



# ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Авторы: С. И. Рембеза

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯМР), резонансное поглощение электромагнитной энергии парамагнитной системой атомных ядер, находящихся в постоянном магнитном поле. ЯМР открыт Э. [Пёрселлом](#) совм. с другими (1945) и независимо Ф. [Блохом](#) (1946). Наблюдается в сильном постоянном магнитном поле напряжённости  $H_0$  при одновременном воздействии на образец слабого радиочастотного поля, напряжённость которого  $H_1$  перпендикулярна  $H_0$ . ЯМР обусловлен наличием у ядер спина  $I$  и связанного с ним магнитного момента  $\mu = g_j \beta I$ , где  $g_j$  – ядерный фактор спектроскопич. расщепления, имеющий разл. значения для разл. ядер;  $\beta$  – ядерный магнетон. Наличие у ядер магнитных моментов обуславливает их парамагнитное поведение в постоянном магнитном поле.

Согласно квантовой теории, в магнитном поле  $H_0$  состояния ядерного спина квантованы, т. е. его проекции  $m_I$  на направление внешнего поля дискретны и могут принимать только одно из значений  $+I, +I-1, \dots, -I$  (в случае ядра водорода, имеющего спин  $1/2$ , возможны только 2 проекции – по полю и против поля ( $m_I = 1/2$  и  $m_I = -1/2$ )). В простейшем случае изолированных невзаимодействующих ядер решение уравнения для полной энергии взаимодействия их магнитных моментов с полем  $H_0$  даёт систему  $2I+1$  эквидистантных энергетич. уровней с энергией  $\mathcal{E} = D g_j \beta H_0 m_I$ . Расстояние между уровнями  $\Delta m_I = 1$ , и тогда  $\Delta \mathcal{E} = g_j \beta H_0$ .

Переменное магнитное поле может вызвать переходы между этими уровнями, если его частота  $\nu_0$  удовлетворяет условию резонанса:  $\Delta E = h\nu_0$ . При тепловом равновесии на нижнем уровне  $E_1$  (ориентация магнитных моментов по полю) находится большее количество ядер, чем на верхнем уровне  $E_2$  (ориентация магнитных моментов против

поля). Соотношение населённостей нижнего  $N_1$  и верхнего  $N_2$  уровней описывается Больцмана распределением:  $N_2/N_1 = \exp(-\Delta\varepsilon/kT) = \exp(-g_{\text{я}}\beta H_0/kT)$ , где  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная темп-ра. При непрерывном воздействии резонансным радиочастотным излучением частоты  $\nu_0$  будет происходить его поглощение и переход ядер из нижнего состояния  $\varepsilon_1$  в верхнее  $\varepsilon_2$ , величины  $N_1$  и  $N_2$  могут выравниваться, после чего резонансное поглощение может прекратиться (наступит насыщение). Каждый атом характеризуется определённой резонансной частотой; напр., в магнитном поле  $H_0 = 1$  Тл частоты  $\nu_0$  ядер атомов лежат в пределах от 42,377 МГц (водород) до десятков и единиц МГц. Это позволяет с помощью ЯМР определять наличие и количество не только атомов конкретных химич. элементов в веществе, но и их изотопов.

На явлении ЯМР основана ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР регистрируют с помощью ЯМР-спектрометров. Образец исследуемого вещества помещают в катушку генерирующего контура (в поле напряжённости  $H_1$ ), расположенного в зазоре магнита, создающего поле напряжённости  $H_0$  ( $H_1 \perp H_0$ ). При  $\nu = \nu_0$  наступает резонансное поглощение, что вызывает падение напряжения в контуре, в схему которого включена катушка с образцом. Падение напряжения детектируется, усиливается и подаётся на регистрирующее устройство. В совр. радиоспектрометрах ЯМР обычно используют магнитные поля напряжённостью 1–12 Тл.

Область спектра, в которой находится детектируемый сигнал с одним или несколькими максимумами, называют линией поглощения ЯМР. Ширина наблюдаемой линии, измеренная на половине макс. интенсивности и выраженная в Гц, называется шириной линии ЯМР. Разрешение спектра ЯМР – миним. ширина линии ЯМР, которую позволяет наблюдать данный спектрометр.

Поглощённую энергию система атомных ядер перераспределяет внутри себя (т. н. спин-спиновая, или поперечная, релаксация; характеристич. время релаксации  $T_2$ ) и отдаёт в окружающую среду (спин-решёточная релаксация, время релаксации  $T_1$ ). Времена релаксации несут информацию о межъядерных расстояниях и временах корреляции разл. молекулярных движений. Измерения зависимости  $T_1$  и  $T_2$  от темп-ры

и частоты  $\nu_0$  дают информацию о характере теплового движения, химич. равновесиях, фазовых переходах и др.

Осн. параметр спектра ЯМР – химический сдвиг частоты, возникающий вследствие того, что электронные оболочки атомов частично экранируют магнитные моменты ядер, и  $\nu_0$  свободного атома отличается от  $\nu_0$  атома в жидкости или в твёрдом теле.

Он несёт информацию не только о характере межатомных связей, но и о количестве и симметрии расположения соседних атомов. В металлах или сильнолегированных полупроводниках свободные электроны создают в месте расположения ядра дополнит. поле, приводящее к т. н. сдвигу Найта резонансной частоты. Химич. сдвиг меньше сдвига Найта, а его знак противоположен.

ЯМР-спектроскопия – неразрушающий метод анализа – один из осн. физико-химич. методов анализа вещества. Осн. область применения – органич. химия, анализ разл. химич. процессов с участием парамагнитных ядер, прежде всего водорода (даёт информацию о конформационных равновесиях, водородных связях и ассоциации в жидкостях, металло- и прототропии, упорядоченности и распределении звеньев в полимерных цепях, адсорбции веществ и др.). Число и положение линий в спектрах ЯМР однозначно характеризуют все фракции сырой нефти, синтетич. каучуков, пластмасс, сланцев, углей, продукции химич. и фармацевтич. пром-сти. ЯМР-спектроскопия даёт информацию о структуре биополимеров (в т. ч. белковых молекул в растворах), сопоставимую по достоверности с данными [рентгеновского структурного анализа](#).

ЯМР используют для изучения жидких кристаллов, диффузии атомов и молекул в твёрдых телах, электронной структуры ионных кристаллов, а также для исследования разнообразных процессов в аморфных веществах и монокристаллах. На ЯМР основана [магнитно-резонансная томография](#).

## Литература

Лит.: Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., 1984; Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М., 1992; Воронов В. К., Сагдеев Р. З. Основы магнитного резонанса. Иркутск, 1995; Квантовая радиофизика:

