1955 г. Июль *Т. LVI, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ЯДЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ

Ф. Блох *)

В течение последних лет возникла новая область исследований, получившая название «ядерный магнетизм». Это необычное сочетание двух, на первый взгляд несовместимых слов требует некоторого объяснения.

Слово «ядерный» относится к ядру атома — его центральной части, где сосредоточена почти вся масса атома. Второе слово «магнетизм» вызывает более привычные представления, так как магнитные свойства вещества известны уже давно и мы знаем о них из повседневного опыта. Будет, однако, полезно кратко изложить основные факты и понятия, относящиеся к этому хорошо известному типу магнетизма с тем, чтобы подготовить почву для понимания магнетизма нового типа, которому посвящена настоящая статья.

Необходимо напомнить, что свойства намагниченного вещества, например, железного магнита создаются в результате совместного действия очень большого числа маленьких магнитиков, заключённых внутри этого вещества. Этот важнейший вывод основан на том наблюдении, что каждый осколок, полученный при разламывании магнита, сам обладает свойством магнита; процесс дробления может быть в принципе продолжен до тех пор, пока мы не достигнем «элементарных магнитиков», которыми, очевидно, являются атомы или молекулы. Таким образом возникает необходимость объяснить существование «элементарных магнитиков».

Существенные стороны этого объяснения были выявлены более 100 лет тому назад Ампером, показавшим, что проволочная петля, по которой течёт электрический ток, ведёт себя как магнит. По аналогии он предположил, что поведение атомов и молекул, как элементарных магнитиков, может быть объяснено циркуляцией в них слабых электрических токов. Хотя этот постулат был широко распространён для полного объяснения «токов Ампера», потребовалось

*) F. Bloch, Amer. Scientist **43**, № 1, 48—62 (1955). Перевод с английского Д. Воскобойника.

отчётливое понимание строения атома, достигнутое только за последние сорок лет. Рис. 1 схематически иллюстрирует наши современные представления о строении атома. Центральная его часть представляет собой массивное ядро. Круги и эллипсы символизируют орбиты электронов, масса которых значительно меньше массы ядра. Каждый электрон несёт отрицательный электрический заряд, и движение этих зарядов эквивалентно электрическому току в проволочной петле. Эти движения и являются, по существу, «токами Ампера», придающими атомам свойства элементарных магнитиков; они являются первопричиной обычного магнетизма.

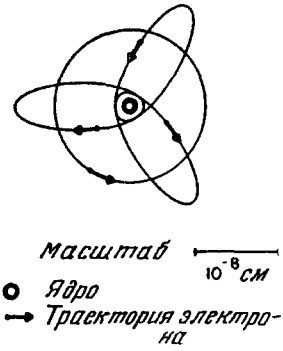

Рис. 1. Схематическое изображение атома. Относительные размеры ядра сильно преувеличены. В том же масштабе оно должно быть в 10 000 раз меньше указанного.

ОСНОВЫ ЯДЕРНОГО МАГНЕТИЗМА

Обращаясь теперь к ядерному магнетизму, мы встречаемся с элементарными магнитиками совсем другой природы. В отличие от обычного или «атомного» магнетизма, ядерный магнетизм вызывается токами Ампера, текущими внутри ядра, и поэтому необходимо коротко обрисовать их происхождение. К сожалению, в настоящий момент о строении ядра известно значительно меньше, чем о строении атома, и основная задача современной физики заключается как раз в возможном разъяснении этого вопроса. Рис. 2, представляющий строение ядра, ещё более схематичен, чем рис. 1; однако в главных чертах он основан на твёрдо установленных фактах. Прежде всего необходимо напомнить, что ядра не являются простыми системами, а сами состоят из нескольких частиц, называемых нуклонами. Известны два типа нуклонов: протоны — положительно заряженные частицы с массой примерно в 2000 раз большей массы электрона, и нейтроны — нейтральные частицы с массой, близкой к массе протона. Частицы обоих типов находятся в состоянии быстрого движения в пределах небольшой области пространства, схематически ограниченной кружком на рис. 2. Детали этого движения ещё должны быть изучены, но одна его характеристика хорошо известна и она имеет важнейшее значение для нас: каковы бы ни были траектории отдельных нуклонов, это движение таково, что по крайней мере для половины общего числа известных нам ядер можно говорить о вращении ядра, как целого, вокруг оси, проходящей через его центр тяжести.

Необходимо отметить, что ядро, как всякое вращающееся тело, обладает механическим моментом количества движения, направлен-

ным вдоль оси вращения. Согласно законам квантовой механики, величина момента количества движения может принимать только следующие значения (0, $^1/_2$, 1, $^3/_2$ и т. д.) $\times \frac{h}{2\pi}$, где h — постоянная Планка, а значения в скобках указывают величину «спина» ядра. Для всех значений спина, отличных от нуля, т. е. во всех случаях, когда мы имеем дело с собственным вращением, проявляется ещё и другое свойство ядра, связанное с участием во вращении электрических зарядов. Вращение ядерных зарядов, аналогичное вращению электронов в атоме, эквивалентно токам Ампера, и мы можем ожидать, что ядра также будут обладать свойствами элементарных магнитиков.

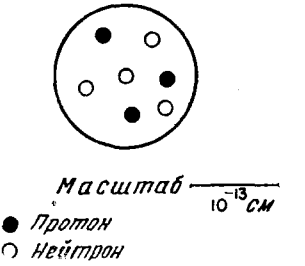

Рис. 2. Схематическое изображение ядра. Нейтроны и протоны находятся в состоянии быстрого движения внутри области, размеры которой показаны наружной окружностью.

Хотя между ядерным и атомным магнетизмом существует качественное сходство, но в то же время между ними имеется и огромное количественное различие в силе элементарных магнитиков. Принято измерять силу магнитика величиной, называемой «магнитным моментом», которая для макроскопического полосового магнита определяется как произведение силы северного или южного магнитного полюса на расстояние между ними. Сравнивая атом и ядро с равными моментами количества движения, можно ожидать, что их магнитные моменты будут приблизительно обратно пропорциональны массам электрона и нуклона. Действительно, магнитный момент вращающегося ядра приблизительно в тысячу раз меньше магнитного момента атома.

При описании природы ядерного магнетизма мы не только ограничились чисто качественными представлениями, но также опустили другой существенный факт. Из приведённого выше описания может показаться, что движение нуклонов является необходимым требованием для существования ядерного магнитного момента, и что покоящийся протон не вносит какого-либо вклада в магнитный момент ядра. В действительности это не так, так как протон сам по себе обладает спином, равным $^1/_2$, и магнитным моментом. «Собственный» спин элементарной частицы, по аналогии с суточным вращением Земли, может быть приписан вращению частицы вокруг проходящей через неё оси. В настоящее время нам почти ничего неизвестно относительно токов Ампера, которые, повидимому, циркулируют внутри частицы и приводят к появлению у неё собственного магнитного момента. Своеобразная природа этих токов проявляется, например, в том, что нейтрон, имеющий спин $^1/_2$, также обладает магнитным моментом, несмотря на то, что он не имеет электрического

заряда. Количественное рассмотрение магнитного момента ядра возможно только при учёте собственных моментов нуклонов. Ядро простейшего атома — водорода — состоит только из единственного протона, и в этом случае мы имеем дело только со свойствами, обусловленными собственными спином и магнитным моментом нуклона. Ядро атома водорода представляет особый интерес, так как значительная часть исследований ядерного магнетизма была до сих пор проведена на веществах, содержащих водород.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

То обстоятельство, что ядерные элементарные магнитики значительно слабее атомных, приводит к необходимости создать новые чувствительные методы исследования. Для того чтобы разъяснить сущность этих методов, мы рассмотрим вначале одиночный нуклон, находящийся между полюсами лабораторного магнита (см. рис. 3). Благодаря существованию магнитного момента вращающееся ядро ведёт себя как стрелка компаса, твёрдо связанная с ядром и ориентированная в направлении оси вращения. Северный полюс (N) этой стрелки отталкивается от северного полюса магнита вниз; южный полюс стрелки (S) отталкивается от южного полюса магнита вверх. Эти две равные и противоположно направленные силы образуют механический момент, действующий на ядро. Результат его действия показан на рис. 4 применительно к аналогичной системе — вращающемуся волчку, где направленная вниз сила вызывается весом волчка, а равная ей и противоположно направленная сила действует в точке контакта волчка с полом и представляет собой реакцию опоры. Повседневный опыт показывает нам, что в этом случае ось волчка начинает медленно вращаться вокруг вертикали. Это вращение, которое следует отличать от вращения волчка вокруг своей оси, называется «прецессией». По аналогии следует ожидать такого же поведения вращающегося ядра, т. е. прецессии его магнитного момента.

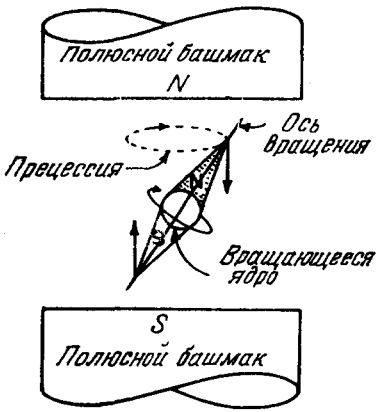

Рис. 3. Ядерная прецессия. Рисунок иллюстрирует прецессию ядра. Она вызывается механическим моментом, возникающим от действия магнитного поля на магнитный момент ядра. Последний представлен на рисунке в виде стрелки компаса, направленной вдоль оси вращения.

Частота прецессии пропорциональна напряжённости магнитного поля, создаваемого лабораторным магнитом, или, более точно, напря-

жённости магнитного поля в той точке пространства, где находится ядро. Коэффициент пропорциональности является величиной, характерной для данного ядра; он называется «гиромагнитным отношением» и равен отношению магнитного момента к моменту количества движения ядра. Если постоянное магнитное поле имеет достижимую в обычных условиях величину, например, 1000 эрстед, и если мы имеем дело с простейшим ядром, т. е. ядром атома водорода, то частота прецессии равна примерно четырём миллионам герц.

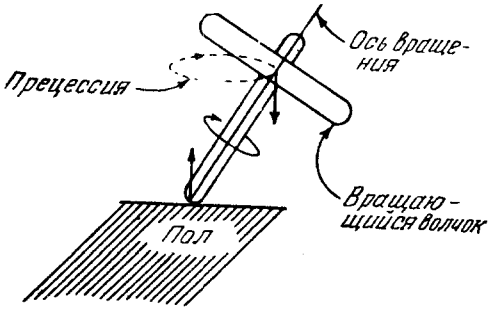

Рис. 4. Прецессия вращающегося волчка. Рисунок иллюстрирует прецессию волчка. Механический момент здесь возникает благодаря действию силы тяжести, приложенной к центру тяжести волчка, и равной и противоположно направленной силы реакции, приложенной в точке опоры.

Эта частота, хотя и много выше частоты прецессии макроскопического волчка, мала по сравнению с частотой движения нуклонов внутри ядра. Необходимо, однако, отметить, что она лежит в области радиочастот — факт, имеющий огромное значение для экспериментальной техники. Эксперименты проводятся, конечно, не на одиночном ядре, а на макроскопическом образце, содержащем огромное число ядер. Для опытов на протонах требуется, например, заметное количество водорода, заключающееся, скажем, в 1 $см^3$ воды.

Метод наблюдения схематически показан на рис. 5. Направление постоянного магнитного поля здесь, в отличие от рис. 3, горизонтально. Это поле служит для двух целей. Во-первых, оно приводит к слабому ядерному намагничиванию образца. В отсутствие магнитного поля мы имели бы случайное распределение направлений магнитных моментов ядер и их действие взаимно исключалось бы. Вследствие существования механического момента, вызванного магнитным полем, возникает преимущественная ориентация магнитных моментов в направлении магнитного поля. Эта «ядерная поляризация» образца очень слаба. В то время, как соответствующая поляризация в случае обычного магнетизма приводит к появлению измеримых сил, действующих на другие намагниченные тела, в данном случае силы так малы, что непосредственное измерение их весьма затруднительно.

Обнаружение ядерного магнетизма становится возможным благодаря рассмотренному выше добавочному влиянию магнитного поля, а именно, благодаря прецессии магнитного момента ядра. Если изобразить ядерную поляризацию в виде стрелки компаса, то надо представить себе, что эта стрелка прецессирует с частотой, равной

частоте прецессии соответствующего ядра. В случае, когда направление поляризации совпадает с направлением магнитного поля, прецессия не может быть обнаружена, так как она происходит под «нулевым углом» и не меняет направления поляризации. Чтобы вызвать измеримый эффект, требуется отклонить направление поляри-

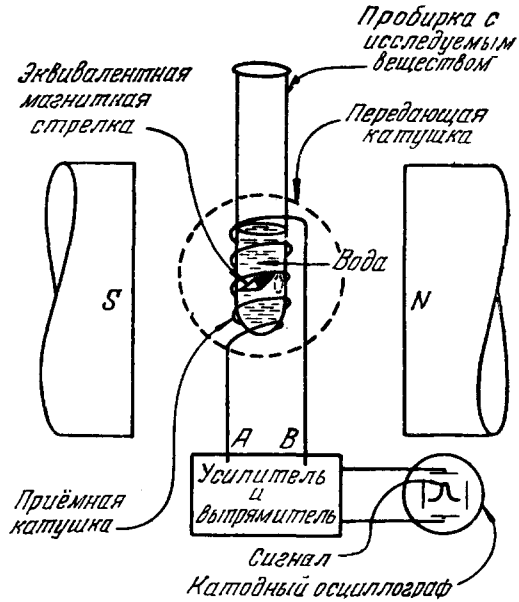

Рис. 5. Принципиальная схема опыта. Под действием поля между полюсами магнита вода, находящаяся в пробирке, испытывает слабое ядерное намагничивание и ведёт себя как эквивалентная стрелка компаса, символически показанная внутри пробирки. Небольшая пунктирная окружность показывает прецессию этой стрелки, происходящую с такой же скоростью, что и прецессия отдельного ядра (см. рис. 3). Прецессия индуцирует в приёмной катушке, намотанной на пробирку, переменный ток. После усиления и выпрямления этот ток наблюдается на экране катодного осциллографа

зации на некоторый угол по отношению к направлению магнитного поля. Этого можно достигнуть проще всего, если наложить на постоянное магнитное поле переменное магнитное поле, направленное под прямым углом к постоянному. На рис. 5 предполагается, что переменное поле направлено перпендикулярно чертежу. Если частота переменного поля равна частоте ядерной прецессии, то возникает «магнитный резонанс» — эффект, аналогичный механическому резонансу. Благодаря этому явлению может быть получен желаемый наклон вектора ядерной поляризации.

Вектор ядерной поляризации, наклонённый по отношению к направлению магнитного поля и прецессирующий вокруг него, ведёт себя как невидимая магнитная стрелка, вращающаяся в исследуемой среде — в данном случае в небольшой порции воды. Это явление действительно невидимо в том смысле, что не имеет отношения к видимому свету, но это обстоятельство не мешает его обнаружению другими средствами. В самом деле, оно может быть обнаружено посредством хорошо известного явления электромагнитной индукции, давно уже открытого Фарадеем, который нашёл, что изменение магнитного потока, пронизывающего проволочную катушку, приводит к появлению разности потенциалов на её зажимах. Для того чтобы воспользоваться этим эффектом, достаточно обернуть пробирку с исследуемым веществом несколькими витками проволоки, как это показано на рис. 5. Витки проволоки образуют «приёмную катушку». Прецессия наклонённого вектора поляризации индуцирует в приёмной катушке (между клеммами A и B) переменное напряжение с частотой, равной частоте прецессии. Измерение напряжения, появляющегося в результате «ядерной индукции», является основой всех исследований ядерного магнетизма.

Экспериментальная техника этих исследований во многом напоминает технику приёма радиосигналов. Она состоит в приёме радиосигналов от имеющихся в образце ядер приёмной катушкой, выполняющей в данном случае роль антенны. Принятый сигнал ядерной индукции поступает на обычный радиоприёмник, усиливается и детектируется, после чего может быть подан, например, на громкоговоритель. Обычно вместо того, чтобы сделать принятый сигнал слышимым, его делают видимым на экране катодного осциллографа. Эта последняя стадия обнаружения сигнала показана схематически на рис. 5, на котором изображена также типичная форма сигнала, получаемого в условиях магнитного резонанса.

Имеется ещё один важный элемент схемы, существенно необходимый для наблюдения ядерной индукции. Он состоит из катушки переменного тока, создающей переменное магнитное поле, необходимое для появления магнитного резонанса. Эта катушка называется «передающей катушкой»; её ось перпендикулярна плоскости чертежа рис. 5. Передающая катушка обычно состоит из двух половин с тем, чтобы можно было наиболее просто вставлять в неё пробирку с образцом. Смотря на рис. 5, мы должны представить себе, что одна половина катушки находится над плоскостью чертежа, другая — под ней, а их проекции на плоскость чертежа показаны пунктирной окружностью.

Следующие рисунки иллюстрируют только что описанные методы изучения ядерного магнетизма. На рис. 6 изображена «головка» — главная часть всего устройства, помещаемая между полюсами лабораторного электромагнита, поле которого перпендикулярно к плоскости чертежа. Пробирка с испытуемым образцом вставляется через отверстие головки в цилиндр из изолирующего материала, окружён-

ный приёмной катушкой. Переменное магнитное поле, созданное переменным током, протекающим по обеим половинам передающей катушки, меняет попеременно своё направление (справа налево и наоборот) и действует на ядра исследуемого вещества, находящегося в центре. Необходимо принять специальные меры предосторожности, чтобы изменения магнитного потока, вызванные переменным полем, не индуцировали непосредственно в приёмной катушке напряжение,

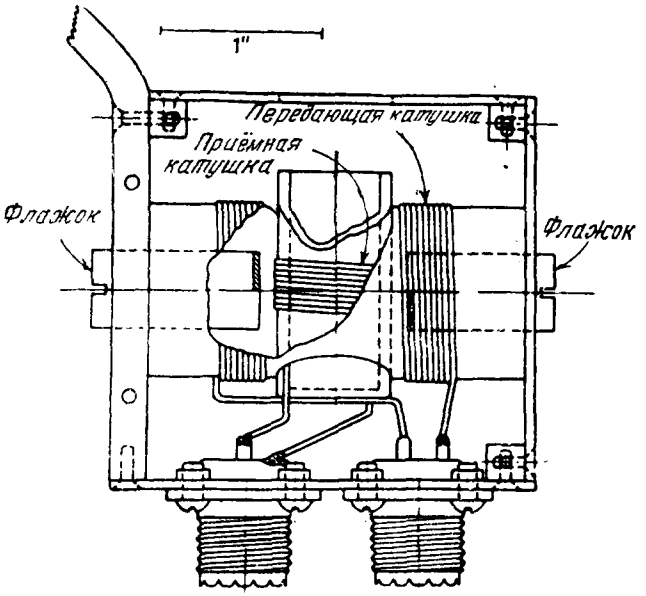

Рис. 6. «Головка» устройства. Пробирки с испытуемым веществом могут быть введены в цилиндр, находящийся в центре. На цилиндр намотана приёмная катушка. Вращением «флажков», находящихся слева и справа от цилиндра, можно свести к минимуму связь между приёмной и передающей катушками.

бо́льшее, чем напряжение сигнала ядерной индукции, и не подавили последний. Частично это достигается за счёт того, что оси приёмной и передающей катушек перпендикулярны друг другу. Точная компенсация наводки одной катушки на другую обеспечивается двумя «флажками», показанными на рисунке. Они состоят из медных полудисков, смонтированных на вращающихся пробках из изолирующего материала. Путём вращения медных флажков можно так направить переменное магнитное поле, что его поток через приёмную катушку будет значительно снижен. К дну головки подходят два кабеля: один подаёт на передающую катушку переменный ток от генератора, другой соединяет приёмную катушку с усилителем.

На рис. 7 показана наполовину вдвинутая в зазор между полюсами электромагнита головка с пробиркой, содержащей исследуемое вещество. Нижняя трубка, поддерживающая головук, служит одно-

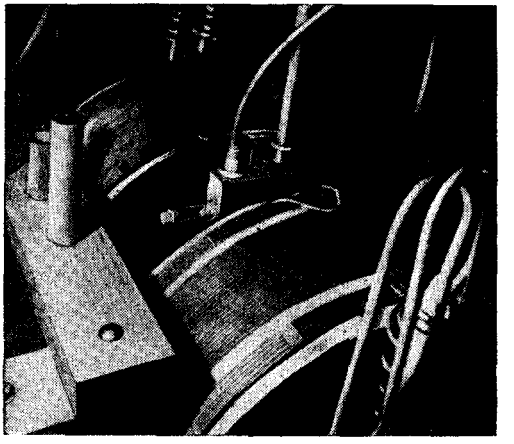

Рис. 7. Смонтированная «головка» со вставленной в неё пробиркой с испытуемым веществом перед установкой в зазоре электромагнита.

временно питающим кабелем для передающей катушки. Изогнутый кабель над трубкой идёт от приёмной катушки к приёмнику.

На рис. 8 представлена форма сигнала ядерной индукции от протонов воды, помещённой в магнитном поле около 2000 эрстед в том виде, в каком он наблюдается на экране катодного осциллографа. Вертикальное смещение пропорционально амплитуде сигнала; горизонтальное — напряжённости магнитного поля, медленно возрастающей со временем. Значение напряжённости поля, отвечающее максимуму сигнала, соответствует резонансу, т. е. равенству частоты прецессии протонов частоте приложенного переменного тока. По мере того, как поле отклоняется в ту или другую сторону от своего резонансного значения, сигнал становится слабее и постепенно исчезает. «Полуширина» резонансной кривой, т. е. ширина, измеренная между двумя точками, в которых интенсивность сигнала равна половине его максимальной величины, соответствует изменению напряжённости поля, равному приблизительно $^1/_2$ эрстеда.

Рис. 8. Форма сигнала поглощения от протонов в воде.

На рис. 9 показан сигнал, полученный от того же образца, что и на рис. 8, но отличающийся тем, что разность фаз сигнала

ядерной индукции и переменного поля имеет другое значение. Если применить терминологию, принятую в оптике, то кривые рис. 8 и 9 отвечают двум близким явлениям — поглощению и дисперсии соответственно. Применяя фазовочувствительный детектор, можно получить то или другое явление в чистом виде или же комбинацию обоих.

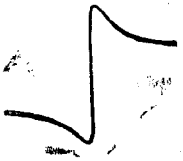

Рис. 9. Форма сигнала дисперсии от протонов в воде.

Перейдём теперь к рассмотрению результатов, полученных при исследовании ядерного магнетизма.

ИЗМЕРЕНИЕ ЯДЕРНЫХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ

Наиболее значительные результаты были получены при измерении и сравнении ядерных магнитных моментов. Мы говорили выше, что магнитный момент ядра вызывается внутренними токами Ампера. Поэтому посредством изучения магнитных моментов ядер можно получить важные сведения о структуре ядра и о движении частиц, входящих в его состав. Полученные таким образом данные свидетельствуют об «оболочечной структуре» ядра, в некотором смысле аналогичной оболочечной структуре атома, так хорошо проявляющейся в периодических свойствах элементов.

Если наличие ядерного магнитного резонанса установлено по наличию сигнала ядерной индукции, остаётся только измерить напряжённость магнитного поля и частоту переменного поля. Обе эти величины дают нам непосредственно значение гиромагнитного отношения и, если известно значение спина, значение магнитного момента исследуемого ядра. Имеется несколько независимых методов измерения спина ядер, поэтому измерение гиромагнитного отношения эквивалентно измерению магнитного момента. Но если даже мы не знаем значения спина ядра из независимых измерений, мы можем всё же определить эту величину, воспользовавшись только наблюдением ядерного магнитного резонанса, так как величина наблюдённого сигнала даёт нам некоторые дополнительные сведения, из которых можно определить интересующее нас значение спина.

Особо важной характеристикой рассматриваемого метода определения магнитных моментов является его высокая точность, ограниченная только точностью осуществления резонансных условий. Точность метода иллюстрируется кривой поглощения, представленной на рис. 8. Может показаться, что точный резонанс отвечает точному максимуму кривой поглощения; это заключение, однако, не является достаточно надёжным, так как положение максимума чувствительно ко всевозможным слабым возмущениям неизвестной природы. Гораздо правильнее считать, что резонанс имеет место где-то между двумя точками кривой, соответствующими интенсивности сигнала, равной половине его максимальной интенсивности и принять полуширину кривой за меру экспериментальной ошибки. Поскольку величина

экспериментальной ошибки в случае рис. 8 составляет $^1/_2$ эрстеда при поле 2000 эрстед, это значит, что в данном случае возможно определение магнитного момента протона с точностью $^1/_{4000}$. С такой точностью определены магнитные моменты многих ядер и в большинстве случаев этого достаточно для интерпретации полученных значений с точки зрения строения ядра.

Имеются, однако, случаи, когда более высокая точность может дать весьма существенные сведения, в особенности если мы имеем дело с изотопами одного и того же элемента, т. е. с ядрами, отличающимися числом нейтронов при равном числе протонов. Если измерить отношение магнитных моментов с большой точностью и сопоставить измеренное значение с данными других экспериментов, то можно вывести прямые заключения о распределении токов Ампера внутри ядра.

В подобных, а также в некоторых других рассмотренных ниже случаях желательно получить более острую резонансную кривую. Ширина такой кривой частично определяется физической и химической природой исследуемого вещества («естественная ширина»), частично же — применяемой аппаратурой («аппаратурная ширина»). Главной причиной аппаратурного уширения резонансной кривой является изменение напряжённости магнитного поля в области образца; поэтому аппаратурная ширина может быть уменьшена за счёт улучшения однородности поля. При исследованиях жидкостей часто бывает, что естественная ширина линии чрезвычайно мала, так что наблюдаемая ширина определяется прежде всего однородностью поля. В качестве примера рассмотрим результаты, полученные с водой. Оказалось возможным получить для протонов резонансную кривую с полушириной порядка 1/1000 эрстеда в поле 7000 эрстед, что соответствует точности 1/7 000 000. Приблизительно такая же точность достигнута при измерении отношения магнитных моментов протона и дейтерона — ядра тяжёлого водорода, состоящего из нейтрона и протона. Этот изотоп представляет особый интерес для ядерной физики ввиду его простоты, и измерение упомянутого выше отношения дало многое для понимания его свойств.

ЕСТЕСТВЕННАЯ ШИРИНА И СТРУКТУРА РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ

Выше мы говорили, что естественная ширина резонансных линий зависит от исследуемого вещества. Можно показать, что она обусловлена внутренними полями, создаваемыми соседними атомами и молекулами, оказывающими возмущающее действие на прецессию ядерного момента. Таким образом, исследованиями ширины резонансных линий можно воспользоваться для решения обратной задачи, а именно для получения сведений об окружающих ядро молекулах. Такие исследования были проведены на твёрдых телах, жидкостях и газах, и были получены данные об их строении и молекулярном движении.

Внутренние поля приводят не только к уширению резонансных линий, но и к их расщеплению на несколько компонент. Такое явление наблюдается, в частности, в кристаллах, где оно обусловлено регулярным расположением атомов в кристаллической решётке. Известны две главные причины расщепления линий. Одна из них заключается во взаимодействии ядерного магнитного момента с моментами соседних ядер; в этом случае различные компоненты структуры линии обязаны наложению на внешнее магнитное поле дополнительного слабого магнитного поля от соседних ядер и зависят от различных возможных ориентаций этих ядер. Другая причина расщепления линий связана с существованием в кристалле неоднородных электрических полей; эти поля создают дополнительный, действующий на ядро механический момент, который зависит от распределения зарядов внутри ядра и от ориентации ядра. Этим путём удаётся изучить отклонение в распределении зарядов в ядре от сферической симметрии, которое измеряется величиной «электрического квадрупольного момента» ядра.

ХИМИЧЕСКОЕ СМЕЩЕНИЕ И РЕЗОНАНСНАЯ СТРУКТУРА ЛИНИЙ В ЖИДКОСТЯХ

Известны также и другие факторы, влияющие на структуру линий, и некоторые из них, относящиеся к жидкостям, будут обсуждены ниже. Существуют, однако, видоизменения резонансных линий, носящие совершенно иной характер и обнаруживающие связь между ядерным магнетизмом и химией. Это смещения резонансных линий ядра одного и того же элемента в зависимости от химического соединения, в которое он входит. «Химическое смещение» обусловлено влиянием электронов, вращающихся вокруг ядра. Можно считать, что электроны оказывают экранирующее действие, в результате которого магнитное поле, действующее на ядро, становится немного слабее поля, которое действовало бы в отсутствие окружающих электронов. Так как химическая связь между атомами осуществляется посредством внешних «валентных» электронов и эта связь проявляется в изменении их орбит, то возможно, что эти изменения влияют на эффект экранирования и, следовательно, на величину магнитного поля, действующего на ядро. Химические смещения по порядку величины составляют 1/1000. Если достижима значительно бо́льшая разрешающая сила, их можно легко обнаружить, измерить и подвергнуть количественному анализу.

Существование химического смещения ставит перед нами следующий вопрос: необходимо ли для его наблюдения применять различные химические соединения или же аналогичные эффекты могут иметь место и для одного и того же соединения. К удивлению оказалось, что реализуется вторая возможность, и мы проиллюстрируем это «внутреннее химическое смещение» на примере этилового

спирта, с которым была проведена большая часть исследований этого эффекта. Структура молекулы этилового спирта хорошо известна (см. рис. 10). Три атома водорода связаны с одним атомом углерода, два других атома водорода (H) связаны с другим атомом углерода (C) и, наконец, пятый атом водорода связан с атомом кислорода (O). Линии, соединяющие различные атомы, представляют собой «валентные связи» и символизируют тот факт, что связь между соседними атомами устанавливается только посредством одного валентного электрона. В этой структуре электроны образуют различные окружения для водородных атомов, входящих в три различные группы CH_3, CH_2 и OH; можно, следовательно, ожидать, что эти электроны по-различному экранируют магнитное поле, действующее на соответствующие протоны.

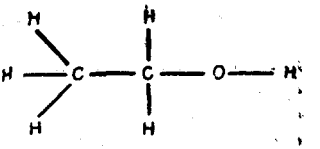

Рис. 10. Строение молекулы этилового спирта.

Рис. 11 демонстрирует реальное существование внутреннего химического смещения. На рисунке показана форма сигнала на экране катодного осциллографа, полученного при исследовании этилового спирта с помощью установки, аналогичной изображённой на рис. 8. Вместо одного резонансного максимума мы имеем здесь три, отвечающих протонам в группах CH_3, CH_2 и OH. Площади, охватываемые этими максимумами, относятся как 3:2:1, соответственно числу водородных атомов в каждой группе.

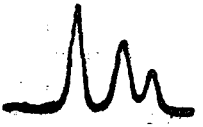
Рис. 11. Форма сигнала от протонов в этиловом спирте. Максимумы слева, в центре и справа обязаны резонансами в группах CH_3, CH_2 и OH соответственно. Полуширина этих резонансных кривых эквивалентна изменению поля на 1/1000000.

Кривая была получена при напряжённости постоянного магнитного поля около 7000 эрстед, а расстояние между максимумами, отвечающими CH_3 и CH_2, равно 20 миллиэрстед, т. е. составляет $^1/_{350\,000}$. Относительная ширина линии, позволяющая разрешать максимумы, должна быть, конечно, ещё уже — в данном случае, повидимому, около $^1/_{1\,000\,000}$. Будучи почти исключительно аппаратурной, т. е. обусловленной изменениями поля в области исследуемого образца, столь малая ширина линий свидетельствует о высокой степени однородности поля. Последняя была достигнута за счёт тщательного шиммирования магнита и использования очень маленького образца, линейные размеры которого составляли всего несколько миллиметров.

Кажется, что трудно получить ещё более узкие линии посредством дальнейшего повышения разрешающей способности и выявить этим способом ещё какие-нибудь детали. Рис. 12 показывает, что эти сомнения напрасны. На рисунке показана форма сигнала рис. 11,

снятого при разрешающей способности около $^1/_{10\,000\,000}$. При такой высокой разрешающей способности удалось не только разделить все три резонансных максимума, но и показать, что каждый из них содержит несколько близко расположенных компонент.

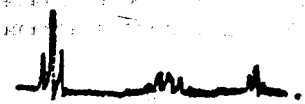

Рис. 12. Форма сигнала от протонов в этиловом спирте в условиях большого разрешения. Три группы линий представляют собой структуры трёх, казалось, простых резонансных максимумов, фотографии которых при низкой разрешающей способности представлены на рис. 11. Полуширина отдельной линии здесь эквивалентна изменению поля на 1/10 000 000.

Наблюдаемая структура может быть объяснена действием на протоны одной группы атомов магнитных полей, создаваемых протонами другой группы атомов этой же молекулы. Ориентация этих протонов по отношению к внешнему полю у различных молекул различна и это приводит к расщеплению соответствующих резонансных линий.

Расщепление, вызываемое взаимодействием магнитных моментов в кристаллах, может достигать нескольких эрстед, в то время как в случае этилового спирта оно имеет порядок миллиэрстед. Такое резкое уменьшение величины расщепления может быть объяснено тем, что в кристаллах положение атомов остаётся, в основном, фиксированным, а в жидкости молекулы принимают участие в молекулярном движении, при котором они не только меняют своё положение, но и быстро вращаются в различных случайных направлениях вокруг своего центра тяжести. Благодаря этим вращениям поле, действующее на магнитный момент протона, в значительной мере усредняется; однако, малые изменения поля, вызванные валентными электронами, не усредняются и приводят к образованию наблюдаемой структуры.

Можно убедиться в том, что этот механизм приводит к расщеплению, равному по порядку величины наблюдаемому, но заранее рассчитать его величину очень трудно. Имеется, однако, несколько простых правил относительно числа компонент в каждой группе. Эти правила следуют из рассматриваемого механизма явлений и подтверждаются экспериментально. В данном случае они указывают, что когда расщепление обусловлено влиянием других протонов, каждый из которых имеет спин, равный $^1/_2$, группа, содержащая n протонов, вызывает расщепление одиночного в других условиях резонансного максимума на $n+1$ компоненту. Так, например, группа CH_3, равно как и группа OH, имеет своим соседом в молекуле группы CH_2, содержащую два протона, и поэтому её резонансная кривая состоит из трёх компонент. Группа CH_2 имеет своим соседом с одной стороны группу CH_3 с тремя протонами и с другой стороны группу OH с одним протоном. Первая вызывает расщепление резонансной кривой на четыре компоненты, а вторая — дальнейшее расщепление каждой из этих компонент на две; таким образом,

у группы CH_2 появляется всего 8 компонент. Детальное исследование центральной части резонансной кривой группы CH_2 показывает, что каждый из трёх центральных максимумов в действительности состоит из двух близко расположенных линий, что вместе с двумя небольшими максимумами на обоих краях даёт всего 8 компонент.

Структуры, аналогичные этиловому спирту, были найдены во многих других органических жидкостях. В частности были исследованы молекулы, содержащие водород и фтор. Ядра фтора также имеют спин, равный $^1/_2$, и их поведение качественно подобно поведению протонов, с той разницей, что расщепление компонент резонансных линий здесь больше и потому требования к разрешающей способности значительно ниже.

Детальное исследование этилового спирта, описанное здесь, только подтвердило структуру его молекулы, известную уже давно. Имеется, однако, много соединений, молекулярная структура которых нам ещё неизвестна. Заслуживает внимания тот факт, что число компонент в резонансах различных групп атомов зависит от строения соседних групп. Таким образом, исследование ядерного магнетизма является важным средством в руках химиков при их попытках установить и проверить структуру сложных молекул.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bloch, Принципы ядерной индукции, Science **118**, 425 (1953).
2. E. M. Purcell, Исследования в области ядерного магнетизма, Science **118**, 431 (1953).
3. F. Bloch, Ядерная индукция, Phys. Rev. **70**, 450 (1946); Physics to-day **3**, 8, 22 (1950).
4. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Ядерное магнитное резонансное поглощение, Phys. Rev. **73**, 679, 1948.
5. R. V. Pound, Ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие, Phys. Rev. **79**, 685 (1950).
6. J. T. Arnold, S. S. Dharmatti, M. E. Packard, Химические эффекты при изучении ядерного магнитного резонанса в органических жидкостях, J. Chem. Phys. **19**, 507 (1951).