Лекция 16. Электрический парамагнитный резонанс и ядерный магнитный резонанс

1 Прецессия атомов в магнитном поле

Из электродинамики известно, что на магнитный момент **M** в магнитном поле действует момент сил $\boldsymbol{\mathcal{M}}$

$$\boldsymbol{\mathcal{M}} = [\mathbf{M}, \mathbf{B}]. \tag{1}$$

Но атом обладает механическим моментом и ведет себя с этой точки зрения как гироскоп. Под влиянием момента (1) механический момент атома начинает прецессировать вокруг вектора **B** (рис. 1).

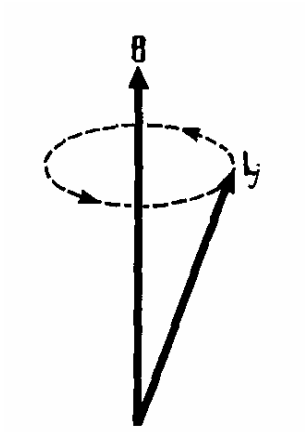

Рис. 1 Прецессия атома в магнитном поле

Как известно, скорость изменения момента импульса равна моменту действующих сил:

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \boldsymbol{\mathcal{M}} = [\mathbf{M}, \mathbf{B}]. \tag{2}$$

Так как полный магнитный момент атома связан с полным механическим моментом соотношением (в системе СИ):

$$\mathbf{M}_J = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{L}_J = -g_J \frac{e}{2m_e}\mathbf{L}_J, \tag{3}$$

тогда для скорость изменения полного механического момента атома:

$$\frac{d\mathbf{L}_J}{dt} = [\boldsymbol{\omega}_J, \mathbf{L}_J], \quad \boldsymbol{\omega}_J = g_J \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{B} = g_J \frac{e}{2m_e}\mathbf{B}. \tag{4}$$

Если сравнить (4) с уравнением движения точек твердого тела, вращающегося вокруг неподвижной оси, то видно, что $\mathbf{L}_J$ прецессирует вокруг **B** с угловой частотой $\omega_L = |\boldsymbol{\omega}_L|$. Если магнитный момент атома возникает вследствие орбитального движения электронов, то $g_J = g_L = 1$. Частота $\omega_L = eB/(2m_e)$ называется *ларморовой частотой* прецессии атома в магнитном поле.

2 Магнитный резонанс

Если квантовое число полного момента атома равно J, то в магнитном поле каждый уровень энергии атома расщепляется на $2J + 1$ подуровней. Расщепление спектральных линий, наблюдаемое в эффекте Зеемана, возникает в результате квантовых переходов между подуровнями различных расщепившихся уровней. *Спонтанные переходы* между подуровнями одного и того же исходного уровня *маловероятны* и часто *запрещены* правилом отбор.

Но правила отбора относятся к радиационным переходам изолированных атомов. *Вынужденные переходы*, т. е. переходы под действием внешних силовых полей, могут происходить и тогда, когда эти правила не выполняются. *Причем вероятность таких переходов существенно выше вероятности спонтанных переходов*. Именно это происходит с квантовыми переходами между подуровнями одного и того же уровня, расщепившегося в постоянном магнитном поле **B**. Они начинают осуществляться с заметными скоростями, если на поле **B** наложить поперечное слабое переменное магнитное поле. Цикл явлений и методов исследования, связанный с вынужденными переходами такого рода называется *магнитным резонансом.*

Рассмотрим это явление с классической точки зрения. Как показано выше, атом с полным механическим моментом $\mathbf{L}_J$ совершает в магнитном поле **B** прецессию с частотой ω_L. Наложим теперь на поле **B** перпендикулярное к нему слабое магнитное поле **B'** вращающееся вокруг **B**. Тогда прецессирующая частица подвергнется действию дополнительного переменного момента сил $\mathcal{M}' = [\mathbf{M}_J, \mathbf{B}']$. Этот момент будет менять угол между векторами $\mathbf{L}_J$ и **B** (рис. 2).

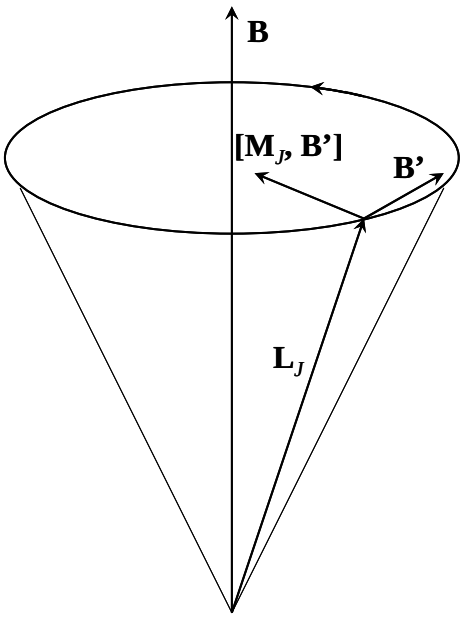

Рис. 2 Дополнительный момент силы, действующий прецессирующий в магнитном поле **B** атом при наложении дополнительного поля **B'** ($g_J > 0$)

Если скорость прецессии ω_L и угловая скорость вращения ω' поля B' значительно отличаются друг от друга, то вращающий момент $\mathcal{M}'$ будет испытывать малые периодические изменения, быстро меняющиеся по величине и направлению. В среднем направление вектора $\mathbf{L}_J$ останется неизменным.

Если $\omega' = \omega_L$, то возникает *магнитный резонанс*. Он состоит в том, что дополнительный момент сил действует все время в одну и ту же сторону, устанавливая вектор $\mathbf{L}_J$ либо параллельно, либо антипараллельно постоянному магнитному полю **B**. При этом длина вектора $\mathbf{L}_J$ меняться не будет, но будет меняться его проекция L_{Jz} на направление поля **B**.

Результат квантового рассмотрения отличается от классического только в том отношении, что в квантовом случае проекция L_{Jz} квантуется, и по этой причине ее изменения во времени происходят скачкообразно. Классическое рассмотрение приводит к заключению, что резонанс должен наблюдаться только на одной частоте ω_L. По принципу соответствия, это приводит к правилу отбора $\Delta m_J = \pm 1$, которое должно соблюдаться при квантовых переходах между подуровнями расщепившегося зеемановского уровня. Это означает, что разрешенными являются только переходы между соседними подуровнями. Действительно, расстояние между подуровнями составляет $\Delta E = \Delta M_J B = g_J \mu_B \Delta m_J B$, так что частота перехода будет $\omega = \Delta E/\hbar = g_L(\mu_B B/\hbar)\Delta m_J = \omega_L \Delta m_J$, что совпадает с $\pm\omega_L$ при условии $\Delta m_J = \pm 1$.

Для наблюдения магнитного резонанса удобнее пользоваться не вращающимся полем **B'** а полем, синусоидально колеблющимся в одном и том же направлении перпендикулярно к основному полю **B**. Принципиально это ничего не меняет, так как такое поле B' можно представить в виде суммы двух полей одинаковой напряженности, вращающихся с одной и той же угловой скоростью ω', но в противоположных направлениях. Из них поле, вращающееся против прецессии частицы, оказывает на нее быстро осциллирующее воздействие, не играющее роли в рассматриваемом явлении. Существенно только поле, меняющее угол между $\mathbf{L}_J$ и **B** все время в одну и ту же сторону, т. е. поле, вращающееся в том же направлении, что и прецессирующий вектор $\mathbf{L}_J$.

Если магнитный и механический моменты частицы обусловлены электронами электронной оболочки атома, то магнитный резонанс называют *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР); если же атомными ядрами, то его называют *ядерным магнитным резонансом* (ЯМР). Магнитный резонанс широко применяется для определения магнитных моментов атомов и атомных ядер, для изучения строения молекул и кристаллов и т. д.

Для электронов полный момент определяется спином и равен 1/2, так что $g_J = 2$. При напряженности магнитного поля $B = 3\cdot 10^3$ Гс формула (4) в этом случае дает

$$\omega = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} B = 5{,}27\cdot 10^{10}\ \text{рад/с}. \qquad (5)$$

Соответствующая частота

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 8{,}38\cdot 10^9\ \text{Гц} \approx 10^4\ \text{МГц}. \qquad (6)$$

Это частоты микроволнового диапазона (ν > 300 МГц), называемые также СВЧ. Ядерный магнитный резонанс при тех же магнитных полях должен наблюдаться на волнах в тысячи раз более длинных, частоты которых порядка нескольких мегагерц.

Исторически сначала наблюдался ядерный магнитный резонанс с нейтральными атомными молекулярными пучками по методу, разработанному Раби в 1938 г. Механический и магнитный моменты электронных оболочек атомов или молекул, из которых состоит пучок, должны быть скомпенсированы, так что оба момента являются чисто ядерными. В методе Раби атомы или молекулы пучка, пройдя через щель (рис. 3), сначала попадают в неоднородное поле магнита *A* с градиентом, направленным перпендикулярно к щели, например вниз. За магнитом *A* расположен магнит С, создающий сильное однородное постоянное поле *B*, в котором расположена щель *S*. Затем идет магнит *B*, вполне аналогичный магниту *A*, но создающий неоднородное поле с градиентом, направленным противоположно градиенту поля магнита *A*, т. е. в нашем случае вверх. Магниты *A* и *B*, создающие неоднородные поля, конструируются аналогично тому, как это делается в опытах Штерна и Герлаха.

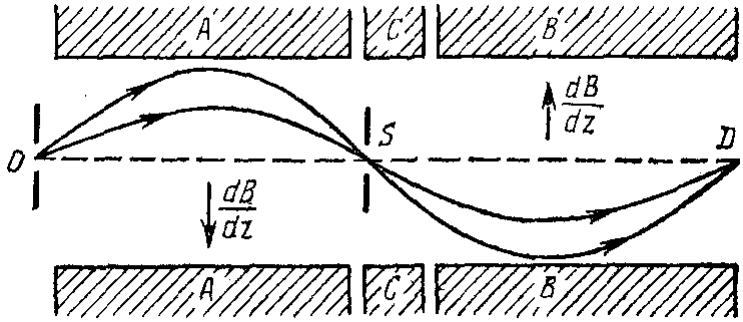

Рис. 3 Схема опыта по наблюдению магнитного резонанса для измерения магнитного момента атома

Если бы магнитов *A* и *B* не было, то пучок частиц, направленный вдоль оси прибора, прошел бы через щель *S* и попал на детектор *D*). Но в неоднородных полях, благодаря наличию у частиц пучка магнитных моментов, на них действуют поперечные силы $F = M_z(\partial B/\partial z)$ направленные параллельно градиенту магнитного поля. Такие силы искривляют траектории частиц. Источник создает частицы различных скоростей и направлений. Из них представляют интерес только частицы, проходящие через щель *S*. В поле магнита *B*, поскольку проекции M_z остаются прежними, траектории частиц будут такими же, но изогнутыми в противоположную сторону. При надлежащем поле магнита *B* отклонения частиц, вызванные магнитом *A*, компенсируются магнитом *B*, и частицы попадут на детектор *D*). Две траектории такого типа изображены на рис. 3. В этом случае детектор *D* зарегистрирует максимум тока частиц.

До сих пор предполагалось, что все магнитные поля постоянны. Наложим теперь на сильное постоянное поле **B** магнита *C* поперечное к нему слабое радиочастотное магнитное поле **B**’, гармонически меняющееся во времени с частотой ω. Такое поле будет вызывать вынужденные квантовые переходы частиц, в результате которых проекции M_z некоторых частиц будут изменяться, а с ними изменятся и силы, действующие на частицы в неоднородном поле магнита **B**.

В пространстве, занятом полем магнита **B**, частицы будут сходить со своих прежних траекторий и перестанут попадать в детектор *D*.

На опыте частоту радиочастотного магнитного поля **B'** удобнее поддерживать постоянной, а напряженность сильного поля **B** плавно изменять в ту и другую сторону около некоторого среднего значения. Характерная экспериментальная кривая приведена на рис. 4.

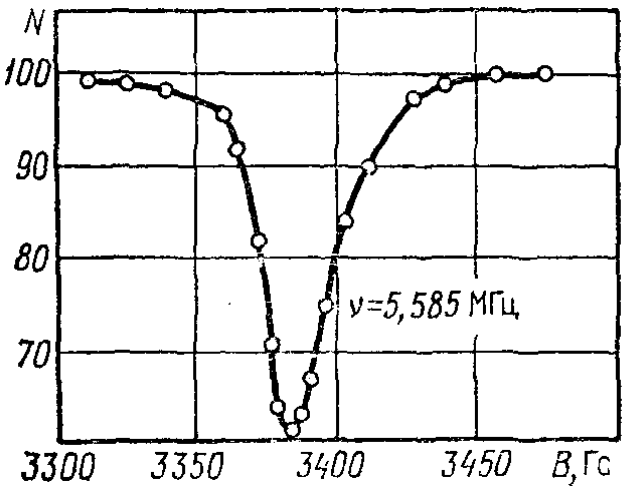

Рис. 4 Зависимость интенсивности пучка частиц *N*, регистрируемых детектором *D*, от магнитной индукции «постоянного» поля *B* для ядер ^7Li (пучок состоял из молекул с компенсированными спинами). Частота радиочастотного поля, на которой получался резонансный минимум, равна ν = 5,585 МГц.

С изменением величины индукции «постоянного» поля *B*, меняется частота ω_L. При приближении частоты ω_L к ω интенсивность *N* пучка частиц, попадающих в детектор *D*, будет убывать. При $\omega = \omega_L$ наступает резонанс между колебаниями поля **B'** и ларморовской прецессией частицы вокруг сильного постоянного поля **B**. Тогда интенсивность *N* пучка попадающих на детектор частиц обращается в минимум. Из формулы (4) следует, что резонанс наступает при

$$\omega = g\frac{\mu_B}{\hbar}B = g\frac{eB}{2mc}. \qquad (7)$$

или

$$\nu = g\frac{eB}{4\pi mc}. \qquad (8)$$

где под *m* следует понимать массу протона (в случае ЯМР) или массу электрона (в случае ЗПР), а *g* – гиромагнитное отношение для атома или ядра. Определив в минимуме частоту ν и напряженность поля *B*, можно по формуле (8) вычислить и гиромагнитное отношение *g* для атомных ядер. Относительная точность таких измерений достигает 0,001 %. Зная спин ядра, можно найти и его магнитный момент *M*.

Одним из важнейших применений магнитного резонанса с использованием атомных пучков является измерение магнитного момента электрона M_{el} .Оказалось, что эта величина не совсем совпадает с магнетоном Бора. Если магнитный момент электрона представить в виде $M_{el} = \frac{1}{2}g\mu_B$, то фактор $\frac{1}{2}g$ не точно равен 1, как этого требует теория Дирака. Измерения с пучками атомов водорода в основном состоянии привели к результату

$$\tfrac{1}{2}g_{эксп} = 1{,}0011596524 \pm 20\cdot 10^{-11}. \qquad (9)$$

Эта величина называется *аномальным магнитным моментом электрона*. Объяснить это отличие и получить согласие теории и эксперимента в этом случае удалось только в рамках квантовой электродинамики.