

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

И. В. Александров

Если диамагнитное вещество поместить в постоянное магнитное поле, а затем действовать на него переменным магнитным полем, то это вещество при определенных значениях частоты переменного поля обнаруживает способность поглощать энергию переменного магнитного поля. Это явление обусловлено наличием магнитных моментов у ядер молекул диамагнитных веществ и поэтому называется ядерным магнитным резонансом (ЯМР). Экспериментально ЯМР впервые обнаружил Блох¹ и независимо от него, Парселл. Идея опытов Блоха основана на возбуждении электродвижущей силы вследствие переориентации магнитных моментов, связанных с ядерными механическими моментами (спинами) и представляет собой непосредственное развитие работ Завойского, обнаружившего резонансное поглощение, связанное с переориентацией магнитных моментов электронов.

Вскоре после экспериментов Блоха стало ясно, что метод ядерного магнитного резонанса можно применить для исследования многих вопросов строения вещества (определение магнитных моментов ядер, изучение строения молекул и кристаллов, анализ химических реакций и др.), поэтому с 1946 г. метод развивается очень интенсивно; к настоящему времени число работ, посвященных ЯМР, исчисляется сотнями и продолжает непрерывно возрастать. Нужно сказать, что бурное развитие метода ЯМР тесно связано с успехами радиотехники; без нее даже открытие этого явления было бы невозможно. Тем не менее, в настоящей статье мы не будем касаться радиотехнических вопросов, связанных с техникой измерений, но попытаемся наглядно изложить физические основы метода ЯМР и дать представление об основных направлениях его применения для исследования строения вещества.

Известно, что ядра, обладающие собственными механическими (спиновыми) моментами количества движения, имеют также и магнитные моменты $\vec{\mu}$ направленные параллельно (или антипараллельно) механическому моменту \vec{I} ². При этом между механическим и магнитным моментами существует простая связь, выражаяющаяся уравнением $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$. Величина γ называется гиromагнитным отношением для данного ядра (было бы правильнее называть γ магнитогиро-отношением, так как эта величина представляет собой отношение магнитного момента ядра к его механическому моменту); она зависит от строения ядра и служит его важной характеристикой, наряду с массой, зарядом и механическим моментом (спином). Если на ядро не действуют никакие внешние силы, то вектор \vec{I} , представляющий его механический момент, по закону сохранения момента количества движения не меняет своей величины и направления в пространстве (сохраняется). Дело, однако, обстоит иначе, если ядро находится в постоянном магнитном поле H_0 (мы будем далее считать, что постоянное магнитное поле H_0 направлено по оси z системы координат). В результате взаимодействия магнитного момента ядра с полем H_0 механический момент ядра перестает быть сохраняю-

щейся величиной; решение уравнений движения показывает, что вектор механического момента \vec{I} , не изменяясь по абсолютной величине, меняет свое положение в пространстве таким образом, что его конец вращается вокруг направления поля H_0 с угловой частотой $\omega_0 = \gamma H_0$ (составляет лармировскую прецессию). Поведение момента \vec{I} в этом случае можно сравнить с прецессией волчка в поле силы тяжести.

Для качественного объяснения многих физических процессов, протекающих при явлении ядерного магнитного резонанса, удобно пользоваться системой координат, вращающейся относительно направления магнитного поля H_0 , и рассматривать поведение вектора магнитного момента (который, как было сказано выше, параллелен или антипараллелен вектору \vec{I}) с точки зрения наблюдателя, находящегося в этой вращающейся системе. Пусть угловая частота вращения системы координат совпадает с частотой ω_0 . Тогда в этой системе механический и магнитный моменты неподвижны; как мы видели, это имеет место, если внешнее магнитное поле отсутствует. Следовательно, можно сказать, что во вращающейся системе координат (при частоте вращения равной ω_0) эффективное внешнее магнитное поле равно нулю. Если же частота вращения системы координат равна ω , причем ω не совпадает с ω_0 , то в этой системе векторы \vec{I} и $\vec{\mu}$ будут совершать лармировскую прецессию с угловой частотой $\omega_{\text{э}} = \omega_0 - \omega = \gamma H_{\text{э}}$. Поэтому можно сказать, что во вращающейся системе координат имеется эффективное магнитное поле $H_{\text{э}}' = H_0 - \omega/\gamma$, направленное параллельно (или антипараллельно) полю H_0 .

Допустим теперь, что помимо постоянного поля H_0 имеется еще и переменное поле H_1 , причем вектор напряженности этого поля вращается вокруг направления поля H_0 с частотой ω , равной частоте вращения введенной нами вращающейся системы координат. В этой системе поле H_1 постоянно; выберем ось x вращающейся системы координат так, чтобы она совпадала с направлением поля H_1 . Тогда эффективное поле $H_{\text{э}}$ во вращающейся системе можно определить, складывая H_1 и $H_{\text{э}}'$ по правилу параллелограмма (рис. 1). Вектор $\vec{\mu}$ во вращающейся системе координат будет совершать лармировскую прецессию вокруг направления поля $H_{\text{э}}$ с угловой частотой, равной $\gamma H_{\text{э}}$. Очевидно, что если частота вращения вектора напряженности поля H_1 совпадает с величиной ω_0 , то $H_{\text{э}}' = 0$ и $H_{\text{э}}$ совпадает с H_1 . В этом случае вектор магнитного момента $\vec{\mu}$ прецессирует (с точки зрения наблюдателя, находящегося во вращающейся системе координат) вокруг оси x (направление H_1) с угловой частотой γH_1 . В частности, если в начальный момент времени вектор $\vec{\mu}$ был направлен по оси z , то через время $t = \pi/\gamma H_1$ он изменит свое направление на противоположное. Если же частота ω далека от резонансной частоты ω_0 ($|\omega_0 - \omega| \gg \frac{\omega_0 H_1}{H_0}$) и поле H_1 значительно меньше поля H_0 , то $H_{\text{э}}$ близко

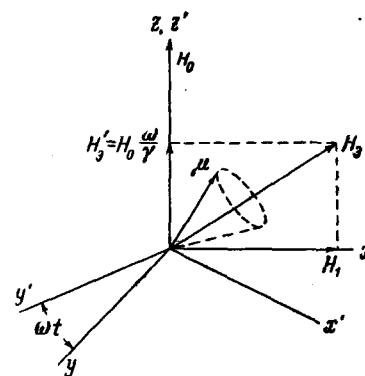


Рис. 1. Магнитные поля во вращающейся системе координат. Система $x'y'z'$ неподвижна; угол поворота системы xuz вокруг оси $z=z'$ равен ωt , где ω — частота вращения системы координат, совпадающая с частотой вращения вектора напряженности поля H_1 . $H_{\text{э}}'$ — эффективное поле во вращающейся системе координат при $H_1=0$. Вектор магнитного момента $\vec{\mu}$ во вращающейся системе при наличии поля H_1 прецессирует вокруг вектора $H_{\text{э}}$, лежащего в плоскости xz , с угловой частотой $\omega_{\text{э}} = \gamma H_{\text{э}}$.

по направлению к H_0 и в неподвижной системе координат (для которой ось z' совпадает с осью z вращающейся системы) движение вектора μ будет мало отличаться от ларморовской прецессии относительно постоянного магнитного поля H_0 ; иными словами, переменное поле H_1 не будет оказывать заметного влияния на движение магнитного момента.

Изложенный механизм представляет собой основу явления ЯМР. Рассмотрим вначале схему такого опыта (рис. 2). Образец O , содержащий большое число ядер, обладающих магнитными моментами, помещается в магнитное поле H_0 (перпендикулярное плоскости чертежа рис. 2). Так как энергия магнитных моментов во внешнем поле зависит от взаимной ориентации поля и магнитного момента, то в результате взаимодействия

между собой и взаимодействия с тепловым движением среды (поступательным и вращательным движением молекул, колебаниями кристаллической решетки и т. п.) несколько большее число ядерных магнитных моментов будет ориентировано по направлению поля H_0 чем в противоположном, энергетически менее выгодном, направлении; произойдет поляризация образца и суммарный магнитный момент всех содержащихся в образце ядерных магнитных моментов станет отличной от нуля величиной M_0 , направленной по оси z .

Заметим, что процесс поляризации происходит не мгновенно после включения магнитного поля H_0 ; его скорость определяется величиной взаимодействия ядерных моментов с тепловым движением среды и может быть приближенно охарактеризована величиной T_1 , носящей название

показывающей, за какое время магнитный момент образца достигнет своего равновесного значения M_0 . Для реальных образцов продольное время релаксации ядерных магнитных моментов колеблется в пределах от долей секунды до часов; так для магнитных моментов протонов чистой воды $T_1 \approx 2$ сек.; для магнитных моментов ядер Li в кристалле LiF оно достигает 50 минут.

Итак, мы поместим образец в поле H_0 и подождем, пока он поляризуется (т. е. пройдет время $t \gg T_1$). После этого мы включим генератор, работающий на частоте $\omega_0 = \gamma H_0$ и создающий в катушке 1 вращающееся магнитное поле H_1 (термин «вращающееся поле» употребляется в том смысле, что вектор напряженности переменного поля вращается относительно направления постоянного поля)*. Если генератор проработает

время t_1 равное $t_1 = \frac{\pi}{2\gamma_1 H_1}$, то за это время, согласно сказанному выше,

* На самом деле в катушке 1 создается осциллирующее поле, равное $2H_1 \cos \omega_0 t$; однако такое поле можно представить в виде суммы двух полей амплитуды H_1 , вращающихся в различные стороны с частотами ω_0 и $-\omega_0$; одно из них (с частотой $-\omega_0$) не оказывает влияния на движение магнитных моментов ядер, так как оно далеко от резонансного: $|\omega_0 - \omega_0| \gg \frac{\omega_0 H_1}{H_0}$ (см. выше).

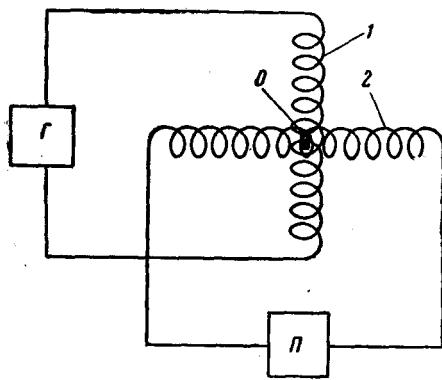


Рис. 2. Принципиальная схема эксперимента по ядерному магнитному резонансу.

G — генератор радиочастотных колебаний ($\omega \sim 10$ Мгц), O — образец, 1,2 — индуктивные катушки, P — приемник сигналов индукции. Приемник сигналов поглощения на схеме не показан

магнитные моменты ядер, которые в начальный момент были направлены по оси z , с точки зрения наблюдателя, находящегося во вращающейся системе координат, повернутся на 90° и их направления совпадут с направлением оси y . То же самое, очевидно, произойдет и с компонентами по оси z магнитных моментов всех других ядер образца. Следовательно, через время t_1 результирующий магнитный момент образца во вращающейся системе координат будет направлен по оси y и равен M_0 по абсолютной величине (при условии, что за время t_1 не сыграла существенной роли релаксация, т. е. при условии $t_1 \ll T_1$; так как величина гиromагнитного отношения порядка 10^4 эрстед $^{-1}$ сек $^{-1}$ и $H_1 \sim 10$ эрстед, то $t_1 \sim 10^{-5}$ сек.; таким образом это условие обычно хорошо выполняется; заметим, что при значениях H_1 порядка 10 эрстед условие $H_1 \ll H_0$ тоже хорошо выполняется, так как в опытах по ядерному магнитному резонансу H_0 обычно порядка 10^3 — 10^4 эрстед).

После того, как генератор перестал работать и переменное магнитное поле исчезло, магнитные моменты всех ядер образца прецессируют вокруг направления поля H_0 с угловой частотой $\omega_0 = \gamma H_0$. Поэтому прецессирует и суммарный магнитный момент образца M (направленный по оси y вращающейся системы координат). Вращение M создает переменное магнитное поле в катушке 2 (рис. 2), индуцирующее по закону Фарадея напряжение на зажимах катушки, которое после усиления поступает на приемник P . Наблюдающийся сигнал носит название сигнала свободной индукции.

Очевидно, что через время T_1 продольной релаксации сигнал исчезнет, так как образец за это время снова поляризуется и его суммарный магнитный момент будет направлен по оси z . Однако на самом деле, сигнал свободной индукции исчезнет еще раньше, чем через время T_1 . Это связано с тем, что скорость релаксации компоненты суммарного магнитного момента образца, перпендикулярной к направлению поля H_0 больше (или равна) скорости релаксации продольной (параллельной H_0) компоненты. Легко понять физическую причину этого. Допустим, что поле H_0 несколько неоднородно в объеме образца. В качестве меры неоднородности поля можно взять величину $\Delta H = \sqrt{\frac{1}{(H_0 - \bar{H}_0)^2}}$ причем черта означает, что мы берем среднее значение данной величины по объему образца; величина ΔH характеризует, насколько сильно значения поля H_0 могут отличаться от среднего значения постоянного магнитного поля в образце \bar{H}_0 . (В тех случаях, когда ΔH мало и влияние неоднородности поля не играет заметной роли, мы в дальнейшем будем вместо \bar{H}_0 писать просто H_0). В описанном выше опыте магнитные моменты ядер, находящихся в несколько различных полях H_0 , под действием переменного поля повернутся на несколько различные углы; разница, однако, будет невелика — порядка $\Delta H / \bar{H}_0$. Поэтому сразу же после включения генератора Γ картина останется приблизительно прежней: суммарный магнитный момент образца направлен по оси y и примерно равен M_0 по абсолютной величине. Однако после выключения генератора магнитные моменты ядер, находящихся в разных полях H_0 , прецессируют с несколько различными частотами. Поэтому даже при отсутствии продольной релаксации через время, порядка разности периодов ларморовской прецессии магнитных ядер, т. е. равное $\frac{1}{\gamma \Delta H}$, перпендикулярная к H_0 компонента суммарного магнитного момента образца исчезнет. Даже если поле H_0 идеально однородно, существует еще и внутреннее магнитное поле, обусловленное наличием магнитных моментов ядер. Это поле существенно неоднородно и поэтому вызывает релаксацию поперечной компоненты суммарного магнитного момента образца, хотя и не влияет на релаксацию продольной компоненты. С другой стороны, причина, обуславливающая релаксацию продольной компоненты (взаимодействие с тепловым

движением окружающей среды) вызывает и релаксацию поперечной компоненты. Поэтому скорость релаксации поперечной компоненты обычно больше, чем скорость релаксации продольной (и, соответственно, время поперечной релаксации T_2 меньше, чем T_1) *; так, для магнитных моментов ядер в кристалле LiF величина T_2 измеряется миллисекундами, в то время как T_1 порядка многих минут. Существует, однако, большой класс веществ, для которых $T_1 = T_2$. Сюда относятся газы и большинство жидкостей при комнатной температуре. Дело в том, что для этих веществ локальные поля быстро меняются в результате теплового движения. Если эти изменения происходят очень быстро по сравнению с частотой ларморовской прецессии ω_0 (при $H_0 \sim 10^3$ эрстед величина $\omega_0 \sim 10$ Гц), то за время одного оборота вокруг H_0 магнитный момент ядра испытает действие множества различных случайных значений локального поля, так что в среднем его ларморовская частота не изменится. Заметим, что и в жидкостях наблюдаются случаи, когда $T_2 \neq T_1$; это свидетельствует об уменьшении подвижности молекул (увеличение вязкости, появление квазикристаллической структуры, комплексообразование и т. п.).

Изложенный механизм релаксации только качественно описывает происходящие в действительности процессы с точки зрения классической физики. Сколько-нибудь точное их описание невозможно без применения квантовой механики^{4, 5}, обнаруживающей ряд дополнительных, не имеющих классических аналогов, эффектов, ведущих к релаксации. Нужно заметить, что хотя изучению ядерной магнитной релаксации посвящено много работ, полного теоретического решения этой задачи, позволяющего делать достаточно точные количественные выводы, основанные на опыте, еще нет.

Сигнал свободной индукции, о котором мы говорили выше, получается при условии, что время эксперимента значительно меньше, чем T_1 и T_2 . К этому же классу опытов принадлежат эксперименты по спиновому эху⁶⁻⁸. Их сущность состоит в следующем.

Поместим образец в неоднородное магнитное поле H_0 , причем неоднородность поля такова, что за ее счет убывание поперечной компоненты суммарного магнитного момента \vec{M} происходит гораздо быстрее, чем за счет внутренних релаксационных процессов. После того, как переменное поле повернет вектор M на 90° , магнитные моменты отдельных ядер, как мы видели, вследствие неоднородности поля будут прецессировать с несколько различными частотами. Через некоторое время τ ($\tau \ll T_1, T_2$), за которое сигнал свободной индукции затухнет, мы снова повторим включение генератора G . Пока включен генератор, магнитный момент каждого из ядер поворачивается относительно оси x вращающейся системы координат. Можно подобрать такую продолжительность вторичного включения генератора, что фазы прецессии ядерных моментов изменятся на обратные. Так как их ларморовские частоты не изменились, то через время τ после второго импульса переменного магнитного поля магнитные моменты всех ядер снова будут направлены так же, как и после первого импульса, и приемник катушки 2 зарегистрирует сигнал свободной прецессии, форма которого зависит от распределения неоднородностей внешнего поля H_0 в образце. Это явление и называется спиновым эхом. Можно дать следующую наглядную иллюстрацию спинового эха.

Представьте себе, что со старта выбежало одновременно несколько бегунов (первый импульс генератора). Хотя в момент старта все бегуны

* Так как скорости продольной и поперечной релаксации различны, то в процессе релаксации абсолютная величина суммарного магнитного момента всех ядер образца может изменяться; именно поэтому для описания релаксации требуется по меньшей мере два параметра: T_1 и T_2 .

находились одновременно на одной линии, через некоторое время они будут находиться в разных местах беговой дорожки, достаточно далеко друг от друга, вследствие разности их скоростей (затухание сигнала свободной прецессии). Пусть теперь в момент τ каждый из бегунов повернулся назад, продолжая бежать с прежней скоростью (второй импульс генератора). Очевидно, что ровно через время τ после поворота все бегуны одновременно снова окажутся на линии старта (сигнал спинового эха). На этой же модели можно пояснить, почему форма эта зависит от распределения неоднородностей постоянного магнитного поля, определяющих величины разностей ларморовских частот моментов отдельных ядер. Действительно, если разности скоростей наших бегунов велики, то на обратном пути они будут на близких расстояниях друг от друга лишь неподалеку от линии старта (сигнал будет узким). Если же все они бегают примерно одинаково, то уже задолго до старта они будут близко друг от друга (широкий сигнал).

К другой группе опытов по ядерному магнитному резонансу относится явление ядерного магнитного поглощения. В этих опытах время эксперимента значительно больше времен релаксации T_1 и T_2 ; генератор I' работает постоянно, а не импульсно. Поэтому магнитные моменты ядер все время прецессируют вокруг направления поля H_1 (во вращающейся системе). Такая прецессия стремится сравнять число моментов, ориентированных по полю и против поля H_0 (т. е. находящихся в энергетически выгодных и невыгодных положениях), а процессы релаксации непрерывно стремятся поляризовать образец и восстановить нарушенное переменным полем равновесие системы магнитных моментов с тепловым движением среды. Поэтому происходит передача энергии от переменного магнитного поля к магнитным моментам ядер и от них — к тепловому движению среды; образец нагревается. Разумеется, реальное нагревание образца очень мало, так как энергия теплового движения молекул при нормальных температурах значительно больше, чем энергия взаимодействия магнитных моментов ядер с полем H_0 . Однако при помощи современных усилителей можно наблюдать утечку энергии из катушки I (утечка происходит только при выполнении резонансного условия $\omega = \omega_0$). Изменяя частоту генератора или, что приводит к тому же результату, величину поля H_0 можно получить спектр ядерного магнитного поглощения (или индукции, если наблюдать сигнал в катушке 2), т. е. измерить расстояния между уровнями энергии системы ядерных магнитных моментов. В принципе это явление не отличается от снятия оптических спектров поглощения или испускания.

Остановимся теперь на некоторых основных применениях метода ЯМР.

Прежде всего, так как резонансная частота $\omega_0 = \gamma H_0$, то измерение значений величин ω_0 и H_0 позволяет определить гиromагнитное отношение ядра γ . Однако экспериментальное измерение величины магнитного поля представляет собой сложную задачу, и в настоящее время может быть произведено лишь с небольшой степенью точности; гораздо точнее удается измерять резонансную частоту. Поэтому погрешность в измерении магнитного поля определяет и степень точности абсолютных измерений гиromагнитных отношений ядер. Если же при одном и том же значении постоянного магнитного поля измерены резонансные частоты для двух различных ядер, то их отношение не зависит от H_0 и равно, очевидно, отношению величин γ для этих ядер. Казалось бы, степень точности таких относительных измерений величин γ должна определяться степенью точности измерения резонансных частот. Однако обычно это не так. Легко понять, что неоднородность поля H_0 приводит к расширению линии магнитного резонансного поглощения (так как ядра, находящиеся в несколько различных полях, обнаруживают поглощение при несколько различных частотах), что ведет к уменьшению разрешаю-

щей способности прибора. К уменьшению точности приводит и нестабильность магнитного поля. Создание магнитов с высокой стабильностью и малой неоднородностью поля представляет собою сложную техническую задачу. Тем не менее, в настоящее время существуют ядерные магнитные спектрометры, разрешающая способность которых достигает величины 10^8 ; это означает, что возможно различить экспериментально две резонансные частоты, отстоящие друг от друга на доли герца, в то время как каждая из них есть величина порядка 10 Гц .

При измерениях резонансных частот ядер было обнаружено, что значение резонансной частоты зависит от того, в какую молекулу входит данное ядро и какое положение в молекуле оно занимает. Смещение резонансной частоты, зависящее от строения молекулы, получило название химического сдвига, объясняющегося тем, что ядро в молекуле окружено электронной оболочкой, в которой, как известно, под влиянием внешнего поля H_0 индуцируется диамагнитный момент, создающий дополнительное магнитное поле $-H'$ в том месте, где находится интересующее нас ядро. Поле H' пропорционально полю H_0 : $H' = -\sigma H_0$ можно сказать, что ядро испытывает магнитное экранирование: оно на самом деле находится не в поле H_0 , а в поле $H'_0 = (1 - \sigma)H_0$. Постоянная ядерного магнитного экранирования σ различна для различных молекул и для различных положений ядра в молекуле; следовательно, будет различным эффективное постоянное магнитное поле H'_0 , а потому и резонансная частота $\omega_p = \gamma H'_0$. Так как постоянная магнитного экранирования σ зависит от электронного строения молекулы, изучение химических сдвигов представляет исключительный интерес с точки зрения молекулярной физики и физической химии⁹. Приведем несколько примеров.

Прежде всего, изучением химических сдвигов можно пользоваться в аналитических целях, аналогично оптическому спектральному анализу: систематизируя положение в спектре ядерного магнитного резонанса линий отдельных молекул и групп атомов, мы можем затем установить по наличию этих линий присутствие в образце интересующих нас групп атомов, а по интенсивности линий определить их концентрацию. В настоящее время этот метод развит сравнительно слабо и обладает меньшей точностью, чем другие аналитические методы; однако он имеет то большое преимущество (как и все ядерные магнитные измерения), что в процессе измерения практически не изменяет химической природы молекул, равно как и характера их движения, чего нельзя сказать, например, об эмиссионном спектральном анализе.

Другое важное приложение метода ядерной магнитной спектроскопии состоит в определении структур различных изомеров. Для иллюстрации идей способа определения структуры рассмотрим пример ядерного магнитного спектра протонов этилового спирта C_2H_6O (рис. 3). Спектр состоит из трех линий, указывающих на три возмож-



Рис. 3. Ядерный магнитный спектр этилового спирта (химические сдвиги). Линии 1, 2 и 3 соответствуют протонам групп CH_3 , CH_2 и OH

ных химически неэквивалентных положений протона. Далее, так как площади линий (их интегральные интенсивности) относятся, как 3 : 2 : 1, заключаем, что также должны относиться числа протонов в первом, втором и третьем химически неэквивалентных положениях. Наконец, зная, что общее число протонов в молекуле равно 6, мы приходим к следующей структуре: $CH_3—CH_2—OH$. В нашем случае структуру молекулы можно установить, разумеется, и без помощи ЯМР, но в более сложных молекулах этот метод оказался очень плодотворным.

Наконец, измерение химических сдвигов позволяет получить некото-

рую информацию о строении электронной оболочки молекулы. Однако эффективное использование многочисленных экспериментальных данных по химическим сдвигам невозможно без теоретических расчетов постоянных экранирования. Имеется значительное количество работ по этому вопросу, однако вследствие больших математических трудностей сколько-нибудь строгое вычисление постоянных экранирования, по-видимому, невозможно без применения электронно-счетных машин.

Помимо химических сдвигов, в спектрах ядерного магнитного резонанса наблюдаются расщепления линий, обусловленные взаимодействием магнитных моментов различных ядер молекулы. Мы уже говорили, что прямое взаимодействие магнитных моментов ядер (т. е. взаимодействие магнитного момента ядра с полем, создаваемым магнитным моментом другого ядра) приводит к релаксационным явлениям. Это взаимодействие уширяет линию, но не дает расщепления, так как его величина зависит от ориентации молекулы относительно внешнего поля H_0 . Расщепление обусловлено тем, что магнитный момент ядра поляризует электронную оболочку молекулы, вследствие чего создается добавочное магнитное поле в том месте, где находится другое ядро; это поле не зависит от внешнего поля H_0 . Величина расщепления, обусловленного этим «косвенным» механизмом взаимодействия, как и величина постоянной ядерного магнитного экранирования, зависит от строения электронной оболочки молекулы, поэтому ее изучение открывает новый путь в изучении структуры молекул. Примеры спектров, в которых видно такое расщепление, а также подробную библиографию по вопросам магнитного резонанса можно найти в работах¹⁰⁻¹².

Как мы уже говорили, в кристаллах величина T_2 времени релаксации поперечной компоненты суммарного магнитного момента образца значительно меньше, чем в жидкостях; наличие неоднородных локальных магнитных полей обуславливает появление в кристаллах очень широких (по сравнению с жидкостями) линий, форма которых характеризует распределение неоднородностей поля. Если неоднородности вызваны только магнитными моментами соседних ядер, то удается установить связь между формой линии и положением ядер в решетке. Это обстоятельство позволило в ряде кристаллов определить положение протонов с точностью, не уступающей нейтронографии (по рентгенограммам положение протона, вследствие его малой массы, установить не удается).

При возникновении в образце быстрых движений отдельных частиц локальные неоднородности магнитного поля усредняются и линии ЯМР значительно суживаются. Это явление наблюдается в кристаллах, если некоторые группы атомов начинают вращаться. Наблюдая изменение ширины линии в зависимости от температуры, можно делать заключения о характере внутренних движений в кристалле.

Рассмотрим, наконец, интересный эффект, наблюдающийся при химическом обмене в жидкостях¹³. Если в жидкости установилось химическое равновесие $\text{AH} \rightleftharpoons \text{HB}$, то частота обмена протона между группами А и В влияет на форму линии этого протона в магнитном спектре. Действительно, если частота обмена достаточно мала (в предельном случае протоны вовсе не обмениваются), то протоны молекул АН дадут резонансную линию на частоте ω_{pA} , а протоны молекул НВ — на частоте ω_{pB} ($\omega_{pA} \neq \omega_{pB}$ вследствие химического сдвига). Но если частота обмена значительно больше разности частот $\omega_{pA} - \omega_{pB}$, то положение меняется. Что при этом произойдет, легко понять, рассматривая поведение магнитного момента протона с точки зрения наблюдателя, находящегося в системе координат, вращающейся с частотой $\frac{1}{2}(\omega_{pA} + \omega_{pB})$. Когда протон находится в молекуле АН его магнитный момент в выбранной системе координат прецессирует с частотой $\frac{1}{2}(\omega_{pA} - \omega_{pB})$; когда же протон находится в НВ его момент прецессирует

с той же частотой, но в обратном направлении. Поэтому, если обмен протона происходит с много большей частотой, чем частоты его прецессий во вращающейся системе, магнитный момент протона в этой системе остается неподвижным. Следовательно, в спектре будет наблюдаться только одна линия при частоте $\frac{1}{2}(\omega_{pA} + \omega_{pB})$.

Если же частота обмена протона сравнима с $\omega_{pA} - \omega_{pB}$, то в спектре наблюдается промежуточная форма линии, зная которую можно вычислить частоту химического обмена протона.

Вскоре после появления метода ядерного магнитного резонанса его начали применять для изучения полимеров. Удалось получить интересные результаты относительно структуры кристаллических и застеклованных полимеров. Например, Паулес¹⁴ установил, что в застеклованном полизобутилене (повторяющаяся единица $(\text{CH}_3)_2\text{—CH}_2$) расстояние между атомами водорода, входящими в CH_3 -группы, принадлежащие соседним повторяющимся единицам, может быть меньше двойного вандер-ваальсового радиуса атома водорода. В последнее время выяснилось, что на ширину линии ядерного магнитного резонанса влияет стереорегулярность полимеров (т. е. регулярность в расположении боковых групп), что открывает возможность изучения этого важного свойства при помощи ЯМР.

Большая часть работ по применению ЯМР к полимерам посвящена исследованию теплового движения в полимерах (см. обстоятельный обзор Слихтера¹⁵). Выше рассказывалось, что тепловое движение приводит к сужению линии ЯМР и изменению времен релаксации T_1 и T_2 . Поэтому, изучение температурной зависимости времен релаксации и ширины линии позволяет делать заключения о характере теплового движения и переходах между твердым и жидким состояниями, т. е. о кристаллизации и стекловании. Результаты исследований оказались в общем согласии с данными механических и диэлектрических испытаний, но в то же время стало ясно, что метод ЯМР дополняет другие методы изучения молекулярного движения. В отличие от диэлектрического метода ЯМР пригоден и тогда, когда в веществе нет полярных групп. Наложение магнитного поля не оказывается на молекулярном движении, чего никак нельзя сказать о механическом и электрическом полях.

Исследование температурной и частотной зависимости времен релаксации в полимерах^{16, 17} показывает также сложный характер молекулярного движения в полимерах. В частности, при повышении температуры расплавов полимеров значения времен T_1 и T_2 не сближаются, как это имеет место у низкомолекулярных жидкостей (см. выше).

Кристаллические полимеры, как известно, практически не бывают закристаллизованы полностью: они содержат определенное количество аморфного вещества. При температурах выше температуры стеклования и ниже температуры плавления аморфная часть находится в жидком состоянии и дает, следовательно, узкую линию магнитного резонанса, кристаллическая же часть, напротив, дает широкую линию. Результирующая линия имеет сложную форму, являясь наложением узкой и широкой линий. В ряде случаев удается разделить узкую и широкую составляющие и по их площадям определить степень кристалличности. К сожалению, этот метод определения степени кристалличности имеет ограниченную применимость, так как не всегда возможно разделить узкую и широкую линии.

Линии, состоящие из узкой и широкой части, наблюдаются также и в случае полимеров, содержащих низкомолекулярную составляющую, молекулы которой более подвижны, чем молекулы полимера¹⁸. В процессах полимеризации, поперечного сшивания характер молекулярного движения меняется, и поэтому оказывается возможным изучение кинети-

ки таких процессов методом ЯМР. Но нужно иметь в виду, что ширина линии и времена релаксации могут характеризовать полимеры лишь со сравнительно малым молекулярным весом. Дело в том, что в длинных молекулах ширина линии определяется не движением молекулы как целого, а движением таких ее отрезков, пространственная ориентация которых независима, т. е. движением сегментов.

Ввиду большой вязкости расплавов полимеров наблюдать спектры ЯМР и измерять химические сдвиги можно только в растворах. Работы, показывающие возможность получать хорошо разрешенные спектры ядерного магнитного резонанса в полимерных растворах появились только в 1959 г.^{19, 20}.

В заключение скажем несколько слов о возникшем недавно методе двойного электронно-ядерного резонанса. Этот метод применяется при исследовании образцов, не являющихся диамагнитными, т. е. образцов, содержащих значительное количество неспаренных электронных спинов (и, следовательно, электронных магнитных моментов, которые в 10³ раз больше, чем магнитные моменты ядер). Очевидно, что локальные магнитные поля в этом случае очень велики и линия ядерного магнитного резонанса становится настолько широкой, что наблюдать ее невозможно. С другой стороны, линии спектров электронного парамагнитного резонанса²⁰ настолько широки, что различить компоненты, соответствующие энергетическим уровням спинов отдельных ядер, тоже нельзя. Поэтому для получения данных об уровнях энергии ядерных спинов можно попытаться воздействовать при помощи переменного магнитного поля одновременно на электронные и ядерные магнитные моменты. Именно это и делается в методе двойного резонанса.

Таким образом, сущность метода двойного резонанса состоит в том, что во время наблюдения линии электронного резонанса (т. е. при поглощении энергии электромагнитного поля, связанной с электронными магнитными моментами) мы наложим на образец дополнительное переменное магнитное поле с частотой, соответствующей частоте ларморовской прецессии ядерных магнитных моментов. Вследствие взаимодействия магнитных моментов ядер и электронов это приведет к изменению сигнала электронного резонанса, что возможно обнаружить экспериментально. Следовательно, варьируя частоту переменного магнитного поля вблизи области ларморовских частот ядерных магнитных моментов, мы сможем определить интересующие нас частоты ядерного резонанса по спектрам электронного парамагнитного резонанса. Поскольку наблюдаемый эффект обусловлен взаимодействием магнитных моментов ядер и электронов, можно, таким образом, делать заключения о характере движения электронов в исследуемом образце. Такие исследования были проведены Фехером; они позволили с большой степенью точности определить характер распределения электронной плотности в парамагнитном кристалле.

Мы ограничились только некоторыми приложениями метода ядерного магнитного резонанса для изучения строения вещества. Тем не менее, уже из сказанного можно понять, как широки возможности этого метода. И нет сомнения, что ядерный магнитный спектрометр в ближайшем будущем станет таким же привычным прибором в наших лабораториях, как и спектрометр оптический.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bloch, Phys. Rev., 70, 460 (1946).
2. N. Ramsey, Nuclear Moments, London, 1953.
3. N. Bloemberger, Nuclear magnetic relaxation, Leiden, 1948.
4. F. Bloch, Phys. Rev., 102, 98 (1956); 89, 728 (1953); 105, 1206 (1957).
5. J. Van Vleck, там же, 74, 1168 (1948).
6. E. Hahn, там же, 80, 580 (1950).
7. E. Tappes, там же, 98, 1104 (1955).

8. E. Hahn, D. Maxwell, там же, 88, 1070 (1952).
9. N. Ramsey, там же, 77, 567 (1950); 78, 699 (1951); 83, 540 (1951); 86, 243 (1952).
10. Н.Ф.Чемберлен, Усп. химии, 28, 1353 (1959).
11. T. A. Pople, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New-York—London, 1959.
12. G. Pake, Solid State Physics, 2, 1 (1956).
13. H. Gutowsky, D. McCall, C. Slichter, J. Chem. Phys., 21, 279 (1953).
14. J. G. Powles, Proc. Phys. Soc. (London), B 69, 281 (1956).
15. W. P. Slichter, Fortschr. Hochpol.—Forsch., 1, 35 (1958).
16. A. W. Nolle, J. J. Billings, J. Chem. Phys., 30, 84 (1959).
17. J. G. Powles, K. Luszczynsky, Physica, 25, 455 (1959).
18. P. L. Jain, J. Polymer Sci., 36, 443 (1959).
19. A. Odajima, J. Phys. Soc. Japan, 14, 777 (1959).
20. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich, J. Polymer Sci., 38, 73 (1959).
21. Д. Инграам, Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах, ИЛ, 1959.

Институт химической физики
АН СССР