

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ЯМР
ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ
И ПОДАВЛЕНИЕ ЯДЕРНЫХ ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

А.Е.Мефёд, В.А.Ацаркин

Сообщается о первом непосредственном наблюдении спектров ЯМР во вращающейся системе координат (ВСК), осуществленном путем регистрации продольной компоненты ядерной намагниченности на частоте ларморовой прецессии в эффективном поле. Метод позволяет простыми средствами повысить разрешающую способность ЯМР в твердом теле.

Известно, что на ядерную спиновую систему, помещенную в постоянное магнитное поле $\mathbf{H}_0 \parallel z$ и перпендикулярное ему высокочастотное поле $2H_1 \cos \omega t$ ($\omega \approx \omega_0 = \gamma H_0$, где γ — ядерное гиромагнитное отношение), в системе координат (ВСК), вращающейся вокруг \mathbf{H}_0 с частотой ω , действует статическое эффективное магнитное поле $H_e = \sqrt{\Delta^2 + H_1^2}$, где $\Delta = (\omega - \omega_0)/\gamma$, составляющее с осью z угол $\theta = \arctg(H_1/\Delta)$, рис. 1. В этом поле возможен ядерный магнитный резонанс на частоте ларморовой прецессии $\Omega_0 = \gamma H_e \ll \omega_0$; однако до сих пор об этом явлении судили лишь по косвенным данным — по тем или иным изменениям "обычных" сигналов ЯМР на частоте ω [1, 2]. Учитывая исключительную важность опытов в ВСК в современной ЯМР спектроскопии, мы попытались наблюдать ЯМР в ВСК непосредственно, на его собственной (низкой) частоте Ω_0 .

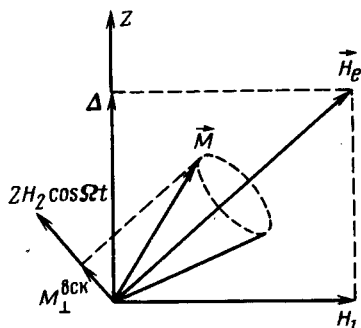


Рис. 1. Векторная диаграмма магнитных полей в ВСК

Для прямого наблюдения ЯМР в ВСК необходимо регистрировать компоненту M_{\perp}^{BCK} ядерной намагниченности \mathbf{M} , перпендикулярную к \mathbf{H}_e и вращающуюся вокруг \mathbf{H}_e с частотой Ω_0 (рис. 1). Это вращение ведет к появлению переменной составляющей намагниченности вдоль неподвижной оси z , $\tilde{M}_z = M_{\perp}^{\text{BCK}} \sin \theta \exp(i\Omega_0 t)$, которую мы и регистрировали с помощью специальной приемной катушки, настроенной на частоту Ω_0 и расположенную вдоль \mathbf{H}_0 (возбуждающая катушка, создающая поле H_1 , ориентировалась обычным образом).

Прямое наблюдение ЯМР в ВСК можно проводить как стационарными методами, так и в переходных режимах (индукция, эхо и т. п.). В первом случае необходимо создать дополнительное магнитное поле $2H_2 \cos \Omega t$ ($\Omega \approx \Omega_0$), перпендикулярное к \mathbf{H}_e (рис. 1), во втором — использовать импульсное включение полей H_2 или H_1 по требуемой программе. Ниже сообщаются результаты опытов стационарного типа.

Эксперименты проводились на ядрах ^1H в воде и ^{19}F в кристаллах CaF_2 и порошках BaF_2 , CdF_2 при $H_0 \approx 3500$ э, $\omega/2\pi = 14$ Мгц, $H_1 = 20,4$ э, $\Omega/2\pi = 100$ кГц и температурах 293 и 4,2К. Во всех случаях выполнялось условие $H_1 \gg H_L$, где H_L — локальное магнитное поле в образце. Поле $2H_2 \cos \Omega t$ создавалось либо самой приемной катушкой (в этом случае методом Q-метра регистрировались поглощение и дисперсия на частоте Ω), либо с помощью частотной (или амплитудной) модуляции высокочастотного поля с частотой Ω . В последнем варианте в приемной системе нет никакого дополнительного напряжения, кроме сигнала ЯМР, поэтому он предпочтительнее. Приемная катушка имела 1500 витков и $Q \approx 10$.

Прохождение области резонанса в ВСК осуществлялось разверткой поля H_0 (т. е. изменением величины Δ) в режиме быстрого адиабатического прохождения. Это позволяло направлять вдоль H_e почти всю равновесную намагниченность M_0 , достигнутую в поле H_0 , и тем самым получать максимальные сигналы ЯМР в ВСК. Отметим, что таким же образом можно разворачивать любую из величин (ω, Ω, H_1) ; влияющих на выполнение условия резонанса $\Omega = \gamma H_e$.

Некоторые осциллограммы спектров ЯМР в ВСК, полученные описанным выше методом, показаны на рис. 2; все они соответствуют "магическому" значению угла $\theta = \theta_M = \arccos(1/\sqrt{3})$. Как известно [2, 3], при этом секулярная часть ядерных дипольных взаимодействий в твердых телах обращается в нуль, чем и объясняется резкое уменьшение ширины линии для образцов CaF_2 ($a, \text{в}, \text{г}$) по сравнению с "обычным" значением около 20 кГц в выбранной ориентации $H_0 \parallel [111]$. Это позволяет, в частности, разрешать структуру спектров ЯМР, обусловленную химическими сдвигами, что было нами реализовано для смеси порошков BaF_2 и CdF_2 .

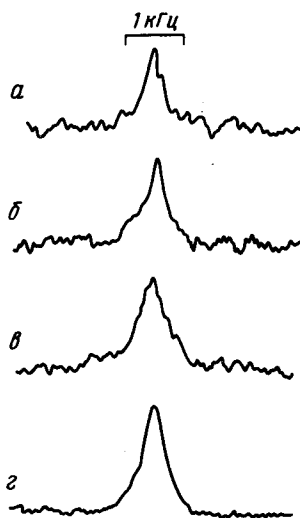


Рис. 2. Осциллограммы сигналов ЯМР в ВСК: $a - \text{CaF}_2$, 293К, $H_2 = 0,015$ э; $б - \text{H}_2\text{O}$, 293К, $H_2 = 0,015$ э; $в - \text{CaF}_2$, 293К, $H_2 = 0,03$ э; $г - \text{CaF}_2$, 4,2К, $H_2 = 0,006$ э. Объем образца: $a - в - 50 \text{ мм}^3$; $г - 10 \text{ мм}^3$. Осциллограммы $в$ и $г$ даны с уменьшением по вертикали 1:1,5 и 1:4 соответственно

"Остаточная" ширина линии при $\theta = \theta_M$ (около 500 гц) здесь определяется неоднородностью поля H_1 , что ясно из сравнения сигналов от CaF_2 ($a, \text{г}$) и воды ($б$). Ширина линии растет с увеличением амплитуды H_2 , причем одновременно возрастает и величина сигнала ЯМР ($в$). Отметим, что форма линии ЯМР в ВСК близка к лоренцевой.

Показанные на рис. 2 сигналы получены при однократном прохождении, с постоянной времени детектирующей системы 5 мсек. Ясно, что накопление сигнала при многократном прохождении области резонанса,

а также увеличение M_0 за счет повышения поля H_0 позволят значительно повысить чувствительность метода.

Перечислим некоторые новые возможности которые открывает непосредственная регистрация ЯМР в ВСК.

1. Получение спектров ЯМР повышенного разрешения и измерение химических и иных сдвигов частоты ЯМР в твердом теле становится возможным без фурье-преобразования выходного сигнала и сложной импульсной когерентной аппаратуры (см. [4]).

2. Регистрация сигнала на низкой частоте Ω_0 может быть использована в сочетании с известными методами импульсной ЯМР спектроскопии [4, 5]. Это позволит, в частности, избежать выключения поля H_1 при регистрации сигнала и тем самым устранить ограничения, связанные с конечными промежутками между импульсами [4].

3. Применяя импульсное включение поля H_2 , можно воспроизвести в ВСК (на частоте Ω_0) разнообразные опыты типа спинового эхо. Это даст новые методы измерения времени релаксации в ВСК и позволит устранить влияние неоднородности поля H_1 на разрешающую способность.

4. Появляется возможность изучения ЯМР и ядерной магнитной релаксации в системе координат с двойным вращением (второе вращение — вокруг H_e с частотой Ω), что может повысить информативность ЯМР спектроскопии.

Изложенный метод непосредственного наблюдения ЯМР в ВСК описан нами в [6]; предварительные результаты сообщались в [7].

Институт радиотехники
и электроники
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
10 января 1977 г.

Литература

- [1] H.C.Torrey. Phys. Rev., 75, 1326, 1949.
- [2] A.G.Redfield. Phys. Rev., 98, 1182, 1955.
- [3] M.Lee, W.I.Goldburg. Phys. Rev., 140, A1261, 1965.
- [4] U.Наеberlen, J.S.Waugh. Phys. Rev., 175, 453, 1968.
- [5] Т.Фаррар, Э.Беккер. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М., изд. Мир, 1973.
- [6] А.Е.Мефёд, В.А.Ацаркин. Способ наблюдения ядерного магнитного резонанса. Заявка на изобретение №2152903/25 от 25.07.1975 г. Решение о выдаче авторского свидетельства от 22.01.1976 г.
- [7] Радиоспектроскопия (межвузовский сб.), изд. Пермского Гос. Университета, №9, 1975 г., стр. 131.