

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЯДЕРНОГО ПАРАМАГНЕТИЗМА

Н. М. Померанцев

ВВЕДЕНИЕ

Динамический метод изучения ядерного парамагнетизма¹ в отличие от статического² получил за последнее время широкое распространение. Достаточно указать, что за период с 1946 по 1953 г. было опубликовано свыше 300 работ, посвящённых этому методу. Такой успех динамического метода обусловлен тем, что его применение открывает новую область в исследовании вещества. В то время как статический метод не позволяет при обычных температурах ($\sim 300^{\circ}$ К) обнаружить компоненту намагниченности, обусловленную парамагнетизмом ядер, динамический метод, основанный на резонансных свойствах ядерных магнитных моментов, позволяет вести наблюдение за поведением этой компоненты в переменном магнитном поле, в широком интервале температур, с твёрдыми, жидкими и газообразными веществами.

Основы динамического метода были заложены ещё в 1913 г. В. К. Аркадьевым³, который наблюдал зависимость магнитной проницаемости ферромагнетиков от частоты в переменном электромагнитном поле. Первые успешные эксперименты по наблюдению резонансного поглощения и дисперсий радиоволн в веществе, вызванных наличием магнитного момента у атомных ядер, были осуществлены Е. Персеплом¹⁵ и независимо Ф. Блохом⁷ (1946 г.). Используя динамический метод Ф. Блоха, С. Д. Гвоздовер и А. А. Магазаник⁴ изучали парамагнетизм атомных ядер и произвели дальнейшую разработку теории, объясняющей форму наблюдаемых в эксперименте сигналов (1950 г.).

Сущность динамического метода изучения ядерного парамагнетизма заключается в том, что, помимо постоянного магнитного поля, обуславливающего парамагнитную поляризацию ядер, на образец вещества действует радиочастотное магнитное поле, перпендикулярное постоянному (рис. 1).

1 *

Если частота радиочастотного поля близка к частоте лармовой прецессии ядерных магнитных моментов, то радиочастотное поле возбуждает прецессию результирующего вектора ядерной намагниченности *) вокруг направления магнитного поля (рис. 1). Амплитуда этой прецессии будет тем больше, чем лучше совпадают частоты.

Прециссионное движение результирующего вектора ядерной намагниченности наводит переменную электродвижущую силу в катушке радиочастотного контура, в которой помещён образец. Эта эдс может быть усиlena при помощи специальных радиоприёмных устройств. Таким образом, оказывается возможным наблюдать резонансное поглощение и дисперсию радиоволн в веществе, обусловленную частотной зависимостью ядерной компоненты магнитной восприимчивости. Периодически и сравнительно медленно изменяя в небольших пределах напряжённость постоянного магнитного поля, около её резонансного значения можно

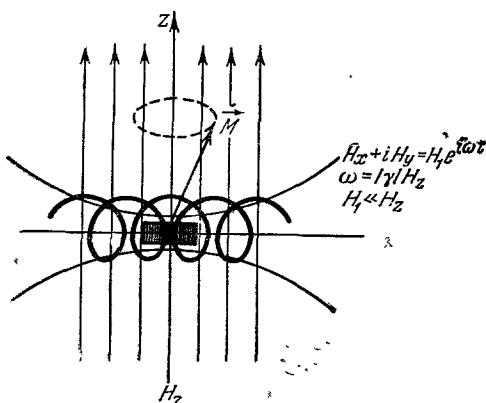


Рис. 1. Магнитные поля, налагаемые на образец в экспериментах по магнитному резонансу атомных ядер.

получить периодическое возникновение резонанса и развернуть затем процесс возникновения резонансных сигналов на экране электронного осциллографа. Вместо изменения напряжённости магнитного поля можно также периодически менять частоту радиочастотного поля.

Динамический метод, основываясь на резонансных свойствах ядерных магнитных моментов, позволяет вести наблюдение за поведением ядерной компоненты намагниченности, сведя влияние остальных компонент к незначительному, нерезонансному воздействию на систему ядерных магнитных моментов. Важнейшим достоинством метода является то, что он позволяет по известной из условий резонанса частоте лармовой прецессии очень точно определять гиромагнитные отношения атомных ядер.

Основная трудность эксперимента заключается в необходимости наблюдения ничтожно малых эдс, сравнимых с шумами схем,

*) Результирующим вектором ядерной намагниченности мы будем называть суммарный магнитный момент единицы объёма вещества, обусловленный парамагнетизмом атомных ядер. Частота лармовой прецессии равна $\omega = \gamma H_0$, где γ — гиромагнитное отношение и H_0 — напряжённость постоянного магнитного поля.

в присутствии на несколько порядков более сильного радиочастотного поля. Другая экспериментальная трудность заключается в необходимости иметь очень однородное магнитное поле, поскольку ширина резонансных линий очень мала и может в отдельных случаях быть порядка тысячных долей эрстеда.

В работах различных авторов динамический метод изучения ядерного парамагнетизма называется различно: «ядерная индукция» (Ф. Блох), «ядерное магнитное резонансное поглощение» (Е. Персеппел, Н. Бломберген), «магнитный резонанс атомных ядер» (С. Д. Гвоздевер). Несмотря на это, сущность всех подобных экспериментов сводится к описанному выше возбуждению прецессии результирующего вектора ядерной намагниченности. Мы будем употреблять последнее название, которое, как нам кажется, лучше других выражает сущность явления.

В настоящее время изучение проблемы идёт по следующим направлениям: измерение магнитных моментов атомных ядер, исследование релаксационных процессов, имеющих место при движении системы ядерных магнитных моментов в переменном магнитном поле, исследование магнитного экранирования ядер, исследование структуры кристаллов и молекул, применение магнитного резонанса атомных ядер для целей прецизионного измерения и стабилизации магнитного поля.

Цель настоящего обзора заключается том, чтобы ознакомить читателя с основными теориями магнитного резонанса атомных ядер и физическими представлениями, связанными с этим явлением, а также дать изложение основных экспериментов, характеризующих каждое из перечисленных выше направлений.

I. ТЕОРИИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА АТОМНЫХ ЯДЕР

§ 1. Феноменологические теории

На основе качественных представлений, подобных изложенным во введении, может быть построена феноменологическая теория, описывающая поведение результирующего вектора ядерной намагниченности в переменном магнитном поле. В статическом случае при отсутствии переменного поля может быть легко рассчитана компонента магнитной восприимчивости, обусловленная ядерным парамагнетизмом. Расчёт, основанный на применении статистического распределения Больцмана, приводит к выражению, аналогичному закону Кюри для парамагнетиков (см., например⁵, стр. 68 и 135):

$$\chi_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2I(I+1)}{3kT}, \quad (1)$$

где N — число частиц, γ — гиромагнитное отношение, \hbar — постоянная Планка, I — спин частицы, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура.

В динамическом случае, как впервые показал В. К. Аркадьев⁶, следует ввести комплексную магнитную восприимчивость. Обычные формулы (в которых \mathbf{M} в нашем случае — результирующий вектор ядерной намагниченности)

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}, \quad \mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad \mathbf{B} = (1 + 4\pi\chi) \mathbf{H}, \quad (2)$$

для магнитного поля вида

$$H_x + iH_y = H_1 e^{-i\omega t}, \quad H_z = H_z(t), \quad (3)$$

и в предположении

$$M_x + iM_y = (u - iv) e^{-i\omega t} \quad (4)$$

принимают вид

$$B_x + iB_y = \mu (H_x + iH_y) = \left[1 + 4\pi \left(\frac{u - iv}{H_1} \right) \right] H_1 e^{-i\omega t}. \quad (5)$$

Величина

$$\chi = \chi' - i\chi'' = \frac{u - iv}{H_1} \quad (6)$$

и будет комплексной ядерной магнитной восприимчивостью.

Как видно из выражений (3) и (4), величины u и v , пропорциональные действительной и мнимой части ядерной магнитной восприимчивости, являются компонентами результирующего вектора ядерной намагниченности в системе координат, врачающейся с частотой ω вокруг оси z . Их иногда называют соответственно дисперсией и поглощением.

Для расчёта комплексной восприимчивости уже нельзя использовать выражений, справедливых в статическом случае, поскольку в переменном магнитном поле появляется вероятность перехода из одного энергетического состояния в другое, тем большая, чем ближе частота радиочастотного поля к частоте ларморовой прецессии ядерных магнитных моментов. Ф. Блохом⁷ предложена система уравнений, дающая зависимость компонент результирующего вектора ядерной намагниченности от времени. Первоначально эта система была получена на основе классических представлений, и лишь впоследствии⁸ показано, что к ней ведут также законы квантовой механики, если использовать ряд приближений. Блох исходит из обычного закона классической механики для момента количества движения: производная момента количества движения по времени равна сумме моментов действующих сил. Если учесть только действие внешнего магнитного поля, то уравнения будут иметь вид

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{MH}], \quad (7)$$

где \mathbf{M} — результирующий вектор ядерной намагниченности, γ — гиromагнитное отношение и \mathbf{H} — напряжённость магнитного поля. В⁹ показано, что (7) соответствующей заменой переменных может

быть преобразовано в уравнения Паули для невзаимодействующих частиц со спином $\frac{1}{2}$. Эквивалентность квантового и классического решений данной задачи для случая свободных частиц доказывается, таким образом, без всяких допущений.

Однако система ядерных магнитных моментов, помимо внешнего поля, находится под влиянием сил взаимодействия, которые приводят (по Блоху) к возникновению в системе релаксационных процессов. Это вызывает необходимость добавить в правую часть (7) члены, которые в классической трактовке играют роль моментов сил взаимодействия системы ядерных магнитных моментов с окружающей средой.

Уравнения принимают вид

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{MH}] - i \frac{M_x}{T_2} - \mathbf{j} \frac{M_y}{T_2} - \mathbf{k} \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (8)$$

где $M_0 = \chi_0 H_z$ — равновесное значение результирующего вектора ядерной намагниченности. О величинах T_1 и T_2 см. ниже. Переход к компонентам u и v , наблюдаемым экспериментально, осуществляется при помощи подстановок (3) и (4).

В координатной записи уравнения для компонент u и v имеют вид

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + (\gamma |H_z - \omega|) v = 0, \quad (9)$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - (\gamma |H_z - \omega|) u + \gamma |H_1 M_z| = 0, \quad (9)$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} + \gamma |H_1 v| = 0.$$

Величины T_1 и T_2 , фигурирующие в уравнениях (8) и (9), носят название времён релаксации.

Время T_1 , характеризующее процесс обмена энергией между системой ядерных магнитных моментов и другими степенями свободы (магнитными моментами молекул, парамагнитных ионов и т. п.) и выражющее стремление компоненты M_z результирующего вектора намагниченности к равновесному значению M_0 , получило название продольного времени релаксации. Время T_2 получило название поперечного времени релаксации. Помимо процессов теплобмена, оно связано с нарушением синфазности прецессии системы ядерных магнитных моментов в постоянном магнитном поле, происходящим благодаря взаимодействию ядерных магнитных моментов друг с другом. T_2 выражает, таким образом, стремление поперечной компоненты результирующего вектора ядерной намагниченности к убыванию в постоянном поле.

Теоретически значения времён релаксации T_1 и T_2 не рассчитываются, благодаря чему теория может быть названа феноменологической.

Для сравнения теории с экспериментом необходимо иметь решение системы (9) для компонент u и v . Система (9) является линейной неоднородной и содержит члены, пропорциональные компонентам u и v . Благодаря этим членам решение однородной системы будет иметь экспоненциально затухающие множители, т. е. будет иметь место процесс установления сигналов. Установившийся процесс будет, очевидно, описываться решением неоднородной системы, если начальный момент времени считать достаточно далёким ($t_0 \rightarrow -\infty$). Экспериментально могут наблюдаться как установившиеся процессы, так и неустановившиеся. В соответствии с этим форма сигналов будет определяться тем или другим решением.

Ввиду наличия в системе уравнений (9) нескольких параметров доведение её решения до численного результата при произвольном значении параметров связано с большими вычислительными трудностями, и табулирование функций, представляющих собой решения, практически трудно выполнимо. Поэтому в настоящее время имеются приближённые решения для ряда частных случаев^{10, 11, 12, 13, 14, 73}. Решение системы (9) в наиболее общем виде дано в работе С. Д. Гвоздовера и А. А. Магазаника⁴. Связь системы уравнений (7) с уравнениями Риккати и Хилла, а также переход от уравнений (7) к квантовомеханическим уравнениям Паули найдены в работе⁹. Решения уравнений (9) для синусоидальной модуляции продольной компоненты магнитного поля даны в работе¹⁰.

Прежде чем рассматривать наиболее общее решение, полученное С. Д. Гвоздовером и А. А. Магазаником⁴, остановимся на решении неоднородной системы (9) в случае $H_z = H_0 = \text{const}$, которое хорошо иллюстрирует резонансный характер воздействия радиочастотного поля на систему ядерных магнитных моментов. Из (9) легко видеть, что частным решением неоднородной системы (которая в этом случае превращается в систему с постоянными коэффициентами) будет постоянная, так что

$$\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0. \quad (10)$$

Подставив эти значения в (9), найдём:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{M_0 |\gamma| H_1 T_2^2 (|\gamma| H_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (|\gamma| H_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}, \\ v &= - \frac{M_0 |\gamma| H_1 T_2}{1 + T_2^2 (|\gamma| H_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}, \\ M_z &= \frac{M_0 [1 + T_2^2 (|\gamma| H_0 - \omega)^2]}{1 + T_2^2 (|\gamma| H_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Если выполняется условие

$$(\gamma H_1)^2 T_1 T_2 \ll 1, \quad (12)$$

что возможно в случае слабого радиочастотного поля, то решение принимает вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{u}{M_0 |\gamma| H_1 T_2} &= \frac{\delta}{1 + \delta^2}, \\ \frac{v}{M_0 |\gamma| H_1 T_2} &= -\frac{1}{1 + \delta^2}, \\ M_z &= M_0, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где $\delta = T_2 (|\gamma| H_0 - \omega)$ — величина, пропорциональная разности между лармовой частотой прецессии ядерных магнитных моментов и частотой радиочастотного поля.

Графики кривых $\frac{\delta}{1 + \delta^2}$ и $\frac{1}{1 + \delta^2}$ представлены на рис. 2.

Из графиков видно, что функция $u(\delta)$ имеет вид кривой дисперсии, а функция $v(\delta)$ — кривой поглощения. Указанную форму кривой поглощения принято называть лоренцевой.

При увеличении напряженности радиочастотного поля наступает явление насыщения, ведущее к уменьшению сигнала.

При этом благодаря повышению температуры системы ядерных магнитных моментов уменьшается поглощение системой энергии из радиочастотного поля. Это можно проиллюстрировать при помощи решения (11), которое при резонансе имеет вид

$$\left. \begin{aligned} u &= 0, \\ v &= -\frac{M_0 |\gamma| H_1 T_2}{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}, \\ M_z &= \frac{M_0}{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Из (14) видно, что при увеличении H_1 величина v уменьшается. Выражение для M_z можно по аналогии с (1) записать в виде

$$M_z = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I (I+1) H_0}{3kT^*}, \quad (15)$$

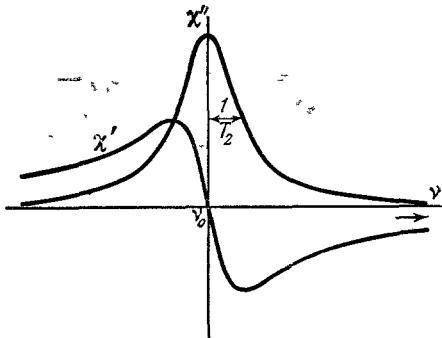


Рис. 2. Простейшая форма сигналов магнитного резонанса атомных ядер.

где $T^* = T [1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2]$ — эффективная температура, увеличивающаяся с увеличением напряжённости радиочастотного поля H_1 .

В силу ряда причин, обусловленных спецификой эксперимента, получить в опытах по магнитному резонансу атомных ядер сигналы такого простого вида, как представленные на рис. 2, можно только в исключительных случаях*). Обычно в экспериментах продольная компонента H_z магнитного поля не остаётся постоянной, что приводит к изменению формы сигнала. Ответ на вопрос о форме сигнала в этом случае даёт решение С. Д. Гвоздовера и А. А. Магазаника⁴, к рассмотрению которого мы и переходим.

Для решения системы (9) в общем случае функции u и v выражаются через M_z из первых двух уравнений системы (9).

Получающиеся при этом уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} u(t) &= [u_a \cos f(t, t_a) - v_a \sin f(t, t_a)] e^{-\frac{t-t_a}{T_2}} + \\ &+ |\gamma| H_1 \int_{t_a}^t M_z(t') e^{-\frac{t-t'}{T_2}} \sin f(t, t') dt', \\ v(t) &= [u_a \sin f(t, t_a) + v_a \cos f(t, t_a)] e^{-\frac{t-t_a}{T_2}} + \\ &- |\gamma| H_1 \int_{t_a}^t M_z(t') e^{-\frac{t-t'}{T_2}} \cos f(t, t') dt', \quad (16) \end{aligned}$$

здесь последние члены в этих уравнениях определяются из условия

$$M_z(t) = M_z(t_a) e^{-\frac{t-t_a}{T_1}} + \frac{1}{T_1} \int_{t_a}^t M_0(t') e^{-\frac{t-t'}{T_1}} dt' +$$

где $M_0(t)$ — значение продольной компоненты магнитного поля в начальный момент времени t_a , определяемое из уравнения (13), где введено обозначение $\omega = \frac{\gamma H_1}{T_1}$.

где u_a и v_a — значения функций в начальный момент времени t_a , и аргумент, стоящий под знаками \sin и \cos , имеет вид

$$f(t, t') = \int (\gamma |H_z - \omega|) dt'', \quad (17)$$

который определяет форму сигнала в зависимости от времени t' и определяется из уравнения (13), введенного в предыдущем параграфе.

(*) В последнее время разработана аппаратура⁴, дающая возможность наблюдать форму сигналов, описываемую уравнениями (13).

Обращаясь к рассмотрению установившихся процессов, необходимо положить $t_a \rightarrow -\infty$. Уравнения (16) переходят в

$$\left. \begin{aligned} u(t) &= |\gamma| H_1 \int_{-\infty}^t M_z(t') e^{-\frac{t-t'}{T_2}} \sin f(t, t') dt', \\ v(t) &= -|\gamma| H_1 \int_{-\infty}^t M_z(t') e^{-\frac{t-t'}{T_2}} \cos f(t, t') dt', \\ M_z(t) &= M_0 + |\gamma| H_1 \int_{-\infty}^t e^{-\frac{t-t'}{T_1}} v(t') dt'. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Из (18) можно получить для M_z интегральное уравнение типа Вольтерры:

$$M_z = M_0 - \gamma^2 H_1^2 \int_{-\infty}^t M_z(t') K(t, t') dt' \quad (19)$$

с ядром

$$K(t, t') = \int_{t'}^t e^{-\frac{t-t''}{T_1}} e^{-\frac{t''-t'}{T_2}} \cos f(t'', t') dt''. \quad (20)$$

Система может быть решена методом последовательных приближений. Нулевое приближение имеет вид

$$u_0 = v_0 = 0, \quad M_z = M_0 \quad (21)$$

и первое приближение

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= |\gamma| H_1 M_0 \int_{-\infty}^t e^{-\frac{t-t'}{T_2}} \sin f(t, t') dt', \\ v_1 &= -|\gamma| H_1 M_0 \int_{-\infty}^t e^{-\frac{t-t'}{T_2}} \cos f(t, t') dt', \\ M_z &= M_0. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Для частного случая, когда модуляция продольной компоненты магнитного поля происходит по линейному закону

$$|\gamma| H_z - \omega = at, \quad (23)$$

где

$$a = |\gamma| \frac{dH_z}{dt} = \text{const}, \quad (24)$$

функция (17) имеет вид

$$f(t, t') = \frac{a}{2} (t^2 - t'^2). \quad (25)$$

Решение системы (9) в первом приближении будет:

$$u_1(t) = |\gamma| H_1 M_0 T_2 U(\tau), \quad v_1(t) = -|\gamma| H_1 M_0 T_2 V(\tau), \quad (26)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U(\tau) &= A \int_{-\infty}^{\tau} e^{A(w-\tau)} \sin \frac{A}{2} (\tau^2 - w^2) dw, \\ V(\tau) &= A \int_{-\infty}^{\tau} e^{A(w-\tau)} \cos \frac{A}{2} (\tau^2 - w^2) dw, \\ \tau &= aT_2 t, \quad A = \frac{1}{aT_2^2}. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Графики функций $U(\tau)$ и $V(\tau)$ приведены в работе ¹¹.

Если параметр A мал, то решение (26) имеет вид осциллирующих с затуханием функций. Графики этих решений пред-

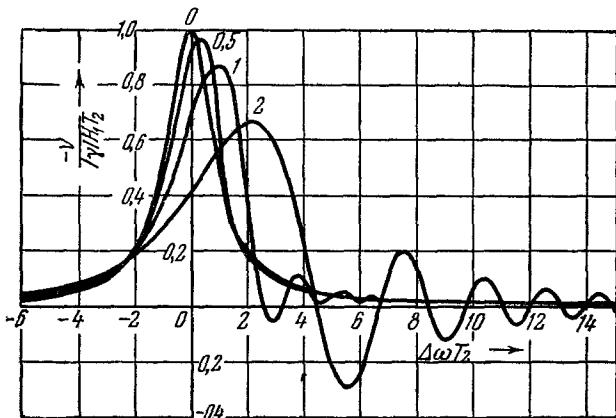


Рис. 3. График функции $v(t)$ при линейной модуляции продольной компоненты магнитного поля. Цифры у кривых указывают значения параметра

$$\left(|\gamma| \frac{dHz}{dt} \right)^{1/2} T_2.$$

ставлены на рис. 3 и 4. Решения (26) применимы и в случае синусоидальной модуляции продольной компоненты магнитного поля, если колебательные процессы успевают затухнуть до наступления следующего периода модуляции.

В работе¹⁰ решения проводятся для двух предельных случаев при синусоидальной модуляции продольной компоненты магнитного поля. В зависимости от поведения продольной компоненты результирующего вектора ядерной намагниченности эти случаи названы случаями при отсутствии и при наличии инверсии

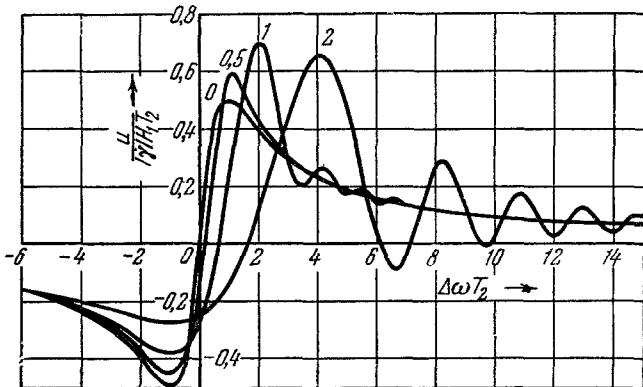


Рис. 4. График функции $u(t)$ при линейной модуляции продольной компоненты магнитного поля. Цифры у кривых указывают значения параметра

$$\left(|\gamma| \frac{dH_2}{dt} \right)^{1/2} T_2.$$

продольной компоненты результирующего вектора ядерной намагниченности. Отсутствие или наличие инверсии определяется величиной параметра $\lambda = \frac{\omega_m H_m}{|\gamma| H_1^2}$, где ω_m и H_m — угловая частота и амплитуда модуляции.

При $\lambda \gg 1$ вектор \mathbf{M} мало отклоняется от равновесного положения, при $\lambda \ll 1$ он опрокидывается. В первом случае ($\lambda \gg 1$) решение аналогично приведённому выше (26). Однако при синусоидальной модуляции продольной компоненты магнитного поля имеет место и такая форма сигнала, при которой колебания продолжаются в течение всего периода модуляции.

Графики для этого случая представлены на рис. 5 и 6.

Во втором случае (при наличии инверсии) уравнения имеют малый параметр при производных. Колебательные процессы отсутствуют. Функция $u(x)$ на порядок больше функции $v(x)$.

Продольная компонента вектора намагниченности меняет знак.

Эти решения изображены на графиках рис. 7 и 8.

Сравнение решений системы (9) с данными эксперимента показывает, что теория, основанная на системе уравнений (9), не учитывает ряда факторов, влияющих на поведение результирующего

вектора ядерной намагнченности. Так, например, экспериментально наблюдается небольшое различие резонансных частот в различных химических соединениях одного и того же элемента. Это различие обусловлено тем, что роль внутренних полей, действующих на ядерные магнитные моменты, не сводится лишь к возбуждению

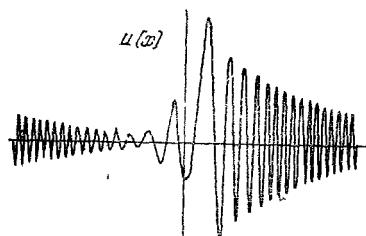


Рис. 5. График функции $u(x)$ ($x = \omega_m t$) при синусоидальной модуляции продольной компоненты магнитного поля. Значения параметров: $\sigma = 100$, $\mu = 1$.

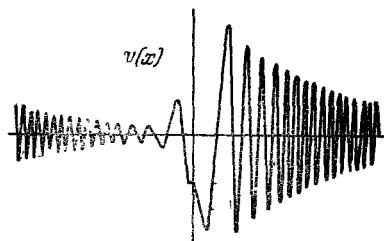


Рис. 6. График функции $v(x)$ при синусоидальной модуляции продольной компоненты магнитного поля. Значения параметров те же, что и для рис. 5.

релаксационных процессов, как это предполагается в теории, а приводит также к эффекту магнитного экранирования ядер, о чём подробнее будет сказано ниже. Кроме того, экспериментально наблюдается тонкая структура линий поглощения в кристаллах, в органических соединениях сложной структуры и т. п.,

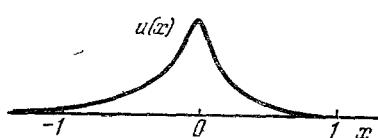


Рис. 7. График функции $u(x)$ при наличии инверсии продольной компоненты результирующего вектора ядерного намагничения. Значения параметров: $\mu = 1$; $\nu = 0,1$; $k = 10$.

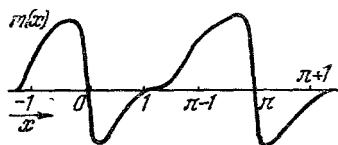


Рис. 8. Инверсия продольной компоненты результирующего вектора ядерного намагничения. Значения параметров те же, что и для рис. 7.

где благодаря расположению ядер группами, более или менее обособленными друг от друга, имеет место расщепление энергетических уровней на несколько компонент. Из уравнений (9) следует лишь расширение линий около одной частоты.

На рис. 9, 10 и 11 представлены полученные автором настоящего обзора осциллограммы сигналов магнитного резонанса протонов в воде с различным содержанием парамагнитных ионов меди. Частота радиочастотного поля была равна 12,9 мГц. В этом случае изложенная выше теория оказывается вполне пригодной.

Наличие в воде ионов меди изменяет время релаксации ядерных магнитных моментов, что соответствует изменению параметра

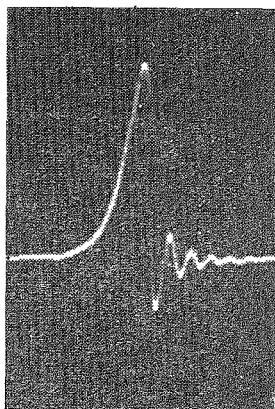


Рис. 9. Осциллограмма сигнала $v(t)$. Образец — $0,7 \text{ см}^3$ одномолярного раствора CuSO_4 . Модуляция синусоидальная, амплитуда модуляции — $0,6 \text{ эрстед}$, частота — 50 гц . Полоса пропускания усилительного тракта от 20 гц до 150 кгц .

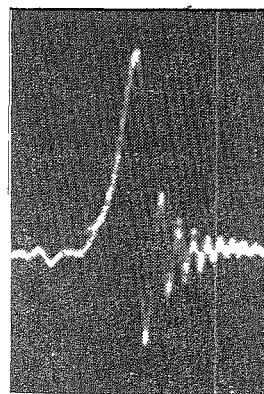


Рис. 10. Осциллограмма сигнала $v(t)$. Образец — $0,7 \text{ см}^3$ 0,2-молярного раствора CuSO_4 . Остальные данные те же, что и для рис. 9.

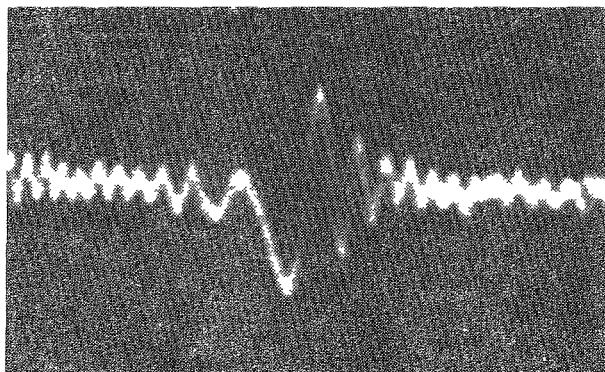


Рис. 11. Осциллограмма сигнала $v(t)$. Образец — $0,7 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. Остальные данные те же, что и для рис. 9.

теоретических кривых. Сравнение рис. 9 и 10 с рис. 3, а также рис. 11 с рис. 6 показывает достаточно хорошее качественное совпадение теории с экспериментом.

Очень сильное влияние на форму сигналов магнитного резонанса атомных ядер оказывает неоднородность магнитного поля. При наличии неоднородности различные участки образца вступают в резонанс в различные моменты времени. Это обусловлено тем, что каждой точке образца будет соответствовать своя частота ларморовой прецессии.

Благодаря тому, что сигналы от различных участков образца будут иметь различные фазы, суммарный сигнал деформируется так, что его главный максимум расширяется, а колебательные процессы затухают. Согласно теории¹¹ суммарный сигнал будет иметь вид

$$v + iu = -|\gamma| H_1 \int_{-\infty}^t dt' \exp \left[-\frac{t-t'}{T_2} - \right. \\ \left. - i \int_{t'}^t \Delta\omega(t'') dt'' \right] \int_{H'} M_z(t', H') e^{-i\pi(t-t')H'} dH'.$$

Это выражение представляет собой результат суммирования сигналов от отдельных участков образца, имеющих частоту ларморовой прецессии $|\gamma|(H_0 + H')$, где H' — отклонение магнитного поля от резонансного значения $H_0 = \frac{\omega}{|\gamma|}$ в данной точке образца. В случае слабого поля (см. условие (12)) можно положить:

$$M_z(t', H') = M_0 N(H'),$$

где $N(H')$ — функция распределения неоднородности магнитного поля.

В теории¹¹ рассматривается лоренцева форма функции распределения

$$N(H') = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(H')^2 + \Gamma^2},$$

где Γ — эффективное значение неоднородности поля в объёме образца. В этом случае форма сигналов сохраняет вид (27), но T_2 заменяется величиной T_2^* , определяемой из соотношения

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + |\gamma| \Gamma.$$

Сигналы, представленные на осциллограммах рис. 9 и 10, были использованы для оценки неоднородности магнитного поля. Как следует из излагаемой ниже теории¹⁶, величина $\frac{1}{T_2}$ пропорциональна концентрации парамагнитных ионов. Поэтому, построив

график $\frac{1}{T_2^*} = f(N_{\text{ион}})$ и экстраполируя к значению $N_{\text{ион}} = 0$, получим значение величины $|\gamma| \Gamma$. Для осциллограмм рис. 9 и 10 величина Γ равна 0,02 гаусса.

§ 2. Статистические теории

Теории, излагаемые в этом параграфе, в отличие от феноменологических теорий не содержат постоянных, определяемых только из экспериментов по магнитному резонансу атомных ядер. Фигурирующие в этих теориях постоянные являются атомными или молекулярными константами. Основная трудность таких теорий состоит в том, что строгое, основанное на законах квантовой механики, исследование вопроса о форме сигналов магнитного резонанса атомных ядер требует решения задачи многих тел и связано с непреодолимыми математическими трудностями. Поэтому в излагаемых ниже теориях рассчитываются величины, косвенным образом характеризующие форму сигналов, причём расчёты упрощаются на основании физических соображений.

В основу этих теорий^{15, 16, 17} положены следующие представления. Обмен энергией между системой ядерных спинов, находящейся в постоянном магнитном поле, и «тепловым резервуаром», состоящим из других степеней свободы («решётка»), приводит систему в состояние теплового равновесия при конечной температуре. В этом состоянии система может поглощать энергию из приложенного радиочастотного поля «резонансной» частоты. Однако в результате поглощения энергии температура системы спинов повышается, и поглощение энергии уменьшается. Наступает «насыщение», определяемое временем релаксации T_1 , характеризующим переход энергии от системы ядерных спинов в «тепловой резервуар», т. е. стремление системы к тепловому равновесию с окружающей средой. Наличие конечного времени релаксации T_1 является одной из причин расширения линии поглощения. С другой стороны, взаимодействие магнитных моментов ядер друг с другом, с которым связано время релаксации T_2 , вносит свой вклад в ширину линии.

Теория исходит из определённой, наперёд заданной формы линий, не всегда хорошо совпадающей с формой линий, наблюдаемой экспериментально. Кроме того, в теории не рассматриваются процессы установления сигналов. Как уже сказано, предполагается, что ширина линий обусловлена двумя причинами: тепловым движением и магнитным дипольным взаимодействием. Форма линий, обусловленная тепловым движением, берётся в виде¹⁸

$$g(\omega) = \frac{2}{p} \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta\omega}{p}\right)^2}, \quad (28)$$

где p — вероятность перехода из одного энергетического состояния в другое, связанная с временем релаксации T_1 . Эта связь устанавливается следующим образом. Изменение во времени числа частиц со спином, направленным по полю (для частиц со спином $\frac{1}{2}$), определяется уравнением

$$\frac{dN^+}{dt} = N^- pe^{\frac{i\hbar H_0}{2kT}} - N^+ pe^{-\frac{i\hbar H_0}{2kT}}, \quad (29)$$

где N^+ и N^- — число частиц со спином, направленным соответственно по полю и против поля, p — та же вероятность, что и в (28). При выводе уравнения предполагается, что распределение числа частиц по состояниям близко к равновесному. Разлагая экспоненту в ряд (что можно сделать ввиду малости показателя) и учитывая, что $N^+ + N^- = N$, получим решение

$$N^+ = Ce^{-2pt} + \frac{N}{2} \left(1 - \frac{i\hbar H_0}{2kT} \right), \quad (30)$$

указывающее на наличие релаксационного процесса с временем релаксации

$$T_1 = \frac{1}{2p}. \quad (31)$$

Аналогичным путём можно показать (см. ¹⁶), что соотношение (31) имеет место и для частиц с высшим спином.

Вероятность p рассчитывается обычным путём по теории квантовых переходов с применением метода возмущений (см. ¹⁹, стр. 327—331) и имеет вид

$$p_{mm'} = \frac{1}{\hbar^2} |W_{mm'}(\nu_{mm'})|^2, \quad (32)$$

где

$$W_{mm'}(\nu_{mm'}) = \int_{-\infty}^{\infty} W_{mm'}(\tau) e^{2\pi i \nu_{mm'} \tau} d\tau \quad (33)$$

— спектральная плотность матричного элемента энергии возмущения.

Из (28) и (31) следует, что полуширина линии (значение $\Delta\omega$ при $g(\omega) = \frac{1}{2} [g(\omega)]_{\max}$) для расширения за счёт теплового движения равна $\frac{1}{2T_1}$. Расчёт T_1 для протонов в воде на основе формулы (32) по ¹⁶ будет рассмотрен ниже. Для твёрдых тел T_1 достаточно велико и может не приниматься во внимание.

Другой причиной расширения линии является взаимодействие агнитных моментов ядер друг с другом. Расчёт формы линий в этом случае связан с непреодолимыми математическими трудностями. Однако, применяя метод диагональных сумм ¹⁷, удаётся

вычислить параметр, характеризующий ширину линии — среднее квадратичное отклонение частоты:

$$\overline{\Delta\omega^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta\omega)^2 f(\Delta\omega) d(\Delta\omega). \quad (34)$$

Если считать, что форма линий гауссова, т. е. если функция распределения $f(\Delta\omega)$ в (34) имеет вид

$$f(\Delta\omega) = (2\pi)^{-1/2} \frac{e^{-\frac{(\Delta\omega)^2}{2\overline{\Delta\omega^2}}}}{(\overline{\Delta\omega^2})^{1/2}}, \quad (35)$$

то среднее квадратичное отклонение равно расстоянию между точками максимального наклона. Для лоренцевой формы линии среднего квадратичного отклонения частоты не существует, так как в этом случае интеграл (34) расходится. Ширина линии лоренцевой формы характеризуется параметром T_2 (см. рис. 2). (О связи $\overline{\Delta\omega^2}$ с T_2 см. ниже (40).)

Расчёт средней квадратичной частоты

$$\overline{\omega^2} = \frac{\int_0^{\infty} \omega^2 f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega} \quad (36)$$

основан на соотношениях 20, 21, 22.

$$\left. \begin{aligned} \int_0^{\infty} f(\omega) d\omega &= \text{Sp}(\mathbf{M})^2, \\ \int_0^{\infty} \omega^2 f(\omega) d\omega &= \text{Sp} \left(\frac{d\mathbf{M}}{dt} \right)^2, \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

которые совместно с квантовомеханическим уравнением движения оператора \mathbf{M} дают:

$$\overline{\omega^2} = \frac{\text{Sp} [\mathbf{H}\mathbf{M} - \mathbf{M}\mathbf{H}]^2}{\hbar^2 \text{Sp}(\mathbf{M})^2}. \quad (38)$$

Среднее квадратичное отклонение частоты вычисляется по формуле

$$\overline{\Delta\omega^2} = (\overline{\omega} - \gamma H_0)^2 = \overline{\omega^2} - (H_0)^2. \quad (39)$$

Полная полуширина линии поглощения согласно излагаемой теории равна

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \sqrt{\Delta\omega^2}. \quad (40)$$

Следует отметить некоторую непоследовательность теории, которая, считая форму расширения линии вследствие теплового движения лоренцевой, а форму расширения вследствие взаимодействия ядер — гауссовой, рассматривает полную полуширину линии как сумму полуширины лоренцевой линии и половины расстояния между точками максимального наклона гауссовой линии. Однако как лоренцева, так и гауссова формы линий являются идеализациями линий, наблюдаемых в действительности. Поэтому различие между полушириной и половиной расстояния между точками максимального наклона не столь существенно ввиду приближенного характера всей теории.

Вычисление времен релаксации, как это видно из выражений (32) и (38), сводится к преобразованию гамильтониана системы взаимодействующих частиц.

Гамильтониан берется следующего вида:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{1 \leq i \leq N} \gamma_i \hbar \mathbf{I}_i \mathbf{H}_0 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar^2}{r_{ij}^3} \{ \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j - 3 (\mathbf{I}_i \mathbf{r}_{ij}^0) (\mathbf{r}_{ij}^0 \mathbf{I}_j) \}, \quad (41)$$

где γ_i, γ_j — гиромагнитные отношения взаимодействующих частиц, \mathbf{H}_0 — вектор напряженности постоянного магнитного поля, \mathbf{I} — вектор — оператор спина частиц, r_{ij} — расстояние между i -й и j -й частицами, \mathbf{r}_{ij}^0 — единичный вектор направления от i -й частицы к j -й. Первый член гамильтониана представляет собой энергию системы частиц во внешнем магнитном поле. Второй член характеризует дипольное взаимодействие частиц и является квантовым аналогом классического выражения для энергии диполя в поле другого диполя (см. ²³, § 56, п. 4). Единичный вектор \mathbf{r}_{ij}^0 имеет координатами направляющие косинусы α_{ij}, β_{ij} и γ_{ij} с осями x, y и z :

$$\mathbf{r}_{ij}^0 = i\alpha_{ij} + j\beta_{ij} + k\gamma_{ij}. \quad (42)$$

Если вместо направляющих косинусов ввести полярный и азимутальный углы ϑ_{ij} и φ_{ij} , используя соотношения

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{ij} &= \sin \vartheta_{ij} \cos \varphi_{ij}, \\ \beta_{ij} &= \sin \vartheta_{ij} \sin \varphi_{ij}, \\ \gamma_{ij} &= \cos \vartheta_{ij}, \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

то энергию взаимодействия W_{ij} в гамильтониане (41), представленном в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{1 \leq i \leq N} \gamma_i \hbar I_i H_0 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} W_{ij}, \quad (44)$$

можно записать следующим образом:

$$W_{ij} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ij}^3} (A + B + C + D + E + F), \quad (45)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A + B &= -\frac{1}{2} (I_i I_j - 3 I_{z_i} I_{z_j}) (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij}), \\ C &= -\frac{3}{2} \{ (I_{x_i} + i I_{y_i}) I_{z_j} + I_{z_i} (I_{x_j} + i I_{y_j}) \} \times \\ &\quad \times \sin \vartheta_{ij} \cos \vartheta_{ij} e^{-i \varphi_{ij}}, \\ E &= \frac{3}{4} (I_{x_i} + i I_{y_i}) (I_{x_j} + i I_{y_j}) \sin^2 \vartheta_{ij} e^{-2i \varphi_{ij}}, \\ D = C^*, \quad F = E^*. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Первый член гамильтониана ($A + B$) в (45) используется для расчёта среднего квадратичного отклонения частоты методом диагональных сумм. Расчёт, произведённый в работе¹⁷, приводит к выражению

$$\overline{\Delta \omega^2} = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I (I + 1) \sum_j (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2 r_{ij}^{-6}. \quad (47)$$

Для поликристаллических веществ там же получено следующее выражение:

$$\overline{\Delta \omega^2} = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I (I + 1) \sum_j r_{jk}^{-6}; \quad (48)$$

формулы (47) и (48) используются для расчёта ширины линии в кристаллах²⁴.

В жидкостях молекулы вместе с входящими в их состав ядрами находятся в состоянии хаотического броуновского движения. Поэтому r_{ij} и углы ϑ_{ij} и φ_{ij} в (46) будут случайными функциями времени. На этом предположении основана теория времени релаксации в жидкостях, изложенная в¹⁶.

Предполагается, что случайные функции, входящие в (46), могут быть разложены в интеграл Фурье:

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\nu) e^{2\pi i \nu t} d\nu, \quad (49)$$

где

$$A(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F^*(t) e^{-2\pi i \nu t} dt, \quad (50)$$

причём имеет место равенство Парсеваля

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(t) F^*(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} A(\nu) A^*(\nu) d\nu. \quad (51)$$

Для случайных функций, входящих в гамильтониан (46), могут быть написаны соотношения

$$\left. \begin{aligned} \overline{\sum_j (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij})^2 r_{ij}^{-6}} &= \int_{-\infty}^{\infty} J_0(\nu) d\nu, \\ \overline{\sum_j |\sin \vartheta_{ij} \cos \vartheta_{ij} e^{i \varphi_{ij}}|^2 r_{ij}^{-6}} &= \int_{-\infty}^{\infty} J_1(\nu) d\nu, \\ \overline{\sum_j |\sin^2 \vartheta_{ij} e^{2i \varphi_{ij}}|^2 r_{ij}^{-6}} &= \int_{-\infty}^{\infty} J_2(\nu) d\nu, \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

где $J(\nu)$ — квадрат спектральной плотности случайной функции²⁶. Эта величина входит в формулу (32) для вероятности перехода. Матричные элементы операторов спина имеют вид²⁵

$$\left. \begin{aligned} (m | I_x + iI_y | m') &= \sqrt{(I+m)(I-m+1)} \delta_{m'm-1}, \\ (m | I_x - iI_y | m') &= \sqrt{(I-m)(I+m+1)} \delta_{m'm+1}, \\ (m | I_z | m') &= m \delta_{m'm}. \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

Используя формулы (32), (46), (52) и (53), можно получить следующее выражение вероятности перехода:

$$\begin{aligned} P_{m_i+1 \leftarrow m_i} &= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I (I+1) (I-m_i) (I+m_i+1) \times \\ &\quad \times [J_2(-2\nu_0) + 2J_1(-\nu_0)], \end{aligned} \quad (54)$$

представляющее собой среднее по всем m_j .

При усреднении использованы соотношения

$$\frac{1}{2I+1} \sum_{m_j=-I}^I m_j^2 = \frac{1}{3} I(I+1), \quad \sum_{m_i=-I}^I m_i = 0. \quad (55)$$

Время релаксации T_1 связано с (54) соотношением (31). Поскольку (31) одинаково законно как для частиц со спином $\frac{1}{2}$, так и для частиц высшего спина, можно положить $m_i = \pm \frac{1}{2}$. Выражение для времени релаксации принимает вид

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_2(2\nu_0) + 2J_1(\nu_0)]. \quad (56)$$

Для вычисления поперечного времени релаксации из (47) и (52) можно получить:

$$\overline{\Delta\omega^2} = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[\int_{-\frac{1}{\pi T_2}}^{\frac{1}{\pi T_2}} J_0(\nu) d\nu \right], \quad (57)$$

где интегрирование произведено по ширине линии, причём принимается, что

$$\frac{1}{T_2'} = \sqrt{\overline{\Delta\omega^2}}. \quad (58)$$

Таким образом, задача вычисления времён релаксации для жидкостей сведена к определению функций $J_0(\nu)$, $J_1(\nu)$ и $J_2(\nu)$.

Эти функции, характеризующие случайные процессы в жидкостях, обусловленные броуновским движением молекул, могут быть выражены через функцию корреляции, рассматриваемую в теории случайных процессов²⁶,

$$k(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(t) F^*(t+\tau) dt. \quad (59)$$

Связь функции корреляции $k(\tau)$ с квадрантом спектральной плотности случайной функции $J(\nu)$ даётся в теории случайных процессов (см., например,²⁷, стр. 189) соотношением

$$J(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} k(\tau) e^{2\pi i \nu \tau} d\tau, \quad (60)$$

т. е. $J(\nu)$ является спектральной плотностью функции корреляции.

Для нахождения функции корреляции броуновского вращения протонов молекулы воды в¹⁶ использована физическая картина, аналогичная принятой в дебаевской теории поглощения и дисперсии электромагнитных волн в диэлектриках²⁸.

Рассматривается молекула воды, совершающая броуновское вращение в жидкости, имеющей вязкость η и температуру T .

Из уравнения Фоккера — Планка

$$\frac{\partial f}{\partial t} + D \Delta f(\vartheta, \varphi) = 0, \quad (61)$$

где D — коэффициент диффузии, определяется вероятность $f(t, \vartheta, \varphi)$ нахождения внутри телесного угла $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ в момент времени t оси, соединяющей два протона молекулы. Расстояние между протонами, связанными в молекулу, предполагается неизменным. Функция корреляции находится из (59), причём усреднение по времени заменяется усреднением по начальным состояниям (согласно эргодической гипотезе):

$$k(\tau) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} F(\vartheta_0, \varphi_0) \sin \vartheta_0 d\vartheta_0 d\varphi_0 \times \\ \times \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} F^*(\vartheta, \varphi) f(\vartheta, \varphi, \tau, \vartheta_0, \varphi_0) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (62)$$

Решение уравнения (61) имеет вид

$$f(t, \vartheta, \varphi, \vartheta_0, \varphi_0) = \sum_{l,m} C_{lm}(\vartheta_0, \varphi_0) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) e^{-\frac{tDl(l+1)}{a^2}}, \quad (63)$$

где C_{lm} и Y_{lm} — сферические функции, a — радиус сферы молекулярного действия. Как уже сказано выше, расчёты, произведённые в ¹⁶, относятся к случаю броуновского вращения молекулы воды.

Подстановка (63) в (62) даёт следующие выражения для функции корреляции:

$$\left. \begin{aligned} \overline{F_1(t) F_1^*(t+\tau)} &= \frac{2}{15} b^{-6} e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}}, \\ \overline{F_2(t) F_2^*(t+\tau)} &= \frac{8}{15} b^{-6} e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}}. \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

Из (56) и (57) получаются выражения для времён релаксации:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= K_1 \left[\frac{\tau_c}{1 + 4\pi^2 v^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 16\pi^2 v^2 \tau_c^2} \right], \\ \frac{1}{T_2} &= \sqrt{\frac{1}{\pi} K_0 \operatorname{arctg} \frac{2\tau_c}{T_2}}, \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2}. \quad (66)$$

В этих формулах b — расстояние между протонами в молекуле воды,

$$K_0 = 3K_1, \quad K_1 = \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I (I+1) b^{-6},$$

$\tau_c = \frac{4\pi\sigma^3\eta}{3T}$ — время корреляции, характеризующее броуновское вращение молекул. В течение этого времени молекула заметно изменяет свою ориентацию во внешнем поле.

Таким образом, время корреляции является величиной, характеризующей релаксационные процессы в системе ядерных магнитных моментов. Для иллюстрации на рис. 12 приведён график зависимости времён релаксации от времени корреляции согласно (65) и (66).

Важно отметить, что для достаточно малых значений τ_c оба времени релаксации совпадают. Это находится в согласии с теорией, изложенной в предыдущем параграфе⁸.

Приведённый выше расчёт времени релаксации T_1 относится к случаю броуновского вращения молекул в жидкости. Кроме этого, в¹⁶ рассматривается время релаксации, обусловленное броуновским перемещением частиц. Результирующее время релаксации находится из выражения

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{вращ}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{перенос}} = \frac{1}{T_1}. \quad (67)$$

Время релаксации $(T_1)_{\text{перенос}}$ находится из (56) интегрированием этого выражения по r в пределах от $2a$ до ∞ и умножением на число частиц N в единице объёма (r — расстояние между молекулами и a — радиус сферы молекулярного действия). Время корреляции $(\tau_c)_{\text{перенос}}$ в этом случае является функцией расстояния между молекулами:

$$(\tau_c)_{\text{перенос}} = \frac{r^2 \pi \eta a}{2kT}, \quad (68)$$

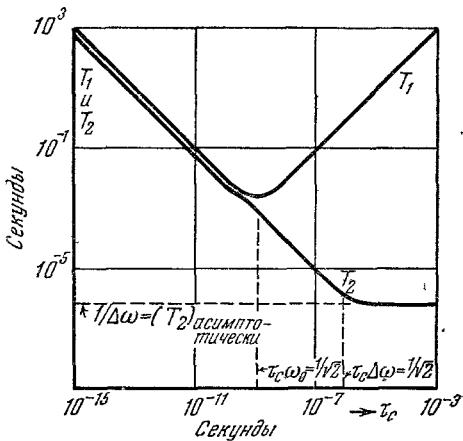


Рис. 12. Теоретическая зависимость времени релаксации от времени корреляции.

где η — вязкость жидкости. Окончательный результат имеет вид

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{перенос}} = 0,9\pi^2\gamma^4\hbar^2 \frac{N\eta}{kT}. \quad (69)$$

Для протонов в воде получено значение

$$(T_1)_{\text{перенос}} = 10 \text{ сек.,}$$

в то время как

$$(T_1)_{\text{вращ}} = 5,2 \text{ сек.}$$

Полное время релаксации оказывается равным

$$T_1 = 3,4 \text{ сек.,}$$

что согласуется с экспериментом.

Присутствие в образце парамагнитных ионов, имеющих большой по сравнению с ядерным магнитным моментом, сильно изменяет величину времени релаксации $(T_1)_{\text{перенос}}$. Если в случае чистой воды имеет место

$$(T_1)_{\text{вращ}} < (T_1)_{\text{перенос}},$$

то в присутствии парамагнитных ионов это неравенство обращается и принимает противоположное значение, так что величиной $(T_1)_{\text{вращ}}$ можно пренебречь, поскольку $\gamma_{\text{ион}}^2$ примерно в 10^6 раз больше, чем γ_p^2 . Для T_1 в этом случае будет иметь место выражение

$$\frac{1}{T_1} = 12\pi^2\gamma_p^2\mu_{\text{эфф}}^2N_{\text{ион}} \frac{\eta}{5kT}, \quad (70)$$

где величина $\mu_{\text{эфф}}^2$ введена вместо выражения

$$\gamma_{\text{ион}}^2\hbar^2S_{\text{ион}}(S_{\text{ион}} + 1).$$

Следует отметить, что расчёты $(T_1)_{\text{перенос}}$ в излагаемой теории носят весьма приближённый характер. В последнее время делаются попытки²⁹ подойти к этому вопросу более обоснованно.

§ 3. Теория тонкой структуры линий поглощения

Экспериментальное исследование формы линий поглощения в кристаллах показало наличие тонкой структуры. Теория¹⁷, изложенная в предыдущем параграфе, исходит из того, что расширение линий происходит за счёт образования очень большого числа уровней в узком интервале. Благодаря огромному числу взаимодействующих частиц и небольшой энергии взаимодействия число уровней столь велико и расположены они настолько густо, что практически получается картина расширения резонансной линии.

Если, однако, число взаимодействующих частиц мало, то число уровней уменьшается, и тонкая структура будет наблюдаемой на приборе соответствующей разрешающей силы.

В кристаллах при расположении ядер группами, достаточно удалёнными друг от друга, можно считать взаимодействие между группами малым. Взаимодействие ядер в группе даёт расщепление, энергетических уровней.

Расчёт энергетических уровней, изложенный в § 30 относится к взаимодействию двух протонов в кристаллической решётке гипса. Парное расположение протонов и их удалённость от других пар дают возможность ограничиться рассмотрением энергии двух частиц. Гамильтониан в этом случае имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu (\sigma_1 + \sigma_2) H + \mu^2 r^{-3} \{ \sigma_1 \sigma_2 - 3 (\sigma_1 \mathbf{r}_{12}^0) (\mathbf{r}_{12}^0 \sigma_2) \}. \quad (71)$$

Его можно представить в виде (46) совершенно аналогично тому, как это делалось выше. Матричные элементы энергий возмущения, обусловливающие расщепление уровней, вычисленные методом возмущений, имеют вид

$$\left. \begin{aligned} (-1|V|-1) &= -\mu^2 r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1), \\ (0|V|0) &= 2\mu^2 r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1), \\ (1|V|1) &= -\mu^2 r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1), \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

где μ — магнитный момент протона, r — расстояние между протонами в молекуле, θ — угол между осью молекулы и направлением магнитного поля. Расщепление уровней иллюстрируется рис. 13. Как видно из диаграммы, оказываются возможными следующие переходы:

$$\left. \begin{aligned} m = +1 \rightarrow m = 0 \\ h\nu = 2\mu H_0 + 3\mu^2 r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1), \\ m = 0 \rightarrow m = -1 \\ h\nu = 2\mu H_0 - 3\mu^2 r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1). \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

Тонкая структура, таким образом, зависит от ориентации оси молекулы по отношению к внешнему полю. Ввиду наличия в решётке

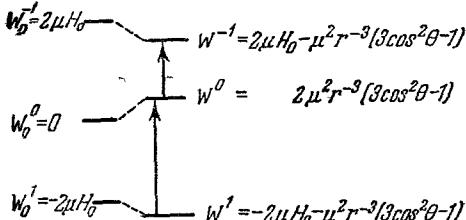


Рис. 13. Диаграмма сдвига энергетических уровней, обусловленного взаимодействием двух протонов в кристаллической решётке гипса.

гипса двух групп различным образом ориентированных молекул образуются четыре компоненты линии, которые изменяют своё местоположение при повороте кристалла по отношению к внешнему полю. Результаты экспериментов будут изложены ниже.

В указанном виде теория тонкой структуры приложима к монокристаллам. Для поликристаллических веществ результат расчётов будет несколько иным. В

³⁰ рассчитана также форма линий поглощения в поликристаллическом гипсе. Предполагается, что число переходов из одного энергетического состояния в другое в единицу времени определяется соотношением

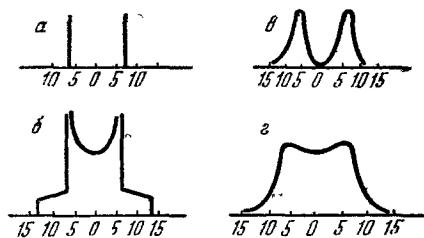


Рис. 14. Форма линий поглощения в кристаллах: а) расщепление линии поглощения на две компоненты, обусловленное парным взаимодействием протонов в монокристалле гипса; б) форма линий для поликристалла, полученная с учётом хаотического расположения кристалликов; в) расширение линий поглощения в монокристалле, обусловленное взаимодействием с моментами ядер удалённых молекул; г) форма линий, полученная суммированием факторов, учтённых для случаев б) и в).

представлен на рис. 14, б. Взаимодействие с удалёнными молекулами приводит к расширению линии. На рис. 14, а представлено расщепление линии поглощения, обусловленное парным взаимодействием протонов в монокристалле гипса. Рис. 14, в изображает расширение этих линий за счёт взаимодействия с другими молекулами монокристалла. Рис. 14, б изображает форму линий в поликристаллическом гипсе, обусловленную хаотическим расположением отдельных кристаллов, и, наконец, рис. 14, г изображает суммарное действие перечисленных выше факторов.

$$N^+ = \frac{N}{2} \int_0^1 d(\cos \theta) = \\ = \frac{N}{2} \int P(\Delta H) d(\Delta H). \quad (74)$$

Функция $P(\Delta H)$ определяет форму линий. Для расчётов по формуле (74) необходимо выразить θ через ΔH . Это делается при помощи (73). Вид функции $P(\Delta H)$, вычисленной указанным способом,

§ 4. Магнитное экранирование ядер

Магнитное экранирование возникает вследствие отличия поля, действующего на ядра, от внешнего, что обусловлено наложением поля, вызванного движением электронов в молекуле, а также поля, возникающего в результате присутствия в образце парамагнитных ионов. В металлах экранирование может быть вызвано действием

электронов проводимости. В работе ³¹ вычислено поле, действующее на ядра в молекулах, находящихся во внешнем поле и не обладающих орбитальным или спиновым моментом вне поля. Для молекул, имеющих возбуждённые состояния с малой энергией, наибольшее значение имеет поле, вызванное вторичным индуцированным парамагнетизмом молекулы. Вычисление связано с трудностями, так как требует знания волновых функций возбуждённого состояния молекулы. Результаты применены к случаю молекулярного водорода. Общая величина постоянной магнитного экранирования равна $2,68 \cdot 10^{-5}$. В работе ³² высказано предположение, что магнитное экранирование для данного ядра, химически связанного с атомами других элементов в различных простых ковалентных соединениях, зависит от положения этих элементов в периодической системе. Эксперименты ³³ подтверждают указанную гипотезу. Аналогичным же образом изменяются атомные радиусы для ковалентных связей. Это дает возможность связать величину магнитного экранирования непосредственно с величинами атомных радиусов. В других работах ^{34, 35} для уточнения гиромагнитного отношения протонов произведены измерения магнитного экранирования в газообразном H_2 , воде и минеральном масле. На основании этих измерений получены поправки для уточнения гиромагнитного отношения протонов. С учётом этих поправок величина γ_p равна

$$\gamma_p = (2,67530 \pm 0,00006) \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1} \text{ эрст}^{-1}. \quad (75)$$

В металлах резонансные частоты заметно выше резонансных частот тех же ядер в неметаллических соединениях ³⁶. Эти смещения достаточно велики, чтобы их можно было отнести за счёт различий в магнитной восприимчивости или за счёт различий в поправках на диамагнетизм. В работе ³⁷ предполагается, что смещение возникает за счет ориентации спинов электронов проводимости в магнитном поле и взаимодействия этих электронов с ядрами. Результаты эксперимента дают удовлетворительное согласие с результатами вычислений, однако данные, полученные для лития, в более поздней работе ³⁸ менее согласуются с экспериментом, что авторы относят за счёт несовершенства современной теории металлического состояния. В работе ³⁹ развита теория времени релаксации в металлах. Получены формулы, связывающие время релаксации с величиной смещения ядерного магнитного резонанса. Взаимодействие ядер с электронами проводимости, которые обычно имеют очень большую плотность вероятности около ядер, приводит в металлах к изменению эффективной магнитной восприимчивости ⁴⁰ (в уравнении для компоненты M_z появляются добавочные члены, обусловленные электронной компонентой восприимчивости). В обычных условиях это изменение ничтожно мало. Однако при насыщении электронной компоненты (что может быть осуществлено действием резонансного радиочастотного поля)

этот эффект весьма значителен и может привести к увеличению сигналов в сотни раз. Такое увеличение сигналов в металлическом литии получено экспериментально⁴¹ в поле 30,3 эрстеда на частоте ядерного резонанса 50 кгц. Насыщающее радиочастотное поле частоты 84 мгц подавалось от мощного генератора и имело напряжённость 5 эрстед. Увеличение сигнала, полученное в этих экспериментах, было порядка 100.

II. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

§ 1. Отличительные особенности экспериментов по магнитному резонансу атомных ядер

В отличие от оптической спектроскопии, где источник электромагнитного излучения даёт целый спектр частот, в экспериментах по магнитному резонансу атомных ядер используются практически монохроматические источники электромагнитных колебаний — обычные радиочастотные генераторы. Для получения спектральной картины в этом случае применяется периодическая временная развертка сигналов на экране осциллографа при периодическом изменении напряжённости продольной компоненты магнитного поля или частоты излучаемых колебаний.

Другим существенным отличием указанных экспериментов является возможность возникновения в системе ядерных магнитных моментов неустановившихся процессов, продолжающихся достаточное для их наблюдений время. Эти особенности обусловливают возможность двух методов наблюдения сигналов: метода непрерывного воздействия высокочастотного поля с периодической модуляцией продольной компоненты магнитного поля или радиочастоты и импульсного метода, при котором резонансное радиочастотное поле подаётся импульсами при постоянном магнитном поле ($\omega = |\gamma| H_z = \text{const}$), и наблюдаются неустановившиеся процессы.

§ 2. Метод непрерывного воздействия

При применении этого метода радиочастотное магнитное поле непрерывно возбуждается в катушке колебательного контура, содержащей образец и помещённой в постоянное магнитное поле. Имеется два способа возбуждения поля в катушке. В одном из них радиочастотный контур питается высокочастотным напряжением от внешнего генератора, в другом — контур составляет часть генератора. Для периодического возникновения резонанса на постоянное магнитное поле накладывают небольшое переменное (обычно синусоидальное). Иногда вместо этого модулируют частоту генератора. Развёртка луча осциллографа осуществляется

синхронно с модуляцией поля. Примерная блок-схема установки с внешним генератором высокочастотных колебаний представлена на рис. 15. В этих схемах для предохранения усилителя от перегрузки высокочастотным напряжением генератора и для уменьшения шума применяются различные компенсирующие устройства. Существуют схемы⁴², в которых имеются отдельная катушка, возбуждающая высокочастотное магнитное поле, и отдельная катушка для приёма сигналов, расположенные перпендикулярно друг другу. Компенсация получается за счёт перпендикулярного расположения катушек и при помощи специальных металлических лопаток, которые наводят дополнительную компенсирующую эдс в приёмной катушке. Амплитуда и фаза этой эдс регулируются поворотом лопатки. В других схемах¹⁶ между генератором и усилителем помещается радиочастотный мост, в одном из плеч которого находится контур с образцом. Компенсация достигается регулировкой реактивного и активного сопротивлений в плечах моста; возникновение сигнала изменяет балансировку. Возможны комбинации описанных выше способов^{43, 44}, а также и схемы без компенсации^{45, 46, 47}.

Во всех случаях компенсация не должна быть полной. Небольшое остаточное напряжение, фаза которого определяет характер сигнала, должно быть наведено в приёмной катушке. Это напряжение играет роль несущей частоты. Таким образом, на вход усилителя одновременно с напряжением сигнала (который пропорционален производной компоненты результирующего вектора ядерной намагниченности) поступает незначительная часть высокочастотного напряжения амплитуды E со сдвигом фазы φ . С точностью до величин порядка $\frac{1}{\omega}$, где ω — угловая частота радиочастотного поля, сигнал на входе приёмника имеет вид

$$\begin{aligned} V &= E \cos(\omega t + \varphi) - A\omega(u \sin \omega t - v \cos \omega t) = \\ &= \sqrt{(E \cos \varphi + A\omega v)^2 + (E \sin \varphi + A\omega u)^2} \cos(\omega t + \theta), \quad (76) \end{aligned}$$

где A — коэффициент пропорциональности, зависящий от катушки контура

$$\theta = \arctg \frac{E \sin \varphi + u}{E \cos \varphi + v}.$$

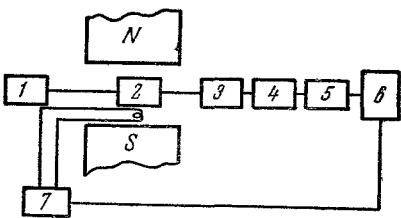


Рис. 15. Блок-схема установки с внешним генератором. 1 — генератор, 2 — компенсирующее устройство, 3 — усилитель высокой частоты, 4 — детектор, 5 — усилитель низкой частоты, 6 — осциллограф, 7 — источник модулирующего напряжения.

При условиях $E \gg A\omega u$, $E \gg A\omega v$, имеющих место на практике, получим:

$$V \cong E \left[1 + \frac{A\omega}{E} (v \cos \varphi + u \sin \varphi) \right] \cos(\omega t + \theta). \quad (77)$$

Это выражение показывает, что на вход приёмника поступает сигнал, модулированный по амплитуде с коэффициентом модуляции $\frac{A\omega}{E}$. В зависимости от фазы φ на выходе амплитудного детектора будет выделен сигнал u или v (см. (9)). После усиления сигнал подаётся на вход осциллографа. Указанные выше способы компенсации позволяют достичь некоторого разбаланса с определённым сдвигом фазы и выделить, таким образом, по желанию экспериментатора сигнал u или v .

Схема установки, в которой эдс ядерного магнитного резонанса действует непосредственно на контур генератора⁴⁸, представлена на рис. 16. Катушка контура генератора помещена в магнитное поле. На рис. 16 изображены две цепи, дающие возможность наблюдать сигнал. Одна цепь состоит из усилителя высокой частоты, на вход которого поступает сигнал непосредственно с контура генератора, детектора, усилителя низкой частоты и электронного осциллографа.

Вторая цепь состоит из усилителя низкой частоты, на вход которого поступает сигнал с анода генераторной лампы. Детектирование осуществляется в цепи сетки этой лампы. Схема для приема сигналов содержит обычно одну из этих цепей.

Генератор может работать как в режиме непрерывной генерации, так и в режиме сверхгенерации, при котором осуществляется срыв колебаний. Последний режим очень чувствителен, однако наличие целого спектра боковых частот и связанная с этим многозначность сигналов делают его применимым лишь для целей определения гиромагнитных отношений атомных ядер. При работе генератора в режиме непрерывной генерации требуется поддерживать низкий уровень колебаний, для того чтобы избежать насыщения.

Для увеличения отношения сигнал — шум во многих работах по магнитному резонансу атомных ядер применяется синхронный детектор. Идея этого прибора основана на том, что среднее значение шума при интегрировании за достаточно большой промежуток времени равно нулю. Для того чтобы отделить полезный сигнал от шума, производится умножение сигнала на его первую гармонику. В экспериментах по магнитному резонансу атомных ядер для этого используется напряжение модуляции. Таким образом, прибор состоит из: 1) устройства, производящего умножение сигнала на его первую гармонику, и 2) интегратора. В результате указанных операций производится математическое действие, эквивалентное вычислению первой гармоники сигнала. Изложение принципов действия подобных схем имеется в²⁷. Если условия эксперимента таковы, что форма сигнала приближается к представленной на рис. 2, то, как показано в¹⁶, зависимость амплитуды сигнала, снимаемого с синхронного детектора, от расстройки ($\Delta\omega = |\gamma|H_z - \phi$) имеет вид производной мнимой части ядерной магнитной восприимчивости. Для записи сигналов синхронного детектора применяется самописец. Движение ленты, на которой производится запись, синхронизируется с изменением магнитного поля или радиочастоты.

§ 3. Импульсные методы

При применении импульсных методов частота радиочастотного поля и напряжённость магнитного поля остаются постоянными, соответствуя условиям резонанса ($\omega = |\gamma|H_z$), но радиочастотное

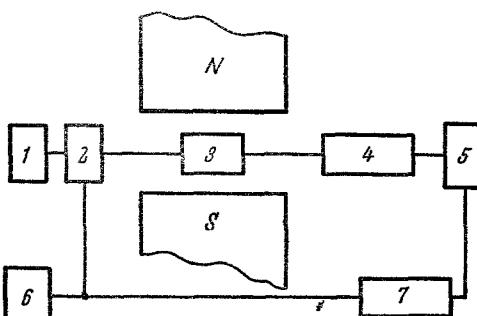


Рис. 17. Блок-схема установки для импульсной методики наблюдения сигналов. 1 — высокочастотный генератор, 2 — гасящий генератор, 3 — высокочастотный контур, 4 — широкополосный усилитель, 5 — осциллограф, 6 — датчик управляющих импульсов, 7 — генератор ждущей развёртки.

поле подаётся импульсами. Примерная схема установки для экспериментов этого рода представлена на рис. 17.

Катушка с образцом 3 помещена в магнитное поле; в зависимости от способа наблюдения сигналов она либо снабжается ком-

пенсирующим устройством, либо нет. Катушка питается высокочастотным напряжением от генератора 1. Устройство 2 служит для получения импульсов. Сигналы усиливаются широкополосным усилителем 4 и после детектирования наблюдаются на экране осциллографа 5. Развёртка луча осциллографа и гашение высокочастотного напряжения в промежутках между импульсами управляетяется от специального генератора 6.

Сигналы могут наблюдаться как во время подачи импульса (неустановившаяся нутация)⁴⁹, так и в промежутке между импульсами (спиновые эхо)⁵⁰. В первом случае необходимо применение компенсирующего устройства.

Рассмотрим возникновение неустановившейся нутации. В отсутствии высокочастотного поля вектор намагниченности приходит к своему равновесному положению и направлен по полю. При включении радиочастотного поля $H'_x + iH'_y = H_1 e^{i\omega t}$ возникает дополнительный момент

$$\mathbf{T} = [\mathbf{MH}'], \quad . \quad (78)$$

который выводит вектор \mathbf{M} из равновесного положения. Поведение результирующего вектора намагниченности в этом случае может быть рассмотрено при помощи уравнений (7), не учитывающих релаксационных процессов, так как последние при быстром включении поля не успевают оказать заметного воздействия на поведение вектора \mathbf{M} . В системе координат, вращающейся вокруг оси z с угловой частотой радиочастотного поля, уравнения (7) имеют вид *)

$$\frac{d\mathbf{M}'}{dt} = \gamma [\mathbf{M}' \mathbf{H}'], \quad (79)$$

где \mathbf{M}' — вектор с компонентами u , v и M_z (см. (4)). Компоненты вектора напряжённости поля имеют вид

$$H'_x = H_1, \quad H'_y = 0, \quad H'_z = H_z - \frac{\omega}{\gamma}. \quad (80)$$

Все коэффициенты в (79) постоянны. Уравнения (79) имеют два интеграла движения:

$$\begin{aligned} \text{и} \quad & |\mathbf{M}'| = \text{const} \\ & |\mathbf{M}'| |\mathbf{H}'| \cos \alpha = \text{const}, \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (81)$$

где α — угол между вектором \mathbf{M}' и полем \mathbf{H}' , которое принято называть эффективным полем. Из (4) и (81) следует, что вектор \mathbf{M}

*) Переход к вращающейся системе координат удобно производить, воспользовавшись известной из теоретической механики теоремой о локальной производной.

участвует в двух движениях, совершая быструю прецессию (вместе с вращающейся системой координат) и медленную нутацию $\alpha = \text{const}$ вокруг эффективного поля. Угловая частота нутации, как это следует из (79), будет:

$$\omega_1 = \gamma \sqrt{\left(H_z - \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + H_1^2}. \quad (82)$$

При $H_z = \frac{\omega}{\gamma}$ вектор вращается в плоскости zOy и при этом нутация имеет максимальную амплитуду. Поведение вектора M , соответствующее разбираемому случаю, изображено на рис. 18. Эдс, наводимая прецессией вектора намагниченности в катушке колебательного контура, оказывается, таким образом, модулированной нутацией. В качестве компенсирующих устройств при использовании импульсного метода обычно применяются мостовые схемы.

На вход усилителя поступает сумма сигналов: прошедшего через компенсирующее устройство благодаря разбалансу моста и сигнала ядерного магнитного резонанса. Всё сказанное выше относительно влияния сдвига фаз между напряжением разбаланса и эдс ядерного магнитного резонанса на характер сигнала имеет место и в разбираемом случае. Как следует из решения уравнений (79) при $(H_z = \frac{\omega}{\gamma})$ сигнал u равен нулю. Благодаря наличию релаксационных процессов нутация затухает, и сигналы, видимые на экране осциллографа, имеют форму «затухающей синусоиды». Периодическая подача импульсов обеспечивает получение устойчивой картины на экране осциллографа.

Рассмотрим возникновение спиновых эхо. Это явление обусловлено неоднородностью постоянного магнитного поля. Для простоты рассмотрения разобьём образец на отдельные элементарные объёмы, предполагая поле внутри каждого из них однородным. Для каждого элементарного объёма будет существовать своя частота ларморовой прецессии ядерных магнитных моментов, определяемая значением напряжённости магнитного поля в данной точке образца. Для наблюдения спиновых эхо радиочастотное поле подаётся на образец двумя последовательными короткими импульсами, разде-

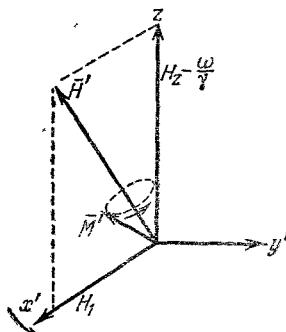


Рис. 18. Нутация результирующего вектора ядерной намагниченности при внезапном включении радиочастотного поля.

лёнными временным интервалом τ (рис. 19). В момент включения радиочастотного поля, частота которого выбирается на основании

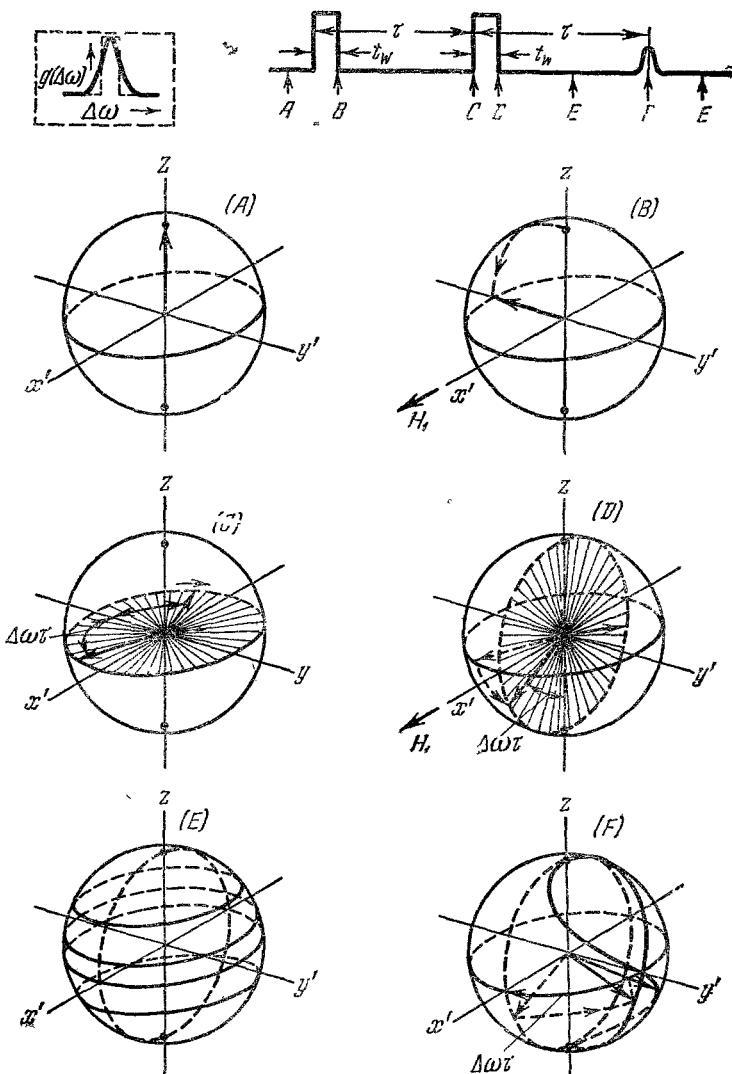


Рис. 19. Простая векторная модель, объясняющая явление спиновых эхо.

соотношения $\omega = |\gamma| H_z$, вектор намагниченности выходит из равновесного положения (рис. 19, A) и начинает вращаться в плоскости zOy . На рис. 19 представлена вращающаяся система коор-

динат. В «неподвижной» системе координат вектор \mathbf{M} совершает сложное движение, причём его конец описывает спираль на поверхности сферы радиуса $r = |\mathbf{M}|$.

Длительность импульса выбирается такой, что к моменту его окончания вектор \mathbf{M} оказывается расположенным вдоль оси u . Для этого необходимо соблюдение условия

$$\omega_1 t_w = |\gamma| H_1 t_w = \frac{\pi}{2}$$

(см. (82) и рис. 19, *B*). После выключения радиочастотного поля вектор намагниченности будет совершать ларморову прецессию вокруг направления постоянного поля H_z . Однако вследствие неоднородности этого последнего для различных элементарных объёмов эта прецессия будет различной. Во вращающейся системе координат образуется как бы веер из векторов намагниченности, принадлежащих отдельным элементарным объёмам, так как часть этих векторов будет опережать систему координат, вращающуюся с частотой ω , а часть будет отставать от неё (см. рис. 19, *C*). С течением времени этот веер будет всё больше и больше расходиться в обе стороны от оси u . Если теперь на образец снова подействовать импульсом той же длительности, то весь веер повернётся на угол $\frac{\pi}{2}$ (рис. 19, *D*) и центральная часть его будет направлена противоположно оси z .

После выключения поля веер начнёт «складываться». Одна половина веера будет отставать от системы координат, а другая — опережать её. Векторы в веере оказываются «рассортированными» по ларморовым частотам, так что при вращении веера деформируется; верхняя его часть движется быстрее нижней. Сигнал $\sigma(t)$, наблюдаемый на экране осциллографа, пропорционален проекции вектора \mathbf{M} на ось u вращающейся системы координат. В момент окончания второго импульса (рис. 19, *E*) эта проекция равна нулю. С течением времени благодаря суммарному действию отдельных векторов веера эта проекция увеличивается и достигает максимального значения по прошествии временного интервала 2τ , с начала первого импульса (рис. 19, *F*). На экране осциллографа появляется сигнал, как это изображено в верхней части рис. 19.

В последнее время⁷⁴ предложено интересное видоизменение методики спиновых эхо. Это видоизменение заключается в том, что второй импульс поворачивает веер векторов, принадлежащих элементарным объёмам, не на 90° , а на 180° . Для этого длительность и амплитуда второго импульса выбираются на основании соотношения

$$|\gamma| H_1 t_w = \pi.$$

При этом веер после перевёртывания снова расположится в пло-

скости xOy и после выключения второго импульса начнёт свёртываться. По истечении времени 2τ с момента включения первого импульса все векторы веера сольются снова в один вектор. В этот момент времени на экране осциллографа будет максимум сигнала спиновых эхо. При применении этого метода все векторы веера при образовании сигнала прецессируют в плоскости xOy , что значительно увеличивает сигнал.

Метод спиновых эхо может быть с успехом применён для измерения времён релаксации, о чём будет сказано ниже.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ОСНОВНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

§ 1. Измерение магнитных моментов ядер

Явление магнитного резонанса атомных ядер может быть использовано для весьма точного определения гиromагнитных отношений ядер. Применение этого метода позволило измерить большое число гиromагнитных отношений. Точность метода определяется тремя факторами: 1) точностью измерения магнитного поля, 2) точностью измерения частоты, 3) точностью фиксирования момента резонанса. Точность фиксирования резонанса и точность измерения частоты могут быть сделаны достаточно большими при затрате сравнительно скромных экспериментальных средств. Точное измерение магнитного поля, напротив, является весьма сложным. Однако эта трудность может быть преодолена, если измерено гиromагнитное отношение для ядер одного элемента. Гиromагнитные отношения ядер других элементов измеряются тогда с большой точностью по отношению резонансных частот в одном и том же магнитном поле.

Гиromагнитным отношением, измеренным весьма точно, является гиromагнитное отношение для протонов. Приведённое выше значение (75) показывает, что точность, достигнутая в этих экспериментах, равна 0,002%. При измерении гиromагнитных отношений ядер двух элементов может быть достигнута ещё большая точность. Так, отношение моментов H^1 и H^3 измерено⁵¹ с точностью 0,001%, отношение моментов H^1 и H^2 измерено⁵² с точностью 0,002% и⁵³ — 0,0005%. Для поисков неизвестных гиromагнитных отношений построены специальные радиочастотные спектрометры, в которых производится непрерывная запись возникающих сигналов при сравнительно медленном измерении радиочастоты или постоянной составляющей продольной компоненты магнитного поля^{43, 54, 55, 56}.

При помощи этих установок измерено весьма большое число гиromагнитных отношений различных ядер. Весьма много гиromагнитных отношений измерено также при помощи сверхрегенератора^{57, 58, 59}. Кроме перечисленных, имеется весьма большое

число работ по определению гиromагнитных отношений различных изотопов. Сводная таблица моментов ядер имеется в ⁶⁰, однако в настоящее время она является уже недостаточно полной. Из последних работ следует упомянуть работы ^{75, 76}, в которых применялась весьма совершенная аппаратура, позволившая определить гиromагнитные отношения ядер Si²⁹, S³³, Zn⁶⁷, As⁷⁵, Se⁷⁷, Te¹²³, Te¹²⁵, K⁴¹, J⁸⁷, Ag¹⁰⁷ и Ag¹⁰⁹.

§ 2. Времена релаксации и структурные исследования

Экспериментальная проверка теории, изложенной в § 2 гл. I, производилась её авторами ^{15, 16}. Методика измерения поперечного времени релаксации заключалась в измерении ширины линии. Для этого применялся синхронный детектор. Как сказано выше, предполагалось, что форма сигналов, получаемая при помощи синхронного детектора, является производной кривой поглощения. Расстояние между экстремумами такого сигнала ($\Delta\omega$) получается равным расстоянию между точками максимального наклона кривой поглощения. Предполагалось, что $\Delta\omega = \frac{1}{T_2}$ (см. рис. 2). Этот метод может применяться в тех случаях, когда неоднородность магнитного поля меньше ширины линии. Кроме того, при большой амплитуде модуляции форма линий будет отличаться от представленной на рис. 2. В случае сильных сигналов измерение ширины линии производилось непосредственно на экране осциллографа.

Для измерения T_1 применялось два метода. Первый метод заключался в наблюдении процесса восстановления сигнала после насыщения, вызванного действием сильного радиочастотного поля. Сначала на образец подавалось сильное радиочастотное поле, благодаря чему сигнал заметно ослабевал. Затем напряжённость поля быстро уменьшалась, и сигнал постепенно увеличивался. Процесс восстановления сигналов фотографировался с помощью кинокамеры. Зависимость амплитуды сигнала от времени наносилась на график. Предполагалось, что полученное экспоненциальное возрастание амплитуды сигнала определяется временем релаксации T_1 . Этот метод применим лишь для таких веществ, в которых T_1 достаточно велико. Для других образцов применялся метод определения T_1 по зависимости амплитуды сигнала от амплитуды радиочастотного поля. В ¹⁶ получено следующее приближённое выражение для этой зависимости (при применении синхронного детектора):

$$\left(\frac{\partial\chi''}{\partial H}\right)_{\text{макс}} = (1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2)^{-1/2}. \quad (83)$$

Это выражение получено в предположении, что форма кривой

соответствует лоренцевой форме линии поглощения (рис. 2). Поскольку, однако, величина H_1 точно не известна, этот метод применялся для сравнения времён релаксации в двух образцах, в одном из которых T_1 достаточно велико. Применяя к этому образцу оба указанных метода, можно было измерять времена релаксации в довольно большом интервале значений, от 10^2 до 10^{-4} сек.

Результаты экспериментов с водными растворами глицерина различной концентрации и температуры приведены на рис. 20.

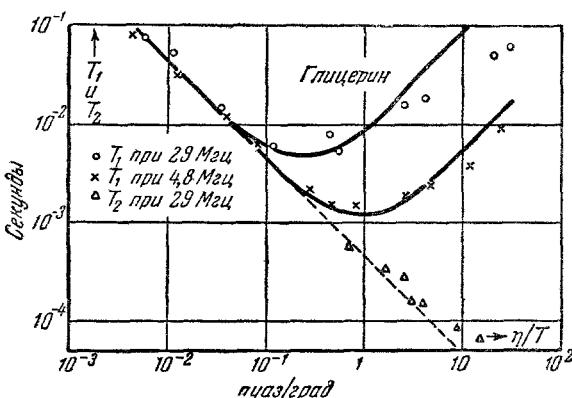


Рис. 20. Экспериментальная зависимость времён релаксации от отношения вязкости к температуре (это отношение пропорционально времени корреляции).

Время корреляции принимается пропорциональным отношению вязкости к температуре. Эта величина и отложена по оси абсцисс. Экспериментальные точки на рис. 20 расположены достаточно близко от теоретических кривых (см. рис. 12). Наличие минимума на кривых зависимости T_1 от τ_c даёт возможность экспериментально определить величину τ_c (в точке минимума $\tau_c = \frac{1}{\omega_0 \sqrt{2}}$).

Ход кривых на рис. 20 указывает на хорошее совпадение теоретически найденной величины τ_c с величиной, определённой экспериментально.

Эксперименты, проведённые с водными растворами, содержащими парамагнитные ионы Fe^{+++} , Cu^{++} , Er^{+++} , Cr^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} и др., показали линейную зависимость величины $(T_1)^{-1}$ от концентрации парамагнитных ионов. Это также хорошо совпадает с представлениями теории. Однако эксперименты других авторов⁷⁷ по измерению $\mu_{\text{эфф}}$ парамагнитных ионов, произведённые с большой точностью, показали, что в случае ионов

сложной конфигурации предсказания теории¹⁶ не всегда выполняются. Авторы⁷⁷ высказывают предположение, что в этом случае уже неприменим закон Стокса, на котором основана теория¹⁶.

Работы по исследованию тонкой структуры линий поглощения позволили получить новые данные о строении кристаллов. В работе³⁰ исследована тонкая структура линий поглощения протонов в кристаллах гипса.

Результаты экспериментов находятся в согласии с предсказаниями теории, изложенной выше (гл. I, § 3). В этих экспериментах использовалась аппаратура, аналогичная применявшейся в¹⁶. Монокристалл гипса мог поворачиваться вокруг оси, перпендикулярной к магнитному полю.

Как было сказано выше, величина расщепления зависит от угла между осью, соединяющей два протона молекулы, и направлением магнитного поля. Ввиду наличия в кристаллической решётке гипса двух групп различным образом ориентированных молекул воды получается четыре компоненты. Изменение величины расщепления каждого из дублетов в зависимости от ориентировки кристалла в магнитном поле позволяет определить направления осей, соединяющих протоны в молекуле. Теория химической связи может дать здесь лишь качественные представления. Результаты излагаемых экспериментов не противоречат данным теории химической связи.

Максимальная величина расщепления определяется расстоянием между протонами в молекуле. Данные эксперимента дают возможность определить это расстояние. Для CaSO_4 оно было найдено равным 1,58 Å.

Таким образом, метод ядерного магнитного резонанса открыл новые возможности в исследовании структуры кристаллов, во многих случаях недоступные для других методов.

В последующих работах производилось изучение большого числа поликристаллических веществ, а также сложных органических соединений. Основное внимание было направлено на изучение температурной зависимости ширины линии и времени релаксации T_1 . Для некоторых веществ (например, для $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) найдено, что тонкая структура линий возникает только при низких температурах⁶¹. Исследования температурной зависимости ширины линий для некоторых веществ показали наличие скачков на кривой, изображающей эту зависимость. Скачки появляются в точках, в которых вещество испытывает фазовые превращения²⁴. Такие скачки имеют место в случае, если фазовое превращение сопровождается изменением структуры вещества.

Местное поле, действующее на молекулу данного вещества, может быть разделено на внутримолекулярное, обусловленное

взаимодействием атомов внутри молекулы, и междумолекулярное, обусловленное взаимодействием молекул между собой. Такое разделение произведено в⁶². В этой работе изучалась температурная зависимость ширины линии и времени релаксации T_1 в соединениях C_6H_6 , C_6H_5D , $1\cdot3\cdot5\cdot C_6H_5D_3$. Наблюдалось изменение ширины линий при замене водорода дейтерием. Величина этого изменения была рассчитана также теоретически. Наличие экспериментальных данных для двух веществ, C_6H_6 и C_6H_5D , позволило исключить неизвестные из выражений, полученных в предположении, что ширина линии является суммарным эффектом действия внутримолекулярного и междумолекулярного полей. Этот метод дал возможность определить расстояние между протонами в указанных соединениях.

Исследование органических соединений сложной структуры показало в некоторых случаях наличие тонкой структуры линий поглощения^{64, 65}. Это указывает на существование обособленных групп молекул, между которыми действуют жёсткие связи, ограничивающие молекулярное вращение.

В качестве примера можно привести расщепление линии поглощения протонов в этиловом спирте. Формулу этого вещества можно записать в виде $CH_3\cdot CH_2\cdot OH$. В экспериментах⁶⁴ наблюдалось расщепление линии на три компоненты, отстоящие друг от друга на расстоянии около 16 миллиэрстед. Ширина самих линий составляла 2—3 миллиэрстеда. Линии имели различную интенсивность, благодаря чему удалось установить принадлежность той или иной линии к определённой группе атомов.

В⁶⁵ наблюдалось расщепление линий поглощения P^{31} и F^{19} в нескольких жидких фосфорно-галоидных соединениях. Число компонент расщеплённых линий F^{19} равно числу квантовых состояний ядер P^{31} , присутствующих в молекуле. То же наблюдается и для линий P^{31} .

Изменение времён релаксации для твёрдого CH_4 произведено в⁶⁷. Найденные значения находятся в согласии с теорией¹⁶.

Возможность применения ядерного магнитного резонанса для структурных исследований открывает новую область в исследовании вещества при помощи радиофизических методов. При этом необходимо отметить достаточно большую точность измерений при исследовании тонкой структуры линий поглощения. Исследование релаксационных процессов в жидкостях, повидимому, даст возможность получить новые дополнительные сведения, необходимые для изучения природы жидкого состояния.

Изучение тонкой структуры линий поглощения в сложных органических соединениях может оказать существенную помощь в исследовании различных видов химической связи.

§ 3. Неустановившиеся процессы

Основными методами наблюдения неустановившихся процессов являются импульсные методы. Выше было описано поведение результирующего вектора намагниченности во время подачи импульса и в промежутках между импульсами, а также характер получающихся сигналов. Неустановившиеся нутации наблюдались в работе⁴⁹. Затухание нутаций определяется временами релаксации T_1 и T_2 . Оно происходит экспоненциально с показателем, равным $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) t$.

Неоднородность магнитного поля увеличивает скорость затухания, и это учитывается при измерении времён релаксации. Если функция распределения для неоднородности поля магнита имеет вид лоренцевой кривой, то влияние неоднородности, как уже говорилось выше, будет характеризоваться добавлением в показатель экспоненты члена, пропорционального времени. При другом распределении неоднородностей их влияние оказывается более сложным. На практике обычно пользуются лоренцевым распределением, идеализируя функцию распределения неоднородности магнитного поля.

Измерение затухания нутации даёт возможность определить суммарное действие времён релаксации. Неоднородность поля может быть оценена из измерений больших времён релаксации, когда членом, содержащим эти последние, можно пренебречь, считая, что затухание целиком определяется неоднородностью поля.

Время релаксации T_1 можно измерить из независимых экспериментов. Начальная амплитуда нутации, как это следует из решения уравнений, определяется значением продольной компоненты результирующего вектора намагниченности в момент включения импульса. При периодической подаче импульсов начальная амплитуда нутации в последующих импульсах приходит с течением времени к некоторому значению, меньшему начальной амплитуды нутации в первом импульсе, благодаря тому, что компонента M_z не успевает за промежуток времени между импульсами прийти к своему начальному значению. Это убывание зависит от соотношения между временем релаксации T_1 и временным интервалом между импульсами. Измеряя этот временной интервал и изменение начальной амплитуды нутации, можно определить величину T_1 . Результаты проверки изложенной методики, приведённые в⁴⁹, находятся в хорошем согласии с теорией, основанной на решении уравнений Блоха.

Метод спиновых эхо также позволяет измерять времена релаксации и, кроме того, даёт возможность наблюдать биения между ларморовыми частотами двух и более групп ядер, находящихся в различных локальных полях, обусловленных сложной структурой изучаемого вещества.

Время релаксации T_2 определяется по затуханию сигналов, следующих за двумя радиочастотными импульсами. Так же как и в предыдущем случае, неоднородность магнитного поля ускоряет процесс затухания сигналов. Амплитуда сигналов спиновых эхо убывает при увеличении временного интервала τ между импульсами по экспоненциальному закону с показателем, определяемым величиной T_2 . Если в образце имеется несколько групп ядер, находящихся в различных локальных полях и обладающих поэтому различными ларморовыми частотами, то в результате интерференции указанная выше зависимость приобретает сложный характер. При определенных значениях временного интервала τ сигнал может быть равен нулю, но при дальнейшем увеличении появляется снова.

Экспериментально зависимость амплитуды сигналов спиновых эхо от τ получают на одной осциллограмме. Для этого на один и тот же кадр снимаются сигналы при различных значениях τ . Благодаря применению ждущей развёртки первый импульс приходится всегда на одно и то же место осциллограммы. Так как сигнал всегда возникает по прошествии времени 2τ после подачи первого импульса, то на осциллограмме получается линейная относительно τ шкала абсцисс. По этим осциллограммам можно определить время релаксации T_2 и по положению минимумов огибающей амплитуды сигналов — разность ларморовых частот для различных групп ядер в образце. Для определения T_1 применяется метод подачи трёх импульсов, причём третий импульс подаётся по прошествии временного интервала T после начала первого импульса ($T > \tau$). Как показывает теория, при этом возникают повторные сигналы спиновых эхо, наибольший из которых возникает в момент времени $T + \tau$. Амплитуда этих сигналов при изменении T

убывает по экспонциальному закону $e^{-\frac{T}{T_1}}$. Поэтому, снимая аналогично тому, как это делается при определении T_2 , зависимость амплитуды сигналов от T , можно определить показатель экспоненты и вычислить T_1 . Измерения времён релаксации в воде⁵⁰, произведённые этим методом, дали результаты, согласные с измерениями, произведенными другим методом¹⁶.

Метод спиновых эхо может быть использован для непосредственного измерения времён релаксации на экране осциллографа⁷⁸. Для этого при помощи второго луча на экран наносится шкала меток времени на высоте, соответствующей уменьшению огибающей сигналов в e раз. Пересечение огибающей со шкалой меток времени указывает искомое значение времени релаксации. Поскольку время релаксации однозначно связано с вязкостью жидкости, то указанный выше метод может быть использован для быстрого определения вязкости. Разработаны автоматически действующие установки⁷⁸ для определения вязкости смазочных масел в промышленном производстве.

В работе⁶⁶ исследован ряд органических веществ сложного строения. Благодаря наличию нескольких групп ядер, находящихся в различных локальных полях, огибающая сигналов спиновых эхо имеет сложный вид. Для объяснения наблюдаемой в экспериментах формы огибающей сигналов в работе⁶⁶ предложена теория, основанная на решении уравнений Паули для двух частиц с гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma \hbar [I_1(H_0 + h_1) + I_2(H_0 + h_2)] + \hbar J I_1 I_2, \quad (84)$$

где I_1 , I_2 — операторы спина, H_0 — оператор внешнего магнитного поля, h_1 и h_2 — операторы внутренних полей, создающих смещение резонансной частоты, J — константа связи.

Решение уравнений даёт возможность определить энергетические уровни и форму сигналов. Число энергетических уровней равно четырём при $h_1 \neq h_2$ и трём при $h_1 = h_2$. Форма сигналов определяется компонентами u и v , которые вычисляются как средние значения оператора спина. Сравнение теоретических и экспериментальных кривых дало возможность определить величины J и $\delta = \gamma(h_1 - h_2)$, где h_1 и h_2 — собственные значения операторов h_1 и h_2 . Величина δ представляет собой угловую частоту, соответствующую химическому смещению: протон 1 находится в локальном поле h_1 , а протон 2 — в локальном поле h_2 .

Для 2-бromo-5-хлортиофена получены значения: на частоте 24 Гц $\frac{J}{2\pi} = 3,9 \text{ пер/сек}$, $\frac{\delta}{2\pi} = 4,2 \text{ пер/сек}$. На частоте 32 Гц $\frac{\delta}{2\pi} = 5,6 \text{ пер/сек}$. J не зависит от внешнего магнитного поля H_0 , δ линейно зависит от H_0 .

В работе⁶⁶ исследован также ряд других органических соединений и рассмотрен случай трёх взаимодействующих спинов.

§ 4. Применение магнитного резонанса атомных ядер для измерения и стабилизации магнитного поля

Резонансное соотношение $|\gamma|H_z = \omega$ даёт возможность при известном γ измерить напряжённость магнитного поля путём определения резонансной частоты. Такие измерения могут быть произведены с той же точностью, с какой измеряется частота. Точность измерения частоты в 0,01% является обычной, в то время как измерения напряжённости магнитного поля при помощи флюксметра или баллистическим методом не могут быть произведены с точностью, превышающей 1%. Таким образом, метод измерений напряжённости магнитного поля с применением магнитного резонанса протонов является прецизионным. В литературе описаны как сравнительно простые⁶⁸, так и более сложные^{55, 69} приборы этого рода.

Недостатками метода являются связанные с его прецизионностью невозможность производить измерения в полях с большой неоднородностью, а также невозможность производить измерения в слабых полях. Прибор, описанный в⁶⁹, даёт точность в 0,005% при градиенте, не превышающем 4 эрст·см⁻¹. При больших градиентах магнитного поля различные участки образца дают резонансные сигналы в различные моменты времени и суммарный сигнал расплывается. Амплитуда его при этом резко падает. Невозможность измерения в слабых полях обусловлена тем, что сигнал пропорционален продольной компоненте намагниченности, которая в слабых полях становится слишком малой. Для получения сигнала достаточной амплитуды в этом случае приходится брать образец большого объёма, что приводит к увеличению неоднородности поля в объёме образца.

Следует отметить, что в последнее время предложен оригинальный метод улучшения однородности магнитного поля⁷⁹. Он состоит в том, что образец вращается внутри радиочастотной катушки. При этом каждая точка образца в сечении, перпендикулярном к оси вращения, будет находиться в переменном магнитном поле, которое усредняется за период вращения. Для экспериментов⁸⁰ был использован магнит, имеющий неоднородность поля порядка 10⁻³ гаусса. В качестве образца была использована вода. Сферический образец диаметром 5 мм вращался вокруг оси *у*. При скорости вращения 10 *пер/сек* и выше было получено уменьшение ширины линий в 17 раз и увеличение её интенсивности в 7 раз.

Кроме возможности измерения магнитного поля, явление магнитного резонанса атомных ядер может быть использовано также и для стабилизации поля электромагнитов. С этой целью сигналы магнитного резонанса атомных ядер подаются на специальное устройство, регулирующее ток электромагнита так, чтобы при уходе напряжённости магнитного поля от резонансного значения изменение тока было направлено к восстановлению прежнего состояния.

В качестве сигналов, подаваемых на регулирующее устройство, используются сигналы, получаемые от синхронного детектора. При достаточно малой амплитуде модуляции эти сигналы имеют вид дискриминаторной кривой. При соблюдении резонансных условий сигнал равен нулю. При отклонении магнитного поля от резонансного появляется «сигнал ошибки», знак которого определяется тем, в какую сторону от резонансного значения изменяется магнитное поле. Регулирующее устройство обычно состоит из ряда мощных электронных ламп, анодным током которых питается специальная обмотка электромагнита. На управляющие сетки ламп подаётся «сигнал ошибки», осуществляющий регулирующее действие. Имеются схемы, в которых применяется модуляция продоль-

ной компоненты магнитного поля^{70, 71}. В других схемах⁷² модулируется радиочастота. Последние схемы применяются для экспериментов со спиновыми эхом, где модуляция продольной компоненты магнитного поля отсутствует.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства атомного ядра, Гостехиздат, 1948.
2. Б. Г. Лазарев и Л. В. Шубников, Сов. физ. **11**, 445 (1937).
3. В. К. Аркальев, ЖРФХО, сер. физ. **45**, 312 (1913).
4. С. Д. Гвоздовер и А. А. Магазаник, ЖЭТФ **20**, 705 (1950).
5. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, Гостехиздат, 1952.
6. В. К. Аркальев, Электромагнитные процессы в металлах, ГИТЛ, 1934.
7. F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
8. R. K. Wangsnes and F. Bloch, Phys. Rev. **89**, 728 (1953).
9. С. Д. Гвоздовер и Н. М. Померанцев, Вестн. Моск. ун-та № 6, 85 (1953).
10. С. Д. Гвоздовер и Н. М. Померанцев, Вест. Моск. ун-та № 9, 79 (1953).
11. B. A. Jacobson and R. K. Wangsnes, Phys. Rev. **73**, 942 (1948).
12. E. E. Salpeter, Proc. Phys. Soc. **63A**, 337 (1950).
13. R. Gabillard, Comptes Rendus **232**, 324 (1951).
14. Y. Ayant, Comptes Rendus **233**, 39 (1951).
15. N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
16. N. Bloembergen, Nuclear Magnetic Relaxation, Leiden, 1948.
17. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
18. V. Weiskopf and E. Wigner, Zeits. f. Phys. **63**, 54 (1930); **65**, 18 (1930).
19. Д. И. Блохицев, Основы квантовой механики, Гостехиздат, 1949.
20. I. Waller, Zeits. f. Phys. **79**, 370 (1932).
21. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **55**, 924 (1939).
22. L. J. F. Broer, Physica **10**, 801 (1943).
23. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, Гостехиздат, 1948.
24. E. R. Andrew and R. C. Eades, Proc. Roy. Soc. **216**, 398 (1953).
25. Е. Кондон и Г. Шортли, Тесстия атомных спектров, ИЛ, 1949.
26. Л. Ландау и Е. Либшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951.
27. А. А. Харкевич, Спектры и анализ, Гостехиздат, 1952.
28. P. Debye, Polar Molecules, New York, 1945.
29. H. C. Torrey, Phys. Rev. **92**, 962 (1953).
30. G. E. Pake, Journ. Chem. Phys. **16**, 327 (1948).
31. N. F. Ramsey, Phys. Rev. **78**, 699 (1950).
32. H. S. Gutowsky, C. J. Hoffman and McClure, Phys. Rev. **81**, 305 (1951).
33. H. S. Gutowsky and C. J. Hoffman, Phys. Rev. **80**, 110 (1950).
34. H. S. Gutowsky and R. E. McClure, Phys. Rev. **81**, 276 (1951).
35. H. A. Thomas, Phys. Rev. **80**, 901 (1950); **81**, 643 (1951).
36. W. D. Knight, Phys. Rev. **76**, 1259 (1949).
37. C. H. Townes, C. Herring and W. D. Knight, Phys. Rev. **77**, 852 (1950).
38. W. Kohn and N. Bloembergen, Phys. Rev. **80**, 913 (1950).
39. J. Korringa, Physica **16**, 601 (1951).

40. Overhauser, Phys. Rev. **92**, 411 (1953).
 41. Carvey and Shlichter, Phys. Rev. **92**, 212 (1953).
 42. F. Bloch, W. W. Hansen and M. Packard, Phys. Rev. **70**, 474 (1946).
 43. W. G. Proctor, Phys. Rev. **79**, 35 (1950).
 44. С. Д. Гвоздовер и Н. М. Невскаяя, ЖЭТФ **25**, 435 (1953).
 45. К. В. Владимирский, ДАН **58**, 1625 (1947).
 46. R. V. Rollin, Nature **158**, 669 (1946).
 47. R. Gabillard, Comptes Rendus **232**, 324 (1951).
 48. A. Roberts, Rev. Sci. Instr. **18**, 845 (1947).
 49. H. C. Torrey, Phys. Rev. **76**, 1059 (1949).
 50. E. L. Hahn, Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
 51. F. Bloch, E. C. Graves, M. Packard and Spence, Phys. Rev. **71**, 551 (1947).
 52. F. Bloch, E. C. Levintal and M. Packard, Phys. Rev. **72**, 1125 (1947).
 53. F. Bitter, N. L. Alpert, D. E. Nagle and H. L. Poss, Phys. Rev. **72**, 1271 (1947).
 54. G. D. Watkins and R. V. Pound, Phys. Rev. **82**, 343 (1951).
 55. R. V. Pound and W. D. Knight, Rev. Sci. Instr. **21**, 219 (1950).
 56. Siegbahn and G. Lindstrom, Ark. f. Fysik **1**, 193 (1949).
 57. I. R. Zimmerman and D. Williams, Phys. Rev. **74**, 1885 (1948).
 58. W. H. Chambers and D. Williams, Phys. Rev. **76**, 638 (1949).
 59. R. E. Sheriff and D. Williams, Phys. Rev. **82**, 651 (1951).
 60. J. E. Mack, Rev. Mod. Phys. **22**, 64 (1950).
 61. N. I. Pouliins, Physica **17**, 392 (1951).
 62. E. R. Andrew and R. C. Eades, Proc. Roy. Soc. **218**, 541 (1953).
 63. A. M. Sach, E. H. Turner and E. M. Purcell, Phys. Rev. **76**, 466 (1949).
 64. J. T. Arnold, S. S. Dharmatti and Packard, Journ. Chem. Phys. **19**, 507 (1951).
 65. H. S. Gutowsky and D. W. McCall, Phys. Rev. **82**, 748 (1950).
 66. E. L. Hahn and D. E. Maxwell, Phys. Rev. **88**, 1070 (1952).
 67. K. Tomita, Phys. Rev. **89**, 429 (1953).
 68. N. J. Hopkins, Rev. Sci. Instr. **20**, 401 (1949).
 69. Rev. Sci. Instr. **21**, 942 (1950).
 70. M. Packard, Rev. Sci. Instr. **19**, 435 (1948).
 71. H. A. Thomas, R. L. Driscoll and I. A. Hippie, Journ. Nat. Bur. Stand. **44**, 569 (1950).
 72. H. W. Knobel and E. L. Hahn, Rev. Sci. Instr. № 12 (1951).
 73. K. Halbach, Helv. Phys. Acta **27**, № 3, 259 (1954).
 74. H. J. Carr and E. M. Purcell, Phys. Rev. **94**, 630 (1954).
 75. H. E. Weaver, Phys. Rev. **89**, 923 (1953).
 76. E. Brun, J. Oeser, H. H. Staub and C. G. Telechow, Phys. Rev. **93**, 172 (1954).
 77. Б. М. Козырев и А. И. Ривкинд, ЖЭТФ **27**, вып. 1 (7), 69 (1954).
 78. Electronics, 134, June (1954).
 79. F. Bloch, Phys. Rev. **94**, 496 (1954).
 80. W. A. Anderson and J. T. Arnold, Phys. Rev. **94**, 497 (1954).