

**Санкт-Петербургский государственный университет**

Физический факультет

Кафедра ядерно-физических методов исследования

**П.А. Куприянов, Ю.С. Чернышёв, В.И. Чижик**

**Количественный анализ на основе  
ядерного магнитного резонанса**

учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург  
2021 г.

УДК: 53.05, 53.06, 538.9

ББК: 22.334, 22.336

Сведения о рецензентах:

профессор, д. ф.-м. н., Е. В. Чарная, кафедра физики твёрдого тела СПбГУ

доцент, к. ф.-м. н., А. В. Комолкин, кафедра ядерно-физических методов исследования СПбГУ

*Печатается по решению методической комиссии  
физического факультета СПбГУ.*

*Рекомендовано Учёным советом  
физического факультета СПбГУ.*

**Куприянов П.А., Чернышёв Ю.С., Чижик В.И.**

Количественный анализ на основе ядерного магнитного резонанса:  
учеб.-метод. Пособие. — СПб.: Изд. С.-Петербур. ун-та, 2021, — 54 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов старших курсов, специализирующихся по «физике магнитных явлений» и «физике конденсированного состояния». Оно содержит основные сведения по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) и методические указания для выполнения лабораторных работ по курсам, в которых излагаются теория и методика ядерного магнитного резонанса.

Пособие написано, исходя из опыта проведения лабораторных работ и чтения лекций по ЯМР для студентов бакалавриата и магистратуры на физическом факультете СПбГУ. Учебно-методическое пособие будет полезно также для специалистов в различных областях, которые применяют метод ЯМР в своих исследованиях.

**ББК: 22.334, 22.336**

- © П.А. Куприянов  
Ю.С. Чернышёв  
В.И. Чижик
- © С.-Петербургский  
государственный  
университет, 2021

## Оглавление

1. Введение.....	5
2. Явление ядерного магнитного резонанса .....	6
2.1. Поведение макроскопической спиновой намагниченности в статическом магнитном поле. Магнитная релаксация .....	6
2.2. Феноменологическая теория Блоха. Понятия спектральной линии и спектра магнитного резонанса .....	11
3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)...	14
3.1. Блок-схема прибора для наблюдения ЯМР .....	14
3.2. Импульсный метод наблюдения ЯМР. Спиновое эхо.....	16
3.3. Фурье-преобразование в ядерном магнитном резонансе.....	18
3.4. Спектры ЯМР .....	19
4. Ядерная магнитная релаксация.....	23
5. Особенности ЯМР в магнитном поле Земли .....	27
5.1. Меры, необходимые для успешной регистрации ЯМР в земном поле .....	27
5.2. Отношение сигнала к шуму ЯМР в земном поле .....	29
5.3. Предварительная поляризация .....	30
5.4. Вариации магнитного поля Земли.....	32
5.5. Локальная неоднородность поля.....	34
5.6. Измерение времени релаксации .....	35
5.7. ЯМР с внешним датчиком .....	36
5.8. ЯМР-спектроскопия в земном поле .....	37
6. Примеры количественного анализа с помощью ЯМР .....	38
6.1. Количественный анализ по амплитуде сигнала свободной прецессии (ССП) .....	39
6.2. Релаксационный анализ .....	42
Заключение.....	43
Литература.....	44
Лабораторные работы.....	46
<i>Лабораторная работа №1. Влияние парамагнитных примесей на скорость магнитной релаксации ядер водорода (протонов) воды.....</i>	<i>46</i>

<i>Лабораторная работа №2. Определение валового содержания определённых изотопов в исследуемом образце .....</i>	<i>47</i>
<i>Лабораторная работа №3. Качественный и количественный анализ примесей. ....</i>	<i>48</i>
<i>Лабораторная работа № 4. Поиск сигнала ЯМР от ядер водорода в земном магнитном поле.....</i>	<i>49</i>
<i>Лабораторная работа № 5. Измерение времени релаксации <math>T_1</math> в поле Земли и поляризующем поле .....</i>	<i>51</i>
<i>Лабораторная работа № 6. Измерение времени релаксации <math>T_2</math> в земном поле .....</i>	<i>52</i>
<i>Лабораторная работа № 7. Получение ЯМР-спектров высокого разрешения в земном поле .....</i>	<i>53</i>

## 1. Введение

Термин «количественный анализ вещества» подразумевает совокупность методов, позволяющих выполнить количественную оценку содержания того или иного компонента в данном объёме вещества, имеющего, как правило, сложный состав. Например, обычная вода из водопровода может содержать множество (хотя и в малом количестве) растворённых солей, атмосферный воздух (кислород), и даже биорганику (при плохой очистке). Поэтому задача количественного анализа воды имеет важное значение для здоровья человека. Очевидно, что возможности и особенности того или иного метода анализа определяют его применимость в различных отраслях деятельности. Большинство методов анализа можно отнести к двум разделам науки — химии и физики. При этом наиболее чувствительными являются такие методы как оптические, масс-спектрометрия, электронный парамагнитный и ядерный магнитный резонансы. Каждому из этих методов присущи свои преимущества и недостатки. В этом пособии кратко изложена физическая сущность ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и подробно его возможности для количественного анализа.

История ЯМР состоит из череды интереснейших открытий. В 1937 году Исаак Раби зарегистрировал ЯМР на атомных пучках, за что ему была присуждена в 1942 г. Нобелевская премия. В 1952 году Нобелевскую премию разделили Феликс Блох и Эдвард Перселл, которые независимо друг от друга регистрировали ЯМР в конденсированных средах (1946). В 1950 г. Эрвин Хан открыл и объяснил эффект спинового эха в ЯМР, что положило начало открытию подобных явлений во многих отраслях физики. В конце 20 — начале 21 века Пол Каллаган, Стефан Аппельт и другие стимулировали развитие методов ЯМР в магнитном поле Земли. Они показали, что ЯМР-спектры в земном поле имеют высокое разрешение и, несмотря на отсутствие химических сдвигов, несут информацию о косвенных диполь-дипольных взаимодействиях. Большой вклад в развитие эксперимен-

тальных методов ЯМР в магнитном поле Земли внесли работы в Ленгосуниверситете под руководством Ф. И. Скрипова [1].

ЯМР применяется в науке и технике очень широко. Кроме основных применений в исследовании молекулярной структуры веществ в различных агрегатных состояниях можно отметить: качественный и количественный анализ, магнитно-резонансную томографию (МРТ), вариометрическую службу на станциях, следящих за магнитным полем Земли, каротаж нефтяных скважин, поиск и изучение грунтовых вод, получение распределения размеров капель воды в эмульсиях, размеров пор в материалах и многое другое.

Предлагаемое учебное пособие написано для облегчения прохождения ряда лабораторных работ в бакалавриате и магистратуре по образовательным программам, связанным с освоением экспериментальных методов в области ядерного магнитного резонанса. В пособии в краткой форме систематизирована информация, необходимая для выполнения работ в аспекте реализации количественного анализа с помощью ЯМР, в предположении, что студенты уже слушали лекции по основам ЯМР. Для более глубокого изучения физики явления и основных экспериментальных методов ЯМР рекомендуются учебные пособия, изданные ранее коллективом преподавателей физического факультета [1–4].

## **2. Явление ядерного магнитного резонанса**

### **2.1. Поведение макроскопической спиновой намагниченности в статическом магнитном поле. Магнитная релаксация**

Рассмотрим поведение совокупности магнитных моментов (ди-полей) ядер или электронов, помещенных в статическое магнитное поле с индукцией  $B_0$ .

Магнитные моменты ядер возникают лишь при наличии у них собственного момента количества движения, который кратко называется спином. Следует сразу оговориться, что все химические элемен-

ты имеют хотя бы один изотоп с ненулевым магнитным моментом (отсюда универсальность метода ЯМР).

Магнитный момент ядра ( $\mu$ ) связан с собственным моментом количества движения ( $\mathbf{p}$ ) соотношением

$$\mu = \gamma \mathbf{p} = \gamma \hbar \mathbf{I},$$

где  $\gamma$  — так называемое гиромагнитное отношение, которое может быть как положительной, так и отрицательной величиной;  $\hbar$  — постоянная Планка, делённая на  $2\pi$ . Именно содержащаяся в этом выражении величина  $I$  обычно называется спином ядра (возможные значения спина  $I = 0; 1/2; 1; 3/2; 2; \dots$ ).

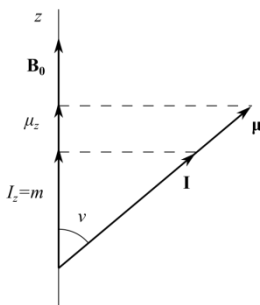


Рис. 1. Магнитный диполь в статическом магнитном поле.

Магнитные диполи будут стремиться ориентироваться вдоль вектора поля (подобно стрелкам магнитного компаса в поле Земли), а флуктуирующие из-за теплового движения внутренние электромагнитные поля в веществе препятствуют установлению полной ориентации (представим себе компасы, расположенные на трясущемся столе). В результате, в системе устанавливается некоторая «компромиссная» макроскопическая намагниченность  $\mathbf{M}$ . Для того, чтобы её рассчитать, необходимо рассмотреть возможные состояния магнитного диполя в статическом магнитном поле (Рис. 1).

Энергия взаимодействия магнитного диполя с полем  $\mathbf{B}_0$  есть

$$E = -(\mu, \mathbf{B}_0) = -\mu_z B_0. \quad (1)$$

Если наибольшую проекцию магнитного момента  $\mu$  на направление вектора поля  $\mathbf{B}_0$  (см. Рис. 1) обозначить через  $\mu_z$ , то возможные значения

энергии (1) можно выразить с помощью магнитного квантового числа  $m$ , которое характеризует разрешённые (согласно законам квантовой механики) проекции спина  $\mathbf{I}$  и принимает значения в пределах  $I, I-1, \dots, -(I-1), -I$ , то есть всего  $2I+1$  значений (см. также Рис. 2):

$$E_m = -\mu B_0 m / I. \quad (2)$$

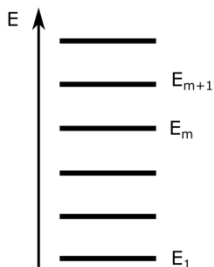


Рис. 2. Схема энергетических состояний (уровней) магнитного момента в статическом магнитном поле.

Теория квантовых переходов даёт правило отбора (разрешённые переходы) для дипольного магнитного момента в магнитном поле:  $\Delta m = \pm 1$ , т.е. возможны переходы только между соседними энергетическими состояниями. Таким образом, излучение и поглощение электромагнитной энергии при изменении ориентации магнитного диполя в поле  $B_0$  происходит на одной (резонансной) частоте  $\nu_0$ . С учётом формулы (2) получаем:

$$\Delta E = h\nu_0; \nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi \quad (3)$$

Это явление носит название *магнитного резонанса*, но традиционно в случае ядерных магнитных диполей оно называется *ядерный магнитный резонанс* (ЯМР), а в случае электронных — *электронный парамагнитный резонанс* (ЭПР). Следует иметь в виду, что для всех достижимых в лабораторных условиях значений магнитного поля частота  $\nu_0$  попадает в область радиодиапазона ( $10^3$ – $10^9$  Гц), однако для ЭПР частоты на три порядка выше, чем для ЯМР в том же поле.

Поскольку в реальном образце ядра и неспаренные электроны являются слабо взаимодействующими частицами, населённость ( $n_m^0$ )



энергетических состояний (2), изображённых на рис. 2, подчиняется статистике Больцмана, то есть

$$n_m^0 = A e^{-\frac{E_m}{kT}}, \quad (4)$$

где  $n_m^0$  — количество частиц в состоянии с энергией  $E_m$ ;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $A$  — нормировочный коэффициент. Вследствие неравномерной населённости состояний, соответствующих различным проекциям магнитного момента  $\mu$ , вещество оказывается намагниченным (количество магнитных моментов ядер, ориентированных вдоль вектора магнитного поля, больше, чем ориентированных против него). В результате, образец, помещенный в магнитное поле, можно охарактеризовать вектором макроскопической ядерной намагниченности  $\mathbf{M}_0$ , который в равновесном состоянии направлен вдоль вектора поля  $\mathbf{B}_0$ . Величина  $M_0$  определяется количеством ядер  $N_0$  в единице объёма:

$$M_0 = \sum_{i=1}^{N_0} \mu_{z_i}. \quad (5)$$

Для того чтобы вычислить  $M_0$  по формуле (5), необходимо произвести суммирование компонент  $\mu_z$  магнитных моментов всех ядер, находящихся в  $2I + 1$  состояниях. В случае магнитного резонанса с большим запасом выполняется соотношение  $h\nu \ll kT$ . Поэтому населённости энергетических состояний с большой точностью можно считать одинаковыми, и, следовательно, в формуле (4)  $A \approx N_0 / (2I + 1)$ . Экспоненту можно разложить в ряд и ограничиться учётом линейного члена. Тогда формула (5) преобразуется к виду

$$M_0 = \frac{I + 1}{I} \frac{N_0 \mu^2}{3kT} B_0. \quad (6)$$

В отсутствие внешних воздействий макроскопическая намагниченность будет стремиться ориентироваться вдоль направления вектора  $\mathbf{B}_0$ , принимая значение  $M_0$ . Процесс установления равновесного

значения макроскопической намагниченности называют *магнитной релаксацией*.

Всякое изменение величины продольной относительно  $\mathbf{B}_0$  компоненты намагниченности образца связано с увеличением или уменьшением энергии системы магнитных моментов (системы спинов) в магнитном поле. Так как взаимодействие внутри замкнутой системы не может привести к изменению ее полной энергии, то очевидно, что существует обмен энергией между системой спинов и каким-то резервуаром энергии. В случае магнитного резонанса таким резервуаром служит тепловое движение атомов, ионов или молекул вещества, в котором локализованы магнитные моменты. Это вещество называют *решёткой* независимо от агрегатного состояния. Поскольку  $kT \gg \hbar\nu$ , то вещество (решётку) можно считать термостатом. В результате обмена энергией между решёткой и системой спинов происходит установление равновесного значения продольной компоненты ядерной (или электронной) макроскопической намагниченности с некоторой постоянной времени, которую обычно обозначают через  $T_1$  и называют *временем продольной* или *спин-решёточной релаксации*.

Для характеристики процесса установления равновесного значения поперечной относительно вектора поля  $\mathbf{B}_0$  компоненты намагниченности вводят постоянную времени  $T_2$ . В установлении равновесного состояния этой компоненты могут принимать участие не только процессы спин-решёточной релаксации, но и другие «движения» спинов, связанные, например, с такой взаимной переориентацией взаимодействующих двух или нескольких спинов, при которой продольная намагниченность сохраняется, а поперечная компонента изменяет своё значение. Поэтому постоянную времени  $T_2$  называют *временем поперечной* или *спин-спиновой релаксации*. Равновесное значение поперечной компоненты равно нулю, и в общем случае  $T_2 \leq T_1$ .

Величины, обратные  $T_1$  и  $T_2$  называются *скоростями магнитной релаксации*.

## 2.2. Феноменологическая теория Блоха. Понятия спектральной линии и спектра магнитного резонанса

Можно ожидать, что поведение макроскопической ядерной намагниченности должно удовлетворительно описываться уравнениями классической физики. Действительно, такие уравнения были выведены, и с их помощью удаётся описать и предсказать проявления ядерного магнитного резонанса.

Исходя из известных в классической электродинамике выражений для момента сил, действующих на намагниченность со стороны магнитного поля, и предполагая, что макроскопическая намагниченность связана с полным моментом количества движения системы спинов таким же соотношением, как и для одиночного ядра, легко получить следующую формулу:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}, \mathbf{B}_0], \quad (7)$$

из которой следует, что макроскопическая намагниченность прецессирует вокруг поля  $\mathbf{B}_0$  (см. Рис. 3) с частотой

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi, \quad (8)$$

что согласуется с квантово-механическим рассмотрением (см. выражение (3)).

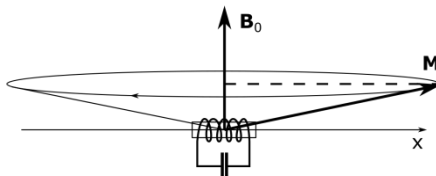


Рис. 3. Прецессия макроскопической намагниченности  $\mathbf{M}$  вокруг статического магнитного поля  $\mathbf{B}_0$ . Дополнительно показан приёмно-передающий радиочастотный контур датчика ЯМР спектрометра.

Следует оговориться, что уравнение (7) и полученные из него следствия относятся к макроскопической величине  $\mathbf{M}$  и не применимы для описания поведения отдельного магнитного момента ядра (это

уравнение не содержит квантования!). Предпринимаемые во многих монографиях и учебниках попытки создать иллюзию наглядности в поведении отдельного магнитного момента в различных энергетических состояниях с помощью «конусов прецессии», соответствующих разным значениям квантового числа  $m$  (см. выражение (2)), быстро приводят к противоречиям (подобным противоречиям модели Бора для атома).

В уравнении (7) не учтены процессы релаксации. Поэтому в него следует добавить соответствующие члены, которые описывали бы стремление намагниченности установиться вдоль вектора постоянного магнитного поля  $\mathbf{B}_0$ , то есть при традиционной ориентации оси  $z$  лабораторной системы координат вдоль вектора поля  $\mathbf{B}_0$  необходимо учесть, что  $M_z \rightarrow M_0$ , а  $M_x \rightarrow 0$ ,  $M_y \rightarrow 0$ . Даже без детального ознакомления с механизмами релаксации можно предположить, что скорость изменения компонент намагниченности пропорциональна отклонению их мгновенных величин от равновесных значений. Другими словами, система спинов должна приближаться к конечному состоянию *экспоненциально*.

В соответствии со сказанным здесь и в предыдущем разделе можно записать

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}, \mathbf{B}] - \mathbf{e}_x \frac{M_x}{T_2} - \mathbf{e}_y \frac{M_y}{T_2} - \mathbf{e}_z \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (9)$$

где  $\mathbf{B}$  — сумма всех внешних магнитных полей, действующих на систему спинов;  $\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$  и  $\mathbf{e}_z$  — единичные векторы, направленные вдоль соответствующих осей координат.

Уравнение (9) было впервые сформулировано Ф. Блохом на основе соображений, весьма близких к тем, которые изложены выше, и опубликовано в 1946 г. в статье, сообщавшей о первой успешной регистрации ядерного магнитного резонанса в конденсированной фазе вещества. Записанное в векторной форме уравнение (9) сводится к системе из трех дифференциальных уравнений для  $M_x$ ,  $M_y$  и  $M_z$ , которая в общем случае не имеет аналитического решения, однако для ря-

да важных конкретных условий эксперимента решение находится весьма просто.

В уравнение Блоха входит время поперечной релаксации, которое должно отражать все (в том числе и такие аппаратурные, как влияние неоднородности магнитного поля) причины, вызывающие «распад» поперечной компоненты ядерной намагниченности. Обычно этот параметр обозначают через  $T_2^*$  (естественно, что в ряде случаев может быть  $T_2^*=T_2$ ). Если неоднородность статического магнитного поля в пределах исследуемого образца равна  $\Delta B_0$ , то не трудно получить оценочное выражение:

$$1/T_2^* = 1/T_2 + (\gamma \Delta B_0)/2. \quad (10)$$

При наблюдении магнитного резонанса кроме статического магнитного поля  $B_0$  используется переменное магнитное поле на частоте резонанса, которое вызывает отклонение макроскопической намагниченности от направления поля  $\mathbf{B}_0$ , что позволяет зарегистрировать сигнал от прецессирующей намагниченности (переменное поле должно быть перпендикулярным по отношению к  $\mathbf{B}_0$ ). Возможны два варианта эксперимента, детали которых будут уточнены при рассмотрении конкретных методов магнитного резонанса:

Переменное поле небольшой амплитуды действует постоянно, и медленно изменяя в некоторых пределах поле  $B_0$ , можно зарегистрировать отклик резонансной спиновой системы. Решение уравнения Блоха (8) для этого (стационарного) случая приводит к понятию *спектральной линии магнитного резонанса*, которая даётся формулой:

$$f(\omega) = M_0 \frac{\gamma B_1 T_2^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \quad (11)$$

где  $B_1$  и  $\omega$  — амплитуда и круговая частота ( $\omega = 2\pi\nu$ ) переменного поля, соответственно;  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ . Вид спектральной линии представлен на Рис. 4. Необходимо сразу отметить, что в результате взаимодействия «резонирующих» ядер или электронов с окружением может возникать

расщепление спектральной линии и появляется *спектр магнитного резонанса*.

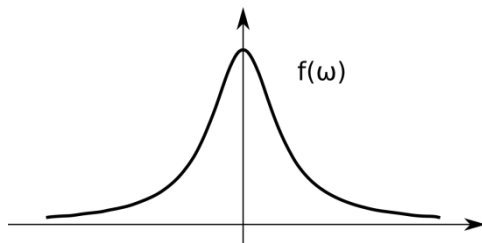


Рис. 4. Вид спектральной линии магнитного резонанса.

Переменное магнитное поле подаётся в виде коротких радиочастотных импульсов, которые отклоняют вектор макроскопической намагниченности от равновесного направления. После импульсов и/или между ними могут возникать *нестационарные* сигналы магнитного резонанса.

### 3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Из всех радиоспектроскопических методов ЯМР получил наибольшее применение для решения аналитических задач. Информация о количестве и строении тех или иных молекулярных образований может быть получена на основе регистрации амплитуды сигналов, спектров и релаксационных характеристик. Подавляющее число работ, в которых основным методом является ЯМР, относится к исследованиям диамагнитных соединений, однако показано, что изучение ЯМР в парамагнитных комплексах также позволяет получить уникальную информацию о строении молекулярных систем. Отдельное направление представляет ЯМР в магнитоупорядоченных веществах (в этом случае ЯМР наблюдается на внутренних полях, и не требуется приложения внешнего статического поля).

#### 3.1. Блок-схема прибора для наблюдения ЯМР

Функциональная схема прибора для наблюдения ЯМР представлена на Рис. 5. Вывод о существовании прецессии вектора ядер-

ной намагниченности  $\mathbf{M}$  подсказывает схему устройства для регистрации явления ядерного магнитного резонанса. Очевидно, что если образец, помещенный в постоянное магнитное поле, охватить катушкой индуктивности, ось которой перпендикулярна вектору поля  $\mathbf{B}_0$ , то прецессирующая намагниченность наведет э.д.с. на концах катушки.

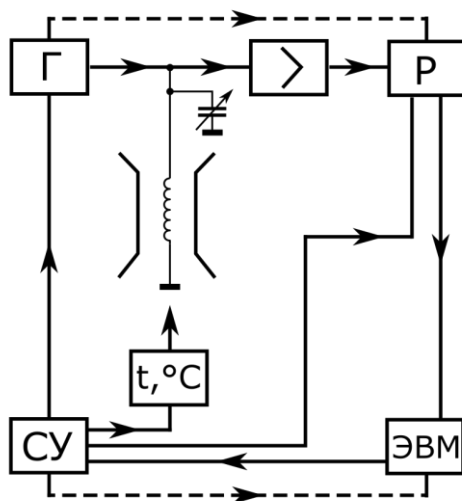


Рис. 5. Функциональная схема прибора для наблюдения ЯМР (пояснения в тексте).

Источниками магнитного поля могут быть: постоянный магнит, электромагнит, сверхпроводящий соленоид, и даже магнитное поле Земли. Для увеличения сигнала ЯМР на входе приемного устройства (усилителя) катушку индуктивности включают в состав радиочастотного контура, настроенного на частоту резонанса. Кроме упомянутых элементов и источника магнитного поля прибор должен включать какое-то устройство для выведения вектора  $\mathbf{M}$  из равновесного состояния вдоль вектора поля  $\mathbf{B}_0$ . Обычно эту функцию выполняет радиочастотный генератор ( $\Gamma$ ), работающий на частоте резонанса в стационарном или импульсном режиме. Выход приемника соединяется с регистратором ( $P$ ), которым может быть осциллограф, самопишущий потенциометр, аналого-цифровой преобразователь и т.д. Специальное устройство ( $СУ$ ) управляет режимом генератора, регистрирующими

цепями и другими блоками прибора, а также может иметь обратную связь с ЭВМ (пунктир). При синхронном детектировании сигналов ЯМР используется опорный сигнал от генератора (пунктир). Исторически наиболее ранний способ получения спектров ЯМР состоял в непрерывном медленном изменении частоты возбуждающего генератора или величины магнитного поля. В настоящее время преобладают импульсные способы регистрации ЯМР.

### 3.2. Импульсный метод наблюдения ЯМР. Спиновое эхо.

Если радиочастотный (rf) импульс короткий (это означает, что его длительность  $t_{\text{имп}}$  много меньше, чем  $T_1$ ,  $T_2$  или  $T_2^*$ ), то, пренебрегая релаксационными членами в (8), можно получить, что rf-импульс поворачивает ядерную макроскопическую намагниченность на угол  $\theta$  в соответствии с формулой:

$$\theta = \gamma B_1 t_{\text{имп}}. \quad (12)$$

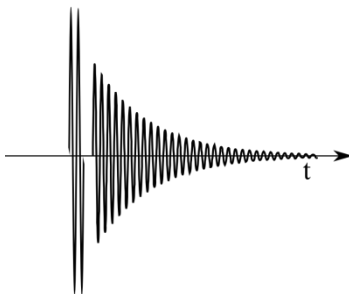


Рис. 6. Радиочастотный импульс и следующий за ним сигнал свободной прецессии.

Поскольку все наблюдаемые эффекты в ЯМР связаны с прецессирующей компонентой  $\mathbf{M}$ , для получения максимального сигнала желателен поворот на  $\pi/2$  (такой импульс называется 90-градусным).

После выключения радиоимпульса наблюдается *сигнал свободной прецессии ядер* (ССП). Иногда этот отклик называют сигналом свободной индукции (ССИ). Решение уравнения (9) при  $B_1 = 0$  даёт выражение для поперечной (относительно  $\mathbf{B}_0$ ) компоненты  $\mathbf{M}$  (см. рис. 6):



$$M_{\perp} = M_{\perp}(0) e^{-\frac{t}{T_2}} \cos \omega_0 t . \quad (13)$$

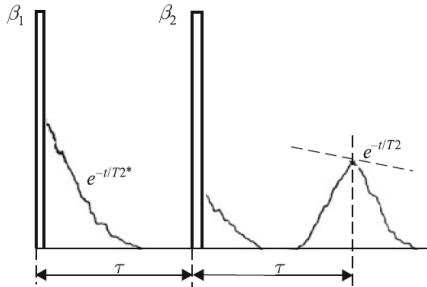


Рис. 7. Последовательность из двух импульсов и сигналы ССП и спинового эха. Изображены огибающие сигналов (после детектирования), углы поворота намагниченности после действия импульсов —  $\beta_1$  (близкий к  $\pi/2$ ) и  $\beta_2$  (близкий к  $\pi$ ).

Если в пределах исследуемого образца поле  $B_0$  неоднородно, то, как следует из формул (10) и (11), спектральная линия ЯМР уширится, что должно привести к уменьшению времени поперечной релаксации, то есть  $T_2 \rightarrow T_2^*$ . Однако, оказывается, что воздействием дополнительного  $\pi$ -импульса расфазировку прецессии из-за неоднородности  $\Delta B_0$  можно нейтрализовать. При этом, если интервал между импульсами равен  $\tau$ , то спустя  $\tau$  после второго импульса возникает сигнал, который называется *спиновым эхо* (Рис. 7). Амплитуда сигнала спинового эха подчиняется закону (13), и это позволяет определять истинное значение  $T_2$ .

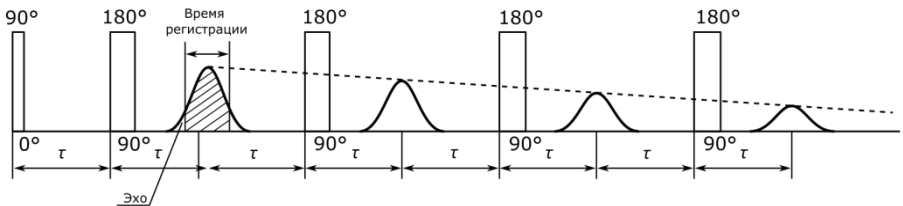


Рис. 8. Импульсная последовательность Карра—Перселла и сигналы спинового эха.

Если первый импульс сделать  $90$ -градусным, а после него приложить серию  $180$ -градусных импульсов, то между  $180$ -градусными

импульсами возникнет серия спиновых эхо (метод Карра—Перселла). Схема эксперимента показана на Рис. 8.

Поскольку с прецессирующей намагниченностью связан переменный магнитный поток, то сигналы ЯМР можно зарегистрировать с помощью катушки индуктивности, которая для увеличения сигнала включается в радиотехнический контур, настроенный на частоту резонанса. Известно, что в этом случае амплитуда сигнала на катушке  $u_{s0}$  даётся формулой:

$$u_{s0} = \left| nQ \frac{d\Phi}{dt} \right| = 4\pi S n \omega_0 M_0 Q \eta, \quad (14)$$

где  $n$  и  $S$  — число и площадь витков приёмной катушки;  $Q$  — добротность приёмного контура;  $\eta$  — так называемый коэффициент заполнения, который учитывает степень заполнения катушки образцом и, следовательно, может изменяться в пределах  $0 < \eta < 1$ ; остальные параметры введены ранее.

Принимая во внимание формулу (6), можно сделать вывод, что амплитуда сигнала ЯМР по формуле (14) является мерой концентрации вещества ( $N_0$ ). Коэффициент пропорциональности между  $u_{s0}$  и  $N_0$  обычно определяется с помощью эталонных образцов.

### 3.3. Фурье-преобразование в ядерном магнитном резонансе

Нетрудно установить, что функция формы спектральной линии (11) и зависимость сигнала свободной прецессии (ССП) от времени (13) связаны между собой фурье-преобразованием (с точностью до постоянного коэффициента). Этот факт отражает общую закономерность связи частотных и временных характеристик резонансных систем. В результате, выполняя Фурье-преобразование СПП после радиочастотного импульса, можно получить спектр ЯМР. Особенно большие преимущества во времени регистрации (и, следовательно, в чувствительности) этот способ даёт при регистрации сложных спектров, так как спектр ЯМР получается не пошаговым прохождением линий спектра (последовательный анализ), а путём возбуждения всех

линий одновременно (параллельный анализ) с последующей математической операцией, которая вынесена за рамки эксперимента (да и занимает на современных ЭВМ крайне малое время). Если спектр ЯМР состоит из нескольких линий, вид ССП имеет сложный характер. Такой сигнал называют *интерферограммой*. Сказанное иллюстрируется Рис. 9.

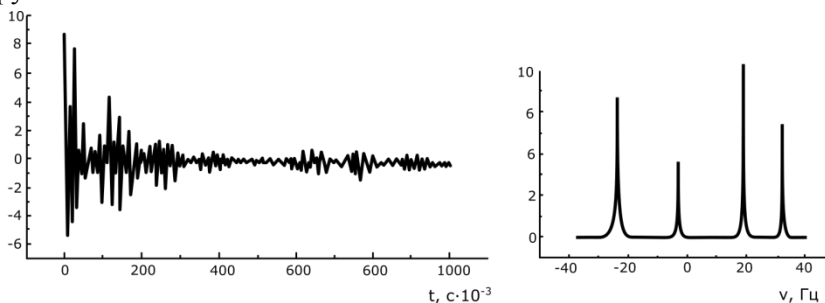


Рис. 9. Сигнал свободной прецессии (а) и спектр (б) из четырёх линий для одной из органических молекул.

### 3.4. Спектры ЯМР

В результате различных взаимодействий ядер с окружением и между собой спектр ядерного магнитного резонанса расщепляется на некоторое (иногда очень большое) число линий. Перечислим основные причины усложнения спектров ядерного магнитного резонанса.

**Электронное экранирование.** Реально ядра содержатся в атомах и молекулах и поэтому окружены электронными оболочками. Под влиянием внешнего статического магнитного поля  $\mathbf{B}_0$  в электронных оболочках возникают круговые токи, которые создают вторичное магнитное поле  $\mathbf{B}'$ . Исходя из общих законов электромагнитной индукции нетрудно догадаться, что вектор вторичного поля должен быть направлен против вектора внешнего статического поля и, ввиду малости возмущения электронной оболочки этим полем, прямо пропорционален величине  $B_0$ . Поэтому формула (8) принимает вид:

$$\nu_0 = \gamma B_0(1 - \sigma)/2\pi, \quad (15)$$

где  $\sigma$  — так называемая *константа электронного экранирования*, зависящая от строения электронной оболочки в окрестности ядра. Классический пример усложнения спектра водорода (протонов) в результате различия в электронном экранировании ядер, входящих в разные группы молекулы этилового спирта ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) представлен на Рис. 10. Протонный спектр диметилового эфира ( $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ) молекулы которого состоит из тех же атомов, содержит только одну линию ввиду эквивалентности всех атомов водорода!

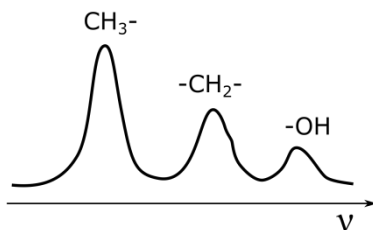


Рис. 10. Спектр ядер  $^1\text{H}$  в этиловом спирте (относительно низкое разрешение).

Как видно из формулы (15), расщепления в спектрах ядерного магнитного резонанса из-за электронного экранирования как в частотной, так и в магнитной шкалах пропорциональны величине поля  $B_0$ . Поскольку невозможно зарегистрировать ЯМР на «голых» ядрах, а значения  $\sigma$  пока не рассчитываются методами квантовой химии с достаточной точностью, на практике удобно измерять не абсолютные значения константы экранирования  $\sigma$ , а разности:

$$\delta = \sigma_{\text{эт}} - \sigma_{\text{х}},$$

где  $\sigma_{\text{эт}}$  — константа экранирования ядра в каком-то эталонном веществе, а  $\sigma_{\text{х}}$  — константа экранирования того же ядра в исследуемом образце. Параметр  $\delta$  называется *относительным* или просто *химическим сдвигом*. При построении шкалы  $\delta$  в качестве начала отсчета используют сигнал какого-либо стандартного вещества. В спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  им обычно служит тетраметилсилан (ТМС). Он даёт единственный сигнал ЯМР, поскольку все его двенадцать протонов (и четыре атома углерода) эквивалентны. ТМС можно непосредственно добавлять к пробе в качестве внутреннего стандарта. Так как абсолют-

ный химический сдвиг прямо пропорционален частоте резонанса, его удобно и принято измерять в относительных единицах:

$$\delta_x = \frac{\Delta\nu}{\nu_0}, \quad (16)$$

и этот параметр ввиду его малости выражают в миллионных долях (м. д.). Например, для протонов химические сдвиги занимают диапазон несколько более 10 м. д., а стандартная ошибка их измерения для хороших спектрометров может составлять  $\pm 0,001$  м. д. Для более тяжёлых ядер, которые окружены объёмными электронными оболочками, эти сдвиги становятся больше, чем на порядок.

**Косвенное спин-спиновое взаимодействие.** При изучении спектров ЯМР высокого разрешения выяснилось, что в спектрах некоторых веществ обнаруживается больше линий, чем это следует из простой оценки числа химически неэквивалентных молекулярных групп. Обычно линии расщеплены в виде симметричных мультиплетов, причем расстояния между компонентами мультиплетов в частотной шкале не зависят от величины поля  $B_0$ . Было установлено, что эти мультиплеты обусловлены взаимодействием ядер по схеме: ядро типа А ↔ электроны в окрестности ядра А ↔ электроны в окрестности ядра типа В ↔ ядро типа В. Физическая картина этого взаимодействия, которое принято называть *косвенным спин-спиновым взаимодействием* (КССВ), состоит (в упрощенном варианте) в том, что одни ядра посредством электронной оболочки как бы создают добавочное магнитное поле в месте расположения других. Величина этого поля, например, на ядрах А, сильно уменьшается по мере возрастания числа химических связей, разделяющих ядра А и В, и пропорциональна значениям возможных проекций суммарного спина ядер, входящих в группу ядер В. Отличительными чертами рассматриваемого эффекта являются:

- расщепления в спектрах возникают только в случае взаимодействия неэквивалентных ядер (т.е. разных ядер или одинаковых

ядер, но частоты которых заметно отличаются из-за электронного экранирования);

- величина расщеплений, выраженная в частотной шкале, не зависит от уровня магнитного поля, в котором наблюдается резонанс;
- мультиплеты имеют симметричный вид.

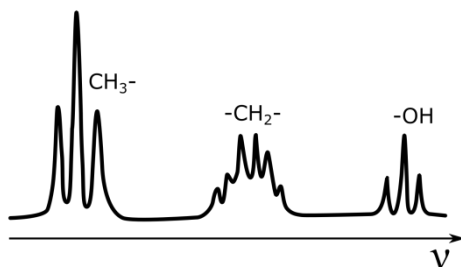


Рис. 11. Протонный ( $^1\text{H}$ ) спектр этилового спирта, полученный при более высоком разрешении спектрометра, чем в случае Рис. 10.

Пример расщепления спектра из-за косвенного спин-спинового взаимодействия для этилового спирта приведен на Рис. 11 (спектр получен при более высоком разрешении спектрометра, чем в случае Рис. 10).

**Прямое диполь-дипольное взаимодействие.** Ядра могут взаимодействовать непосредственно через пространство как два (или несколько) магнитных диполя. При этом, в принципе, не существенна неэквивалентность взаимодействующих спинов. Это взаимодействие также может привести к расщеплению спектра ядерного магнитного резонанса из-за возникновения разных локальных магнитных полей, создаваемых в месте расположения ядра соседними магнитными диполями. В жидкостях из-за быстрого молекулярного движения диполь-дипольное взаимодействие усредняется и не расщепляет спектры, но влияет на релаксационные процессы.

Цифровая обработка спектров ЯМР в современных спектрометрах позволяет производить интегрирование спектральных линий. Очевидно, что в пределах одного спектра величина интегральной интенсивности линии является мерой количества ядер, дающих вклад в

данную линию, что даёт важную информацию при интерпретации структуры молекулы. При этом помимо обычного спектра (в виде пиков), информацию дополнительно представляют в форме интегрального спектра (ступенчатая кривая на Рис. 12). Высота каждой ступени соответствует площади пика. Относительная погрешность измерения площадей пиков составляет обычно  $\pm 2\%$ .

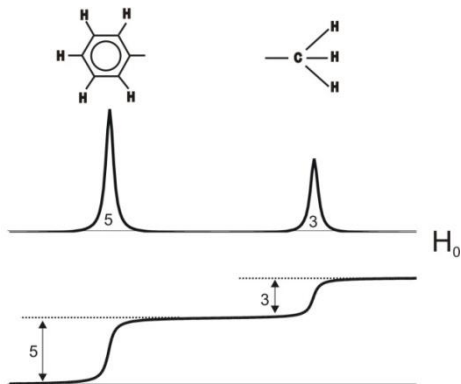


Рис. 12. Пример спектра ЯМР и его интеграл.

#### 4. Ядерная магнитная релаксация

Ядерная магнитная релаксация (процесс установления равновесного состояния ядерной макроскопической намагниченности в статическом магнитном поле) не имеет прямых аналогов в физических явлениях, определяющих спектры в инфракрасном, видимом и более коротковолновых диапазонах, когда равновесные состояния достигаются, в основном, за счет спонтанных переходов из возбужденных состояний.

Процессы ядерной магнитной релаксации определяются интенсивностью флуктуирующих электромагнитных полей в веществе. Поэтому изучение этих процессов представляет собой исследование взаимодействия ядерных магнитных и электрических мультиполей с флуктуирующими электромагнитными полями в веществе в тесном переплетении с исследованием характера и скорости теплового молекулярного движения, в результате которого возникают эти флуктуи-

рующие поля. Следует отметить, что ЯМР-релаксация чувствительна к скорости молекулярных движений в очень широком интервале:  $10^3$ – $10^{12}$  Гц. Методы исследования ядерной магнитной релаксации важны для физиков, химиков, биологов и других специалистов, изучающих молекулярные движения в веществе и межмолекулярные взаимодействия, а также для специалистов в областях технологии, металлургии, медицины в связи с расширяющимися практическими приложениями ЯМР-релаксации.

В уравнение Блоха (9) феноменологически включены параметры, характеризующие релаксационные процессы — времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , которые позволяют правильно описать поведение макроскопической намагниченности, однако природа релаксационных процессов остаётся за рамками такого подхода. Понять и описать сущность процессов ядерной магнитной релаксации возможно лишь с помощью теории квантовых переходов. Не загромождая изложение подробными вычислениями, отметим основные логические моменты.

Прежде всего, рассмотрим на качественном уровне физическую природу релаксационных процессов. Одним из универсальных видов взаимодействий ядер с окружением является взаимодействие их магнитных моментов через пространство — прямое диполь-дипольное взаимодействие, которое присутствует в подавляющем большинстве экспериментов, связанных с явлением ядерного магнитного резонанса. Это взаимодействие определяет некоторые черты спектров ЯМР и даёт вклад в процессы релаксации. Диполи взаимодействуют посредством магнитного поля, которое они создают в окружающем пространстве. Локальное магнитное поле диполя на расстоянии  $r$  есть

$$B_{\text{loc}} = \frac{\mu}{r^3} f(\theta), \quad (17)$$

где  $f(\theta)$  — некоторая функция, зависящая от ориентации диполя. При тепловом движении величины  $r$  и  $\theta$  становятся случайными функциями времени, что вызывает флуктуации поля  $B_{\text{loc}}$ . Если в спектре  $B_{\text{loc}}$  содержатся компоненты на частоте ЯМР, то это поле будет вызывать



релаксационные переходы, при которых магнитная энергия спинов обменивается на тепловую энергию молекулярного движения. Таков в общих чертах механизм релаксации.

В общем случае для скорости спин-решёточной (продольной) релаксации можно записать при действии  $k$ -го механизма релаксации:

$$\frac{1}{T_{1k}} = \sum_n a_{kn} w_{kn}, \quad (18)$$

где  $a_{kn}$  — весовые коэффициенты перед средними вероятностями  $w_{kn}$ , которые рассчитываются с помощью теории квантовых переходов; суммирование ведётся по всем разрешённым переходам в системе энергетических состояний (см. Рис. 1).

Для скорости спин-спиновой (поперечной) релаксации можно записать аналогичные выражения, введя соответствующие вероятности переходов  $u_{kn}$ :

$$\frac{1}{T_{2k}} = \sum_n b_{kn} u_{kn}. \quad (19)$$

При вычислении средних по ансамблю вероятностей релаксационных переходов (локальное поле случайно в месте расположения каждого ядра) вводят функцию корреляции  $K(\tau)$ , характеризующую динамичность изменения случайной функции (в нашем случае скорость изменения  $B_{loc}$ ). Во многих практически важных случаях функция корреляции описывается экспоненциальной зависимостью:

$$K(\tau) = K(0)\exp(-|\tau/\tau_c). \quad (20)$$

Параметр  $\tau_c$  называется *временем корреляции* и представляет собой интервал, в течение которого случайная функция заметно изменяет своё значение. Сказанное иллюстрируется Рис. 13. В релаксационных процессах флуктуации  $B_{loc}$  определяются скоростью переориентации молекул. Следовательно,  $\tau_c$  характеризует скорость молекулярного движения в веществе.

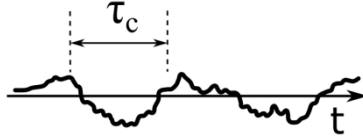


Рис. 13. Поведение случайной функции (например, флуктуирующего локального магнитного поля) и характерное время существенного её изменения (время корреляции  $\tau_c$ ).

Теория даёт следующие выражения для скоростей дипольной релаксации для ядер со спином  $I$ , взаимодействующих с ядрами (или электронами) со спином  $S$ , находящимися на постоянном расстоянии  $r$  (внутримолекулярный вклад):

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{вн}} = \frac{2}{15} \gamma_1^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) r^{-6} \left[ \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{0I} - \omega_{0S})^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_{0I}^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_{0I} + \omega_{0S})^2 \tau_c^2} \right], \quad (21)$$

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{вн}} = \frac{2}{15} \gamma_1^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) r^{-6} \left[ 4\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{0I} - \omega_{0S})^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_{0I}^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + \omega_{0S}^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_{0I} + \omega_{0S})^2 \tau_c^2} \right], \quad (22)$$

Для многих жидкостей реализуется случай быстрого движения, когда  $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$ . Тогда, например, для  $S = 1/2$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{вн}} = \left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{вн}} = \gamma_1^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \tau, \quad (23)$$

Формулы (21)–(23) свидетельствуют, что, изучая скорости релаксации, можно получить информацию о характере молекулярного движения (параметр  $\tau_c$ ) каждого компонента молекулярной системы, спектр которого регистрируется в эксперименте. Наглядное представ-

ление поведения скоростей релаксации при изменении  $\tau_c$  (например, при изменении температуры) даёт Рис. 14.

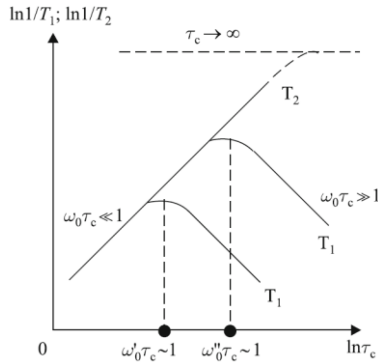


Рис. 14. Поведение скоростей ядерной магнитной релаксации для двух резонансных частот.

## 5. Особенности ЯМР в магнитном поле Земли

Большинство ЯМР экспериментов проводятся в полях порядка 1 Тл (10 000 Гс) и выше, что обеспечивает достаточную для обнаружения величину макроскопической ядерной намагниченности  $M_0$  (см. формулу (6)).

Земное магнитное поле имеет индукцию порядка 50 мкТл (0.5 Гс). Наблюдать ЯМР-сигнал в таком слабом поле традиционными для сильных полей ЯМР-методами оказалось весьма сложно, поскольку амплитуда сигнала в этом случае много меньше амплитуды тепловых шумов датчика. Однако принятие ряда мер позволяет уверенно регистрировать сигнал ядерного магнитного резонанса и в таких слабых полях.

### 5.1. Меры, необходимые для успешной регистрации ЯМР в земном поле

1. *Предварительная поляризация.* Образец предварительно выдерживают в магнитном поле, существенно превышающем земное (порядка сотен Гс или выше), в течение времени порядка  $(3 \div 5)T_1$  для установления равновесной намагниченности, соответствующей силь-

ному полю. С этой целью можно использовать отдельный соленоид, внутрь которого помещается приёмная катушка с образцом, но можно использовать для поляризации и саму приёмную катушку, поскольку конструктивно для этих частот катушка содержит большое число витков. Она способна выдерживать большие токи, так как её наматывают достаточно толстым проводом для уменьшения активного сопротивления, что увеличивает добротность входного контура. После выключения поля поляризации сигнал ЯМР может быть получен обычным образом, например, с помощью 90-градусного импульса.

**2. Увеличение объёма образца.** По сравнению с традиционными объёмами ЯМР в сильных полях (порядка 0.1–0.5 мл) выигрыш в амплитуде сигнала может составлять два-три порядка. Земное магнитное поле очень однородно вдали от природных аномалий и металлических конструкций, что позволяет сделать объём образца в этом случае очень большим. Но даже в условиях лаборатории, при наличии в помещении ферромагнитных конструкций, искажающих земное магнитное поле, возможно сравнительно просто создать область достаточно однородного поля в пределах образца.

**3. Оптимизация приемно-усилительного тракта.** Применение современных низкочастотных малошумящих усилительных элементов (частота порядка 2000 Гц, методы синхронного детектирования, накопления, оптимизация полосы частот приема и др.)

**4. Помехоустойчивость системы.** Низкочастотный диапазон электроники обуславливает сильную подверженность к помехам промышленной сети 50 Гц. Именно по этой причине ранние эксперименты в этой области выполнялись в условиях загородных лабораторий. В настоящее время достигнут большой прогресс в области помехоустойчивых систем и, прежде всего, для помехоустойчивых датчиков сигнала ЯМР. Основная идея обусловлена хорошо известным в радиотехнике принципом взаимности — если некоторая система контуров с током не создаёт во внешней по отношению к ней области поле, то такая система будет невосприимчива и к электромагнитным полям из этой области. Следовательно, задача состоит в создании системы

контуров с током, имеющей поле во внутренней области, но не имеющей его во внешней. В простейшем случае это могут быть две коаксиальные катушки с отличающимися радиусами  $R_1$  и  $R_2$  и с противоположными направлением тока  $I$ . В первом приближении поля этих катушек во внешней области можно полагать как поле диполей, пропорциональное  $n_{1,2}^* (IR^2)$ , где  $n_{1,2}$  — числа витков в катушках, а поле в центре катушек порядка  $In_{1,2}/R_{1,2}$ . Оптимизируя подбор параметров  $n_{1,2}$  и  $R_{1,2}$ , можно получить с хорошей степенью точности компенсацию полей диполей во внешней области и, следовательно, нечувствительность к внешней помехе.

Из вышесказанного понятно, что увеличить отношение сигнала к шуму можно различными способами, однако большинство параметров в формулах взаимно зависимы и изменение одного влечёт за собой изменение другого не всегда в лучшую сторону. И, тем не менее, возможно множество удачных реализаций, в зависимости от поставленной задачи.

## 5.2. Отношение сигнала к шуму ЯМР в земном поле

После поляризации образца для регистрации ЯМР можно производить те же действия, что и в сильнопольном ЯМР. Однако характер выключения поляризуемого поля даёт нам дополнительный способ получения ЯМР-сигнала, о чём будет сказано ниже. После подачи 90-градусного импульса амплитуду ЯМР-сигнала можно рассчитать по формуле (14).

Величину теплового шума катушки можно определить по формуле [5]:

$$u_N = 1.2 \cdot 10^{-4} \sqrt{Z_0 \delta\nu F}, \quad (24)$$

где  $u_N$  — амплитуда шума (в мкВ),  $Z_0$  — резонансное сопротивление приемного LC-контра,  $\delta\nu$  — полоса пропускания приемника,  $F$  — коэффициент шума приемника. Для реальной оценки чувствительности следует использовать отношение сигнала к шуму как  $u_{s0}/u_N$ .

В жестких условиях лаборатории, где много источников электромагнитных помех, эффективно применять толстостенный экран из немагнитного металла (алюминий, медь). В комплексе с компенсирующими обмотками приемной катушки такая система обеспечивает хорошее подавление помех. Толщина стенки экрана выбирается исходя из оценки глубины проникновения электромагнитного излучения на частотах вблизи ЯМР. Минимальная толщина определяется по формуле для глубины экспоненциального убывания плотности тока (скин-слой):  $\Delta = \sqrt{\frac{2}{\sigma\mu\omega}}$ , где  $\Delta$  — глубина, на которой плотность тока убывает в  $e$  раз,  $\sigma$  — удельная проводимость,  $\mu$  — магнитная проницаемость материала,  $\omega$  — круговая частота. Для меди, например, толщина скин-слоя для частоты ЯМР в земном поле  $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 2$  кГц составляет около 1 мм. Чтобы ослабить помеху на этой частоте в 100 раз, толщина металла должна быть около 5 мм. Размер экранирующего куба должен быть таким, чтобы создаваемый им короткозамкнутый виток вокруг катушки не сильно влиял на её добротность.

### 5.3. Предварительная поляризация

Ось приемной катушки должна быть перпендикулярна полю земли (что, вообще говоря, следует учитывать в эксперименте на разных широтах), поэтому следует рассмотреть поведение векторной суммы поля земли  $\mathbf{B}_0$  и поля поляризации  $\mathbf{B}^*$ , создаваемого приемной катушкой в процессе выключения.

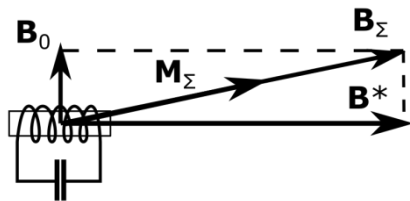


Рис. 15. Поляризация образца добавочным полем.

При включении поляризующего поля  $\mathbf{V}^*$  ядерная намагниченность растет вдоль вектора суммарного поля  $\mathbf{V}_\Sigma$  (рис. 15). Рост намагниченности  $\mathbf{M}$  описывается уравнением:

$$M(t) = M_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right),$$

где  $M_0$  — равновесная ядерная намагниченность в земном поле,  $T_1$  — время продольной (спин-решёточной) релаксации. Время поляризации обычно составляет  $3T_1 \div 4T_1$  (время, за которое намагниченность вырастает до 98% от значения максимально возможного в этом поле). Такая продолжительность поляризации при многократном повторении (накоплении) сигнала не оптимальна с точки зрения экономии суммарного времени измерения. Можно показать, (см., например, [5]), что времена поляризации порядка  $(1.0 \div 1.5)T_1$  более предпочтительны.

Схемотехнически процесс выключения может быть организован (с учётом инерционного элемента — самоиндукции катушки) с различной скоростью. При этом оказалось, (и это следует из уравнений Блоха), что, если время выключения меньше периода прецессии в поле  $\mathbf{V}_0$ , то происходит интересное явление — вектор ядерной намагниченности  $\mathbf{M}_0$  не «успевает» следить за вектором суммарного поля  $\mathbf{V}_\Sigma$ , происходит его отрыв от направления  $\mathbf{V}_\Sigma$  и после выключения  $\mathbf{V}^*$ , поскольку вектор  $\mathbf{M}_0$  остаётся почти перпендикулярным  $\mathbf{V}_0$ , возникает свободная прецессия вокруг поля  $\mathbf{V}_0$  (Рис. 16). Этот эксперимент («быстрое выключение») впервые выполнили в 1953 г [6].

Для измерений времён релаксации необходимо применение различных импульсных последовательностей. В этом случае применяют «медленное выключение», при котором поле поляризации спадает настолько медленно, чтобы намагниченность образца  $\mathbf{M}$  успевала «следить» за суммой векторов двух полей  $\mathbf{V}_\Sigma$ : поля поляризации  $\mathbf{V}^*$  и земного поля  $\mathbf{V}_0$ .

В итоге, когда поле поляризации равно нулю, намагниченность оказывается направленной вдоль вектора магнитного поля Земли, и к ней можно применять импульсные последовательности, как в традиционном ЯМР.

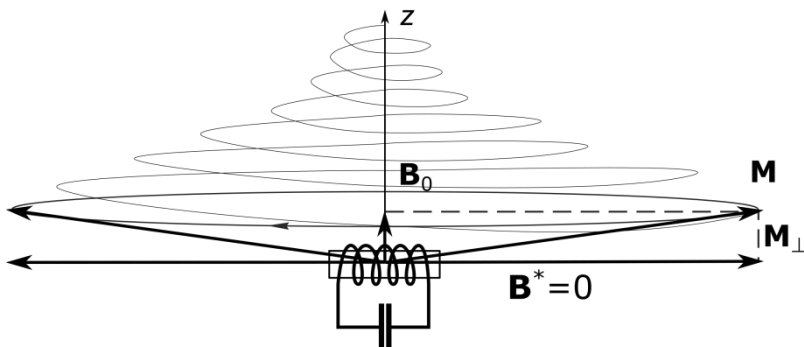


Рис. 16. Поведение ядерной намагниченности при быстром выключении поля.

#### 5.4. Вариации магнитного поля Земли

Основным препятствием для ЯМР-спектроскопии в земном магнитном поле при накоплении сигнала является нестабильность магнитного поля Земли. Различают суточные и случайные вариации (флуктуации). Суточные вариации связаны с вращением Земли и формой магнитного поля Земли, сильно вытянутым под влиянием потока заряженных частиц от Солнца (солнечного ветра) в ночную сторону планеты. Более быстрые флуктуации в большей мере зависят от неоднородности потока солнечного ветра и вспышек на Солнце и в меньшей мере — от процессов, связанных с генерацией магнитного поля внутри планеты.

Накопление сигнала подразумевает проведение  $n$  одинаковых ЯМР-экспериментов, оцифрованные данные которых на рабочей частоте (порядка 2000 Гц) складываются синфазно. При этом при нормировании амплитуды уровень шумов уменьшается в  $\sqrt{n}$  раз, что позволяет увидеть на ЯМР-спектре этих сигналов (после Фурье-преобразования) очень слабые линии или, соответственно, умень-



шать требуемый объём образца. При таком методе накопления сигнала очень важно, чтобы сигналы всех экспериментов совпадали по частоте с точностью до 0.01 Гц (при частоте ЯМР в земном поле около 2 кГц и продолжительности сигнала около 3 с). При существующих флуктуациях земного магнитного поля, особенно в лабораторных условиях (Рис. 17), когда на естественные флуктуации накладывается антропогенное влияние (электроприборы, электротранспорт и т. п.) применение такого метода накопления сигнала крайне затруднительно.

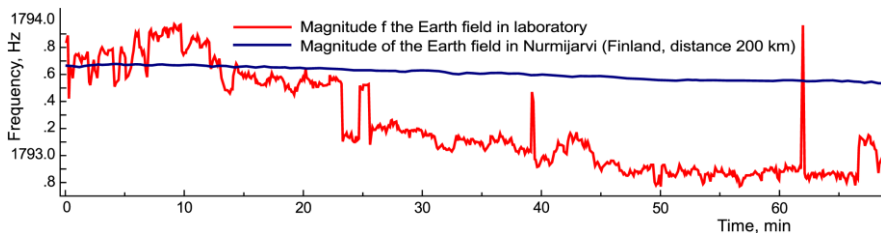


Рис. 17. Изменения земного поля в лаборатории (красная линия) и данные с вариометрической станции в Нурмиярви, Финляндия (синяя линия) в один и тот же промежуток времени (кривая сдвинута по оси ординат для наглядности).

Предпочтителен способ накопления синхронно детектированного сигнала, поскольку в ЯМР эксперименте частота в принципе известна и необходим лишь коррелированный подбор опорной частоты. При точном подборе опорной частоты для синхронного и квадратурного детектирования ЯМР-сигнала на выходе получается огибающая, спектр которой представляет собой основную линию, но на нулевой частоте. Если точно знать частоту ЯМР в момент регистрации сигнала и формировать на этой частоте опорный сигнал, то протектированные сигналы или их спектры будут пригодны для сложения в процессе накопления. Реализация такого метода была применена для регистрации сравнительно коротких ЯМР-сигналов в земном поле и описана в [7]. Впоследствии в СПбГУ метод был усовершенствован и запатентован для применения в ЯМР-спектроскопии высокого разрешения, где требования к точности частоты на порядок выше. С этой целью для автоматической подстройки опорной частоты к частоте резонанса

используются два близко расположенных ЯМР-датчика, в одном из которых находится исследуемый образец, а в другом, опорном, — жидкость, ЯМР-спектр которой даёт одну тонкую и сильную линию. Регистрация ЯМР-сигналов в двух датчиках производится одновременно. Сигнал с опорного датчика подвергается обработке и из него выделяется частота ЯМР. Затем формируется опорный сигнал на этой частоте, который применяется к сигналу второго датчика в случае квадратурного детектирования.

### 5.5. Локальная неоднородность поля

Эксперименты в земном магнитном поле обычно проводят в загородных условиях, вдали от промышленных объектов. При необходимости проведения экспериментов в обычной лаборатории, где много оборудования, содержащего ферромагнитные элементы, формирующих искажение исходного поля земли, (даже бетонные стены в основании имеют конструкцию из железной арматуры), магнитное поле в таких условиях теряет свою уникальную однородность. Однако существуют методы компенсации таких неоднородностей. Различают **пассивную** и **активную** компенсацию.

Пассивная состоит в нахождении положения небольших ферромагнитных предметов около датчика, которые компенсируют исходную неоднородность.

Активная компенсация неоднородности представляет собой систему так называемых колец Максвелла. В отличие от пары колец Гельмгольца с одинаковым направлением токов, расстояние между которыми выбирается равным диаметру колец и создающих в их центре высокооднородное поле (см. об этом, например, [8]), расстояние между кольцами Максвелла равно  $D\sqrt{3}$ , а направление токов противоположно ( $D$  — диаметр колец). При этом в центральной области колец, где должен находиться образец, создаётся градиент постоянно поля, величина и знак которого может регулироваться таким образом, чтобы компенсировать градиент, созданный условиями лабора-

тории. Обычно неоднородность первого порядка устраняется при совпадении оси системы катушек Максвелла с вектором магнитного поля Земли. Критерием подбора величины тока и его направления является максимальное значение  $T_2^*$ . Неоднородности высших порядков обычно очень малы и их можно не компенсировать при условии, что искажающие ферромагнитные объекты расположены не ближе 2 м к датчику с образцом. Оригинальная эффективная система компенсации неоднородности магнитного поля Земли в лабораторных условиях, состоящая из прямоугольных катушек, описана в [9].

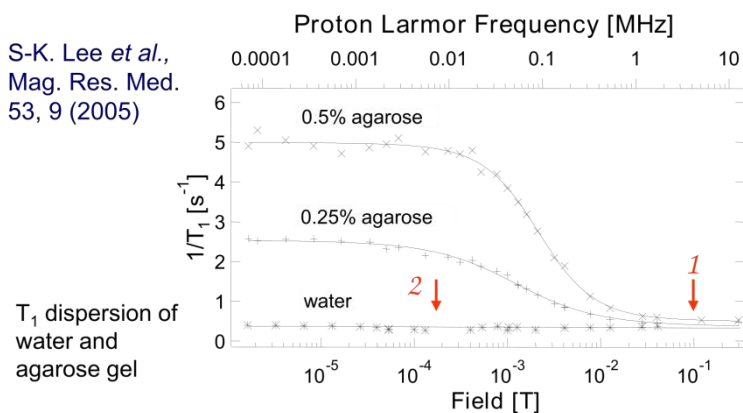


Рис. 18. Иллюстрация из работы [10], показывающая, что времена релаксации  $T_1$  воды в агарозе ничтожно мало отличаются в сильных полях, а в слабом поле различаются на порядки сильнее.

## 5.6. Измерение времени релаксации

Времена релаксации, как видно из Рис. 14, могут в некоторых случаях сильно зависеть от частоты резонанса, что является дополнительным стимулом для сравнительного анализа в сильных и слабых полях. Такая зависимость проявляется, как следует из Рис. 14, для молекул жидкостей с малой подвижностью, т.е. с большими временами корреляции  $\tau$  (биомолекулы или их растворы, жидкости в пористых средах и т.п.). Наглядный пример приведён в [10], где показаны зависимости времён релаксации воды в агарозе от поля (Рис. 18). Этот пример, в частности, демонстрирует преимущества низкочастотной

ЯМР-томографии перед традиционной, когда релаксационный контраст изображений в низком поле оказывается более выраженным.

Методики измерения времён релаксации  $T_1$  и  $T_2$  в земном поле такие же, как и в сильных полях, однако, из-за наличия предварительной поляризации при измерении  $T_1$  появляется возможность исследовать зависимость  $T_1$  от поля поляризации аналогично Рис. 18 (см. лабораторную работу). Пример измерения  $T_2$  с использованием спинного эха в градиенте поля представлен на Рис. 19.

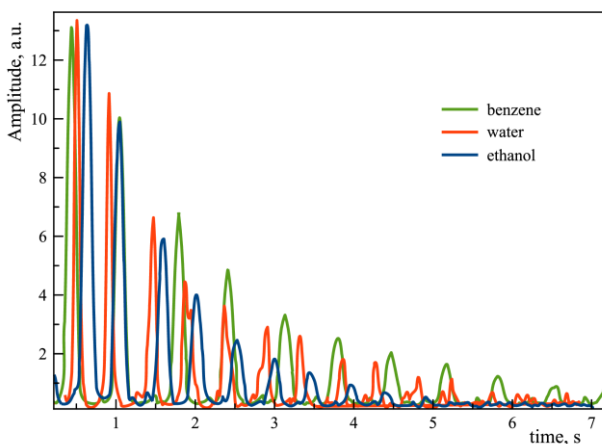


Рис. 19. Сравнение экспериментов с тремя разными жидкостями (бензол — зелёный, вода — красный, этанол — синий) для определения времени релаксации  $T_2$  методом Карра—Перселла в земном магнитном поле (образцы недегазированы, то есть не удалён растворённый из воздуха парамагнитный кислород). Условия экспериментов: объём образцов 130 мл, при комнатной температуре, индукция поляризирующего поля 250 Гс, без накопления сигналов.

## 5.7. ЯМР с внешним датчиком

Рассмотренные до сих пор ЯМР эксперименты подразумевали расположение образца внутри приемной катушки. Однако для целей промышленного анализа в ряде случаев представляет интерес возможность получить сигнал ЯМР для анализа от образца вне приемной катушки. Области применения таких систем различны: анализ содержания жидкости в природных пористых средах, поиск воды на боль-

ших глубинах в засушливых районах, идентификационный анализ жидкостей в закрытых пластиковых объёмах и т.п. Ярким примером является промышленное применение приборов ЯМР для анализа водо- и нефтесодержания при бурении нефтеносных скважин (ядерный магнитный каротаж). Отметим, что в сильнополюсной ЯМР-томографии применение внешних датчиков является стандартным, однако в поле Земли требуется разработка новых конструкций с учётом требуемой помехоустойчивости.

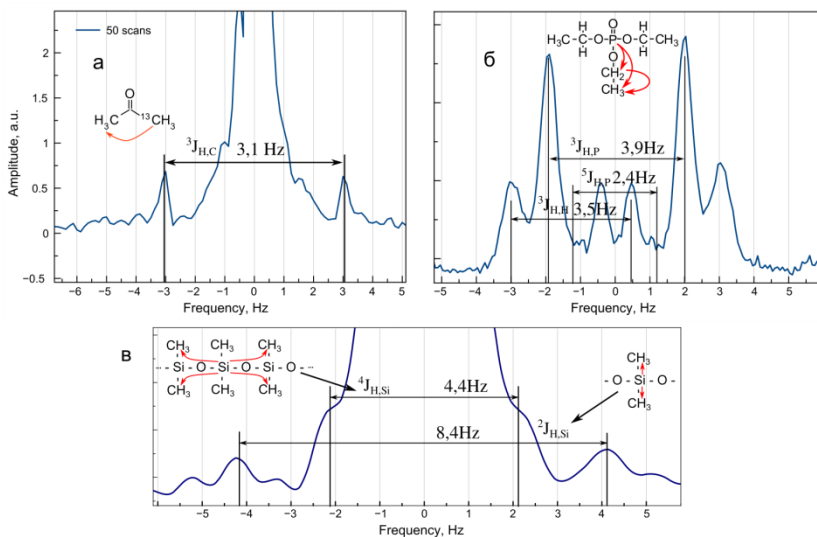


Рис. 20. ЯМР-спектры жидкостей в земном поле с константами КССВ: уксусной кислоты (а), триэтилфосфата (б), полиметилсилоксана (в).

### 5.8. ЯМР-спектроскопия в земном поле

Спектры ядерного магнитного резонанса в таких слабых полях, как земное, не обнаруживают химических сдвигов. Электронное экранирование, пропорциональное внешнему полю, настолько слабо, что эффект от него не превосходит ширины спектральной линии. Тем не менее, для ряда жидкостей ЯМР-спектры в земном поле для целей идентификационного анализа могут быть информативны. Молекулы

этих веществ должны содержать неэквивалентные ядра, в этом случае на спектрах проявляются косвенные спин-спиновые взаимодействия (КССВ), величина которых однозначно связана со структурой молекул. Величины расщеплений спектральных линий, обусловленные этими взаимодействиями, не зависят от напряженности магнитного поля, следовательно, в слабом поле для их оценки требуется меньшая относительная разрешающая способность прибора и реализуется большая точность. Примеры таких спектров, полученные в СПбГУ на кафедре ядерно-физических методов исследования с помощью спектрометра в поле Земли, приведены на Рис. 20.

## **6. Примеры количественного анализа с помощью ЯМР**

Как было указано, информация о количестве и строении тех или иных молекулярных образований может быть получена на основе регистрации амплитуды сигналов, спектров и релаксационных характеристик. Важными достоинствами метода ЯМР являются неразрушаемость образцов и бесконтактность анализа.

По спектрам ЯМР, которые характерны для каждого вещества как отпечаток пальцев у человека, можно решать аналитические задачи типа.

- 1) Идентификация органических соединений. Установление или подтверждение их структуры (вплоть до весьма сложных биомолекул).
- 2) Количественное определение концентрации органических соединений в сложных смесях по площадям (интегралам) под соответствующими компонентами спектра.
- 3) Изучение комплексообразования и динамических равновесий, конформационных превращений, таутомерии, меж- и внутримолекулярных превращений и т. д.

Основными достоинствами ЯМР-спектроскопии высокого разрешения как аналитического метода являются высокая селективность, отсутствие необходимости в специфических стандартных образцах. Ограничением широкого применения ЯМР-спектро-

скопии высокого разрешения является высокая стоимость высокопольных спектрометров.

Приведем несколько примеров решения аналитических задач, которые можно реализовать с помощью относительно простой аппаратуры, которая выпускается в мире и Российской Федерации (так называемых релаксометров).

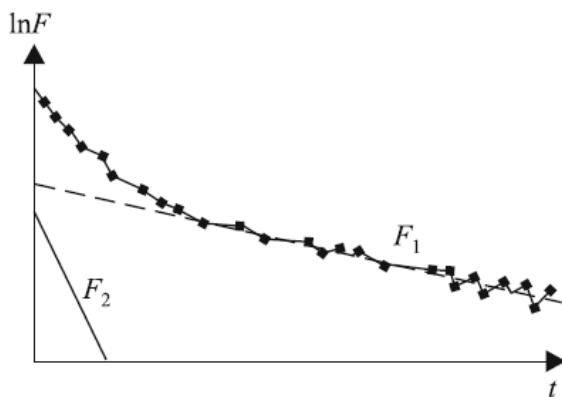


Рис. 21. Пример двухкомпонентной релаксационной зависимости.

### 6.1. Количественный анализ по амплитуде сигнала свободной прецессии (ССП)

В основе способа лежит прямая пропорциональность амплитуды ССП после одиночного радиочастотного импульса (см. формулу (14)). Начальная амплитуда ССП даёт информацию о валовом содержании ядер, выбранных для исследования. Абсолютное содержание ядер определяется после калибровки коэффициента передачи приёмного тракта с помощью эталонных образцов. Однако предъявляемые в настоящее время требования к точности количественного анализа делают необходимым учёт возможных (даже небольших) вариаций параметров, входящих в формулу (14). Например, изменение температуры вызывает изменение ядерной намагниченности  $M_0$ , добротности приёмного контура  $Q$ ; различная электропроводность образцов приводит к неконтролируемым вариациям добротности  $Q$ , и так далее, что в конечном итоге понижает точность измерения. Для исключения

этих нежелательных эффектов, необходимо, чтобы эталонный образец находился в датчике одновременно с исследуемым, но тогда встаёт проблема разделения сигналов. Её можно решить, если в эталоне и исследуемом образце времена спин-спиновой релаксации заметно отличаются. Пример такой зависимости приведён на Рис. 21. Разлагая зависимость на компоненты ( $F_1$  и  $F_2$ ), можно получить необходимую информацию.

Интересный вариант ЯМР-анализа содержания алюминия и натрия в глинозёмном производстве (алюминиевая промышленность) был разработан в СПбГУ. Производственный раствор содержит раствор глинозёма в щёлочи. Частоты ЯМР при одном значении магнитного поля для ядер  $^{23}\text{Na}$  и  $^{27}\text{Al}$  очень близки. В датчике сигналов ЯМР размещены проточный канал с производственной смесью и дополнительный эталонный образец с раствором  $\text{K}^{81}\text{Br}$  известной концентрации (резонанс  $^{81}\text{Br}$  также близок к резонансам  $^{23}\text{Na}$  и  $^{27}\text{Al}$ ). Релаксометр последовательно переключается по трём частотным каналам через 20 с, в течение которых сигналы накапливались для повышения точности отсчёта (Рис. 22). Таким образом, анализ одной пробы длился 1 минуту (стандартный химический анализ длится примерно 30 минут). Прибор был испытан на Павлодарском алюминиевом заводе.

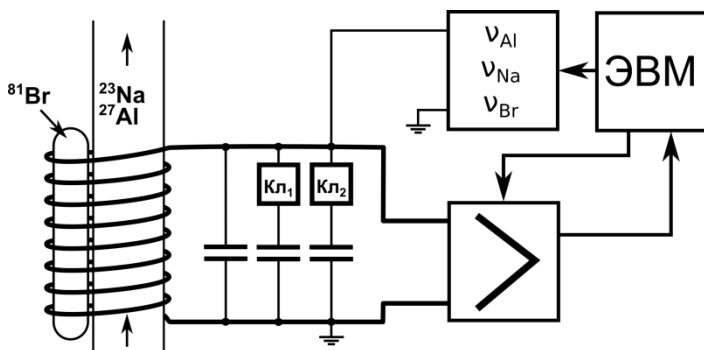


Рис. 22. Схема переключения частотных каналов релаксометра при постоянном нахождении эталонного образца ( $^{81}\text{Br}$ ) и проточном канале для исследуемой смеси ( $^{23}\text{Na}$  и  $^{27}\text{Al}$ ) в датчике сигналов ЯМР.



Другой примером успешного применения количественного анализа с помощью ЯМР является разработка в нашей стране (г. Краснодар) экспрессного метода определения содержания воды и масла в семенах масличных культур и продуктов их переработки (жмыха и шрота). Были разработаны анализаторы масличности и влажности, которые используются для оперативного контроля качества семян на элеваторах и предприятиях масло-жировой промышленности. Кроме того, этот способ может быть использован в селекционной работе, поскольку позволяет исследовать отдельные экземпляры семян (напомним, что ЯМР-анализ является бесконтактным и неразрушающим). Традиционные лабораторные способы анализа масличности и влажности семян, основанные на измерении потери массы образца после экстрагирования и сушки, несмотря на удовлетворительную точность, имеют ряд существенных недостатков. Наиболее серьёзными из них являются большая длительность анализа и необходимость работать с токсичными веществами.

Релаксационная кривая ядер  $^1\text{H}$  (протонов) в рассматриваемом случае состоит приблизительно из двух экспонент (Рис. 21). Различие во временах релаксации происходит из-за разной молекулярной подвижности в компонентах (см. формулы (21)–(23)). Процедура проведения анализа сводится к выделению из суммарного сигнала компонент, относящихся к воде и маслу. В датчике сигналов ЯМР располагаются также пружинные весы, показания которых поступают на ЭВМ для определения процентного содержания компонентов. Вся процедура занимает 2–3 минуты.

В качестве следующего примера приведём изучение коллекторских свойств горных пород и состояния в них поровой жидкости, что имеет решающее значение для научно-обоснованной разведки и разработки нефтегазовых месторождений. Метод ЯМР даёт возможность непосредственно оценивать количество водородсодержащей жидкости (вода, нефть) в образце (керне) и характер её взаимодействия с поверхностью пор. Наиболее надёжные результаты получены при оценке количества жидкости, содержащейся в поровом пространстве

(пористость), которое определяется по амплитуде сигнала ЯМР. Однако важным моментом является изучение «связанности» флюидов (жидкостей, насыщающих породу) с поверхностью твёрдого тела. От этого обстоятельства, в конечном счёте, зависит реальное количество извлекаемой нефти. «Связанность» флюидов оценивают, исходя из релаксационных характеристик (уменьшение подвижности вызывает сокращение времён релаксации (см. формулы (21)–(23)).

Возможны два варианта опытов.

- Исследование экстрагированных кернов, то есть анализ сигналов ЯМР воды, насыщающей предварительно экстрагированный керн, с целью получения информации о пористости и количестве связанной воды.
- Исследование неэкстрагированных кернов, когда используется сигнал от протонов воды и нефти (прямая оценка нефтеводонасыщенности).

## 6.2. Релаксационный анализ

Способы количественного анализа, основанные на измерении чисто релаксационных характеристик, обычно не требуют калибровки (но могут потребовать контроля некоторых условий эксперимента). Достоинством релаксационного способа следует отнести и то, что однородность магнитного поля, в котором проводится исследование, может быть на несколько порядков хуже, чем в случае реализации возможностей ЯМР высокого разрешения. Это позволяет комплектовать приборы более компактными и дешёвыми магнитами.

Метод ЯМР-релаксации может с успехом использоваться для регистрации присутствия парамагнитных веществ в жидких средах. Его применение основано на сильной зависимости времён спин-решёточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации от концентрации парамагнитных компонентов. Действительно, например, из формулы (23) следует, что если ядро взаимодействует не с соседним ядром, а с неспаренным электроном, то скорость релаксации резко возрастает (гиромагнитное отношение электронов в  $10^3$  раз больше, чем у любо-

го ядра). Формула (23) отражает парные взаимодействия. Поэтому следует учесть концентрацию парамагнитного компонента, и выражение (23) может быть преобразована к виду:

$$1/T_1 = 1/T_2 A\mu_p 2N_0, \quad (25)$$

где  $\mu_p$  — магнитный момент парамагнитной частицы;  $N_0$  — число парамагнитных частиц в единице объёма;  $A$  — коэффициент, включающий универсальные постоянные и параметры ядер и среды. Обычно вклад (25) в скорость релаксации ядер  $^1\text{H}$  становится преобладающим уже при концентрациях парамагнетика порядка  $10^{-3}$  моль/л, и прямая пропорциональность между измеряемой скоростью релаксации и концентрацией парамагнетика сохраняется до 2–4 моль/л (когда становится существенным взаимодействие парамагнитных частиц между собой), то есть метод имеет удовлетворительную чувствительность и обладает большим динамическим диапазоном. Если присутствуют парамагнитные компоненты нескольких типов, то ЯМР регистрирует суммарный эффект, не дифференцируя их. Поэтому метод применим, если 1) заведомо известно, что присутствует парамагнитный компонент только одного сорта, 2) один из компонентов имеет эффективный магнитный момент значительно больше, чем у других (например,  $\text{Gd}^{3+}$  среди остальных лантаноидов), 3) соотношение между компонентами одинаковое при всех концентрациях.

## Заключение

Диапазон задач, решаемых с помощью простых приборов ЯМР охватывает, кроме описанных выше, такие отрасли, как химическая, пищевая, полимерная, парфюмерная, медицинская и фармацевтическая и др. Среди них можно перечислить: определение содержания твёрдых жиров в пищевых маслах и жирах; исследование состояния жидких систем, включая нефтяные и жировые эмульсии, водные растворы; определение содержания водорода в топливе; определение содержания жира и воды в шоколаде, сухом молоке, сыре и других продуктах питания; определение степени вулканизации и анализ струк-

турных свойств эластомеров. Методики экспресс-анализа (во многих случаях анализ занимает несколько минут) на основе импульсного ЯМР позволяют повысить качество контроля сырья и продуктов нефтехимических и биотехнологических процессов, дают потенциальную возможность проводить анализ в потоке, во взрывоопасных и токсических зонах.

Приборы типа ЯМР-анализатор выпускаются в России (например, «Спин Трэк», «Хроматэк-Протон 20М», г. Йошкар-Ола; ЯМР-002РС, г. Казань и др.) и за рубежом («Minispec» (Bruker), «Spinsolve» (Magritek), «GeoSpec» (OxfordInstruments) и др.)

В заключение отметим, что уникальными возможностями для количественного анализа обладает ЯМР в магнитном поле Земли. С точки зрения ЯМР магнитное поле Земли имеет две особенности:

1) малую величину ( $\approx 0,5$  Гс), что определяет, согласно (3), низкую резонансную частоту ( $\approx 2$  кГц), а это, в свою очередь, даёт возможность регистрировать сигналы ЯМР даже от жидкостей, заключённых в широко применяемых в пищевой промышленности алюминиевых (толщиной 0,1–0,2 мм) банках (скин-слой проникновения электромагнитных волн на этой частоте составляет примерно 2 мм);

2) высокую однородность, что позволяет исследовать вещество в закупоренных больших контейнерах (бутылки и канистры в заводской упаковке);

3) при условии компенсации флуктуаций земного поля возможно получать КССВ ЯМР-спектры высокого разрешения с линиями взаимодействия протонов с углеродом  $^{13}\text{C}$ , то есть идентифицировать органические жидкости.

## Литература

1. П. М. Бородин, А. В. Мельников, А. А. Морозов, Ю. С. Чернышёв. Ядерный магнитный резонанс в земном поле. Л. 232 с. 1967.
2. Квантовая радиофизика. Магнитный резонанс и его приложения. СПб, 2009. Изд. 2-е, испр. и доп. 706 с. Под ред. В. И. Чижика (Коллектив авторов).

3. В.И. Чижик. Ядерная магнитная релаксация. СПб, 2004. Изд. 3-е. 388 с.
4. Vladimir I. Chizhik, Yuri S. Chernyshev, Alexey V. Donets, Viatcheslav Frolov, Andrei Komolkin, Marina G. Shelyapina. *Magnetic Resonance and Its Applications*. 2014, Springer-Verlag. 782 pp.
5. Vladimir I. Chizhik, Pavel A. Kupriyanov & George V. Mozzhukhin. *NMR in Magnetic Field of the Earth: Pre-Polarization of Nuclei with Alternating Magnetic Field*. . 45. 641–651. 2014.
6. M. Packard, R. Varian. Free nuclear induction in the earth's magnetic field. *Physical Review*, 93. 941. 1954.
7. Mohorič, G. Planinšič, M. Kos, A. Duh, J. Stepišnik. *Magnetic Resonance Imaging System Based on Earth's Magnetic Field*. *Instrumentation science and technology*. 6. 665–667. 2004.
8. Б. М. Яновский. *Земной магнетизм. Учеб. пособие*. Изд. 4-е, перераб. и доп. Под ред. В. В. Металловой. — Л.: Ленингр. ун-т. 592 с. 1978.
9. П. А. Куприянов, К. А. Дмитриев, А. В. Чижик. О некоторых усовершенствованиях регистрации ядерного магнитного резонанса в земном поле. *Вестник СПбГУ*. Сер. 4. (61). 59–69. 2016.
10. S. Lee, M. Möle, W. Myers, N. Kelso, A. Trabesinger, A. Pines, J. Clarke. SQUID-Detected MRI at 132  $\mu\text{T}$  with  $T_1$  weighted contrast established at 10  $\mu\text{T}$  – 300 mT. *Magnetic Resonance in Medicine*. 53. 9–14. 2004.

## Лабораторные работы

### **Лабораторная работа №1. Влияние парамагнитных примесей на скорость магнитной релаксации ядер водорода (протонов) воды**

#### **1.1 Цель работы**

Освоить ЯМР-релаксационный метод количественной оценки содержания парамагнитных веществ в жидких средах и методику приготовления образцов.

#### **1.2 Задача работы.**

Получить концентрационную зависимость скорости релаксации  $R_1 = 1/T_1$  протонов воды в растворе парамагнитной соли (по выбору преподавателя) в интервале концентраций 0.001–0.1 м/л. Далее, по данным измерений получить количественную оценку релаксационной эффективности данного иона  $R_{эфф}$  [ $\text{с}^{-1}\text{м}^{-1}$ ]. Для измерений времени  $T_1$  использовать импульсные последовательности  $[90^\circ - \tau - 90^\circ]$  и  $[180^\circ - \tau - 90^\circ]$  (подробнее об этом см. методическое руководство «Ядерная магнитная релаксация и импульсный ядерный магнитный резонанс», изд. «СОЛО», СПбГУ, 2007.)

#### **1.3 Приготовление образцов**

Для растворов используется дистиллированная вода и кристаллогидраты парамагнитных солей  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и другие. При расчете концентраций необходимо учесть наличие кристаллизационной воды. По рекомендации преподавателя первоначально готовится раствор с максимальной концентрацией в объёме порядка 10 мл. В дальнейшем все последующие концентрации могут быть получены из исходной путём разбавления. Необходимый объём для размещения в стандартной ампуле релаксометра с диаметром 10мм должен быть порядка 0.5 мл.

#### **1.4 Порядок выполнения работы**

При проведении измерений на лабораторном релаксометре BRUKER SXP-100 (или «ЭХО-12») может быть использована встроенная программа с автоматической обработкой логарифмической за-

висимости экспериментальных данных. Однако прибор позволяет фиксировать исходный массив данных амплитуд сигналов ЯМР и соответствующих интервалов  $\tau$  в текстовом файле для последующей самостоятельной обработки с помощью программ «Origin» и «Matlab», представив их в координатах  $[\lg A(\tau) - \tau]$ .

### **1.5 Содержание отчёта**

- а) Постановка задачи.
- б) Метод измерения (краткое описание).
- в) Таблицы данных измерений.
- г) Графики, формулы и результаты вычислений с оценкой погрешностей.

## **Лабораторная работа №2. Определение валового содержания определённых изотопов в исследуемом образце**

### **2.1 Цель работы**

Освоение методов количественной оценки содержания малых примесей в растворах по данным накопления импульсных сигналов ЯМР.

### **2.2 Задача работы**

Для многих технологических процессов используется вода, в молекулах которой изотоп водорода  $^1\text{H}$  замещен изотопом  $^2\text{H}$  (так называемая «тяжёловодородная вода»,  $\text{D}_2\text{O}$ ). Тяжёловодородная вода также часто используется как растворитель во многих научных исследованиях, в частности, в области ЯМР. Промышленность (в результате довольно сложного технологического процесса) поставляет  $\text{D}_2\text{O}$  с примесью  $\text{H}_2\text{O}$  порядка 0.1–0.5%. Однако в некоторых случаях присутствие следов легкой фракции может оказаться критичным. Задача данной работы состоит в оценке количества примеси легкой воды по величине сигнала ЯМР (ССИ) после  $90^\circ$ -го импульса.

### **2.3 Приготовление образцов**

Для количественной оценки потребуются контрольные взвешивания на аналитических весах ЯМР-ампулы (пустой и с навеской тяжёлой воды порядка 0.5 - 1.0 г).

### **2.4 Порядок выполнения работы**

При проведении измерений на лабораторном релаксметре BRUKER SXP-100 может быть использована встроенная программа  $[(90^\circ - \tau)_n]$ .

Ожидаемая величина сигнала ЯМР  $A_{\text{ямп}}$  достаточно мала, поэтому в данном релаксметре используется программа накопления и соответствующего усреднения по заданному числу синхронных накоплений ( $n$ ). Другой важный параметр эксперимента — временной интервал ( $\tau$ ) между импульсами  $90^\circ$ , возбуждающими сигналы ССИ. На этом интервале происходит восстановление равновесной намагниченности  $M_0$  по закону  $M(\tau) = M_0 (1 - \exp(-\tau/T_1))$ , поэтому для правильной фиксации величины сигнала ЯМР важно установить значение  $\tau \gg T_1$ . Нетрудно убедиться, что достаточно выполнить  $\tau \approx (5-7) T_1$ . Величина  $T_1$  может быть получена из отдельного эксперимента (см. лаб. работу №1). Для количественной оценки содержания предлагается построить калибровочную зависимость  $A_{\text{ямп}}$  от содержания небольших количеств легкой воды ( $m_1, m_2, \dots$  по 20–30 мг) и построения графика  $A_{\text{ямп}}$  ( $m_n$ ) с последующей аппроксимацией к исходной.

## **2.5 Содержание отчёта**

- а) Постановка задачи
- б) Метод измерения (краткое описание).
- в) Таблицы данных измерений
- г) Графики, формулы и результаты вычислений с оценкой погрешностей.

## **Лабораторная работа №3. Качественный и количественный анализ примесей**

### **3.1 Цель работы**

Освоение метода идентификации содержания примесей в растворах по данным спектров высокого разрешения ЯМР.

### **3.2 Задача работы**

При производстве моющих средств на основе поверхностноактивных веществ (ПАВ), содержащих длинноцепочечные углеводородные цепи возможно появление примесей с фторсодержащей орга-



ной. Задачей работы является идентификация возможной структуры фторсодержащей молекулы по данным интегрального анализа спектра ядер  $^{19}\text{F}$  в водном растворе ионогенного ПАВ.

### **3.3 Порядок выполнения работы**

Измерения выполняются на лабораторном релаксометре BRUKER SXP-100 с использованием встроенной программы  $[(90^\circ - \tau)_n]$ .

Ожидаемая величина сигнала ЯМР  $A_{\text{ЯМР}}$  достаточно мала, поэтому в данном релаксометре используется программа накопления и соответствующего усреднения по заданному числу синхронных накоплений ( $n$ ).

После стандартной процедуры настройки прибора по ядру водорода производится перестройка частоты генератора и датчика ЯМР на ядро  $^{19}\text{F}$ . Осуществляется поиск сигнала ЯМР от эталонного образца с большим содержанием фтора. После этого осуществляется поиск сигнала от исследуемого образца, оптимизируются параметры приемного тракта и оцифровки сигнала. Программное обеспечение релаксометра позволяет выполнить Фурье-анализ сигнала и интегрирование линий спектра. По данным интегралов делаются выводы о количественном соотношении функциональных групп в молекуле.

### **3.4 Содержание отчёта**

- а) Постановка задачи
- б) Метод измерения (краткое описание).
- в) Таблицы данных измерений
- г) Графики, формулы и результаты вычислений с оценкой погрешностей.

## ***Лабораторная работа № 4. Поиск сигнала ЯМР от ядер водорода в земном магнитном поле***

### **4.1 Цель работы**

Изучить специфику ЯМР-эксперимента в слабом магнитном поле.

### **4.2 Задача работы**

Определить частоту Лармора для протонов в земном магнитном поле, настроить входной контур на полученную частоту, компенсировать локальную неоднородность поля в пределах образца. Получить ЯМР-сигнал с приемлемым отношением сигнала к шуму.

#### **4.3 Порядок выполнения работы**

Вставить в приёмную катушку калибровочный образец (дистиллированная вода или раствор с парамагнетиком)

Найти по ЯМР-спектру ненастроенного прибора линию резонанса протонов. Если линия не обнаруживается, повернуть датчик на 90 градусов вокруг вертикальной оси.

Убедиться в обнаружении сигнала путём изъятия образца из датчика или отключения поляризации.

Настроить прибор на найденную частоту ЯМР

Для получения максимальной начальной амплитуды сигнала намагниченность в начале прецессии должна иметь угол 90 градусов относительно земного магнитного поля. Для этого необходимо сориентировать датчик перпендикулярно вектору земного поля путём поворота вокруг вертикальной оси. Необязательно знать точное направление земного магнитного поля. При достижении необходимого угла поворота датчика начальная амплитуда сигнала станет максимальной.

Выполнить компенсацию локальной неоднородности земного поля имеющимися средствами (пассивно или активной системой катушек) по максимальной продолжительности сигнала ( $\max T_2^*$ ).

Определить отношение сигнала к шуму.

#### **4.4 Содержание отчёта**

- а) Постановка задачи
- б) Описание процесса настройки прибора
- в) Спектры, полученные при поиске линии
- г) Изображения сигнала или спада свободной индукции (огibaющая сигнала)
- д) Оценку отношения сигнала к шуму.

## Лабораторная работа № 5. Измерение времени релаксации $T_1$ в поле Земли и поляризуемом поле

### 5.1 Цель работы

Научиться измерять время релаксации  $T_1$  с учётом специфики ЯМР-эксперимента в слабом магнитном поле

### 5.2 Задача работы

Измерить времена релаксации  $T_1$  для дистиллированной воды, раствора парамагнетика, бензола, этилового спирта в земном поле и поле поляризации. Сравнить значения времён релаксации для одной жидкости в разных полях, разных жидкостей в одном поле, сделать выводы.

### 5.3 Порядок выполнения работы

Необходимость поляризации для регистрации ЯМР в поле Земли позволяет несколько упростить импульсную последовательность для измерения времени спин-решёточной релаксации. Схема эксперимента показана на рис. 23. Намагниченность в поле поляризации приобретает значение  $M_0$ , после выключения поляризации намагниченность спадает по закону:

$$M(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_1}}. \quad (26)$$

Поэтому логично измерять амплитуду спустя некоторое время после окончания поляризации. Меняя время между окончанием поляризации и 90-градусным импульсом, строят зависимость, по которой вычисляют время релаксации  $T_1$ .

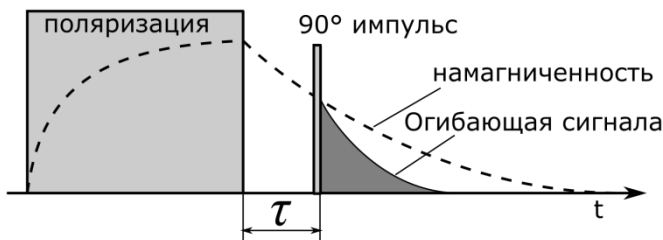


Рис. 23. Схема эксперимента для измерения времени релаксации  $T_1$  в земном поле. Строится зависимость максимальной амплитуды ЯМР-сигнала от параметра  $\tau$ . Пунктирной линией показана эволюция намагниченности образца.

Предварительная поляризация предоставляет возможность измерить  $T_1$  и в поле поляризации. Для этого изменяют продолжительность поляризации, и тогда зависимость величины намагниченности от времени поляризации приобретает вид (26). Проводить такой эксперимент возможно при быстром выключении поляризации без 90-градусного импульса (рис. 24)

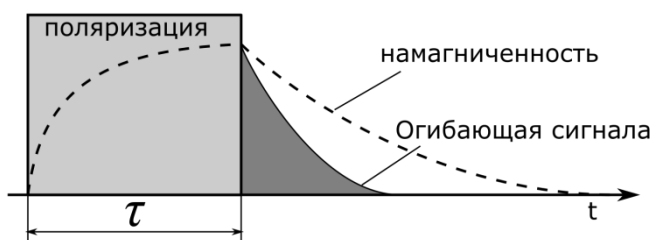


Рис. 24. Схема эксперимента для измерения времени релаксации  $T_1$  в поле поляризации. Строится зависимость максимальной амплитуды ЯМР-сигнала от параметра  $\tau$ . Пунктирной линией показана эволюция намагниченности образца.

## 5.4 Содержание отчёта

- а) Постановка задачи.
- б) Описание процесса измерения времени релаксации  $T_1$ .
- в) Данные измерений.
- г) Графики, формулы, вычисленные значения с оценкой погрешностей.

## Лабораторная работа № 6. Измерение времени релаксации $T_2$ в земном поле

### 6.1 Цель работы

Освоить метод спинового эха и метод Карра—Перселла

### 6.2 Задача работы

Методом Карра—Перселла определить времена релаксации  $T_2$  для дистиллированной воды, раствора парамагнетика, бензола и этилового спирта в земном поле.

### **6.3 Порядок выполнения работы**

Для наблюдения эха Хана необходимо убрать компенсацию неоднородности поля, а иногда даже вводить дополнительную неоднородность, чтобы, например, в методе Карра—Перселла участки сигнала с эхом не перекрывались друг с другом (рис. 19).

### **6.4 Содержание отчёта**

- а) Постановка задачи.
- б) Описание процесса измерения времени релаксации  $T_2$ .
- в) Данные измерений.
- г) Графики, формулы, вычисленные значения с оценкой погрешностей.

## **Лабораторная работа № 7. Получение ЯМР-спектров высокого разрешения в земном поле**

### **7.1 Цель работы**

Научиться подбирать и подготавливать образцы для получения ЯМР-спектров в земном поле, обрабатывать и интерпретировать полученные ЯМР-спектры.

### **7.2 Задача работы**

Получить спектры для 100 мл:

- а) фторсодержащих жидкостей: трифторуксусной кислоты, 2,2,2-трифторэтанола, фторбензола при настройке прибора на частоту протонов и частоту фтора;
- б) фосфорсодержащих жидкостей: триметилфосфата, триэтилфосфата;
- в) кремнийсодержащих жидкостей: гексаметилдисилоксан или гексаметилдисилазан, полиметилсилоксан (предварительно нагреть до  $+40^\circ\text{C}$ ).

### 7.3 Порядок выполнения работы

Работа требует тщательной настройки прибора (см. лабораторная работа 4). Время  $T_2^*$  для образца с дистиллированной водой 100 мл должно быть не менее 1 с. Для визуальной оценки можно пользоваться следующим наблюдением: при отношении сигнала к шуму 20:1 сигнал сливается с шумовой дорожкой на отметке 3 с.

Для фтор- и фосфорсодержащих жидкостей достаточно однократного сигнала, так как природное содержание изотопов  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  со спином ядра 1/2 составляет 100%.

Для кремнийсодержащих жидкостей требуется накопление сигнала. Для получения линий взаимодействия протонов с ядрами изотопа  $^{29}\text{Si}$  с природным содержанием около 4% достаточно 16 повторений. Без компенсации влияния флуктуации земного поля в лабораторных условиях, возможно, потребуется несколько попыток, чтобы получить приемлемый накопленный сигнал.

### 7.4 Содержание отчёта

а) Постановка задачи.

б) Описание настройки прибора с итоговым графиком сигнала или его огибающей от калибровочного образца с дистиллированной водой и рассчитанным значением  $T_2^*$ .

в) Спектры жидкостей с измеренными значениями КССВ. Пояснения к расщеплениям линий протонов и фтора. Для фторсодержащих жидкостей привести значения частот протонов и фтора.