

Работа 8 ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Цель работы Наблюдение явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Исследование влияния индукции постоянного магнитного поля и напряженности высокочастотных колебаний на сигнал ЯМР. Проверка зависимости резонансной частоты ЯМР от индукции магнитного поля. Определение g -фактора протона.

8.1 Расщепление уровней энергии частиц, обладающих ядерным магнитным моментом

Как отмечалось во вводном разделе 7.1 Работы 7, магнитный резонанс обусловлен вынужденными излучательными переходами между соседними подуровнями энергии, на которые расщепляется под действием внешнего магнитного поля одиночный энергетический уровень частицы, обладающей магнитным моментом.

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

$$E_{\text{маг}} = -\mu_z B. \quad (8.1)$$

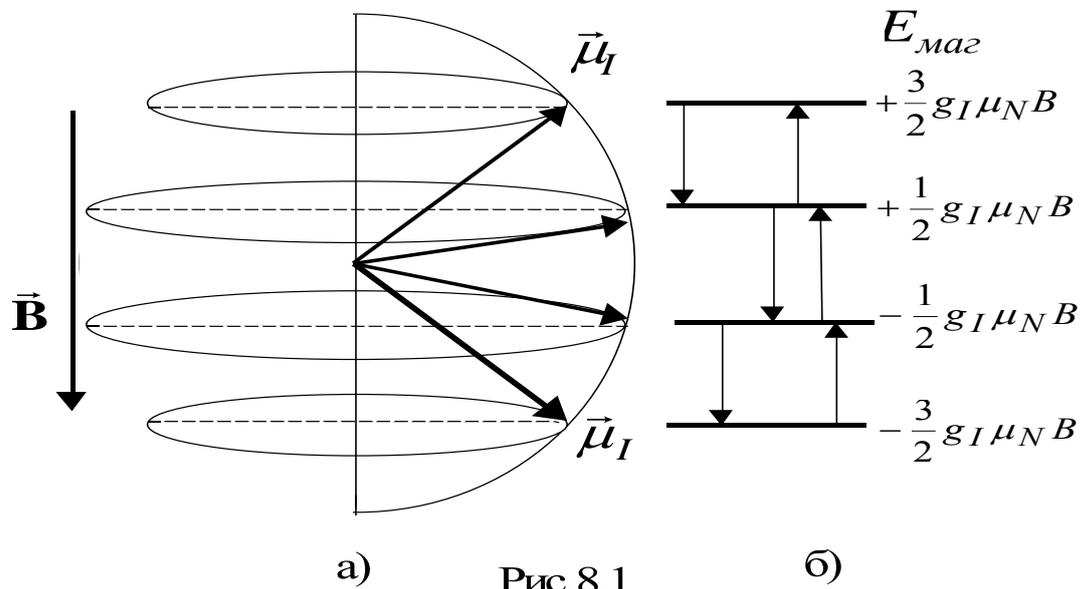
Так как проекция магнитного момента квантуется, то и энергия $E_{\text{маг}}$ приобретает ряд дискретных значений, которые добавляются к энергии E невозмущённой частицы. Таким образом, происходит расщепление энергетического уровня E на ряд подуровней $E + E_{\text{маг}}$.

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

$$E_{\text{маг}} = -g_I \mu_N B m_I. \quad (8.2)$$

где g_I – ядерный g -фактор, μ_N – ядерный магнетон, определяемый формулой (В.19), а магнитное квантовое число m_I принимает значения, определяемые формулой (В.24). Следовательно, происходит расщепление уровня E на $2I + 1$ эквидистантных подуровней энергии. Пример такого расщепления приведён на Рис.8.1 для случая

ядра со спиновым квантовым числом $I=3/2$. 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*.

8.2 Квантовые переходы при ядерном 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

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

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

$$\omega_{\text{ЯМР}} = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} B, \quad (8.3)$$

которое и определяет циклическую частоту ядерного магнитного резонанса (ЯМР). При этом 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 (8.3)

$$\nu_{\text{ЯМР}} = g_I \frac{\mu_N}{h} B \quad (8.4)$$

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

8.3 Классическая модель гироскопа применительно к ЯМР

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

$$|\vec{N}| = \mu_I B \sin \theta \quad (8.5)$$

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.8.2). Угловая скорость ω_{np} этого движения и является частотой прецессии. 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.8.2)

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

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 (8.5). Следовательно, циклическая частота прецессии (с учётом формулы (B.26)) равна

$$\omega_{np} = \frac{\mu_I}{I} B = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} B \quad (8.6)$$

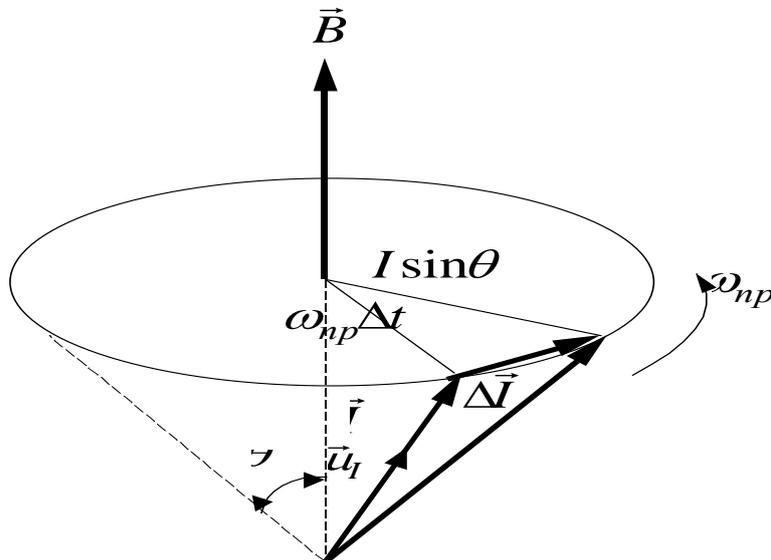


Рис.8.2

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.8.3).

Такое – «вращающееся» – поле \vec{B}_v способно изменить ориентацию магнитного момента $\vec{\mu}_I$ только в том случае, когда частота этого поля

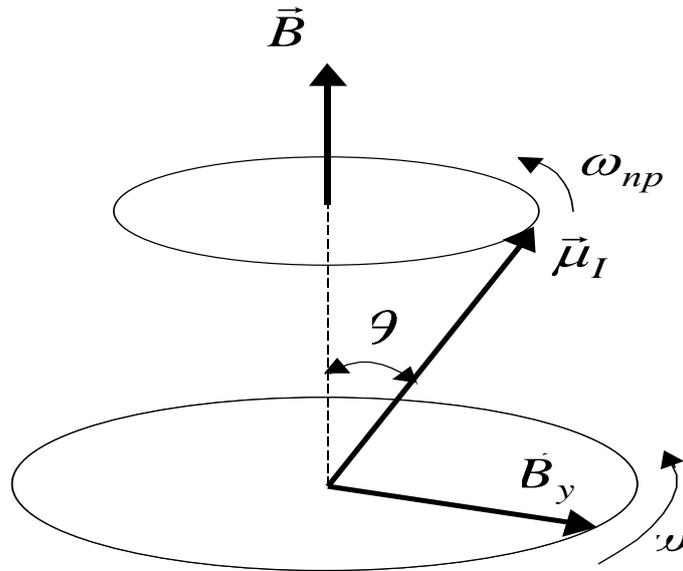


Рис.8.3

(а, следовательно, и частота вращения вектора \vec{B}_y) 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 $\omega_{ямп}$ определяется очевидным соотношением

$$\omega_{ямп} = \omega_{np} = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} B, \quad (8.7)$$

которое совпадает с выражением (8.3), 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}_y будет непрерывно меняться, и результирующим воздействием поля \vec{B}_y на магнитный момент можно пренебречь.

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.

8.4 Физические принципы регистрации ЯМР

Регистрация ядерного магнитного резонанса основывается на том, что в исследуемом веществе, помещённом в постоянное магнитное поле, может происходить поглощение электромагнитного излучения, частота которого удовлетворяет соотношению (8.4). Этот же принцип используется и для регистрации электронного парамагнитного резонанса.

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:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{g_I \mu_N B}{kT}\right) \quad (8.8)$$

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 больцмановское 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 играет важную роль при проведении эксперимента. При обычной постановке опыта резонансное поглощение наблюдается на установке, в которой частота переменного поля ν или величина постоянного поля \vec{B} периодически изменяются, совершая колебания 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 большим, чем время T_1 . Только при этом условии будет успевать восстанавливаться больцмановская 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 будет не поглощать, а, наоборот, усиливать электромагнитное излучение резонансной частоты. На этом принципе действуют квантовые усилители.

8.5 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 является наряду с инфракрасной спектроскопией стандартным методом 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.

8.6 Установка ядерного магнитного резонанса

Принципы устройства и действия экспериментальной установки по наблюдению ЯМР состоят в следующем.

Между полюсами электромагнита (Рис.8.4), 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 – модулирующую катушку 3. Её ось ориентирована параллельно вектору \vec{B} . Через катушку 3 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.

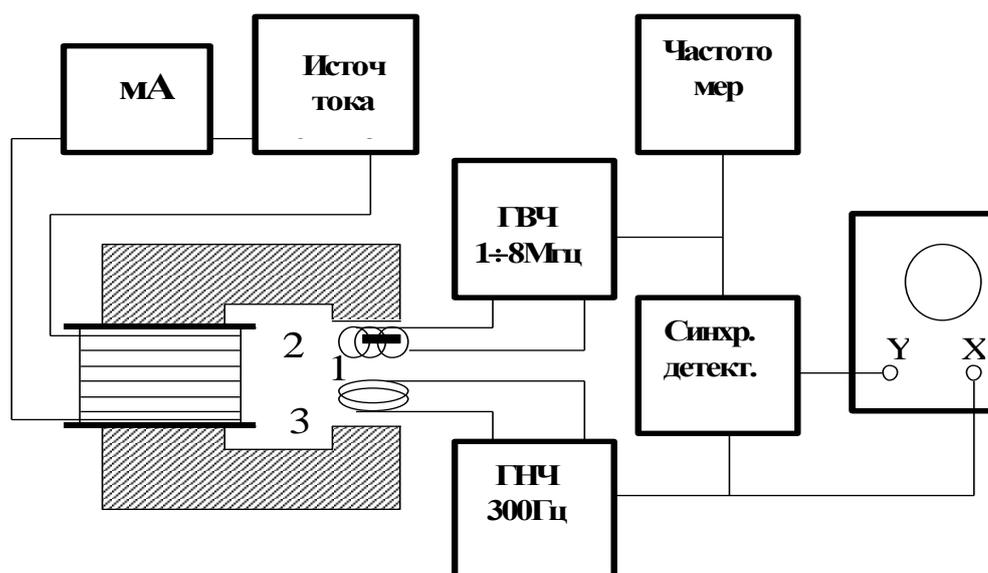


Рис.8.4

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 (8.4), в эти моменты добротность колебательного контура начнёт достаточно резко падать. Следствием этого станет кратковременное уменьшение (два раза за период "качаний") амплитуды напряжения генератора высокой частоты, 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 Ш1-9, использующий явление ядерного магнитного резонанса. В рассматриваемой 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 катушку 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 ν 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.

8.7 Порядок работы на установке. Измерения

Экспериментальная часть работы состоит в поисках сигнала магнитного резонанса при нескольких парах значений B и ν , а также в исследовании характера влияния на него магнитной индукции B и напряжённости высокочастотного поля.

Поскольку железо, из которого изготовлен магнитопровод электромагнита, обладает заметным гистерезисом, очень важно, чтобы при поисках сигнала каждое последующее значение тока было больше предыдущего. Только в этом случае гистерезис не будет влиять на его градуировку. Если же случайно ток электромагнита окажется заметно превышен, то следует сбросить его до нуля и, последовательно увеличивая, установить нужное значение.

Порядок работы на установке следующий.

Включают все приборы на 15-минутный прогрев. На стабилизированном выпрямителе ручку РЕГУЛИРОВКА ТОКА МАГНИТА ставят в положение «0». На приборе Ш1-9 переключатель

РОД РАБОТЫ ставят в положение ПОЛУАВТ, а переключатель поддиапазонов – в положение «2». Ручкой МОДУЛ устанавливают 3–5 мкА, а ручкой ВЧ – 4–10 мкА на стрелочном индикаторе, предварительно поставив его переключатель в нужное положение.

Устанавливают начальное значение тока электромагнита (около 100 мА), после чего ручкой плавной настройки частоты выводят сигнал магнитного резонанса на середину экрана осциллографического индикатора. С миллиамперметра и частотомера снимают точные показания значений тока I и частоты ν . Последующие измерения пар резонансных значений I и ν производят, наращивая ток ступенями по 10 мА вплоть до его максимального значения. Магнитная индукция B линейно зависит от тока I и может быть найдена либо по градуировочному графику электромагнита, либо по эмпирической формуле, которые прилагаются к установке.

В ходе проведения описанных выше измерений устанавливают, как влияет индукция постоянного магнитного поля на вид сигнала магнитного резонанса.

Изменяя ручкой ВЧ напряжённость высокочастотного поля от нуля до максимально возможного значения, наблюдают, как это сказывается на виде сигнала.

Результаты измерений записывают в таблицу:

I , мА				
B , Тл				
ν , кГц				

Строят график зависимости $\nu = f(B)$, откладывая по оси X индукцию магнитного поля B в теслах, а по оси Y – частоту ν в килогерцах. Если окажется, что экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на прямую, можно продолжить дальнейшую обработку полученных данных. В случае грубых отклонений некоторых точек от прямой необходимо произвести повторные измерения.

По методу наименьших квадратов находят наилучшее значение коэффициента k линейной зависимости

$$\nu = kB$$

и среднеквадратичную ошибку этого коэффициента Δk .

Используя наилучшее значение k , с учётом условия магнитного резонанса (8.4) вычисляют наилучшее значение g -фактора протона g_I

и его среднеквадратичную ошибку Δg_I . Для этого надо предварительно вычислить отношение μ_N / h в единицах кГц/Тл, основываясь на значениях фундаментальных констант.

Находят среднее значение g_{Icp} из наклона графика, сравнивают его с наилучшим значением g_I , найденным по методу наименьших квадратов и делают окончательный вывод о величине g -фактора протона.

Используя g_I , находят абсолютную величину проекции магнитного момента протона $|\mu_{Iz}|$, выразив её в ядерных магнетонах μ_N , а также в единицах Дж/Тл.

8.8 Задание

1. Изучить экспериментальную установку, устройство и принцип действия входящих в её состав приборов.

2. Выполнить исследование качественных закономерностей влияния индукции постоянного магнитного поля и напряжённости высокочастотного поля на сигнал магнитного резонанса. Дать объяснение найденным закономерностям.

3. Построить график зависимости $\nu = f(B)$ и сделать соответствующие выводы.

4. Найти g -фактор протона.

5. Вычислить модуль проекции магнитного момента протона $|\mu_{Iz}|$ в единицах СИ.

6. Сделать общие выводы по работе.

8.9 Контрольные вопросы

1. Какова связь между явлением Зеемана и магнитным резонансом?

2. К каким спектральным областям относятся излучения, связанные с эффектом Зеемана и магнитным резонансом?

3. Какие экспериментальные методы используют для наблюдения явления магнитного резонанса? Что означают термины ЭПР и ЯМР ?

4. Как вводится понятие магнитного момента?

5. Какова дополнительная энергия, приобретаемая объектом во внешнем магнитном поле, и каков действующий на него момент силы?

6. Понятие гиромагнитного отношения. Чему равно гиромагнитное отношение при орбитальном движении?
7. Каковы правила квантования механического и магнитного орбитальных моментов?
8. Что является единицей квантования момента импульса? Магнитного момента?
9. Пояснить понятие спина элементарной частицы.
10. Гиромагнитное отношение для спина электрона. Величина g-фактора электрона и его смысл.
11. Проекция и модуль спинового магнитного момента электрона, протона и нейтрона.
12. Проекция и модуль полного магнитного момента атомного ядра.
13. Полные механический и магнитный моменты атома.
14. Расщепление уровней энергии в магнитном поле.
15. В чём состоит пространственное квантование?
16. Какие квантовые переходы происходят при магнитном резонансе?
17. Соотношения для частоты магнитного резонанса. Каковы диапазоны частот ЭПР и ЯМР ?
18. Модель гироскопа для магнитного резонанса.
19. Вывод частоты прецессии в модели гироскопа.
20. Объяснить происхождение термина "магнитный резонанс" с позиций гироскопической модели.
21. Какие добавочные условия, кроме совпадения частот, должны выполняться для осуществления магнитного резонанса?
22. Как соотносятся вероятности квантовых переходов с поглощением и испусканием между магнитными подуровнями энергии?. Одинаково ли число этих квантовых переходов за единицу времени?
23. На каком физическом процессе основывается регистрация ЭПР и ЯМР ?
24. Объяснить причину поглощения излучения при ЯМР.
25. В чём состоит спин-решёточная релаксация и какова её роль в регистрации ЯМР?
26. Устройство и принцип действия установки по наблюдению ЯМР.
27. В какой части ЯМР-установки помещают исследуемое вещество?
28. Для чего нужна модулирующая катушка? Как устроен электромагнит?
29. Поясните принцип осциллографической регистрации ЯМР.