

Радиоспектроскопия

Чарная Елена Владимировна

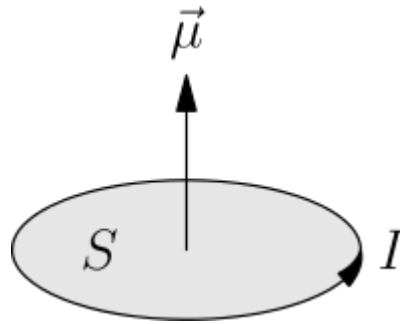
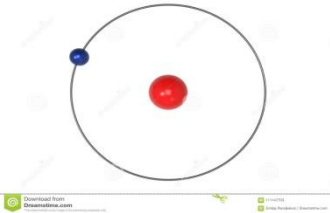
+7 911 7928738

В. М. МИКУШЕВ
Е. В. ЧАРНАЯ

ЯДЕРНЫЙ
МАГНИТНЫЙ
РЕЗОНАНС
В ТВЕРДОМ
ТЕЛЕ



Магнитный момент ядер и электронов



Магнитный момент в классической физике $\mu=IS$

Магнитный момент ядра однозначно связан со спином ядра.

$$\vec{I} \quad I$$

$$\hat{I}^2 |n, I, m\rangle = I(I+1) |n, I, m\rangle$$

$$m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$$

$$\hat{I}_z |n, I, m\rangle = m |n, I, m\rangle$$

Всего $2I+1$ значений

Nuclide	Nuclear spin I	Magnetic moment μ in μ_N
n	1/2	-1.9130418
p	1/2	+2.7928456
$^2\text{H(D)}$	1	+0.8574376
^{17}O	5/2	-1.89279
^{57}Fe	1/2	+0.09062293
^{57}Co	7/2	+4.733
^{93}Nb	9/2	+6.1705

Спин водорода равен 1/2

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$$

Для водорода (протона) $\gamma = 42.57$ МГц/Тл

Ядерный магнетон

$$\beta_n = e\hbar / 2m_p c = 5.5 \cdot 10^{-24} \text{ erg / G}$$

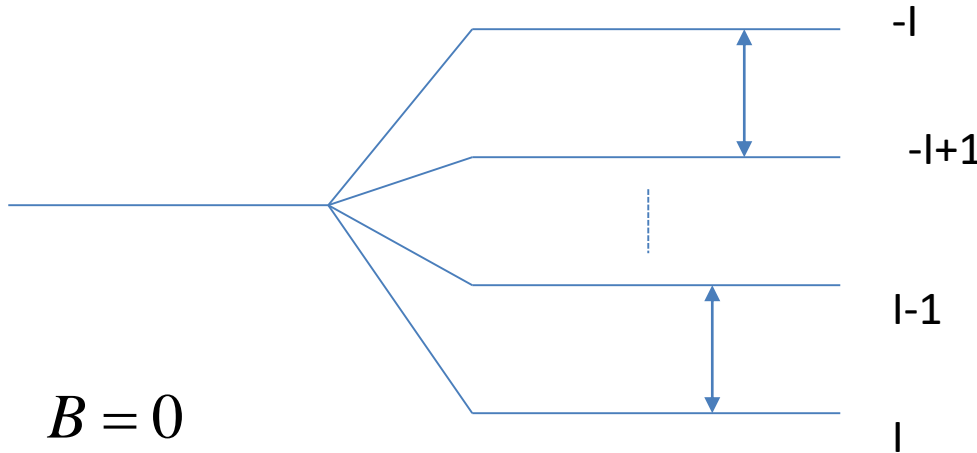
$$\beta_n = e\hbar / 2m_p = 5.5 \cdot 10^{-27} \text{ J / T}$$

$$\vec{\mu} = g_n \beta_n \vec{I}$$

Nuclei	Spin	Gyromagnetic Ratio (MHz/T)	Natural Abundance (%)
¹ H	1/2	42.576	99.9985
¹³ C	1/2	10.705	1.07
³¹ P	1/2	17.235	100
²⁷ Al	5/2	11.103	100
²³ Na	3/2	11.262	100
⁷ Li	3/2	16.546	92.41
²⁹ Si	1/2	-8.465	4.68
¹⁷ O	5/2	5.772	0.038
¹⁵ N	1/2	-4.361	0.368

Зеемановское расщепление уровня энергии:

$$\vec{B} // z$$



$$B = 0$$

$$B \neq 0$$

$2l+1$ вырожденный

$$\hat{H} = -\hat{\mu}\vec{B} = -\hbar\gamma\hat{I}_z B$$

$$|n, l, m\rangle \rightarrow |l, m\rangle$$

$$\hat{H} |l, m\rangle = E_m |l, m\rangle$$

$$E_m = -\hbar\gamma m B = -\hbar\omega_0 m$$

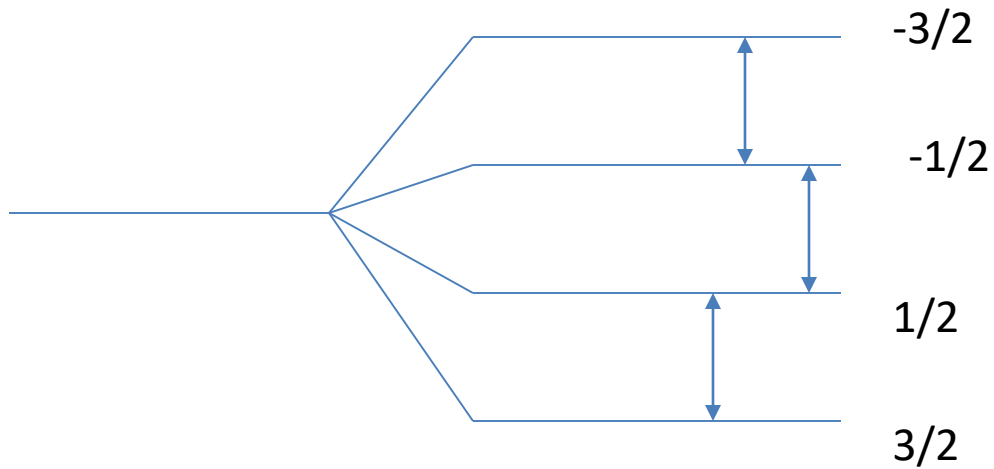
$$\omega_0 = \gamma B$$

Везде на рисунках предполагается

$$\Delta E = \hbar\gamma B = \hbar\omega_0$$

$$\gamma > 0$$

Система ядер: в равновесии бoльцмановское распределение по зеемановским уровням



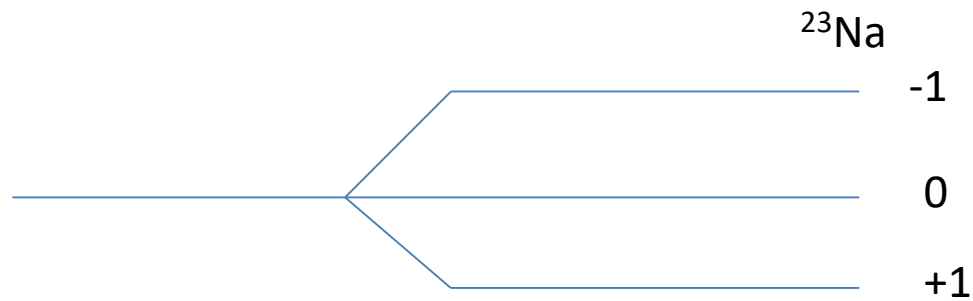
$B = 0$

$B \neq 0$

^{23}Na

$I=3/2$

4 зеемановских уровня



^{23}Na

^{14}N

$I=1$

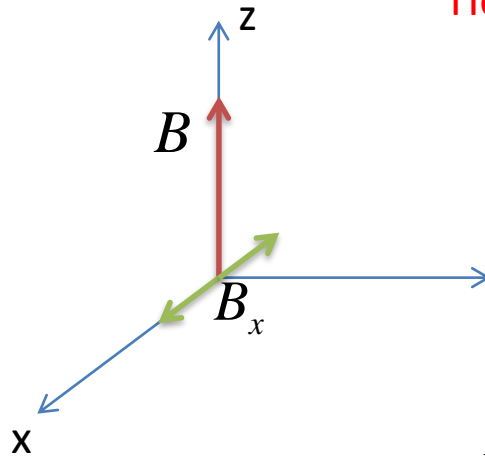
Оценка величины расщепления в поле 9 Тл

$$\omega_0 = \gamma B$$

Для ^{23}Na

$$= 11.3 \cdot 9 = 100 \text{ МГц}$$

Понятие ядерного магнитного резонанса (ЯМР)



$$B_x = B_x^0 \cos \omega t \quad B_x^0 \ll B$$

$$\hat{H}_x = -\hat{\mu} \vec{B}_x = -\hat{\mu}_x B_x = -\hat{\mu}_x B_x^0 \cos \omega t = \hat{H}_x^0 \cos \omega t$$

$$W_{mm'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle I, m' | \hat{H}_x^0 | I, m \rangle|^2 \delta(|E_m - E_{m'}| - \hbar\omega)$$

$$\hat{H}_x^0 = -\gamma \hbar \hat{I}_x$$

$$\hat{H}_x^0 = -\gamma \hbar (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) / 2$$

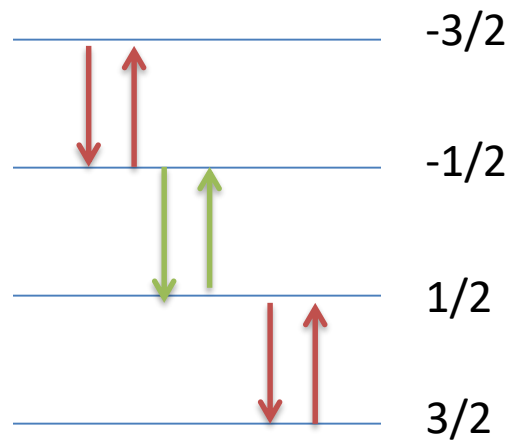
$$\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y$$

$$\hat{I}_\pm | I, m \rangle = \sqrt{(I \mp m)(I \pm m + 1)} | I, m \pm 1 \rangle$$

$$W_{m,m+1} = \frac{\pi \hbar \gamma^2 (B_x^0)^2}{2} |\langle I, m+1 | \hat{I}_+ | I, m \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega) =$$

$$\frac{\pi \hbar \gamma^2 (B_x^0)^2}{2} (I - m)(I + m + 1) \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega)$$

$$W_{m,m+1} = W_{m+1,m}$$



Число переходов в единицу времени

$$N_{m,m+1} = W_{m,m+1} n_m$$

Поглощаемая мощность

$$P_{m,m-1} = \hbar\omega_0 (P_{m,m-1} - P_{m-1,m}) =$$

$$\hbar\omega_0 (W_{m,m-1} n_m - W_{m-1,m} n_{m-1}) =$$

$$\hbar\omega_0 W_{m,m-1} (n_m - n_{m-1})$$

$$P = \sum_m P_{m,m-1}$$

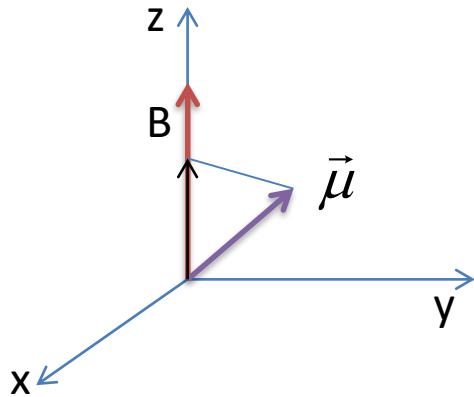
Для состояние системы ядер,
близкого к равновесию



Явление резонансного поглощения ядерной системой энергии внешнего переменного магнитного поля при переходах между зеемановскими уровнями называется ядерным магнитным резонансом, ЯМР.

Классическое описание явления ЯМР

Взаимодействие магнитного момента ядра с постоянным магнитным полем



$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma[\vec{\mu} \times \vec{B}]$$

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma\mu_y B \quad \frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma\mu_x B \quad \frac{d\mu_z}{dt} = 0$$

$$\frac{d^2 \mu_x}{dt^2} + \omega_0^2 \mu_x = 0$$

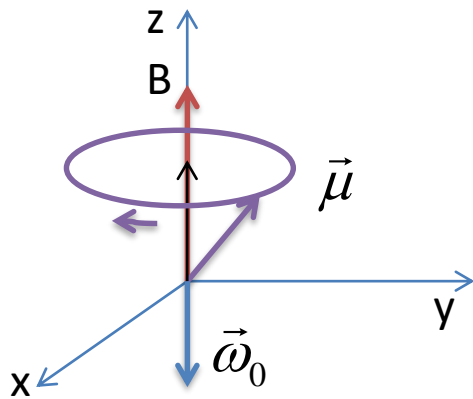


$$\mu_x(t) = \mu_x(0) \cos \omega_0 t$$

$$\mu_y(t) = -\mu_x(0) \sin \omega_0 t$$

если положим $\mu_y(0) = 0$

Такое же уравнение для y-проекции

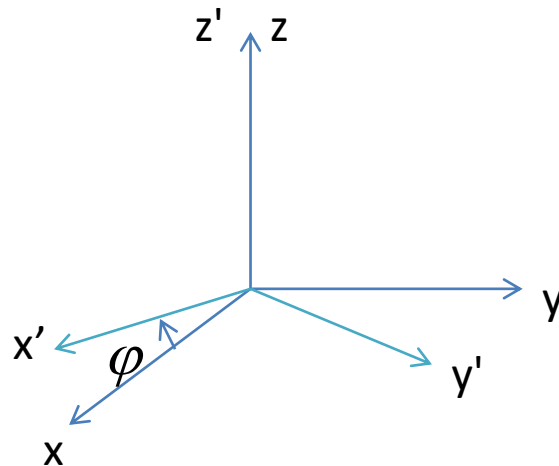
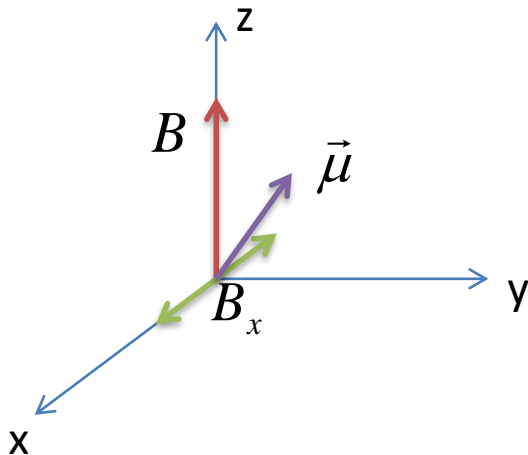


$$\gamma > 0$$

Ларморовская прецессия

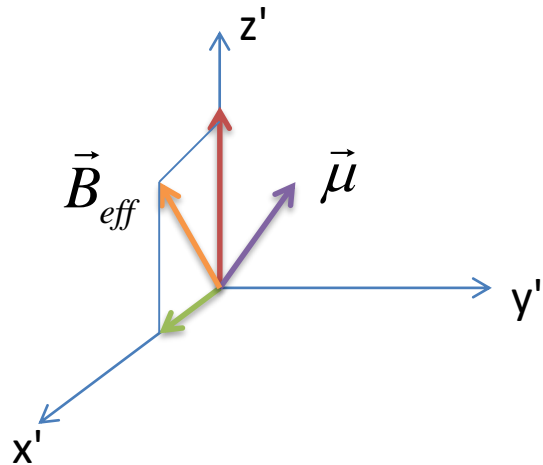
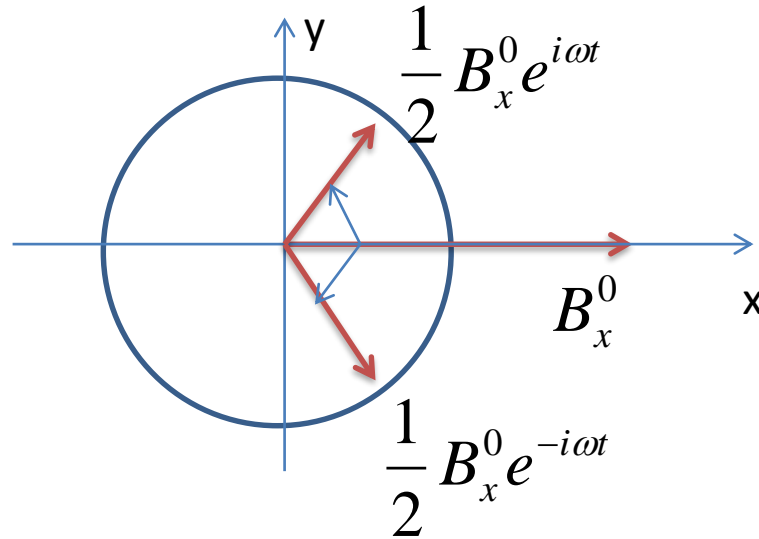
Сравним классическое и квантовомеханическое описания

Добавим переменное магнитное поле вдоль оси x. Для описания введем понятие вращающейся системы координат.



$$\varphi = \omega t$$

$$B_x = B_x^0 \cos \omega t = \frac{1}{2} B_x^0 e^{i\omega t} + \frac{1}{2} B_x^0 e^{-i\omega t}$$



$$B_{z'} = B - \frac{\omega}{\gamma}$$

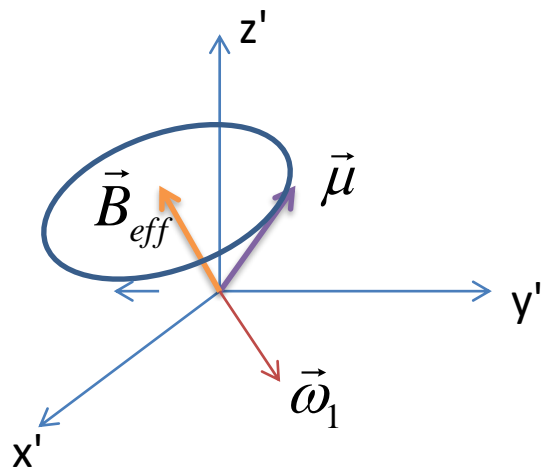
$$B_{x'} = \frac{1}{2} B_x^0$$



$$\vec{B}_{eff} = \left(B - \frac{\omega}{\gamma}\right) \vec{k} + \vec{B}_{x'}$$

$$= \frac{\Delta\omega}{\gamma} \vec{k} + \vec{B}_{x'}$$

$$\Delta\omega = \omega_0 - \omega$$



$$\omega_1 = \gamma B_{eff}$$

Изменяется проекция магнитного момента на ось z - нутация

Условие резонанса $\Delta\omega = 0$ -
максимальное изменение проекции,
вдали от резонанса – нет изменения
проекции.

Форма линии ЯМР

$$W_{m,m+1} = \frac{\pi\hbar\gamma^2 (B_x^0)^2}{2} (I - m)(I + m + 1)\delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega) =$$

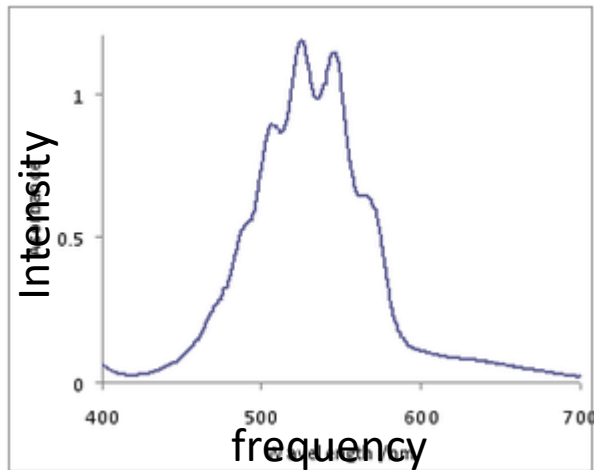
$$\frac{\pi\gamma^2 (B_x^0)^2}{2} (I - m)(I + m + 1)\delta(\omega_0 - \omega)$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$$

Уширение реальных уровней энергии $\longrightarrow \delta(\omega_0 - \omega) \Rightarrow g(\omega)$

Нормировка: $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \delta(\omega_0 - \omega) = 1$ $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega g(\omega) = 1$

Реальная форма линии ЯМР может быть сложной

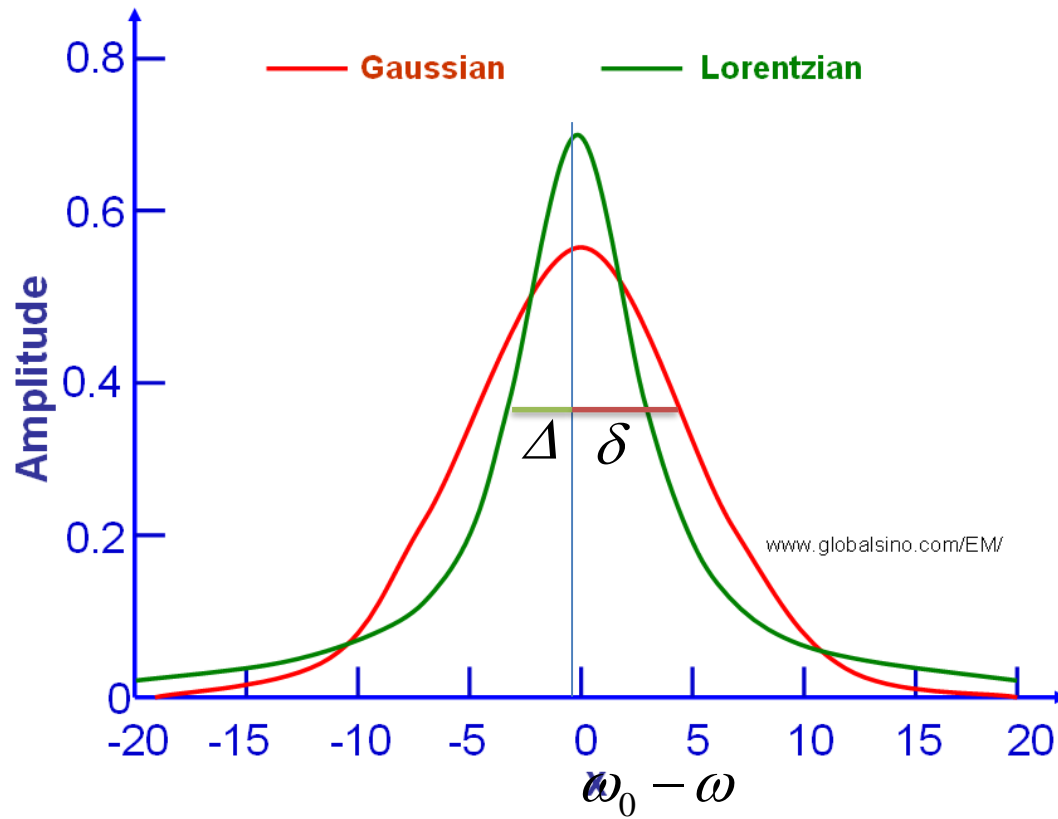


Гауссовская и лоренцевская формы линии

$$g(\omega) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega_0 - \omega)^2}{2\delta^2}}$$

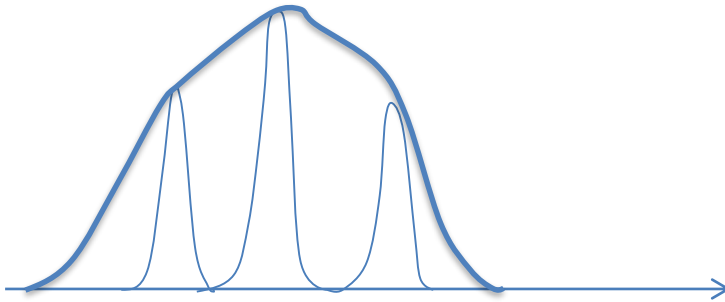
$$g(\omega) = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \Delta^2}$$

Сравнение



Однородно и неоднородно уширенные линии ЯМР

Система ядерных спинов и в ней следим за одним спином:
Уширение однородное, если усреднение по системе спинов совпадает с усреднением по времени для одного спина
Уширение неоднородное, если не совпадает.



Обычно лоренцевская кривая описывает однородно уширенную линию,
гауссовская – неоднородно уширенную линию

Стационарный метод наблюдения ЯМР

1. Электромагнит, сверхпроводящий магнит - соленоид



2. Образец с намотанной на нем катушкой.
3. Генератор с частотой ω , подсоединенный к катушке
4. Измеритель импеданса катушки – спиновый детектор

Индуктивность катушки с образцом $L = (1 + \eta\chi)L_0$

Импеданс катушки $Z = R_0 + i\omega L = Z_R + Z_L$

Ядерная намагниченность и восприимчивость – комплексная:

$$Z_R = R_0 + \omega L_0 \eta\chi'' \quad Z_L = R_0 + \omega L_0 (1 + \eta\chi')$$

Слабые сигналы - усложнения

Квадрупольный момент ядра

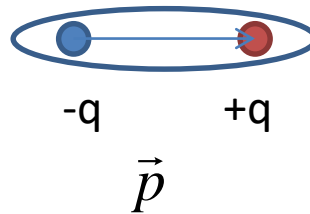
Ядра имеют нечетные магнитные моменты и четные электрические моменты.

Электрические моменты: заряд, дипольный момент, квадрупольный момент.

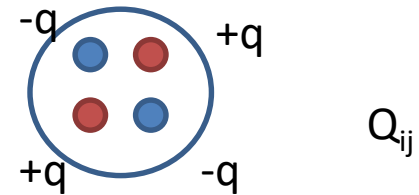
Заряд



дипольный момент



квадрупольный момент



Q_{ij}

$$Q_{ij} = \sum_n e_n (3r_i^n r_j^n - (r^n)^2 \delta_{ij})$$

5 независимых компонент

$$Q_0 \quad Q_{\pm 1} \quad Q_{\pm 2}$$