

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.183.4

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС *)*P. Ричардс*

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	299
II. Ядерный резонанс	299
III. Спин-решеточная релаксация	304
IV. Спин-спиновая релаксация	307
V. Уравнения Блоха	308
VI. Ядерный магнитный резонанс в твердых телах	310
VII. Химическое смещение	321
VIII. Спин-спиновая связь	330
IX. Механизм спин-спинового взаимодействия	333
X. Зависимость констант связи от химической структуры	334
XI. Эффекты химического обмена	336
XII. Слияние спиновых мультиплетов	339
XIII. Спин-решеточная релаксация в жидкостях и газах	341
XIV. Экспериментальные методы	350
Литература	356

I. ВВЕДЕНИЕ

Ядерный магнитный резонанс (я. м. р.) представляет собой относительно новую спектроскопическую технику, которая тем не менее уже нашла себе приложение к исследованию чрезвычайно широкого круга проблем физики и химии. Многие из этих проблем описаны и подробно рассмотрены в обзорных статьях 113, 115, 56, 81 и в книгах 4, 125, 73, 168, 39, на которые мы будем очень часто ссылаться. В предлагаемой статье делается попытка в равной мере отразить применения и потенциальные возможности ядерного магнитного резонанса для решения проблем, стоящих перед химией и химической физикой.

Глава II содержит некоторые сведения из теории ядерного резонанса, которые будут использованы в последующем изложении.

II. ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС

A. Ядерный момент

Спиновый момент атомного ядра p можно охарактеризовать квантовым числом I , так что момент равен $I\hbar/2\pi$. Спин положительно заряженного ядра связан с магнитным моментом μ , который пропорционален I , причем коэффициент пропорциональности γ является

*) R. E. Richards, Nuclear Magnetic Resonance, Advances in Spectroscopy 2, 101 (1961). Перевод В. А. Угарова.

ядерным гиromагнитным отношением:

$$\mu = \gamma I \frac{h}{2\pi} = \gamma p. \quad (1)$$

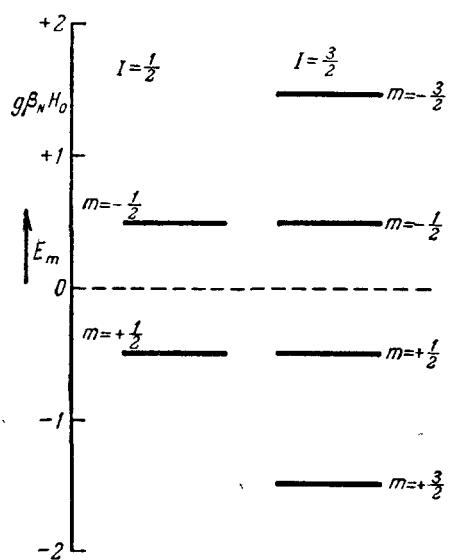
Для простой частицы, обладающей массой M и зарядом e , значение γ равно $e/2Mc$, но фактически было обнаружено, что это не так, и обычно пишут

$$\gamma = g \frac{e}{2Mc} \quad \text{и} \quad \mu = g \frac{e}{2Mc} \frac{h}{2\pi} I, \quad (2)$$

причем g называют ядерным g -фактором.

Согласно квантовой механике 3H_1 имеет абсолютную величину $\sqrt{I(I+1)}$, но единственно наблюдаемыми значениями этого вектора являются значения, определяемые магнитным квантовым числом m ,

которое может принимать какое-либо из $(2I+1)$ значений
 $-I, -(I-1), -(I-2), \dots$
 $\dots, -1, 0, 1, 2, \dots, +I$.



Максимальное наблюдаемое значение μ будет поэтому

$$g \frac{eh}{4\pi Mc} I - \mu = g\beta_N I, \quad (3)$$

где величина $\beta_N = eh/4\pi Mc$ называется ядерным магнетоном. Ее значение равно $5,050 \cdot 10^{-24}$ эрг/с. Максимальное наблюдаемое значение μ (см. (3)) принято называть «магнитным моментом» ядра и обозначать буквой μ .

Б. Взаимодействие ядерного момента с магнитным полем

В отсутствие магнитного поля энергия ядерного магнита не зависит

от значения m , но когда приложено сильное магнитное поле, это вырождение снимается.

Энергия ядерного магнита μ в магнитном поле H_0 определяется соотношением

$$E_m = -\mu H_0 = -\mathcal{H}_0 \times \text{компонент} \mu \text{ в направлении } H_0 = -H_0 m \beta_N. \quad (4)$$

Таким образом, существует $(2I+1)$ уровней энергии соответственно $(2I+1)$ значениям m . Эти уровни энергии изображены на рис. 1 для двух случаев: $I = 1/2$ и $I = 3/2$.

Правила отбора для переходов ядра между этими энергетическими уровнями определяются формулой $\Delta m = \pm 1$, так что кванты излучения будут возбуждать переходы при условии

$$h\nu_0 = E_{m+1} - E_m = gH_0\beta_N = \frac{\mu H_0}{I}. \quad (5)$$

Если возбуждаются переходы между такими уровнями энергии, то явление носит название ядерного резонанса. Если большинство ядер под действием излучения переходит с нижних уровней на более высокие, а переходы в обратном направлении осуществляются реже, то в целом

происходит поглощение энергии и можно наблюдать спектр ядерного магнитного резонанса. Для поля $\mathcal{H}_0 = 10^4$ гс типичные значения v_0 приведены в табл. I. Частоты приходятся на область спектра, соответствующую радиочастотам; экспериментальные методы будут изложены в гл. XIV.

Таблица I

Ядро	I	μ	v_0 (Мгц) при $H_0=10^4$ гс	Ядро	I	μ	v_0 (Мгц) при $H_0=10^4$ гс
${}^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	2,79270	42,577	${}^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	2,6273	40,055
${}^2\text{H}$	1	0,85738	6,536	${}^{27}\text{Al}$	$\frac{5}{2}$	3,6385	11,094
${}^7\text{Li}$	$\frac{3}{2}$	3,2560	16,547	${}^{51}\text{V}$	$\frac{7}{2}$	5,1392	11,193
${}^{12}\text{C}$	0	0	—	${}^{93}\text{Nb}$	$\frac{9}{2}$	6,1435	10,407
${}^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	0,70216	10,705	${}^{195}\text{Pt}$	$\frac{1}{2}$	0,6004	9,153
${}^{14}\text{N}$	1	0,40357	3,076				
${}^{16}\text{O}$	0	0	—				
${}^{17}\text{O}$	$\frac{5}{2}$	-1,8930	5,772				
	$\frac{1}{2}$						

Чтобы понять дополнительные условия, необходимые для осуществления резонанса, и поведение ядерных спинов в этом явлении, следует рассмотреть более подробно свойства ядерных спинов в магнитном поле.

Если магнитный момент

$$\mu = \gamma p$$

попадает в сильное однородное магнитное поле H_0 , то на него действует врачающий момент L , причем

$$L = [\mu, H_0].$$

Этот врачающий момент представляет собой вектор, направленный под прямым углом к плоскости, в которой лежат векторы μ и H_0 ; по ньютоновскому закону движения

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = L = [\mu, H_0].$$

Скорость изменения \mathbf{p} направлена по этому в любой момент времени под прямыми углами к векторам μ и H_0 , и отсюда ясно, что вектор \mathbf{p} должен прецессировать вокруг H_0 , как это показано на рис. 2.

Итак,

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = [\gamma \mathbf{p}, \mathbf{H}_0] = \gamma \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ p_x & p_y & p_z \\ H_x & H_y & H_z \end{vmatrix},$$

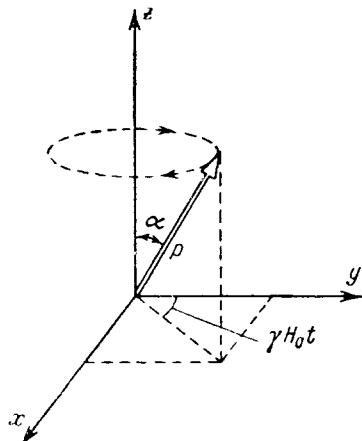


Рис. 2.

где \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} — единичные векторы, направленные по декартовым осям координат, а p_x , H_x и др. — компоненты векторов \mathbf{p} и \mathbf{H}_0 по соответствующим осям.

Выбрав оси координат так, что

$$H_x = H_y = 0 \quad \text{и} \quad H_z = H_0, \quad (6)$$

мы получим

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = [\gamma\mathbf{p}, \mathbf{H}_0] = \gamma H_0 p_y \mathbf{i} - \gamma H_0 p_x \mathbf{j}, \quad (7)$$

т. е.

$$\frac{dp_x}{dt} = \gamma H_0 p_y, \quad \frac{dp_y}{dt} = -\gamma H_0 p_x$$

и

$$\frac{dp_z}{dt} = 0.$$

Далее,

$$\frac{d^2p_x}{dt^2} = \gamma H_0 \frac{dp_y}{dt} = -\gamma^2 H_0^2 p_x$$

и

$$\frac{d^2p_y}{dt^2} = -\gamma H_0 \frac{dp_x}{dt} = -\gamma^2 H_0^2 p_y.$$

Решения этих двух дифференциальных уравнений имеют вид

$$p_x = p \sin \alpha \cdot \sin \gamma H_0 t, \quad (8)$$

$$p_y = p \sin \alpha \cdot \cos \gamma H_0 t. \quad (9)$$

Постоянная интегрирования α , как это и указано на рис. 2, равна углу между p и осью z . Из того же рисунка очевидно, что $p_z = p \cos \alpha$.

Выражения (8) и (9) описывают два простых гармонических движения, которые в целом соответствуют круговому движению с частотой $\omega_0 = \gamma H_0$. Из рис. 2 и выражений (8) и (9) можно видеть, что p прецессирует около H_0 в направлении против часовой стрелки, так что если вектор \mathbf{H}_0 направить вдоль \mathbf{H}_0 , то следует писать

$$\mathbf{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{H}_0. \quad (10)$$

Прецессия ядра вокруг направления \mathbf{H}_0 называется ларморовой прецессией; она описывает движение ядра, находящегося на определенном уровне энергии E_m (см. (4)).

В. Магнитный резонанс

Теперь мы рассмотрим влияние слабого магнитного поля H_1 , которое вращается относительно H_0 в плоскости (x, y) , на систему, описанную выше. Для рассмотрения этого вопроса очень удобно ввести вращающуюся систему координат¹³⁶. Пусть координатная система вращается вокруг оси z с заданной частотой ω . За время t вектор \mathbf{p} фактически пройдет расстояние $d\mathbf{p}$, но для наблюдателя, вращающегося вместе с координатной системой, расстояние, пройденное вектором \mathbf{p} , будет казаться равным $d\mathbf{p}^*$; последняя величина равна $d\mathbf{p}$, за вычетом того расстояния, на которое сместился наблюдатель. Но расстояние, пройденное наблюдателем вместе с вращающейся координатной системой, равно $[\mathbf{\omega}, \mathbf{p} dt]$, так что

$$\frac{d\mathbf{p}^*}{dt} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} + [\mathbf{\omega}, \mathbf{p}] = \frac{d\mathbf{p}}{dt} + [\mathbf{p}, \mathbf{\omega}] = \left[\gamma \mathbf{p}, \mathbf{H}_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right],$$

причем последнее равенство записано на основании соотношения (7).

Следовательно, во вращающейся системе координат наблюдателю представляется, что на ядро действует эффективное магнитное поле

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{H}_0 + \frac{\omega}{\gamma}. \quad (11)$$

Когда $\omega = \omega_0 = -\gamma H_0$, эффективное поле обращается в нуль и ядро описывается с точки зрения вращающейся системы координат постоянным вектором.

Введем теперь слабое магнитное поле H_1 , вращающееся в плоскости (x, y) с частотой ω , равной частоте вращения системы координат, причем ω близко (но не обязательно равно) к ω_0 . Эффективное поле, которое (как представляется вращающемуся наблюдателю) действует на ядро, равно в направлении оси x величине H_1 и $(H_0 - \frac{\omega}{\gamma})$ — в направлении оси z . Отметим, что здесь выбран отрицательный знак у ω потому, что величина ω должна быть близка к $-\gamma H_0$, а величина ω является теперь уже скаляром, причем $\omega \sim \gamma H_0$.

Чтобы упростить последующие рассуждения, рассмотрим большое число ядер, у которых $I = 1/2$ и, следовательно, имеются два разрешенных уровня энергии, соответствующие $m = 1/2$ и $m = -1/2$. Допустим, что в момент времени $t = 0$ все ядра находятся на уровне, соответствующем $m = 1/2$, так что, говоря об общем намагничении, можно сказать, что оно создается всеми атомами и направлено вдоль оси z (рис. 3). Значение этого намагничения обозначим через M_0 . Когда налагается поле H_1 , вектор M_0 прецессирует вокруг направления $H_{\text{эфф}}$ с угловой частотой $\gamma H_{\text{эфф}}$. Если, кроме того, $\omega = \gamma H_0$, другими словами, если $\omega = \omega_0$, то $H_{\text{эфф}} = H_1$ и M_0 будет прецессировать вокруг H_1 с угловой частотой $\omega_1 = \gamma H_1$. Компонента M_0 по оси z , которую мы обозначим через M_z , в момент времени t после наложения поля H_1 будет равна

$$M_z = M_0 \cos \gamma H_1 t; \quad (12)$$

это будет соответствовать тому, что некоторые ядра перешли с уровня $1/2$ на уровень $-1/2$, получив энергию от вращающегося поля H_1 . Принципиально резонансная природа этого поглощения энергии очевидна из того, что заметное отклонение M_0 происходит лишь тогда, когда направление $H_{\text{эфф}}$ близко к направлению H_1 , т. е. когда $H_0 = \omega/\gamma$ практически равно нулю и $\omega = \omega_0$.

Теперь уже можно найти значение $P_-(t)$ вероятности того, что те ядра, которые в начальный момент находились на уровне $m = +1/2$, по истечении времени t окажутся на уровне $m = -1/2$. Проекция M_z изменяется от значения $+M_0$ до $-M_0$, и ее значение можно представить в виде

$$M_z(t) = -M_0 P_-(t) + M_0 P_+(t).$$

Но так как $P_- + P_+ = 1$, то

$$P_-(t) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M_z(t)}{M_0} \right).$$

Из выражения (12) при $\omega = \omega_0$, т. е. при резонансе, следует, что

$$P_-(t) = \frac{1}{2} (1 - \cos \gamma H_1 t) \sin^2 \left(\frac{\gamma H_1 t}{2} \right). \quad (13)$$

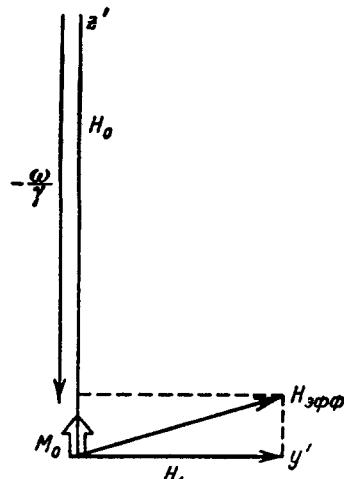


Рис. 3.

Строгая квантовомеханическая теория этого явления рассматривалась Швингером¹⁵⁴ и Раби¹⁵⁵. Полученное ими выражение для $P_{-}(t)$ при $\omega = \omega_0$ в точности совпадает с выражением (13).

Выражение для $P_{-}(t)$ (13) показывает, что ядра переходят в обоих направлениях между нижним и верхним уровнями энергии, причем $P_{-}(t)$ изменяется со временем так, как это показано на рис. 4, а.

Поведение, описываемое рис. 4, а, бесконечно повторяется в идеализированном случае системы ядер с точно определенными энергетическими уровнями, когда на систему действует возмущение в виде излучения (H_1), заданного определенной функцией времени. Если одно из этих условий не соблюдается, как это имеет место, например, для конечной ширины линий, колебания M_z становятся затухающими и более или менее быстро приближаются к равновесному значению, равному нулю. Этот последний случай соответствует $P_{-}(t) = 1/2$, как это и указано на рис. 4, б.

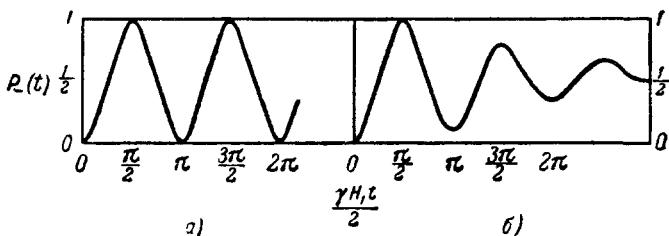


Рис. 4.

Легко видеть из равенства (10), что переходы возбуждаются тогда, когда поле H_1 вращается с угловой частотой $\omega_0 = -\gamma H_0$, так что частота обращения H_1 равна

$$\nu = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma H_0}{2\pi} = \frac{ge}{4\pi Mc} H_0 = \frac{g\beta_N H_0}{\hbar} = \frac{\mu H_0}{Ih}.$$

Разумеется, мы получили ту же самую частоту, которая следовала из квантовых условий, использованных для получения равенства (5).

III. СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Практически ширина линий всегда конечна, так что при приложении поля H_1 к совокупности ядер, M_z изменяется со временем подобно тому, как это указано на рис. 4, б; величина M_z становится равной нулю, когда населенности верхнего и нижнего энергетических уровней сравниваются, что соответствует условию $P_{-}(t) = P_{+}(t) = 1/2$.

Если бы существовало лишь чистое поглощение энергии в экспериментах по ядерному резонансу, должен был быть какой-то механизм, обеспечивающий тепловое равновесие между населенностями энергетических уровней и окружающей средой, так сказать, «решеткой», которая может быть как жидкостью, так и твердой или газообразной. В этом случае n_{-} должно быть больше n_{+} , и, следовательно, M_z должно быть положительным. Под действием H_1 число ядер, переходящих с нижнего уровня на верхний, больше, чем число ядер, переходящих с верхнего уровня на нижний; это обеспечивает результативно чистое поглощение энергии, которое проявляется в виде линий в спектре ядерного резонанса. Если тепловое равновесие установилось, то

$$\frac{n_{-}}{n_{+}} = e^{-\frac{2\mu H_0}{kT}} \quad (14)$$

для случая $I = 1/2$, в котором всего лишь два допустимых уровня энергии.

Тепловой контакт между ядерными спинами и молекулами возникает в результате хаотических флуктуаций магнитного поля, создаваемых тепловым движением ядер в молекуле, а также тепловым движением соседних молекул. Такие флуктуационные магнитные поля имеют компоненту, близкую к ларморовской частоте (для заданного значения поля H_0), которая может индуцировать переходы между энергетическими уровнями ядра и тем самым обеспечивать механизм обмена энергией с тепловым молекулярным движением.

Вероятность того, что флуктуационное поле вызовет переход с нижнего уровня на верхний, равна вероятности обратного перехода, поэтому хаотичные поля, возникающие вследствие теплового движения молекул, будут в среднем вызывать равное число переходов с нижнего уровня на верхний и с верхнего на нижний. Из этих соображений никоим образом не ясно, как этот способ взаимодействия может приводить к установлению теплового равновесия между населеностями уровней энергии ядерных спинов и решеткой¹³⁴.

Пусть W_+ — отнесенная к единице времени вероятность того, что спин с нижнего уровня совершает переход на верхний уровень, а W_- — такая же вероятность для спина перейти с верхнего уровня вниз

Если установилось тепловое равновесие, то

$$W_+n_+ = W_-n_-,$$

так что

$$\left(\frac{W_+}{W_-} \right)_{\text{равновесн}} = \left(\frac{n_-}{n_+} \right)_{\text{равновесн}} = e^{-\frac{2\mu H_0}{kT}}. \quad (15)$$

Появление различных значений W_+ и W_- обязано тому, что система ядерных спинов связана с тепловым резервуаром (решеткой), в котором поддерживается температура T , а также тому, что согласно закону сохранения энергии всякий спиновый переход должен сопровождаться изменением энергии в тепловом резервуаре. Соотношение (15) имеет совершенно общее значение, если только тепловой резервуар сохраняет свою температуру T неизменной.

Это легко проверить на частном случае¹³⁴ теплового резервуара, состоящего из совокупности гармонических осцилляторов, каждый из которых имеет собственную частоту $v_0 = \mu H_0 / I\hbar$. Каждый осциллятор обладает энергией $E_v = (v + 1/2)\hbar v$ на v -м энергетическом уровне, и состояние теплового резервуара может быть задано набором чисел

$$m_0, \quad m_1, \quad m_2, \quad \dots, \quad m_v,$$

где m_v представляет собой число осцилляторов на v -м энергетическом уровне; в условиях теплового равновесия

$$m_v = C e^{-\frac{\hbar v}{kT}}, \quad (16)$$

где постоянная C не зависит от температуры.

Ядерные спины могут взаимодействовать с тепловым резервуаром двумя путями; когда ядро переходит с нижнего уровня на верхний, осциллятор должен совершить переход с верхнего на нижний ($v \rightarrow v - 1$), а когда ядро переходит с верхнего уровня на нижний, осциллятор должен проделать обратный переход ($v \rightarrow v + 1$). Вероятность того, что данный спин обменяется энергией с тепловым резервуаром, пропорциональна

числу пригодных для этого процесса осцилляторов. Так как в се осцилляторы способны совершить переход вверх, но на нижнем уровне $v = 0$ переход вниз невозможен, число осцилляторов, пригодных для переходов ядерных спинов вверх, меньше, чем число осцилляторов для переходов ядерных спинов вниз. Из выражения (16) следует, что

$$W_+ - B \sum_{v=1}^{\infty} m_v = BC \sum_{v=1}^{\infty} e^{-\frac{vh\nu}{kT}},$$

а также

$$W_- = B \sum_{v=0}^{\infty} m_v = BC \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{vh\nu}{kT}},$$

так что

$$\frac{W_+}{W_-} = \frac{\sum_{v=1}^{\infty} e^{-\frac{vh\nu}{kT}}}{\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{vh\nu}{kT}}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Мы определили $h\nu$ как $\mu H_0/I$, так что при $I = 1/2$ оно равно просто $2\mu H_0$. Таким образом,

$$\frac{W_+}{W_-} = e^{-\frac{2\mu H_0}{kT}},$$

что совпадает с равенством (15).

В экспериментах по ядерному резонансу $\mu H_0/I \ll kT$, так что различие между W_+ и W_- всегда очень мало; поэтому удобно определить вероятности перехода следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} W_+ &= We^{-\frac{2\mu H_0}{kT}}, \\ W_- &= We^{\frac{2\mu H_0}{kT}}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Теперь можно подсчитать скорость, с которой произвольные населенности двух энергетических уровней приближаются к своим равновесным значениям. Если в нижнем состоянии находится n_+ ядер, а в верхнем n_- , то

$$\frac{dn_+}{dt} = -\frac{dn_-}{dt} = n_- W_- - n_+ W_+ = W \left(n_- e^{\frac{2\mu H_0}{kT}} - n_+ e^{-\frac{2\mu H_0}{kT}} \right).$$

Нам желательно найти $d(n_+ - n_-)/dt$, и поскольку $n_+ - n_-$ меняется на два, когда n_+ или n_- меняется на единицу, мы получим

$$\begin{aligned} \frac{d(n_+ - n_-)}{dt} &= 2W [n_- e^{\frac{2\mu H_0}{kT}} - n_+ e^{-\frac{2\mu H_0}{kT}}] = 2W \left[-(n_+ - n_-) + (n_- + n_+) \frac{2\mu H_0}{kT} \right] = \\ &= 2W \left[-(n_+ - n_-) + N \frac{2\mu H_0}{kT} \right], \end{aligned}$$

где $n_+ + n_- = N$ — полное число ядер. Далее, после того как равновесие достигнуто, n_+ и n_- весьма близки друг к другу и из отношения (14) следует

$$n_+ = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{2\mu H_0}{kT} \right), \quad n_- = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{2\mu H_0}{kT} \right),$$

откуда непосредственно видно, что

$$N \frac{2\mu H_0}{kT} (n_+ - n_-)_0,$$

причем индекс нуль указывает на значение $n_+ - n_-$ в положении равновесия. Если положить $n_+ - n_- = n$, а $(n_+ - n_-)_0 = n_0$, то

$$\frac{dn}{dt} = 2W(n - n_0). \quad (18)$$

Это уравнение является уравнением первого порядка, и его решение имеет вид

$$2Wt = \ln \frac{n_0 - n_t}{n_0 - n}, \quad (19)$$

или

$$n - n_0 \left[1 - \frac{n_0 - n_t}{n_0 - n} e^{-2Wt} \right], \quad (20)$$

где n_t — исходное значение $n_+ - n_-$, а n — значение этой же величины в момент времени t . Постоянная $2W$ — это постоянная скорости реакции, ее размерность сек^{-1} . Избыток частиц n убывает от своего начального значения n_t к значению в положении равновесия n_0 за характеристическое время $1/2W$; это время обычно называют спин-репеточным временем релаксации

$$T_1 = \frac{1}{2W}. \quad (21)$$

Так как M_z — это полное намагничение в направлении оси z и равно $\mu(n_+ - n_-) = \mu n$, совершенно ясно, что время T_1 является также и характеристическим временем для приближения M_z к своему равновесному значению, так что

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{T_1} (M_0 - M_z). \quad (21a)$$

Величина W может быть подсчитана из спектра тепловых колебаний решетки; удивительно хорошее согласие было получено Бломбергеном, Перселлом и Паундом²² между значениями T_1 , рассчитанными для воды, и значениями, полученными из эксперимента. Величина T_1 практически попадает в интервал от 10^{-5} сек для некоторых растворов до многих часов у некоторых кристаллов при низких температурах.

IV. СПИН-СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Когда вращающееся магнитное поле H_1 приложено к системе ядер, прецессирующих около приложенного магнитного поля H_0 , ядра движутся в фазе с H_1 , так что их прецессия происходит как единое целое. Если убрать поле H_1 , ядра будут продолжать прецессировать в фазе, если все они находятся в совершенно одинаковом поле H_0 . Если же поле на протяжении образца не однородно, некоторые ядра будут прецессировать быстрее других, так что постепенно они будут выходить из общей фазы. Если разброс магнитного поля равен $H_{\text{лок}}$, разброс лармортских частот будет равен $\gamma H_{\text{лок}}$ и спин-спиновое время релаксации удобно определить как

$$T_2 \approx \frac{1}{\gamma H_{\text{лок}}};$$

это время является характеристическим временем для потери фазы прецессирующими спинами. Кроме того, $H_{\text{лок}}$ определяет интервал частот поглощения, так что следует ожидать ширину линии порядка $H_{\text{лок}}$; обычно определяют функцию формы линии (форм-фактор) $f(v)$ таким образом, что

$$T_2 = \frac{1}{2} [f(v)]_{\max}. \quad (22)$$

V. УРАВНЕНИЯ БЛОХА

Блок^{19, 169} исследовал магнитный резонанс, исходя из феноменологических уравнений, которые зачастую весьма полезны.

Образуем сумму всех магнитных моментов μ , получив вектор намагничения M , а также сложим все моменты импульса p ; таким образом получится вектор результирующего момента импульса G , причем

$$G = \frac{M}{\gamma}.$$

Тогда согласно уравнению (7)

$$\frac{dM}{dt} = [\gamma M, H] - \gamma \begin{vmatrix} i & j & k \\ M_x & M_y & M_z \\ H_x & H_y & H_z \end{vmatrix}. \quad (23)$$

Вектор магнитного поля H , представляющий для нас интерес, образован двумя компонентами; сильное поле H_0 направлено вдоль оси z , слабое поле H_1 вращается в плоскости (x, y) с угловой частотой ω . Компоненты H по осям координат имеют вид

$$\begin{aligned} H_x &= H_1 \cos \omega t, \\ H_y &= -H_1 \sin \omega t, \\ H_z &= H_0. \end{aligned}$$

Из уравнения (23) мы получим

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} = \gamma [i(M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - j(M_x H_0 - M_z H_1 \cos \omega t) + \\ + k(-M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t)], \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t), \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0), \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma (M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t). \end{aligned}$$

В этих уравнениях не учтены эффекты затухания, связанные со спин-решеточным и спин-спиновым взаимодействием, о которых речь шла выше. Спин-решеточная релаксация возникает при включении дополнительного члена (см. (21а)) в выражении для dM_z/dt , а спин-спиновая релаксация учитывается введением слагаемого, соответствующего затуханию, в выражения для dM_x/dt и dM_y/dt .

Поэтому полные уравнения должны выглядеть следующим образом:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2}, \quad (24)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0) - \frac{M_y}{T_2}, \quad (25)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma (M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (26)$$

Это и есть уравнения Блоха, стационарные решения этого уравнения представляют для нас наибольший интерес. Эти решения имеют следующий вид: M_z — постоянная величина, а поперечные компоненты M вращаются в плоскости (x, y) вместе с полем H_1 . Если определить магнитную восприимчивость χ_0 как отношение M_0/H_0 , то решения уравнения Блоха, как это показано в работе¹¹³, принимают форму

$$M_z = \chi_0 H_0 \frac{1 - T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (27)$$

$$M_x = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(2H_1 \cos \omega t) T_2 (\omega_0 - \omega) + 2H_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (28)$$

Следует обратить внимание на то, что M_x содержит компоненты в фазе и не в фазе с полем H_x . Это обстоятельство Блох описывает, вводя комплексную магнитную восприимчивость $\chi = \chi' - i\chi''$. Если M_x представляет собой действительную часть намагничения:

$$M_x = \chi \cdot 2H_1 e^{i\omega t},$$

то

$$M_x = \chi' \cdot 2H_1 \cos \omega t + \chi'' \cdot 2H_1 \sin \omega t. \quad (29)$$

Из выражений (28) и (29) следует, что

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \times \\ &\times \frac{T_2 (\omega_0 - \omega)}{1 - T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (30) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi'' &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \times \\ &\times \frac{1}{1 - T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (31) \end{aligned}$$

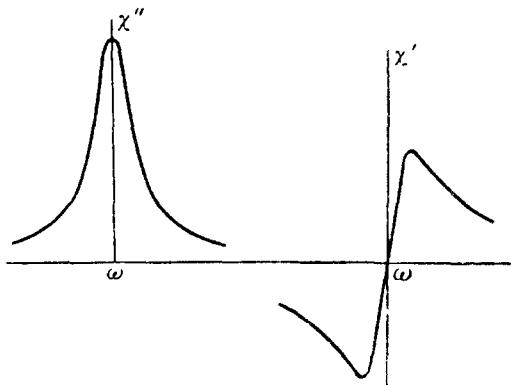


Рис. 5.

Скорость поглощения энергии, отнесенная к единице объема, определяется величиной $H_x (dM_x/dt)$ и, следовательно, согласно соотношению (29), зависит только от χ'' , т. е. от той компоненты χ_0 , которая не находится в фазе с вращающимся полем. Из выражения (30) резонансный характер поглощения энергии становится совершенно очевидным, поскольку в знаменателе этого выражения содержится слагаемое вида $(\omega - \omega_0)^2$. Не очень сложно определить экспериментально величины χ' и χ'' (об этом см. ниже в гл. XIV, Б), их значения приведены на рис. 5. Компонента χ' , фаза которой не совпадает с фазой поля (v -мода), представляет собой форму линии абсорбции; компонента χ'' , фаза которой совпадает с фазой поля, представляет собой дисперсионную моду (u -моду).

VI. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

A. Уширение линий

В кристаллах линии поглощения обычно расширены благодаря взаимодействию между ядрами и взаимодействию между ядрами и их окружением. Эти взаимодействия могут быть описаны как диполь-дипольное взаимодействие, электрическая квадрупольная связь и парное электронное спин-спиновое взаимодействие. Ядра, у которых $I = 1/2$, не обладают квадрупольным электрическим моментом, и решающим механизмом для них является диполь-дипольное взаимодействие. В некоторых случаях будет существенно парное спин-спиновое взаимодействие электронов; этот вопрос рассматривается в гл. VIII.

Ядра, у которых $I > 1/2$, как правило, обладают электрическим квадрупольным моментом, и взаимодействие между этим моментом и электрическими полями, создаваемыми решеткой, зачастую доминируют в явлениях ядерного магнитного резонанса в твердых телах.

B. Диполь-дипольная связь

1. Форма линии. В твердых телах, содержащих ядра ($I = 1/2$) объединенные попарно в относительно изолированные группы, на каждое ядро в направлении оси z действует магнитное поле

$$H_0 \pm H_{\text{лок}},$$

где под $H_{\text{лок}}$ подразумевается локальное магнитное поле, создаваемое отдельным ядерным магнитиком в окрестности другого. Для диполей с магнитным моментом μ , на расстоянии r от центра диполя, если вектор, соединяющий ядра, составляет угол ϑ с направлением магнитного поля H_0 ,

$$H_{\text{лок}} = \frac{\mu}{r^3} (3 \cos^2 \vartheta - 1),$$

так что

$$H = H_0 \pm \frac{\mu}{r^3} (3 \cos^2 \vartheta - 1).$$

Поэтому можно ожидать, что в спектре ядерного резонанса будут две линии, соответствующие частотам (или полям), различающимся на величину

$$\frac{2\mu}{r^3} (3 \cos^2 \vartheta - 1).$$

На самом деле, однако, существует дополнительное квантовомеханическое взаимодействие, которое в этом случае приводит к появлению пары линий, разделенных величиной

$$\frac{3\mu}{r^3} (3 \cos^2 \vartheta - 1).$$

Форма этих линий, вплоть до деталей, была найдена Пеком¹¹⁵ с помощью элементарных квантовых расчетов с применением теории возмущений; при расчете использовался следующий гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия:

$$\mathcal{H} = r^{-3} [\mu_1 \mu_2 - 3r^{-2} (\mu_1 \mathbf{r}) (\mu_2 \mathbf{r})],$$

где r — расстояние между ядрами, а \mathbf{r} — единичный вектор. Для двух протонов, удаленных друг от друга на расстояние 1 Å, расщепление

дублета составляет примерно 10 гс или 42 кгц. Если рассматривается пара нетождественных ядер (примером может служить HF), чистое квантовомеханическое взаимодействие уже не имеет места и расщепление линий определяется выражением

$$\frac{2\mu}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1).$$

В монокристалле, состоящем из пар ядер, имеющих одинаковое направление векторов, соединяющих эти ядра, расщепление дублета может иметь значение от $3\mu/r^3$ для $\theta = \pi/2$ до $6\mu/r^3$, что соответствует $\theta = 0$. По изменению расщепления дублета в зависимости от ориентации кристалла в магнитном поле можно найти направление векторов H—H в кристалле, а из расщепления дублета можно вычислить и величину r .

Чрезвычайно изящную иллюстрацию этого метода приводит Пек^{11б} в своих исследованиях монокристаллов гипса.

Если же вместо монокристалла использовать образец в виде порошка (поликристалл), получаемая линия поглощения описывается суммой выражений типа

$$\frac{3\mu}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

усредненных по всем возможным значениям угла θ . Форма дублета, получаемая в этом случае, изображена на рис. 6 пунктиром. Однако необходимо учесть также ведущее к небольшому уширению линии взаимодействие между каждой парой ядер и их ближайшими соседями; если произвести такой учет, мы получим плавную непрерывную кривую, изображенную сплошной кривой на том же рис. 6. Расстояние между двумя максимумами по-прежнему зависит от расстояния r и может служить чувствительным способом его измерения.

Расчет формы линий для более сложных конфигураций ядер весьма сложен. Форма линий для порошкообразных образцов, ядра которых группируются в тройки по вершинам равностороннего треугольника, были рассчитаны Эндрю и Берсоном⁵, а для троек ядер в вершинах равнобедренного треугольника — Эндрю и Финчем⁸. Кривая для равностороннего треугольника приведена пунктиром на рис. 7. Если ввести в расчет

функцию уширения⁵, т. е. учесть слабое взаимодействие между ядрами, входящими в различные группы, мы получим сплошную кривую, изображенную на рис. 7. Несложно построить такую кривую для любого заданного расстояния между ядрами и заданной функции уширения. Сравнение экспериментальных данных с различными расчетными кривыми позволяет найти наиболее подходящее значение расстояния между ядрами.

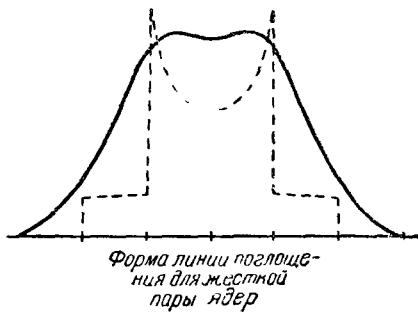


Рис. 6.

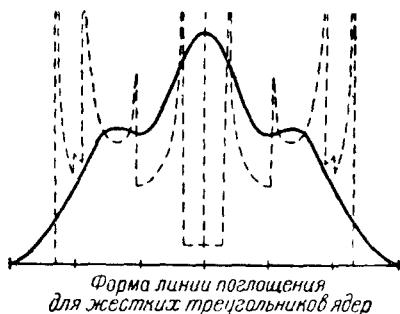


Рис. 7.

При малых значениях r уширение, которое зависит от $1/r^3$, является чувствительной мерой r ; поэтому величина r во многих случаях может быть определена с большой точностью. Однако точность определения этой величины, как правило, имеет свои пределы из-за существенных поправок, которые приходится вводить и о которых речь пойдет в гл. VI, Г. 2.

Для ядер, расположенных по вершинам тетраэдра, форма линий была рассчитана лишь в частных случаях¹⁵; что касается более сложных конфигураций, то в этом случае детальные расчеты не проводились вовсе.

Форма линий поглощения для пар ядер, расположенных в вершинах треугольника и в вершинах тетраэдра, настолько различна, что уже только по этому признаку можно различать между собой простейшие структуры. Например, Дили и Ричардс³³ изучали структуру нерастворимого белого осадка. Для этого вещества были предложены три структурные формулы:

- I. $\text{NHg}_2\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ (Раммельсберг¹³⁷),
- II. $\text{NH}_2 \cdot \text{HgCl}$ (Франклайн⁴⁵),
- III. $x \text{HgO} \cdot (1-x)[\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3]$ { Бриттон и Уилсон²⁵,
Глассон и Грэгг⁵³.

В структуре I протоны занимают места в вершинах тетраэдра, в структуре II объединяются в пары, а в структуре III находятся в вершинах

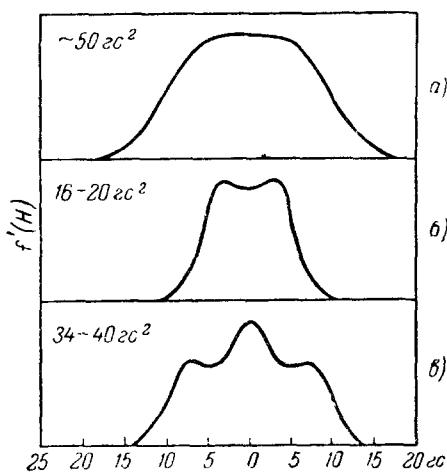


Рис. 8.

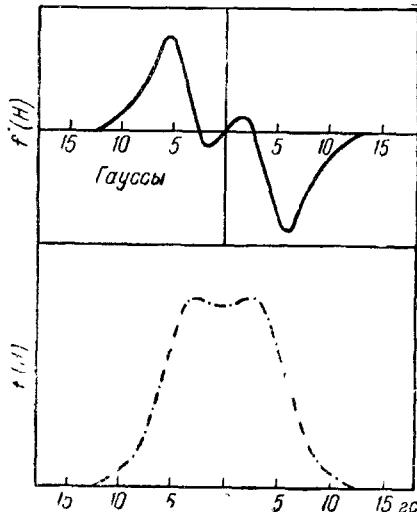
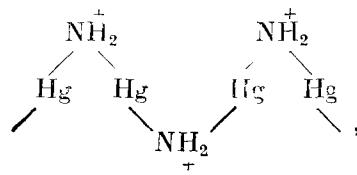


Рис. 9.

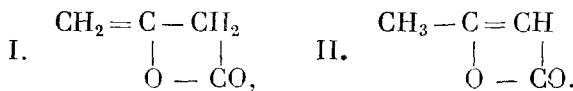
треугольника. Моменты импульса ядер азота, ртути и хлора настолько меньше моментов протона, что их вклад в уширение чрезвычайно мал. На рис. 8 приводятся расчетные формы линий для структур I, II и III, а на рис. 9 воспроизведена экспериментальная кривая. Экспериментальная кривая довольно отчетливо повторяет ожидаемую форму для структуры II; точки, нанесенные на рис. 9, являются теоретическими значениями для пар протонов, отстоящих друг от друга на 1,03 Å, и это значение ближе подходит к Н—Н-расстоянию¹⁵ в ионе NH_4^+ (1,03 Å), чем¹⁷⁵

в NH_3 ($1,01 \text{ \AA}$). Структура нерастворимого белого осадка, по-видимому, такова:

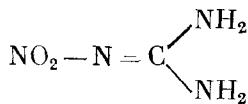


причем ионы Cl' разбросаны в решетке повсюду.

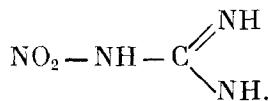
На основании аналогичных аргументов Форд и Ричардс⁴³ показали, что в кристаллическом дикетоне протоны группируются в пары, поскольку наблюдался резонансный дублет. Поэтому структура I предпочтительнее, чем структура II:



Ричардс и Йорк¹⁴⁷ показали, что в кристаллическом нитрогуанидине водородный резонанс является дублетом, что делает структуру



предпочтительнее, чем



Как было показано¹⁴⁶, структура некоторых кристаллических гидратов кислот может быть представлена в виде $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3'$, $(\text{H}_3\text{O}^+)_2\text{SO}_4''$, $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4'$, $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а некоторых кристаллических солей гидразина¹³⁰ в виде $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}\text{SO}_4''$, $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}(\text{NO}_3')_2$, $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{HC}_2\text{O}_4'$.

Область применения этого метода, очевидно, ограничена теми структурами, в которых все протоны или атомы фтора сгруппированы в относительно изолированные простые конфигурации.

2. Второй момент. Если ядра группируются в кристалле в более сложные порядки, чем те, которые были описаны до сих пор, линия абсорбции представляет собой зачастую широкий и бесформенный горб. В очень изящной и важной статье Ван-Флек¹⁶⁶ в 1948 г. показал, что и в этом случае можно извлечь полезную информацию. Им были получены точные выражения для второго и четвертого моментов линии абсорбции, выраженные через расстояния между ядрами в кристалле.

Определением n -го момента линии поглощения является выражение

$$\langle (\Delta H)^n \rangle_{cp} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta H)^n f(H) d(\Delta H)}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(H) d(\Delta H)},$$

если форма линии определяется функцией $f(H)$; ΔH в этой формуле — отклонение от центра линии. Второй момент (для $n = 2$) может быть получен из экспериментальной кривой численным или графическим интегри-

рованием. Четвертый момент при изучении структур методами ядерного магнитного резонанса нужен довольно редко.

Для монокристалла, состоящего из резонансных ядер со спиновым квантовым числом I и гиromагнитным отношением γ , отстоящих друг от друга на расстоянии r , второй момент оказывается равным

$$\langle(\Delta H)^2\rangle_{\text{cp}} = \frac{3}{8\pi^2} I(I+1) N_s^{-1} \gamma^2 h^2 \sum_{j>k} \sum_k (3 \cos^2 \vartheta_{jk} - 1) r_{jk}^{-6} + \\ + \frac{N_s^{-1} h^2}{12\pi^2} \sum_j \sum_f I_f (I_f + 1) \gamma_f^2 (3 \cos^2 \vartheta_{jf} - 1) r_{jf}^{-6}; \quad (32)$$

здесь γ_f и I_f относятся к другим ядрам в образце, r_{jk} — длина вектора, соединяющего j -е и k -е ядра, ϑ_{jk} — угол между H_0 и вектором, соединяющим j -е и k -е ядра; N — полное число резонансных ядер в единичной ячейке, которой, как предполагается, ограничено взаимодействие, вызывающее уширение.

Второй момент монокристалла изменяется, если меняется ориентация кристалла относительно магнитного поля, в соответствии с изменением ϑ . Эндрю и Хиндмен⁹ показали, исходя из анизотропии второго момента монокристалла мочевины, что эта молекула совершенно плоская.

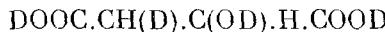
В случае поликристаллического образца выражение (32) должно быть усреднено по всем значениям ϑ ; такое усреднение приводит к выражению

$$\langle(\Delta H)^2\rangle_{\text{cp}} = \frac{3}{10\pi^2} I(I+1) N_s^{-1} \gamma^2 h^2 \sum_{j>k} \sum_k r_{jk}^{-6} + \\ + \frac{1}{15\pi^2} h^2 N_s^{-1} \sum_j \sum_f I_f (I_f + 1) \gamma_f^2 r_{jf}^{-6}. \quad (33)$$

Второй момент может быть использован в качестве чувствительной меры r в кристаллических материалах, где известны все расстояния, кроме одного; это обстоятельство особенно полезно для локализации атомов водорода¹⁴³, потому что рассеивающие факторы для рентгеновых лучей и электронов у атомов водорода чрезвычайно малы. Например, размеры ионов NH_4^+ (см. работу¹⁵), RH_4^+ (см.¹³¹), BH_4^- (см.⁴⁴), BF_4^- (см.¹¹⁷), $\text{N}_2\text{H}_6^{+2}$ (см.¹³⁰), H_3O^+ (см.¹⁴⁶) и $(\text{HF}_2)^-$ (см.¹⁷³) были получены из значений второго момента при резонансе протонов или фтора. Кристалл фтористого гидразина³⁴ обладает симметричной решеткой, в которой каждый атом водорода имеет водородную связь с ионом фтора, а каждый атом фтора имеет водородную связь с тремя атомами азота. Второй момент протонного резонанса может быть поэтому выражен через $\text{N}-\text{H}$ -расстояние, а второй момент резонанса атомов фтора — через расстояние $\text{H}\dots\text{F}$. Дили и Ричардс измеряли вторые моменты и обнаружили, что $d_{\text{NH}} = 1,07_5 \text{\AA}$, а $d_{\text{H}\dots\text{F}} = 1,54_2 \text{\AA}$. Сумма этих расстояний $2,62 \text{\AA}$ равна $\text{N}-\text{F}$ -расстоянию, найденному методами рентгеновского анализа. Расстояние $\text{N}-\text{H}$ в этой структуре с сильной водородной связью значительно больше, чем это же расстояние у иона NH_4^+ ($1,03 \text{\AA}$).

Измерения второго момента часто позволяют сделать выбор между несколькими структурами; например, Гутовский и Такеда⁶³ показали, что вторые моменты резонансов атомов фтора для $(\text{CFCl}_2)_2$, $(\text{CF}_2\text{Cl})_2$ и $(\text{CF}_2\text{Br})_2$ существенно различны для *транс*- и *гош*-форм. При 78°K $(\text{CFCl}_2)_2$ обладает *гош*-формой, а два других образования имеют *транс*-конфигурации.

Добавление тяжелой воды к фумаратам катализируется ферментом фумаразы, полученным из сердечной мышцы свиньи. Было выяснено²⁸, что эта добавка является *цис*-, потому что результирующее образование



имеет *гоши*-конфигурацию.

Второй момент водородного резонанса карбонилгидрида железа был измерен в работе¹⁷, и из него было найдено расстояние H — H, которое оказалось равным $1,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

В. Ядерное электрическое квадрупольное взаимодействие

Ядра, у которых $I > 1/2$, могут обладать электрическим квадрупольным моментом. Этот момент определяет отклонение распределения положительного заряда по ядру от сферической симметрии. Если положительный заряд распределен по вытянутому эллипсоиду, то считают, что квадрупольный момент положителен; если положительный заряд распределен по сплюснутому эллипсоиду, то квадрупольный момент считается отрицательным.

Электрическое поле в кристалле может быть несимметричным, так что в ядре может существовать градиент электрического поля. В этом случае энергия ядра, обладающего электрическим квадрупольным моментом, зависит от его ориентации относительно градиента электрического поля. Для ядра, обладающего квадрупольным моментом Q , в электрическом поле с аксиально симметричным градиентом d^2V/dz^2 энергия квадрупольного взаимодействия, которую следует прибавить к энергии взаимодействия между ядерным магнитным моментом и приложенным полем, равна

$$\frac{eQ}{4I(2I-1)} \left(\frac{d^2V}{dz^2} \right) \{3m^2 - I(I+1)\}. \quad (34)$$

Влияние этого эффекта для ядра с $I = 3/2$ в монокристалле можно понять из рис. 10. Заметим, что вместо одной резонансной линии теперь уже возникло три перехода, а в общем случае появится $2I$ линий, расположенных симметрично относительно центра схемы. Из расщепления линий можно найти произведение $eQ(d^2V/dz^2)$.

Из рис. 10 видно, что даже при отсутствии магнитного поля уровни, соответствующие $m = \pm 1/2$ и $m = \pm 3/2$, имеют различные энергии из-за того, что существует электрическое квадрупольное взаимодействие. Когда возбуждаются переходы между этими уровнями, о получающемся

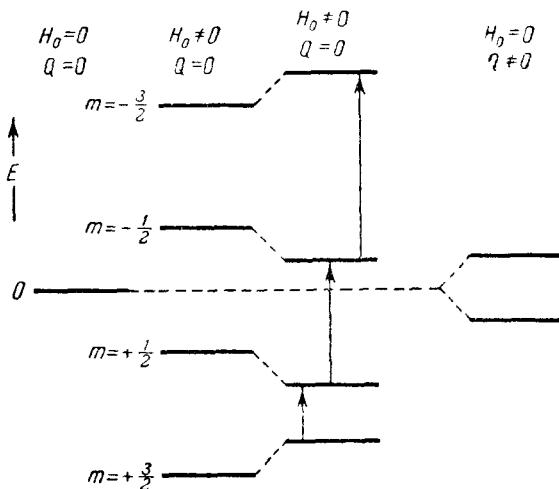


Рис. 10.

спектре говорят как о «чисто квадрупольных резонансах»; подробнее о технике этих исследований можно найти в книге ³⁰³.

Когда градиент электрического поля не обладает аксиальной симметрией, возможно большее количество переходов, и для описания спектра приходится вводить параметр асимметрии ¹²⁶.

Градиент электрического поля вдоль оси z изменяется при повороте кристалла в магнитном поле; при этом изменяется и квадрупольное расщепление спектра; в порошке резонансные линии простираются по всему интервалу, соответствующему всем ориентациям кристалла. Поскольку квадрупольное расщепление зачастую очень велико и иногда даже сравнимо с зеемановским взаимодействием между ядром и магнитным полем, спектр порошка оказывается чрезвычайно широким. Ширина его нередко столь велика, что при четном I поглощение уже нельзя обнаружить. При нечетном I центральная линия остается, поскольку на нее квадрупольное расщепление влияния не оказывает, хотя, конечно, интенсивность этой линии уменьшается на некоторый фактор (равный $1/3$ для $I = 3/2$), а сама она расширяется за счет диполь-дипольного взаимодействия.

Г. Влияние молекуларного движения

1. Сужение линий. В некоторых твердых телах молекулы меняют свою ориентировку за счет различных причин, а с ростом температуры частота реориентации возрастает. На второй момент линии абсорбции это движение может оказывать определенное влияние, поскольку член $3 \cos^2 \vartheta - 1$ усредняется по пространству. Если угол ϑ может принимать все значения на единичной сфере за достаточно короткое время, член $3 \cos^2 \vartheta - 1$ в среднем даст нуль и второй момент, определяемый равенством (32), обращается в нуль, оставляя очень узкую линию. Таким образом осуществляется переход от широкой линии к узкой по мере того, как возрастает частота молекуларного движения — этот вопрос представляет значительную трудность; он был подробно рассмотрен Бломбергеном, Перселлом и Паундом ²², Андерсоном ², Кубо и Томитой ⁸⁴ и Кубо ⁸³.

Однако нетрудно указать качественно, как частота молекуларного движения влияет на ширину линии. Если представить уширение линии ядерного резонанса через $H_{\text{лок}}$, то возникнет интервал ларморовских частот

$$\Delta\omega = \gamma H_{\text{лок}}.$$

Если в начальный момент времени все ядра прецессируют в фазе, то они выйдут из фазы за время

$$T_2 = C \cdot \frac{1}{\gamma H_{\text{лок}}} ,$$

где C представляет собой постоянную порядка единицы, точное значение которой зависит от конкретной формы линии (см. гл. IV). Усреднение локальных полей за счет молекуларного движения ведет к уменьшению потери фазы прецессирующих ядер и поэтому увеличивает значение T_2 , тем самым сужая линию. Для того чтобы молекуларное движение было эффективным, локальные поля должны меняться быстрее, чем ядро выйдет из фазы за счет спин-спиновой релаксации, т. е. за время, меньшее чем значение T_2 . Отсюда следует, что такое сужение будет иметь место, когда частота молекуларного движения будет примерно превосходить $1/T_2$, т. е. когда она будет превышать полосу частот максимально уширенной

линии поглощения. В типичных случаях эти частоты для твердого тела по порядку величины равны 50 кгц.

2. Влияние молекулярного движения на ширину линий. Когда молекулы твердого тела изменяют свою ориентировку достаточно быстро, второй момент линии абсорбции упрощается: в выражении (32) член $3 \cos^2 \theta - 1$ заменяется его средним по времени. Если движение происходит по случайным осям, как это имеет место, например, в случае иона NH_4^+ в аммониевой соли галоидводородной кислоты при комнатной температуре, среднее по времени от $3 \cos^2 \theta - 1$ обращается в нуль и внутримолекулярный вклад обращается в нуль. Остается узкая линия; сохраняющееся уширение происходит от межмолекулярного взаимодействия, усреднение которого вовсе не обязательно ведет к нулевому результату.

Молекулярное движение, происходящее в основном около одной оси, обычно вызывает меньшее изменение второго момента, чем движение по всем осям, и из выражения (32) легко подсчитать, насколько изменяется второй момент за счет молекулярного движения того или иного типа. Например, вид второго момента для тела, содержащего ядра, группирующиеся по парам, которые могут вращаться относительно осей, направленных под углом к линии, соединяющей ядра, был рассчитан Гутовским и Пеком⁶¹ в зависимости от θ . Для ядер, расположенных в вершинах треугольника и вращающихся около оси симметрии C_3 , второй момент уменьшается в четыре раза⁶.

Для частных случаев ядер, группирующихся по парам или тройкам, возможно рассчитать также изменение формы и ширины линий, вызываемых молекулярным движением^{115, 6}. Например, кристаллический сульфат гидразина 130 обнаруживает при 90°K широкую кривую протонного резонанса с тремя пиками и вторым моментом, равным $37,4 \text{ g}^2$; это значение второго момента указывает на наличие в кристалле ионов $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, причем атомы водорода располагаются по вершинам равностороннего треугольника со стороной в 1,71 Å. При комнатной температуре протонный резонанс уже, с одним пиком, но с широким шлейфом, который можно довольно точно подогнать к расчетной форме линии для треугольников, вращающихся относительно своих осей симметрии C_3 , что указывает на то, что ион гидразина в этом веществе переориентируется вдоль N—N-оси³². Однако общее число кристаллов, содержащих ядра, объединяющиеся в сравнительно простые группы, к которым было бы возможно приложение изложенных принципов, невелико.

Количественное рассмотрение влияния молекулярного движения на второй момент, проведенное Бломбергеном, Перселлом и Паундом²², позволило получить зависимость ширины линии от температуры для таких твердых тел, у которых молекулы изменяют свою ориентировку, проходя через потенциальный барьер согласно экспоненциальному закону; другими словами, у которых частота реориентации f молекул определяется законом

$$f = f_0 e^{-\frac{V}{kT}}.$$

Подгоняя экспериментальные данные по измерению второго момента, в зависимости от температуры, к зависимостям, полученным Бломбергеном, Паундом и Перселлом, можно дать грубую оценку величины потенциального барьера V . Эти оценки являются лишь приближенными, как это было выяснено Андерсоном¹¹⁴, Пеком¹¹⁴ и Эндрю и Ньюингом¹⁰. Из теории Андерсона следует, что фактически на второй момент молекулярное движение, строго говоря, не влияет, но тем не менее, когда молекула дви-

жется, линия поглощения распадается на центральную часть и боковые полосы по обе стороны от нее, отделенные от нее на частоту, равную частоте молекулярного движения. По мере возрастания частоты молекулярной реориентации боковые полосы начинают раздвигаться и уменьшаются по интенсивности, причем так, что в целом второй момент не меняет своего значения; второй момент центральной части может только убывать в согласии с теоретическими работами Ван-Флека и Бломбергена, Перселла и Паунда. Хотя интенсивность боковых полос обычно слишком мала, чтобы можно было их обнаружить, если молекулярное движение достаточно энергично, положение меняется, когда частота молекулярного движения того же порядка, что и ширина линии, другими словами, находится в интервале изменения ширины линии. Если боковые полосы обладают значительной интенсивностью в этой области, они будут вносить свой вклад во второй момент и тем самым искажать характер изменения ширины линии. В столь неблагоприятных условиях определения потенциальных барьеров по изменению ширины линии будут крайне ненадежными.

К молекулярным движениям, которые приводят к сужению линий, относятся свободные вращения, заторможенные вращения, либрации, квантовомеханический туннельный эффект или самодиффузия. Иногда удается различать эти типы движения по тому, насколько уменьшается второй момент, и по зависимости второго момента от температуры. Например, Поулс и Гутовский¹²⁹ выяснили, что следует ожидать различное поведение второго момента для классического изменения ориентации и квантовомеханического туннельного эффекта для оси симметрии C_3 группы метила. Можно провести измерения для 1,1,1-трихлорэтана, 2,2-динитропропан-2-хлор-2-нитропропана с тем, чтобы выяснить, какой из указанных теоретических процессов ближе соответствует измерениям. Значения частотных факторов и потенциальных барьеров, полученных из предположения о классическом движении, оказываются чрезвычайно малыми, и предположение о квантовомеханическом туннельном эффекте ведет к более разумным значениям.

Более подробное рассмотрение указанных проблем можно найти у Стейскала и Гутовского¹⁶⁰.

В молекулярных кристаллах довольно часто молекулы подвержены некоторому вращательно-колебательному движению в кристаллической решетке; это движение обладает конечной нулевой амплитудой колебаний. Измеряемое значение второго момента, даже при самых низких температурах, оказывается меньше, чем это было бы в жесткой решетке. Если амплитуда такого колебательного движения известна, можно было бы учесть вклад, вносимый этими колебаниями⁶²; однако мы редко располагаем такими сведениями. Неопределенность при нахождении расстояний между ядрами по вторым моментам в большинстве случаев остается, и ошибка может доходить до 0,01 Å,

Теоретическое изучение этой проблемы было проведено Дасом²⁹, а ее важность на конкретных примерах была подчеркнута Иберсом и Стивенсоном⁷².

Молекулярное движение, если оно достаточно быстро, может также усреднять электрическое квадрупольное расщепление ядерных резонансных линий. Так, например, резонанс алюминия в кристаллогидрате сернокислого алюминия все еще остается очень узким примерно до 15° ниже эвтектической точки, в которой это вещество переходит в твердую фазу. Квадрупольное уширение усредняется до нуля за счет молекулярного движения, но до тех пор, пока оно не становится достаточно медленным; при —55° С квадрупольное взаимодействие уже оказывает влияние на ширину линии⁵².

3. Влияние молекулярного движения на время спин-решеточной релаксации в твердых телах. В гл. III время спин-решеточной релаксации, как оно определялось соотношением (21), оказалось равным $1/T_1 = 2W$, где W — усредненная вероятность перехода ядра. Величина W зависит от спектра флуктуаций магнитного поля в решетке; те компоненты флуктуаций магнитного поля, которые близки к ларморовской частоте, наиболее существенны для определения значения W .

В диамагнитных кристаллах флуктуации магнитного поля, если кристалл не подвергается облучению, возникают в результате движения магнитных центров кристалла; такими центрами являются ядра и любые парамагнитные примеси. У ионных кристаллов, в которых молекулярное движение ограничивается высокочастотными колебаниями решетки, компонента поля, соответствующая ларморовской частоте, очень мала. Спин-решеточная релаксация поэтому будет, по-видимому, несущественной, а время спин-решеточной релаксации T_1 велико. Действительно, в таких кристаллах при низких температурах время спин-решеточной релаксации зачастую определяется флуктуациями магнитного поля, создаваемыми парамагнитными примесями. Хотя концентрация примесей может быть чрезвычайно малой, резко выделяющийся по своей величине магнитный момент неспаренного электрона порождает вблизи себя с заметной интенсивностью компоненты флуктуаций магнитного поля ларморовской частоты. Эти флуктуации обеспечивают контакт между тепловым движением решетки и системой ядер, который передается всем ядрам за счет дипольного спин-спинового взаимодействия.

Заторможенное движение, которое встречается у большинства молекулярных кристаллов, является еще одним важным источником флуктуаций магнитного поля, которые могут вызывать спин-решеточную релаксацию. Этот вид молекулярного движения обладает обычно значительно меньшей частотой, чем колебания решетки ионного кристалла; поэтому спектр флуктуаций магнитного поля имеет большую интенсивность вблизи относительно невысокой ларморовской частоты. Кроме того, в молекулярных твердых телах время спин-решеточной релаксации оказалось сильно зависящим от температуры; эта зависимость достаточно характерна, чтобы с ее помощью можно было получить информацию о молекулярном движении.

Если молекула твердого тела участвует в молекулярном движении, которому препятствует потенциальный барьер V , частота движения, как правило, растет с ростом температуры согласно закону

$$f = f_0 e^{-\frac{V}{kT}},$$

где f — частота движения, а f_0 — так называемый «частотный фактор». Движение магнитных ядер в молекуле создает локальные магнитные поля, которые испытывают флуктуации с частотой, определяемой характером молекулярного движения. При очень низких температурах частоты молекулярных движений малы и компонента флуктуаций магнитного поля, вызываемых этими движениями, соответствующая ларморовской частоте, мала. Слабое поле относительно слабо влияет на спин-решеточную релаксацию, и T_1 велико. С увеличением температуры частота молекулярного движения f возрастает, приближаясь к ларморовской частоте; интенсивность эффективной компоненты флуктуаций магнитного поля становится больше, а T_1 становится меньше. Когда частота молекулярного движения совсем близко подходит к ларморовской частоте, время спин-решеточной релаксации имеет минимум. Это и является причиной того, что при дальнейшем

увеличении температуры и возрастании f выше значения лармировской частоты эффективная компонента флюктуаций магнитного поля становится снова слабее и T_1 возрастает.

Если мы охарактеризуем молекулярное движение временем корреляции τ_c , за которое мы примем время, необходимое молекуле, чтобы изменить свою ориентацию на 1 радиан, становится очевидным, что минимум величины T_1 на температурной кривой будет иметь место тогда, когда лармировская частота будет равна $1/2\pi\tau_c$ или при условии

$$2\pi v_0 \tau_c = 1.$$

Тщательный анализ ²² показывает, что время спин-решеточной релаксации следует зависимости

$$\frac{1}{T_1} = \frac{C_1 \tau_c}{1 + 4\pi^2 v_0^2 \tau_c^2} + \frac{C_2 \tau_c}{1 - 16\pi^2 v_0^2 \tau_c^2}, \quad (35)$$

где C_1 и C_2 — постоянные. Из этого уравнения и вытекает, что

$$\frac{1}{T_1} \sim \frac{1}{\tau_c}, \quad \text{когда } 2\pi v_0 \tau_c \gg 1,$$

т. е. при низких температурах, и

$$\frac{1}{T_1} \sim \tau_c \quad \text{при } 2\pi v_0 \tau_c \ll 1,$$

т. е. при высоких температурах. Минимум осуществляется при $2\pi v_0 \tau_c = 1$, как это и должно быть.

Если частота молекулярного движения $f = 1/2\pi\tau_c$ зависит от температуры по экспоненциальному закону, график зависимости $\ln \tau_c$ от $1/T$ представляет собой прямую линию с углом наклона V/R . По зависимости T_1 от температуры выше минимума кривой можно найти зависимость τ_c от температуры из соотношения (35) и в конечном счете определить V . Зная минимум на кривой зависимости T_1 от температуры, соответствующий $2\pi v_0 \tau_c = 1$, можно определить τ_c для заданной температуры, поскольку лармировская частота v_0 нам известна. В свою очередь через известную V находится частотный фактор f_0 .

Измерения потенциальных барьеров для молекулярного движения этим методом значительно более надежны, чем измерения, основанные на зависимости ширины линий от температуры; это связано с тем, что только что изложенный метод опирается на большее количество экспериментальных данных.

Например, Эндрю и Идс ⁷ показали, что в кристаллическом бензоле молекулы изменяют свою ориентацию вращением вокруг оси симметрии C_6 через потенциальный барьер 3,7 ккал/моль. Частота реориентации бензольных колец равна примерно 10^4 гц при 85°K и экспоненциально возрастает с ростом температуры до значения 10^{11} гц чуть ниже точки плавления.

Измерения второго момента и времени спин-решеточной релаксации в зависимости от температуры для гексаметилдисилана ¹⁷⁷ выявили три типа движения. Вращения метильных групп вокруг связи Si — C ограничены потенциальным барьером 2,6 ккал/моль, а вращения вокруг связи Si — Si затрудняются барьером 5,7 ккал/моль. Самодиффузия молекул по узлам решетки также дает свой вклад во время спин-решеточной релаксации; потенциальный барьер, найденный для этого движения, оказался равным 10 ккал/моль.

Характер движения в большом числе простых молекулярных кристаллов был подробно изучен этим весьма сильным методом. В более сложных молекулярных кристаллах, таких, например, как полимеры, проблема значительно усложняется, поскольку существует множество различных типов движения, характеризуемых целым набором величин τ_c . Этот набор значений τ_c нельзя получить из экспериментов, подобных описанным выше, не привлекая дополнительных данных, которые могут быть получены только повторением экспериментов для различных значений магнитного поля H , таким образом, для целого интервала значений ларморовской частоты v_0 . Такая трудоемкая и сложная серия экспериментов была проведена лишь для небольшого числа веществ. В очень изящных измерениях Поль и Биллингс¹¹⁰ определяли изменения второго момента и времени спин-решеточной релаксации протонного резонанса полизобутилена в широком интервале изменения температур, давлений и магнитных полей. Было найдено распределение времен корреляции; из полученных данных можно было заключить, как зависят потенциальные барьеры, препятствующие движению, от давления на полимер.

VII. ХИМИЧЕСКОЕ СМЕЩЕНИЕ

A. Общие соображения

В жидкостях молекулярное движение настолько сильно и хаотично, что все диполь-дипольные взаимодействия, а также электрические квадрупольные взаимодействия в среднем обращаются в нуль и линии ядерного резонанса оказываются относительно узкими. Положение линии может быть определено с высокой точностью, и было обнаружено, что формула (5) уже несправедлива. Частота ядерного резонанса отдельного ядра обнаруживается при различных значениях заданного внешнего магнитного поля, в зависимости от природы химического соединения, в которое входит это ядро. Эти разности частот принято называть поэтому «химическими смещениями». Входящее в формулу (5) магнитное поле H_0 — это магнитное поле, фактически действующее на ядро, но оно вовсе не совпадает с приложенным к веществу магнитным полем H , когда ядро входит в химическое соединение. Причина этого заключена в том, что когда любое вещество попадает в магнитное поле, в электронных облаках, окружающих ядро, индуцируются слабые электрические точки. Эти индукционные токи направлены, согласно правилу Ленца так, чтобы вызывать магнитный момент, направленный чтобы противодействовать приложенному полю; именно это явление и обусловливает диамагнетизм всего вещества в целом. Этот небольшой индуцированный диамагнитный момент уменьшает поле, действующее на ядро, на значение, заведомо меньшее чем величина приложенного поля; обычно этот эффект выражают в виде формулы

$$H_0 = H(1 - \sigma),$$

где σ представляет собой множитель, определяющий изменение H за счет индуцированного диамагнитного момента. Формула (5) запишется тогда в виде

$$\hbar v_0 = \frac{\mu H}{I}(1 - \sigma); \quad (36)$$

параметр σ называется «химическим смещением» или фактором «магнитного экранирования».

Для атомов, обладающих сферической симметрией, коэффициент σ был вычислен Лэмбом⁸⁶ из выражения

$$\sigma = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \int_0^{\infty} r\varrho(r) dr, \quad (37)$$

в котором $\varrho(r)$ обозначает плотность электронов на расстоянии r от ядра. Диккисон³⁵ рассчитал σ для всех атомов и протабулировал результаты.

Когда речь идет о молекулах, электронное распределение уже не обладает сферической симметрией нейтрального атома; диамагнитный момент, индуцированный приложенным полем, обычно меньше, чем у атома, и очень критично зависит от электронной конфигурации; химические связи служат препятствием течению индуцированных электронных токов и соответствующим образом изменяют диамагнитный момент.

Общее выражение σ для ядра, входящего в молекулу, было получено Рамсеем¹³⁸. В это выражение входят два слагаемых: первое очень похоже на формулу Лэмба (см. (37)) для атома и соответствует тому значению σ , которое было бы, если вся молекулярная электронная структура могла бы вращаться вокруг ядра без каких-либо помех со стороны других атомов; второе (которое обращается в нуль только в том случае, если молекула имеет аксиальную симметрию относительно приложенного магнитного поля H) представляет собой поправку, которую необходимо ввести, чтобы учесть противодействие диамагнитной циркуляции со стороны других атомов, входящих в молекулу, другими словами, уменьшение симметрии в электронном распределении. Второе слагаемое имеет поэтому знак, противоположный первому, и можно написать, что

$$\sigma = D - P. \quad (38)$$

Первый член D в формуле Рамсея может быть оценен аналогично тому, как оценивается лэмбовская поправка для атомов, однако второй член P допускает оценку только в простейших молекулах, и даже в этом случае приходится делать весьма радикальные приближения. Трудности возникают из-за того, что для подсчета P нужно знать не только энергию и волновую функцию основного состояния молекулы, но и энергии и волновые функции всех возбужденных электронных состояний. Дальнейшее продвижение было связано с применением вариационного метода. Член P рассматривался как результат смещения основного состояния и электронных возбужденных состояний, которые индуцируются приложенным внешним полем H ; Дас и Берсон (см.³⁰) предложили метод оценки этого эффекта. Расчеты на основе этого метода были успешно проделаны Мак-Гарви¹⁰² и Стефаном¹⁶¹, но тем не менее ясно, что пройдет еще немало времени, пока станет возможным теоретический расчет величины σ для ядер, входящих в любую интересующую нас молекулу. Сами принципы, положенные в основу расчета Рамсея, имеют весьма существенное значение для качественной интерпретации химического смещения, вызываемого изменением σ . Пределы изменения σ для различных химических соединений очень различны для разных ядер. Для ядер водорода область химического смещения составляет лишь 10 на 10^6 , а эксперименты по измерениям столь малых эффектов считаются ядерным магнитным резонансом «высокого разрешения». Современная аппаратура позволяет измерять смещения до 1 на 10^8 . С другой стороны, ядра с большим числом электронов, расположенных около них, обнаруживают химическое смещение в больших пределах; наибольшие смещения, известные до сих пор для диамагнитных химических соединений, обнаружены в соединениях кобальта, у которых пределы смещения составляют около двух процентов.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ

Простой пример использования формулы Рамсея для интерпретации химических смещений был дан Фрименом, Мерреем и Ричардсом⁴⁸. Наблюдались спектры ядерного резонанса кобальта для растворов шести координационных комплексов иона Co^{3+} , причем были обнаружены химические смещения, заключенные в пределах двух процентов от приложенного магнитного поля. Эти химические смещения можно объяснить на основе полевой теории лиганд⁵⁴, касающейся энергетических уровней этих комплексов, которые описываются вариантом «сильного поля» этой теории. Пять $3d$ -электронов атома кобальта разбиваются октаэдрическим полем лиганд в вырожденную группу t_{2g} трех электронов и в вырожденную e_g -пару с энергией, большей на величину Δ . Электронная конфигурация $(t_{2g})^6$ дает синглетное основное состояние. Четыре самых низких возбужденных состояния соответствуют конфигурации $(t_{2g})^5 (e_g)^1$, и два из них являются синглетными; переходы из основного состояния в эти два и приводят к двум длинноволновым максимумам поглощения в видимом спектре этих веществ⁵⁴. Приближенное значение Δ может быть поэтому получено по длине волны максимума поглощения в длинноволновой части видимого спектра. Матричные элементы в члене P формулы Рамсея (38) обращаются в нуль для всех состояний, за исключением тех, которые соответствуют передвижению одного электрона с t_{2g} -орбиты на e_g -орбиты, и, таким образом, можно записать для j -го члена ряда комплексов

$$\sigma_j = D_j - \frac{B_j}{\Delta_j}.$$

Постоянная D_j очень мало изменяется при переходе от одного комплекса к другому, потому что она зависит в основном от электронов в $1s$ -, $2s$ -, $2p$ - и $3p$ -состояниях, на которых изменение лиганды оказывает весьма малое влияние. Постоянная B_j , безусловно, зависит от лиганд. Эта зависимость, по-видимому, очень слабая, потому что в B_j входят матричные элементы, у которых волновые функции сосредоточены в основном вблизи ядра, где на них лиганды оказывают наименьшее влияние. Поэтому в качестве грубого приближения можно написать

$$\sigma_j = D - \frac{B}{\Delta_j}$$

или

$$\nu_j = \frac{\mu}{Ih} H \left(1 - D + \frac{B}{\Delta_j} \right). \quad (39)$$

Мы видим, таким образом, что ν_j — ядерная резонансная частота кобальта в поле H — пропорциональна $1/\Delta_j$. А так как $1/\Delta_i$ пропорционально длине волны λ_i оптического поглощения комплекса, отсюда следует, что $\nu_j \sim \lambda_j$. На рис. 11 приведены экспериментальные данные, из которых видна примерно линейная связь между ν_j и λ_j .

Проведенные измерения показали также, что ядерная резонансная частота, а следовательно, и σ_j , зависит от температуры⁴⁸. Для кобальтового триацетилацетоната в растворе толуола $d\nu/dT$ равно $10,3 \text{ Гц}^{-1}\text{град}^{-1}$, а для кобальт-цианида калия в водном растворе эта величина равна $6,2 \text{ Гц}^{-1}\text{град}^{-1}$. Считается, что эта температурная зависимость возникает от изменения Δ с температурой, обусловленного тепловым движением лиганд⁵⁴. Поэтому на основании (39) можно написать

$$\frac{d\nu_j}{dT} = \frac{\mu}{Ih} H \left(-\frac{B}{\Delta_j^2} \right) \frac{d\Delta_j}{dT}. \quad (40)$$

Величина B может быть определена по наклону линии на рис. 11, а по известным значениям $d\nu_j/dT$ в двух упомянутых случаях можно подсчитать и $d\Delta_j/dT$. Полученные таким образом значения равны $1,5 \pm 0,2$ и $3,2 \pm 0,4 \text{ см}^{-1}\text{град}^{-1}$ для ацетилацетоната и цианида кобальта соответственно. Экспериментально обнаруженные вариации положений максимумов в оптических спектрах составляют $1,7 \pm 0,5$ и $5 \pm 3 \text{ см}^{-1}\text{град}^{-1}$ соответственно, что находится более или менее в согласии с расчетными значениями.

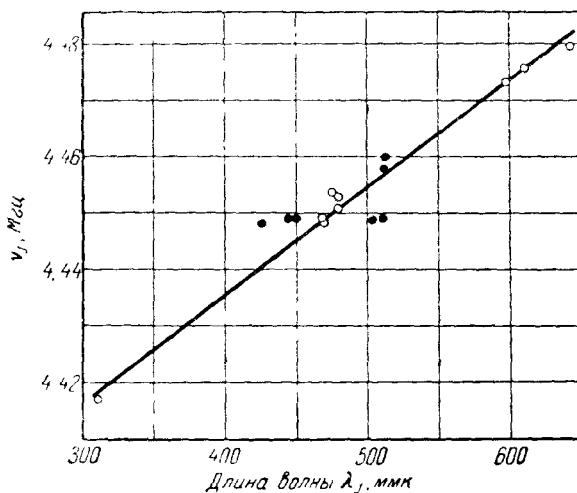


Рис. 11.

Аналогичные корреляции между ядерными резонансными смещениями и оптическими спектрами были найдены для соединений азота 113 , но здесь можно указать очень немного случаев, когда возможно получить достаточно широкий класс соединений. Тем не менее эксперименты этого типа наглядно показывают, насколько плодотворны идеи Рамсея для качественного рассмотрения химических смещений в сложных молекулах.

В. Дальнейшее разделение членов «магнитного экранирования»

Дальнейшее разделение σ на отдельные слагаемые было предложено Сейкой и Слихтером 151 ; это разделение оказалось чрезвычайно плодотворным для качественного подхода к химическим смещениям.

Они считали, что появление σ обусловлено:

а) диамагнитным экранированием отдельного атома в рассматриваемой молекуле.

б) парамагнитным членом для такого атома, для которого нужна поправка на уменьшение симметрии электронного распределения и

в) вкладом в экранирование этого атома от всех остальных электронов в молекуле.

Теоретические обоснования этого предложения были подробно рассмотрены Мак-Коннеллом 98 и Поплом 121 . Приближенные вычисления были проделаны Сейкой и Слихтером 151 для химического смещения соединений фтора; и хотя было достигнуто далеко не полное согласие с экспериментальными данными, стало совершенно очевидно, что изменения хими-

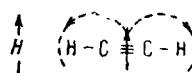
ческого смещения ядер фтора при переходе от одной молекулы к другой вызваны прежде всего изменением парамагнитного члена, т. е. обусловлены тем, до какой степени индуцированные диамагнитные токи затруднены электронной конфигурацией. Эти качественные соображения имеют первостепенное значение для анализа химических смещений в резонансных спектрах протонов.

Г. ХИМИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ В РЕЗОНАНСНЫХ СПЕКТРАХ ПРОТОНОВ

Химические смещения протонных резонансов интерпретировать довольно трудно. Низкая электронная плотность водородного атома, входящего в молекулу, означает, что магнитное «экранирование» будет незначительно, и наблюдаемые пределы химического смещения действительно оказываются меньшими, чем у любых других атомов, составляя около 10 пропромилле ($10 \text{ на } 10^6$). Кроме того, парамагнитный вклад в химическое смещение тоже должен быть невелик, поскольку первый возбужденный электронный энергетический уровень намного выше основного состояния и поэтому приложениое внешнее поле может вызвать лишь небольшое смещение волновых функций (см. гл. VII, А и Б). Это приводит к тому, что магнитные моменты, индуцируемые в отдаленных частях молекулы, могут создавать такие поля в атоме водорода, которые будут существенно большими по сравнению с моментами, индуцируемыми электронами, движущимися в его непосредственной близости. В связи с этим можно и не обнаружить простых корреляций химических смещений с химическим окружением, однако химические смещения могут в значительной мере зависеть от стерeoхимической структуры молекулы. Эти предположения оправдываются для многих классов соединений.

Особую важность таких «дальнодействующих» вкладов в химические смещения подчеркнули Попл¹²² и Мак-Коннел⁹⁸. Было показано, что можно грубо оценить индуцированные моменты в некоторых химических группировках, так что их вклады в химические смещения протонов, входящих в молекулу, могут быть подсчитаны. В некоторых случаях именно эти вклады определяют химические смещения протонов.

Например, Попл¹²² исследовал химические смещения протонов в молекулах этана, этилена и ацетилена. Следовало ожидать, что атом водорода в ацетилене будет экранирован наименьшим образом, в этане наибольшим образом, а в этилене — средним. Фактически же было обнаружено, что водород в ацетилене совсем немного меньше заэкранирован, чем в этане, но больше, чем в этилене. Но молекула ацетилена — линейная; когда ось этой молекулы совпадает с направлением приложенного магнитного поля H_0 , электронное распределение обладает аксиальной симметрией относительно H_0 и поэтому могут индуцироваться свободные



электронные токи. Вместе с тем, если ось молекулы расположена нормально полю H_0 , индуцированные электронные токи должны быть меньше. Этот эффект проявляется как дополнительный парамагнитный момент, направленный под прямым углом к оси молекулы, представляя собой степень затруднения диамагнитной циркуляции.

⁹ УФН, т. LXXXIII, вып. 2

Силовые линии, создаваемые парамагнитным моментом, вблизи атомов водорода направлены противоположно приложенному внешнему полю H_0 и в конечном счете у величиваются фактическое экранирование атомов водорода. Протонный резонанс поэтому наблюдается при более высоких полях, чем это можно было ожидать, и химические смещения этих трех молекул вовсе не соответствуют тому простому порядку, на который можно было бы надеяться.

В некоторых молекулах приложенное магнитное поле может возбуждать очень большие моменты, которые соответственно оказывают существенное влияние на химические смещения протонов. Такие значительные моменты обычно возникают в ароматических молекулах, содержащих кольца атомов, объединяемые замкнутыми сопряженными системами электронов. Эти кольца, например бензольные, во многих отношениях ведут себя как сверхпроводящие проволочные круги, и когда на них накладывается внешнее магнитное поле, в кольце появляется относительно большой ток, создающий значительный диамагнитный момент, направленный под прямым углом к плоскости кольца. Очень большая диамагнитная анизотропия кристаллов гексаметилбензола была впервые количественно объяснена Полингом¹¹⁶ именно таким образом. Количественное рассмотрение влияния таких круговых токов на химические смещения было проведено Поплом¹²³ и уточнено Вафом и Фессенденом¹⁷². Во всех случаях было найдено, что ароматические протоны менее заэкранированы, чем протоны алифатических соединений, и что другие протоны в молекуле испытывают химическое смещение на ожидаемую величину.



Диамагнитный момент, эффективно индуцируемый в центре бензольного кольца, создает силовые линии, которые вблизи атомов водорода кольца усиливают наложенное внешнее поле и тем самым уменьшают фактическое экранирование.

Д. Эмпирическое использование химического смещения

1. Протонные резонансы. Несмотря на то, что наше теоретическое понимание химических смещений далеко не полно, этот важный эффект оказался очень полезным для изучения чрезвычайно разнообразного круга химических соединений. К настоящему времени наибольшее количество работ выполнено для водородных соединений, и мы начнем с рассмотрения резонансных спектров протонов.

Измерения химических смещений протонов обычно производятся относительно некоторого произвольного соединения, используемого как эталон, и хотя для некоторых целей необходим внесенный образец сравнения, чаще используется для сравнения вещество, винутренне по отношению к исследуемому; оно фактически смещивается в малых концентрациях с тем веществом, которое подлежит изучению. Широко используемыми эталонными веществами являются кремниевый тетраметил и циклогексан. Все протонные химические смещения даются в промилле, принимая резонанс SiMe_4 за 10,0 промилле¹⁶⁴. Химическое смещение

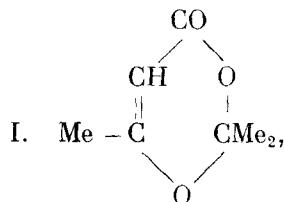
можно записать тогда в виде

$$\tau = 10,00 - \left(\frac{H_{\text{SiMe}_4} - H}{H_{\text{SiMe}_4}} \right) \cdot 10^6.$$

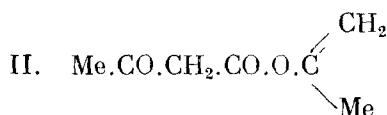
Когда было изучено большое число органических химических веществ, было найдено, что протонные резонансы различных функциональных группировок происходят при характеристических значениях τ , которые зависят от окружения этих групп. Характеристические значения τ были собраны Джекманом⁷³. Положения линий протонного резонанса неизвестных веществ могут быть поэтому использованы для выявления наличия тех или иных функциональных групп. Более того, интенсивность ядерного резонансного сигнала, измеряемая по его площади, зависит только от числа ядер, обуславливающего этот сигнал, и ни в коем случае не от их окружения. Таким способом могут быть получены относительные числа протонов в различном окружении.

Подробнейшее обсуждение корреляций между химическими смещениями и структурами органических соединений проведено Джекманом⁷³. Мы приведем лишь небольшое число иллюстраций, чтобы разъяснить метод приложения ядерного магнитного резонанса.

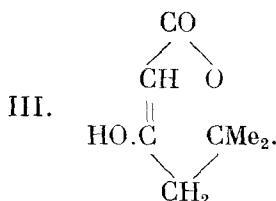
Дикетен и апетон образуют продукт присоединения, который может образовывать одну из трех структур:



или



или



Следует ожидать, что эти три структуры в спектре ядерного резонанса дадут линии поглощения, характерные для каждого отличного типа атома водорода. Отношение интенсивностей линий будет соответствовать отношению чисел протонов в каждой группировке. Таким образом, структуре I будут соответствовать три линии, соответствующие CMe_2 , $\text{C} - \text{Me}$ и $=\text{CH}$ -группам, с отношением интенсивностей $6 : 3 : 1$. Аналогично структуре II должны соответствовать четыре линии с отношением интенсивностей $3 : 3 : 2 : 2$ и структуре III — четыре линии с отношением $6 : 2 : 1 : 1$. Спектр ядерного магнитного резонанса¹¹ обнаруживает только три линии

с отношением интенсивностей 6 : 3 : 1, откуда следует, что подлинной структурой вещества является структура I.

Метод зачастую оказывается полезным даже для очень сложных молекул. Например, было проведено широкое исследование спектров ядерного магнитного резонанса стероидов и родственных им соединений (Скулери¹⁵⁶, Скулери и Роджерс¹⁵⁸, Бишоп, Кокс и Ричардс¹⁶). При этом было получено много важных уточнений. Так, например, группы метила C₁₈ и C₁₉ в позициях C₁₁ и C₁₃ могут быть легко разделены между собой (отличаясь $\sim 0,07$ пропромилле), а точное химическое смещение определяется природой, расположением и формой других составляющих молекулы. 1,1-кето-составляющая смещает резонанс метила C₁₉ к низким полям на 0,17 пропромилле, однако оставляет без изменения резонанс метила C₁₈. Резонанс метила C₁₉ характерным образом смещается при изменении отношения A/B кольцевого сопряжения от *цис* к *транс*.

Существенное значение дальнодействующего взаимодействия для химического смещения протонов превосходно иллюстрируется спектром ацетилированной пиранозы⁹¹. Смещения резонансов метила в группе ацетила различаются на 0,15 промилле в зависимости от аксиальной и экваториальной конфигураций группы. Изменение электронного распределения в непосредственной близости протонов при переходе группы ацетила от аксиальной конфигурации к экваториальной по всей вероятности весьма незначительно. Поэтому скорее всего химические смещения обусловлены различием в дальнодействующих полях, в которых оказываются эти группы при различных конфигурациях.

Применение измерений этого типа к проблемам органической химии почти не имеет границ, а их техника, несомненно, будет сохранять свое значение долгие годы.

2. Д р у г и е я д р а. Химические смещения ядерного резонанса фтора и фосфора были также весьма плодотворно использованы этим эмпирическим путем. Характеристические химические смещения ядер фтора были собраны в таблицы и приведены в соответствие многими авторами^{73, 57, 104, 108, 165}. Очень тщательное изучение химических смещений фосфора было осуществлено Мюллером, Лаутербургом и Голденсоном¹⁰⁷, Ван-Вазером, Галлисом, Скулери и Джонсом¹⁶⁷ и Файнгольдом⁴².

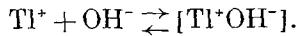
Химические смещения ядерных резонансов других ядер исследовались не столь подробно. Это получилось главным образом потому, что эти резонансы гораздо труднее наблюдать, чем резонанс у водорода, фтора и фосфора, а также потому, что многие из ядер обладают электрическим квадрупольным моментом. В этом случае резонансы часто относительно широки за счет очень малого времени спин-решеточной релаксации (см. гл. III).

Химические исследования были тем не менее проведены для резонанса бора^{80, 157, 152, 111}, резонанса ¹³C в естественном содержании⁸⁹, резонанса азота^{70, 96, 133}, резонанса ¹⁷O в естественном содержании¹⁷⁰, резонанса ²⁹Si (см. ⁷¹), ¹¹⁹Sn (см. ⁸⁸), галогенов^{95, 37, 176, 133, 27}, свинца¹²⁰ и группы элементов ПНВ (см. ^{47, 50}).

Оказалось, например, что резонанс галлия в жидким дихлориде галлия обнаруживает две компоненты при различных химических смещениях, что указывает на то, что молекула содержит два типа атомов галлия. Это допущение согласуется с формулой $Ga^+[GaCl_4]^-$, но противоречит формуле $Cl_2Ga - GaCl_2$ ⁵⁰.

Резонансы таллия исследовались весьма подробно Фрименом, Гассером, Ричардсом и Уилером⁴⁷ и Гассером и Ричардсом⁵¹. Химическое смещение резонансов таллия в растворах солей таллия быстро меняется при изменении концентрации. Это связано с тем, что при равновесии,

например в растворе гидроокиси,



ионная пара

Можно ожидать, что такой раствор обнаружит два резонанса таллия; один из них обязан гидратированному иону таллия Tl^+ (он расположен при более высоких полях), второй — ионной паре и соответствует более низким полям. Ионная пара, как это следует думать, будет обнаруживать резонанс таллия, соответствующий меньшему экранированию, потому что сильное электрическое поле, создаваемое отрицательным ионом OH^- , будет уменьшать симметрию электронного распределения около ядер таллия и таким образом затруднит электронные токи, которые могут быть индуцированы приложенным внешним полем.

Фактически же наблюдается всего один резонанс таллия; это можно объяснить, предположив, что время жизни ядер таллия в каждом из двух состояний столь мало, что невозможно различить два окружения, другими словами, происходит быстрый химический обмен ядрами таллия. Наблюдаемый резонанс таллия наблюдается поэтому с усредненным взвешенным химическим смещением, определяемым формулой

$$S = S_1(1 - \alpha) + S_2,$$

где S_1 и S_2 — химические смещения ядер таллия в ионной паре и гидратированном ионе соответственно, α — степень диссоциации ионной пары. Влияние химического обмена на сигналы ядерного магнитного резонанса более подробно рассмотрено в гл. XI.

С увеличением концентрации раствора величина α уменьшается и кажущееся химическое смещение резонанса таллия смещается в направлении S_1 , т. е. к более низким полям. В случае гидроокиси таллия константа равновесия образования ионной пары известна из спектропотометрических данных¹³, а следовательно, значение α может быть подсчитано в зависимости от концентрации. Изменение S в зависимости от концентрации, рассчитанное с помощью этих значений α , находится в хорошем согласии с наблюдаемыми химическими смещениями⁵⁶. Метод ядерного магнитного резонанса может быть использован поэтому для исследования образования ионных пар в растворах таллия, где получение иных сведений не представляется возможным.

Химические смещения можно изучать также в некоторых твердых соединениях таллия. Это оказывается возможным потому, что смещения относительно велики (около 10^{-4}), а ширины линий зачастую невелики за счет небольшого момента ядра таллия, равного нулю электрического квадрупольного момента ($I = 1/2$), и большого радиуса атома таллия. В качестве примера можно привести кристаллический сесквихлорид таллия (Tl_2Cl_3), который обнаруживает два резонанса таллия, интенсивности которых находятся в отношении 3 : 1; это обстоятельство подсказывает формулу



Дипольное уширение резонанса таллия в галоидных соединениях меньше 1 Гц, но наблюдаемые вторые моменты значительно больше. Это добавочное уширение происходит от спин-спинового взаимодействия между изотопами таллия и между ядрами таллия и ядрами галогенов. Это важное явление оказывает чрезвычайно глубокое влияние на спектры протонного резонанса и рассматривается в следующей главе.

VIII. СПИН-СПИНОВАЯ СВЯЗЬ

Спектр протонного резонанса уксусного альдегида (CH_3CHO) обнаруживает два сигнала с различными химическими смещениями; сигнал, соответствующий малому полю, обязаный водороду группы CHO , обладает интенсивностью, равной единице; сигнал, соответствующий большому полу, происходит от водорода группы метила и имеет интенсивность, равную трем. В условиях высокого разрешения каждый из этих сигналов оказывается сложным; сигнал малого поля представляет собой квартет, компоненты которого имеют интенсивности $1 : 3 : 3 : 1$; сигнал большого поля — дублет с двумя компонентами равной интенсивности. Эта мультиплетность приписывается Гутовским, Мак-Коллом и Слихтером⁶⁰, а также Ганом и Максвеллом⁶⁷ взаимодействию между ядерными спинами, которое пропорционально скалярному произведению $I_i I_j$, где I_i и I_j — векторы ядерного спина. Энергия взаимодействия такого типа не обращается в среднем в нуль при быстром хаотическом движении (в отличие от диполь-дипольной связи), и, таким образом, ее можно обнаружить в жидкостях и растворах. Более того, расщепление линий, которое происходит за счет этого взаимодействия, не зависит от приложенного магнитного поля, в противоположность разделению линий в результате химического смещения; это разделение пропорционально полю.

Механизм действия спин-спиновой связи на спектр ядерного магнитного резонанса можно легко проследить на простом случае пары различных ядер А и В, взаимодействующих между собой.

Из выражений (1) и (4) энергия взаимодействия ядра с сильным магнитным полем H_0 , направленным по оси z , равна $-\hbar/2\pi\gamma m H_0(1-\sigma)$. Для системы двух частиц бе з спиновой связи гамильтониан взаимодействия со статическим полем H_0 , направленным по оси z , будет поэтому

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar}{2\pi} [\gamma_A H_0 (1 - \sigma_A) I_{z_A} + \gamma_B H_0 (1 - \sigma_B) I_{z_B}].$$

Если обозначить через v_0 среднее из двух резонансных частот, а через δ — химическое смещение между ними, последнее выражение будет

$$\mathcal{H} = -\hbar \left[\left(v_0 - \frac{1}{2} \delta \right) I_{z_A} + \left(v_0 + \frac{1}{2} \delta \right) I_{z_B} \right],$$

откуда уровни энергии запишутся в виде

$$E_{m_A m_B} = -\hbar \left[\left(v_0 - \frac{1}{2} \delta \right) m_A + \left(v_0 + \frac{1}{2} \delta \right) m_B \right]. \quad (41)$$

Эти энергетические уровни приведены на рис. 12, и если разрешенные переходы определяются правилами отбора $\Delta m_A = 1$ и $\Delta m_B = 1$, мы получим в спектре две линии, разделенные на величину химического смещения δ ; каждая из этих двух линий будет двукратно вырождена.

Если два ядра связаны между собой, то их гамильтониан

$$\mathcal{H} = -\hbar \left[\left(v_0 - \frac{1}{2} \delta \right) I_{z_A} + \left(v_0 + \frac{1}{2} \delta \right) I_{z_B} \right] - \hbar J I_A I_B, \quad (42)$$

где J — постоянная связи, выраженная в Гц . Если величина J намного меньше δ , последний член в выражении (42) можно рассматривать как малое возмущение \mathcal{H} , так что числа m_A и m_B остаются хорошими квантовыми числами и поэтому можно написать

$$E = -\hbar \left[\left(v_0 - \frac{1}{2} \delta \right) m_A + \left(v_0 + \frac{1}{2} \delta \right) m_B + J m_A m_B \right].$$

Теперь уже энергетические уровни изображены на рис. 12, б, а переходы ядер А и В дают следующие изменения энергии:

$$\Delta E_A = h \left(v_0 - \frac{1}{2} \delta + J m_B \right), \quad \Delta E_B = h \left(v_0 + \frac{1}{2} \delta + J m_A \right).$$

Возмущение сняло вырождение двух линий, разделенных теперь на величину J гц. Заметим, что резонанс, обязанный ядру А, расщепляется, причем так, что его расщепление определяется значением m_B для ядра В и наоборот.

Если ядра А и В совершенно тождественны ($\delta = 0$), расщепление линий наблюдать уже нельзя и осуществляется только один резонанс. Это происходит потому, что в этом случае неразличимые ядра должны описываться волновыми функциями, которые либо симметричны, либо антисимметричны по спинам так, как это делается при описании орто- и пара-состояний водорода. Синглетное состояние с $I = 0$ не обладает магнитными подуровнями, а триплетное состояние обладает значениями $m = +1, 0$ и -1 . Од-

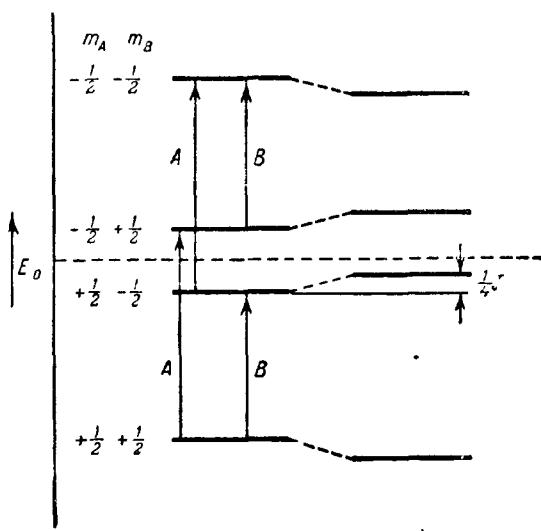


Рис. 12.
б)

нако всем подуровням триплета соответствует $I_A I_B = +\frac{1}{4}$, так что взаимодействие вызывает для всех них одинаковые смещения и наблюдающего расщепления не создает.

У ацетальдегида имеются две группы эквивалентных ядер, одна из них — группа CHO (A) и другая — группа CH_3 (B). Поскольку протоны в группе CH_3 неразличимы, их следует рассматривать как группу с $M_B = \sum m_B$. Тогда изменения энергии равны:

$$\text{CHO-группа: } \Delta E_A = h \left(v_0 - \frac{1}{2} \delta + JM_B \right),$$

$$\text{CH}_3\text{-группа: } \Delta E_B = h \left(v_0 + \frac{1}{2} \delta + JM_A \right).$$

Величина m_A может принимать значения $\pm 1/2$, так что резонанс CH_3 является дублетным; оба значения m_A равновероятны, и обе компоненты дублета обладают равной интенсивностью.

M_B может принимать значения $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ за счет комбинаций трех спинов В:

$$\begin{array}{cccc} +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \\ +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, & +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, & -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, & -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}. \\ -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array}$$

Поэтому резонанс СНО представляет собой квартет, а так как значения M_B , равные $+1/2$ и $-1/2$, достигаются в три раза большим числом способов по сравнению со значениями $+3/2$ и $-3/2$, интенсивности линий в квартете относятся как $1 : 3 : 3 : 1$.

Когда величина J не мала по сравнению с δ , ее уже нельзя рассматривать как возмущение и необходимо производить точные вычисления.

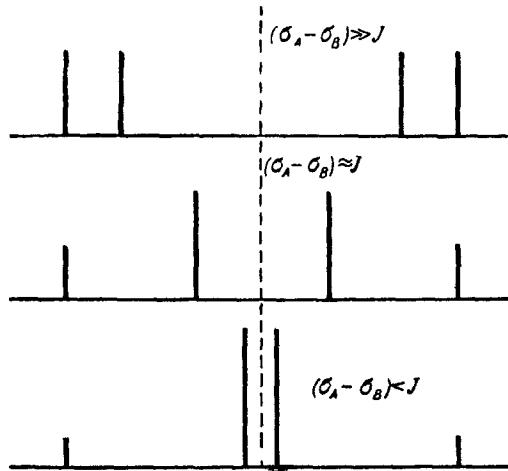


Рис. 13.

Метод анализа сложных спектров великолепно описан Поплом, Бернштейном и Шнейдером¹²⁵. Для описанного выше случая АВ энергии перехода и интенсивности оказались равными

$$\Delta E = \frac{1}{2}J + C, \quad -\frac{1}{2}J + C, \quad \frac{1}{2}J - C, \quad -\frac{1}{2}J - C,$$

интенсивности: $1 - \sin 2\theta$, $1 + \sin 2\theta$, $1 + \sin 2\theta$, $1 - \sin 2\theta$,

где

$$C = \frac{1}{2} [\delta^2 + J^2]^{\frac{1}{2}}$$

и

$$C \sin 2\theta = \frac{1}{2} J.$$

С возрастанием отношения J/δ две внутренние линии приближаются друг к другу и увеличиваются по интенсивности за счет внешних линий до тех пор, пока при $\delta = 0$ не останется только одна линия с частотой v_0 и влияние J перестает быть ощутимым (рис. 13).

Из спектра АВ можно легко получить значения δ и J , однако в более сложных случаях анализ спектров составляет довольно трудоемкую задачу, потому что нередко значения параметров можно получить только последовательными приближениями. Обычно обращаются к системам, которые поддаются анализу, например к системе АВ₂Х. Символы А и В относятся к ядрам, немного отличающимся по химическому смещению, а Х — к ядру, у которого ларморовская частота существенно отличается

от ларморовской частоты А или В. Очень полный обзор литературы по анализу спектров вплоть до 1958 г. был сделан Поплом, Бернштейном и Шнейдером¹²⁵. Системы, для которых был проведен полный анализ, следующие: AB, AB₂, ABX (см. ¹⁴), ABB' (см. ¹⁴⁵), ABPX (см. ⁹⁰), AB₃ (см. ¹), AB_q, где q — любое целое число, и, наконец, ABX₂ (см. ¹⁰⁶). Частичное алгебраическое табулирование было проделано для AB₂X₂ (см. ¹⁵³), A₂B₂X (см. ¹⁴⁴) и ABCX (см. ⁴¹). Андерсон и Мак-Коннел³ предложили метод моментов, который иногда оказывается полезным при определении относительных химических смещений в сложных спектрах.

IX. МЕХАНИЗМ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Спин-спиновая связь, о которой шла речь выше, передается от одного ядра к другому входящими в молекулу электронами, которые участвуют в образовании химической связи любого вида; полная теория этого явления была развита Рамсеем и Перселлом¹⁴¹ и Рамсеем¹³⁹. Механизм связи может быть понят на основе физических представлений¹⁴¹ как магнитное взаимодействие между ядром и электронным спином своего же собственного атома наряду с обменным взаимодействием электронных спинов. Магнитное взаимодействие одного ядра с наиболее тесно связанным с ним электроном приводит к тому, что электрон чаще располагается антипараллельно ядерному спину, чем параллельно ему. Два электронных спина химической связи должны располагаться антипараллельно друг другу, и поэтому электрон соседнего атома будет иметь тенденцию чаще располагаться параллельно первому ядру. Этот электрон взаимодействует магнитным образом со вторым ядром, заставляя его располагаться чаще всего антипараллельно с первым ядром. Если энергия спин-спиновой связи выражена как частота, равная $J_{ij}I_iI_j$, то J_{ij} называется «константой связи»; эту величину принято считать положительной для рассмотренного выше случая. Аналогичный механизм, включающий в себя две связи, как это имеет место, скажем, для атомов водорода в группе CH₂, должен приводить к отрицательной константе связи. Фактически же константа связи между атомами водорода в группе CH₂ зачастую оказывается положительной. По-видимому, это происходит потому, что существенное значение имеет член, соответствующий валентной связи и включающий в себя прямую H — H-связь (см. гл. X).

Общее выражение для спин-спинового взаимодействия, полученное теоретически Рамсеем, не поддается точной оценке даже для молекулы водорода, однако приближенные вычисления показывают, что среди различных механизмов, обеспечивающих передачу взаимодействия, наиболее важным механизмом является передача через спины электронов, как это описано выше. Этот механизм включает в себя один процесс типа, введенного впервые Ферми для объяснения некоторых сверхтонких особенностей атомных спектров; член, соответствующий этому процессу, обычно принято называть «контактным членом», так как он зависит от свойств электронов, находящихся около ядра. Такой тип связи по своей вероятности также важен для связи между протонами, когда нет прямой связи (например, >CH₂). Использующие это предположение теории развивались как на основе метода молекулярных орбит⁹⁹, так и на основе метода валентных связей^{78, 79}. Из того, что известно до сих пор, следует, что метод валентных связей оказался наиболее успешным; с помощью этого метода удалось не только подсчитать константу связи, получив правильный порядок величины, но и дать правильную зависимость изменения константы связи от угла связи.

Х. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ СВЯЗИ ОТ ХИМИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЫ

Спин-спиновые константы связи в настоящее время измерены для широкого класса молекул ¹²⁵, ⁷³. Наиболее удивительное свойство их состоит в том, что они почти нечувствительны к изменению заместителей, но весьма существенно зависят от углов связей. Эти обстоятельства хорошо видны из табл. II и III. Отметим, что хотя химические смещения между

Таблица II

В $\text{g}_{\text{ц}}$ при 29,9200 $M_{\text{гц}}$

Соединение	J_{gem}	J_{cis}	J_{trans}	Химическое смещение		Примечание
				С—В	В—А	
1. $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{OCOMe}$	1,3	6,7	13,9	9,4	73,1	CA B
2. $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{Br}$	-1,9	7,3	15,1	4,1	14,9	BA C
3. Винилфталимид	0,0	9,9	16,4	18,0	25,2	CA B
4. $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	1,1	11,0	17,8	15,6	29,1	CA B
5. $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})_3$	2,3	11,6	18,0	7,9	39,1	BA C
6. $\text{CHO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$			15,9		36,5	$J_{\text{BX}} = 5,7; J_{\text{AX}} = 1,6$
7. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOMe}$			15,9		36,6	
8. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COCl}$			13,9		35,6	
9. $\text{NO}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$			14,0		10,8	
10. $\text{Br} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$			14,5		12,8	
11. $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$			16,3		23,4	
12. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$			15,8		34,8	
13. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$		12,3			27,7	
14. $\text{o-(CN)C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$			15,8		30,2	
15. $\text{o-(CN)C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$		12,3			26,6	

Таблица III

Соединение	$J, \text{ г}_{\text{ц}}$	Химиче- ское сме- щение=СН из цикло- гексана, %	Состояние
1. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	2,65	-1,19	Жидкое
2. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	2,70	-1,31	Жидкое
3. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	2,50	-1,32	Жидкое
4. $\text{HC}=\text{CCH}_2-\text{N}\begin{array}{c} \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,55	-0,375	Слабый раствор в бен- зole
5. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$	2,51	-1,19	Жидкое
6. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2$	2,51	-1,02	Жидкое
7. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,55	-	Жидкое
8. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{N}-\text{MeI}'$	2,60	-	Раствор в воде
9. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}$	2,15	-1,23	Жидкое
10. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	2,20	-1,02	Раствор в CCl_4
11. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,20	-	Жидкое
12. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,10	-	Жидкое
13. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$	2,20	-1,21	Жидкое
14. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$	2,10	-	Раствор в CCl_4
15. $\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,00	-	Раствор в CCl_4

рассматриваемыми протонами весьма различны для приведенных соединений, константы связи для отдельных типов структур остаются почти неизменными. Интересно отметить также, что константа связи между протонами группы CH_2 в замещенных этиленах часто очень мала (и иногда отрицательна), хотя значительно большие константы связи возникают при передаче взаимодействия на большие расстояния, т. е. при передаче через двойную связь. Причиной этого может быть то, что существует значительное прямое обменное взаимодействие между двумя электронами водорода, вносящее положительный вклад в связь, и еще некоторое взаимодействие, которое передается орбитальными электронами, связанными с углеродом и вносящими отрицательный вклад. Эти два вклада частично компенсируются, давая результатирующую незначительное спин-спиновое взаимодействие. Особенно изящное изучение спин-спиновой связи в замещенных эта-нах было выполнено Шеппартом и Тёрнером¹⁵⁵. У большинства этапов наблюдаемая константа связи $\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H}$ изменяется от 6 до 7 гц , но теория валентной связи Карплуса предсказывает ее изменение с изменением угла между плоскостями CH -связей.

В некоторых замещенных этапах вращение около $\text{C} - \text{C}$ -связи затруднено, так что удается провести отдельные измерения констант связи между атомами водорода в *транс*- и *гоши*-конфигурациях; отношение этих двух измеренных значений находится в хорошем согласии с теорией.

Однако у большинства замещенных этапов вращение вокруг связи углерод — углерод достаточно быстро и, таким образом, наблюдаемая константа связи является средним значением по всем углам между плоскостями; оно равно примерно 6—7 гц .

Теория спин-спиновой связи между другими ядрами значительно более трудна, поскольку уже следует ожидать, что электрон-дипольное и электрон-орбитальное взаимодействия могут вносить заметный вклад. Этую проблему исследовал Мак-Коннел⁹⁹. Константы связи между тяжелыми атомами, найденные из эксперимента, оказались значительно большими констант атомов водорода. Для PF_3 константа связи $\text{P} - \text{F}$ равна 1,4 киц . Спин-спиновая связь между изотопическими ядрами таллия в некоторых солях таллия даже сильнее, чем у $\text{P} - \text{F}$; это проявляется как аномальное уширение резонанса таллия в этих веществах (гл. VII, Д,2).

Спин-спиновая связь вызывает мультиплетность в спектрах ядерного магнитного резонанса, и это часто имеет очень существенное значение для исследования химической структуры. По мультиплетности химически смешанных линий нередко оказывается возможным установить способ, которым функциональные группировки связаны между собой. Так, например, резонанс метила в *n*-пропильной группе является триплетом, соответственно трем способам, которыми могут быть расположены протоны соседней с ним группы CH_2 . В *i*-пропильной группе, однако, резонансы метила совершенно тождественны, образуя дублет, соответствующий двум ориентациям, которыми могут подстраиваться протоны группы CH . Для *n*-пропильной группы резонансы метилена иногда можно, а иногда нельзя отчетливо разрешить, но если разрешение возможно, группа $\alpha\text{-CH}_2$ образует триплет, а группа $\beta\text{-CH}_2$ — комплексный мультиплет. Резонанс CH *i*-пропильной группы представляет собой, конечно, септет, возникающий от равных связей с шестью протонами группы CMe_2 .

Эмпирические корреляции между значениями констант связи и молекулярной геометрией нередко оказываются чрезвычайно полезными. Скажем, два протона олефина с константой связи в 16 гц могут быть немедленно идентифицированы как обладающие *транс*-конфигурацией.

Многочисленные примеры и подробные правила корреляции подобного типа указаны Поплом, Бернштейном и Шнейдером¹²⁵ и Джекманом⁷³.

XI. ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА

A. Химическое смещение резонансов

В гл. VII, Д, 2 были описаны спектры ядерного резонанса таллия, причем резонансы таллия носили синглетный характер, хотя в раствор входили два вполне различимых вида веществ. Такое поведение было приписано быстрому обмену ядрами между двумя веществами, в результате которого индивидуальность ядер утрачивалась и поэтому различить ядра в двух этих веществах становилось невозможным. Теоретическое рассмотрение спектров в указанных обстоятельствах проводилось Гутовским, Мак-Коллом и Слихтером⁶⁰, Мак-Коннелом¹⁰⁰ и для более общих случаев Гутовским и Холмом⁵⁸, Андерсоном², Кубо⁸¹ и Сэком¹⁵⁰.

Полезно выяснить, при какой частоте химического обмена две первоначально химически смещенные линии сольются в синглет и какое влияние на форму линий оказывает такой обмен.

Уравнение Блоха (гл. V) можно записать в форме

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + (\omega_0 - \omega)v = 0, \quad \frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - (\omega_0 - \omega)u + \gamma H_1 M_z = 0,$$

а также

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

Для небольших значений H_1 можно предположить, что $M_z = M_0$ и определить комплексный момент в форме

$$G = u + iv,$$

так что

$$\frac{dG}{dt} = \frac{du}{dt} + i \frac{dv}{dt}.$$

Используя уравнения Блоха (гл. V) и считая G_A комплексным моментом, связанным с ядром А, а G_B — моментом, связанным с химически смещенным ядром В, мы получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{dG_A}{dt} + \left[\frac{1}{T_{2A}} - i(\omega_A - \omega) \right] G_A &= -iH_1\gamma M_{0A} = \frac{dG_A}{dt} + \alpha_A G_A, \\ \frac{dG_B}{dt} + \left[\frac{1}{T_{2B}} - i(\omega_B - \omega) \right] G_B &= -iH_1\gamma M_{0B} = \frac{dG_B}{dt} + \alpha_B G_B. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Когда происходит обмен ядер А и В, магнетизм перемещается между двумя узлами. Этот обмен может быть учтен в уравнении (43) путем добавления некоторых членов, позволяющих сделать поправку на приобретение и потерю магнетизма. Если среднее время жизни ядра в узле В равно τ_B , то вклад ядра В в момент G_A будет равен G_B/τ_B . Поэтому можно написать

$$\left. \begin{aligned} \frac{dG_A}{dt} + G_A \alpha_A &= -iH_1\gamma M_{0A} + \frac{G_B}{\tau_B} - \frac{G_A}{\tau_A}, \\ \frac{dG_B}{dt} + G_B \alpha_B &= -iH_1\gamma M_{0B} + \frac{G_A}{\tau_A} - \frac{G_B}{\tau_B}. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Это и есть модифицированные уравнения Блоха, предложенные Мак-Коннелом¹⁰⁰.

В случае измерений, проводимых для медленно протекающих процессов, когда намагничение остается неизменным,

$$\frac{dG_A}{dt} = \frac{dG_B}{dt} = 0.$$

Если обозначить относительные населенности узлов А и В через p_A и p_B , так что

$$p_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B} \quad \text{и} \quad p_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B},$$

то

$$M_{0A} = p_A M_0 \quad \text{и} \quad M_{0B} = p_B M_0.$$

Решая эти уравнения относительно G_A и G_B , получим

$$\left. \begin{aligned} G_A &= -i\gamma H_1 M_0 \left[\frac{\tau_A (1 + p_A \alpha_B \tau_B)}{(1 + \alpha_A \tau_A)(1 + \alpha_B \tau_B) - 1} \right], \\ G_B &= -i\gamma H_1 M_0 \left[\frac{\tau_B (1 + p_B \alpha_A \tau_A)}{(1 + \alpha_A \tau_A)(1 + \alpha_B \tau_B) - 1} \right], \\ G &= G_A + G_B = -i\gamma H_1 M_0 \left[\frac{\tau_A + \tau_B + \tau_A \tau_B (\alpha_B p_A + \alpha_A p_B)}{(1 + \alpha_A \tau_A)(1 + \alpha_B \tau_B) - 1} \right] = u + iv. \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Решение (45) для мнимой компоненты v , которая представляет собой сигнал поглощения, довольно сложно. Для случая $T_{2A} = T_{2B}$ значение v было получено Гутовским и Холмом⁵⁸. Ими приводятся также кривые, показывающие изменение разности частот двух сигналов в зависимости от τ , рассматриваемой как функция T_2 и $\omega_A - \omega_B$. Было обнаружено, что когда $\tau \approx \omega_A - \omega_B$, два сигнала ядерного резонанса близки друг к другу и частично сливаются; когда скорость обмена превышает $\omega_A - \omega_B$, видна только одна линия, а когда она значительно меньше $\omega_A - \omega_B$, наблюдаются две линии, разделенные между собой на величину $\omega_A - \omega_B$. Ситуация очень сходна с той, какая возникала при сужении линии, расширенной за счет диполь-дипольного взаимодействия. Когда молекулярное движение весьма быстро по сравнению с шириной линии (по частоте) в жесткой решетке, начинает сказываться спин-спиновая релаксация и T_2 становится больше (см. гл. VII, Д,2).

Когда обмен не очень энергичен и $\tau_A, \tau_B \gg (\omega_A - \omega_B)^{-1}$, возникают два резонансных сигнала и значение v при частотах около ω_A определяется главным образом величиной G_A . Поэтому можно положить, что в уравнениях (44) $G_B = 0$, и искать решения для $G_A \approx G$, полагая $dG/dt = 0$ для медленно протекающих процессов:

$$\alpha_A G_A = -i\gamma H_1 M_0 - \frac{G_A}{\tau_A},$$

откуда

$$G_A \approx G = \frac{-i\gamma H_1 M_0 p_A \tau_A}{1 + \alpha_A \tau_A} = u + iv.$$

Умножив числитель и знаменатель на

$$\frac{T_{2A} - \tau_A}{T_{2A}} + i\tau_A (\omega_A - \omega_B)$$

и выделив мнимую часть, получим

$$v = \frac{-\gamma H_1 M_0 p_A \left(\frac{\tau_A T_{2A}}{\tau_A + T_{2A}} \right)}{1 + [\tau_A T_{2A}/(\tau_A + T_{2A})]^2 (\omega_A - \omega)^2}. \quad (46)$$

Поскольку при отсутствии обмена

$$v = -\frac{\gamma H_1 M_0 p_A T_{2A}}{1 + T_{2A}^2 (\omega_A - \omega)^2}$$

соответствует линии с шириной $\sim 1/T_{2A}$, мы видим, что выражение (46) описывает по-прежнему резонанс при частоте ω_A , но с шириной

$$\frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A}.$$

Если обмен происходит достаточно быстро, τ_A и τ_B очень малы и поэтому в выражениях (45) можно пренебречь членами второго порядка по τ , тогда

$$G = -i\gamma H_1 M_0 \left(\frac{\tau_A + \tau_B}{\alpha_B \tau_B + \alpha_A \tau_A} \right) = -i\gamma H_1 M_0 \left(\frac{1}{p_B \alpha_B + p_A \alpha_A} \right). \quad (47)$$

Умножив числитель и знаменатель на комплексно-сопряженное от знаменателя, мы получим

$$v = -\gamma H_1 M_0 \left(\frac{T_2'}{1 + (T_2')^2 (p_A \omega_A + p_B \omega_B - \omega)^2} \right), \quad (48)$$

где

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{p_A}{T_{2A}} + \frac{p_B}{T_{2B}}.$$

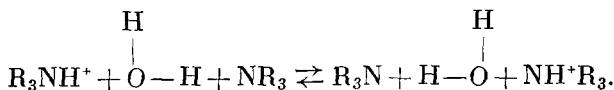
Выражение (48) определяет один-единственный резонансный сигнал на частоте $p_A \omega_A + p_B \omega_B$ (ср. гл. VII, Д, 2).

Б. Влияние обмена на спиновые мультиплеты

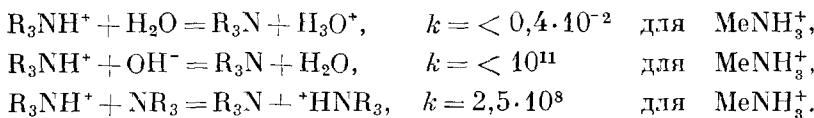
Точно так же как быстрый обмен влияет на поведение двух химически смешанных линий я. м. р., наличие быстрого обмена оказывает свое действие на мультиплеты, вызываемые спин-спиновой связью. Если химический обмен удаляет протон из некоторого заданного положения до того, как он имел достаточно времени, чтобы ощутить различные ориентации ядер соседней группы, с которыми взаимодействует его спин,— то спиновый мультиплет сливается в одну линию. Снова критическое значение $1/\tau$ попадает в область разности частот спиновых мультиплетов. Расчет вида спектра в зависимости от τ очень похож на расчет химически смешанных резонансов, приведенный выше. Подробное обсуждение эффекта было проведено Капланом⁷⁷, а также Такедой и Стейскалом¹⁶².

В. Экспериментальное изучение обмена

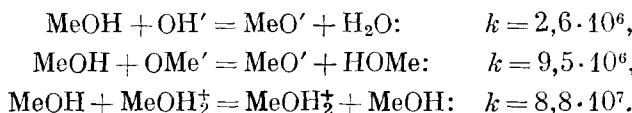
Изучая форму я. м. р. сигнала в условиях, когда $\tau \approx \omega_A - \omega_B$, можно найти значения τ графическим решением (45). Многочисленные изящные исследования кинетики быстрого химического обмена были проведены на основе этой техники. Левенштейн и Мейбум⁹² исследовали обмен протонов в замещенных ионах аммония. Преобладающий механизм обмена включает в себя растворитель



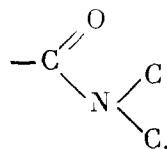
Константа скорости реакции для этого случая равна $3,4 \cdot 10^8$ для Me_2NH^+ и $3,4 \cdot 10^8$ для MeNH_3 . Другими существенными механизмами обмена будут:



Люц, Гилл и Мейбум⁹⁴ изучали обмен протонами между спиртами и водой, катализированный кислотами и основаниями. Для растворенного в воде метилового спирта константы скорости реакции равны



Другой тип «обменного» механизма появляется иногда в молекулах, где имеют место заторможенные внутренние вращения. Так, например, резонанс протонов метила, входящего в диметилформамид и диметил ацетамида, дает дублет, причем разделение дублета зависит от приложенного поля. Это означает, что две метильные группы обладают различными химическими смещениями; спин-спиновая связь между протонами метила и водорода НСО в диметилформамиде обусловливает дублетность каждого из резонансов метила с малым расщеплением. Различные химические смещения двух групп метила указывают на ограниченное вращение вокруг связи С — N и плоскую структуру скелета



Когда эти амиды нагреты, группа NMe_2 меняет свою ориентацию относительно С — N-связи все более и более быстро, вызывая тем самым обмен положениями двух групп метила. Когда скорость обмена достигает определенного значения (около 50°C), два метиловых резонанса сливаются в синглет, как это и должно быть по условию (45). Это явление изучалось Гутовским и Холмом⁵⁸. Если считать, что частота реориентации группы NMe_2 растет с ростом температуры по экспоненте, можно определить потенциальные барьеры, препятствующие движению; они оказались равными⁵⁸ $7 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ для диметилформамида и $12 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ для N,N -диметилацетамида. Заторможенные внутренние вращения исследовались этим методом в алкилнитритах¹¹⁹, альдоксимах¹¹⁹ и нитрозаминах⁹³.

XII. СЛИЯНИЕ СПИНОВЫХ МУЛЬТИПЛЕТОВ

Если протонный резонанс за счет спин-спиновой связи с другим ядром оказывается дублетным, как это имеет место, например, у R_2CHONH_3 , этот дублет может слиться (to be collapsed) в результате химического обмена одного из протонов с частотой, большей чем энергия спин-спинового взаимодействия (см. гл. XI, Б). Такое слияние может произойти также и без химического обмена, если один из протонов скачками переходит от одной допустимой ориентации относительно H_0 к другой, достаточно быстро по сравнению со спин-спиновой связью.

А. Короткие T_1

Если одно из связанных между собой ядер А обладает очень малым временем спин-решеточной релаксации, т. е. если $T_1 \ll (\delta\omega)^{-1}$, где $\delta\omega$ — разность частот спиновых мультиплетов, а другое ядро, В, не в состоянии различать разделенные спиновые состояния А, то его резонансный сигнал мультиплетной структуры не обнаруживает. Такая ситуация обычно возникает в группировках вида Х — Н, где Х — ядро, обладающее электрическим квадрупольным моментом (например, Cl, Br, J). Взаимодействие между электрическим квадрупольным моментом ядра и флюктуациями градиента электрического поля жидкостей ведет к тому, что ядро Х обладает весьма малым временем спин-решеточной релаксации (см. гл. XIII, А, 4); поэтому водородный резонанс представляет собой острый синглет. Если электрический квадрупольный момент ядра Х мал и он находится в умеренно однородном электрическом поле, переброс спина ядра за счет релаксационного механизма может происходить со скоростью, сравнимой со спин-спиновой связью, и водородный резонанс уширяется. Это часто наблюдается среди соединений, содержащих группу NH, и иногда приводит к тому, что обнаружение NH-водорода становится затруднительным. Приближенная теория механизма такого слияния разработана Поплом¹²⁴.

Б. Двойное облучение

Ядерный спин одного из двух связанных между собой ядер можно заставить быстро перескакивать между возможными ориентациями приложением второго радиочастотного поля H_{2A} , вращающегося с ларморовской частотой ядра А, которое не подвергается исследованию. Когда ядро А перескакивает достаточно быстро, ядро В не ощущает его ориентацию и резонанс ядра В превращается в синглет.

Ядро А будет совершать переходы, так что его намагничение в направлении оси z изменяется с угловой частотой

$$\omega_{2A} = \gamma_A H_{2A},$$

т. е. с частотой

$$\frac{\gamma_A H_{2A}}{2\pi} \quad (\text{см. гл. II, Б}).$$

Если линии в мультиплете разделены на величину J [гц], то по аналогии с результатами гл. XI можно ожидать, что спиновый мультиплет будет испытывать слияние при

$$H_{2A} \approx \frac{2\pi J}{\gamma_A}.$$

Блум и Скулери²⁴ предложили количественную теорию этого эффекта; им удалось показать, что в случае двух ядер, связанных через константу J [гц], резонанс ядра В состоит из двух линий, отстоящих друг от друга на расстоянии ΔH и отдельной линии в центре, причем,

$$(\Delta H)^2 = \frac{4\pi^2 J^2 (\gamma_B^2 - \gamma_A^2) + \gamma_A^2 \gamma_B^2 H_{2A}^2}{\gamma_B^2 (\gamma_B^2 - \gamma_A^2)}.$$

Интенсивности двух внешних линий равны и пропорциональны выражению

$$\frac{\pi^2 J^2}{\pi^2 J^2 + \gamma_A^2 H_{2A}^2},$$

а интенсивность центральной компоненты пропорциональна

$$\frac{\gamma_A^2 H_{2A}^2}{\pi^2 J^2 + \gamma_A^2 H_{2A}^2}.$$

Двойное облучение представляет в наше распоряжение могущественный метод изучения спин-спинового взаимодействия в молекулах, обладающих сложным спектром.

XIII. СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ

A. Диамагнитные системы

В гл. VI, Г, З обсуждался механизм спин-решеточной релаксации в твердых телах. Для ядер, обладающих моментом $J = \frac{1}{2}$, существенным элементом преобладающего механизма были флуктуации магнитного поля с частотами вблизи ларморовской частоты; эти флуктуации вызывались колебаниями магнитных центров в решетке, а также тепловым движением. Эти и другие механизмы будут теперь рассмотрены специально в приложении к жидкостям и газам.

Ядра могут вступать в тепловой контакт с «решеткой» довольно разнообразными способами, которые удобно рассматривать порознь.

а) Диполь-дипольное магнитное взаимодействие, которое осуществляется между одним ядерным диполем и флуктуирующими магнитным полем другого ядра, находящегося в движении, зачастую очень существенно; такой механизм для твердых тел обсуждался в гл. VI, Д, З.

б) Если два ядра связаны между собой скалярным взаимодействием типа $I_1 I_2$ в виде химической связи определенной формы (ср. гл. VIII) и если время спин-решеточной релаксации ядра 1 мало за счет того, что оно сильно связано с решеткой, то эта связь передается ядру 2 и время его релаксации также уменьшается.

в) Когда ядро находится в окружении электронов, которое вызывает анизотропное химическое смещение, помещение молекулы во внешнее магнитное поле H_0 вызовет модуляции поля около ядра; эти модуляции могут иметь значительную интенсивность и, следовательно, укорачивать время T_1 для ядра.

1) Ядро с электрическим квадрупольным моментом, находящееся в молекуле, которая создает градиент электрического поля у ядра, имеет дополнительный механизм связи с движением решетки, причем этот механизм может оказаться чрезвычайно существенным для спин-решеточной релаксации.

д) Магнитный момент молекулярного вращения, возникающий из-за несовпадения распределений положительного и отрицательного зарядов, также может дать заметный вклад в спин-решеточную релаксацию ^{12a}.

1. Диполь-дипольная связь. Теория диполь-дипольной ядерной релаксации содержится в замечательной статье Бломбергена, Перселя и Паунда ²². Флуктуации полей, ответственных за релаксацию, разделяются на флуктуации, возникающие от движения ядер внутри молекулы (внутримолекулярный вклад), и флуктуации, вызванные хаотическим движением ядер в остальных молекулах (межмолекулярный вклад).

Внутримолекулярный вклад в $1/T_1$ зависит от обратной величины межъядерного расстояния в шестой степени и времени корреляции молекулы, которое определяется временем, необходимым для полного поворота молекулы в жидкости. Грубая оценка этого времени корреляции может

быть получена на основе предположения о том, что молекула представляет собой сферу, вращающуюся в вязкой среде. Развитие теории Бломбергена, Перселла и Паунда было дано в работах Кубо и Томиты⁸⁴, Соломона¹⁵⁹, Гутовского и Весснера⁶⁵.

Межмолекулярные вклады обусловлены хаотическими движениями других молекул и могут быть связаны с коэффициентом диффузии жидкости. В воде оба указанных механизма, грубо говоря, дают равный вклад во время спин-решеточной релаксации протонов.

Времена релаксации ядер в жидкости, у которой эти два механизма являются преобладающими, будут зависеть от расстояний между ядрами в молекуле, от расстояний между самими молекулами и от времен корреляции. Молекулы, содержащие ядра, относительно удаленные друг от друга, будут иметь большие значения T_1 по сравнению с молекулами, у которых ядра расположены тесно. Так, например, внутримолекулярный вклад в T_1 для бензола будет менее существен, чем для циклогексана. Если молекула попадает в раствор, не содержащий ядерных моментов (например, CS_2), межмолекулярный вклад в T_1 будет уменьшен. Для бензола T_1 равно 19 сек, однако для одиннадцатипроцентного раствора бензола в сероуглероде T_1 составляет уже 60 сек¹⁰⁵.

На времена корреляции для молекулы оказывают влияние размеры и форма молекулы и вязкость среды. Теория Бломбергена, Перселла и Паунда предсказывает, что $1/T_1$ пропорциональна отношению η/T — отношению вязкости к температуре. Это предсказание получило подтверждение для этилового спирта и глицерина в широких пределах изменения температур. Для глицерина при низких температурах время корреляции становится настолько большим, что равенство T_1 и T_2 утрачивается. Это происходит при условии $\tau_c \pm v_0^{-1}$, где v_0 — ларморовская частота.

Когда $\tau_c \ll v_0^{-1}$, флуктуации локальных полей происходят быстро и хаотично в течение однократной прецессии ядра, и компоненты в плоскости (x, y) (которые определяют T_2) оказываются теми же самыми, что и в направлении z (которые определяют T_1). Эти условия обычно выполняются в жидкостях, так что там следует ожидать равенство $T_1 = T_2$. Когда время корреляции становится настолько большим, что $\tau_c > v_0^{-1}$, молекулярное движение уже не достаточно быстро, чтобы прервать потерю фазы ядер, и T_2 становится все меньше и меньше, и в конце концов достигается значение, соответствующее «жесткой решетке» (гл. VI). С другой стороны, T_1 снова возрастает, достигая минимального значения, как это описано в гл. VI, Г, З.

Поскольку время спин-решеточной релаксации зависит от расстояний между ядрами, можно ожидать, что значения T_1 для различных ядер в одной и той же молекуле могут быть разными. Это действительно наблюдалось¹⁰⁹ у метилированных бензолов, протоны метиловых групп которых обладают меньшими временами релаксации, чем протоны метиловых групп в бензольных кольцах. Такие различия могут возникать также из-за различного характера движения отдельных частей молекулы.

2. Скалярная связь. Если два ядра связаны между собой спин-спиновой связью (гл. VIII), этот механизм взаимодействия, очевидно, может оказывать влияние на время спин-решеточной релаксации. Скажем, ядро А может быть сильно связано с решеткой, имея электрический квадрупольный момент (гл. XIII, А, 4) или за счет резко анизотропного химического смещения (гл. XIII, А, 3); тогда оно имеет малое T_1 . Ядро В, с которым ядро А связано спин-спиновым взаимодействием через химическую связь, будет также иметь уменьшенное время спин-решеточной релаксации. Можно ожидать, например, что время спин-решеточной релаксации протонов в группах NH_2 будет меньше, чем у протонов групп

CH_2 в одних и тех же молекулах именно в силу этого эффекта. Очень изящная работа по изучению времени спин-решеточной релаксации во фотристом водороде принадлежит Соломону и Бломбергену^{159a}.

3. Анизотропное химическое смещение. Этот механизм спин-решеточной релаксации обсуждался Гутовским и Весснером⁶⁵, Мак-Коннелом и Холмом¹⁰¹. Когда молекула попадает в жидкость, анизотропное химическое смещение заставляет поле, индуцируемое внешним полем H_0 в электронных облаках, флюктуировать из-за молекулярного движения; тем самым устанавливается тепловой контакт между ядром и решеткой. Поскольку упомянутые индуцируемые поля зависят от H_0 , этот эффект зависит от поля; Мак-Коннел и Холм¹⁰¹ установили, что

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15} \gamma^2 H_0^2 \tau_c (\Delta\delta)^2,$$

где $\Delta\delta$ — разность между значениями δ , параллельным и перпендикулярным к молекулярной оси симметрии. Мак-Коннел и Холм нашли, что ядра ^{13}C в сероуглероде имеют меньшее время релаксации, чем в CCl_4 , и это обстоятельство частично может быть приписано анизотропии химического смещения CS_2 . Гутовский и Весснер показали⁶⁵, что времена спин-решеточной релаксации фтора в CH_2FCl , CHF_2Cl и CHFCl_2 меньше, чем T_1 для протонов, и что они возрастают, если поле H_0 убывает, как это и предсказывалось Мак-Коннелом и Холмом.

4. Электрическая квадрупольная релаксация. Взаимодействие ядерного электрического квадрупольного момента с градиентом электрического поля, созданного электронами молекулы, очень часто оказывается могущественным источником спин-решеточной релаксации. Можно показать¹²⁵, что вклад электрического квадрупольного взаимодействия во время спин-решеточной релаксации ядра со спиновым квантовым числом $I = 1$ равен

$$\frac{1}{T_2} = e^4 q^2 \frac{Q^2 h^2}{\pi^2} \left(\frac{3}{160} \frac{\tau_c}{1 + 4\pi^2 v_0^2 \tau_c^2} + \frac{3}{40} \frac{\tau_c}{1 + 16\pi^2 v_0^2 \tau_c^2} \right).$$

Бломберген, Перселл и Паунд²² нашли, что время спин-решеточной релаксации дейтеронов в тяжелой воде меньше, чем для протонов в обычной воде; Бломберген²⁰ подсчитал, что значение градиента поля около дейтерона примерно равно градиенту поля, вызываемому единичным зарядом (CGSE) на длине 1 Å.

В спин-решеточной релаксации ядра, у которого $I > \frac{1}{2}$, обычно доминируют электрические квадрупольные взаимодействия, а значения T_2 часто настолько малы, что линия уширяется весьма значительно. Например, резонанс азота в ионе аммония представляет собой квинтуплет резких линий, возникающих от спин-спиновой связи с четырьмя протонами; атомы азота находятся в симметричном электрическом поле, и квадрупольная релаксация незначительна. В диметил-формамиде⁶⁹, однако, резонанс азота значительно уширен квадрупольной релаксацией. Добавление глицерина к диметил-формамиду увеличивает значение τ_c и еще больше уменьшает T_1 ; ширина линии увеличивается все больше и больше, и, наконец, резонанс становится едва заметным⁶⁹.

Уширение резонансных линий в жидкостях за счет этого механизма зачастую оказывается лимитирующим фактором для наблюдения слабых резонансов. Например, даже относительно сильный резонанс индия может наблюдаваться лишь тогда, когда ядро находится в достаточно симметричном окружении⁵².

Б. П а р а м а г н и т н ы е с и с т е м ы

Времена ядерной спин-решеточной релаксации еще более сокращаются, если раствор содержит парамагнитные ионы или радикалы. Такое уменьшение T_1 может быть вызвано диполь-дипольной связью между ядрами и неспаренными электронами или скалярным взаимодействием, включающим в себя прямую спин-спиновую связь.

Ядерная диполь-электрон-дипольная связь аналогична диполь-дипольной связи в диамагнитных растворах, однако в этом случае эффективный магнитный момент ядер, входящий в межмолекулярный вклад в $1/T_1$, должен быть заменен моментом электрона, который, разумеется, значительно больше. Влияние парамагнитных веществ на величину T_1 столь значительно, что при концентрациях порядка 10^{-5} моля парамагнитное влияние на T_1 сравнимо с вкладом от ядерных моментов.

Экспериментальное определение T_1 для ядер в растворах в зависимости от концентрации парамагнитных ионов в сочетании с теорией Бломбергена, Перселя и Паунда²² позволяет получить значения эффективного магнитного момента парамагнитного иона. Получаемые таким образом значения иногда находятся в очень хорошем соответствии со значениями, полученными из измерения статической восприимчивости; однако бывает и так, что моменты, получаемые из релаксационных измерений, оказываются меньшими, чем моменты, получаемые из измерений восприимчивости. Это объясняется тем, что эти ионы обладают электронами временем спин-решеточной релаксации, которое настолько мало, что электрон успевает много раз изменить свою ориентацию за период столкновения с молекулой, содержащей ядро. Его эффективный магнитный момент в известной степени усредняется и приводит к менее эффективной ядерной спин-решеточной релаксации по сравнению с парамагнитным ионом, обладающим значительным временем электронной спин-решеточной релаксации.

Наличие в органических жидкостях растворенного кислорода приводит к весьма значительному²³ понижению T_1 для протонов. Особенно ярко этот эффект проявляется в ароматических веществах².

Если волновая функция неспаренного электрона имеет конечное значение в тех точках раствора, где находятся ядра, то скалярное взаимодействие, включающее в себя спин-спиновую связь между электроном и ядром, может также давать свой вклад в ядерную спиновую релаксацию. Однако в этом случае изменяется только время спин-спиновой релаксации T_2 ²¹. Компоненты по оси z скалярного члена AIS , входящего в гамильтониан, флуктуируют со временем, примерно равным времени спин-решеточной релаксации электрона. Например, в водных растворах марганцевых солей время электронной спин-решеточной релаксации составляет примерно $3 \cdot 10^{-9}$ сек. Поэтому поле, обеспечивающее взаимодействие, испытывает многократные флуктуации за время однократной ядерной прецессии и не оказывает влияния на значение ядерного T_1 . Влияние этого флуктуирующего поля в плоскости (x,y) , однако, сводится к тому, что прецессирующие ядра быстрее утрачивают свою фазу; это, естественно, ведет к уменьшению T_2 . Для протонов в водных растворах марганцевых солей отношение T_1/T_2 составляет около семи²¹.

В. И з м е р е н и е в р е м е н р е л а к с а ц и и

1. С п и н - р е ш е т о ч н ы е в р е м е н а р е л а к с а ц и и . Времена спин-решеточной релаксации, большие нескольких секунд, могут быть измерены непосредственно. Одним из таких прямых способов является приложение достаточно большого магнитного поля H_1 к образцу с тем,

чтобы вызвать насыщение ядерного резонанса; затем поле H_1 быстро доводят до малой величины, сигнал быстро и многократно сканируется и передается на записывающий осциллограф. Насыщенный сигнал начинает расти, когда поле H_1 резко уменьшается, и возрастание сигнала следует экспоненциальному закону

$$1 - \frac{e^{-t}}{T_2}.$$

Можно поступить и иначе. Образец помещается в магнитном поле H_0 , а сигнал сканируется вместе с приложением небольшого поля H_1 . Как и в рассмотренном случае, резонанс возрастает экспоненциально.

Для меньших значений T_1 можно использовать метод последовательного насыщения. Из выражения (31) следует, что пиковое значение сигнала определяется выражением $(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{-1}$ при $\omega_0 = \omega$; когда величина $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ превышает единицу, сигнал затухает по мере возрастания H_1 . Очевидно, что такой характер поведения позволяет подсчитать T_1 .

Изящный метод измерения T_1 был предложен Дрейном³⁶, который использовал условия, возникающие при быстром адиабатическом прохождении через резонанс. Значения H_1 достаточно велики, чтобы полностью изменить ядерное намагничение на обратное, когда сигнал быстро направляется в поперечном направлении (см. гл. II, В). Затем намагничение начинает приближаться к равновесному значению, и процесс этого приближения может быть позже зафиксирован. Если используется система скрещенных катушек (гл. XIV), спустя короткое время принимается сигнал, идущий в отрицательном направлении, который затем спадает до нуля и достигает нормального значения по мере того, как время между первым и вторым прохождением возрастает. Практически используется синусоидальный цуг, направленный поперек резонанса; сила второго сигнала измеряется в зависимости от интервалов времени между сигналами. Этот метод годится для измерения времен спин-решеточной релаксации от 0,01 сек и выше.

Очень интересная техника измерения времен релаксации была предложена Ганом⁶⁶; в этой технике магнитное поле H_1 прилагалось не непрерывно, а импульсами.

Допустим, что поле H_1 велико по сравнениюю с шириной ядерной резонансной линии, так что в координатной системе, врачающейся с ларморской частотой, эффективное поле, действующее на ядра, равно почти H_1 и направлено по оси x' , где штрих относится к системе врачающихся осей. Вектор ядерного намагничения прецессирует около H_1 с угловой частотой γH_1 , и если поле H_1 совершает оборот за время $\pi/(2\gamma H_1)$, намагничение повернется на 90° по отношению к оси y' . Это обстоятельство принято называть 90-градусным импульсом. Немедленно после импульса все ядра будут направлены вдоль оси y' (рис. 14), но вследствие конечности ширины линии (и конечного значения T_2) некоторые ядра прецессируют несколько быстрее, а некоторые — несколько медленнее, чем вращающаяся система координат. Ядра теряют фазу в плоскости (x', y') со скоростью, определяемой величиной T_2 . Спустя время t прилагается другой импульс H_1 , но вдвое большей длительности, чем первый. Это уже 180-градусный импульс; он закручивает каждый ядерный момент относительно вращающейся системы координат на 180° . Ядра, двигавшиеся быстрее и опередившие вращающуюся систему координат, теперь уже отстают от нее, а медленно двигавшиеся ядра и отстававшие окажутся впереди ее. Совершенно очевидно, что спустя время t все эти ядра соберутся вместе и дадут суммарный эффект, направленный по оси y' , когда будет получен резонансный сигнал. Это явление называется спиновым эхом.

Для определения T_1 обычно применяют метод Карра и Перселла²⁶. Сначала прилагается 180-градусный импульс (рис. 15), чтобы изменить ядерное намагничение на обратное. Спустя время $t = t_1$ прилагается 90-градусный импульс, за которым следует другой 180-градусный импульс, вызывающий эхо в точности так же, как это было рассказано чуть выше.

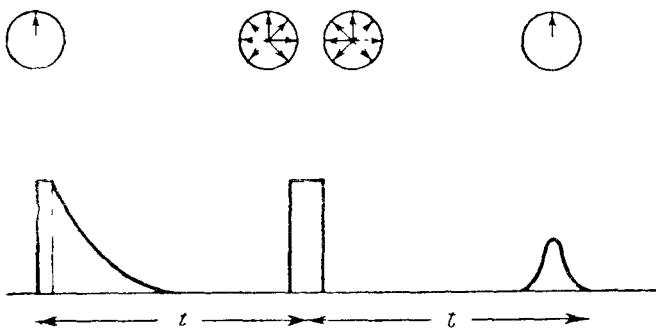


Рис. 14.

Сила этого эха, конечно, является мерой ядерной поляризации в данный момент. Величину t_1 медленно увеличивают, и эхо становится постепенно все слабее и слабее по мере уменьшения намагничения, и, наконец, когда M_z обращается в нуль, исчезает и эхо. При еще больших значениях t_1 ,

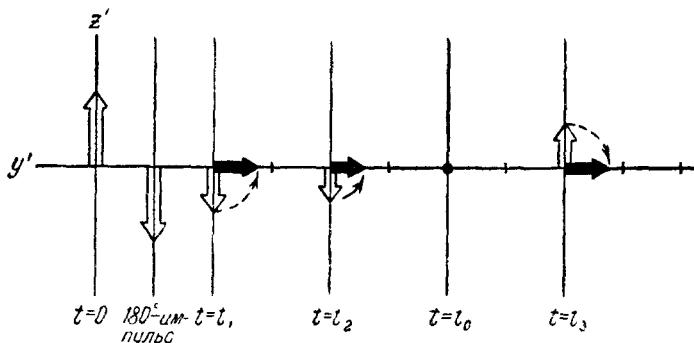


Рис. 15.

эхо снова начинает расти, по мере того как M_z , пройдя через нуль, приближается к своему равновесному значению. Если t_0 — время между исходным 180-градусным и 90-градусным импульсом, при котором эхо исчезает, то

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\ln 2}{t_0}.$$

Поведение ядерного резонансного сигнала для различной последовательности импульсов рассматривалось Дасом и Роем³¹, Джейнсом³⁴ и Блумом²³.

2. Спин-спиновое время релаксации. Время спин-спиновой релаксации T_2 можно определить по ширине линии при условии, что внешнее магнитное поле H_0 достаточно однородно, чтобы не оказывать заметного влияния на ширину сигнала.

Если неоднородность магнитного поля превышает ширину линии, следует применять метод спинового эха. Удобная последовательность импульсов начинается 90-градусным импульсом, который поворачивает намагничение вдоль оси y' . Затем прикладывается последовательность 180-градусных импульсов в моменты времени $t, 3t, 5t, 7t$ и т. д., отсчитываемые от начального импульса. Каждый из этих импульсов вызывает эхо в моменты времени $2t, 4t, 6t$ и т. д., но в остальном оставляет систему неизменной. Стационарная неоднородность приложенного магнитного поля в каждый момент времени компенсируется 180-градусным импульсом, но случайные возмущения фаз ядер, которые определяют истинное значение T_2 , остаются нескомпенсированными. Поэтому амплитуда эха убывает по закону

$$\frac{e^{-t}}{T_2},$$

откуда можно и определить T_2 .

Влияние неоднородности магнитного поля в жидкостях не может быть полностью устранено из-за диффузии молекул, переводящей их из одной области поля в другую. Карром и Перселлом²⁶ было показано, что убывание амплитуды происходит по закону

$$e^{-\left(\frac{t}{T_2}+k \frac{t^3}{3}\right)},$$

где $k = 1/4 \gamma^2 G^2 D$, G — среднее значение градиента магнитного поля, а D — постоянная диффузии.

Г. Ядерная поляризация Оверхаузера

Важным явлением, которое зависит от механизма спин-решеточной релаксации, является эффект Оверхаузера, который первоначально¹¹² был предсказан специально для электронно-ядерной системы в металле. Однако этот эффект можно наблюдать у самых разнообразных систем, включающих в себя парамагнитные вещества⁷⁵. Эксперимент, предложенный Оверхаузером, может быть видоизменен согласно тому механизму спин-решеточной релаксации, который нас в данный момент интересует; удобно рассмотреть порознь случаи: а) скалярного взаимодействия между ядрами и электронами парамагнитного вещества и б) диполь-дипольной связи.

1. Скалярная связь. Когда волновая функция неспаренного электрона простирается вплоть до ядра, в гамильтониане должен появиться член IS , соответствующий этой связи. Этот член удобнее разбить на две компоненты: $A I_z S_z$ — компоненту в направлении z и компоненту $B (I_x S_x + I_y S_y)$ в плоскости (x, y) . Компонента по оси z может изменить энергетические уровни системы ядро — электроны, находящиеся в магнитном поле; x -, y -компоненты могут перемешивать состояния, которые отличаются как по ядерным, так и по спиновым квантовым числам.

Рассмотрим сначала систему, у которой

$$B = 0 \quad \text{и} \quad A \gg \frac{\mu H_0}{I},$$

где μ — относится к ядерному магнитному моменту. Уровни энергии изображены на рис. 16, на котором буквой G обозначена зеемановская энергия электронов. Заметим, что поскольку гиromагнитное отношение для электрона отрицательно, самым нижним электронным уровням соответствует $S = -1/2$, однако для ядер с положительными магнитными моментами таким

уровням будет соответствовать $I = +1/2$. В связи с тем, что константа связи A значительно превышает ядерную зеемановскую энергию, ядерные спиновые квантовые числа на верхних уровнях следуют в обратном порядке. Допустимыми переходами являются те, у которых происходит единичный переброс спина, т. е. $1 \rightarrow 4$ и $2 \rightarrow 3$. В этом случае эффект Оверхаузера не наблюдается.

Теперь рассмотрим случай, когда $B \neq 0$, причем $A \approx B$ (рис. 17); этот случай может встретиться в растворах, содержащих парамагнитные ионы в аксиальном кристаллическом поле. Член, соответствующий B , включает всея спиновые компоненты в плоскости (x, y) , и вызывает перемешивание состояний, соответствующих одному и тому же полному квантовому числу, т. е. состояний 1 и 3, которые

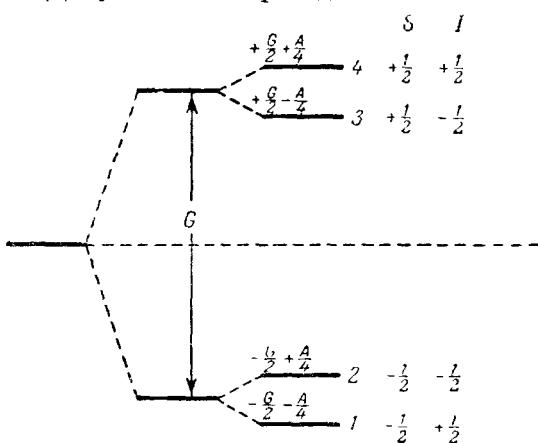


Рис. 16.

теперь уже имеют энергию, указанные на рис. 17. Разрешенными переходами теперь уже являются переходы между 1 и 3, и эти переходы как раз могут оказаться существенным механизмом релаксации.

Если населенность уровня 1 обозначить через p_1 , уровня 2 — через p_2 и т. д., то можно написать

$$\frac{p_3}{p_2} = e^{-\frac{1}{2}(\Delta - A + G)/kT}, \quad \frac{p_3}{p_1} = e^{-\frac{\Delta}{kT}},$$

$$\frac{p_4}{p_1} = e^{-\frac{1}{2}(\Delta + G + A)/kT}, \quad \text{где } \Delta = \sqrt{G^2 + B^2}.$$

Результирующая ядерная поляризация определяется избытком населенности уровней с $I = 1/2$ над уровнями с $I = -1/2$, т. е. разностью

$$(p_1 + p_4) - (p_2 + p_3).$$

Следовательно, ядерная поляризация равна

$$p_1 \left[1 + e^{-\frac{1}{2}(\Delta + G + A)/kT} - e^{\frac{1}{2}(G - A - \Delta)/kT} - e^{-\frac{\Delta}{kT}} \right] = p_1 \left(\frac{\Delta - G}{kT} \right).$$

Эксперимент Оверхаузера как раз и имеет дело с такой ядерной поляризацией (и, следовательно, с силой ядерного резонансного сигнала) насыщения одного из допустимых электронных резонансных переходов. Если электронный резонансный переход $2 \rightarrow 3$ насыщен, результатом этого является уравнивание населенности двух этих энергетических уровней, т. е. $p_2 = p_3$. Эффективными путями спин-решеточной релаксации будут $4 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 1$; переход $4 \rightarrow 1$ является разрешенным электронным переходом, а переход $3 \rightarrow 1$ становится разрешенным за счет смешения состояний 3 и 1 за счет члена B . Теперь мы получим

$$p_2 = p_3, \quad \frac{p_4}{p_1} = e^{-\frac{1}{2}(\Delta + G + A)/kT}, \quad \frac{p_3}{p_1} = e^{-\frac{\Delta}{kT}},$$

так что результирующая поляризация оказывается равной

$$(p_1 + p_4) - (p_2 + p_3) = p_1 \left(\frac{3\Delta - G - A}{2kT} \right).$$

Из последней формулы вытекает значительное увеличение избытка населенности на нижнем уровне, а следовательно, и интенсивности ядерного резонансного сигнала. Такое изменение интенсивности ядерного резонансного сигнала, вызываемое насыщением электронного резонанса, и называется эффектом Оверхаузера. Насыщение перехода $2 \rightarrow 3$ вызывает значительный

поток ядер с уровня 2 на уровень 3. Главный механизм релаксации с уровня 3 лежит через разрешенный теперь переход $3 \rightarrow 1$, в котором происходит переброс ядерного спина, так что результатом насыщенного сигнала является перекачка ядер с уровня $-1/2$ вниз на уровень $+1/2$ в конечном счете увеличение ядерной поляризации.

Другим разрешенным переходом в системе является переход $1 \rightarrow 4$. Главной причиной релаксации с уровня 4 должен быть переход $4 \rightarrow 1$, поскольку переход $4 \rightarrow 3$ не очень вероятен. Насыщение перехода $1 \rightarrow 4$ не вызывает поэтому в такой системе заметного явления Оверхаузера.

Ядерная поляризация, вызываемая насыщением перехода $1 \rightarrow 4$, в котором переброс ядерного спина происходит только в релаксационном процессе, известна как «статическая» ядерная поляризация. Однако существует еще возможность, влекущая за собой «динамическую» ядерную поляризацию за счет насыщения перехода, который включает в себя переброс ядерного спина и допустимую релаксацию за счет нормально разрешенного перехода.

Так, например, для системы, изображенной на рис. 17, мы можем создать насыщение частично разрешенного перехода $1 \rightarrow 3$ и допустить релаксацию за счет разрешенного перехода $2 \rightarrow 3$. В конечном счете это приводит к накачке ядер с ядерного уровня $1/2$ на ядерный уровень $-1/2$ и созданию ядерной поляризации противоположного знака по сравнению с рассмотренной выше; мы приходим к инверсии ядерного резонанса. Иначе говоря получается

$$p_1 = p_2, \quad \frac{p_3}{p_2} = e^{-\frac{1}{2}(\Delta - A + G)/kT}, \quad \frac{p_4}{p_1} = e^{-\frac{1}{2}(G + A + \Delta)/kT},$$

причем полная ядерная поляризация определяется выражением

$$(p_1 + p_4) - (p_2 + p_3) = p_1 (-G - \Delta).$$

Как разъяснено выше, это соответствует отрицательной поляризации, которая позволяет объяснить отрицательный ядерный резонансный сигнал, получаемый в этих условиях.

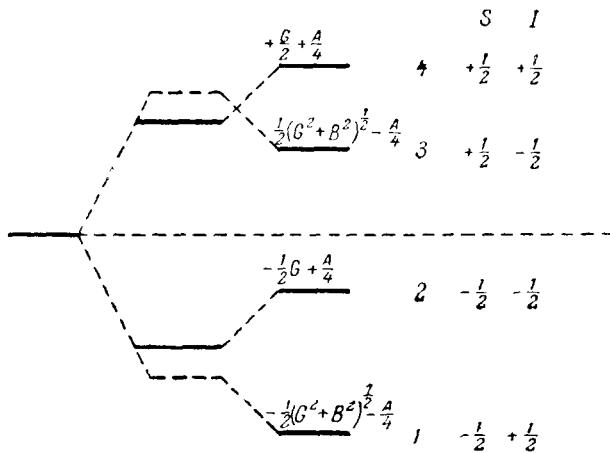


Рис. 17.

В некоторых случаях молекулярные перемещения в жидкостях могут быть малыми по сравнению со временем электронной спин-решеточной релаксации и усреднение z -компоненты скалярного взаимодействия даст нуль. В итоге мы придем к тому, что $A = 0$, а $B \neq 0$, как это и было найдено для растворов натрия в жидком аммонии. В этом случае также было обнаружено, что насыщение одного из электронных переходов дает эффект Оверхаузера, а насыщение других — нет.

2. Дипольное взаимодействие. Этот тип электронно-ядерного взаимодействия встречается значительно чаще, чем скалярное взаимодействие, и может иметь важнейшее значение для понимания эффекта Оверхаузера.

Дипольная электронно-ядерная связь также значительно более действенна по форме взаимодействия, чем скалярное взаимодействие; члены, описывающие возможную связь, вполне аналогичны членам ядерной дипольной связи в жидкостях, введенным Бломбергеном, Перселлом и Паундом²². Такого типа выражения для связи допускают смещение всех возможных состояний и, следовательно, открывают путь к релаксации между всеми возможными уровнями. Если в выражении для взаимодействия некоторые члены более существенны, чем другие, то смещиваться будут главным образом лишь некоторые состояния. Как и в примерах, приведенных выше, особенности поведения вещества (отсутствие эффекта Оверхаузера, положительный или отрицательный эффект и т. д.) отражают тот частный вид связи, который существует.

Представляется весьма вероятным, что подробное исследование эффекта Оверхаузера в химических системах представит нам превосходную возможность взглянуть на взаимодействия между ядрами и неспаренными электронами у систем самого широкого класса.

XIV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

А. Общие соображения

Основными деталями спектрометра для изучения ядерного магнитного резонанса являются: а) средства для создания магнитного поля H_1 , вращающегося в плоскости (x, y) с заданной частотой, и средства для обнаружения изменения энергии, происходящие при переходе ядра между своими энергетическими уровнями; б) магнита, обеспечивающего поле намагничения H_0 .

Простейшая установка изображена на рис. 18. Радиочастотный источник создает магнитное поле H_1 в катушке S , которая помещена в магнитное поле H_0 . Катушка S подстраивается конденсатором C на частоту поля H_1 . Большое сопротивление R приводит к тому, что эффективно катушка питается источником постоянного тока. Линейно осциллирующее поле в катушке S можно рассматривать как два поля, вращающихся в противоположных направлениях в плоскости (x, y) ; на ядра образца, находящегося внутри катушки S , оказывает действие лишь та компонента (гл. II, В), которая вращается в нужном направлении. Когда частота поля H_1 и величина H_0 достигают необходимых значений, начинают индуцироваться ядерные переходы и из катушки поглощается энергия. Поэтому радиочастотное напряжение вдоль катушки S падает, и это изменение напряжения усиливается и детектируется радиочастотным усилителем и диодом. Если магнитное поле модулируется низкочастотным переменным током через вспомогательные катушки, расположенные вокруг образца, образец входит в резонанс и выходит из него дважды за каждый период, вызывая тем самым появление линий поглощения на трубке осциллографа.

Если линия поглощения достаточно широкая, то имеет прямой смысл использовать модуляции магнитного поля, меньшие чем ширина линии. Выход с детектора радиочастотного усилителя представляет тогда синусоидальное напряжение с амплитудой, пропорциональной иаклону кривой поглощения (предполагая, что модуляции магнитного поля синусоидальны). Это напряжение можно направить на остро настроенный усилитель и фазочувствительный детектор, который даст значительно улучшенное отношение сигнал/шум благодаря использованию полосы очень малой ширины. Выход с фазочувствительного детектора может быть присоединен к записывающему устройству, которое воспроизведет первую производную линии поглощения. Было бы лучше модулировать

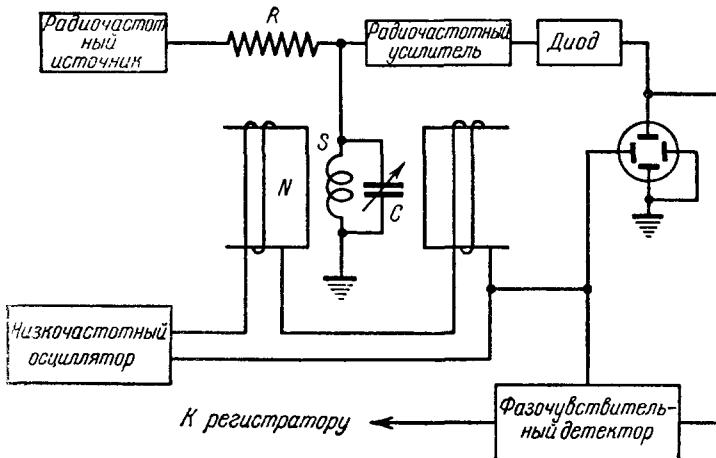


Рис. 18.

основное магнитное поле H_0 прямоугольными волнами большой амплитуды, так как в этом случае записывающий аппарат воспроизводил бы непосредственно саму кривую поглощения с еще лучшим отношением сигнал/шум; однако такой метод применяется крайне редко, потому что получить модуляции поля в виде прямоугольных волн весьма трудно.

Однако приведенное простое устройство вызывает возражение; дело в том, что радиочастотный усилитель воспринимает все напряжение на катушке S , а ядерный резонансный сигнал проявляется как малая часть общего сигнала. Методы детектирования, обычно применяемые на практике, позволяют преодолеть эту трудность.

Б. М е т о д м о с т а

Один из методов уменьшения радиочастотного напряжения, попадающего на усилитель, состоит в том, чтобы скомпенсировать большую часть выхода от источника частоты с помощью радиочастотного моста²². Простая и широко применяемая форма моста изображена на рис. 19. Радиочастотное напряжение изменяется по фазе на 180° на каждом из конденсаторов C_1 и C_2 , но по мере того как значение C_4 плавно меняется, меняется фаза напряжения в катушке S . Фаза напряжения, проходящего через C_2 , равна примерно нулю по отношению к источнику, но может слегка изменяться в обе стороны с помощью конденсатора C_4 . Радиочастота,

проходящая по другому плечу моста через сопротивление R и C_3 , изменяется по фазе примерно на 180 градусов, но ее амплитуда может регулироваться изменением емкости C_5 , составляющей вместе с C_3 делитель напряжения. Токи, протекающие через оба плеча моста, могут поэтому регулироваться по амплитуде (посредством C_5) и фазе (посредством C_4), так что они могут в точности компенсировать друг друга. Любое изменение

напряжения, вызванное ядерным резонансом, создаваемое на катушке S и передаваемое через C_2 на усилитель, составляет поэтому значительную часть входящей на усилитель мощности; таким образом достигается значительно лучшее отношение сигнал/шум.

Ядерный резонансный сигнал состоит из так называемых u - и v -мод, которые на 90 градусов отличаются по фазе (см. гл. V, выражения (30) и (31)); обычно есть необходимость в определении одной из этих компонент. Чтобы

достичь этого, мост разбалансируется по фазе. Компоненты сигнала u и v направляют на мост, и детектируемый сигнал весьма близок к u -моде, тогда как v -мода мало добавляет к сигналу, поступающему с моста. Аналогично, если мост разбалансирован по амплитуде, то детектируется главным образом мода v . Отметим, что мост должен быть разбалансирован на достаточно большую величину по сравнению с ядерным резонансным сигналом; если это условие не соблюдается, детектируемый сигнал будет суммой двух мод, u и v .

В. Метод скрещенных катушек

Другой метод балансирования основного радиочастотного сигнала состоит в использовании разных катушек для возбуждения ядер и детектирования переходов¹⁹. Образец окружен передающими катушками, питаемыми от радиочастотного источника, который переводит ядра с нижнего энергетического уровня на верхний. Пусть ось одной передающей катушки направлена вдоль оси x , а ось другой катушки направлена по оси y , т. е. ортогональна к первой; тогда во второй катушке непосредственно сигнал не индуцируется. Однако когда возбужденные ядра оказываются снова на нижних энергетических уровнях, они испускают излучение, индуцирующее напряжение в приемной катушке, направленной по оси y . Такой сигнал «ядерной индукции» затем усиливается и детектируется обычным образом.

Практически необходимо обеспечить электростатическое экранирование между двумя катушками, чтобы избежать емкостную связь, а также ввести «лопаточки», чтобы направлять поток между двумя катушками так, чтобы внести поправку на неполную ортогональность. Одна из этих лопаточек сделана из меди; будучи хорошим проводником, она индуцирует напряжение в приемной катушке, которое находится в фазе с передающей катушкой. Другая лопаточка изготовлена из плохого проводника, который индуцирует напряжение, отстающее по фазе от тока в передающей катушке. Эти два устройства выполняют те же самые функции, что и конденсаторы

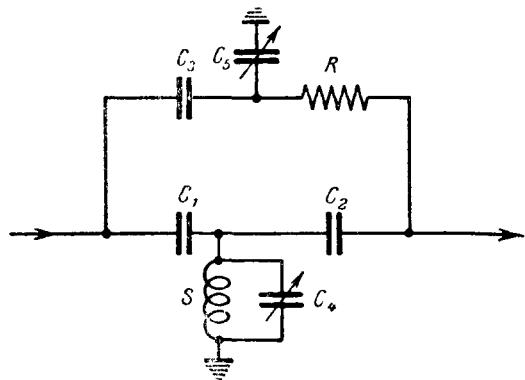


Рис. 19.

C_5 и C_4 в методе моста, но уже не являются взаимно независимыми. Как и в предыдущем случае, необходимо подходящим образом разбалансировать систему скрещенных катушек, чтобы наблюдать, как это желательно, порознь моды u и v .

Г. Краевой осциллятор

В спектрометре с краевым осциллятором катушка с образцом составляет часть настроенного контура, который контролирует частоту осциллятора с регенеративной обратной связью.

Электронная лампа, работающая с регенеративной обратной связью, создает колебания с нарастающей амплитудой до тех пор, пока не достигается предельное значение, определяемое нелинейностью наклона характеристики лампы. Проводимость через лампу уменьшается по мере увеличения уровня колебания, так что колебания возбуждаются, пока падение проводимости не снизит обратную связь ровно настолько, чтобы поддерживать колебания. Ядерное резонансное поглощение энергии в катушке с образцом уменьшает Q , добротность катушки как резонансного контура, и радиочастотное напряжение на катушке падает, как и при детектировании методом моста. Меньшее напряжение на сетке лампы означает меньшую регенеративную обратную связь, и поэтому уровень колебаний падает достаточно быстро; эти колебания не достигают нуля только потому, что уменьшение амплитуды колебаний ведет к увеличению проводимости лампы. Чем ближе к линейному наклону характеристики, тем более чувствителен уровень колебаний к изменению добротности катушки. Для малых изменений напряжения, вызываемых ядерным магнитным резонансным поглощением, кривизна характеристики лампы очень мала и уровень колебаний чрезвычайно чувствителен к ядерному резонансному поглощению. Тщательный анализ детектора этого типа^{127, 174} показывает, что фактор шума может быть сделан достаточно удовлетворительными для небольшого интервала радиочастотных напряжений на катушке; на уровнях ниже примерно 10 мв на катушке довольно трудно поддерживать колебания, а на уровнях выше примерно 0,5 в фактор шума становится неудовлетворительным. Было описано много различных видоизменений спектрометра Паунда—Уоткинса; из них наиболее интересным было, быть может, предложение Робинсона¹⁴⁸. Осциллятор Робинсона в особенности хорош для операций с напряжениями от 100 мв и ниже вплоть до чрезвычайно низких значений.

Крупнейшее преимущество краевого осциллятора заключено в той легкости, с которой можно изменять его частоту; фактически оказывается удобным зачастую сканировать спектр по частоте спектрометром этого типа, поддерживая магнитное поле неизменным. Другим преимуществом краевого осциллятора является то, что он позволяет находить чистую кривую поглощения, причем не возникает затруднений из-за смещения равновесия, которое случается в методе моста или скрещенных катушек.

Д. Сравнение методов детектирования

Краевой осциллятор представляет собой чрезвычайно удобный детектор, простой для конструирования и удобный в обращении. Для изучения спектров ядерного резонанса, для которых оптимальное значение H_1 лежит в относительно узком интервале, соответствующем радиочастотным напряжениям 0,01—0,3 в, этот спектрометр обладает также очень хорошим отношением сигнал/шум. Для малых значений H_1 можно использовать осциллятор Робинсона¹⁴⁸ или модулировать магнитное поле с звуковой

частотой порядка 2 кГц , наблюдая боковые резонансные полосы, которые имеют эффективное магнитное поле H_1 намного меньше, чем центральная компонента ¹²⁸.

Для работы с низкими магнитными полями H_1 на заданной частоте (так, например, поступают в экспериментах, требующих высокого разрешения), по-видимому, лучше использовать метод моста. Радиочастотный мост чрезвычайно чувствителен к постоянству частоты, и поэтому весьма желательно питать его от источника, контролируемого кристаллом. Если условие постоянства частоты соблюдено, то правильно сконструированный мост работает очень стабильно и может использоваться в широком интервале магнитных полей H_1 . Фактически необходимо использовать между полюсами магнита всего лишь одну катушку.

Система скрещенных катушек особенно удобна, когда желательно применить широкий интервал частот и полей H_1 . Основные принципы метода указывают на то, что он по существу нечувствителен к изменениям частоты и фактор шума более или менее независим от значения H_1 . Достаточное внимание к механической устойчивости системы скрещенных катушек может обеспечить достаточную стабильность работы.

Если есть необходимость менять температуру образца, то система скрещенных катушек оказывается неудобной. Если образец содержится в тонком дюаровском сосуде, а катушки поддерживаются при комнатной температуре, очень небольшой коэффициент заполнения неизбежен; следовательно, возникает потеря в отношении сигнал/шум. С другой стороны, очень трудно сконструировать систему скрещенных катушек, которая была бы настолько мала, чтобы вполне подходить к дюаровскому сосуду, пригодному для магнита разумных размеров. Впрочем, попытка такого рода была описана Редфилдом ¹⁴².

Для работы с переменной температурой одна из систем, использующих только одну катушку, является предпочтительной. Если используется метод моста, желательно катушку и мост связать посредством коаксиальных проводников с низким температурным коэффициентом сопротивления, чтобы уменьшить тепловой сдвиг.

Е. Двойное облучение

1. Ядерное двойное облучение. Для экспериментов с двойным облучением (см. гл. XII, Б и XIII, Г) необходимо иметь два радиочастотных сигнала; один из них должен быть достаточно сильным, чтобы насытить соответствующий резонанс, другой должен быть слабым для фактического наблюдения спектра ядерного магнитного резонанса. Когда ядра, которые нужно насытить, разного типа, так что их ларморовские частоты существенно отличаются от ларморовских частот изучаемых ядер, более или менее безразлично, прилагать ли насыщающее излучение к той же самой резонансной катушке или к внешней паре передающих катушек, ортогональных первой.

Когда ядра принадлежат к одному типу, но отличаются друг от друга только химическим смещением, можно применить очень простое устройство. Единственный источник радиочастоты модулируется на низкой частоте, равной химическому смещению между двумя ядрами, так что возникают боковые полосы по обе стороны от центральной полосы. Интенсивность центральной частоты достаточно велика, чтобы насытить одну линию ядерного резонанса, а глубина модуляции подобрана таким образом, чтобы интенсивность боковых полос была относительно слабой и давала возможность записать другие ядерные резонансы, возникающие без насыщения при медленно меняющихся условиях. Устройства, подходящие

для экспериментов такого типа, были описаны Фрименом⁴⁶ и Кайзером⁷⁶.

2. Ядерно-электронное двойное облучение. Для этих экспериментов желательно наблюдать спектры ядерного резонанса в том случае, когда парамагнитные разновидности в одном и том же образце одновременно облучаются на частоте электронного резонанса.

Электронный резонанс может быть возбужден, если поместить образец в подходящее место в полости или сопряженную спираль¹⁴⁹. В первом методе ядерный резонанс может быть обнаружен, если поместить в полость маленькую катушечку таким образом, чтобы та наименьшим образом меняла добротность полости Q . Иными словами, катушка ядерного магнитного резонанса может быть намотана снаружи полости, которая в этом случае изготавливается из стекла или глины с металлическим покрытием, более тонким, чем глубина скин-слоя для радиочастоты. В обоих типах устройств связь между образцом и катушкой ядерного резонанса часто весьма слабая.

Когда используется спираль¹⁴⁹, она рассчитывается так, чтобы, удовлетворяя микроволновым требованиям, образовывать резонансную катушку краевого осциллятора ядерного резонанса. Спираль имеет меньшую микроволновую добротность Q по сравнению с полостью, но ее ядерный резонансный коэффициент заполнения много лучше, и она, конечно, особенно удобна для работы при низких температурах.

Ж. Магниты

Сильное намагничивающее поле H_0 может создаваться как электромагнитом, так и постоянным магнитом; электромагнит более удобен в обращении и, как правило, имеет более доступный промежуток между полюсами; постоянные магниты чрезвычайно стабильны и не требуют источников питания.

1. Электромагниты. Для работ по изучению ядерного резонанса желательно располагать магнитом с промежутком между полюсами в 1,5—2 дюйма, а для достаточной однородности поля отношение диаметра подошвы магнита к промежутку должно быть около 5 : 1. Отношение сигнал/шум ядерного резонанса растет с увеличением H_0 , и поэтому желательно работать с наибольшим достижимым значением поля. Электромагниты, обеспечивающие поле порядка 10 000 гс, требуют мощность около 1 квт, а для полей порядка 20 000 гс требуется уже 10 квт.

Однородность магнитного поля определяется геометрической точностью выполнения промежутка, а также однородностью магнитных материалов, из которых изготовлены полюса. Для работы, требующей высокого разрешения, однородность поля улучшается добавлением к уже рассмотренным приспособлениям катушек с током⁵⁵ и вращением образца. Катушки с током, введенные Голеем⁵⁵, позволяют улучшить однородность поля с помощью серии сходящихся под острым углом приспособлений и вращения образца, усредняющего остающиеся мелкомасштабные неоднородности в плоскости (x , y). Для работы с высоким разрешением очень существенно регулировать температуру ярма магнита, чтобы обеспечить неизменность геометрии межполюсного промежутка.

Стабильность поля обеспечивается за счет: а) регулировки источника тока и б) стабилизации потока. Регулировка тока может производиться обычными методами для высокого напряжения — малых токов или низких напряжений — больших токов. Для больших потерь мощности источник малого напряжения с системой стабилизации из серии транзисторов является, по-видимому, наилучшим. Дополнительная стабилизация магнитного

потока может быть достигнута за счет использования контрольных катушек на полюсах магнита с отдельной группой компенсирующих катушек. Контрольные катушки соединены с гальванометром-фотоэлементом и усилителем; когда в промежутке между полюсами поток изменялся, усилитель вызывал компенсирующий ток в дополнительных катушках таким образом, что первоначальный поток практически восстанавливался. Этот метод позволял избавиться от колебаний поля, связанных как с остающимися нерегулярностями тока, так и с внешними магнитными возмущениями.

Но даже и со всеми этими предосторожностями очень трудно добиться с помощью электромагнита глубокой стабильности поля $1 : 10^8$, которая весьма желательна для работы с высоким разрешением. Решением этой проблемы может быть, очевидно, следующее: запереть источник частоты спектрометра ядерного магнитного резонанса в магнитном поле, используя для этого совершенно отдельное ядерно-резонансное устройство, чувствительное к полю. Устройство такого типа было описано Бейкером и Бердом¹² и в более простой и более изящной форме Фрименом и Паундом⁴⁹.

2. Постоянные магниты. Особым достоинством постоянных магнитов является то, что они не требуют питания, а следовательно, и системы охлаждения.

Однородность поля определяется теми же факторами, что и у электромагнитов, и достигается поэтому аналогичными средствами. Стабильность зависит от температуры и внешних магнитных возмущений.

Температурный коэффициент полей постоянных магнитов составляет около -2 на 10^4 °С, так что требуется достаточно тщательный температурный контроль, чтобы иметь достаточно длительную стабильность 1 на 10^8 . Но это вполне возможно, используя воздушную баню, которая очень хорошо выдерживает температуру и допускает весьма чувствительный тепловой контроль благодаря очень большой теплоемкости магнита. Температурный контроль такого типа обеспечивает также замечательную стабильность однородности магнитного поля в течение длительного времени^{132, 103, 89, 37, 85}.

Влияние движущихся ферромагнитных объектов на магнитные поля зависит от ближайших полей магнита. Если постоянный магнит спроектирован так, что он имеет небольшое ближайшее поле, этот эффект может быть сделан совсем незначительным. Железные объекты весом около 100 фунтов вызывают изменение 3 на 10^8 , если они находятся на расстоянии 9 футов от типичного магнита, но меньшие объекты на таких расстояниях никакого ощутимого влияния не оказывают. Поэтому при установке постоянных магнитов следует принимать меры предосторожности, чтобы быть уверенным в том, что в их работу не вносятся помехи подъемниками, поездами железной дороги и т. д.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА *)

1. R. A braham, J. A. P o p le and H. B e r n s t e i n, Canad. J. Chem. **36**, 1302 (1958).
2. P. W. A n d e r s o n, J. Phys. Soc. Japan **9**, 316 (1954).
3. W. A. A n d e r s o n and H. M. M c C o n n e l l, J. Chem. Phys. **26**, 1496 (1957).
4. E. R. A n d r e w, Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge University Press, 1955.

*) Обширную библиографию по ЯМР, доведенную до середины 1962 г., можно найти в книге А. Лёше «Ядерная индукция», М., ИЛ, 1963. (Прим. перев.)

5. E. R. Andrew and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **18**, 159 (1950).
6. E. R. Andrew and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **18**, 159 (1950).
7. E. R. Andrew and R. G. Eades, *Proc. Roy. Soc. A218*, 537 (1953).
8. E. R. Andrew and N. D. Finch, *Proc. Phys. Soc. Lond. B70*, 980 (1957).
9. E. R. Andrew and D. Hyndman, *Proc. Phys. Soc. Lond. A66*, 1187 (1953).
10. E. R. Andrew and R. A. Newing, *Proc. Phys. Soc. Lond. B72*, 959 (1958).
11. A. R. Bader, H. S. Gutowsky and J. P. Heesch, *J. Org. Chem.* **21**, 821 (1956).
12. E. B. Baker and L. W. Burd, *Rev. Sci. Instrum.* **28**, 313 (1957).
- 12a. M. R. Baker, H. M. Nelson, J. A. Leavitt and N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **121**, 807 (1961).
13. R. P. Bell and M. H. Pankhurst, *J. Chem. Soc.* **2836** (1956).
14. H. Bernstein, J. A. Popple and W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.* **35**, 65 (1957).
15. R. Bersohn and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **22**, 651 (1954).
16. E. O. Bishop, J. Cox and R. E. Richards, *J. Chem. Soc.* **5**, 118 (1960).
17. E. O. Bishop, J. L. Down, P. R. Emmage, R. E. Richards and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **2484** (1959).
18. E. O. Bishop and R. E. Richards, *Molecular Phys.* **3**, 1141 (1960).
19. F. Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946); **102**, 104 (1956).
20. N. Bloembergen, *Nuclear Magnetic Relaxation*, Hague, Nijhoff, 1948.
21. N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.* **27**, 572 (1957).
22. N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
23. A. L. Bloom, *Phys. Rev.* **98**, 1105 (1955).
24. A. L. Bloom and J. N. Shoolery, *Phys. Rev.* **97**, 1261 (1955).
25. H. J. S. Britton and H. M. Wilson, *J. Chem. Soc.* **601**, 1045 (1933).
26. H. Y. Carr and E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
27. D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **33**, 1234 (1960).
28. G. Chiarotti and L. Giulotto, *Phys. Rev.* **93**, 1241 (1954).
29. T. P. Das, *J. Chem. Phys.* **27**, 763 (1947).
30. T. P. Das and R. Bersohn, *Phys. Rev.* **104**, 476 (1956).
- 30a. T. P. Das and E. L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Spectroscopy*, London, Academic Books, 1958.
31. T. P. Das and D. K. Roy, *Phys. Rev.* **98**, 525 (1955).
32. C. M. Deeley, P. Lewis and R. E. Richards, *Trans. Farad. Soc.* **50**, 556 (1954).
33. C. M. Deeley and R. E. Richards, *J. Chem. Soc.* **3697** (1954).
34. C. M. Deeley and R. E. Richards, *Trans. Farad. Soc.* **50**, 560 (1954).
35. W. C. Dickinson, *Phys. Rev.* **80**, 563 (1950).
36. L. E. Drain, *Proc. Phys. Soc. Lond. A62*, 301 (1949).
37. B. A. Evans and R. E. Richards, *J. Sci. Instrum.* **37**, 353 (1960).
38. J. C. Farrar, H. S. Gutowsky and R. A. Albertz, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 3978 (1957).
39. E. Feenberg and G. E. Pake, *Notes on the Quantum Theory of Angular Momentum*, Cambridge, Mass., Addison-Wesley Publ., 1953.
40. E. Fermi, *Z. Phys.* **60**, 320 (1930).
41. R. W. Fassenden and J. S. Vaughan, *J. Chem. Phys.* **30**, 944 (1959).
42. H. Finegold, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 875 (1958).
43. P. T. Ford and R. E. Richards, *Disc. Farad. Soc.* **19**, 193 (1955).
44. P. Ford and R. E. Richards, *Disc. Farad. Soc.* **19**, 230 (1955).
45. E. C. Franklin, *J. Amer. Chem. Soc.* **29**, 35 (1907).
46. R. Freeman, *Molecular Phys.* **3**, 435 (1960).
47. R. Freeman, R. P. H. Gasser, R. E. Richards and D. H. Wheeler, *Molecular Phys.* **2**, 75 (1959).
48. R. Freeman, G. Murray and R. E. Richards, *Proc. Roy. Soc. A242*, 455 (1957).
49. R. Freeman and R. V. Pound, *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 96, 103 (1960).
50. R. Freeman and R. E. Richards, не опубликовано.
51. R. P. H. Gasser and R. E. Richards, *Molecular Phys.* **2**, 357 (1960).
52. R. P. H. Gasser and R. E. Richards (в печати).
53. D. R. Glasson and S. J. Gregg, *J. Chem. Soc.* **1493** (1953).
54. J. S. Griffith and L. E. Orgel, *Trans. Farad. Soc.* **53**, 601 (1957).
55. M. J. E. Golay, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 313 (1955).
56. H. S. Gutowsky, в книге: W. E. Berlin, *Physical Methods in Chemical Analysis*, vol. 3, New York, Academic Press, 1956.
57. H. S. Gutowsky and C. J. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **19**, 1259 (1951).

58. H. S. Gutowsky and C. J. Holm, *Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).
59. H. S. Gutowsky, D. W. McCall and C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **84**, 589 (1951).
60. H. S. Gutowsky, D. W. McCall and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **21**, 279 (1953).
61. H. S. Gutowsky and G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **18**, 162 (1950).
62. H. S. Gutowsky, G. E. Pake and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **22**, 643 (1954).
63. H. S. Gutowsky and M. Takeda, *J. Phys. Chem.* **61**, 95 (1957).
64. H. S. Gutowsky, A. R. Baker and J. P. Heeschen, *J. Org. Chem.* **21**, 821 (1952).
65. H. S. Gutowsky and D. E. Woessner, *Phys. Rev.* **104**, 843 (1956).
66. E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **77**, 297 (1950); **80**, 580 (1950).
67. E. L. Hahn and D. E. Maxwell, *Phys. Rev.* **84**, 1286 (1951).
68. J. V. Hatton and R. E. Richards, *Trans. Farad. Soc.* **56**, 315 (1960).
69. D. Herbison-Evans and R. E. Richards (в печати).
70. B. E. Holder and M. P. Klein, *J. Chem. Phys.* **23**, 1956 (1955).
71. G. R. Holzman, P. C. Lauterbur, J. H. Anderson and W. Koth, *J. Chem. Phys.* **25**, 172 (1956).
72. J. A. Ibers and D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **28**, 929 (1958).
73. L. Jackman, *Applications of N-M-R in Organic Chemistry*, London, Pergamon, 1959.
74. E. T. Jaynes, *Phys. Rev.* **98**, 1099 (1955).
75. C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **117**, 1056 (1960).
76. R. Kaiser, *Rev. Sci. Instr.* **31**, 963 (1960).
77. J. I. Kaplan, *J. Chem. Phys.* **28**, 278 (1958).
78. M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959).
79. M. Karplus, D. H. Anderson, T. C. Farrar and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **27**, 597 (1957).
80. J. Kelly, J. Ray and R. A. Ogg, *Phys. Rev.* **94**, 767 (1954).
81. W. D. Knight, в сб: F. Seitz and D. Turnbull, Ed., *Solid State Physics*, vol. 2, New York, Academic Press, 1956.
82. M. L. Kronberg and D. Harcker, *J. Chem. Phys.* **10**, 309 (1942).
83. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 935 (1954).
84. R. Kubo and K. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 888 (1954).
85. R. Keuning, *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 839 (1960).
86. W. E. Lamb, *Phys. Rev.* **60**, 817 (1941).
87. P. C. Lauterbur, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 841 (1958).
88. P. C. Lauterbur and J. J. Burke, *Abstracts Amer. Chem. Soc. Meeting*, San Francisco, 1958.
89. J. B. Leane, R. E. Richards and T. P. Schaefer, *J. Sci. Instrum.* **36**, 230 (1959).
90. J. Lee and L. H. Sutcliffe, *Trans. Farad. Soc.* **54**, 308 (1958).
91. R. Lemieux, R. K. Kullnig and R. Y. Moir, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2237 (1958).
92. A. Loewenstein and S. Meiboom, *J. Chem. Phys.* **27**, 1067 (1957).
93. C. E. Looney, W. D. Phillips and E. L. Reilly, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 6136 (1957).
94. Z. Luzz, D. Gill and S. Meiboom, *J. Chem. Phys.* **30**, 1540 (1959).
95. Y. Masuda, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 670 (1956).
96. Y. Masuda and T. Kanada, *J. Phys. Soc. Japan* **8**, 432 (1953).
97. M. Mayot, G. Berthier and B. Pullmann, *J. phys. et radium* **12**, 652, 717 (1951); **13**, 15 (1952).
98. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **27**, 226 (1957).
99. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **24**, 460 (1956).
100. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **28**, 430 (1958).
101. H. M. McConnell and C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25**, 1289 (1956).
102. B. R. McCarvey, *J. Chem. Phys.* **27**, 68 (1957).
103. S. Meiboom and D. Gill, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688 (1958).
104. L. H. Meyer and H. S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.* **57**, 481 (1953).
105. R. W. Mitchell and M. Eisner, *J. Chem. Phys.* **33**, 86 (1960).
106. F. S. Mortimer, *J. Mol. Spectr.* **3**, 335 (1959).
107. N. Müller, P. C. Lauterburg and J. Goldenson, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3557 (1956).
108. N. Müller, P. C. Lauterburg and G. F. Svatos, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1807 (1957).
109. G. W. Nederbragt and C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.* **24**, 1110 (1956).
110. A. W. Nolle and J. J. Billings, *J. Chem. Phys.* **30**, 84 (1959).

111. R. A. Ogg and J. D. Roy, Disc. Farad. Soc. **19**, 237 (1955).
112. A. W. Overhauser, Phys. Rev. **91**, 476 (1953).
113. G. E. Pake, Amer. J. Phys. **18**, 438, 473 (1950).
114. G. E. Pake, в сб.: Solid State Physics, vol. 2, New York, Academic Press, 1956.
115. G. E. Pake, J. Chem. Phys. **16**, 327 (1948).
116. L. Pauling, J. Chem. Phys. **4**, 673 (1936).
117. D. Pendred and R. E. Richards, Trans. Farad. Soc. **51**, 468 (1955).
118. W. G. Phillips, личное сообщение.
119. W. G. Phillips, Ann. N. Y. Acad. Sci. **70**, 817 (1958).
120. L. H. Piette and H. E. Weaver, J. Chem. Phys. **28**, 735 (1958).
121. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. **A239**, 541 (1957).
122. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. **A239**, 550 (1957).
123. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **24**, 1111 (1956).
124. J. A. Pople, Mol. Phys. **1**, 168 (1958).
125. J. A. Pople, H. J. Bernstein and W. G. Schneider, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York, McGraw-Hill, 1959.
126. R. V. Pound, Phys. Rev. **79**, 685 (1950).
127. R. V. Pound, Progr. Nucl. Phys. **2**, 21 (1952).
128. R. V. Pound, Rev. Sci. Instr. **28**, 966 (1957).
129. J. Powles and H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **23**, 1692 (1955).
130. L. Pratt and R. E. Richards, Trans. Farad. Soc. **49**, 744 (1953).
131. L. Pratt and R. E. Richards, Trans. Farad. Soc. **50**, 670 (1954).
132. H. Primas and H. H. Gunthard, Helv. Phys. Acta **30**, 315 (1957).
133. W. G. Proctor and F. C. Yu, Phys. Rev. **81**, 20 (1951).
134. E. M. Purcell, личное сообщение.
135. I. I. Rabi, Phys. Rev. **51**, 653 (1937).
136. I. I. Rabi, N. F. Ramsey and J. Schwinger, Revs. Mod. Phys. **26**, 167 (1954).
137. C. Rammelsberg, J. prakt. Chem. **38**, 558 (1888).
138. N. F. Ramsey, Phys. Rev. **78**, 699 (1950).
139. N. F. Ramsey, Phys. Rev. **91**, 303 (1953).
140. N. F. Ramsey, Nuclear Moments, New York, Wiley, 1953.
141. N. F. Ramsey and E. M. Purcell, Phys. Rev. **85**, 143 (1952).
142. A. Redfield, Rev. Sci. Instrum. **27**, 230 (1956).
143. R. E. Richards, Quart. Rev. Chem. Soc. Lond. **10**, 480 (1956).
144. R. E. Richards and T. Schaefer, Proc. Roy. Soc. **A246**, 429 (1958).
145. R. E. Richards and T. Schaefer, Mol. Phys. **1**, 331 (1958).
146. R. E. Richards and J. A. S. Smith, Trans. Farad. Soc. **47**, 1261 (1951); **48**, 675 (1952).
147. R. E. Richards and W. Yorke, Trans. Farad. Soc. **54**, 321 (1958).
148. F. N. H. Robinson, J. Sci. Instr. **36**, 481, 484 (1959).
149. F. N. H. Robinson, личное сообщение.
150. R. A. Sack, Molecular Phys. **1**, 163 (1958).
151. A. Saika and C. P. Slichter, J. Chem. Phys. **22**, 26 (1954).
152. R. Schaeffer, J. N. Shoolery and R. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4606 (1957).
153. E. G. Schneider, H. Bernstein and J. A. Pople, Canad. J. Chem. **35**, 1487 (1957).
154. J. Schwinger, Phys. Rev. **51**, 648 (1937).
155. N. Sheppard and J. J. Turner, Proc. Roy. Soc. **A252**, 506 (1959).
156. J. N. Shoolery, Svensk. kem. Tidskr. **69**, 185 (1957).
157. J. N. Shoolery, Disc. Farad. Soc. **19**, 215 (1955).
158. L. N. Shoolery and M. T. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5121 (1958).
159. I. Solomon, Phys. Rev. **99**, 559 (1955).
- 159a. I. Solomon and N. Blomberg, J. Chem. Phys. **25**, 261 (1956).
160. E. O. Stejskal and H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **28**, 385 (1958).
161. M. J. Stephen, Proc. Roy. Soc. **A243**, 264 (1957).
162. M. Takeda and E. O. Stejskal, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 25 (1960).
163. F. E. Terman, Radio Engineering, chap. 9, New York, McGraw-Hill, 1947.
164. G. V. D. Tiers, J. Phys. Chem. **62**, 1151 (1958).
165. G. V. D. Tiers, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2914 (1956).
166. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1184 (1948).
167. J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery and R. C. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5715 (1956).

168. N. M. R. V a r i a n, Associated and E. P. R. Spectroscope, New York, Pergamon, 1960.
 169. R. K. W a n g s n e s s and F. B l o c h, Phys. Rev. 89, 728 (1953).
 170. H. E. W e a v e r, C. M. T o l b e r t and R. C. L a F o r c e, J. Chem. Phys. 23, 1956 (1955).
 171. J. S. W a u g h and F. W. D o b b s, J. Chem. Phys. 31, 1235 (1959).
 172. J. S. W a u g h and R. W. F e s s e n d e n, J. Amer. Chem. Soc. 79, 846 (1957).
 173. J. S. W a u g h, F. B. H u m p h r e y and D. M. Y o s t, J. Phys. Chem. 57, 486 (1953).
 174. G. C. W a t k i n s, Ph. D. Thesis (Harvard University, 1952).
 175. M. T. W e i s s and M. W. P. S t r a n d b e r g, Phys. Rev. 83, 567 (1951).
 176. J. E. W e r t z, J. Chem. Phys. 24, 484 (1956).
 177. T. Y u k i t o s h i, H. S u g a, S. S e k i and J. I t o h, J. Phys. Soc. Japan 12, 506 (1959).
-