что не всегда возможно. Другая возможность – дополнение данных во временной области K нулями. При этом как бы продлевается время наблюдения сигнала, хотя дополнительной информации эта процедура не приносит. Если, например, $K = N$, то интервал между точками в частотной области будет в два раза меньше. В принципе, дополнение можно делать сколько угодно большим. В пределе получится квазинепрерывный спектр, однако ограничение на этом пути, в основном, зависит от быстродействия и объема памяти ЭВМ.

Рассмотрим теперь при каких условиях в спектре ЯМР может наблюдаться несколько спектральных линий. Причиной их появления в жидкостях чаще всего является "магнитное экранирование" ядер.

Магнитное экранирование ядер электронной оболочкой.

Частота магнитного резонанса ядер в атомах и молекулах отличается от частоты, определяемой по формуле $\omega = \gamma B_0$, если под B_0 понимать постоянное внешнее магнитное поле, в котором находится вещество. На основании полуклассических представлений следует ожидать, что под действием этого поля в

электронных оболочках атомов и ионов возникает индукционный ток, вызывающий в местах расположения ядер дополнительное магнитное поле, пропорциональное полю B_0 , с вектором, направленным в противоположную вектору поля $\vec{B}_0$ сторону. В результате магнитное поле, действующее на ядро, оказывается меньше, чем приложенное извне. Эксперимент показывает (и это обосновывается более строгой теорией), что дополнительное поле может быть обоих знаков. Данное явление принято называть *магнитным экранированием ядра электронной оболочкой* (независимо от знака дополнительного поля). Количественной характеристикой эффекта экранирования служит константа экранирования σ , определяемая из соотношения

$$B_n = (1 - \sigma) B_0. \quad (96)$$

Здесь B_n – поле на ядре. Как видно из формулы 96 магнитное экранирование приводит к сдвигу линии ядерного магнитного резонанса, который обычно называют *химическим сдвигом*. Химический сдвиг сигнала измеряют относительно частоты сигнала резонанса какого-нибудь вещества (эталоны) со стабильным значением константы для исследуемых ядер. Таким образом величина химического сдвига сигнала магнитного резонанса $\Delta\nu$ при $B_0 = \text{const}$ (или ΔB при $\nu_0 = \text{const}$), измеренная как разность между частотой (или полем) исследуемого вещества ν_u (или B_u) и частотой ν_s (или B_s) эталонного вещества, определяется по формуле:

$$\Delta\nu = \nu_u - \nu_s \cong \frac{\gamma}{2\pi} (\sigma_s - \sigma_u) B_0 \quad \text{где } B_0 = \text{const},$$

$$\Delta B = B_u - B_s \cong (\sigma_s - \sigma_u) B_0 \quad \text{где } \nu_0 = \text{const}.$$

Чтобы исключить зависимость измеряемых величин $\Delta\nu$ и ΔB от внешнего поля (т.е. от аппаратного фактора), значения химических сдвигов сигналов магнитного резонанса предпочитают измерять в относительных единицах. Если измерения выполняются при постоянной частоте прибора ($\nu_0 = \text{const}$), то тогда относительная величина химического сдвига будет:

$$\delta = \frac{\Delta B}{B} = \frac{B_u - B_s}{B_u} \cong \sigma_s - \sigma_u$$

(так как $\sigma \ll 1$). Из-за того, что значения δ очень малы, их

измеряют в миллионных долях ($1 \text{ м.д.} = 10^{-6}$ – единица измерения химических сдвигов). При наблюдении магнитного резонанса на ядрах более тяжелых элементов диапазон изменения их химических сдвигов вследствие химической неэквивалентности занимаемых ими положений $\Delta\delta$ будет больше, чем для легких. Так, для водорода $\Delta\delta_H \cong 12$ м.д., для углерода ^{13}C $\Delta\delta_C \cong 200$ м.д., для фтора $\Delta\delta_F \leq 700$ м.д.

Хотя измерения химических сдвигов часто проводятся относительно разных эталонов, для единообразия их приводят к единой шкале, в которой за эталон выбирается определенное соединение. Так химические сдвиги протонных сигналов обычно в научно-технической литературе даются в так называемой шкале τ , в которой за нулевое значение химического сдвига ($\delta_H = 0$) принято значение, при котором химический сдвиг сигнала магнитного резонанса от ТМС (эталона) равняется 10 м.д. (т.е. $\tau_{\text{ТМС}} = 10$ (см. Табл.1).

Таблица 1. Химические сдвиги протонов.

Вещество	H ₂ SO ₄	CHCl ₃	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₆ H ₁₂	ГМДС	ТМС
τ , м.д	-1,5	2,3	3,1	4,8	8,4	9,95	10,0

При измерении химических сдвигов сигналов магнитного резонанса фтора (δ_F) используют шкалу, в которой $\delta_F = 0$ для молекулярного фтора, т.е. для фтора в молекуле F₂:

Таблица 1. Химические сдвиги ядер фтора.

Вещество	F ₂	CFCl ₃	CF ₃ COOH	F _{aq} ⁻	HF _{дегазир}	F ⁻
δ , м.д	0	428	504	548	625	700

В этом случае все другие сигналы ядерного магнитного резонанса будут иметь $\delta_{F_i} > 0$.

Все сигналы ядерного магнитного резонанса ^{19}F располагаются между сигналом от молекулярного фтора, для которого

$\sigma_{\text{мол}} = \sigma_{\text{диа}} - \sigma_{\text{пара}}$ и сигналом атомарного фтора, для которого σ , а следовательно и δ имеют максимальные значения: $\sigma_{\text{ион}} = \sigma_{\text{диа}} = \sigma_{\text{max}}$. Из приведенных данных видно, что химический сдвиг возрастает по мере увеличения ионного характера химической связи между атомами в молекуле. При исследовании фторсодержащих соединений в качестве эталонов используют обычно фреоны, например CFCl_3 , трифторуксусную кислоту, водный раствор KF ($\delta_{\text{KF}} = 504$ м.д.) и т.д.

Сигнал ядерного магнитного резонанса в жидкостях наблюдается не только в виде одиночного узкого сигнала на частоте $\omega_0 = \gamma B_0$, но часто в виде многокомпонентного сигнала, т.е. в виде спектра, состоящего из нескольких линий на частотах ω_i . Число линий, их интенсивность и расположение (ω_i) в спектре определяются, главным образом, электронной структурой молекулы, в частности такими ее параметрами, как константы экранирования ядер электронной оболочкой (σ). Классический пример усложнения спектра в результате различия в электронном экранировании ядер, входящих в разные группы молекулы этилового спирта, показан на рис.21. Хорошо видно различие интенсивностей сигналов, наблюдающихся на разных частотах. Интенсивности этих сигналов пропорциональны числу протонов в каждой молек

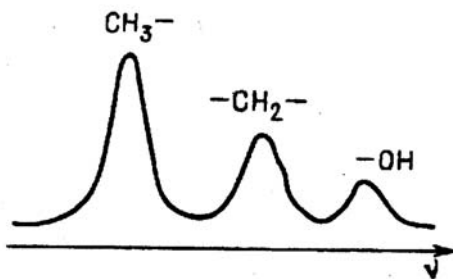


Рис. 22. Спектр ЯМР ^1H в молекуле этилового спирта.

Вообще величина химического сдвига сигнала магнитного резонанса от ядер, входящих в разные вещества или в разные молекулярные группы исследуемого соединения, зависит от характера и прочности химической связи, от электроотрицательности соседних атомов, от молекулярной

структуры вещества, внутримолекулярной динамики и парамагнетизма соседних ионов и т.д. Влияние соседних атомов на химический сдвиг сигнала магнитного резонанса резко убывает при удалении по связи этих атомов от исследуемого элемента. Сигналы резонанса от отдельных молекулярных групп с учетом указанных факторов располагаются в разных поддиапазонах, соответствующих шкале спектров ядерного магнитного резонанса для данного ядра, и могут быть использованы для интерпретации структуры молекулы.

Следует отметить, что в настоящее время получены уникальные данные о структуре сложных белковых молекул именно с помощью измерения химических сдвигов.

Контрольные вопросы

- Что такое 90-градусный импульс? Каким образом можно определить амплитуду и частоту импульса ему соответствующего?
- Какие условия нужно выполнить, чтобы получить максимально неискаженный сигнал.
- Из каких условий выбирается длительность и амплитуда радиочастотного импульса и почему?
- Как выбрать время регистрации сигнала свободной прецессии?
- Что такое функция "аподизации"?
- Почему в спектре ЯМР может наблюдаться несколько линий? Чем обусловлен химический сдвиг?
- В каких единицах измеряется химический сдвиг?

Пример задания к лабораторной работе:

- Найти длительность 90° – градусного импульса для регистрации сигнала ЯМР от ядер водорода в воде и фтора во фтор-содержащем образце. Для этого снять зависимость амплитуды сигнала свободной прецессии после импульса от его длительности.
- Определить оптимальные параметры регистрации спектров ЯМР от ядер фтора для заданной преподавателем ширины спектра: амплитуду импульса, его длительность, частоту

генератора радиочастотного поля, частоту повторения импульсов, частотный и временной диапазоны, в которых предполагается регистрировать сигнал, частоту оцифровки и число накоплений.

- Измерить сигнал свободной прецессии для нескольких образцов: воды, глицерина, гексафторбензола
- Сделав преобразование Фурье получить спектры сигнала от ^1H во всех исследуемых соединениях. Определить относительное содержание протонов.
- По измеренному химическому сдвигу сигнала отдельных линий многокомпонентного сигнала магнитного резонанса, используя относительные интенсивности отдельных линий, установить структурную формулу исследуемого вещества.

Литература

- [1] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963. 551 с. 8
- [2] Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М., 1986. 231.с
- [3] Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. Мир, 1970г.
- [4] Микушев В. М., Чарная Е. В. Ядерный магнитный резонанс в твердом теле, СПб.; Изд-во. С.-Петербургского университета, 1995.
- [5] Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. Учебное пособие: Изд-во "СПбГУ", изд.3, 2004.
- [6] Квантовая радиофизика под ред. В.И.Чижика, изд. СПбГУ, 2004.