

кванта излучения, возбуждающего переходы ядер между указанными уровнями. Подобное взаимодействие переменного электромагнитного поля с системой ядерных спинов в постоянном магнитном поле и называется ядерным магнитным резонансом. Отсюда вытекает условие ЯМР:

$$h\nu_0 = 2\mu H_0 \quad (1.2)$$

(ν_0 — частота переменного магнитного поля H_1).

Для магнитных полей современных серийных ЯМР-спектрометров (1—10 Т) резонансные частоты для различных ядер расположены в радиочастотном диапазоне от 1 до 500 МГц, что соответствует энергиям 1 моль квантов $h\nu_0$ порядка миллиджоулей. Такая энергия в миллион раз меньше энергии теплового движения молекул при комнатной температуре. Эта оценка позволяет сделать некоторые замечания об интенсивности ЯМР-сигналов.

Радиочастотное магнитное поле H_1 резонансной частоты ν_0 возбуждает переходы спинов между двумя уровнями (вниз и вверх — см. рис. 1.1) с выделением и поглощением квантов $h\nu_0$, причем вероятности тех и других переходов равны. Поскольку населенность нижнего уровня согласно закону Больцмана выше, число переходов снизу вверх больше числа встречных переходов, и в целом образец поглощает энергию радиочастотного излучения. Зависимость поглощенной энергии от частоты ν_0 и есть ЯМР-спектр. Поглощенная энергия (произведение числа избыточных поглощенных квантов на их энергию) определяет вторую главную характеристику сигнала ЯМР — интенсивность. Доля избыточно поглощенных квантов пропорциональна разности населенностей уровней. Равновесное значение этой разности согласно больцмановскому распределению равно

$$[\exp(2\mu H_0/kT) - 1]/[\exp(2\mu H_0/kT) + 1] \approx \frac{\mu H_0}{kT} = \frac{h\nu_0}{kT}$$

т. е. составляет при обычных условиях всего лишь миллионную долю ($h\nu_0/kT \approx 10^{-6}$, см. выше) от числа ядер N (здесь k и T — постоянная Больцмана и абсолютная температура).

В итоге поглощенная энергия \mathcal{E} (интенсивность ЯМР-сигнала) оказывается пропорциональной квадрату резонансной частоты: $\mathcal{E} \sim N \cdot (h\nu_0)^2/kT$.

По сравнению с более высокочастотными молекулярными спектрами (ЭПР, вращательными и, тем более, оптическими: колебательными и электронными) интенсивность поглощения в спектрах ЯМР очень мала.

Третья характеристика сигнала ЯМР — ширина — зависит от нескольких причин; ее значение колеблется в очень широких пределах — от долей Гц до сотен кГц. В жидкостях и газах ширина сигнала магнитного резонанса протонов и ряда других атомных ядер обычно близка к 1 Гц (стр. 13).

Приводим магнитные и другие характеристики наиболее важных относительно ЯМР изотопов (табл. 1.1).