

моментом ядра μ приводит к прецессии последнего вокруг H_0 с частотой

$$\omega_0 = \gamma_n H_0. \quad (2)$$

Резонансная частота ω_0 зависит от γ_n ; для протонов при $H_0 = 10^4$ Э $\nu_0 = \omega_0/2\pi = 42,577$ МГц. Для др. ядер в том же магн. поле значения ν_0 лежат в диапазоне $1-10$ МГц. Радиочастотное магн. поле частоты ω_0 , перпендикулярное H_0 , вызывает изменение угла прецессии, т. е. меняет величину проекции ядерного магн. момента на направление поля H_0 . Это сопровождается резонансным поглощением эл.-магн. энергии и обнаруживается по возникновению эдс индукции в катушке, окружающей образец. Разл. ядра характеризуются разными значениями ω_0 , что позволяет их идентифицировать. Однако вследствие того, что ядерный парамагнетизм слаб (в 10^5-10^8 раз слабее электронного парамагнетизма), ЯМР удаётся наблюдать только на образцах с большим числом исследуемых ядер (обычно $\geq 10^{16}$) и с помощью высокочувствительных приборов и спец. методов.

Согласно квантовой теории, в поле H_0 состояния ядерного спина квантованы, т. е. его проекция m_I на направление поля может принимать только одно из значений: $+I, +(I-1), \dots, -I$. В простейшем случае изолированных, не взаимодействующих ядер энергия взаимодействия их магн. моментов μ с полем описывается гамильтонианом, собств. значения к-рого характеризуют систему $2I+1$ эквидистантных энергетич. уровней (рис. 1):

$$\mathcal{E} = -\gamma_n \hbar H_0 m_I. \quad (3)$$

Расстояние между ними $\Delta\mathcal{E} = -\gamma_n \hbar H_0$. Переменное эл.-магн. поле может вызвать переходы между этими уровнями в соответствии с правилами отбора $\Delta m_I = \pm 1$.

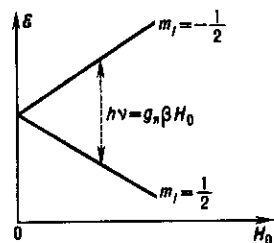


Рис. 1. Схема энергетических уровней протона в магнитном поле ($I = 1/2$).

Поэтому при наличии поперечного осциллирующего магн. поля, удовлетворяющего условию резонанса, происходит поглощение эл.-магн. энергии:

$$\hbar\omega_0 = \Delta\mathcal{E} = \gamma_n \hbar H_0 = g_n \beta H_0. \quad (4)$$

Из выражения (4) видно, что измерение резонансной частоты ω_0 позволяет определить γ_n , g_n и, следовательно, идентифицировать исследуемые ядра.

Релаксационные процессы. Ширина линии. О поглощении энергии эл.-магн. поля при резонансных переходах можно говорить, если число индуцированных переходов с ниж. уровня на верхний превышает число переходов в обратном направлении. При тепловом равновесии ниж. уровень \mathcal{E}_1 более заселён, чем верхний \mathcal{E}_2 , в соответствии с *Больцмана распределением*:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\Delta\mathcal{E}/kT} = e^{g_n \beta H_0/kT}.$$

Здесь T — темп-ра; $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$; N_1, N_2 — населённости ниж. и верх. уровней. При непрерывном воздействии резонансным радиочастотным полем величины N_1 и N_2 могут выравняться и резонансное поглощение может прекратиться (т. е. наступит насыщение).

Однако наряду с выравниванием населённостей уровней при резонансном поглощении энергии имеют место релаксационные процессы взаимодействия спиновой системы со всей совокупностью окружающих её частиц, обладающих всеми, кроме спиновой, степенями свободы движения, — с атомами кристаллич. решётки, с частицами жидкости или газа

и т. п. (процессы т. н. спин-решётчной релаксации). Они сопровождаются безызлучательными (релаксационными) переходами между разл. состояниями ядер. Спин-фононное взаимодействие вследствие конечного времени жизни τ_1 возбуждённого состояния ядра приводит к размытию энергетич. уровней ядра (см. *Ширина уровня*) и к изменению энергии системы спинов в поле H_0 , определяемой продольной (вдоль H_0) компонентой проекции магн. момента. Поэтому τ_1 наз. временем продольной релаксации. Размытие уровней, в свою очередь, приводит к т. н. однородному уширению линии спектра ЯМР, пропорциональному τ_1^{-1} .

В твёрдых телах и жидкостях существуют также процессы *спин-спинового взаимодействия* ядер. Они вызывают относит. изменение энергии спиновых состояний (т. е. вызывают размытие уровней), не изменяя времени жизни состояния. Полная энергия всей спиновой системы не изменяется. Спин-спиновая релаксация характеризуется временем τ_2 . Примером спин-спиновых взаимодействий может служить прямое магн. диполь-дипольное взаимодействие магн. моментов соседних ядер в кристаллич. решётке. Каждый из двух взаимодействующих одинаковых диполей создаёт в месте расположения другого (на расстоянии r) локальное магн. поле $H_{\text{лок}}$. Полное поле, воздействующее на ядерный магн. момент, определяется суммой $H_0 + H_{\text{лок}}$, а также поперечной переменной составляющей $H(t)$ поля, создаваемого проекцией магн. момента прецессирующего соседнего диполя. Перем. поперечное поле $H(t)$ будет действовать подобно радиочастотному полю, приводя к релаксации (со временем τ_2) поперечной составляющей вектора магн. момента (отсюда термин «время поперечной релаксации»). Спин-спиновая релаксация также приводит к уширению спектральной линии. В случае диполь-дипольного взаимодействия локальное поле (как и неоднородное по образцу поле H_0) вызывает т. н. неоднородное уширение, и поперечная релаксация, характеризующаяся временем τ_2 , уширяет линию неоднородно. В непроводящих электрич. ток твёрдых телах и в полупроводниках обычно $\tau_1 \gg \tau_2$. Значения τ_1 лежат в широких пределах от 10^{-4} с для растворов парамагн. солей до неск. часов для чистых диамагн. кристаллов. Значения τ_2 изменяются от 10^{-4} с для кристаллов до нескольких с для диамагн. жидкостей.

Однородно уширенная спектральная линия описывается кривой Лоренца, характеризующей затухающие колебания осциллятора (рис. 2, а):

$$f(\nu) = \frac{2\tau_2}{1 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2\tau_2^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{(\Delta\nu)^2 + (\nu - \nu_0)^2}, \quad (5)$$

где $\Delta\nu = (2\pi\tau_2)^{-1}$. Полуширина линии составляет $2/\tau_2$. В твёрдых телах, где диполь-дипольные взаимодействия можно представить как набор разл. локальных эфф. магн. полей, спектральная линия может быть описана кривой Гаусса (рис. 2, б):

$$f(\nu) = \frac{\tau_2}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\tau_2^2(\nu - \nu_0)^2}{2}\right] = \frac{1}{(2\pi\langle\Delta\nu^2\rangle)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\langle\Delta\nu^2\rangle}\right]. \quad (6)$$

Здесь $\langle\Delta\nu^2\rangle$ — среднеквадратичное отклонение, или т. н. второй момент. В жидкостях и газах тепловое движение ядер усредняет дипольное и нек-рые др. виды взаимо-

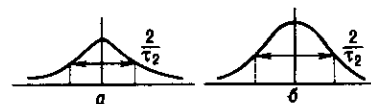


Рис. 2. Форма спектральных линий: а — лоренцева, б — гауссова.

действий. Спектральные линии сужаются до долей Гц (эта область исследования ЯМР наз. спектроскопией высокого разрешения). В кристаллах ширина линии ЯМР определяется величиной полей неподвижных соседних парамагн. ядер. Линии имеют ширину 10^2-10^3 Гц