

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Введение

В магнитном поле происходит расщепление вырожденных уровней энергии атомов на невырожденные подуровни вследствие того, что магнитные моменты атомов могут ориентироваться по отношению к магнитному полю разными способами. Это приводит, во-первых, к магнитному расщеплению спектральных линий, соответствующих переходам между различными уровнями энергии и, во-вторых, к появлению вынужденных излучательных переходов между подуровнями данного уровня энергии.

Явление расщепления спектральных линий и уровней энергии в магнитном поле называют *явлением Зеемана*.

Вынужденные переходы между зеемановскими подуровнями данного уровня энергии называют *магнитным резонансом*. Эти переходы происходят под действием электромагнитного излучения боровской частоты $\nu = (E_n - E_m) / h$, т.е. при наличии резонанса. Частоты данных переходов лежат в радиочастотной области спектра и изучаются радиоспектроскопическими методами.

Впервые магнитный резонанс наблюдали в 1938 г. Раби и его сотрудники в молекулярных пучках. Сначала были обнаружены резонансные переходы, обусловленные ядерными магнитными моментами протона и дейтрона, а затем (в 1940г.) резонансные переходы, обусловленные электронными магнитными моментами атомов.

Наблюдение магнитного резонанса в молекулярных пучках является очень сложным по своей экспериментальной технике. Поэтому исследования этого явления стали широко развиваться лишь после открытия в 1944г. Завойским *электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)* – поглощения микроволнового излучения веществом за счёт переходов между зеемановскими подуровнями, связанными с электронными магнитными моментами частиц вещества (определяющими парамагнитные свойства вещества, откуда и название "парамагнитный резонанс").

В 1945г. американские исследователи (Парселл и другие) открыли ядерный парамагнитный резонанс (ЯМР) – поглощение веществом излучения в области коротких радиоволн, обусловленное ядерными магнитными моментами.

Понятие магнитного момента

Понятие магнитного момента возникло в классической теории электромагнетизма. Его можно пояснить следующим образом.

На магнитную стрелку, помещённую в однородное магнитное поле с индукцией \vec{B} , действует момент силы N

$$N = \mu B \sin \theta, \quad (1)$$

который стремится повернуть её так, чтобы уменьшился угол θ между северным магнитным полюсом стрелки и вектором \vec{B} . Коэффициент пропорциональности μ по аналогии с понятием электрического дипольного момента можно считать модулем *магнитного момента* (электрический диполь испытывает подобное ориентирующее действие со стороны электрического поля). Величина магнитного момента зависит исключительно от свойств магнитной стрелки – её размеров и степени намагниченности. Из соотношения (1) и общепринятого соглашения относительно выбора направления вектора \vec{B} следует, что магнитный момент также является вектором, причём его направление показывает северный конец магнитной стрелки. Тогда момент силы \vec{N} , действующий на стрелку, можно представить как векторное произведение $\vec{\mu}$ и \vec{B} :

$$\vec{N} = [\vec{\mu} \times \vec{B}] \quad (2)$$

Оказывается, что подобным образом ведёт себя во внешнем магнитном поле и проволочный виток площади S с током I . Действующий на него момент силы оказывается равным

$$N = ISB \sin \theta \quad (3)$$

где θ есть угол между вектором \vec{B} и единичным вектором нормали \vec{n} к плоскости витка (образующим правовинтовую систему с током I). Из сравнения формул (2) и (3) следует, что виток обладает магнитным моментом

$$\vec{\mu} = IS\vec{n} \quad (4)$$

Можно показать, что объект с магнитным моментом $\vec{\mu}$ приобретает во внешнем магнитном поле \vec{B} дополнительную потенциальную энергию

$$E_{\text{маг}} = -(\vec{\mu} \cdot \vec{B}), \quad (5)$$

зависящую от ориентации магнитного момента относительно магнитного поля.

Орбитальный магнитный момент микрочастицы

Причиной появления магнитного момента у атомов и молекул является замкнутое движение входящих в их состав электронов, создающее внутренний электрический ток. Магнитный момент частицы, имеющий такое происхождение, носит название *орбитального магнитного момента*.

Нетрудно показать, что орбитальный магнитный момент $\vec{\mu}_l$ связан простым соотношением с орбитальным моментом импульса частицы \vec{L}

$$\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}] = m[\vec{r} \times \vec{V}], \quad (6)$$

где m – масса частицы, \vec{r} – её радиус вектор, \vec{p} – импульс, \vec{V} – скорость. Для определённости рассмотрим электрон с массой m_e и зарядом $-e$, движущийся в атоме по круговой орбите радиуса r (рис.1). В этом случае

$$\vec{L} = m_e r V \vec{n} \quad (7)$$

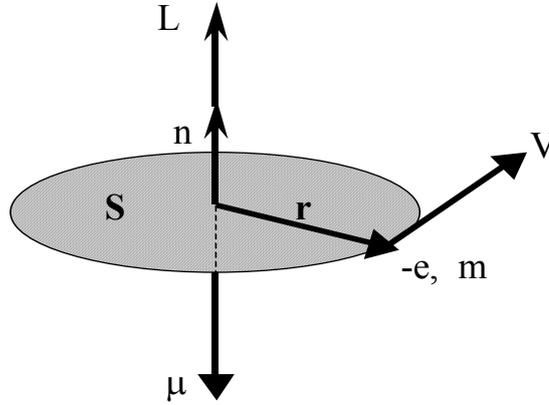


Рис.1

где \vec{n} - единичный вектор нормали к плоскости орбиты. Такая система аналогична витку с током I , который равен заряду электрона, умноженному на частоту вращения:

$$I = -e \frac{V}{2\pi r}, \quad (8)$$

а её орбитальный магнитный момент $\vec{\mu}_l$ определяется соотношением (4). Подставив (8) в (4) и учтя (7), получаем

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} = -\gamma_e \vec{L}, \quad (9)$$

Итак, магнитный орбитальный момент электрона направлен противоположно механическому орбитальному моменту и связан с ним постоянным множителем γ_e , причём

$$\gamma_e = \frac{e}{2m_e} \quad (10)$$

К такому же результату приводит и строгое квантовомеханическое рассмотрение. Множитель γ_e получил название *магнитомеханического* или *гиромангнитного отношения электрона*.

Аналогичным образом протон, обладающий массой m_p и зарядом $+e$, при своём орбитальном движении внутри атомного ядра создаёт орбитальный магнитный момент

$$\vec{\mu}_l = \gamma_p \vec{L}, \quad (11)$$

В этом случае ввиду положительности заряда протона его моменты $\vec{\mu}_e$ и \vec{L} совпадают по направлению, а гиромагнитное отношение равно

$$\gamma_p = \frac{e}{2m_p} \quad (12)$$

Очевидно, проекции магнитного и механического орбитальных моментов на произвольно выбранное направление Z также связаны между собой гиромагнитным отношением:

для электрона

$$\mu_{lz} = -\gamma_e L_z \quad (13)$$

и для протона

$$\vec{\mu}_{lz} = \gamma_p L_z \quad (14)$$

Квантование механического и магнитного моментов

Из квантовой механики известно, что орбитальный момент импульса и его проекция квантуются, т.е. могут принимать только дискретный ряд значений, определяемый правилами квантования

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}; \quad L_z = \hbar m_l, \quad (15)$$

где $\hbar = h/2\pi$ - постоянная Планка, l - орбитальное квантовое число. Орбитальное квантовое число может иметь одно из целых значений

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

При фиксированном значении l магнитное орбитальное число принимает одно из $2l + 1$ значений

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Из соотношений (9), (11), (13), (14) следует, что квантуются и соответствующие магнитные моменты. Для электрона имеет место:

$$|\vec{\mu}_l| = \mu_B \sqrt{l(l+1)}; \quad \mu_{lz} = -\mu_B m_l \quad (16)$$

Квантовой единицей измерения магнитных элементов, создаваемых электронами, является магнетон Бора μ_B

$$\mu_B = \gamma_e \hbar = \frac{e\hbar}{2m_e}. \quad (17)$$

Формулы квантования магнитных моментов, создаваемых орбитальным движением протонов, имеют вид:

$$|\vec{\mu}_l| = \mu_N \sqrt{l(l+1)}; \quad \mu_{lz} = \mu_N m_l \quad (18)$$

В этом случае единицей измерения магнитных моментов является ядерный магнетон

$$\mu_N = \gamma_p \hbar = \frac{e\hbar}{2m_p}, \quad (19)$$

который на 3 порядка величины меньше магнетона Бора

$$\frac{\mu_N}{\mu_B} = \frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$$

Спин микрочастицы

Наряду с орбитальным магнитным моментом частица может иметь магнитный момент, являющийся внутренним свойством самой частицы, называемого английским словом "спин" (вращаться, вертеть). *Спин* – собственный момент импульса элементарной частицы, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого. Спиновый момент импульса \vec{S} , как и орбитальный момент, может принимать только квантованные значения, определяемые соотношениями, аналогичными (15):

$$|\vec{S}| = \hbar\sqrt{s(s+1)}; \quad S_z = \hbar m_s \quad (20)$$

Для электрона, протона, нейтрона и нейтрино *спиновое квантовое число* S (обычно его называют просто спином) равно $S = \frac{1}{2}$, а *магнитное спиновое квантовое число* m_s принимает два значения

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}.$$

Естественно, было ожидать, что магнитный спиновый момент электрона должен быть равен произведению его механического момента на гиромагнитное отношение γ_e , т.е.

$$|\mu_{sz}| = \frac{1}{2} \gamma_e \hbar = \frac{1}{2} \mu_B$$

Однако уже опыт Штерна – Герлаха (1921г.) показал, что в действительности

$$|\mu_{sz}| \approx \mu_B,$$

т.е. магнитный спиновый момент примерно в 2 раза больше. Это можно записать в таком виде:

$$\mu_{sz} = -g_e \mu_B m_s \quad (21)$$

Здесь введена новая постоянная g_e , называемая g -фактором электрона. Значение g_e , находящееся в прекрасном согласии с точными современными экспериментами, было рассчитано в рамках квантовой электродинамики:

$$g_e = 2,00231930439$$

Если проекция магнитного спинового момента электрона практически совпадает по величине с магнетоном Бора μ_B , то для ядерных частиц (протона и нейтрона) эта проекция превышает ядерный магнетон μ_N в несколько раз. Их g -факторы можно ввести по аналогии с (21):

$$\mu_{sz} = g\mu_N m_s \quad (22)$$

Протон имеет одинаковые направления магнитного и механического спиновых моментов, и поэтому его g -фактор положителен. g -фактор нейтрона отрицателен, что связано с противоположным направлением этих моментов.

Механический и магнитный моменты атомного ядра

Механический момент атомного ядра в общем случае обусловлен как орбитальным движением, так и спинами всех его протонов и нейтронов. Что касается магнитного момента ядра, то он представляет собой сумму магнитных орбитальных моментов протонов и магнитных спиновых моментов протонов и нейтронов. (Поскольку нейтроны не имеют электрического заряда, то их орбитальное движение не создают магнитного момента.) *Полный момент импульса ядра I* квантуется по обычному закону

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}; \quad I_z = \hbar m_I \quad (23)$$

где I – спиновое квантовое число ядра, которое имеет для разных ядер в зависимости от их структуры одно из значений

$$I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$$

(Следует отметить, что термин "спиновое квантовое число ядра" не совсем точно отражает суть дела, поскольку, как указывалось, полный момент ядра лишь частично обусловлен спинами нуклонов). Магнитное спиновое число ядра m_I принимает $2I + 1$ значений

$$m_I = -I, -(I-1), \dots, I-1, I \quad (24)$$

Полный магнитный момент ядра и его проекция могут быть представлены в виде

$$|\vec{\mu}_I| = g_I \mu_N \sqrt{I(I+1)}; \quad \mu_{Iz} = g_I \mu_N m_I, \quad (25)$$

где g_I есть ядерный g -фактор. Гиромагнитное отношение для ядра, очевидно, равно

$$\frac{\mu_I}{I} = \frac{\mu_{Iz}}{I_z} = \frac{g_I \mu_N}{\hbar} = g_I \gamma_p \quad (26)$$

1. Если число протонов и нейтронов в ядре четное, то: $I=0$. Такие ядра не активны в ЯМР.

^{12}C , ^{16}O .

2. Если в ядре присутствует нечетное число протонов, либо нейтронов, $I = 1/2$, $m_I = +1/2$ or $-1/2$. Число возможных спиновых состояний: $2I + 1$.

^1H , ^{13}C , ^{15}N .

3. Одновременно нечетное число протонов и нейтронов в ядре $\rightarrow I \geq 1$, $m_I = 0, +1, -1$. Такие ядра имеют неодинаковое по направлению поле внутри ядра (квадруполь), поэтому они активны в ЯМР только тогда, когда находятся в симметричном окружении.

Радикалы и карбены

Электронная конфигурация	s	спиновые состояния
1 неспаренный e^- (радикал)	$1/2$	$-1/2, +1/2$
2 спаренных e^- (синглет)	$1/2$	0
2 неспаренных e^- (триплет)	1	$-1, 0, +1$

Магнитный момент атома

Полный результирующий магнитный момент атома складывается из орбитальных и спиновых моментов всех его электронов и полного магнитного момента ядра. В ряде случаев, однако, магнитным моментом ядра можно пренебречь, поскольку он на 3 порядка величины меньше магнитного момента электронов. Если суммарный магнитный момент атома равен нулю, то атом называется *диамагнитным*. Атом, обладающий магнитным моментом, называется *парамагнитным*. Парамагнитными частицами могут быть не только атомы, но и молекулы (и те и другие, как правило, с нечётным числом электронов), свободные радикалы, ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками, электроны проводимости в металлах и полупроводниках.

Расщепление уровней энергии в магнитном поле

Как отмечалось, частица с магнитным моментом $\vec{\mu}$ приобретает в магнитном поле дополнительную энергию $E_{\text{маг}}$, величина которой определяется формулой (5). Если ось Z выбрать в направлении вектора \vec{B} , то эту формулу можно переписать так:

$$E_{\text{маг}} = -\mu_z B. \quad (27)$$

Так как проекция магнитного момента квантуется, то и энергия $E_{\text{маг}}$ приобретает ряд дискретных значений, которые добавляются к энергии E невозмущённой частицы. Таким образом, происходит расщепление энергетического уровня E на ряд подуровней $E + E_{\text{маг}}$.

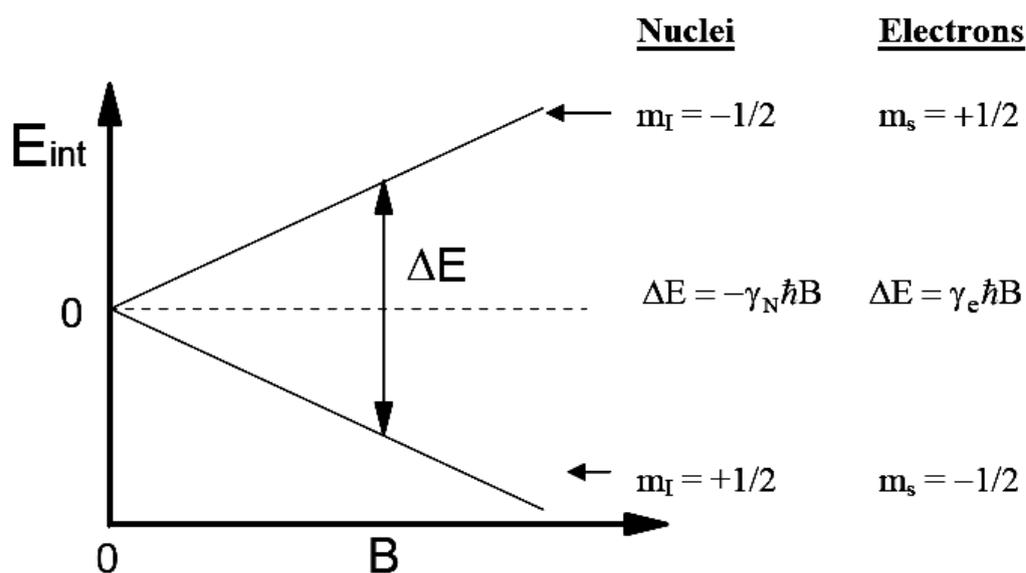
Пусть частица (атом или молекула) обладает лишь ядерным магнитным моментом. Тогда (с учётом формулы (25)) её дополнительная энергия окажется равной

$$E_{\text{маг}} = -g_I \mu_N B m_I, \quad (28)$$

причём магнитное квантовое число m_I принимает значения, определяемые формулой (24). Следовательно, происходит расщепление уровня E на $2I + 1$ эквидистантных подуровней энергии. Пример такого расщепления приведён на рис.2 для случая ядра со спиновым квантовым числом $I = 3/2$. Разница в энергии между уровнями составляет:

$$\Delta E = h\nu = \gamma_e \frac{h}{2\pi} (-1/2)B - \gamma_e \frac{h}{2\pi} (+1/2)B = \gamma_e \frac{h}{2\pi} B \quad (\text{для ЭПР})$$

$$\Delta E = h\nu = -\gamma_N \frac{h}{2\pi} (-1/2)B + \gamma_N \frac{h}{2\pi} (+1/2)B = \gamma_N \frac{h}{2\pi} B \quad (\text{для ЯМР})$$



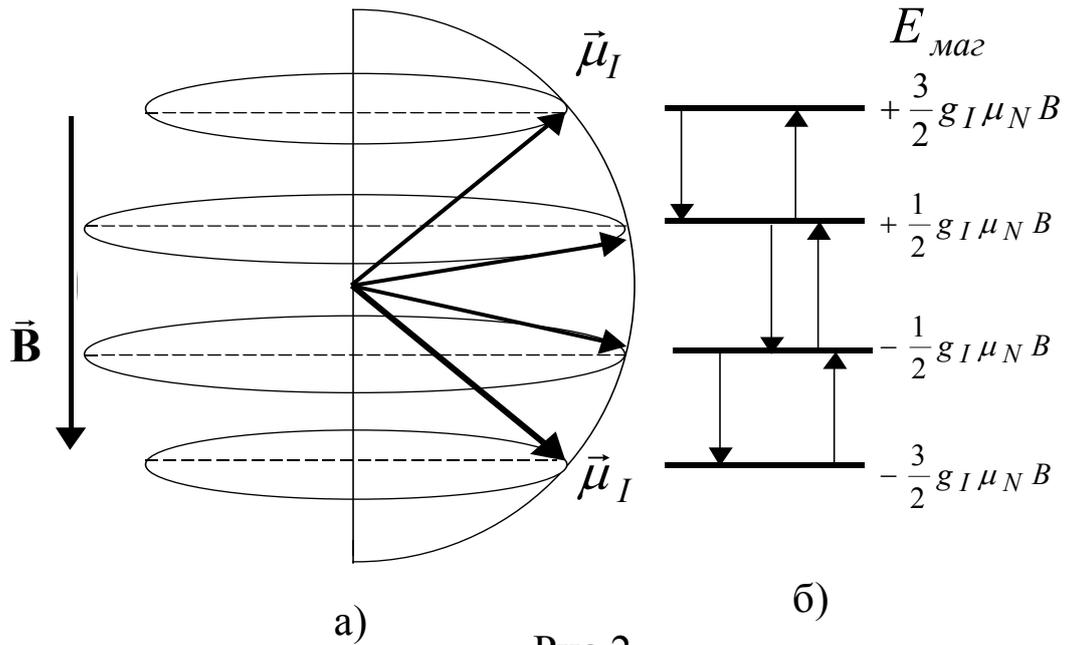


Рис.2

Каждому подуровню энергии соответствует определенная ориентация магнитного момента $\vec{\mu}_I$ по отношению к вектору магнитной индукции \vec{B} . При этом вектор $\vec{\mu}_I$ совершает прецессию, описывая коническую поверхность, ось которой совпадает с направлением \vec{B} . Поскольку набор углов между векторами $\vec{\mu}$ и \vec{B} составляет дискретный ряд из $2I + 1$ значений, то об этом говорят как о *пространственном квантовании*.

Квантовые переходы при магнитном резонансе

Спонтанные излучательные переходы между магнитными подуровнями энергии маловероятны из-за ограничений связанных с законом сохранения чётности. Однако могут происходить вынужденные переходы между соседними подуровнями под действием внешнего электромагнитного поля, если частота этого поля удовлетворяет правилу частот Бора

$$\hbar\omega = g_I \mu_N B |\Delta m_I|$$

А поскольку для соседних подуровней $|\Delta m_I| = 1$, условие вынужденного перехода приобретает вид

$$\omega_{\text{ЯМР}} = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} B, \quad (29)$$

которое и определяет циклическую частоту ядерного магнитного резонанса (ЯМР). При этом следует иметь в виду, что с равной вероятностью реализуются обе разновидности вынужденных переходов, соответствующие как испусканию, так и поглощению фотона. Излучательные переходы между более

далёкими уровнями не происходят: они запрещены правилом отбора по магнитному квантовому числу.

Частота ЯМР, выражающаяся в герцах, может быть легко получена из формулы (29)

$$\nu_{\text{ЯМР}} = g_I \frac{\mu_N}{h} B \quad (30)$$

Ядерный g - фактор g_I обычно равен нескольким единицам. Нетрудно убедиться, что при типичном значении магнитной индукции $B = 0,1 \text{ Тл}$ частота ЯМР составляет несколько мегагерц, что соответствует длинам волн $\lambda = 10 \div 100 \text{ м}$.

В случае электронного парамагнитного резонанса резонансная частота $\nu_{\text{ЭПР}}$ определяется аналогичной формулой

$$\nu_{\text{ЭПР}} = g \frac{\mu_B}{h} B \quad (31)$$

Поскольку магнетон Бора почти в 2000 раз превышает ядерный магнетон, то частота ЭПР при том же магнитном поле имеет порядок 10^4 МГц, что соответствует длине волны $\lambda = 3 \text{ см}$. Таким образом, область частот ЭПР относится к СВЧ-диапазону.

Классическая модель гироскопа

Для более детального описания магнитного резонанса можно воспользоваться классической моделью гироскопа. В постоянном магнитном поле момент импульса частицы, обладающей магнитным моментом, совершает прецессию, аналогичную прецессии волчка под действием силы тяжести. Эта прецессия возникает в результате появления "опрокидывающего" момента силы

$$|\vec{N}| = \mu_I B \sin \theta \quad (32)$$

и состоит в том, что вектор магнитного момента $\vec{\mu}$, а также связанный с ним вектор момента импульса \vec{I} описывают коническую поверхность, ось которой направлена вдоль вектора магнитной индукции \vec{B} , причём угол θ между осью и вектором \vec{I} остаётся неизменным (рис.3). Угловая скорость $\omega_{пр}$ этого движения и является частотой прецессии.

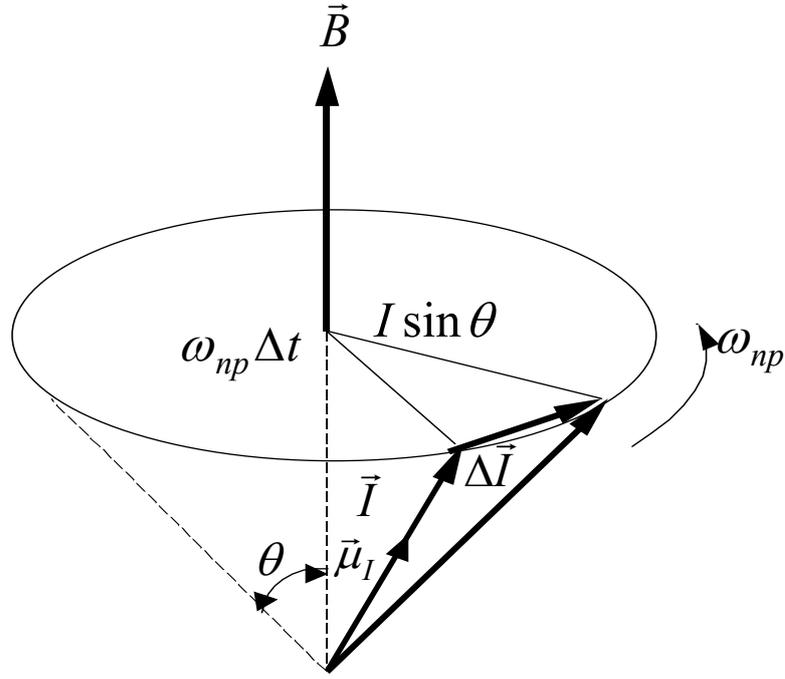


Рис.3

Частоту прецессии легко найти. За малый промежуток времени Δt вектор момента импульса \vec{I} повернётся на угол $\omega_{np} \cdot \Delta t$, а его изменение окажется равным (см.рис.3)

$$|\Delta \vec{I}| = (I \sin \theta) \omega_{np} \cdot \Delta t$$

Отсюда для скорости изменения момента импульса получаем

$$\frac{|\Delta \vec{I}|}{\Delta t} = \omega_{np} I \sin \theta,$$

что в соответствии с законами динамики для вращательного движения должно равняться моменту силы (32). Следовательно, циклическая частота прецессии (с учётом формулы (26)) равна

$$\omega_{np} = \frac{\mu_I}{I} B = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} B \quad (33)$$

Подвергнем теперь прецессирующий магнитный момент действию слабого циркулярно поляризованного переменного электромагнитного поля, магнитный вектор которого \vec{B}_v вращается в плоскости, перпендикулярной оси прецессии (рис.4).

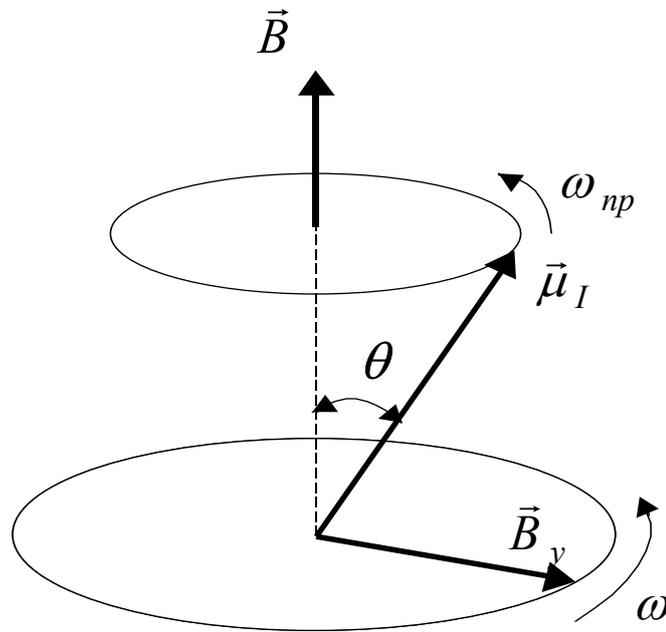


Рис.4

Такое переменное поле \vec{B}_ν способно изменить ориентацию магнитного момента лишь в том случае, если частота поля (а, следовательно, и частота вращения вектора \vec{B}_ν) совпадает с частотой прецессии ω_{np} . Это напоминает хорошо известное явление резонанса, происходящее при совпадении частоты вынуждающей силы с собственной частотой колебательной системы. В данном случае собственной частотой является частота прецессии, а вынуждающую силу создаёт магнитная компонента переменного электромагнитного поля. Отсюда следует, что термин "магнитный резонанс" физически вполне оправдан, а резонансная частота $\omega_{ямр}$ определяется очевидным соотношением

$$\omega_{ямр} = \omega_{np} = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} B, \quad (34)$$

которое совпадает с выражением (29), полученным с помощью правила частот Бора.

Если же частота прецессии и частота переменного поля различны (или направления вращения противоположны даже при совпадении частот), то взаимная ориентация векторов $\vec{\mu}_I$ и \vec{B}_ν будет непрерывно меняться, а результирующее воздействие поля \vec{B}_ν на магнитный момент будет отсутствовать.

На практике вместо циркулярно поляризованного переменного магнитного поля применяют линейно поляризованное. Как известно, его можно представить в виде суммы двух противоположно вращающихся полей.

Соответствующее резонансное воздействие на магнитные моменты осуществит та из двух составляющих, которая вращается в направлении их прецессии.

Химический сдвиг

Резонансная частота зависит от "эффективного" (локального) магнитного поля, которое чувствует протон.

Резонансная частота может отличаться для различных типов ядер в зависимости от местных электронных токов, которые противодействуют приложенному полю. Это противодействие называется **экранированием**.

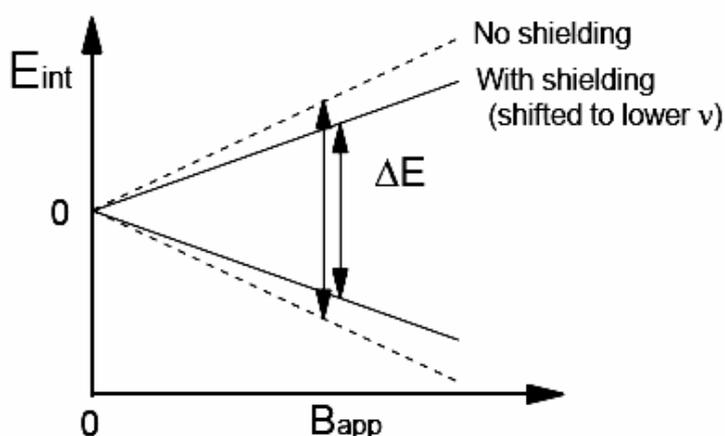


Figure 3. Эффект экранирования.

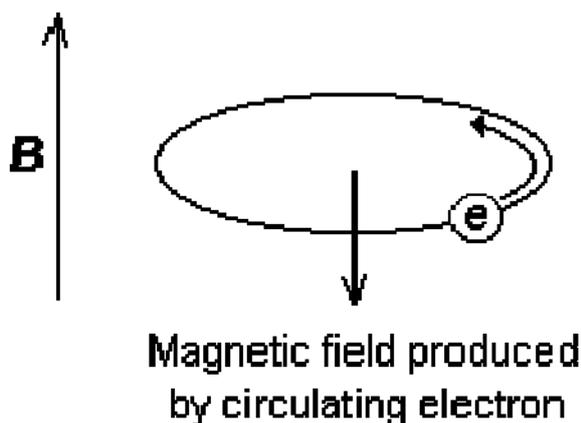


Рисунок 4. Объяснения экранирования.

Химический сдвиг зависит от химического окружения ядра (электронного окружения). Он измеряется по отношению к стандартному соединению. Для ЯМР ^1H это, как правило, тетраметилсилан, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Локальное магнитное поле B_{loc} отлично от внешнего магнитного поля B

$$B_{loc} = B \cdot (1 - \sigma) \quad (35)$$

и зависит от величины и знака константы экранирования σ .

Циркуляция s-электронов в молекуле создает локальное поле, которое направлено **против** приложенного поля. Это значит, что приложенное к ядру внешнее магнитное поле должно быть увеличено, чтобы для данного ядра произошло резонансное поглощение излучения. Такое противодействие локального магнитного поля внешнему полю называется **локальным диамагнитным экранированием**, σ_d , и $\sigma_d > 0$.

Парамагнитный вклад, σ_p имеет противоположный знак по сравнению с диамагнитный.

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_d, \text{ и } |\sigma_p| < \sigma_d$$

Если доминирует локальное поле σ_p (формула 35) над внешним, то происходит уменьшение химического сдвига. Это означает, что приложенное поле должно быть снижено для ядра, чтобы произошло резонансное поглощение излучения.

Изотоп	Природное содержание, %	Спин (I)	Магнитный момент (μ)	Гиромагнитное отношение (γ) *
¹ H	99.9844	1/2	2.7927	26.753
² H	0.0156	1	0.8574	4,107
¹¹ B	81.17	3/2	2.6880	--
¹³ C	1.108	1/2	0.7022	6,728
¹⁷ O	0.037	5/2	-1.8930	-3,628
¹⁹ F	100.0	1/2	2.6273	25,179
²⁹ Si	4.700	1/2	-0.5555	-5,319
³¹ P	100.0	1/2	1.1305	10,840

* γ в единицах $10^7 \text{ рад Т}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

Важную информацию о числе атомов углерода в молекуле несет также спектроскопия ЯМР на ядрах ¹³C. Но, поскольку природное содержание ¹³C составляет 1,1 %, запись спектра требует больше времени.

Физические принципы регистрации ЯМР

Регистрация парамагнитного резонанса (электронного или ядерного) основывается на том, что в исследуемом веществе, помещённом в постоянное магнитное поле, может происходить поглощение электромагнитного излучения, частота которого удовлетворяет соотношению (30) или (31).

Чтобы понять физическую причину поглощения излучения, следует обратиться к квантовой модели явления, в соответствии с которой при магнитном резонансе происходят вынужденные излучательные переходы между соседними магнитными подуровнями энергии.

Переход с нижнего подуровня на верхний сопровождается поглощением фотона, а переход с верхнего уровня на нижний – испусканием фотона. Поскольку магнитные подуровни являются невырожденными, то вероятности этих переходов в точности равны между собой. Очевидно, результирующее поглощение излучения будет происходить только в том случае, если заселённость верхнего подуровня меньше заселённости нижнего.

Именно такая ситуация реализуется при термодинамическом равновесии. В этом случае, согласно распределению Больцмана, отношение заселённости N_1 нижнего подуровня E_1 к заселённости N_2 верхнего подуровня E_2 при ЯМР оказывается равным:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{g_I \mu_N B}{kT}\right) \quad (35)$$

Здесь k - постоянная Больцмана, T - температура по шкале Кельвина. Следует отметить, что в типичных условиях наблюдения ЯМР различие в заселённостях очень мало. Так, для ядер водорода - протонов – при магнитной индукции $B = 0,14 \text{ Тл}$ и при комнатной температуре $T = 300 \text{ К}$ отношение заселённостей отличается от 1 лишь на одну миллионную долю, т.е. $N_1 / N_2 = 1,000001$

Происходящие в веществе квантовые переходы под действием излучения, очевидно, приводят к выравниванию заселённостей N_1 и N_2 . Однако внутренние взаимодействия в веществе стремятся восстановить бальцмановское распределение. Освобождающаяся при этом энергия отдаётся веществу, в результате чего исследуемый образец немного нагревается. Характерное время этого процесса T_1 называется *временем спин-решёточной релаксации*. Чем меньше время релаксации, тем быстрее устанавливается тепловое равновесие и тем большая энергия (при прочих равных условиях) отбирается образцом от источника высокочастотной мощности. Значения T_1 лежат в пределах от 0,1 мс для растворов парамагнитных солей до нескольких часов для очень чистых диамагнитных кристаллов.

Время спин-решёточной релаксации имеет важное значение при проведении эксперимента. При обычной постановке опыта резонансное поглощение наблюдается в установке, в которой частота переменного поля V или величина постоянного поля \vec{B} периодически меняется, колеблясь около резонансных значений. При прохождении резонанса происходит увеличение отбора энергии от высокочастотного генератора. Очевидно, достаточно интенсивный сигнал ЯМР будет наблюдаться лишь в том случае, если время между двумя последовательными прохождениями через резонанс окажется значительно больше времени T_1 . Только при этом условии будет успевать восстанавливаться бальцмановская разность населённостей подуровней.

Если увеличить мощность высокочастотного излучения, то в конце концов наступает такое состояние, когда процессы релаксации не в состоянии перекрыть поток входящей энергии. При этом населённости N_1 и N_2 оказываются почти одинаковыми, и величина сигнала магнитного резонанса существенно уменьшается.

Если каким-либо искусственным способом создать инверсию населённостей, когда $N_2 > N_1$, то вещество, наоборот, будет не поглощать, а усиливать электромагнитное излучение резонансной частоты. На этом принципе действуют квантовые усилители.

Спектроскопия ЯМР

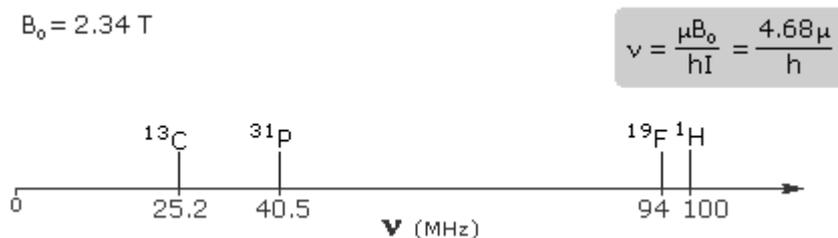
Одна единственная резонансная частота ЯМР (или, как говорят, одиночная линия в спектре ЯМР) получается только в тех случаях, когда ядра занимают химически эквивалентные положения (например, ядра водорода – протоны – в молекулах воды, бензола, циклогексана). Все соединения более сложного строения дают спектры ЯМР из многих линий, что связано с двумя эффектами. Первый – так называемый *химический сдвиг* – есть результат взаимодействия окружающих ядро электронов с постоянным полем \vec{B} . Диамагнитное возмущение состояний электронов вызывает уменьшение постоянного эффективного поля, действующего на ядра, причём величина этого уменьшения пропорциональна \vec{B} . Величина химического сдвига зависит от структуры электронных оболочек, что позволяет судить о структуре молекул по спектру ЯМР. Вторым эффектом является не прямое спиновое взаимодействие ядер, которое обусловлено поляризацией электронных оболочек полем ядерных магнитных моментов. Величина расщепления в этом случае не зависит от \vec{B} . В настоящее время ЯМР высокого разрешения представляет собой наряду с инфракрасной спектроскопией стандартный метод определения строения органических молекул.

Ядерный магнитный резонанс имеет и ряд других областей применения. В частности, методами ЯМР изучают механизмы и кинетику химических реакций, измеряют магнитные моменты атомных ядер. Исследования релаксационных процессов, ширины и тонкой структуры линий ЯМР дали

много сведений о структуре жидкостей и твёрдых тел. На ЯМР основаны приборы для прецизионного измерения и стабилизации магнитного поля.

ЯМР спектр

For spin 1/2 nuclei the energy difference between the two spin states at a given magnetic field strength will be proportional to their magnetic moments. For the four common nuclei the magnetic moments are: $^1\text{H} \mu = 2.7927$, $^{19}\text{F} \mu = 2.6273$, $^{31}\text{P} \mu = 1.1305$ & $^{13}\text{C} \mu = 0.7022$. The following diagram gives the approximate frequencies



that correspond to the spin state energy separations for each of these nuclei in an external magnetic field of 2.34 T. The formula in the box shows the direct correlation of frequency (energy difference) with magnetic moment. The proton resonance at $B_0 = 2.34 \text{ T}$ occurs at 100 000 Hz.

^1H ЯМР спектр

The instruments have different built in magnets producing different resonance conditions, but data measured on different instruments should be compared.

One method of solving this problem is to report the location of an NMR signal in a spectrum relative to a reference signal from a *standard compound* added to the sample. Such a reference standard should be

chemically unreactive,

and easily removed from the sample after the measurement,

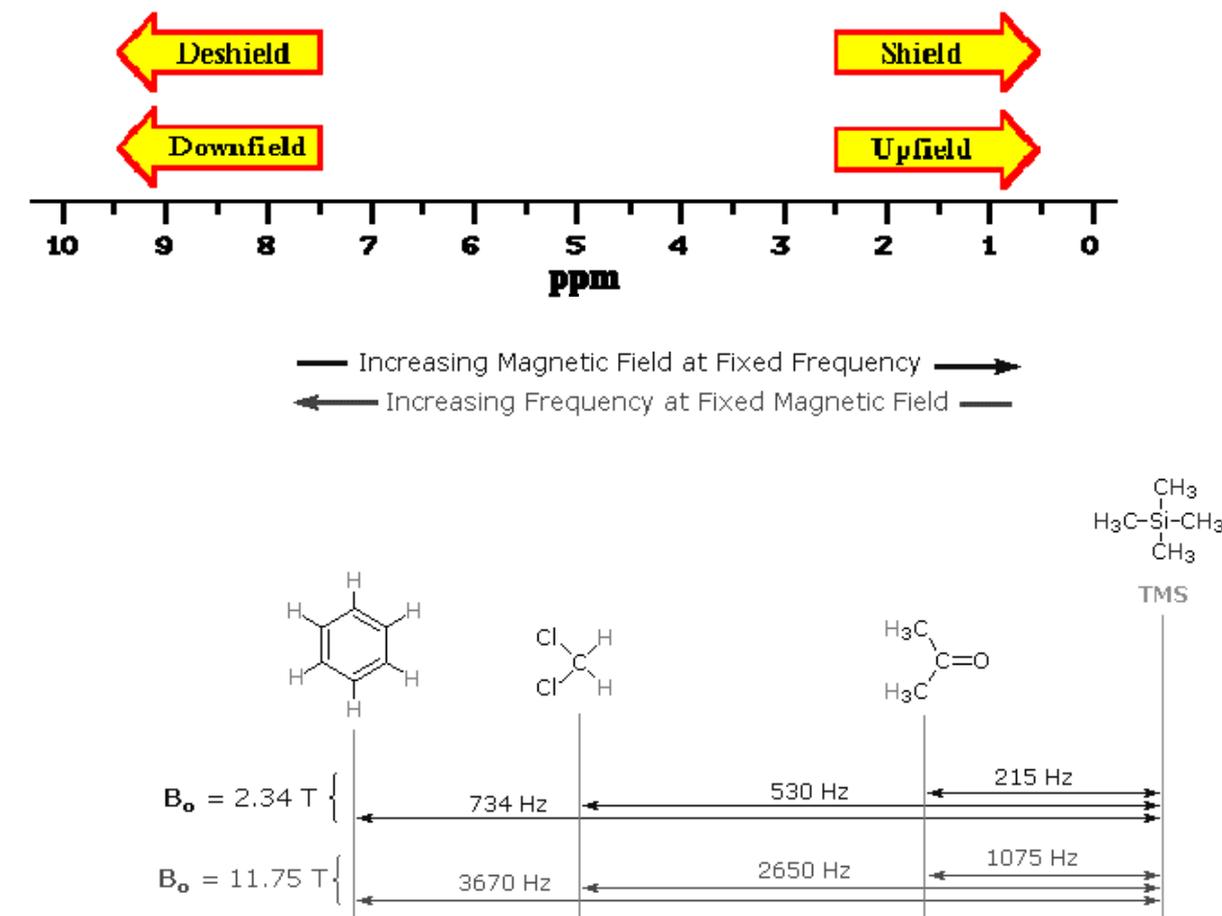
it should give a single sharp nmr signal that does not interfere.

Tetramethylsilane, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, usually referred to as **TMS**, meets all these characteristics, and has become the reference compound of choice for proton and carbon nmr.

One additional step must be taken in order to provide an unambiguous location unit. To correct these frequency differences for their field dependence, we divide them by the spectrometer frequency (e.g. 100 or 500 MHz). The resulting number would be very small, since we are dividing Hz by MHz, so it is multiplied by a million, as shown by the formula in the blue shaded box. Note that ν_r is the resonant frequency of the reference, TMS signal and ν_s is the frequency of the sample signal. This operation gives a locator number called the **Chemical Shift**, having units of parts-per-million (ppm), and designated by the symbol δ .

$$\text{Chemical shift, } \delta = \frac{\text{frequency of signal} - \text{frequency of reference}}{\text{spectrometer frequency}} \times 10^6$$

It is often convenient to describe the relative positions of the resonances in an NMR spectrum. For example, a peak at a chemical shift, δ , of 10 ppm is said to be *downfield* or *deshielded* with respect to a peak at 5 ppm, or if you prefer, the peak at 5 ppm is *upfield* or *shielded* with respect to the peak at 10 ppm.

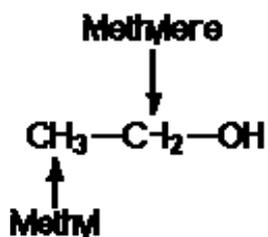


The Separation of Resonance Signals (in Hz) Increases with Increasing Field Strength

Figure 6. Relative scale of protons with different shielding. The most shielded compound is TMS. Above of arrows the $\Delta\nu$ values are written.

Spin - spin coupling

Consider the structure of ethanol;



The ^1H NMR spectrum of ethanol (Fig. 7.) shows the methyl peak has been split into three peaks (a *triplet*) and the methylene peak has been split into four peaks (a *quartet*). This occurs because there is a small interaction (*coupling*) between the two groups of protons. The spacings between the peaks of the methyl triplet are equal to the spacings between the peaks of the methylene quartet. This spacing is measured in Hertz and is called the *coupling constant, J*.

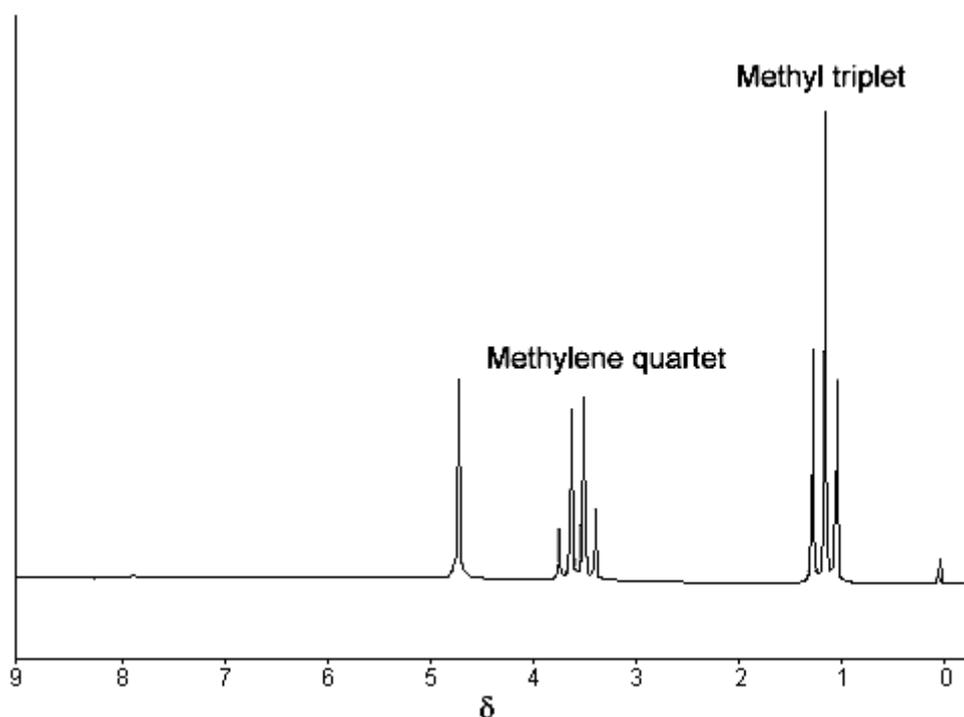
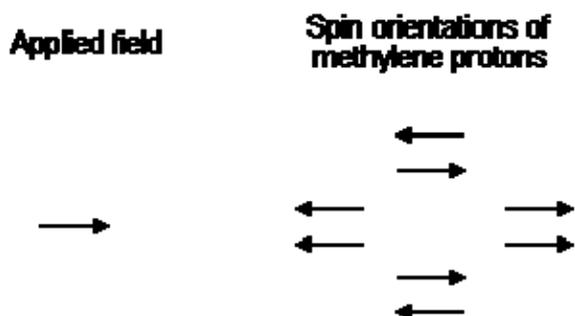


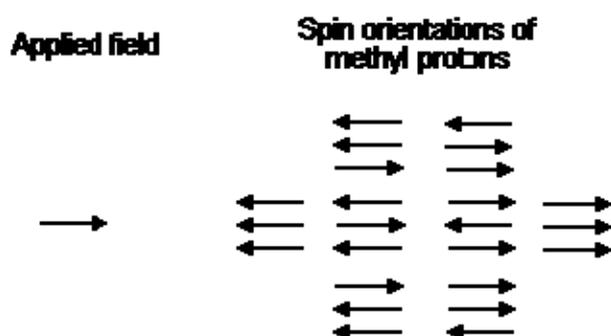
Figure 7. The ^1H NMR spectrum of ethanol. The δ -scale with $\delta = 0$ at TMS signal.

To see why the methyl peak is split into a triplet, let's look at the **methylen**e protons. There are two of them, and each can have one of two possible orientations (aligned with or opposed against the applied field). This gives a total of four possible states;



In the first possible combination, spins are paired and opposed to the field. This has the effect of reducing the field experienced by the **methyl** protons; therefore a slightly higher field is needed to bring them to resonance, resulting in an upfield shift. Neither combination of spins opposed to each other has an effect on the methyl peak. The spins paired in the direction of the field produce a downfield shift. Hence, the methyl peak is split into three, with the ratio of areas 1:2:1.

Similarly, the effect of the methyl protons on the methylene protons is such that there are eight possible spin combinations for the three methyl protons;



Out of these eight groups, there are two groups of three magnetically equivalent combinations. The methylene peak is split into a quartet. The areas of the peaks in the quartet have the ratio 1:3:3:1.

In a *first-order* spectrum (where the chemical shift between interacting groups is much larger than their coupling constant), interpretation of splitting patterns is quite straightforward.

The multiplicity of a multiplet is given by the number of equivalent **protons** in **neighbouring** atoms plus one, i.e. *the n + 1 rule*

Equivalent nuclei do not interact with each other. The three methyl protons in ethanol cause splitting of the neighbouring methylene protons; they do not cause splitting among themselves

The coupling constant is not dependant on the applied field. Multiplets can be easily distinguished from closely spaced chemical shift peaks.

Интенсивность сигналов

The intensity of nmr resonance signals is proportional to the molar concentration of the sample. If we take the nmr spectrum of equal molar amounts of benzene and cyclohexane in carbon tetrachloride solution, the resonance signal from cyclohexane will be twice as intense as that from benzene because cyclohexane has twice as many hydrogens per molecule.

The magnitude of integrated signal is proportional to the number of chemically identical (distinct set) hydrogen atoms in the molecule.

Samples containing two or more different sets of hydrogen atoms are examined, allows the ratio of hydrogen atoms in each distinct set to be determined. From integrated intensities, we are able to identify the peaks in NMR spectrum.

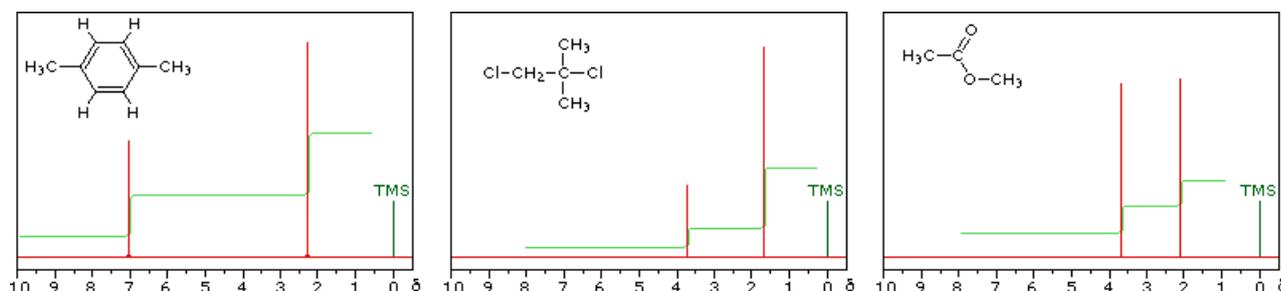


Figure 8. Integrated intensities

Установка ядерного магнитного резонанса

Принципы устройства и действия экспериментальной установки по наблюдению ЯМР состоит в следующем (рис.5).

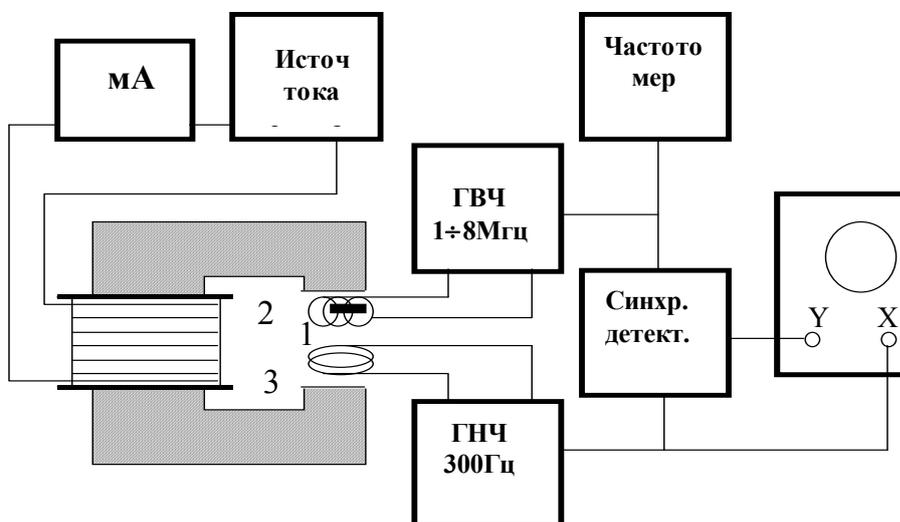


Рис.5

Между полюсами электромагнита, создающего достаточно однородное магнитное поле индукции \vec{B} , размещается небольшая катушка 2, включённая в колебательный контур высокочастотного генератора, частоту ν которого можно изменять в диапазоне от 1 до 8 МГц. Катушка ориентирована так, что её ось, а следовательно, и магнитная компонента \vec{B}_ν переменного поля перпендикулярна вектору \vec{B} . Внутри катушки помещают исследуемое вещество – в данном случае воду в миниатюрной ампуле 1. Магнитные

свойства воды обусловлены ядрами водорода – протонами, входящими в состав её молекулы. Таким образом, *в лабораторной работе исследуется ядерный магнитный резонанс на протонах.*

Кроме высокочастотной катушки в зазоре электромагнита размещают ещё одну катушку 3 – модулирующую. Ось этой катушки ориентирована параллельно вектору \vec{B} . Через неё пропускают ток низкой частоты (около 300 Гц), в результате чего индукция постоянного магнитного поля в исследуемом веществе испытывает небольшие периодические изменения или, как говорят, "качается" возле значения B . Величину B регулируют путём изменения тока электромагнита.

Эксперимент можно проводить двумя способами: путём медленного изменения либо тока электромагнита, либо частоты высокочастотного генератора. Как только окажется, что в процессе "качаний" магнитной индукции B в некоторые моменты времени будет выполняться резонансное условие (30), в эти моменты добротность колебательного контура начнёт достаточно резко падать. Следствием этого станет кратковременное уменьшение (два раза за период "качаний") амплитуды напряжения вч-генератора, которое и обнаруживается с помощью синхронного детектора и осциллографа. (Работой синхронного детектора и горизонтальной развёртки осциллографа управляет то же самое напряжение низкой частоты 300 Гц, которое создаёт ток в модулирующей катушке). Появляющийся на экране осциллографа сигнал магнитного резонанса имеет характерный вид сжатого по горизонтали значка " ∞ ". По мере приближения V или B к резонансному значению сигнал как бы "вползает" на экран. При правильной настройке на резонанс сигнал наблюдается точно посередине линии развёртки.

Основу экспериментальной установки составляет измеритель магнитной индукции, использующий явление ядерного магнитного резонанса. В данной лабораторной работе с помощью этого прибора решают обратную задачу: при известной величине поля определяют g -фактор и магнитный момент протона. Катушка 2 с исследуемым веществом и модулирующая катушка 3 образуют датчик прибора. Они размещаются в металлической немагнитной коробочке, экранирующей катушки от влияния посторонних электрических полей. Помимо датчика прибор содержит следующие основные узлы: генератор высокой частоты (ГВЧ), генератор низкой частоты 300 Гц (ГНЧ), синхронный детектор, осциллографическую индикаторную трубку.

В экспериментальную установку кроме измерителя магнитной индукции входят цифровой миллиамперметр для измерения тока электромагнита I и электронно-счётный частотомер для измерения частоты V вч-генератора. Величину магнитной индукции B можно либо находить по градуировочному графику электромагнита, либо вычислять по эмпирической формуле. При использовании старой разновидности измерителя магнитной индукции в установку входит ещё и осциллограф.

Константы

$$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

$$k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

$$m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$g_e = 2,002319304386$$

$$\mu_B = 9,2740 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$$

$$\mu_N = 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ Дж/Тл}$$