

У. ХЕБЕРЛЕН. М. МЕРИНГ



высокого
разрешения
в твердых
телах



Advances in Magnetic
Resonance
edited by
John S. Waugh

High Resolution NMR
in Solids
Selective Averaging

by

Ulrich Haeberlen
Max-Planck-Institut für
Medizinische Forschung,
Heidelberg

1976
Academic Press
New York. San Francisco.
London

NMR 11.
Basic Principles and Progress
Grundlagen and Fortschritte
Editors: P. Diehl, E. Fluck,
R. Kosfeld

High Resolution
NMR
Spectroscopy in Solids

by

Michael Mehring
Universität Dortmund,
Institut für Physik

1976
Springer-Verlag
Berlin, Heidelberg. New York

У. ХЕБЕРЛЕН, М. МЕРИНГ

ЯМР высокого разрешения в твердых телах

Перевод с английского
под редакцией

профессора	академика ЭССР
Г. В. СКРОЦКОГО	Э. Т. ЛИППМАА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1980

Книга представляет собой перевод двух монографий известных ученых, работающих в области ядерного магнитного резонанса, У. Хеберлена и М. Меринга.

В этих монографиях рассматривается принципиально новый метод физических исследований — ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердых телах (кристаллах, полимерах, органических полупроводниках и т. д.). В них, кроме того, нашел свое дальнейшее развитие круг вопросов, изложенных в знакомой читателю книге основателя импульсных методов в ЯМР проф. Дж. Уо (Новые методы ЯМР в твердых телах. — М.: Мир, 1978).

Всё это делает книгу полезным практическим руководством для специалистов, работающих в области спектроскопии твердых тел, — физиков, химиков и биофизиков. Она, несомненно, окажется необходимой для аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в этой области.

Редакция литературы по физике

1704060000

X $\frac{20403-401}{041(01)-80}$ 65—79

© «Мир», 1980

У. ХЕБЕРЛЕН

ЯМР высокого разрешения в твердых телах. селективное усреднение

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

В данную книгу включены две первые в мировой литературе монографии, посвященные ядерному магнитному резонансу (ЯМР) высокого разрешения в твердых телах. Им предшествовало несколько обзоров, охватывающих только некоторые стороны этого нового метода, имеющего большое практическое значение.

Первые работы в области ЯМР высокого разрешения в твердых телах, вдохнувшие новую жизнь в радиоспектроскопию твердого тела, появились немногим более 10 лет тому назад. Они вышли из стен Массачусетского технологического института, где были выполнены Джоном Уо и его сотрудниками, к числу которых относятся и авторы входящих в эту книгу монографий, — У. Хеберлен и М. Меринг.

Несколько лет назад Джон Уо посетил Советский Союз и прочел небольшой курс лекций о последних достижениях в области ЯМР. Эти лекции были записаны, обработаны и недавно вышли в виде небольшой книжки в издательстве «Мир»¹⁾.

Первые методы высокого разрешения в твердых телах, позволившие обнаружить и измерить в них химические сдвиги, стимулировали развитие теории динамического поведения спиновых систем. Это привело к открытию ряда новых физических эффектов, которые вскоре были использованы для разработки более совершенных импульсных методов.

В небольшой монографии У. Хеберлена с большим мастерством и глубоким пониманием существа дела без излишних математических усложнений изложена теория сдвигов линий

¹⁾ Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах. — М.: Мир, 1978.

ЯМР в твердых телах, рассмотрены причины, их вызывающие, и подробно описаны методы, позволяющие их наблюдать и измерять. В конце книги помещено приложение (гл. 7), дающее возможность читателю не только ознакомиться с излагаемыми методами, но и выполнить, не прибегая к дополнительной литературе, необходимые для их практического приложения расчеты.

Методы ЯМР в твердых телах представлены рядом фундаментальных монографий¹⁾. Однако по новым методам ЯМР высокого разрешения литература практически отсутствует, поэтому появление на книжном рынке монографий У. Хеберлена и М. Меринга вполне своевременно.

Знакомство с новыми методами, имеющими более широкое, чем может показаться на первый взгляд, значение, вызовет большой интерес у широкого круга специалистов, работающих в области физики твердого тела, структурной химии, а также биофизики.

Книга будет полезна всем, кто занимается теорией различного рода релаксационных процессов, а также аспирантам и студентам старших курсов физических и химических факультетов университетов и физико-технических институтов.

Перевод выполнен А. Л. Блюменфельдом и Ю. Н. Ярым-Агаевым (гл. 1, 2, 4—6 и приложение) и кандидатом физ.-мат. наук А. А. Лундиным (гл. 3).

Г. Скроцкий

¹⁾ Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.

Гольдман И. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. — М.: Мир, 1972.

Александров И. В. Теория магнитной релаксации. — М.: Наука, 1975.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА СЕРИИ

В течение последних нескольких лет возник ряд новых изощренных экспериментальных методов, которые значительно расширили область применения ядерного магнитного резонанса (ЯМР), в частности (хотя и не только) для изучения твердых и полутвердых тел. Среди этих методов одними из первых и во многих отношениях наиболее интересными оказались методы, которые теперь принято называть «многоимпульсным ЯМР». Те, кто следит за этой областью исследований, должны знать, что Ульрих Хеберлен принял участие в ее развитии с самого начала и продолжает быть, пожалуй, самым последовательным и успешным ее представителем.

Несмотря на то что многоимпульсный ЯМР существует уже несколько лет и вызывает значительный интерес, до сих пор не было дано исчерпывающего изложения предмета, из которого неспециалист мог бы составить себе представление о теории, практике и области применения метода. Имея все это в виду, я предложил д-ру Хеберлену написать главу по данному вопросу для сборника *Advances in Magnetic Resonance*. Из-за бурного развития этой области исследования его работа вышла за пределы отдельной главы и печатается теперь как дополнительный том к нашему серийному изданию.

Более авторитетного автора монографии по многоимпульсному ЯМР найти было невозможно, и мне думается, что данная книга отражает самые последние достижения в этой области.

Джон Уо

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Термин «ядерный магнитный резонанс высокого разрешения в твердых телах» стал общепринятым для различных экспериментальных методик, позволяющих наблюдать в твердых телах разрешенные линии ЯМР, отличающиеся химическим сдвигом, от ядер со спином $1/2$, находящихся в магнитоэквивалентных положениях в решетке. Обычно это достигается на том уровне спектрального разрешения, который выглядит удивительно низким с точки зрения ЯМР высокого разрешения в жидкостях. Однако этот недостаток ЯМР высокого разрешения в твердых телах компенсируется «новой» информацией, доступной экспериментатору. Самая важная информация касается тензоров ядерного магнитного экранирования. Поэтому существенная часть этой книги посвящена определению тензоров ядерного магнитного экранирования (гл. 3 и 6).

В настоящее время используются четыре основных подхода к ЯМР высокого разрешения в твердых телах:

- 1) *вращение образца под магическим углом,*
- 2) *многоимпульсные методы,*
- 3) *кросс-поляризационная спектроскопия редких ядер,*
- 4) *методы косвенного детектирования.*

Все эти методы были разработаны для использования в различных экспериментальных ситуациях. В данной книге мы обсудим принципы получения высокого разрешения в каждом из них (гл. 4). Последние два подхода включают в себя наряду со способами получения высокого разрешения также остроумные ухищрения, необходимые для повышения чувствительности сигнала ЯМР. Мы будем, однако, считать, что это выходит за рамки нашего изложения.

Изложение экспериментальных и теоретических деталей, так же как и исчерпывающий обзор приложений, ограничивается *многоимпульсными методами* (гл. 5 и 6). В последние годы я концентрировал свои исследовательские усилия именно в этой области.

Основная идея ЯМР высокого разрешения — в общем случае, а не только в твердых телах — заключается всегда в каком-либо селективном усреднении. Под этим мы имеем в виду, что те взаимодействия ядерных спинов, которые считаются не представляющими интереса в данном конкретном эксперименте, каким-то образом делаются зависящими от времени. Это достигается самыми различными способами — от простого плавления образца до применения очень сложных многоимпульсных

последовательностей. Если временные зависимости, введенные таким образом, подчиняются определенным условиям, то *нежелательные* спиновые взаимодействия практически полностью усредняются, в то время как интересующие нас взаимодействия остаются более или менее незатронутыми.

Чтобы отдавать себе отчет в том, что *возможно*, а что *невозможно* при селективном усреднении, требуется глубокое понимание тензорных свойств ядерных спиновых взаимодействий как в координатном, так и в спиновом пространствах. Глава 2 посвящена изучению этих свойств.

В гл. 3 рассматриваются проявления ядерного магнитного экранирования в спектрах ЯМР монокристаллов и порошков. Обсуждаются методы анализа спектров и угловых зависимостей, исходя из тензоров химического сдвига. В этой главе мы в значительной степени пренебрегаем уширением линии за счет спин-спиновых взаимодействий.

Глава 4 является центральной. В ней мы рассматриваем широкий круг явлений в ЯМР, которые вызваны искусственно созданными или естественными, селективными или неселективными усредняющими процессами. Одни из них можно адекватно описать простыми «средними гамильтонианами», а для других требуется ввести поправки. В § 4 гл. 4 изложена теория (теория среднего гамильтониана), которая дает эти поправки в общем виде.

В гл. 5 проводится детальное обсуждение многоимпульсных последовательностей, предназначенных для ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Эта глава достаточно специальна и адресована читателям, интересующимся развитием и ограничениями метода.

Глава 6 содержит обзор приложений многоимпульсных методик. В основном речь идет, естественно, об измерениях тензоров экранирования ядер ^{19}F и ^1H . Надеюсь, что я не упустил никаких важных результатов. Если же это все-таки произошло, то я заранее приношу авторам этих работ свои извинения. Также обсуждаются принятые в настоящее время способы интерпретации тензоров экранирования. Различные точки зрения и терминология естественно принадлежат экспериментаторам.

Совершенно намеренно опущена глава, посвященная приборам, хотя некоторые технические подробности появляются в отдельных местах гл. 5 и приложения Г. Многоимпульсные спектрометры в значительной степени могут быть сконструированы из коммерчески доступных составных блоков.

Из разговоров с людьми, интересующимися многоимпульсными методами, я понял, что одно предостережение было бы уместным: импульсный программатор *не* является самой главной частью многоимпульсного спектрометра. С точки зрения

сложности и критичности конструкции, изготовления и использования я бы даже назвал этот вопрос «quantité négligeable»¹⁾. С моей точки зрения, самыми важными частями являются передатчик и датчик. Читателям, интересующимся вопросами, связанными с приборами, можно порекомендовать обратиться к недавней статье группы ЯМР из Массачусетского технологического института (МТИ), опубликованной в 5-м томе серии *Advances in Magnetic Resonance*.

Что касается обозначений, то я всегда старался сделать так, чтобы они сами объясняли себя, пусть даже ценой их однообразия. Гамильтонианы записаны как в энергетических единицах ($\hbar\mathcal{H}$), так и в частотных ($\mathcal{H}$). К сожалению, мне пришлось обозначить гиромагнитное отношение γ , чтобы его можно было отличать от часто встречающегося угла Эйлера γ .

Мне доставляет удовольствие воспользоваться возможностью и выразить свою благодарность проф. Дж. Уо за его предложение написать обзор по многоимпульсному ЯМР для *Advances in Magnetic Resonance*. за его сердечную поддержку во время работы над тем, что стало этой книгой, и наконец, но не в последнюю очередь, за волнующие и стимулирующие два года, в течение которых я мог работать в его лаборатории. Я чрезвычайно признателен проф. К. Хауссеру за его непрерывный интерес к развитию этой работы и прежде всего за предоставление мне и моим ближайшим коллегам возможности организовать прекрасно оборудованную лабораторию ЯМР высокого разрешения в твердых телах и работать в ней. Вполне естественно, что я извлекал много полезного из работ и идей моих многочисленных коллег. Я чрезвычайно признателен им за их прямой и косвенный вклады в мою работу. Я особо благодарен моему другу Г. Спийсу за бесчисленные обсуждения, которые принесли огромную пользу этой работе, и особенно за критическое чтение рукописи. Прекрасными дипольными и многоимпульсными спектрами КНФ₂ я обязан П. Ван Хекке, который провел первую половину этого 1975 года в нашей лаборатории. Я хочу поблагодарить П. Моравека за исполнение большинства рисунков и графиков. Моя жена старательно напечатала первый черновик и последний вариант рукописи. Я очень признателен ей за помощь, но, даже более того, за добрый юмор, с которым она переносила мою фактически полную занятость работой над рукописью в течение целого года.

У. Хеберлен

¹⁾ Несущественным. Выражение «quantité négligeable» в переводе с французского означает «пренебрежимо малая величина». — *Прим. перев.*

1. ВВЕДЕНИЕ

Вместе со всеми остальными видами спектроскопии ядерный магнитный резонанс (ЯМР) разделяет извечное желание повысить разрешение спектров. Как правило, лучше разрешенные спектры предоставляют больше информации об образце или об объекте исследования. Часть нежелательного уширения линии всегда связана с экспериментальным оборудованием (хотя иногда этим уширением можно полностью пренебречь), в то время как остальное уширение связано с физическими свойствами имеющегося образца. Борьба с первой проблемой является инженерной задачей. Эта проблема была действительно очень серьезной в первые годы использования ЯМР высокого разрешения в жидкостях. В наши дни для большинства практических задач ЯМР в жидкостях ее можно считать решенной. Тем не менее приборное ограничение разрешающей способности все еще является одной из самых важных характеристик спектрометров ЯМР.

В ЯМР в твердых телах дело обстоит совершенно иначе. Даже в ранний период ЯМР спектроскопии твердых тел приборный вклад в ширины линий был, как правило, очень мал по сравнению с собственными ширинами линий. Главным источником уширения линий ЯМР в твердых телах является дипольное взаимодействие ядерных спинов. Ядерные спины «чувствуют» не только приложенное внешнее магнитное поле, но и дополнительные дипольные поля, вызванные ядерными магнитными моментами, которые связаны со спинами всех соседних ядер. Именно величина векторной суммы всех этих магнитных полей в месте расположения данного ядра определяет, в какой области спектра ЯМР «проявится» это ядро. Так как обычно приложенное поле превосходит на несколько порядков величину внутренних дипольных полей, то будут иметь значение только те компоненты этих полей, которые параллельны или антипараллельны приложенному внешнему полю. Это утверждение аналогично процедуре, обычно называемой «усечением» дипольного гамильтониана, или ограничением его «секулярными» членами. В гл. 4 мы осветим этот вопрос более подробно.

Будет ли вклад в суммарное поле от соседнего ядра параллельным или антипараллельным внешнему приложенному полю, зависит помимо всего прочего от ориентации спина этого ядра. При нормальных условиях спины ориентированы почти совершенно случайным образом. Спин ядра «чувствует» дипольное поле, которое, таким образом, будет суммой членов, знаки которых не скоррелированы и будут с равной вероятностью положительными или отрицательными.

Таким образом, для ансамбля спинов в макроскопическом образце существует распределение величин магнитного поля, которое проявляется в спектре ЯМР образца в виде так называемого дипольного уширения линии. Для образцов, содержащих распространенные ядра с «большим» гиромагнитным отношением, например протоны или ядра фтора, типичная величина среднеквадратичной ширины распределения дипольных полей равна 10 Гс. Если те же самые ядра исследуются с помощью ЯМР, то линии будут иметь ширину порядка 40 кГц.

В противоположность этому линии ЯМР в жидкостях обычно имеют ширину 0,1—1 Гц. Почему же они такие узкие? В конце концов при плавлении твердого тела с шириной линии ЯМР порядка 40 кГц ядерные спины и их магнитные моменты не исчезают. Наверное, каждому, кто будет читать эту книгу, известно, что причина сужения линий ЯМР в жидких образцах связана с быстрыми случайными изотропными вращательными и трансляционными движениями молекул в жидкости. Компоненты дипольных полей, которые вызваны взаимодействием ядерных спинов друг с другом и параллельны приложенному полю, зависят не только от ориентаций спинов ядер, но также и от ориентаций межъядерных векторов по отношению к приложенному полю. Молекулярные движения могут модулировать дипольные поля именно из-за их зависимости от пространственной ориентации.

Если характерные времена молекулярных движений, а следовательно, и модуляции дипольных полей много меньше величины, обратной дипольной ширине линии в твердом образце, то каждый выделенный спин эффективно «чувствует» только усредненные по времени (секулярные) дипольные поля своих соседей. Явление «усреднение при движении» ни в коем случае не ограничивается дипольными полями или ядерным магнитным резонансом, а является чрезвычайно общим и широко распространенным в физике. В гл. 4 мы рассмотрим это явление с математической точки зрения.

С одной стороны, характерные времена молекулярных реориентаций в невязких жидкостях составляют 10^{-10} — 10^{-11} с, что много меньше величины, обратной дипольной ширине линии в соответствующих твердых телах. С другой стороны, секулярные дипольные поля, усредненные по изотропным молекулярным движениям, равны нулю. Это является причиной того, что линии ЯМР в жидкостях (и газах) такие узкие.

Неудобство получения высокого разрешения в результате случайных изотропных молекулярных вращательных движений заключается в том, что одновременно усредняются не только дипольные поля ядер, но и все анизотропные взаимодействия спинов. Это означает, что положения линий ЯМР в спектрах

жидкостей, т. е. в тех случаях, когда они могут быть измерены с высокой точностью, не предоставляют информации о каких-либо анизотропных взаимодействиях спинов, например об анизотропном ядерном магнитном экранировании. Спектральную информацию об анизотропных спиновых взаимодействиях в принципе можно получить только из спектров ЯМР твердых тел, но в них линии широкие, и, следовательно, положения линий в большинстве случаев не могут быть измерены с точностью, достаточной для выделения требуемой информации.

Для экспериментального получения такого рода информации был разработан целый ряд остроумных методов. Все они основаны на «усреднении при движении», описанном выше, однако они не используют для этой цели случайные изотропные быстрые молекулярные движения. Для получения «селективного усреднения» вместо этого используются более специфичные анизотропные движения. Различные их виды мы рассмотрим в гл. 4.

Не все из этих методов основаны на движениях в обычном координатном пространстве. Вспомним, что (секулярное) дипольное поле, созданное в месте расположения некоторого выделенного спина r соседними спинами (обозначим их через i), зависит как от длины и ориентации межъядерных векторов r_{ir} , так и от ориентаций спинов i . То же самое относится, конечно, к другим видам ядерных спин-спиновых взаимодействий. Молекулярные движения влияют на дипольные поля из-за зависимости последних от пространственной ориентации. Очевидно, что такое влияние может быть обусловлено также их зависимостью от спиновой ориентации.

В течение многих лет это обстоятельство использовалось в различных целях, в том числе и для улучшения разрешения. По традиции принято называть используемые методы не «усреднением», а «спиновой развязкой»¹).

Хочется подчеркнуть, однако, что все методы спиновой развязки, используемые в ЯМР, можно рассматривать совершенно аналогично «усреднению при движении в координатном пространстве» как «усреднение при движении в ядерном спиновом пространстве».

Точно так же как происходят движения в координатном пространстве — тепловые молекулярные движения, — они происходят и в спиновом пространстве. Из-за таких тепловых спиновых флуктуаций неравновесные распределения ядерных спинов с необходимостью исчезают с течением времени.

Что касается усреднения ядерных спин-спиновых взаимодействий, то существует одно важное количественное различие меж-

¹ В переводе мы иногда используем для этого метода термин «подавление». — *Прим. перев.*

ду тепловыми спиновыми флуктуациями и тепловыми молекулярными вращениями: последние обычно более быстрые, по крайней мере в вязких жидкостях, по сравнению с ядерными спин-спиновыми взаимодействиями, в то время как первые будут быстрыми только в исключительных случаях. В гл. 4 мы сошлемся на один такой случай (протон-йодная «саморазвязка» в транс-дийодэтилене).

Таким образом, чтобы добиться улучшения разрешения с помощью усреднения при движении в спиновом пространстве, обычно следует «взбалтывать» спины ядер искусственным образом. Это можно сделать, облучая спины подходящим образом выбранными радиочастотными полями (РЧ полями). Специалисты в ЯМР спектроскопии высокого разрешения и конструкторы спектрометров ЯМР высокого разрешения различают гетеро- и гомоядерные развязки. Под гетероразвязкой они имеют в виду «взбалтывание» спинов с помощью радиочастотного поля на ларморовой частоте спинов иного сорта, чем спины, за которыми ведется наблюдение. О гоморазвязке говорят в том случае, когда облучаемые и наблюдаемые спины принадлежат к одному и тому же сорту. В этом случае, однако, облучаемые и наблюдаемые спины должны отличаться по химическому сдвигу, и, таким образом, разница между гетеро- и гоморазвязками в действительности только количественная или техническая, а не принципиальная. Может показаться, что необходимость различения «взбалтываемых» и наблюдаемых спинов, или, выражаясь в более общей форме, «взбалтываемых» и наблюдаемых степеней свободы, создает препятствие, не позволяющее экспериментатору избавиться от дипольного взаимодействия в твердых телах между спинами *одного сорта*. Это препятствие, однако, существует лишь до тех пор, пока мы рассматриваем только случайные движения. «Взбалтывание» наблюдаемых спинов случайным образом с необходимостью приводит к потере требуемой спектральной информации.

Тем не менее это препятствие можно преодолеть, если рассматривать когерентные движения. Когерентные движения можно наложить на пространственные степени свободы с помощью обыкновенного вращения образца. Таким образом, в зависимости от ориентации оси вращения по отношению к приложенному полю можно подавить различные спиновые взаимодействия, уширяющие линию, включая дипольные взаимодействия между спинами одного сорта.

Наблюдаемые спины могут участвовать в когерентных движениях, если их подвергнуть когерентному, непрерывному или импульсному облучению. На практике из-за отсутствия инерционных эффектов оказывается проще налагать движения на спиновые, а не на пространственные степени свободы. Цена, кото-

рую при этом приходится платить, — выполнение определенных правил наблюдения ядерных спинов (см. гл. 4).

Если для развития ЯМР высокого разрешения в жидкостях решающим стало вращение образца вокруг оси, перпендикулярной приложенному полю, то ранние стадии ЯМР высокого разрешения в твердых телах связаны с «изобретением» так называемого метода вращения образца под магическим углом. Надо сказать, однако, что только привлечение методов когерентного усреднения в спиновых пространствах обеспечило решающее развитие, необходимое для того, чтобы метод высокого разрешения в твердых телах мог считаться прочно установленным.

Не следует думать, что когерентные движения в спиновых и координатных пространствах «автоматически» повышают разрешение спектров ЯМР. Их влияние сказывается в подавлении (как мы говорим, в усреднении) определенных спиновых взаимодействий, в то время как другие остаются незатронутыми. Будет ли данное спиновое взаимодействие подавлено при определенном виде движения, зависит от структуры соответствующего гамильтониана как в спиновых, так и в пространственных переменных. Из-за решающей роли, которую играют структуры спиновых гамильтонианов в твердых телах, мы посвятим следующую главу их изучению.

Прежде чем начать изложение, мы хотим отметить, однако, что существует по крайней мере один способ устранения дипольного уширения линии в твердых телах, который *не основан* ни на одном из видов усреднения при движении. Выше мы говорили, что причиной дипольного уширения линии является фактически полная случайность ориентаций ядерных спинов при «нормальных условиях». Поэтому кажется, что самый простой способ избежать этого уширения состоит в строгом выстраивании всех спинов вдоль одного направления, т. е. в высокой поляризации образца. Правда, образцы с ядерной спиновой поляризацией порядка 90% не могут быть названы «нормальными». Тем не менее группе ЯМР в Сакле, возглавляемой проф. Абрагамом и Гольдманом, удалось приготовить образцы CaF_2 с поляризацией спинов ^{19}F , приближающейся к 90% или даже больше. И действительно, они наблюдали заметное сужение линии ЯМР ^{19}F в тех случаях, когда поляризация ядер ^{19}F достигала 100%.

2. ЯДЕРНЫЙ СПИНОВЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН

Ядерный спиновый гамильтониан состоит из нескольких членов, которые описывают различные по своей физической природе взаимодействия ядерных спинов. Некоторые из этих членов связаны с экспериментальным оборудованием, а некоторые — с физическими свойствами образца. Одни из них приводят к сдвигам, другие — к уширению линий ЯМР. Мы уже подчеркивали во введении, что именно свойства этих членов гамильтониана по отношению к движениям (чаще всего, хотя и не обязательно, вращениям) как в координатном, так и в спиновом пространствах в основном определяют получение спектров высокого разрешения в твердых и жидких образцах. В этой главе мы рассмотрим свойства различных членов ядерного спинового гамильтониана, относящегося к диамагнитным непроводящим веществам. В настоящее время ЯМР высокого разрешения ограничивается, вообще говоря, именно этим классом соединений, хотя методы высокого разрешения при вращении образца под так называемым «магическим углом» применялись также при исследовании металлов.

§ 1. Взаимодействия ядерных спинов в диамагнитных непроводящих веществах

Ядерный спиновый гамильтониан в диамагнитных непроводящих веществах можно представить в виде следующей таблицы:

Член гамильтониана	Взаимодействие ядерных спинов с
$\hbar\mathcal{H} = \hbar\mathcal{H}_Z$	внешними постоянными магнитными полями
$+ \hbar\mathcal{H}_{PC}$	внешними PC магнитными полями
$+ \hbar\mathcal{H}_{CS}$	индуцированными магнитными полями, возникающими из-за орбитального движения электронов
$+ \hbar\mathcal{H}_Q$	градиентами электрического поля
$+ \hbar\mathcal{H}_{SR}$	магнитным моментом, связанным с молекулярным моментом количества движения
$+ \hbar\mathcal{H}_D$	друг с другом непосредственно благодаря собственным магнитным дипольным моментам
$+ \hbar\mathcal{H}_J$	друг с другом косвенно через электронные спины

Теперь мы кратко обсудим каждый из этих членов.

1. Зеемановский гамильтониан $\hbar\mathcal{H}_Z$

Постоянное магнитное поле $\mathbf{B}_{st}$ обычно выбирается в виде $(0, 0, B_z)$, причем мы молчаливо предполагаем, что это поле постоянно также и по направлению. Время от времени нам придется отказываться от этого предположения. Такой выбор $\mathbf{B}_{st}$ приводит к выражению

$$\hbar\mathcal{H}_Z = - \sum_i \mu_z^i B_z = - \hbar B_z \sum_i \gamma_n^i I_z^i = - \hbar \sum_i \omega_0^i I_z^i, \quad (2.1)$$

где μ^i и γ_n^i — соответственно магнитный момент и гиромагнитное отношение i -го ядра; индекс i пробегает по всем ядрам образца; $\omega_0^i = \gamma_n^i B_z$.

2. Радиочастотный гамильтониан $\hbar\mathcal{H}_{pч}$

Радиочастотное поле обычно прилагается перпендикулярно постоянному. Мы выбираем это поле параллельным оси x :

$$\mathbf{B}_{pч} = (B_1(t) \cos[\omega t + \varphi(t)], 0, 0). \quad (2.2)$$

Такой вид $\mathbf{B}_{pч}$ подразумевает, что радиочастотное облучение можно модулировать как по амплитуде, так и по фазе, однако оно имеет постоянную несущую частоту $\omega/2\pi$. В результате мы имеем

$$\hbar\mathcal{H}_{pч} = - \hbar B_1(t) \cos[\omega t + \varphi(t)] \sum_i \gamma_n^i I_x^i. \quad (2.3)$$

В экспериментах по двойному, тройному и т. д. магнитному резонансу $\mathbf{B}_{pч}$ состоит из суммы полей, которые отличаются, в частности, (хотя и не только) значениями своих несущих частот ω^j .

3. Химический сдвиг или гамильтониан ядерного магнитного экранирования $\hbar\mathcal{H}_{CS}$

Этот гамильтониан можно написать в виде

$$\hbar\mathcal{H}_{CS} = \hbar \sum_i \gamma_n^i \mathbf{I}^i \cdot \boldsymbol{\sigma}^i \cdot \mathbf{B}, \quad (2.4)$$

где $\boldsymbol{\sigma}^i$ — тензор второго ранга, зависящий от положения каждого ядра; $-\boldsymbol{\sigma}^i \cdot \mathbf{B}$ — магнитное поле, индуцированное электронами в точке нахождения i -го ядра. Обычно $\mathbf{B}$ сводят к $\mathbf{B}_{st}$. В дальнейшем в этой книге будут подробно рассмотрены тензоры $\boldsymbol{\sigma}$.

4. Квадрупольный гамильтониан $\hbar\mathcal{H}_Q$

Этот гамильтониан можно записать в следующем виде:

$$\hbar\mathcal{H}_Q = \sum_i \frac{eQ^i}{6I^i(2I^i-1)} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 V_{\alpha\beta}^i \left[\frac{3}{2} (I_{\alpha}^i I_{\beta}^i + I_{\beta}^i I_{\alpha}^i) - \delta_{\alpha\beta} (I^i)^2 \right], \quad (2.5a)$$

$$= \sum_i \frac{eQ^i}{6I^i(2I^i-1)} \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{V}^i \cdot \mathbf{I}^i, \quad (2.5b)$$

где eQ^i и I^i — соответственно ядерный квадрупольный момент и ядерное спиновое квантовое число i -го ядра; $V_{\alpha\beta}^i$ — вторая производная (по координатам α, β) от электрического потенциала в месте расположения i -го ядра.

5. Гамильтониан спин-вращательного взаимодействия $\hbar\mathcal{H}_{SR}$

Выражение

$$\hbar\mathcal{H}_{SR} = \hbar \sum_m \sum_i \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{C}^{i,m} \cdot \mathbf{J}^m \quad (2.6)$$

описывает взаимодействие ядерных спинов i молекулы m с магнитным моментом, связанным с моментом количества движения $\mathbf{J}^m$ этой молекулы. Здесь индекс i пробегает по всем ядрам молекулы m , а индекс m — по всем молекулам образца. Впредь мы будем опускать индекс m . В принципе тензор спин-вращательного взаимодействия $\mathbf{C}^i$ зависит от вращательного квантового числа J : $\mathbf{C}^i = \mathbf{C}^i(J)$. Однако эта зависимость слабая, и часто ею можно пренебречь. Тензор $\mathbf{C}^i$ совершенно не зависит от J , если бы ядерная геометрическая конфигурация не зависела от J .

Величины $\mathcal{H}_Z$, $\mathcal{H}_{PC}$, $\mathcal{H}_{CS}$, $\mathcal{H}_Q$ и $\mathcal{H}_{SR}$ являются суммами односпиновых гамильтонианов. Следующие два члена — многоспиновые гамильтонианы. В принципе они связывают каждый спин образца со всеми остальными.

6. Дипольный гамильтониан $\hbar\mathcal{H}_D$

Этот гамильтониан дается выражением

$$\hbar\mathcal{H}_D = \sum_{i < k} \left(-\frac{\gamma_n^i \gamma_n^k \hbar^2}{r_{ik}^3} \right) \left[\frac{3(\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{r}_{ik})(\mathbf{I}^k \cdot \mathbf{r}_{ik})}{r_{ik}^2} - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k \right], \quad (2.7a)$$

$$= \sum_{i < k} (-2\gamma_n^i \gamma_n^k \hbar^2) \sum_{\alpha, \beta=1}^3 [I_{\alpha}^i \cdot D_{\alpha\beta}^{ik} \cdot I_{\beta}^k], \quad (2.7b)$$

где $\mathbf{r}_{ik}$ — вектор, направленный от ядра i к ядру k , и $|\mathbf{r}_{ik}| = r_{ik}$. Компоненты $D_{\alpha\beta}^{ik}$ тензора $\mathbf{D}^{ik}$ — просто коэффициенты, стоящие перед $I_{\alpha}^i I_{\beta}^k$.

7. Косвенное спин-спиновое взаимодействие $\hbar \mathcal{H}_J$

Этот член можно записать в виде

$$\hbar \mathcal{H}_J = \hbar \sum_{i < k} \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{J}^{ik} \cdot \mathbf{I}^k, \quad (2.8)$$

где $\mathbf{J}^{ik}$ — снова тензор второго ранга.

Назовем члены $\mathcal{H}_Z$ и $\mathcal{H}_{pq}$ внешними гамильтонианами, потому что, если не считать ядерных свойств (γ_n^i), они зависят только от внешних параметров (B_Z , $B_1(t)$, $\Phi(t, \dots)$), которые находятся под контролем экспериментатора. Соответственно мы назовем члены $\mathcal{H}_{CS}$, $\mathcal{H}_Q$, $\mathcal{H}_{SR}$, $\mathcal{H}_D$ и $\mathcal{H}_J$ внутренними гамильтонианами. Они все имеют похожую структуру. Если не обращать внимания на суммирования по ядрам i или по парам ядер i, k , то все эти члены можно выразить в виде

$$\mathcal{H}_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 I_\alpha R_{\alpha\beta}^\lambda A_\beta^\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 R_{\alpha\beta}^\lambda T_{\beta\alpha}^\lambda. \quad (2.9)$$

Коэффициент C^λ зависит только от фундаментальных констант ($\hbar, e$) и свойств данного ядерного состояния s ($I_s^i, \gamma_{sn}^i, Q_s^i$), которое чаще всего, хотя и не всегда, является основным ядерным состоянием. В этом случае, как мы уже делали раньше, мы будем опускать индекс s . В частности, все C^λ инвариантны относительно вращений:

$$C^\lambda = \begin{cases} 1, \\ \gamma_n^i, \\ \frac{eQ^i}{6I^i(2I^i-1)\hbar}, \\ -2\gamma_n^i\gamma_n^k\hbar, \end{cases} \quad \text{для} \quad \lambda = \begin{cases} SR, J, \\ CS, \\ Q, \\ D. \end{cases} \quad \begin{aligned} &(2.10a) \\ &(2.10б) \\ &(2.10в) \\ &(2.10г) \end{aligned}$$

Разница между C^{CS} и C^{SR} и между C^D и C^J проистекает из условий определения $\mathcal{H}^\lambda$, а не из физики!

Величины $T_{\beta\alpha}^\lambda$ являются диадными произведениями двух векторов, один из которых — всегда ядерный спиновый вектор, в то время как другой ($\mathbf{A}^\lambda$) может быть таким же ядерным, спиновым вектором ($\lambda = Q$), другим ядерным спиновым вектором ($\lambda = D, J$) внешним магнитным полем ($\lambda = CS$) или вектором молекулярного момента количества движения $\mathbf{J}$ ($\lambda = SR$).

Величина $\mathbf{R}^\lambda(\mathbf{C}^i, \mathbf{V}^i, \boldsymbol{\sigma}^i, \mathbf{D}^{ik}, \mathbf{J}^{ik})$ — тензор, зависящий от данного электронного состояния, которое в большинстве случаев, хотя и не обязательно, является основным электронным состоянием молекулы или кристалла, а также зависящий параметрически от геометрических конфигураций ядер и от колебательных и вращательных состояний молекул.

Все $\mathbf{R}^\lambda$ являются тензорами второго ранга. Следовательно, их можно разложить на неприводимые составляющие относительно полной группы трехмерных вращений O_3 : $\mathbf{R} = \mathbf{R}^{(0)} + \mathbf{R}^{(1)} + \mathbf{R}^{(2)}$.

Величина $\mathbf{R}^{(0)} = \frac{1}{3} \text{Sp } \mathbf{R} \mathbf{1} = \mathbf{R} \mathbf{1}$ является изотропной составляющей. $\mathbf{1}$ — единичная диада. Компоненты антисимметричных ($\mathbf{R}^{(1)}$) и симметричных ($\mathbf{R}^{(2)}$) составляющих с нулевым следом определяются соответственно как

$$R_{\alpha\beta}^{(1)} = \frac{1}{2} (R_{\alpha\beta} - R_{\beta\alpha}) \quad \text{и} \quad R_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{2} (R_{\alpha\beta} + R_{\beta\alpha}) - R \delta_{\alpha\beta}.$$

Величины $\mathbf{C}$, $\boldsymbol{\sigma}$ и $\mathbf{J}$ могут в принципе содержать все три составляющие. Спектроскопическими методами, однако, можно измерить только их изотропные и симметричные (с нулевым следом) составляющие (см. § 4 гл. 3).

Величины $\mathbf{D}$ и $\mathbf{V}$ являются по самой своей природе симметричными тензорами с нулевыми следами. Таким образом, в дальнейшем мы не будем обращать внимания на возможные антисимметричные составляющие и будем рассматривать все $\mathbf{R}^\lambda$ как симметричные тензоры.

Для каждого тензора $\mathbf{R}^\lambda$ существуют системы главных осей (СГО), которые в общем случае могут отличаться друг от друга. Эти системы главных осей фиксированы в некоторой молекулярной или кристаллической системе координат, и в результате они движутся вместе с молекулой или кристаллом. Все тензоры $\mathbf{R}^\lambda$ приобретают очень простой вид в соответствующих им системах главных осей — они становятся диагональными. Диагональные элементы в системе главных осей называются главными компонентами (R_{xx} , R_{yy} , R_{zz}).

Для обозначения осей выбрано следующее условие:

$$|R_{zz} - R| \geq |R_{xx} - R| \geq |R_{yy} - R|. \quad (2.11)$$

Величины, стоящие под знаком модуля $R_{\alpha\alpha} - R$, являются главными компонентами $\mathbf{R}^{(2)}$.

Часто оказывается удобным вместо трех параметров $R_{\alpha\alpha}$ ввести три новых параметра, один из которых

$$R = \frac{1}{3} \text{Sp } \mathbf{R}, \quad (2.12)$$

а два других, δ и η , определяются следующим образом:

$$\delta = R_{zz} - \frac{1}{3} \text{Sp } \mathbf{R} = R_{zz} - R, \quad (2.13)$$

$$\eta = \frac{R_{yy} - R_{xx}}{R_{zz} - \frac{1}{3} \text{Sp } \mathbf{R}} = \frac{R_{yy} - R_{xx}}{\delta}. \quad (2.14)$$

В системе главных осей координат, пользуясь величинами $R_{\alpha\alpha}$ и новыми параметрами R , δ , η , можно написать

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(\text{СГО}) &= \begin{bmatrix} R_{xx} & & \\ & R_{yy} & \\ & & R_{zz} \end{bmatrix} = \\ &= R\mathbf{1} + \delta \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(1+\eta) & & \\ & -\frac{1}{2}(1-\eta) & \\ & & 1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

$R^D = R^Q = 0$. В ЯМР высокого разрешения в жидкостях величины

$$R^{CS} = \frac{1}{3} \text{Sp } \sigma = \sigma \quad \text{и} \quad R^{J, ik} = \frac{1}{3} \text{Sp } \mathbf{J}^{ik} = J^{ik}$$

называют соответственно «химическими сдвигами» и «константами взаимодействия» (скалярными). В общем случае $C = \frac{1}{3} \text{Sp } \mathbf{C} \neq 0$, однако в спектрах ЯМР твердых тел это взаимодействие вызывает только уширение линии и не приводит к ее сдвигу или расщеплению.

$\delta^{D, ik} = r_{ik}^{-3}$. Те, кто занимается квадрупольным резонансом, называют величину $\delta^{Q, i}$ «градиентом поля» (в месте расположения ядра i) и обозначают его eq^i . Величину

$$\frac{3}{2} \delta^{CS, i} = \sigma_{zz}^i - \frac{1}{2} (\sigma_{xx}^i + \sigma_{yy}^i)$$

можно назвать химическим сдвигом или анизотропией тензора химического экранирования i -го ядра. Для аксиально-симметрических тензоров экранирования с $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{\perp}$ и $\sigma_{zz} = \sigma_{\parallel}$ полная степень анизотропии будет

$$\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} = \frac{3}{2} \delta^{CS, i}.$$

Величины $\delta^{J, ik}$ и $\delta^{SR, i}$ пока еще не получили специального названия.

η^λ ($\lambda = D, Q, CS, J, SR$) — параметр асимметрии соответствующего тензора. Если $\eta^\lambda = 0$, то это значит, что тензор R^λ аксиально-симметричен. Дипольное взаимодействие между двумя магнитными моментами аксиально-симметрично относительно линии, соединяющей эти моменты, следовательно, $\eta^D = 0$.

§ 2. Свойства внутренних гамильтонианов по отношению к вращениям

Все методы *селективного усреднения*, используемые в ЯМР, основаны на вращении того или иного типа наших внутренних гамильтонианов. Свойства любой физической величины по отношению к вращениям легче всего изучать в том случае, когда эта величина выражена через компоненты неприводимых тензорных операторов в сферических координатах, обозначаемые обычно T_{lm} или R_{lm} . Свойства неприводимых тензорных операторов в сферических координатах при вращениях хорошо известны. В качестве введения в тензорные операторы в сферических координатах можно порекомендовать книги Эдмондса [1], Роуза [2], Бринка и Сэтчлера [3].

Используя методы расчета с помощью неприводимых тензорных операторов в сферических координатах, получаем выражение, аналогичное (2.9):

$$\mathcal{H}_\lambda = C^\lambda \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^\lambda T_{lm}^\lambda, \quad (2.16)$$

где R_{lm}^λ выводится из $R_{\alpha\beta}^\lambda$, а T_{lm}^λ — из $T_{\alpha\beta}^\lambda$. Если мы будем иметь дело с симметричными тензорами второго ранга в декартовых координатах $R_{\alpha\beta}^\lambda$, то ненулевыми компонентами R_{lm}^λ будут только те, у которых $l = 0, 2$. Если мы будем рассматривать тензоры R^λ в их системах главных осей, то ненулевыми компонентами будут компоненты с $m = 0, \pm 2$.

Обозначим компоненты неприводимых тензорных операторов R_{lm} в сферических координатах в соответствующих им системах главных осей через ρ_{lm} . Соотношения между отличными от нуля ρ_{lm} и $R_{\alpha\alpha}$ (или R , δ и η) будут следующими:

$$\rho_{00} = \frac{1}{3} \text{Sp } R = R, \quad (2.17)$$

$$\rho_{20} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(R_{zz} - \frac{1}{3} \text{Sp } R \right) = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta, \quad (2.18)$$

$$\rho_{2\pm 2} = \frac{1}{2} (R_{yy} - R_{xx}) = \frac{1}{2} \eta \delta. \quad (2.19)$$

Таблица 2.1

Вигнеровские матрицы вращения $\mathcal{D}_{m'm}^2(\alpha, \beta, \gamma)$

m'	m				
	2	1	0	-1	-2
2	$\frac{(1 + \cos \beta)^2}{4} \times$ $\times \exp [2i(\alpha + \gamma)]$	$\frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \beta \times$ $\times \exp [i(2\gamma + \alpha)]$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta \times$ $\times \exp (2i\gamma)$	$\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \beta \times$ $\times \exp [i(2\gamma - \alpha)]$	$\frac{(1 - \cos \beta)^2}{4} \times$ $\times \exp [2i(\gamma - \alpha)]$
1	$-\frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \beta \times$ $\times \exp [i(2\alpha + \gamma)]$	$\left[\cos^2 \beta - \frac{1 - \cos \beta}{2} \right] \times$ $\times \exp [i(\alpha + \gamma)]$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta \times$ $\times \exp (i\gamma)$	$\left[\frac{1 + \cos \beta}{2} - \cos^2 \beta \right] \times$ $\times \exp [i(\gamma - \alpha)]$	$\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \beta \times$ $\times \exp [i(\gamma - 2\alpha)]$
0	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta \exp (2i\alpha)$	$-\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta \times$ $\times \exp (i\alpha)$	$\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta \exp (-i\alpha)$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta \times$ $\times \exp (-2i\alpha)$
-1	$-\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \beta \times$ $\times \exp [i(2\alpha - \gamma)]$	$\left[\frac{1 + \cos \beta}{2} - \cos^2 \beta \right] \times$ $\times \exp [i(\alpha - \gamma)]$	$-\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta \times$ $\times \exp (-i\gamma)$	$\left[\cos^2 \beta - \frac{1 - \cos \beta}{2} \right] \times$ $\times \exp [-i(\alpha + \gamma)]$	$\frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \beta \times$ $\times \exp [-i(2\alpha + \gamma)]$
-2	$\frac{(1 - \cos \beta)^2}{4} \times$ $\times \exp [2i(\alpha - \gamma)]$	$-\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \beta \times$ $\times \exp [i(\alpha - 2\gamma)]$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta \times$ $\times \exp (-2i\gamma)$	$-\frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \beta \times$ $\times \exp [-i(\alpha + 2\gamma)]$	$\frac{(1 + \cos \beta)^2}{4} \times$ $\times \exp [-2i(\alpha + \gamma)]$

Мы будем выражать величины T_{lm}^{λ} (полученные из $T_{\beta\alpha}^{\lambda} = I_{\alpha} A_{\beta}^{\lambda}$) в лабораторной системе координат, потому что величины I_{α} , A_{β}^{λ} связаны по существу с этой системой¹⁾. Таким образом, величины R_{lm}^{λ} нужно также выражать в лабораторной системе.

Так как мы имеем дело с неприводимыми сферическими тензорными операторами, то их можно выразить в лабораторной системе координат с помощью ρ_{lm}^{λ} и вигнеровских матриц вращения $\mathcal{D}_{m'm}^l(\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}, \gamma^{\lambda})$ (см., например, книгу Эдмондса [1]):

$$R_{lm}^{\lambda} = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^l(\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}, \gamma^{\lambda}) \rho_{lm'}^{\lambda}, \quad (2.20)$$

где координаты $\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}, \gamma^{\lambda}$ (их совокупность мы будем обозначать через Ω^{λ}) являются эйлеровыми углами, с помощью которых можно совместить лабораторную систему координат с системой главных осей тензора R_{lm}^{λ} . Если $\Omega = 0$, т. е. лабораторная система координат совпадает с системой главных осей, то $\mathcal{D}_{m'm}^l = \delta_{m'm}$. В этом случае, конечно, $R_{lm}^{\lambda} = \rho_{lm}^{\lambda}$.

$\mathcal{D}_{00}^0$ является константой (единицей). Фактически единственной матрицей Вигнера, которая понадобится в нашем рассмотрении, — это матрица $\mathcal{D}_{m'm}^2$, данная в табл. 2.1.

Теперь мы можем обратиться к последним множителям в уравнениях (2.9) или (2.16). Компоненты диадного произведения

$$T_{\beta\alpha}^{\lambda} = I_{\alpha} A_{\beta}^{\lambda}$$

образуют базис для девятимерного приводимого представления группы вращений. Его преобразование приводит к требуемому неприводимому набору базисных векторов T_{lm}^{λ} . Такое преобразование можно выполнить раз и навсегда для всех диадных произведений. Результаты даны в табл. 2.2. Мы опускаем здесь базисы $3d$, так как соответствующие им величины R_{lm} исчезают (или не принимаются во внимание) в уравнении (2.16)

¹⁾ Это очевидно для компонент магнитного поля, как постоянного, так и осциллирующего, но это также верно и для спиновых компонент. В экспериментах по ЯМР спиновые компоненты являются динамическими переменными. Именно их временное развитие мы наблюдаем в эксперименте с использованием лабораторного оборудования и, следовательно, естественно, в лабораторной системе координат. Тензоры $\mathbf{D}$, $\mathbf{V}$, $\mathbf{J}$, σ и $\mathbf{C}$ выступают совершенно в другой роли: это параметры, которые определяют временное развитие динамических переменных, т. е. спиновой системы. Временное развитие спиновой системы поставляет нам информацию о параметрах, которыми мы в конечном счете интересуемся.

В табл. 2.2 были использованы следующие обозначения:

$$I_{\pm} = I_x \pm iI_y, \quad (2.21)$$

$$I_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} I_+, \quad I_0 = I_z, \quad I_{-1} = +\frac{1}{\sqrt{2}} I_-. \quad (2.22)$$

Аналогичные обозначения были использованы для компонент $\mathbf{B}_{st}$. Такие обозначения были введены для того, чтобы векторные компоненты можно было также выразить через компоненты неприводимого сферического тензора; так, например, $I_{\pm 1} = T_{1\pm 1}$, $I_0 = T_{10}$.

Уравнения (2.16) — (2.20) и табл. 2.1 и 2.2 дают нам возможность представлять все внутренние гамильтонианы через инварианты вращения (C^λ), неприводимые сферические тензорные операторы (ρ_{lm}^λ , T_{lm}^λ) и элементы матрицы Вигнера $\mathcal{D}_{m'm}^2$. Далее мы проведем точное рассмотрение на примере двух гамильтонианов ($\mathcal{H}_D$ и $\mathcal{H}_{CS}$), которые являются самыми важными в экспериментах по ЯМР высокого разрешения в твердых телах.

1. Дипольный гамильтониан $\mathcal{H}_D$

Вспомним, что

$$C^{D, ik} = -2\gamma_n^i \gamma_n^k \hbar, \quad \rho_{20}^{D, ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta^{D, ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} r_{ik}^{-3}, \\ \rho_{2m'}^{D, ik} = 0 \quad \text{для} \quad m' \neq 0.$$

Из уравнения (2.20) получаем

$$R_{2m}^{D, ik} = \mathcal{D}_{0m}^2(\Omega^{D, ik}) \sqrt{\frac{3}{2}} r_{ik}^{-3}.$$

Подставляя $R_{2m}^{D, ik}$ и $C^{D, ik}$ в уравнение (2.16), находим

$$\mathcal{H}^{D, ik} = -\sqrt{6} \gamma_n^i \gamma_n^k \hbar r_{ik}^{-3} \sum_m (-1)^m \mathcal{D}_{0, -m}^2(\Omega^{ik}) T_{2m}^{D, ik}. \quad (2.23)$$

Если не считать постоянного множителя, то $\mathcal{D}_{0m}^2$ теперь совпадают со сферическими гармониками Y_{2m} , которые при вращении ведут себя точно так же, как R_{lm}

$$\mathcal{D}_{0m}^2(\alpha, \beta, \gamma) = (4\pi/5)^{1/2} Y_{2m}(\beta, \alpha). \quad (2.24a)$$

Аналогично

$$\mathcal{D}_{m'0}^2(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{m'} (4\pi/5)^{1/2} Y_{2m'}(\beta, \gamma). \quad (2.24b)$$

Сферические гармоники Y_{lm} нормированы таким образом, что

$$\int_{\text{По сфере}} Y_{lm} Y_{l'm'}^* ds = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (2.25)$$

где ds — элемент сферической поверхности.

Таблица 2.2

Одно- и пятимерные наборы неприводимых базисных векторов T_{lm} группы O_3 , содержащихся в произведении $I_\alpha A_\beta^\lambda$

Взаимодействие	λ	$I_\alpha A_\beta^\lambda$	T_{00}	T_{20}	$T_{2\pm 1}$	$T_{2\pm 2}$
Экранирование	CS	$I_\alpha^i B_\beta$	$I_0^i B_0$	$\sqrt{\frac{2}{3}} I_0^i B_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} I_{\pm 1}^i B_0$	0
Спин-вращательное	SR	$I_\alpha^i J_\beta$	$\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{J}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3I_0^i J_0 - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{J}]$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [I_{\pm 1}^i J_0 + I_0^i J_{\pm 1}]$	$I_{\pm 1}^i J_{\pm 1}$
Квадрупольное	Q	$I_\alpha^i I_\beta^i$	$(\mathbf{I}^i)^2$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3(I_0^i)^2 - (\mathbf{I}^i)^2]$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [I_{\pm 1}^i I_0^i + I_0^i I_{\pm 1}^i]$	$(I_{\pm 1}^i)^2$
Дипольное Косвенное спин-спиновое	$\left. \begin{matrix} D \\ J \end{matrix} \right\}$	$I_\alpha^i I_\beta^k$	$\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3I_0^i I_0^k - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k]$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [I_{\pm 1}^i I_0^k + I_0^i I_{\pm 1}^k]$	$I_{\pm 1}^i I_{\pm 1}^k$

Заметим, что элементы $\mathcal{D}_{0m}^2$ фактически не зависят от γ ; заметим также, что $\beta^{D, ik}$ и $\alpha^{D, ik}$ совпадают соответственно с полярными углами θ^{ik} и φ^{ik} межъядерного вектора $\mathbf{r}^{ik}$ в лабораторной системе координат (ЛСК).

Подставляя (2.24) в (2.23) и снова вводя индексы k и i , в конце концов получаем¹⁾

$$\mathcal{H}_D = -2(6\pi/5)^{1/2} \hbar \sum_{i < k} \gamma_n^i \gamma_n^k r_{ik}^{-3} \sum_m (-1)^m Y_{2, -m}(\theta^{ik}, \varphi^{ik}) T_{2m}^{D, ik}. \quad (2.26)$$

Точное выражение для $T_{2m}^{D, ik}$ дается в последнем столбце табл. 2.2. Такая форма записи гамильтониана $\mathcal{H}_D$ наиболее удобна не только при обсуждении ЯМР высокого разрешения в твердых телах, но также, например, при обсуждении ядерной магнитной релаксации [4].

2. Гамильтониан химического сдвига $\mathcal{H}_{CS}$

Гамильтониан экранирования данного ядра в обозначениях неприводимого сферического тензора принимает вид

$$\mathcal{H}_{CS} = \gamma_n \sum_{l=0, 2} \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m R_{l, -m}^{CS} T_{lm}^{CS}. \quad (2.27)$$

В правой части последующих уравнений мы будем опускать индекс CS . Подстановка компонент экранирования ρ_{lm} в системе главных осей в уравнение (2.27) дает

$$\mathcal{H}_{CS} = \sum_{l=0, 2} \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m T_{lm} \gamma_n \sum_{m'} \mathcal{D}_{m', -m}^l \rho_{lm'}, \quad (2.28a)$$

$$= \gamma_n T_{00} \rho_{00} + \quad (2.28b)$$

$$+ \gamma_n \sum_{m=-2}^{+2} (-1)^m T_{2m} \sum_{m'} \mathcal{D}_{m', -m}^2 \rho_{2m'}, \quad \begin{matrix} l & m \\ 0 & 0 \end{matrix}$$

$$= \omega_0 \sigma I_0 + \quad \begin{matrix} 0 & 0 \end{matrix}$$

$$+ \omega_0 \left\{ \sqrt{\frac{2}{3}} I_0 \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{00}^2 + \frac{\eta}{2} (\mathcal{D}_{20}^2 + \mathcal{D}_{-20}^2) \right] - \quad \begin{matrix} 2 & 0 \end{matrix} \right.$$

$$- \frac{1}{\sqrt{2}} I_{-1} \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{01}^2 + \frac{\eta}{2} (\mathcal{D}_{21}^2 + \mathcal{D}_{-21}^2) \right] - \quad \begin{matrix} 2 & -1 \end{matrix}$$

$$\left. - \frac{1}{\sqrt{2}} I_{+1} \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{0, -1}^2 + \frac{\eta}{2} (\mathcal{D}_{2, -1}^2 + \mathcal{D}_{-2, -1}^2) \right] \right\}. \quad \begin{matrix} 2 & +1 \end{matrix}$$

$$(2.28b)$$

¹⁾ Уравнение (2.26) отличается множителем 2 от уравнения (2) в работе Хеберлена и Уо [4]. Это произошло из-за различного определения величины T_{lm}^D . В работе Хеберлена и Уо [4] использовалось определение Сликтера [5].

Члены с $l = 2$, $m = \pm 2$ отсутствуют, потому что в нашем случае $T_{2\pm 2} = 0$. Члены с $m = 0$, т. е. секулярные члены, представляют наибольший интерес. Для них мы дадим еще три различных выражения [уравнения (2.29) — (2.31)].

Подставляя (2.24б) в (2.28в), получаем

$$\mathcal{H}_{CS, \text{sec}} = \omega_0 I_0 \left\{ \sigma + (8\pi/15)^{1/2} \delta \left[(3/2)^{1/2} Y_{20} + \frac{1}{2} \eta (Y_{22} + Y_{2, -2}) \right] \right\}. \quad (2.29)$$

Аргументами сферических гармоник будут β , $\gamma = \beta^{CS}$, γ^{CS} .

Подставляя вместо сферических гармоник Y_{2m} соответствующие тригонометрические выражения, находим

$$\mathcal{H}_{CS, \text{sec}} = \omega_0 I_0 \left\{ \sigma + \delta \left[\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \beta \cos 2\gamma \right] \right\}. \quad (2.30)$$

С помощью непосредственных вычислений можно убедиться, что

$$\mathcal{H}_{CS, \text{sec}} = \omega_0 I_0 \sigma_{zz}, \quad (2.31)$$

где σ_{zz} является zz -компонентой экранирования в лабораторной системе координат.

Несмотря на то что уравнение (2.31), выглядит, очевидно, гораздо проще, чем уравнения (2.29) и (2.31), последние имеют определенное преимущество, так как они яснее отражают, во-первых, поведение секулярной части гамильтониана $\mathcal{H}_{CS, \text{sec}}$ при вращении и, во-вторых, включают параметры, от которых оно зависит. Отметим что $\mathcal{H}_{CS, \text{sec}}$ не зависит от угла Эйлера α . Это отражает тот факт, что эксперимент по ЯМР инвариантен по отношению к вращениям вокруг приложенного поля. Нам понадобится еще одно выражение для $\mathcal{H}_{CS, \text{sec}}$, и мы дадим его в гл. 3 [уравнение (3.6)].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Edmonds A. R.*, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1957.
2. *Rose M. E.*, Elementary Theory of Angular Momentum, Wiley, New York, 1957.
3. *Brink D. M., Satchler G. R.*, Angular Momentum, Oxford Univ. Press (Clarendon), London and New York, 1971.
4. *Haeberlen U., Waugh J. S.*, Phys. Rev., **185**, 420 (1969).
5. *Slichter C. P.*, Principles of Magnetic Resonance, Harper, New York, 1964, p. 168. [Имеется перевод: Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса с примерами из физики твердого тела. — М.: Мир, 1967.]

3. ПРОЯВЛЕНИЕ МАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ЯДЕР В СПЕКТРАХ ЯМР ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 1. Общие замечания

Мы уже установили, что одной из важнейших целей эксперимента в области ЯМР является измерение параметров σ , D^{lk} , V^i и т. д. Три основных фактора определяют возможность их экспериментального определения:

1) относительные величины энергий внутренних взаимодействий;

2) наличие усредняющих процессов (естественных или созданных экспериментатором) как в обычном координатном, так и в спиновом пространствах;

3) характерные проявления внутренних взаимодействий в спектрах ЯМР, в особенности в спектрах ЯМР твердых тел.

Часто энергия взаимодействия $\mathcal{H}_D$ существенно превосходит энергии других внутренних взаимодействий, и прежде всего $\mathcal{H}_{CS}$. В такой ситуации измерение тензора σ невозможно. В изотропных жидкостях быстрые хаотические движения молекул приводят к усреднению $\mathcal{H}_D$, однако по этой же причине усредняются и все анизотропные компоненты $\mathcal{H}_{CS}$. Измеримой оказывается лишь изотропная составляющая σ . Главное достижение селективного усреднения с помощью многоимпульсных методов заключается в том, что они подавляют диполь-дипольные взаимодействия $\mathcal{H}_D$ в твердом теле путем усреднения в спиновом пространстве и сохраняют при этом неизменными все компоненты тензора $\mathcal{H}_{CS}$. При помощи этого метода оказалось возможным полностью измерить тензор σ .

В этой главе мы обсудим типы спектров для случаев, когда $\mathcal{H}_{CS}$ либо является основной частью спинового гамильтониана, либо начинает доминировать вследствие селективного подавления гомо- и гетероядерных дипольных спин-спиновых взаимодействий.

Рассмотрим совершенный монокристалл и напомним два определения:

Два ядра называются кристаллографически эквивалентными, если они связаны каким-либо элементом симметрии, принадлежащим пространственной группе данного кристалла.

Два ядра называются магнитно-эквивалентными, если они связаны только трансляционными и/или инверсионными элементами пространственной группы кристалла¹⁾. Эти элементы

¹⁾ Заметим, что ни кристаллографически эквивалентные, ни магнитно-эквивалентные ядра не являются эквивалентными ядрами согласно опреде-

симметрии образуют инвариантную подгруппу пространственной группы кристалла.

На основании этих определений мы можем утверждать следующее:

1. Тензорные параметры σ и V одинаковы для магнитно-эквивалентных ядер, т. е. $\sigma^i \equiv \sigma^k$, $V^i = V^k$ для магнитно-эквивалентных ядер i и k .

2. Тензоры σ и V кристаллографически эквивалентных ядер i и k связаны между собой операциями отражения и вращения, принадлежащими операциям симметрии, которыми связаны ядра i и k . Следствием симметрии тензоров σ и V ($\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$; $V_{\alpha\beta} = V_{\beta\alpha}$ или $\rho_{2\pm 1}^{CS, Q} = 0$) является их инвариантность по отношению к инверсии. Влияние гипотетических не исчезающих при инверсии компонент тензора σ будет рассмотрено ниже.

3. Спектры ЯМР идеального кристалла при наличии лишь одночастичных взаимодействий (таких, например, как $\mathcal{H}_{CS}$ и $\mathcal{H}_Q$) представляют собой независимые суперпозиции спектров магнитно-неэквивалентных ядер.

Каждая компонента спектра состоит из N_I узких линий, причем N_I зависит от спинового квантового числа I и отношения $\hbar\omega_0^i/e^2q^iQ^i$. При $\hbar\omega_0^i/e^2q^iQ^i \gg 1$ $N_I = 2I$. В случае $I = 1/2$ $N_I = 1$. Многочастичные взаимодействия $\mathcal{H}_D$ и $\mathcal{H}_J$ вызывают расщепление линий и в конечном счете их уширение. В данной главе мы будем пренебрегать этим.

Если в монокристалле имеется N_m магнитно-неэквивалентных положений некоторого изотопа, его (идеализированный) спектр ЯМР состоит из $N_I \times N_m$ узких линий. При определенных (по отношению к полю B_{st}) ориентациях кристалла некоторые линии будут сливаться. Во всяком случае, число линий конечно, хотя часто оно может быть велико.

Рассмотрим кристалл с N_C кристаллографически эквивалентными, но магнитно-неэквивалентными положениями изотопа со спином I , скажем равным $1/2$. В спектре будет наблюдаться N_C линий. Разумеется, нам хотелось бы знать, к какому из магнитно-неэквивалентных положений относится каждая из линий. Чрезвычайно важно, однако, отчетливо понимать, что, даже располагая полной структурной и ЯМР информацией, привязать линии к кристаллографическим положениям в принципе невозможно. Другими словами, на соображениях симметрии такая привязка основана быть не может. Методами, предлагаемыми в следующем параграфе, мы в принципе можем

лению, используемому в ЯМР высокого разрешения в жидкостях, где эквивалентность определяется по отношению к молекулярной симметрии и во внимание принимается скалярное взаимодействие J^{ik} [1].

определить тензор σ для каждой из N_c линий. Эти тензоры преобразуются друг через друга при операциях симметрии, связывающих кристаллографически эквивалентные положения.

Кристаллографически неэквивалентные положения в общем случае можно различить: соответствующие тензоры σ нельзя привести к точному совпадению друг с другом ни одной из операций симметрии данной пространственной группы. Однако остается неясным, к какому из кристаллографически эквивалентных положений относится данный набор линий (или σ -тензоров). Здесь тоже соображения симметрии не позволяют в общем случае соотнести различные системы взаимосвязанных линий с различными кристаллографически эквивалентными положениями. Однако из общей массы можно выделить некоторые выделенные положения ядер. Выделенными называются положения на винтовых осях, на осях n -го порядка, на зеркальных и скользящих плоскостях, в центрах инверсии.

Линии от двух ядер, находящихся в позициях, связанных, например, зеркальным отражением в плоскости, совпадают, когда поле $\mathbf{B}_{st}$ лежит в этой плоскости. Интенсивность этой линии тогда вдвое больше интенсивности линий от ядер, находящихся на самой плоскости. Еще важнее то обстоятельство, что при смещении поля $\mathbf{B}_{st}$ из плоскости первая линия расщепляется, а вторая — нет.

С точки зрения магнитного резонанса плоскости, перпендикулярные осям n -го порядка (винтовым осям), эквивалентны плоскостям зеркального отражения. Линии, возникающие от ядер, находящихся в центрах инверсии, также можно отличить от других по их меньшей интенсивности.

Итак, соображения симметрии очень плодотворны при решении вопроса об отнесении линий, хотя часто и не приводят к полному его разрешению. В таком случае при отнесении приходится опираться на дополнительную информацию, например на данные ЯМР о близких соединениях или на теоретические подсказки. Как правило, подобное отнесение дает надежные результаты, но оно неизбежно связано с каким-либо предположением.

§ 2. Монокристаллические образцы

Начнем со случая, когда все ядра интересующего нас изотопа занимают магнитно-эквивалентные положения. Для простоты предположим, что $I = 1/2$. Тогда в спектре имеется лишь одна линия. Зададимся вопросом, каким образом по положению этой спектральной линии можно определить интересующие нас параметры экранирования. Очевидно, для этого необходимо знать зависимость положения линии от какого-нибудь

внешнего параметра. Таким параметром может служить ориентация кристалла относительно внешнего магнитного поля.

В приближении, как правило превосходном, оставляют лишь секулярные члены гамильтониана внутренних взаимодействий [члены с $m=0$ в выражении (2.16)]. При этом положение спектральной линии определяется гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{CS, \text{sec}}^i = \gamma_n I_0 B_0 \left\{ \sigma^i - \sqrt{\frac{2}{3}} R_{20}^{CS, i} \right\} = \omega_0 I_0 \left\{ \sigma^i + \sqrt{\frac{2}{3}} \sigma_{20}^i \right\}$$

[ср. (2.27)]. Чтобы сохранить индексы, мы положили $R_{2m}^{CS, i} = \sigma_{2m}^i$. Таким образом, верхний зеемановский уровень ($m_i = -1/2$) сдвигается на величину

$$- \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \left\{ \sigma^i + \sqrt{\frac{2}{3}} \sigma_{20}^i \right\},$$

а нижний ($m_i = +1/2$) — на ту же величину в противоположном направлении, и, следовательно, положение линии ω^i относительно ω^b — положения линии голых ядер ($\sigma^b \equiv 0$) — (в единицах 2π Гц) имеет вид

$$\omega^i - \omega^b = -\omega_0 \left\{ \sigma^i + \sqrt{\frac{2}{3}} \sigma_{20}^i \right\} = -\omega_0 \sigma_{zz}^i. \quad (3.1)$$

Положение линии голых ядер неизвестно. Поэтому на практике ω^i отсчитывают не от ω^b , а от ω^{ref} — положения линии в эталонном образце, в котором вследствие тех или иных причин (например усреднения за счет движения или кубической симметрии кристалла) отсутствует компонента σ_{20}^i . Величина

$$\omega^i - \omega^{\text{ref}} = -\omega_0 \left\{ \sigma^i - \sigma^{\text{ref}} + \sqrt{\frac{2}{3}} \sigma_{20}^i \right\} \quad (3.2)$$

содержит в себе все то, что мы можем измерить в эксперименте по ЯМР. Таким образом, скалярный параметр экранирования, который можно измерить в принципе (а не только практически), не σ^i , а разность $\sigma^i - \sigma^{\text{ref}}$.

В соотношении (2.30) мы выразили σ_{20}^i через δ^i , η^i и β^i , γ^i . Отметим, что β^i и γ^i — эйлеровы углы, определяющие переход от лабораторной системы координат (ЛСК) к системе главных осей (СГО) тензора σ^i . Хотя β^i и γ^i — параметры, непосредственно определяющие $\omega^i - \omega^{\text{ref}}$, они тем не менее не имеют для нас прямого интереса.

Параметры, чрезвычайно интересующие нас, — это $\sigma^i - \delta^{\text{ref}}$, δ^i , η^i и эйлеровы углы α'_i , β'_i , γ'_i ($\equiv \Omega'_i$), которые составляет произвольная система ортогональных осей, связанная с кристаллом (ССК), с системой главных осей тензора экранирования.

Помимо этого, нам необходимо связать σ_{20}^i с σ^i , η^i , Ω_i' и с эйлеровыми углами α'' , β'' , γ'' ($=\Omega''$), определяющими переход из лабораторной системы в ССК. Требуемое соотношение не сложно получить, дважды используя (2.20):

$$\begin{aligned}\sigma_{20}^i(\text{ЛСК}) &= \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'0}^2(\Omega'') \sigma_{2m'}^i(\text{ССК}) = \\ &= \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'0}^2(\Omega'') \sum_{m''} \mathcal{D}_{m''m'}^2(\Omega_i') \rho_{2m''}^{CS, i} = \\ &= \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'0}^2(\Omega'') \delta^i \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{0m'}^2(\Omega_i') + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \eta^i [\mathcal{D}_{2m'}^2(\Omega_i') + \mathcal{D}_{-2m'}^2(\Omega_i')] \right].\end{aligned}\quad (3.3)$$

Напомним, что $\mathcal{D}_{m'0}^2$ в действительности не зависит от α'' . Частота ω^i не зависит от α'' , поскольку положение линии должно быть инвариантно относительно вращения кристалла вокруг внешнего магнитного поля.

Эйлеровы углы α'' , β'' , γ'' , связывающие ЛСК и ССК, трудно представить себе наглядно, поэтому часто очень полезно характеризовать относительную ориентацию полярными углами ϑ и φ , задающими направление внешнего магнитного поля в системе, связанной с кристаллом, тем более что один из эйлеровых углов никогда не входит в результат. Углы β'' , γ'' и ϑ , φ связаны соотношениями

$$\beta'' = \vartheta, \quad (3.4a)$$

$$\gamma'' = \pi - \varphi \quad (3.4b)$$

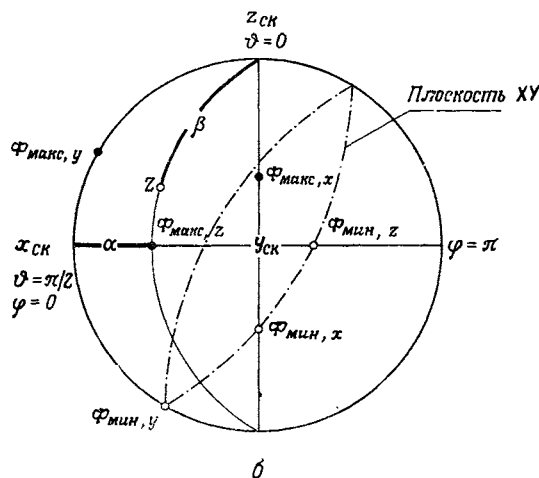
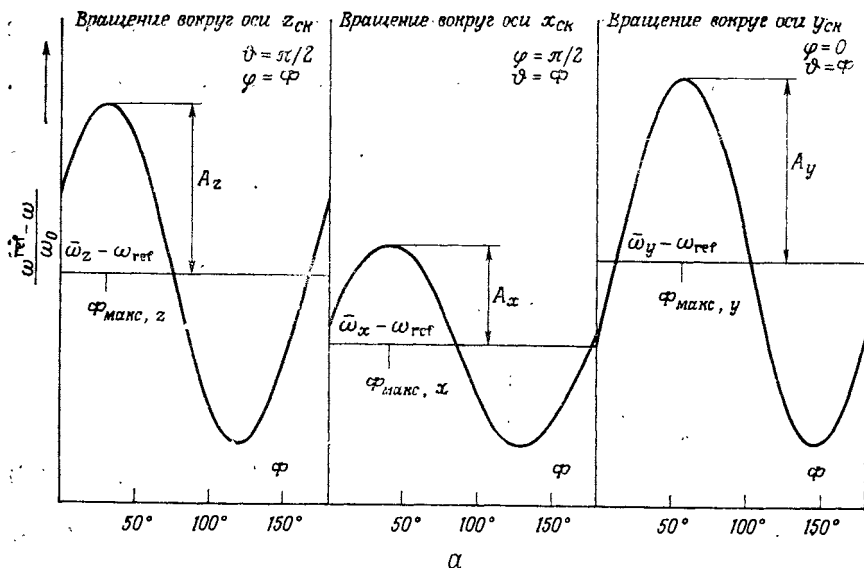
(см., например, фиг. 1.1 из книги Эдмондса [2]).

Используя выражения (2.24б), (3.4а), (3.4б) и, кроме того, хорошо известные соотношения симметрии для сферических гармоник, получим

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{m'0}^2(\Omega'') &= (-1)^{m'} (4\pi/5)^{1/2} Y_{2m'}(\beta'', \gamma'') = \\ &= (-1)^{m'} (4\pi/5)^{1/2} Y_{2m'}(\vartheta, \pi - \varphi) = (4\pi/5)^{1/2} Y_{2, -m'}(\vartheta, \varphi).\end{aligned}\quad (3.5)$$

Подставляя соотношения (3.5) и (3.3) в (3.2), находим положение линии, выраженное через желаемые параметры

$$\begin{aligned}\omega^i - \omega^{\text{ref}} &= -\omega_0 \left\{ \sigma^i - \sigma^{\text{ref}} + (8\pi/15)^{1/2} \delta^i \sum_{m'} Y_{2, -m'}(\vartheta, \varphi) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[(3/2)^{1/2} \mathcal{D}_{0m'}^2(\Omega_i') + \frac{1}{2} \eta^i (\mathcal{D}_{2m'}^2(\Omega_i') + \mathcal{D}_{-2m'}^2(\Omega_i')) \right] \right\},\end{aligned}\quad (3.6)$$



Фиг. 31. а — примеры угловой зависимости для случая аксиально-симметричного тензора σ . Выбраны следующие значения параметров: $\delta > 0$; $\alpha = 30^\circ$; $\beta = 60^\circ$. Наименьшие точки зависимостей совпадают. При $\delta < 0$ должны совпадать наивысшие точки. Обратите внимание на величину, отложенную по оси ординат! ω — положение резонансной линии при $B_0 = \text{const}$; $\omega_0 = \gamma_n B_0$; б — стереографические проекции: 1) системы, связанной с кристаллом $x_{СК}$, $y_{СК}$, $z_{СК}$; 2) единственной оси тензора экранирования (Z) и плоскости XY системы главных осей; 3) траектории B_{st} , когда кристалл вращается вокруг осей $x_{СК}$, $y_{СК}$, $z_{СК}$; оси вращения всегда перпендикулярны B_{st} ; 4) $\Phi_{\max, x}$, $\Phi_{\max, y}$, $\Phi_{\max, z}$; $\Phi_{\min, x}$, $\Phi_{\min, y}$, $\Phi_{\min, z}$. При измерении угловых зависимостей всегда бывает полезно вычертить рисунок типа б.

Параметры A , C и $\Phi_{\text{макс}}$ в уравнении (3.7), когда тензор σ аксиально симметричный, и уравнения, позволяющие получить из них нужные параметры *)

Ось вращения α	C_α	Φ_α	A_α	$\Phi_{\text{макс}, \alpha}$
x_{CK}	$\sigma - \sigma_{\text{ref}} + \frac{\delta}{4} (1 - 3 \sin^2 \beta \cos^2 \alpha)$	ϑ	$\frac{3}{4} \delta (1 - \sin^2 \beta \cos^2 \alpha)$	$-\frac{1}{2} \arcsin \left[\frac{\sin 2\beta \sin \alpha}{1 - \sin^2 \beta \cos^2 \alpha} \right]$
y_{CK}	$\sigma - \sigma_{\text{ref}} + \frac{\delta}{4} (1 - 3 \sin^2 \beta \sin^2 \alpha)$	ϑ	$\frac{3}{4} \delta (1 - \sin^2 \beta \sin^2 \alpha)$	$-\frac{1}{2} \arcsin \left[\frac{\sin 2\beta \cos \alpha}{1 - \sin^2 \beta \sin^2 \alpha} \right]$
z_{CK}	$\sigma - \sigma_{\text{ref}} + \frac{\delta}{4} (1 - 3 \cos^2 \beta)$	φ	$\frac{3}{4} \delta \sin^2 \beta$	α

$$(a) \quad \frac{1}{3} (C_x + C_y + C_z) = \sigma - \sigma_{\text{ref}}$$

$$(б) \quad A = A_x + A_y + A_z = \Delta \sigma$$

$$(в) \quad \sin^2 \beta = 2 \frac{A_z}{A}; \quad \sin 2\beta = \frac{2A_z \sin^2 \Phi_{\text{макс}, z} - A}{A \cos \Phi_{\text{макс}, z}} \sin 2\Phi_{\text{макс}, y}$$

$$(г) \quad \alpha = \Phi_{\text{макс}, z}$$

*) Уравнение (а) выполняется также и в общем случае ($\eta \neq 0$). То же самое относится и к уравнению (б), если по крайней мере одна из осей СГО совпадает с одной из осей системы координат, связанной с кристаллом. и если под величиной $\Delta \sigma$ в этом случае понимают $\frac{1}{2} \delta (3 + \eta) = \sigma_{ZZ} - \sigma_{XX}$. Знак δ можно определить из того, какие экстремальные точки одинаковы на всех угловых зависимостях — соответствующие положительному или отрицательному сдвигу частоты — при $1 \gg \eta \neq 0$. При $\delta < 0$ индексы „макс“ следует заменить на индексы „мин“.

где ϑ и Φ — внешние параметры. Шесть различных линейно независимых значений углов ϑ и Φ определяют шесть разных положений линий, зная которые мы, вообще говоря, можем вычислить искомые параметры. Однако это не самый типичный способ.

Как правило, кристалл вращают вокруг оси, перпендикулярной внешнему полю, и регистрируют так называемую угловую зависимость, т. е. при каждой установке кристалла записывают изменение разности $\omega^i - \omega^{\text{ref}}$ при вращении магнитного поля в плоскости кристалла. Обычно приходится снимать три угловые зависимости с тремя разными осями вращения. Угловая зависимость всегда имеет вид

$$-[\omega^i(\Phi) - \omega^{\text{ref}}]/\omega_0 = C^i + A^i \cos 2(\Phi - \Phi_{\text{макс}}^i), \quad (3.7)$$

где Φ — угол поворота (отсчитываемый от произвольного нуля); C^i , A^i и $\Phi_{\text{макс}}^i$ — константы, являющиеся сложными функциями α_i' , β_i' , γ_i' , $\sigma^i - \sigma^{\text{ref}}$, δ^i , η^i и зависящие от оси вращения. Эти функции оказываются достаточно простыми только при $\eta^i = 0$ (аксиально-симметричный тензор экранирования) и при выборе осей $x_{\text{СК}}$, $y_{\text{СК}}$, $z_{\text{СК}}$ в качестве осей вращения в системе координат, связанной с кристаллом. Фиг. 3.1 и табл. 3.1 показывают, как в этом простом случае определить интересующие нас внутренние параметры непосредственно по угловой зависимости.

В общем же случае ($\eta \neq 0$) параметры извлекаются путем аппроксимации на ЭВМ экспериментальной угловой зависимости методом наименьших квадратов. При этом можно исходить из выражения (3.6).

§ 3. Порошкообразные образцы¹⁾

1. Форма линии для порошкообразного образца

Порошок состоит из множества случайно ориентированных монокристаллов. Рассмотрим совокупность кристаллографически эквивалентных ядер и предположим, что их тензоры экранирования аксиально симметричны. Если ориентации единственной оси этих тензоров нанести на некую сферу, то в случае порошка распределение их на ней окажется однородным. Можно также нанести на сферу ориентацию поля $\mathbf{B}_{\text{st}}$ (определяе-

¹⁾ Материал данного параграфа изложен, например, в статьях Бломбергена и Роуланда [3, 4]. Но, как свидетельствует наш опыт, студенты зачастую затрачивают очень много времени на изучение этих работ. Поэтому мы подробно остановимся на их основных идеях, надеясь, что это оправдано с методической точки зрения.

мого θ, φ) в системе СГО каждого из ядер. Тогда можно с легкостью избавиться от ограничивающего предположения об аксиальной симметрии тензоров экранирования.

Мы вновь получим однородное распределение на поверхности сферы. Каждая точка на сфере отвечает определенной ориентации B_{st} относительно системы главных осей тензора экранирования и, следовательно, положению определенной линии спектра ЯМР. В этом можно убедиться, положив в (3.6) $\Omega'_i = (0, 0, 0)$, что соответствует совпадению систем ССК и СГО. Поскольку $\mathcal{D}_{m''m'}^2(0) = \delta_{m''m'}$, имеем

$$\begin{aligned} \omega^i - \omega^{\text{ref}} = & -\omega_0 \left\{ \sigma^i - \sigma^{\text{ref}} + (8\pi/15)^{1/2} \times \right. \\ & \times \delta^i \left[(\beta/2)^{1/2} Y_{20}(\theta, \varphi) + \frac{1}{2} \eta^i (Y_{2,2}(\theta, \varphi) + Y_{2,-2}(\theta, \varphi)) \right] \Big\} = \\ = & -\omega_0 \left\{ \sigma^i - \sigma^{\text{ref}} + \delta^i \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \eta^i \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right] \right\}. \quad (3.8) \end{aligned}$$

Ориентационная зависимость положения линии содержится в выражении

$$\omega = \omega_0 \delta \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right], \quad (3.9)$$

в котором для простоты опущены индексы i в параметрах η и δ . Используя (3.9), можно провести линии $\omega = \text{const}$ на нашей сфере. На фиг. 3.2 и 3.4 приведено два примера.

Спектр ЯМР порошка представляет собой суперпозицию линий поглощения, возникающих от всех ядер, содержащихся во всех зернах образца. Интегральная интенсивность спектра $I(\omega)$ в интервале $\omega_a \dots \omega_b$ пропорциональна числу ядер, линии ЯМР которых попадают в этот интервал. Таким образом, она пропорциональна площади участка, расположенного между кривыми $\omega = \omega_a$ и $\omega = \omega_b$, проведенными на поверхности нашей сферы (очевидно, что нам достаточно рассмотреть одно полушарие и даже только один октант сферы):

$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = N \int \int_{\substack{\text{между} \\ \text{кривыми } \omega = \omega_a \\ \text{и } \omega = \omega_b}} \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (3.10)$$

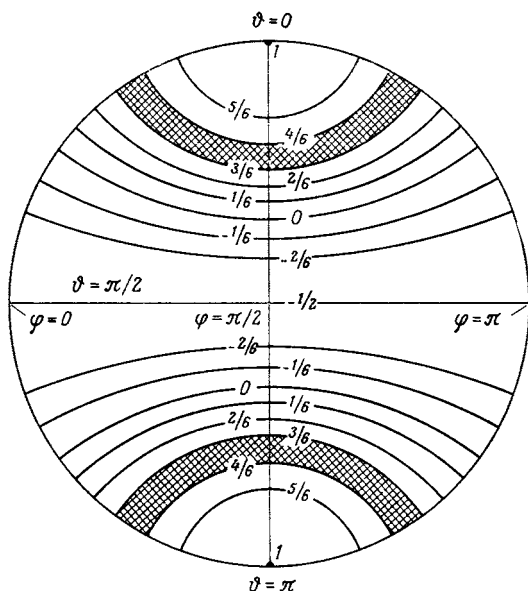
Нормирующий множитель N мы можем выбрать таким образом, чтобы выполнялось условие

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d(\omega) = 1.$$

Если в конечном счете мы интегрируем по октанту сферы, то $N = 2/\pi$.

Сначала рассмотрим особый случай: $\eta = 0$.

На фиг. 3.2 представлены кривые, соответствующие постоянному значению частоты: $\omega = \omega_n = \text{const}$ при постоянных приращениях, равных ω_n . Поскольку ω зависит только от ϑ , линии



Фиг. 3.2. Стереографическая проекция кривых $\omega = \text{const}$ (в действительности — кривых при $\vartheta = \text{const}$), когда тензор σ аксиально-симметричен и $\eta = 0$. Единицы измерения — $\omega_0 \delta$. Отметим большое расстояние между кривыми при $\vartheta \rightarrow 0$ и $\vartheta \rightarrow \frac{\pi}{2}$.

выми при $\vartheta \rightarrow 0$ и $\vartheta \rightarrow \frac{\pi}{2}$.

$\omega = \text{const}$ фактически представляют собой кривые, для которых $\vartheta = \text{const}$. Вычислим интеграл по φ в выражении (3.10) (от $\varphi = 0$ до $\varphi = \pi/2$). В оставшемся интеграле по ϑ введем новую переменную интегрирования:

$$\omega = \omega_0 \delta \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{2}.$$

Таким образом, получим:

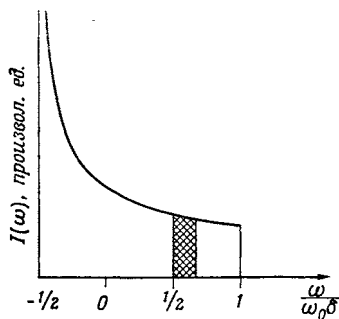
$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = \frac{1}{\sqrt{3}\omega_0 \delta} \int_{\omega_a}^{\omega_b} \frac{d\omega}{[1 + (2\omega/\omega_0 \delta)]^{1/2}}. \quad (3.11)$$

Соотношение (3.11) справедливо для произвольных пределов интегрирования ω_a , ω_b ; следовательно, можно приравнять подинтегральные выражения. Таким образом, имеем

$$I(\omega) = \frac{1}{\sqrt{3} \omega_0 \delta} \frac{1}{[1 + (2\omega/\omega_0 \delta)]^{1/2}}, \quad -\omega_0 \delta / 2 \leq \omega \leq \omega_0 \delta. \quad (3.12)$$

На фиг. 3.3 приведен идеализированный спектр $I(\omega)$ порошкообразного образца с аксиально-симметричным тензором σ . При $\omega \rightarrow -\frac{1}{2} \omega_0 \delta$ кривая $I(\omega)$ бесконечно возрастает. Мы надеемся, что фиг. 3.2 будет способствовать наглядному пониманию этой

Фиг. 3.3. Спектр порошкообразного образца в случае аксиально-симметричного тензора σ . Деления оси абсцисс соответствуют линиям $\omega = \text{const}$ на фиг. 3.2. Заштрихованные области фиг. 3.2 и фиг. 3.3 соответствуют друг другу.



сингулярности. В частности, отметим интервалы между кривыми $\omega = \omega_n$! Помимо этого, на фиг. 3.3 поясняется, каким образом внутренние параметры $\sigma - \sigma^{\text{ref}}$ и $\Delta\sigma = \frac{3}{2} \delta$ можно определить, располагая порошкообразным образцом. Информация же о направлении единственной оси тензора относительно системы координат, связанной с кристаллом, из экспериментов с порошкообразными образцами, естественно, получена быть не может¹⁾.

Для рассмотрения общего случая $\eta \neq 0$ прежде всего введем новые переменные интегрирования в интеграле, составляющем правую часть выражения (3.10):

$$x = -\cos\varphi; \quad \omega = \frac{1}{2} \omega_0 \delta [3x^2 - 1 + \eta(1 - x^2) \cos 2\varphi].$$

На первом этапе получим

$$\frac{2}{\pi} \int \int_{\dots}^{\dots} dx d\varphi;$$

¹⁾ Сравнивая многоимпульсные спектры ^{19}F порошкообразного образца C_6F_6 , записанные при различных температурах, и зная, что молекула C_6F_6 быстро вращается при высоких температурах вокруг оси 6-го порядка, Меринг с сотр. [5] смог определить направление единственной оси тензора экранирования ^{19}F . Однако соединение C_6F_6 — исключительный случай.

точками указаны пределы интегрирования. Следующий шаг приводит к выражению

$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = \frac{2}{\pi} \int_{\omega_a}^{\omega_b} d\omega \int_{\varphi_l}^{\varphi_u} \Delta(\varphi, \omega) d\varphi, \quad (3.13)$$

где φ_l и φ_u — соответственно нижний и верхний пределы интегрирования по φ . Их краткое, но исчерпывающее определение будет дано позже. Величина $\Delta(\varphi, \omega)$ — якобиан $\delta(\varphi, x)/\delta(\varphi, \omega)$, приводящийся к виду

$$\frac{\partial x}{\partial \omega} = \frac{1}{\omega_3} \left[(3 - \eta \cos 2\varphi) \left(\frac{2\omega}{\omega_3} + 1 - \eta \cos 2\varphi \right) \right]^{-1/2}. \quad (3.14)$$

Для краткости мы провели замену переменных:

$$\omega_3 = \omega_0 \delta;$$

аналогично

$$\omega_2 = -\frac{1}{2} \omega_0 \delta (1 - \eta) = \omega_0 \sigma_{YY}^{(2)} \quad \text{и} \quad \omega_1 = -\frac{1}{2} \omega_0 \delta (1 + \eta) = \omega_0 \sigma_{XX}^{(2)}.$$

На основании аргументов, подобных использованным в абзаце, следующим за формулой (3.11), приравняем подынтегральные выражения интегралов по ω в соотношении (3.13):

$$I(\omega) = \frac{2}{\pi \omega_3} \int_{\varphi_l}^{\varphi_u} (3 - \eta \cos 2\varphi)^{-1/2} \left(\frac{2\omega}{\omega_3} + 1 - \eta \cos 2\varphi \right)^{-1/2} d\varphi. \quad (3.15)$$

Вернемся теперь к пределам φ_l и φ_u . Интегрирование проводится только по одному из октантов сферы; мы выбрали верхний левый октант на фиг. 3.4. Как следует из фиг. 3.4, необходимо различать два случая:

$$1) \omega_2 \leq \omega \leq \omega_3 \rightarrow \varphi_l = 0, \quad \varphi_u = \frac{\pi}{2}.$$

$$2) \omega_1 \leq \omega \leq \omega_2 \rightarrow \varphi_l = \frac{1}{2} \arccos \left[\frac{1}{\eta} \left(1 + \frac{2\omega}{\omega_3} \right) \right], \quad \varphi_u = \frac{\pi}{2}.$$

Приступим к вычислению интеграла, сделав замену переменной интегрирования $z = \cos 2\varphi$. Имеем

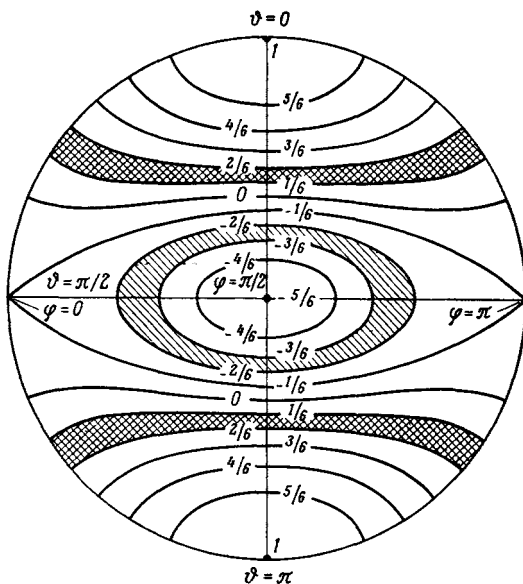
$$I(\omega) = \frac{1}{\pi \omega_3 \eta} \int_{z_l}^{z_u} \frac{dz}{[(1 - z^2)(3/\eta - z) \{(1/\eta) [(2\omega/\omega_3) + 1] - z\}]^{1/2}},$$

$$z_u = 1 \text{ (случай 1)}, \quad z_u = \frac{1}{\eta} \left(\frac{2\omega}{\omega_3} + 1 \right) \text{ (случай 2)},$$

$$z_l = -1 \text{ (случаи 1, 2)}.$$

Этот интеграл приведен, например, в «Таблицах интегралов, сумм, рядов и произведений» Градштейна и Рыжика [6]. Сле-

дует отметить, что z_n — нули полинома, записанного под знаком корня, — известны; подчеркнем, кроме того, что последовательность значений z_n (от которой поведение подынтегрального выражения зависит критически) различна в случаях 1 и 2.



Фиг. 3.4. Стереографические проекции кривых $\omega = \text{const}$ в случае, когда тензор σ не имеет аксиальной симметрии. Выбранное в качестве примера значение параметра асимметрии $\eta = 2/3$. Единицы измерения $\omega_0\delta = \omega_3$. При $\omega/\omega_3 < \omega_2/\omega_3 = -\frac{1}{2}(1 - \eta)$ кривые пересекают экватор. Точки пересечения

меридиана φ_l определяются из соотношения $\omega/\omega_3 = -\frac{1}{2}[1 - \eta \cos 2\varphi_l]$.

Вычисляя с помощью z_l , z_u и z_n требуемые параметры, получаем окончательно

$$I(\omega) = \pi^{-1} [(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)]^{-1/2} F \left\{ \left(\frac{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)} \right)^{1/2}, \frac{\pi}{2} \right\} =$$

$$= \pi^{-1} [(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)]^{-1/2} K \left\{ \arcsin \left[\frac{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)} \right]^{1/2} \right\} \quad (3.16a)$$

при $\omega_2 \leq \omega \leq \omega_3$ и

$$I(\omega) = \pi^{-1} [(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)]^{-1/2} F \left\{ \left[\frac{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)} \right]^{1/2}, \frac{\pi}{2} \right\} =$$

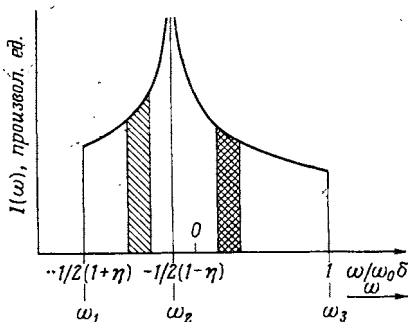
$$= \pi^{-1} [(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)]^{-1/2} K \left\{ \arcsin \left[\frac{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)} \right]^{1/2} \right\} \quad (3.16б)$$

при $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2$.

Величина $F(k, \varphi)$ — неполный эллиптический интеграл первого рода, а

$$K(\arcsin k) = F(k, \pi/2)$$

— полный эллиптический интеграл первого рода. Функция $I(\omega)$ по площади нормирована на единицу. Пример представлен на фиг. 3.5. Особенности ω_3 , ω_2 , ω_1 непосредственно определяют σ_{zz} , σ_{yy} , σ_{xx} или, если угодно, δ , η и σ .



Фиг. 3.5. Спектр порошка в случае, когда тензор σ не имеет аксиальной симметрии ($\eta = 2/3$). Деления оси абсцисс соответствуют линиям $\omega = \text{const}$ на фиг. 3.4. Вновь различные заштрихованные области фиг. 3.4 и фиг. 3.5 соответствуют друг другу. Для удобства приведены две оси абсцисс.

Прежде чем завершить обсуждение формы линии в порошкообразном образце, обусловленной химическим экранированием ядер, сделаем заключительное замечание. Мы уже подчеркивали, что изучение порошков не дает информации о направлении главных осей тензора экранирования. Поэтому исследование монокристаллов в принципе предоставляет более широкие возможности, нежели исследование порошка. Однако на практике из этого правила возможны исключения. Вспомним, что все кристаллографически эквивалентные ядра в порошкообразном образце дают один и тот же спектр. В молекулярных же твердых телах экранирование ядер настолько сильно зависит от свойств молекул, что не только все кристаллографически, но и все химически эквивалентные ядра (т. е. ядра, связанные операциями симметрии молекул) дают один и тот же спектр. В случае высокосимметричных молекул (C_6F_6 , P_4 , C_6H_6 и т. д.) это обстоятельство может привести к тому, что анализ спектров порошков окажется достаточно простым, тогда как при анализе соответствующих спектров монокристаллов вследствие слишком большого числа часто неразрешенных линий могут возникнуть затруднения.

2. Моменты спектра порошка при наличии экранирования

n -й момент нормированной функции формы линии $I(\omega)$, или, другими словами, среднее значение $\langle \omega^n \rangle$ величины ω^n , по определению есть

$$\langle \omega^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) \omega^n d\omega. \quad (3.17)$$

Это определение нуждается в уточнении: необходимо указать точку, относительно которой проводится вычисление момента. Выберем ее таким образом, чтобы $\langle \omega \rangle = 0$. Такой выбор согласуется с соотношением (3.9). Обозначим значение частоты в этой точке через $\bar{\omega}$. Величины $\bar{\omega}$ и $\langle \omega^2 \rangle$ для спектров порошков, обусловленных только экранированием, можно определить экспериментально, даже если на экспериментальных линиях сильно сказывается влияние внутренних взаимодействий, иных, нежели $\mathcal{H}_{CS}$, например $\mathcal{H}_D$. Детальное обсуждение условий, при которых последнее утверждение справедливо, можно найти у Ван дер Харта и Гутовского [7].

Третья величина, доступная экспериментальному определению, — $\omega_{1/2}$:

$$\int_{\omega_{1/2}}^{\infty} I(\omega) d\omega = \frac{1}{2}. \quad (3.18)$$

$\omega_{1/2}$ делит площадь под кривой $I(\omega)$ на две равные части. Для симметричных спектров $\omega_{1/2} = \bar{\omega}$.

Подставляя квадраты обеих частей (3.9) в обе части (3.10) и распространяя соответствующим образом пределы интегрирования, непосредственно получаем

$$\langle \omega^2 \rangle = (\omega_0 \delta)^2 \frac{1}{15} (3 + \eta^2). \quad (3.19)$$

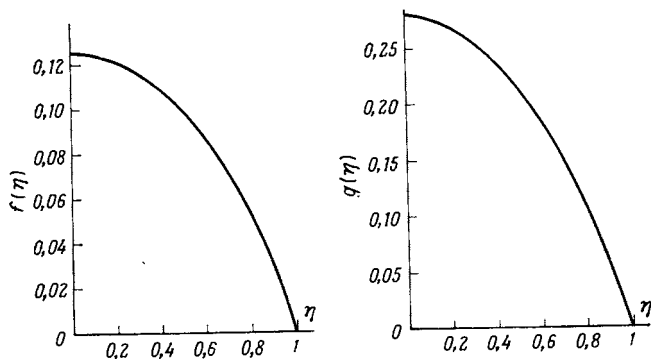
Нам не удалось найти ясное аналитическое выражение для $\bar{\omega} = \omega_{1/2}$; вследствие этого на фиг. 3.6 приведена графическая зависимость $f(\eta) = (\omega_0 \delta)^{-1} |\bar{\omega} - \omega_{1/2}|$ от η . Для определения δ и η (σ фиксируется самой величиной $\bar{\omega}$) по измеренным значениям $\bar{\omega}$, $\omega_{1/2}$ и $\langle \omega^2 \rangle$ полезно построить кривую

$$g(\eta) = \langle \omega^2 \rangle^{-1/2} |\bar{\omega} - \omega_{1/2}| = f(\eta) [15/(3 + \eta^2)]^{1/2},$$

приведенную на фиг. 3.6. Функция g — величина измеримая. Зная g , можно по фиг. 3.6 найти непосредственно η , а зная η и $\langle \omega^2 \rangle$, из соотношения (3.19) можно определить δ . Величина δ имеет тот же знак, что и $\bar{\omega} - \omega_{1/2}$.

Мы описали простую процедуру определения δ и η (и σ). Однако следует опасаться погрешностей в результатах; это от-

носятся по крайней мере к η . Этому препятствует то обстоятельство, что $|\bar{\omega} - \omega_{1/2}|$ никогда не превосходит $1/12$ полной ширины спектра. По этой причине большинство исследователей, как и мы сами, предпочитают обрабатывать спектры порошков



Ф и г. 3.6. Функции

$$f(\eta) = (\omega_0 \delta)^{-1} |\bar{\omega} - \omega_{1/2}| \quad \text{и} \quad g(\eta) = f(\eta) [15/(3 + \eta^2)]^{1/2}.$$

методом наименьших квадратов на ЭВМ. Тем не менее вышеописанная процедура иногда способствует быстрому получению предварительных результатов.

§ 4. Антисимметричные компоненты тензора σ

Вопрос о неравных нулю антисимметричных компонентах тензора σ в течение нескольких последних лет был предметом серьезной дискуссии. Фактически обсуждалось два вопроса:

- 1) Существуют ли антисимметричные компоненты вообще?
- 2) Если они существуют, как их наличие отразится на спектрах ЯМР?

На первый из этих вопросов был дан положительный ответ по крайней мере в том отношении, что соображения симметрии не запрещают существование антисимметричных компонент тензора σ . Букингом и Мальмом [8] была предложена чрезвычайно полезная таблица, указывающая, какие из элементов симметричной ($\sigma^{(s)}$) и антисимметричной ($\sigma^{(a)}$) компонент тензора σ могут быть отличны от нуля для положений ядер, характеризуемых различной позиционной симметрией. Позже в этом параграфе мы обратимся к их таблице. Эти же авторы предложили, кроме того, модельную систему с исчезающими компонентами $\sigma^{(a)}$. Второй вопрос рассматривался Шнайдером [9] и

Гриффином с сотр. [10]. Ими показано, что присутствие составляющей $\sigma^{(a)}$ сказывается на положении линии ЯМР лишь во втором порядке теории возмущений. Мы заново получим их результаты иным, совершенно очевидным и простым путем и опишем эксперимент, призванный продемонстрировать существование тензора $\sigma^{(a)}$ в реальных физических системах.

Гамильтониан, интересующий нас, в декартовых координатах имеет вид

$$\hbar \mathcal{H}_{CS}^{(a)} = \gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \sigma^{(a)} \cdot \mathbf{B}_{st}. \quad (3.20)$$

Нумерующие ядро индексы вновь опущены. В системе главных осей симметричной компоненты тензора σ имеем

$$\sigma^{(a)} = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_{XY}^{(a)} & \sigma_{XZ}^{(a)} \\ -\sigma_{XY}^{(a)} & 0 & \sigma_{YZ}^{(a)} \\ -\sigma_{XZ}^{(a)} & -\sigma_{YZ}^{(a)} & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.21)$$

Напомним, что в выбранной системе осей элементы тензора $\sigma^{(a)}$ идентичны недиагональным элементам самого тензора σ .

Гамильтониан $\mathcal{H}_{CS}^{(a)}$, выраженный через неприводимые сферические тензоры, можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{CS}^{(a)} = \gamma_n \sum_m (-1)^m R_{1,-m}^{CS} T_{1m}^{CS}, \quad (3.22)$$

где

$$\left. \begin{aligned} T_{11}^{CS} &= (1/\sqrt{2}) (I_1 B_0 - I_0 B_1) \rightarrow (1/\sqrt{2}) I_1 B_0, \\ T_{10}^{CS} &= (1/\sqrt{2}) (I_1 B_{-1} - I_{-1} B_1) \rightarrow 0, \\ T_{1,-1}^{CS} &= (1/\sqrt{2}) (I_0 B_{-1} - I_{-1} B_0) \rightarrow -(1/\sqrt{2}) I_{-1} B_0. \end{aligned} \right\} \quad (3.23)$$

Выражения, записанные после стрелок в (3.23), есть сферические тензоры T_{1m}^{CS} при нашем обычном выборе поля $\mathbf{B}_{st}$. Мы вновь обозначили компоненты R_{1m}^{CS} в системе главных осей тензора $\sigma^{(a)}$ через ρ_{1m}^{CS} . Выраженные через декартовы компоненты тензора $\sigma^{(a)}$ тензоры ρ_{1m}^{CS} описываются выражениями

$$\rho_{11}^{CS} = (\sigma_{XZ}^{(a)} + i\sigma_{YZ}^{(a)}), \quad (3.24a)$$

$$\rho_{10}^{CS} = -i\sqrt{2}\sigma_{XY}^{(a)}, \quad (3.24b)$$

$$\rho_{1,-1}^{CS} = (\sigma_{XZ}^{(a)} - i\sigma_{YZ}^{(a)}). \quad (3.24b)$$

При $l=1$ соотношение (2.20) выражает тензоры R_{1m}^{CS} , используемые в (3.22), через ρ_{1m}^{CS} и элементы вигнеровской матрицы вращения $\mathcal{D}_{mm'}^1$

$$R_{1m}^{CS} = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^1(\Omega) \rho_{1m'}^{CS}. \quad (3.25)$$

Эйлеровы углы $(\alpha, \beta, \gamma) \equiv \Omega$ те же самые, что и, например, в соотношении (2.28). Гарантией этого служит выбор системы отсчета, в которой мы определили тензоры ρ_{lm}^{CS} .

Подставив выражения (3.25) и (3.23а)—(3.23в) в (3.22), получим гамильтониан $\mathcal{H}_{CS}^{(a)}$ в форме, удобной для обсуждения:

$$\begin{aligned} \hbar \mathcal{H}_{CS}^{(a)} &= \hbar \gamma_n \sum_{mm'} (-1)^m D_{m', -m}^1 \rho_{lm}^{CS} T_{lm}^{CS} = \\ &= \hbar \omega_0 \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{m'} (\mathcal{D}_{m'1}^1 I_{-1} - \mathcal{D}_{m', -1}^1 I_1) \rho_{lm}^{CS}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Теперь мы приступим к обсуждению проявления взаимодействия $\mathcal{H}_{CS}^{(a)}$ в спектрах ЯМР твердых тел на основе теории возмущений. Полный гамильтониан, обсуждаемый нами, есть

$$\hbar \mathcal{H} = \hbar \mathcal{H}_Z + \hbar \mathcal{H}_{CS}^{(s)} + \hbar \mathcal{H}_{CS}^{(a)}, \quad (3.27)$$

причем $\hbar \mathcal{H}_Z$ — невозмущенный гамильтониан. Теория возмущений будет хорошо работать лишь в ситуации, когда все $\sigma_{\alpha\beta} \ll 1$.

В случае $I = 1/2$ гамильтониан $\mathcal{H}_Z$ имеет два собственных состояния $|-\rangle$ и $|+\rangle$ с энергиями $\frac{1}{2} \hbar \gamma_n B_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$ и $-\frac{1}{2} \hbar \omega_0$. В первом порядке вклад в сдвиг энергетических уровней дают лишь так называемые секулярные члены $\mathcal{H}_{CS, \text{sec}}$ гамильтониана $\mathcal{H}_{CS}^{(s)}$ [см. соотношение (2.29)]. Соответствующий сдвиг положения резонанса детально обсуждался в § 2 настоящей главы. Гамильтониан $\mathcal{H}_{CS}^{(a)}$, в частности, не имеет диагональных элементов между собственными состояниями $\mathcal{H}_Z$. Из выражения (3.26) это непосредственно видно. Как гамильтониан $\mathcal{H}_{CS}^{(a)}$, так и несекулярная часть $\mathcal{H}_{CS}^{(s)}$ сдвигают энергетические уровни во втором порядке теории возмущений. Верхний уровень ($|-\rangle$) сдвигается на величину:

$$\epsilon_u = |\langle - | \hbar \mathcal{H}_{CS}^{(a)} + \hbar \mathcal{H}_{CS, \text{nonsec}}^{(s)} | + \rangle|^2 / \hbar \omega_0;$$

сдвиг нижнего уровня ($|+\rangle$) есть $\epsilon_l = -\epsilon_u$. Таким образом, в единицах угловой частоты во втором порядке теории возмущений искомый сдвиг имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta \omega_2 &= 2\epsilon_u / \hbar = \omega_0 \left| \langle - | \left\{ \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'1}^1 \rho_{lm'}^{CS} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{01}^2 + \frac{1}{2} \eta (\mathcal{D}_{2,1}^2 + \mathcal{D}_{-2,1}^2) \right] \right\} I_{-1} | + \rangle \right|^2 = \frac{1}{2} \omega_0 \{ \dots \}^2. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Заметим, что в выражении (3.28) для всех $\mathcal{D}_{m'm}^l$ индекс m один и тот же. Это означает, что каждый член имеет множитель e^{ia} (см. табл. 2.1), исчезающий при операции $|\dots|^2$: различные положения кристалла при поворотах вокруг магнитного поля неразличимы с точки зрения ЯМР.

Выражение (3.28) показывает, что положение резонанса нашей спектральной линии зависит от антисимметричной компоненты тензора σ только во втором порядке теории возмущений. Однако не только $\sigma^{(a)}$ определяет сдвиг второго порядка $\Delta\omega_2$; значительный вклад в него вносит тензор $\sigma^{(s)}$. Обсудим теперь конкретный пример.

Не рассматривая антисимметричного тензора самого общего вида, возьмем тензор, у которого отличны от нуля лишь XY (и YX) компоненты. Вследствие этого среди сферических компонент тензора $\sigma^{(a)}$ только ρ_{10}^{CS} будут отличны от нуля. В соответствии с табл. Букингема и Мальма [8] такой выбор $\sigma^{(a)}$ справедлив, если положение ядра характеризуется симметрией C_2 , C_s или C_{2h} . В этом случае соотношение (3.28) упрощается:

$$\begin{aligned} \Delta\omega_2 &= \frac{1}{2} \omega_0 \left| \mathcal{D}_{01}^1 \rho_{10}^{CS} - \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{01}^2 + \frac{1}{2} \eta (\mathcal{D}_{2,1}^2 + \mathcal{D}_{-2,1}^2) \right] \right|^2 = \\ &= \frac{1}{2} \omega_0 \left| i \sin \beta \sigma_{XY}^{(a)} - \delta \left[-\frac{3}{4} \sin 2\beta + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{4} \eta \sin \beta ((1 + \cos \beta) e^{2i\gamma} - (1 - \cos \beta) e^{-2i\gamma}) \right] \right|^2 = \\ &= \frac{1}{2} \omega_0 \left\{ \sin^2 \beta (\sigma_{XY}^{(a)})^2 - \delta \eta \sigma_{XY}^{(a)} \sin^2 \beta \sin 2\gamma + \frac{1}{4} \delta^2 \eta^2 \sin^2 \beta \sin^2 2\gamma + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{16} \delta^2 \sin^2 2\beta (3 - 6\eta \cos 2\gamma + \eta^2 \cos^2 2\gamma) \right\}. \quad (3.29) \end{aligned}$$

Далее зададимся вопросом, каким образом сдвиг частоты во втором порядке теории возмущений проявится в угловых зависимостях спектров. Как и раньше, при обсуждении угловых зависимостей будем вращать магнитное поле $\mathbf{B}_{st}$ вокруг трех ортогональных осей, связанных с кристаллом. Для простоты в качестве системы координат, связанной с кристаллом, выберем систему главных осей тензора $\sigma^{(s)}$ рассматриваемых ядер. Итак, последовательно вращаем поле $\mathbf{B}_{st}$ в плоскостях XY , XZ и YZ . Для удобства сравнения приведем, кроме того, сдвиги первого порядка $\Delta\omega_1$. Эти сдвиги очевидным образом получаются из выражения (2.30).

1) $\mathbf{B}_{st}$ вращается в плоскости XY (γ — переменная, $\beta = \frac{1}{2} \pi$):

$$\Delta\omega_2 \left(\gamma; \beta = \frac{1}{2} \pi \right) = \frac{1}{2} \omega_0 \left\{ (\sigma_{XY}^{(a)})^2 - \delta \eta \sigma_{XY}^{(a)} \sin 2\gamma + \frac{1}{4} \delta^2 \eta^2 \sin 2\gamma \right\} = \\ = \frac{1}{2} \omega_0 \left\{ [(\sigma_{XY}^{(a)})^2 + \frac{1}{8} \delta^2 \eta^2] - \delta \eta \sigma_{XY}^{(a)} \sin 2\gamma - \frac{1}{8} \delta^2 \eta^2 \cos 4\gamma \right\}. \quad (3.30a)$$

$$\Delta\omega_1 \left(\gamma; \beta = \frac{1}{2} \pi \right) = -\omega_0 \left\{ \left[\sigma - \sigma^{\text{ref}} - \frac{1}{2} \delta \right] + \frac{1}{2} \delta \eta \cos 2\gamma \right\}. \quad (3.30b)$$

2) $\mathbf{B}_{st}$ вращается в плоскости XZ (β — переменная, $\gamma = 0$):

$$\Delta\omega_2 (\beta; \gamma = 0) = \frac{1}{2} \omega_0 \left\{ \sin^2 \beta (\sigma_{XY}^{(a)})^2 + \frac{1}{16} (3 - \eta)^2 \sin^2 2\beta \right\}, \quad (3.31a) \\ = \frac{1}{2} \omega_0 \left\{ \left[\frac{1}{2} (\sigma_{XY}^{(a)})^2 + \frac{1}{32} \delta^2 (3 - \eta)^2 \right] - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} (\sigma_{XY}^{(a)})^2 \cos 2\beta - \frac{1}{32} \delta^2 (3 - \eta)^2 \cos 4\beta \right\},$$

$$\Delta\omega_1 (\beta; \gamma = 0) = -\omega_0 \left\{ \left[\sigma - \sigma^{\text{ref}} + \frac{1}{4} \delta (1 + \eta) \right] + \frac{1}{4} \delta (3 - \eta) \cos 2\beta \right\}. \quad (3.31b)$$

3) $\mathbf{B}_{st}$ вращается в плоскости YZ (β — переменная, $\gamma = \frac{1}{2} \pi$):

$$\Delta\omega_2 \left(\beta; \gamma = \frac{1}{2} \pi \right) = \frac{1}{2} \omega_0 \left\{ \sin^2 \beta (\sigma_{XY}^{(a)})^2 + \frac{1}{16} \delta^2 (3 + \eta)^2 \sin^2 2\beta \right\} = \\ = \frac{1}{2} \omega_0 \left\{ \left[\frac{1}{2} (\sigma_{XY}^{(a)})^2 + \frac{1}{32} \delta^2 (3 + \eta)^2 \right] - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} (\sigma_{XY}^{(a)})^2 \cos 2\beta - \frac{1}{32} \delta^2 (3 + \eta)^2 \cos 4\beta \right\}. \quad (3.32a)$$

$$\Delta\omega_1 \left(\beta; \gamma = \frac{1}{2} \pi \right) = -\omega_0 \left\{ \left[\sigma - \sigma^{\text{ref}} + \frac{1}{4} \delta (1 - \eta) \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \delta (3 + \eta) \cos 2\beta \right\}. \quad (3.32b)$$

Из равенств (3.30) — (3.32) видно, что включение членов второго порядка, квадратичных по компонентам тензора экранирования, приводит к появлению в угловых зависимостях новых особенностей.

а. Строгая периодичность угловых зависимостей с периодом π нарушается: теперь они содержат члены $(\cos 4\gamma; \cos 4\beta)$ с периодом $\frac{1}{2} \pi$. Это обстоятельство особо отмечалось Шнайдером [9]. Тем не менее вклады в угловую зависимость с периодом $\frac{1}{2} \pi$ не связаны с антисимметричными компонентами тензора экранирования, и, следовательно, члены угловой зависимости

с периодом $\frac{1}{2}\pi$ не являются проявлением тензора $\sigma^{(a)}$. Появление членов с периодом $\frac{1}{2}\pi$ должно насторожить экспериментатора и заставить его поискать проявления тензора $\sigma^{(a)}$ во вкладах с периодом π . Но прежде всего следует проверить настройку экспериментальной установки, поскольку появление таких вкладов скорее всего свидетельствует о вкравшейся ошибке.

б. Средний сдвиг больше не равен $\sigma - \sigma^{\text{ref}}$. Однако, определяя средний сдвиг только при одном значении поля B_0 , невозможно обнаружить разницу.

в. При нашем выборе тензора $\sigma^{(a)}$ влияние антисимметричной компоненты тензора экранирования всего сильнее скажется на угловой зависимости, снятой при вращении поля в плоскости XU , поскольку она линейно зависит от $\sigma_{XU}^{(a)}$. Зависимости XZ и YZ определяются квадратами компонент тензора $\sigma^{(a)}$, поэтому его влияние сведется к небольшим изменениям параметров анизотропии и асимметрии.

Рассмотрим два ядра, 1 и 2, связанные центром симметрии. С наличием центра симметрии и требованиями, при которых справедливы выражения (3.30а)–(3.32б), согласуется, например, пространственная группа $Pcmn$. Если $\sigma^{(a)} \equiv 0$, линии ЯМР ядер 1 и 2 совпадают. Если $\sigma^{(a)} \neq 0$, они расщепляются при регистрации угловой зависимости в плоскости XU . Как следует из определения, знаки $\sigma_{XU}^{(a)}$ для двух ядер, связанных центром симметрии, противоположны.

Уравнение (3.30а) позволяет определить относительную величину расщепления $\delta\omega$:

$$|\delta\omega/\omega_0| = |\delta\eta\sigma_{XU}^{(a)} \sin 2\gamma|. \quad (3.33a)$$

Максимальное расщепление достигается при $\sin 2\gamma = 1$:

$$|\delta\omega_{\text{max}}/\omega_0| = |\delta\eta\sigma_{XU}^{(a)}|. \quad (3.33б)$$

Естественно, что расщепление — величина второго порядка малости по параметрам экранирования ($\delta, \sigma_{XU}^{(a)}$). К сожалению, появляется дополнительный множитель $\eta \leq 1$.

Для легких ядер, таких, как ^1H и ^{13}C , δ и (надо полагать) $\sigma_{XU}^{(a)}$ по порядку величины равны $2 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ соответственно. По этой причине в настоящее время очень мало шансов обнаружить расщепление линий, связанное с $\sigma^{(a)}$. И это расщепление линии — наиболее значительное проявление $\sigma^{(a)}$! С другой стороны, для тяжелых ядер (для ^{207}Pb δ и $\sigma_{XU}^{(a)}$ могут

иметь значение 10^{-2} и даже выше) экспериментальная демонстрация вышеописанного расщепления линии и, таким образом, обнаружение тензора $\sigma^{(a)}$ при благоприятных обстоятельствах возможны.

Мы уже предупреждали о западнях, подстерегающих экспериментатора. Одна из них, и к ней экспериментатор должен быть готов, — вероятное появление «ложного» расщепления линии вследствие двойникования кристаллического образца на малые углы. Равные интенсивности обеих компонент расщепленной линии, а еще лучше — отсутствие расщепления резонансных линий пары квадрупольных ядер, связанных центром инверсии, — полноценный и удобный тест на отсутствие двойникования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Abraham A.*, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Univ. Press (Clarendon), London and New York, 1961, Ch. XI, p. 480. [Имеется перевод: *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
2. *Edmonds A. R.*, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1957.
3. *Bloembergen N., Rowland T. J.*, Acta Met., **1**, 731 (1953).
4. *Bloembergen N., Rowland T. J.*, Phys. Rev., **55**, 1679 (1955).
5. *Mehring M., Griffin R. G., Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **55**, 746 (1971).
6. *Gradshteyn I. S., Ryzhik I. M.*, Table of Integrals, Sums, Series and Products, 4th ed., Academic Press, New York, 1966, pp. 241, 242.
7. *Van der Hart D. L., Gutowsky H. S.*, Journ. Chem. Phys., **49**, 261 (1968).
8. *Buckingham A. D., Malm S.*, Mol. Phys., **22**, 1127 (1971).
9. *Schneider R. F.*, Journ. Chem. Phys., **48**, 4905 (1968).
10. *Griffin R. G., Ellett J. D., Mehring M., Bulitt J. G., Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **57**, 2147 (1972).
11. *Kneubühl F. K.*, Phys. Kondens. Mater., **1**, 410 (1963).

4. УСРЕДНЕНИЕ В ОБЫЧНОМ КООРДИНАТНОМ И СПИНОВОМ ПРОСТРАНСТВАХ

§ 1. Вводные замечания

Большинство параметров ЯМР, наблюдаемых экспериментально, представляет собой усредненные значения в обычном и спиновом пространствах. В результате усреднения некоторые внутренние гамильтонианы или, что бывает реже, отдельные их части полностью исчезают.

Такое усреднение иногда происходит естественным образом, например в жидких образцах. Примером естественного усреднения в спиновом пространстве является хорошо известное усечение внутренних гамильтонианов в сильных полях $\mathbf{B}_{st}$. В этих случаях понятие усреднения является просто одним из возможных эквивалентных способов описания естественной физической ситуации. Существуют, однако, случаи, когда экспериментаторы сами предпринимают активные усилия для устранения влияния некоторых имеющихся внутренних гамильтонианов на спектры ЯМР для того, чтобы облегчить измерение параметров, соответствующих другим внутренним гамильтонианам. При этом способ описания эксперимента всегда основывался на понятии усреднения. Понятие усреднения является столь плодотворным, потому что оно позволяет судить о результате предложенной методики, например новой многоимпульсной последовательности, исходя из соответствующего эффективного гамильтониана, и освобождает экспериментаторов от трудоемкой задачи решать уравнение Шредингера в каждом конкретном случае.

Рассматриваемые средние величины являются средними по времени. Естественно, наша первая задача состоит в том, чтобы сделать внутренние гамильтонианы зависящими от времени. В том виде, в котором они были введены, они являются не зависящими от времени по двум причинам. Во-первых, мы молчаливо предположили, что параметры, главным образом величины R_{lm} , не зависят от времени. Во-вторых, мы использовали представление Шредингера, в котором операторы, главным образом операторы T_{lm} , не зависят от времени и в котором временная зависимость квантовомеханической системы (спиновой системы в нашем случае) полностью содержится в векторах состояния или в матрице плотности ρ . Отсюда следует, что временную зависимость можно ввести во внутренние гамильтонианы двумя способами.

Во-первых, можно сделать зависящими от времени параметры гамильтонианов. Это приведет к явной зависимости от времени гамильтониана. Чтобы такую процедуру можно было осуществить, нужно наложить движения на молекулы или

кристаллы, с которыми связаны параметры гамильтонианов. Примерами являются плавление образца или его вращение вокруг осей, направленных под определенными углами к B_{st} .

Во-вторых, можно сделать зависящими от времени операторы. Это достигается с помощью введения представления взаимодействий. Конечно, представление, которое мы используем, не может влиять и не влияет на *спектры*. Однако, взяв подходящее представление взаимодействий, мы можем рассматривать *оба* способа введения временной зависимости в наши гамильтонианы как *один* способ и применять важное общее правило (оно будет доказано в § 4 настоящей главы), которое гласит, что в низшем порядке на спектры влияют только не зависящие от времени части или усредненные по времени внутренние гамильтонианы. (Эти части мы будем также называть средними или эффективными гамильтонианами). Описание спектров в низшем порядке будет тем лучше, чем выше частоты, характеризующие имеющуюся временную зависимость, по сравнению со сдвигами или расщеплениями линии, связанными с действием тех же самых гамильтонианов в отсутствие этой временной зависимости. В § 4 настоящей главы мы также рассмотрим проблему поправок, которые следует вводить в тех случаях, когда такое описание системы в низшем порядке уже не является исчерпывающим.

Решающим вопросом, конечно, остается вопрос о том, какое представление взаимодействий является подходящим. Общий ответ таков: то, в котором общие, в частности быстрые *общие*, движения спинов (или групп спинов) описываются операторами, а векторы состояний (или матрица плотности ρ) описывают относительные движения. Чтобы применять это правило, следует призывать здравый смысл. Нам могут встретиться как неоднозначные, так и абсолютно ясные ситуации. Только в этом последнем случае имеет смысл обращаться к сформулированному выше общему правилу.

Части полного гамильтониана, исчезающие при переходе к представлению взаимодействий, являются всегда односпиновыми гамильтонианами. Таким образом, представление взаимодействий будет эквивалентно наблюдению спинов в движущихся спиновых системах координат. Пространственные и спиновые системы координат, которые мы будем использовать, часто будут отличаться и будут двигаться с ускорением относительно друг друга. Одним из следствий из этой умопомрачительной ситуации будет то, что гамильтонианы и матрицы плотности, выраженные в таких системах координат, не будут скалярами в обычном смысле слова.

Сейчас мы рассмотрим следствия усреднения различных движений в обычном координатном пространстве. Затем мы обра-

тимся к движениям в спиновом пространстве. В § 2 настоящей главы мы будем рассматривать только средние величины. В каждом конкретном случае это будет являться приближением низшего порядка. Экспериментаторы стараются создавать такие ситуации, когда такое приближение в низшем порядке обеспечивает исчерпывающее описание системы. Поправки обескураживаются в § 4—6 и в гл. 5.

§ 2. Усреднение в обычном координатном пространстве

В спектроскопии ЯМР самыми важными являются следующие виды движения:

1) случайные изотропные трансляционные и вращательные движения молекул;

2) случайные трансляционные и анизотропные вращательные движения молекул;

3) случайные скачки молекул или подвижных частей молекулы между двумя или более различными положениями или между двумя или более различными изомерными конформациями;

4) вращение образца вокруг оси, перпендикулярной приложенному полю;

5) вращение образца вокруг оси, направленной под углом $\beta_m = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54^\circ 44'$ к приложенному полю $\mathbf{B}_{st}$.

Этот список, конечно, не исчерпывает всех движений, которые важны в ЯМР. Первые три типа движений в нашем списке происходят в молекулярном масштабе и в некотором смысле определяются самой природой. Последние два движения являются макроскопическими движениями всего образца и определяются намерениями экспериментатора. Теперь мы обсудим влияние этих движений на измерения параметров ЯМР.

1. Случайные изотропные трансляционные и вращательные движения молекул

Такие движения характерны для газов, изотропных жидкостей и изотропных растворов. Все R_{lm} при $l > 0$ исчезают при усреднении по таким движениям. Остаются только скалярные ($l=0$) химические сдвиги и скалярные косвенные спин-спиновые взаимодействия. Именно эти взаимодействия определяют структуру спектров ЯМР высокого разрешения, и информация, которую мы можем получать из этих спектров, касается только соответствующих параметров. Подчеркнем, что скалярные косвенные спин-спиновые взаимодействия между спинами различ-

ных молекул усредняются из-за случайных трансляционных компонент движений. Влияние межмолекулярного магнитного экранирования приводит к так называемым «эффектам растворителя».

2. Случайные изотропные трансляционные и анизотропные вращательные движения молекул

Такие движения характерны, в частности, для нематических жидкостей и растворов. Незаторможенные трансляционные движения гарантируют в конце концов уничтожение всех *межмолекулярных* взаимодействий. *Внутримолекулярные* изотропные, а также анизотропные взаимодействия остаются, последние — только частично. Линии ЯМР, обусловленные односпиновыми гамильтонианами $\mathcal{H}_{CS}$ и $\mathcal{H}_Q$, расщепляются из-за гамильтонианов спин-спиновых взаимодействий $\mathcal{H}_D$ и $\mathcal{H}_I$. Так как спин-спиновые взаимодействия ограничены спинами одной и той же молекулы, то существует только конечное число таких взаимодействий. Вследствие этого спектры состоят из конечного, хотя обычно довольно значительного числа часто разрешенных линий. Такие спектры в совокупности со спектрами высокого разрешения тех же жидкостей или растворов в их изотропных фазах позволяют получить:

а) скалярные химические сдвиги σ^i и константы скалярного спин-спинового взаимодействия $J^{i,k}$,

б) одно соотношение для каждого из тензорных параметров $(\mathbf{D} + \mathbf{J}^{(2)})^{i,k}$, $\mathbf{V}^i$ и $\sigma^{(2),i}$ при условии, что известна [1] так называемая ориентационная матрица S_{ij} . Антисимметричные составляющие тензоров σ и $\mathbf{J}$ — если они вообще существуют — исчезают, потому что матрица S_{ij} симметричная.

Было проведено всего несколько экспериментов с ядрами, у которых $I > 1/2$ и, следовательно, $\mathcal{H}_Q \neq 0$. На начальных стадиях интерпретации спектров обычно пренебрегают величиной $\mathbf{J}^{(2),i,k}$ и результаты используются для получения информации о геометрии молекулы (через $\mathbf{D}^{i,k}$). Полные данные о форме молекулы можно собрать только при наблюдении резонансов от достаточно большого числа ядер. Оказывается, что из спектров ЯМР нематических растворов можно получить только отношения межъядерных расстояний, но никогда нельзя получить абсолютные значения этих расстояний [2].

Отметим, что для молекул, состоящих из более чем четырех атомов, существует связь между межъядерными расстояниями r_{ik} . Читатель может убедиться в этом при попытке присоединить пятый атом к четырехатомной молекуле: можно произвольным образом выбирать величины, например r_{15} , r_{25} и r_{35} ,

но тогда величина r_{45} будет фиксирована. Это следует из простых геометрических соображений. Для молекул, которые обладают симметрией, такая связь существует даже тогда, когда эти молекулы имеют 4 или меньшее число атомов. Экспериментальные значения r_{ik} в молекуле CH_3F , определенные без учета $\mathbf{J}^{(2)i, k}$, оказались несогласующимися с такими соотношениями. Круг и Барнхейм [3] интерпретировали эти данные как свидетельство существования элементов $\mathbf{J}^{(2)\text{F}, \text{H}}$, которыми нельзя пренебречь. Эту концепцию, однако, оспорили Балтуи и Маклеан [4]. В более поздних работах в той же области были получены [5, 6] надежные результаты по анизотропии тензора $\mathbf{J}$, и по крайней мере в одном эксперименте (на 1,1-дифторэтилене) был полностью определен [7] тензор $\mathbf{J}$ взаимодействия F—F .

Если известно, что вследствие молекулярной симметрии тензор экранирования σ обладает аксиальной симметрией, то для определения составляющих тензора второго ранга $\sigma^{(2)}$ достаточно получить для них лишь одно соотношение. Единственная ось в этом случае определяется молекулярной симметрией. Иногда в случае отсутствия соответствующих экспериментальных данных прибегают к явным или неявным допущениям [8, 9]. Оказывается, однако, что подобные допущения таят в себе опасность [10]. Тем не менее до появления многоимпульсных методов и метода импульсной развязки в применении к твердым телам и использованию для их исследования очень сильных магнитных полей основной объем информации об анизотропии тензоров химического сдвига получали из спектров ЯМР нематических растворов. Недавно прекрасные обзоры этих исследований были сделаны Диезом и Хетрапалом [2] и Эпплманом и Дейли [11].

Пункт 2 мы кончаем выводом о том, что с точки зрения информации о параметрах ЯМР эксперименты по ЯМР в нематических растворах эквивалентны аналогичным экспериментам в монокристаллах, состоящих из магнитно-эквивалентных магнитно-изолированных молекул. Аналогия распространяется, однако, лишь на единственную ориентацию монокристалла, так как ориентация нематического растворителя однозначно определяется направлением внешнего магнитного поля. Недавно было показано, что в некоторых благоприятных случаях можно изменить среднюю ориентацию растворенных молекул по отношению к ориентации раствора при изменении температуры. Примером может служить 1,2-дифторэтилен, в котором с помощью указанного метода Герритсен и Маклеан [7] измерили тензор $\mathbf{J}^{\text{FF}}$ и проверили предположение о том, что химическое экранирование ядра ^{19}F симметрично относительно связи C—F [12].

3. Случайные молекулярные скачки

Такие движения встречаются как в жидкостях, так и в твердых телах. Единственными взаимодействиями, которые не поддаются в жидкости усреднению за счет изотропных случайных трансляционных и вращательных движений, являются скалярное химическое экранирование и скалярное спин-спиновое взаимодействие. Однако на них могут оказать влияние случайные скачки подвижных частей молекулы между двумя или более различными положениями или изомерными конформациями. «Химическим обменом», в частности, называют случай, когда спин перемещается между несколькими частями молекул, имеющие разные химические сдвиги. Если это перемещение достаточно быстрое, в спектре наблюдается лишь одна линия, соответствующая химическому сдвигу, равному среднему от химических сдвигов соседей, взятых с весами, равными вероятности найти спин у данных соседей. Один пример, появившийся даже на страницах журнала *Scientific American* [13], — это циклогексан. Молекулы циклогексана совершают «скачки» между двумя разными, но совершенно эквивалентными конформациями типа «кресло», меняя при этом местами аксиальные и экваториальные протоны. При $T < -60^\circ\text{C}$ этот обмен происходит «медленно» и в спектре наблюдаются две хорошо разделенные линии. При комнатной температуре обмен происходит «быстро» и в спектре наблюдается только одна линия. Переход от двух к одной линии в спектре при увеличении температуры можно положить в основу изучения скорости обмена.

Изменение спектра при переходе от «медленного» обмена к «быстрому» был объяснен Андерсоном [14] и другими авторами [15, 16]. Недавно теория была расширена для случаев вращательных молекулярных скачков и переходов между разными изомерными конформациями макромолекул в твердых телах [17]. Спектры порошков, описанные в гл. 3, ведут себя специфическим образом: в области промежуточной скорости обмена наблюдается мгновенное изменение спектров вместо плавных переходов между бесчисленными (идеализированными) спектрами порошка. Изучение изменения спектра в зависимости от температуры вновь дает подробную информацию и о скоростях, и о типах молекулярных движений [18].

4. Вращение образца вокруг оси, перпендикулярной внешнему полю

Такое движение, конечно, не влияет на скалярные параметры, а влияет лишь на тензорные. Как мы, однако, увидим, тензоры второго ранга при этом полностью не уничтожаются. Дан-

ный метод вращения образца разработан для ЯМР высокого разрешения в жидкостях, где тензорные параметры уничтожаются уже за счет случайных молекулярных движений. Первая задача метода — уменьшить неоднородное уширение линий ЯМР, которые сами по себе являются очень узкими. Обсудим здесь кратко этот метод улучшения разрешения. Влияние его на внутренний гамильтониан будет рассмотрено в п. 5 данного параграфа.

Напряженность поля в точке $\mathbf{r} = (r, \Theta, \Phi) \hat{=} (x, y, z)$ и, следовательно, резонансное положение линии, индуцированной элементом объема, который находится в окрестности $\mathbf{r}$, можно представить в общем виде следующим образом:

$$B_0(\mathbf{r}) = B_0(0) + \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} \sum_{m=-l}^{+l} a_{lm} r^l Y_{lm}(\Theta, \Phi). \quad (4.1)$$

Величина $a_{l,-m} = (-1)^m a_{lm}^*$, так как выражение (4.1) описывает реальное поле. Далее имеем

$$\begin{aligned} B_0(\mathbf{r}) - B_0(0) &= \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} r^l \left\{ a_{l0} Y_{l0}(\Theta, \Phi) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=1}^l (a_{lm} Y_{lm}(\Theta, \Phi) + a_{lm}^* Y_{lm}^*(\Theta, \Phi)) \right\} = \\ &= a_{l0} z - \operatorname{Re} a_{l1} \sqrt{2} x + \operatorname{Im} a_{l1} \sqrt{2} y + \quad (l=1) \\ &+ a_{20} \frac{3z^2 - r^2}{2} + \operatorname{Re} a_{22} \sqrt{\frac{3}{2}} (x^2 - y^2) + \\ &+ \sqrt{6} (\operatorname{Im} a_{21} yz - \operatorname{Re} a_{21} xz - \operatorname{Im} a_{22} xy) + \quad (l=2) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (4.2)$$

Экспериментаторы, работающие на спектрометрах ЯМР высокого разрешения, заметят, что полиномы, стоящие в выражении (4.2), соответствуют надписям на ручках их приборов, регулирующих шиммы. Поворотом этих ручек достигается регулировка соответствующих коэффициентов перед $\operatorname{Re} a_{lm}$ или $\operatorname{Im} a_{lm}$.

Если образец вращается, все элементы его объема (за исключением лежащих на оси вращения) изменяют свои положения в неподвижной системе координат, следовательно, проходят через поля разной величины. Элемент объема, опреде-

ляемый в неподвижной системе координатами r, Θ, Φ оказывается во время вращения в поле

$$B_0(\mathbf{r}(t)) = B_0(0) + \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} r^l \sum_{m=-l}^{+l} a_{lm} \sum_{m'=-l}^{+l} \mathcal{D}_{m'm}^l(0, \omega_r t, 0) Y_{lm'}(\Theta, \Phi),$$

если образец вращается вокруг оси y неподвижной системы координат с угловой скоростью ω_r . Как мы указали во введении в эту главу, все, что нам нужно оставить, — это $\overline{B_0(\mathbf{r}(t))}^t$ или, как следствие, $\mathcal{D}_{m'm}^l(0, \omega_r t, 0)^t$. С помощью табл. 2.1 (и соответствующей таблицы для $\mathcal{D}_{m'm}^l$, которую можно найти, например, в книге Эдмондса [19]) получим, включая члены с $l=2$,

$$B_0(\mathbf{r}(t))^t = B_0(0) + \text{Im } a_{11} \sqrt{2} y + a_{20} \left\{ \frac{1}{8} [3z^2 - r^2 + 3(x^2 - y^2)] \right\} + \\ + \text{Re } a_{22} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{2}} (3z^2 - r^2 + x^2 - y^2) + \dots \quad (4.3)$$

Из выражения (4.3) ясно, что эффективное изменение поля в объеме образца существенно уменьшается при его вращении. Однако в разложении остается много членов. Создатели магнитов с высокой однородностью поля уделяют особое внимание минимизации соответствующих коэффициентов.

5. Вращение образца под магическим углом

Изучение вращения под магическим углом вводит нас в область ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Эндрю с сотр. [20] и Лоу [21] первыми поняли и показали на эксперименте, что секулярную часть спинowego взаимодействия второго ранга в твердых телах можно устранить за счет быстрого вращения образца вокруг оси, наклоненной под «магическим» углом $\beta_m = \arccos(1/\sqrt{3}) = 54^\circ 44'$ по отношению к приложенному магнитному полю. Такая возможность, вероятно, очень удивительна для человека, который не принимает на веру все, что ему говорят. Трудно поверить утверждению, что вращение образца вокруг единственной оси достаточно для подавления, к примеру, всех секулярных дипольных взаимодействий спинов независимо от ориентации межъядерного вектора $\mathbf{r}_{ik}$ относительно приложенного поля.

Некоторые могут предположить, что такая возможность основана на том факте, что дипольное взаимодействие пары спинов i и k аксиально-симметрично относительно вектора $\mathbf{r}_{ik}$.

Однако дело не в этом. Оказывается, что все взаимодействия, описываемые тензором второго ранга (секулярной частью), исчезают при вращении под магическим углом независимо от того, равен или не равен нулю параметр η .

Чтобы точно описать вращение образца под магическим углом, давайте рассмотрим влияние быстрого вращения образца вокруг оси, наклоненной под произвольным углом β по отношению к приложенному полю, на секулярную часть дипольного гамильтониана.

Для начала запишем гамильтониан $\mathcal{H}_D$ в основной форме

$$\mathcal{H}_D = -2\hbar \sum_{i < k} \gamma_n^i \gamma_n^k \sum_{m=-2}^{+2} (-1)^m R_{2, -m}^{D, ik} T_{2m}^{D, ik}. \quad (4.4)$$

Такая форма $\mathcal{H}_D$ может показаться искусственно громоздкой, однако вскоре мы увидим, что она очень удобна. Используя, но не повторяя, аргументы, предшествовавшие уравнениям (3.3), напомним

$$\begin{aligned} R_{2, -m}^{D, ik} (\text{ЛСК}) &= \sum_{m'} \mathcal{D}_{m', -m}^2(\Omega'') R_{2m'}^{D, ik} (\text{ССК}) = \\ &= \sum_{m'} \mathcal{D}_{m', -m}^2(\Omega'') \sum_{m''} \mathcal{D}_{m''m'}^2(\Omega'_{ik}) \rho_{2m''}^{D, ik}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Таким образом, мы выразили $R_{2, -m}^{D, ik}$ в лабораторной системе координат (в той, которая нас и интересует) через

- 1) $\rho_{2m''}^{D, ik}$, которые инвариантны относительно вращения;
- 2) эйлеровы углы Ω'_{ik} , которые связывают произвольную систему координат, связанную с образцом, с направлением главных осей тензора дипольного взаимодействия спинов i и k ;
- 3) эйлеровы углы Ω'' , связывающие лабораторную систему и систему, связанную с образцом.

Естественно, углы Ω'_{ik} разные для разных пар спинов. При вращении образца углы Ω'' становятся зависимыми от времени: $\Omega'' = (0, \beta'', \omega_r t)$.

Теперь мы готовы обсудить влияние вращения образца: если ограничиться секулярными членами, то из всей суммы по m останутся лишь члены с $m = 0$; следовательно, из всех $\mathcal{D}_{m'm}^2(\Omega'')$ входит лишь

$$\mathcal{D}_{m', 0}^2(0, \beta'', \omega_r t) = \dots e^{im'\omega_r t},$$

где точки означают часть, «не зависящую от времени». Отсюда следует, что если ограничиться средними по времени, то остаются только

$$\mathcal{D}_{00}^2(0, \beta'', \dots) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta'' - 1).$$

Оставшаяся сумма по m'' , которая содержит лишь один член, так как $\rho_{2m''}^{D, ik} = 0$ для $m'' \neq 0$, таким образом, умножается на множитель $\frac{1}{2}(3\cos^2\beta'' - 1)$.

Давайте рассмотрим два специальных случая.

а) $\beta'' = \frac{1}{2}\pi$ (обычное вращение образца вокруг оси, перпендикулярной к приложенному полю).

$$\mathcal{D}_{00}^2(0, \frac{1}{2}\pi, \dots) = -\frac{1}{2}$$

и

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{sec, эфф}}^D &= +\hbar \sum_{i < k} \gamma_n^i \gamma_n^k \mathcal{D}_{00}^2(\Omega'_{ik}) \sqrt{\frac{3}{2}} r_{ik}^{-3} T_{20}^{D, ik} = \\ &= +\frac{1}{2} \hbar \sum_{i < k} \gamma_n^i \gamma_n^k \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta'_{ik} - 1) r_{ik}^{-3} (3I_0^i I_0^k - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Для сравнения выпишем также

$$\mathcal{H}_{\text{sec}}^D = -\hbar \sum_{i < k} \gamma_n^i \gamma_n^k \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta_{ik} - 1) r_{ik}^{-3} (3I_0^i I_0^k - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k). \quad (4.7)$$

Таким образом, эффективный секулярный дипольный гамильтониан, действующий на систему при обычном вращении, отличается от $\mathcal{H}_{\text{sec}}^D$ в двух отношениях: во-первых, в выражение (4.6) входят углы β'_{ik} , определяющие направления векторов $\mathbf{r}_{ik}$ в системе координат, связанной с образцом, а в выражение (4.7) входят углы β_{ik} , определяющие направления векторов $\mathbf{r}_{ik}$ в лабораторной системе координат в отсутствие временной зависимости. Этой разницы нет для порошков. Во-вторых, вращение образца вводит в гамильтониан дополнительный множитель $-1/2$. Изменение знака никак не влияет на уширение линии, обусловленной $\mathcal{H}_{\text{sec, эфф}}^D$, однако аналогичное изменение знака эффективного гамильтониана, созданное, правда, немного другим способом, дало толчок к написанию группой Дж. Уо в МТИ серии интересных статей об обращении времени [22, 23] (см. также § 4 гл. 6).

б) $\beta'' = \beta_m = \arccos(1/\sqrt{3}) = 54^\circ 44' 08''$ (вращение под магическим углом). Множитель

$$\mathcal{D}_{00}^2(0, \beta_m, \omega, t) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta_m - 1)$$

исчезает, а вместе с ним и $\mathcal{H}_{\text{sec, эфф}}^D$. Это первыми заметили и показали Эндрю с сотр. [20] и Лоу [21]. (Мы пришли к этому результату практически без всяких вычислений!)

Теперь посмотрим, как влияет вращение под магическим углом на ядерное магнитное экранирование, косвенное спин-спиновое и квадрупольное взаимодействия. Ясно, что оно не влияет на скалярные составляющие ($l=0$) как в σ , так и в J . О составляющих с $l=1$ мы скажем ниже. Наиболее важны и интересны составляющие с $l=2$.

Сейчас очень важно отметить, что по отношению к выражениям (4.4) и (4.5) все внутренние гамильтонианы $\mathcal{H}_D$, $\mathcal{H}_Q$, $\mathcal{H}_{CS}(l=2)$, $\mathcal{H}_J(l=2)$ имеют совершенно одинаковую форму. Они различаются явным видом T_{2m}^λ , где $\lambda=D, Q, CS, J$, величинами параметров ρ_{2m}^λ и наборами эйлеровых углов Ω' . Они согласуются друг с другом, в частности, наличием сумм $\sum_{m'} \mathcal{D}_{m',-m}^2(\Omega'')$ в равенстве (4.5) с одинаковыми наборами углов $\Omega'' = \alpha'', \beta'', \gamma''$ для всех внутренних гамильтонианов.

Выводы, полученные для $\mathcal{H}_D$, были основаны на том, что мы ограничились 1) секулярными членами ($m=0$) и 2) членами, не зависящими от времени ($m'=0$). Эти ограничения влияют на сумму $\sum_{m'} \mathcal{D}_{m',-m}^2(\Omega'')$, общую для всех внутренних гамильтонианов. Следовательно, мы можем без дальнейших вычислений сделать вывод, что при вращении образец под магическим углом исчезает не только $\mathcal{H}_{\text{sec}}^D$, но и $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{(2)CS}$, $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{(2)J}$, $\mathcal{H}_{\text{sec}}^Q$ при условии, что можно ограничиться секулярными членами и скорость вращения достаточно велика. Конечно, эти два условия надо проверять в каждом конкретном случае, и очень часто одно из них или оба не выполняются для $\mathcal{H}_Q$ ¹⁾.

Теперь уже вполне ясно, что магический угол β_m необходимо снабдить индексом l . Действительно, существуют «магические углы» для каждого ранга l . Очевидно,

$$\mathcal{D}_{l0}'(0, \beta_m^{(l)}, \dots) = P^l(\cos \beta_m^{(l)}) = 0,$$

где $P^l(\cos \beta)$ — l -й полином Лежандра, определяющий магический угол (углы) $\beta_m^{(l)}$ ранга l . Для $l=1$ $\beta_m^{(1)} = 1/2\pi$, причем это один из магических углов для всех нечетных l . Для $l=1$ он единственный. Отсюда мы делаем вывод, что, если образец

¹⁾ Квадрупольный гамильтониан легко исследовать *только* в двух предельных случаях: $\|\mathcal{H}_Q\| \gg \|\mathcal{H}_z\|$ (случай слабого поля) и $\|\mathcal{H}_Q\| \ll \|\mathcal{H}_z\|$ (случай сильного поля). Обозначение $\|\dots\|$ используется здесь для указания «величины поля». Очевидно, что наши рассуждения относятся только к случаю сильного поля. Кажется, никто не вращал образец в слабом (или нулевом) поле и даже не обсуждал этот случай. Непонятно, чем такой случай может быть интересен. Обсуждение упомянутых экспериментов потребовало бы ответа на вопрос, будет ли в этом случае вектор намагниченности адиабатически следовать вращению образца.

вращается под магическим углом второго ранга $\beta_m^{(2)}$, антисимметричные составляющие тензоров σ и J не уничтожаются.

Таким образом, при вращении под магическим углом второго ранга достигается подавление основных анизотропных ($l=2$) взаимодействий между спинами в твердых телах. В результате изотропные взаимодействия спинов, в частности изотропные химические сдвиги, становятся измеримыми или по крайней мере измеримыми с большей точностью. В общем случае нельзя считать, что эти параметры могут быть измерены в жидкостях гораздо проще и точнее: есть случаи, когда химические сдвиги или разности химических сдвигов возникают в результате самой кристаллизации. Известным примером служит ZnP_2 , исследованный в пионерских работах Эндрю и Вина [24] и Кессемаера и Норберга [25].

Скалярное косвенное спин-спиновое взаимодействие между спинами отдельных молекул, не наблюдаемое ни в изотропных, ни в анизотропных жидкостях, становится в принципе измеримым. Пока, однако, экспериментальные результаты не очень убедительны [25].

Аналогично в принципе становятся измеримыми антисимметричные составляющие J . Однако наши пессимистические рассуждения об измеримости антисимметричных составляющих σ распространяются и на этот случай, так как ни одна из неприводимых компонент тензора $T_{lm}^{J, ik}$ не сдвигает в первом порядке ни один из уровней

$$|++\rangle, \quad (1/\sqrt{2})(| - + \rangle + | + - \rangle), \quad | -- \rangle$$

$$(I_i = \frac{1}{2}, I_k = \frac{1}{2}, I_{\text{полн}} = 1).$$

Компонента тензора

$$T_{10}^{J, ik} = (1/\sqrt{2})(I_i^k I_{-1}^i - I_{-1}^i I_i^k)$$

сдвигает в первом порядке уровень

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(| - + \rangle - | + - \rangle), \quad (I_i = \frac{1}{2}, I_k = \frac{1}{2}, I_{\text{полн}} = 0).$$

Однако этот уровень не участвует в переходах в магнитном поле. Поэтому нет ничего удивительного, что эксперименты по вращению образца под магическим углом для определения антисимметричных компонент косвенного спин-спинового взаимодействия выглядят пока мало обещающими.

Мы уже выражали наше удивление по поводу эффекта вращения образца под магическим углом. Давайте оглянемся назад и спросим: в чем же сущность этого метода? В действительности система подвержена одновременно двум вращениям

вокруг двух неколлинеарных осей. Одно вращение происходит в обычном пространстве и приводит к уничтожению всех членов с $m' \neq 0$, другое происходит в спиновом пространстве. Мы говорили о нем как об «ограничении секулярными членами», что означало уничтожение всех членов с $m \neq 0$. В § 3 настоящей главы мы увидим, что это эквивалентно быстрому вращению в спиновом пространстве вокруг оси z , сохраняющему лишь члены, не зависящие от времени. Для взаимодействий данного ранга из всех элементов матрицы $\mathcal{D}_{m'm}^I(\Omega'')$ остается только $\mathcal{D}_{00}^I(\Omega'')$. Для этого уничтожения нужно было разумно выбрать угол между двумя осями вращения. То, что нужно посчитать, — это какие члены зависят, а какие не зависят от времени. Соотношение между направлениями $\mathbf{B}_{st}$ и такими осями, как $\mathbf{r}_{ik}$, совершенно несущественно.

§ 3. Усреднение в спиновом пространстве

В данном параграфе мы подробно остановимся на двух иллюстративных примерах. В § 4 настоящей главы мы обсудим теорию в более общем виде. (Эта теория называется теорией среднего гамильтониана.) В заключение данной главы рассматривается применение теории среднего гамильтониана к ЯМР высокого разрешения в твердых телах и жидкостях (§ 4 и 5). Двумя вводными примерами являются известное ванфлековское усечение гамильтониана внутренних взаимодействий [26] и эксперимент [27] с четырехимпульсной последовательностью WANUHA¹⁾.

1. Усечение внутреннего гамильтониана

Как установлено во введении к предыдущему параграфу, представление взаимодействия, делающее оператор T_{lm}^A зависящим от времени, необходимо для усреднения в спиновом пространстве. Мы говорили, что нам подходит представление взаимодействия, включающее во временную зависимость операторов быстрые общие движения спинов (или групп спинов).

Зеemanовское взаимодействие спинов с приложенным сильным магнитным полем приводит к их быстрой прецессии. Скорость этой прецессии одинакова для всех спинов данного изотопа. Таким образом, представление взаимодействия, устраняющее зеemanовский член из полного гамильтониана, является подходящим в указанном выше смысле. Перейти к этому представлению можно следующим образом.

¹⁾ WANUHA — WAugh (Уо), HÜber (Хубер), HAeberlen (Хеберлен). — Прим. ред.

Полный спиновый гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}^{\text{внутр}}. \quad (4.8)$$

Запишем уравнение движения для спиновой матрицы плотности ρ :

$$\dot{\rho}(t) = -i[\mathcal{H}, \rho(t)]. \quad (4.9)$$

Заметим, что $\mathcal{H}$ не зависит от времени, так же как и интересные нас операторы.

Сделаем следующую *подстановку*:

$$\rho(t) = U_Z \rho_R(t) U_Z^{-1}, \quad \text{где } U_Z = \exp[-i\mathcal{H}_Z t]; \quad (4.10)$$

она приведет к уравнению

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= \dot{U}_Z \rho_R U_Z^{-1} + U_Z \dot{\rho}_R U_Z^{-1} + U_Z \rho_R \dot{U}_Z^{-1} = \\ &= -i\mathcal{H}_Z U_Z \rho_R U_Z^{-1} + U_Z \dot{\rho}_R U_Z^{-1} + iU_Z \rho_R U_Z^{-1} \mathcal{H}_Z = \\ &= -i[\mathcal{H}_Z, U_Z \rho_R U_Z^{-1}] + U_Z \dot{\rho}_R U_Z^{-1} = \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{левая часть уравнения (4.9)}} \\ &= -i[\underbrace{(\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}^{\text{внутр}})}_{\text{правая часть уравнения (4.9)}}, U_Z \rho_R U_Z^{-1}]. \end{aligned}$$

Коммутаторы, содержащие $\mathcal{H}_Z$, уничтожаются и в результате остается

$$U_Z \dot{\rho}_R U_Z^{-1} = -i[\mathcal{H}^{\text{внутр}}, U_Z \rho_R U_Z^{-1}].$$

Умножив слева на U_Z^{-1} , а справа на U_Z , получаем

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_R &= -i \left\{ \underbrace{U_Z^{-1} \mathcal{H}^{\text{внутр}} U_Z}_{\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}} \underbrace{\rho_R U_Z^{-1} U_Z}_1 - \underbrace{U_Z^{-1} U_Z}_{1} \underbrace{\rho_R U_Z^{-1} \mathcal{H}^{\text{внутр}} U_Z}_{\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}} \right\} = \\ &= -i[\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}, \rho_R]; \end{aligned} \quad (4.11)$$

это уравнение движения матрицы плотности (уравнение фон Неймана) в представлении взаимодействия, определенном выражением (4.10). Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}(t) = U_Z^{-1}(t) \mathcal{H}^{\text{внутр}} U_Z(t). \quad (4.12)$$

Множители в $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$, на которые действуют U_Z и U_Z^{-1} , являются спиновыми операторами, содержащимися в T_{lm}^λ :

$$T_{lm}^\lambda \rightarrow T_{R, lm}^\lambda = U_Z^{-1} T_{lm}^\lambda U_Z.$$

Здесь было бы уместно привести несколько примеров.

а. Усечение

Гамильтониан $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$ становится зависящим от времени, если он расположен между двумя операторами U_Z^{-1} и U_Z . Некоторые операторы T_{lm}^λ начинают зависеть от времени периодически, другие — лишь до некоторой степени, и, наконец, есть такие, которые вообще от времени не зависят. Усечение гамильтониана внутренних взаимодействий $\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}$ заключается в отбрасывании тех членов, которые при усреднении по времени обращаются в нуль. Фактически мы ограничиваем рассмотрение усеченными внутренними гамильтонианами из § 2 настоящей главы. Чтобы найти часть $\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}$, не зависящую от времени, воспользуемся следующими известными соотношениями (см., например, книгу Абрагама [28]):

$$e^{i\omega t I_z} I_{\pm} e^{-i\omega t I_z} = I_{\pm} e^{\pm i\omega t}, \quad (4.13a)$$

$$e^{i\omega t I_0} I_0 e^{-i\omega t I_0} = I_0. \quad (4.13б)$$

(Напомним, что $I_0 \equiv I_z$.)

Использование соотношений (4.13) для операторов T_{lm}^λ , приведенных в табл. 2.2, приводит к периодической зависимости от времени для $T_{R,lm}^\lambda$ с $m \neq 0$ (исключение составляет оператор $T_{R,2\pm 1}^{SR}$, однако он не будет фигурировать в дальнейшем). Операторы $T_{R,0}^\lambda$ остаются не зависящими от времени. Операторы $T_{R,0}^{D,ik}$ и $T_{R,0}^{I,ik}$ совсем не зависят от времени, если i и k относятся к одинаковым спинам (спинам, имеющим одно и то же гиромангнитное отношение). Если же спины i и k разные, то не зависящими от времени частями остаются часть $(1/\sqrt{6})(2I_0^i I_0^k)$ для

$$T_{20}^{D, J; ik} = (1/\sqrt{6})(3I_0^i I_0^k - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k)$$

и часть $I_0^i I_0^k$ для

$$T_{00}^{I, ik} = \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k.$$

Это завершает перечень всех членов, неуничтожаемых усечением.

б. Эквивалентность усечения и первого порядка теории возмущений

Из построения оператора $T_{R,lm}^\lambda$ очевидно, что при усечении остаются только те члены $\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}$, которые коммутируют с $\mathcal{H}_Z$. Когда мы рассматриваем $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$ как возмущение по отношению к $\mathcal{H}_Z$, мы ограничиваемся членами, вызывающими сдвиг

энергетических уровней в первом порядке и, следовательно, сдвиг и расщепление спектральной линии в первом порядке. Усечение и первый порядок теории возмущений — вещи эквивалентные.

в. Вращающаяся система координат (ВСК)

Рассмотрим спиновую систему, состоящую только из одинаковых спинов. Величина

$$I_z = \sum_i I_z^i$$

— оператор бесконечно малого поворота вокруг оси z в спиновом пространстве. Следовательно, U_z — оператор перехода к вращающейся системе координат. Эта вращающаяся система движется с ускорением по отношению к лабораторной системе координат. Силы (или моменты сил) инерции в точности компенсируют момент, создаваемый внешним магнитным полем B_{st} .

Статические силы (выражаемые через гамильтонианы) в лабораторной системе координат начинают явно зависеть от времени во вращающейся системе координат: $\mathcal{H}^{внутр} \rightarrow \mathcal{H}_R^{внутр}(t)$. Зависимость от времени гамильтониана в этом случае нельзя отличить от аналогичной зависимости в случае движения молекул. Оба случая мы можем описывать одинаково, т. е. в нулевом порядке анализа спектра ЯМР отбрасывать все члены, усредняющиеся по времени до нуля. Эта процедура, очевидно, включает усечение, но является более общей.

Рассмотрение событий во вращающейся системе координат — просто геометрическая интерпретация представления взаимодействия, определенного преобразованием $U_z = \exp[-i\mathcal{H}_z t]$. Такая интерпретация приводит к введению *средних величин во вращающейся системе координат* от наблюдаемой O , определяемых формулой

$$\langle O \rangle_R = \text{Sp } \rho_R O. \quad (4.14)$$

Заметим, что O , а не O_R входит в правую часть уравнения (4.14). Ожидаемая величина наблюдаемой O в лабораторной системе координат дается выражением

$$\text{Sp } \rho_R O_R = \text{Sp } \{U_z^{-1} \rho U_z U_z^{-1} O U_z\} = \text{Sp } \rho O.$$

В качестве примера рассмотрим

$$\rho(0) = \rho_R(0) \sim (1 + I_x).$$

Состояние, описываемое такой матрицей плотности, можно приготовить из состояния равновесия с помощью 90-градусного им-

пульса. Предположим далее, что гамильтониан $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$ настолько мал, что им можно пренебречь в течение времени наблюдения. Ожидаемая величина $\mathbf{M}$ вращается в лабораторной системе координат с частотой $\omega_0 = \gamma B_{\text{ст}}$ вокруг направления $\mathbf{B}_{\text{ст}}$, однако во вращающейся системе координат величина $\mathbf{M}$ является стационарной — наблюдатель, находящийся во вращающейся системе координат, видит $\mathbf{M}$ неизменяющейся величиной.

Когда специалисты по ЯМР пытаются представить, что происходит со спиновой системой, на которую действует, например, последовательность импульсов, они мыслят категориями вращающейся системы координат. Сигнал ЯМР, полученный с помощью фазового детектора — предпочтительно квадратурного фазового детектора [29, 30], — прямо пропорционален наблюдаемым величинам во вращающейся системе координат:

$$I_x = \sum_i I_x^i \quad \text{и} \quad I_y = \sum_i I_y^i.$$

Если спиновая система состоит из спинов двух сортов, имеющих гиромагнитное отношение γ_n^I и γ_n^S , то преобразование

$$\begin{aligned} U_z &= \exp[-i\mathcal{H}_z t] = \exp[i\omega_0^I I_z + \omega_0^S S_z] = \\ &= \exp[i\omega_0^I I_z t] \exp[i\omega_0^S S_z t] \end{aligned}$$

можно интерпретировать как переход в две вращающиеся системы координат: одну — для спинов I , другую — для спинов S , вращающихся с различными угловыми скоростями ω_0^I и ω_0^S соответственно вокруг приложенного поля. Если принять, что пространственные и спиновые переменные описываются в разных системах координат, то нетрудно принять, что спины разного сорта имеют свои различные системы координат.

г. Вращения в спиновом пространстве.

Поведение оператора T_{lm}

Вызвать вращение спинов можно как с помощью постоянного, так и с помощью осциллирующего магнитных полей. Переход к представлению взаимодействия означает перенос этого вращения на соответствующие операторы T_{lm} . Естественно, при этом меняются только спиновые части этих операторов. Если частота приложенного РЧ поля близка к резонансной лармовской частоте спинов одного сорта, скажем I , то только спины I будут испытывать на себе действие этого поля. Все это означает, что операторы T_{lm}^I не преобразуются при вращении в подпространстве спинов I как неприводимый тензорный оператор ранга l и размерности m .

Таблица 4.1

Ранг l и порядок m , согласно которым операторы, оставшиеся в $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$ после усечения, преобразуются при вращениях в подпространстве спинов I

Взаимодействие	T_{l0}^{λ}	После усечения	Преобразуется в спиновом пространстве при
Экранирование	T_{00}^{CS}	$I_0^i B_0$	$l = 1, m = 0$
	T_{20}^{CS}	$\sqrt{\frac{2}{3}} I_0^i B_0$	$l = 1, m = 0$
Квадрупольное	T_{20}^Q	$(1/\sqrt{6}) [3(I_0^i)^2 - (I^i)^2]$	$l = 2, m = 0$
Прямое и косвенное между I^i и I^k	T_{00}^I	$I^i \cdot I^k$	$l = 0, m = 0$
	$T_{20}^{D, I}$	$(1/\sqrt{6}) [3I_0^i I_0^k - I^i \cdot I^k]$	$l = 2, m = 0$
Прямое и косвенное между I^i и S^k	T_{00}^I	$I_0^i S_0^k$	$l = 1, m = 0$
	$T_{20}^{D, I}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} I_0^i S_0^k$	$l = 1, m = 0$

В табл. 4.1 даны те операторы T_{lm}^{λ} , которые не исчезают после усечения в подпространстве спинов I . Принципиально важно для успешного избирательного усреднения в спиновом пространстве, чтобы ранги l операторов

$$T_{00}^{CS}, T_{20}^{CS}, T_{20}^D(I, S), T_{00}^I(I, S), T_{20}^I(I, S)$$

были различны в полном спиновом пространстве и в подпространстве спинов I . Именно это различие определяет, например, тот факт, что при усечении гамильтонианы химического экранирования и диполь-дипольного взаимодействия спинов одного сорта ведут себя по-разному. В то же время гамильтонианы диполь-дипольного и косвенного взаимодействий спинов ведут себя одинаково при вращении как в обычном, так и в спиновом пространствах; они вместе «живут» и вместе «умирают».

Этому утверждению, однако, не следует придавать всеобщий характер. Оно относится к дискриминации *движений* как в спиновом, так и в координатном пространствах. (Под «дискриминацией» мы имеем в виду проведение экспериментов, в результате которых взаимодействия одного типа усредняются до *нуля*, а другого — *остаются*.) Тот факт, что дипольное взаимодействие i, k аксиально-симметрично относительно межъядерного вектора r_{ik} , соединяющего два сорта спинов, в то время как косвенное взаимодействие не обладает в общем такой симметрией,

может быть положен в основу следующих экспериментов. Можно ориентировать монокристалл, содержащий магнитно-изолированные пары магнитно-эквивалентных спинов $I = 1/2$, так, чтобы межъядерные векторы $\mathbf{r}_{ik}$ составили магические углы $\beta_m = 54^\circ 44''$ по отношению к внешнему полю. Если при этом нет косвенного спин-спинового взаимодействия, мы не будем наблюдать расщепления линий в спектре ЯМР. Если же имеется косвенное взаимодействие и тензор $\mathbf{J}$ не обладает аксиальной симметрией относительно $\mathbf{r}_{ik}$, спектральная линия ЯМР будет расщепляться. Задача в таком эксперименте, очевидно, сводится к правильной ориентации кристалла. В этом случае информацию о структуре нужно получить с помощью других методов. Насколько нам известно, подобных экспериментов до сих пор никто не делал.

Теперь вернемся к усреднению в спиновом пространстве и обсудим четырехимпульсную последовательность WАНУНА. Этот эксперимент проводит дискриминацию между усеченными диполь-дипольным взаимодействием и химическим экранированием. Он поможет в дальнейшем обсудить основные черты усреднения в спиновом пространстве.

2. Четырехимпульсный эксперимент WАНУНА

Теперь необходимо включить в игру радиочастотные поля. Хотя они пока явно не упоминались, они были необходимы для наблюдения спектров ЯМР любым из методов: либо для того, чтобы вывести систему из состояния термодинамического равновесия (далее наблюдать возвращение системы в состояние термодинамического равновесия можно уже в отсутствие РЧ поля), либо для того, чтобы постоянно облучать спиновые системы РЧ полем малой амплитуды, не изменяя тем самым существенно их состояния.

В описанных ниже экспериментах РЧ поля выполняют дополнительную функцию — они изменяют спектры ЯМР. Очень важно понимать двойную роль ¹⁾ РЧ полей в многоимпульсных экспериментах и экспериментах по двойному резонансу.

а. Гамильтонианы РЧ поля и резонансной расстройки. Квадратурная фаза РЧ импульсов

В четырехимпульсных экспериментах WАНУНА спиновая система облучается последовательностью из РЧ импульсов, согласованных по амплитуде, ширине, фазе и интервалам между

¹⁾ В некоторых экспериментах [31] по динамической поляризации РЧ поля играют даже тройную роль: 1) возбуждение, наблюдение; 2) изменение спектра; 3) установление термодинамического контакта между разными энергетическими спиновыми резервуарами.

ними. Отложим более детальное описание последовательности, пока не разберем переход во вращающуюся систему координат. Давайте на время представим, что спиновые системы состоят только из спинов одного сорта. В этом случае гамильтониан взаимодействия с РЧ полем имеет вид

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{РЧ}} &= -\gamma_n' B_1(t) \cos(\omega t + \varphi(t)) \sum_i I_x^i = \\ &= -\frac{1}{2} \gamma_n' B_1(t) \{ \exp[i(\omega t + \varphi(t))] + \\ &+ \exp[-i(\omega t + \varphi(t))] \} (1/\sqrt{2})(I_{-1} + I_{+1}).\end{aligned}$$

Оператор

$$\sum_i I_x^i = I_x$$

заменяем выражением $(1/\sqrt{2})(I_{-1} + I_{+1})$ [см. (2.21) и (2.22)].

Разделим теперь внешнее поле B_0 на $B_0' + \Delta B$, где B_0' выбрано так, что $-\gamma_n' B_0' = \omega$. Предположим, что $\Delta\omega = |\gamma_n' \Delta B| \ll \ll |\omega|$; за этим должен внимательно следить экспериментатор.

Гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{отт}} = -\Delta\omega I_z$ называется гамильтонианом расстройки и должен быть включен в $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$. РЧ гамильтониан во вращающейся системе координат, определяемый преобразованием

$$U_z = \exp\{+i\gamma_n' B_0' I_z t\} = \exp\{-i\omega I_z t\},$$

имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{РЧ}} = -\frac{1}{2} \gamma_n' B_1(t) \{e^{i[\omega t + \varphi(t)]} + e^{-i[\omega t + \varphi(t)]}\} (1/\sqrt{2})(I_{-1}e^{-i\omega t} - I_{+1}e^{i\omega t}).$$

В соответствии с нашей общей политикой мы отбрасываем высокочастотные члены и остаемся с

$$\mathcal{H}_{\text{РЧ,эфф}} = -\frac{1}{2} \gamma_n' B_1(t) [I_x \cos \varphi(t) + I_y \sin \varphi(t)]. \quad (4.15)$$

Подчеркнем, что угловая скорость вращающейся системы координат выбрана равной частоте спектрометра ω , а не ларморовой частоте спинов в поле B_0 .

В эксперименте ВАНУНА и многих других $\mathcal{H}_{\text{РЧ}}$ состоит из серии импульсов. Поле $B_1(t)$ быстро включается и выключается:

Обозначим $\frac{1}{2} \gamma_n' B_1$ через ω_1 . Длительность 90-градусного импульса определяется из условия $\omega_1 t_w = 1/2\pi$.

В условиях резонанса ($\mathcal{H}_{\text{off}} = 0$) этот импульс поворачивает («прокидывает») все спины I на 90° во вращающейся системе координат. 90-градусный δ -импульс есть 90-градусный импульс с $t_w \rightarrow 0$. Это, конечно, идеализация, так как в данном случае необходимо, чтобы $B_1 \rightarrow \infty$.

90-градусные импульсы, будь они реальные или δ -импульсы, называются x , $-x$, y , $-y$, если во время действия импульса фазы $\varphi(t)$ равны соответственно 0 , π , $\frac{1}{2}\pi$, $\frac{3}{2}\pi$. Импульсы x , $-x$, y и $-y$ сдвинуты по фазе друг относительно друга на 90° . Мы будем обозначать их в дальнейшем P_x , P_{-x} , P_y , P_{-y} . В условиях резонанса они поворачивают намагниченность I во вращающейся системе координат спинов I соответственно вокруг осей x , $-x$, y , $-y$ на 90° . Мы не будем сейчас разбирать вопрос, происходит ли это вращение по часовой стрелке или против часовой стрелки.

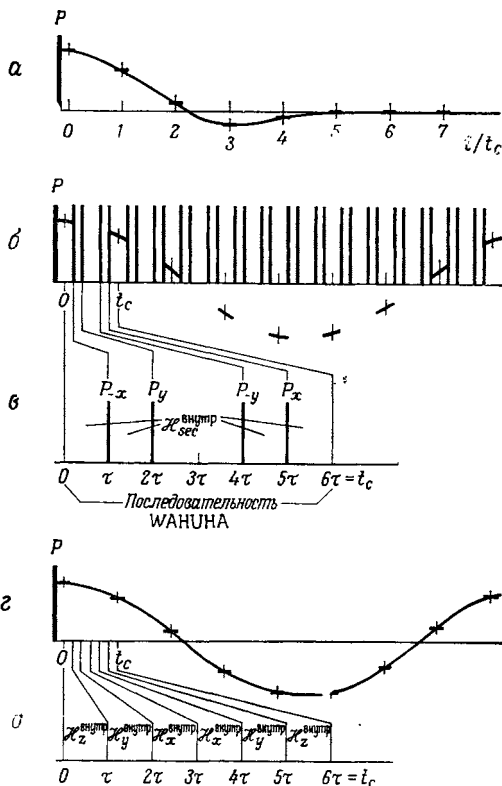
6. Последовательность WANUNA, состоящая из δ -импульсов. Приближение среднего гамильтониана

Эксперимент WANUNA — это специальный эксперимент в ЯМР фурье-спектроскопии. В стандартных экспериментах с фурье-преобразованием (фиг. 4.1, а) спиновая система возбуждается мощным РЧ импульсом, например P_x . После этого она развивается под действием гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}}$. Развиваясь таким образом, она создает на приемной катушке спектрометра напряжение, называемое *спадом свободной индукции* (ССИ). Спад свободной индукции регистрируется фазочувствительным детектором (ФЧД). Частота локального осциллятора фазочувствительного детектора есть ω . На выходе этого детектора возникает низкочастотный сигнал, частота которого зависит от $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}}$, включая $\mathcal{H}_{\text{off}}$. Значения спада свободной индукции регистрируются в течение регулярно повторяющихся интервалов времени t_c . Затем амплитуды на этих интервалах выражаются численно и далее делается преобразование Фурье полученной функции. В результате получается спектр спиновой системы, соответствующий взаимодействиям $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}}$.

Что касается возбуждения, наблюдения и численной обработки, эксперименты по многоимпульсному сужению линии ничем не отличаются от описанных выше. Однако между интервалами регистрации спиновая система облучается дополнительными импульсами (фиг. 4.1, б). Одна из последовательностей, применяемая в экспериментах WANUNA, показана на фиг. 4.1, в.

Теперь система развивается под действием гамильтониана

$$\mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}} + \mathcal{H}_{R, \text{эфф}}^{\text{РЧ}}$$



Фиг. 4.1. Принципы улучшения разрешения при помощи многоимпульсных последовательностей; аналогия с обычной фурье-спектроскопией ЯМР. а. Спад свободной индукции (ССИ) ядерной намагниченности M после подготовительного импульса P . Значения напряжения на катушке (короткие жирные черточки) измеряются через определенные интервалы t_c и далее производится преобразование Фурье. Полученный спектр соответствует $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}}$.

б. Многоимпульсный эксперимент. Дополнительные импульсы приложены между каждой парой точек наблюдения. Промежутки между импульсами называются «окнами». Напряжение резко меняется от одного «окна» к другому. «Окна», в которых производятся измерения, называются «окнами наблюдения». Все происходящее описывается в ВСК. Спиновая система развивается под действием гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}} + \mathcal{H}_{R, \text{эфф}}^{\text{РЧ}}$.

в. Пример конкретной последовательности WANUNA. Все время повторяется одна и та же последовательность. Период равен t_c .

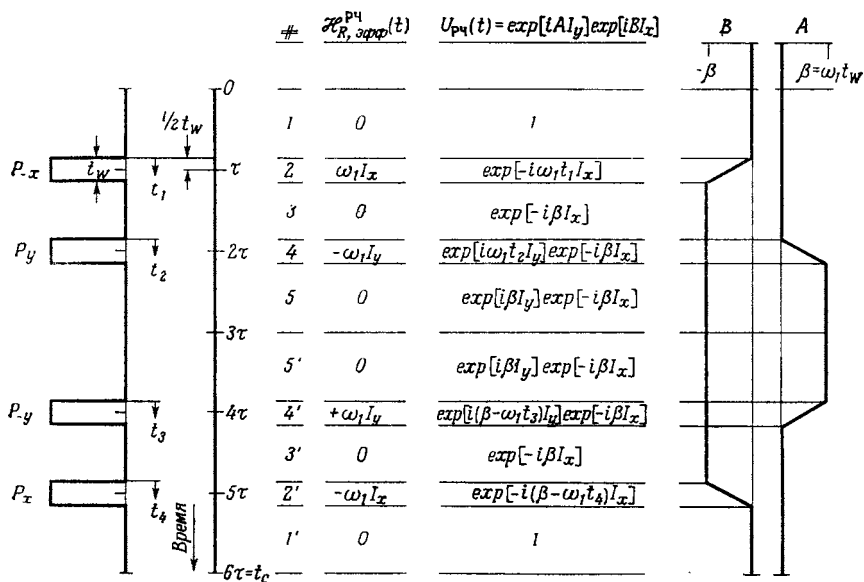
г. Те же события, наблюдаемые из следящей системы координат. Единственный импульс в этом случае P .

д. $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}}$ становится, однако, периодически зависящим от времени $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$. При условии, что t_c достаточно мало, $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$ можно заменить средней величиной $\overline{\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}}(t)$. В частности, $\overline{\mathcal{H}_T^D}(t) = 0$, $\overline{\mathcal{H}_T^{CS}}(t) \neq 0$. ВСК и следящая система координат совпадают во время «окон» наблюдения. Гладкая зависимость от времени M в следящей системе координат может стробоскопически наблюдаться в ВСК. Полученный в итоге спектр соответствует $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$.

Гамильтониан $\mathcal{H}_{R, \text{эфф}}^{\text{РЧ}}$ вызывает одинаковое движение всех спинов I (как и $\mathcal{H}_Z$), которое мы вновь будем анализировать, переходя к представлению взаимодействия

$$\rho_R(t) = U_{\text{РЧ}} \rho_T U_{\text{РЧ}}^{-1},$$

где T означает следящую систему координат. Вскоре это обозначение станет понятным. Новым в $U_{\text{РЧ}}$ по сравнению с U_Z



Фиг. 4.2. Эффективный РЧ гамильтониан в ВСК $\mathcal{H}_{R, \text{эфф}}^{\text{РЧ}}(t)$ для последовательности WANUNA и $U_{\text{РЧ}}(t)$. Мы различаем 10 интервалов 1—5 и 5'—1'. Графики для A и B показывают, что пропагатор $U_{\text{РЧ}}(t)$ симметричен относительно середины цикла 3τ . Угол $\beta = \omega_1 t_w$ называется углом опрокидывания. Для $t_w/\tau \rightarrow 0$ оптимальный угол опрокидывания $\beta_{\text{опт}} = \frac{1}{2} \pi$.

является временная зависимость гамильтониана $\mathcal{H}_{R, \text{эфф}}^{\text{РЧ}}$. Однако этот гамильтониан остается постоянным внутри конечного числа временных интервалов (см. фиг. 4.2). Таким образом, внутри каждого интервала мы последовательно можем применять полностью процедуры, аналогичные тем, которые мы использовали для U_Z . Результат можно записать сразу, он указан на фиг. 4.2. Заметим, что к концу цикла пропагатор $U_{\text{РЧ}}$ равен единице: пропагатор $U_{\text{РЧ}}$ периодичен с периодом t_c . Мы вернемся к этому важному свойству многоимпульсных последовательностей более подробно в § 4 настоящей главы.

Если следить за системой в интервалах между импульсами, можно интерпретировать U_{PQ} как оператор перехода в следующую систему координат. В отсутствие $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$ спиновая матрица плотности ρ_T остается неизменной в системе координат, которая переориентируется по отношению к вращающейся системе координат симбатно с РЧ импульсами последовательности. Вначале следящая и вращающаяся системы координат совпадают. Первый импульс поворачивает ось z следящей системы координат параллельно оси y вращающейся системы координат. Оси x обеих систем координат при этом остаются параллельными друг другу. Второй импульс поворачивает ось z следящей системы координат параллельно оси x вращающейся системы координат, третий делает ее вновь параллельной оси y вращающейся системы координат и четвертый импульс восстанавливает начальную ориентацию следящей системы $U_{PQ}(t_c) = 1$. Затем все начинается сначала, и каждый раз, когда $t = Nt_c$ (где N — целое число), $U_{PQ} = 1$.

Это означает, что следящая и вращающаяся системы координат совпадают в моменты $t = Nt_c$. Они совпадают в течение всего интервала между импульсами, включающего $t = Nt_c$. Именно в этих интервалах (интервалах наблюдения) мы наблюдаем ядерную намагниченность.

Мы уже отмечали, что с помощью фазочувствительного детектора мы можем наблюдать намагниченность M прямо во вращающейся системе координат. Мы не можем так же просто наблюдать ее в следящей системе координат. Однако, наблюдая M во вращающейся системе координат и ограничив наблюдения «интервалом наблюдения», мы можем наблюдать M стробоскопически в следящей системе координат. Электронные приборы, используемые для этой цели, представляют собой стробоскопические или интегрирующие приставки.

Стробоскопическое наблюдение ядерной намагниченности само по себе обычно в фурье-спектроскопии ЯМР. Специфической многоимпульсных экспериментов является то, что мы более не свободны в выборе режима включения и выключения детектора: мы должны включать его только в течение определенных интервалов последовательности («окон»).

Давайте теперь вернемся к матрице плотности в следящей системе координат ρ_T , которая изменяется в соответствии с уравнением

$$\dot{\rho}_T = -i[\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t), \rho_T(t)], \quad (4.16)$$

где

$$\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t) = U_{PQ}^{-1}(t) \mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}} U_{PQ}(t). \quad (4.17)$$

Так как пропагатор U_{PQ} периодичен с периодом t_c , гамильтониан $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$ периодичен с тем же периодом t_c . Уравнения

(4.16) и (4.17) указывают на то, что матрица плотности (спиновая система) развивается в следящей системе под действием внутреннего гамильтониана $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$, периодически зависящего от времени.

Иными словами, если ограничить наблюдение спиновой системы во вращающейся системе координат только «интервалами наблюдения», можно считать, что она ведет себя так, как если бы она развивалась в отсутствие РЧ импульсов под действием гамильтониана $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$. Это показано на фиг. 4.1, *г* и *д*.

Последнее, что нужно сделать, это усреднить $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$ по периоду t_c и сказать, что главный член, определяющий эволюцию системы в следящей системе координат (во вращающейся системе координат, если **М** наблюдать стробоскопически) есть не зависящий от времени средний гамильтониан $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$. Необходимое условие для последнего утверждения:

$$\|t_c \mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}}(t)\| \ll 1.$$

Это завершает аналогию с фурье-спектроскопией. Подытожим все сказанное следующим образом:

Стандартная фурье-спектроскопия. Спиновая система развивается во вращающейся системе координат под действием не зависящего от времени гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}}$. Спектр, полученный из обработки последовательности измеренных значений спада свободной индукции, соответствует $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}}$.

Импульсный эксперимент WАНУНА. Спиновая система развивается в следящей системе координат, а также во вращающейся системе координат, если периоды наблюдения ограничены определенной регулярной последовательностью интервалов наблюдения под действием также не зависящего от времени гамильтониана $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$. В результате машинной обработки получается спектр, соответствующий $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$.

Нам остается только выяснить, что такое $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$. Для упрощения дела предположим, что последовательность WАНУНА состоит из δ -импульсов. Тогда при вычислении $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$ мы можем ограничиться лишь вкладами гамильтониана $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$ в интервалах между импульсами («окнах»). В § 4 гл. 5 мы снимем это ограничение. Операторы, подлежащие анализу, перечислены в табл. 4.1. Их можно классифицировать в соответствии с их рангом l в подпространстве спинов l .

$l = 0$. Это может быть лишь в том случае, когда оператор пропорционален $I^x \cdot I^x$. Такое скалярное произведение инвариантно относительно преобразования вращения $U_{\text{РЧ}}(t)$.

- $l=1$. В табл. 4.1 таких операторов 4. Все они, однако, сводятся в подпространстве спинов I к оператору $I_0 = I_z$. В табл. 4.2 показано преобразование I_z в следящей системе координат.
- $l=2$. В табл. 4.1 таких операторов 2. Наиболее общий вид их: $3I_z^i I_z^k - I^i \cdot I^k$. Преобразование этого оператора в следящей системе координат также приведено в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Преобразования величин I_z и $(3I_z^i I_z^k - I^i \cdot I^k)$ в следящей системе координат в различные интервалы наблюдения („окна“) последовательности WАНУНА и их средние значения при $t_W/\tau \rightarrow 0^*$

Время	U_{PQ}	$U_{PQ}^{-1} I_z U_{PQ}$	$U_{PQ}^{-1} (3I_z^i I_z^k - I^i \cdot I^k) U_{PQ}$	$\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$
$0 \dots \tau, \left. \begin{array}{l} 5\tau \dots 6\tau \end{array} \right\}$	1	I_z	$3I_z^i I_z^k - I^i \cdot I^k$	$\mathcal{H}_z^{\text{внутр}}$
$\tau \dots 2\tau, \left. \begin{array}{l} 4\tau \dots 5\tau \end{array} \right\}$	$\exp\left(-\frac{1}{2} i\pi I_x\right)$	I_y	$3I_y^i I_y^k - I^i \cdot I^k$	$\mathcal{H}_y^{\text{внутр}}$
$2\tau \dots 3\tau, \left. \begin{array}{l} 3\tau \dots 4\tau \end{array} \right\}$	$\exp\left(\frac{1}{2} i\pi I_y\right) \times$ $\times \exp\left(-\frac{1}{2} i\pi I_x\right)$	I_x	$3I_x^i I_x^k - I^i \cdot I^k$	$\mathcal{H}_x^{\text{внутр}}$
Среднее значение		$\frac{1}{3} (I_x + I_y + I_z)$	0	

*) Различные выражения для $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$ можно снабдить индексами x, y и z (последний столбец).

Решающим фактором является то, что спиновые операторы второго ранга в отличие от спиновых операторов первого ранга усредняются до нуля.

Последовательность WАНУНА вносит неравенство, в частности, между диполь-дипольным взаимодействием спинов одного сорта ($l=2$) и изотропным или анизотропным химическим экранированием ($l=1$).

Именно это впервые понял Уо в 1968 г., и мы показали это в серии статей о когерентном усреднении в спиновом пространстве [27, 32], чем и положили начало развитию ЯМР высокого разрешения в твердых телах, основанного на многоимпульсных методах.

в. Комментарии

1. *Возможности выбора интервалов наблюдения («окон»)*. Мы вновь подчеркнули важность ограничения наблюдения спиновой системы определенными интервалами импульсной последовательности. Мы указали, что подходящими интервалами являются те, которые включают в себя моменты времени $t = 0, 6\tau, \dots, N6\tau$. Однако эта последовательность интервалов немного хитроумная; все, что она обеспечивает, сводится к следующему:

1) она проводит полную аналогию между спадом свободной индукции и экспериментом WАНУНА, тем самым делая последний эксперимент очень наглядным;

2) она делает $U_{pq}(t)$ и как следствие $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t)$ симметричными относительно центра последовательности.

Выводы, следующие из этого, касаются не только среднего гамильтониана, но также справедливы, когда учтены поправки более высокого порядка (§ 4 настоящей главы и гл. 5).

2. *Насколько необходимы преобразование $U_{pq}(t)$ и следящая система координат?* Ясно, что $U_{pq}(t)$ и следящая система координат оказывают помощь при теоретической интерпретации результатов эксперимента и несущественны для эксперимента как такового. Среди некоторых специалистов данной области существует мнение, что введение вышеуказанных понятий совершенно излишне и может быть легко обойдено путем анализа движения наблюдаемой величины $\langle I \rangle_R$ ядерного спинового момента I во вращающейся системе координат во время действия импульсной последовательности. При описании «возражений» мы пользуемся тем же жаргоном, на котором они обычно формулируются.

Начальное значение углового момента равно I_z . Первый импульс опрокидывает его во вращающейся системе координат так, что он становится равным I_y , второй импульс делает его вновь равным I_z , третий — равным I_x (мы здесь опускаем знаки) и т. д. В среднем (мы сохраняем пока ту же аргументацию) имеем

$$\langle \mathcal{H}_{CS} \rangle_{\text{cp}} \sim \langle I_z \rangle_{\text{cp}} = \frac{1}{3} (I_x + I_y + I_z)$$

и

$$\langle \mathcal{H}_D \rangle_{\text{cp}} \sim \langle 3I_z^i I_z^k - I^i \cdot I^k \rangle_{\text{cp}} = 0.$$

Вот и все¹⁾. Главная ошибка, которую мы допускаем при таком объяснении, — смешение понятий спиновых операторов,

¹⁾ Автор сам допускает использование этого ложного «метода объяснения», когда пытается объяснить наскоро принципы ЯМР высокого разрешения в твердых телах посетителям его лаборатории. Он приносит извинения за это

матрицы плотности и наблюдаемой величины. В то время как $\langle I \rangle_R$ меняется во вращающейся системе координат, оператор I_z остается неизменным. Этот оператор I_z будет меняться лишь в том случае, если мы перейдем в следящую систему координат.

Насколько ошибочен только что приведенный метод объяснения, можно увидеть, рассмотрев следующую импульсную последовательность [33]:

$$P_x - \tau - \tau - P_{-y} - \tau - P_x - \tau - \tau - P_{-x} - \tau - P_y - \tau - \dots$$

повторяющаяся последовательность

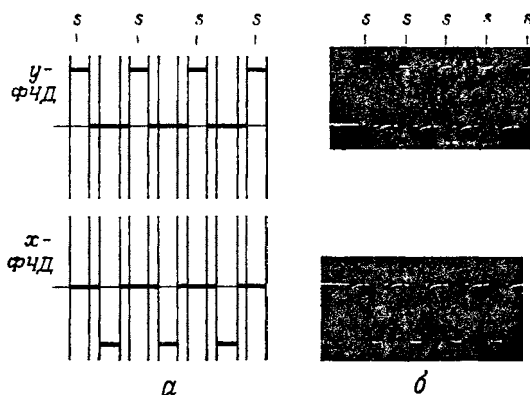
Последовательность состоит только из 90-градусных импульсов. Одного взгляда достаточно, чтобы увидеть, что намагниченность $\langle I \rangle_R$ все время направлена во вращающейся системе координат, либо вдоль оси $-y$, либо вдоль оси $-z$, но никогда не вдоль x . Если пользоваться приведенным выше методом рассуждений, мы никогда не получим, например, $\langle \mathcal{H}_D \rangle_{\text{ср}} = 0$. В то же время эта последовательность совершенно эквивалентна последовательности WАНУНА в смысле воздействия на гамильтонианы химического сдвига и диполь-дипольного взаимодействия. Она попросту имеет два начальных подготовительных импульса, которые никоим образом не влияют на средние значения операторов.

г. Сигнал ЯМР во время действия последовательности WАНУНА. Масштабный множитель

Рассмотрим сигнал ЯМР, который появляется в виде напряжения на выходе фазочувствительного детектора (ФЧД) (или детекторов, если мы используем сдвинутые по фазе друг относительно друга на 90° ФЧД), перед тем как он пройдет через стробирующую приставку. Эта тема в какой-то степени отходит от того пути изложения, которому мы до сих пор следовали, однако она очень важна для каждого, кто столкнется с задачей настроить последовательность WАНУНА или какую-либо другую многоимпульсную последовательность, используемую для сужения линии.

Первый шаг процедуры настройки обычно производится с помощью жидкого образца, спектр ЯМР которого состоит из одиночной линии (например, воды или гексафторбензола). Усеченные гамильтонианы химического экранирования и расстройки имеют одну и ту же операторную форму. Так как гамильтониан расстройки регулируется экспериментатором, его можно использовать для моделирования различных химических сдви-

гов. Из этой возможности извлекают большую пользу в любой лаборатории, занимающейся многоимпульсным ЯМР. В дальнейшем предположим, что химический сдвиг (который в нашем случае будет один) исследуемого образца включен в величину $\gamma_n^I B_0^I$, так что выражения «выше» и «ниже» резонанса или «точно» в резонансе относятся только к гамильтониану расстройки ($\Delta B > 0, = 0, < 0$). Следует также определить x -ФЧД



Фиг. 4.3. Выходной сигнал y - и x -ФЧД внерезонансного эксперимента WАНУНА на пробном жидком образце. a — схематический эксперимент; b — реальный эксперимент; $\tau = 6$ мкс. Разрывы в сигнале осциллографа вызваны импульсами. Обычные точки наблюдения обозначены индексами s .

и y -ФЧД. Относительная фаза сигнала x -ФЧД выбирается таким образом, чтобы выход ФЧД был пропорционален компоненте ядерной намагниченности, направленной вдоль оси x во вращающейся системе координат:

$$\text{выход } x\text{-ФЧД} \sim \langle M_x \rangle_R \sim \text{Sp } \rho_R I_x,$$

и аналогично,

$$\text{выход } y\text{-ФЧД} \sim \langle M_y \rangle_R \sim \text{Sp } \rho_R I_y.$$

Во время действия последовательности WАНУНА в отсутствие $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$, включающего $\mathcal{H}_{\text{off}}$, матрица плотности $\rho_R(t)$ эволюционирует в соответствии с формулой

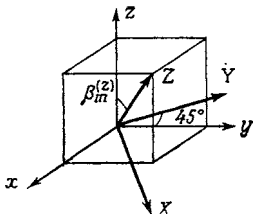
$$\rho_R(t) = U_{\text{рч}}(t) \rho_T(t) U_{\text{рч}}^{-1}(t),$$

где

$$\rho_T(t) = \text{const} = \rho_R(0) \sim \exp\left(\frac{1}{2} i \pi I_x\right) I_z \exp\left(-\frac{1}{2} i \pi I_x\right) = I_y.$$

(Мы отбрасываем части ρ_R , пропорциональные $\mathbb{1}$ в спиновом пространстве, так как они не дают вклада в сигнал ЯМР.)

Пропагатор $U_{\text{рч}}(t)$ приведен на фиг. 4.2. Гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$, включающий $\mathcal{H}_{\text{off}}$, отсутствует в том случае, когда эксперимент на жидком образце проводится точно в резонансе; этот случай соответствует также простым твердым образцам, таким, как CaF_2 , до тех пор, пока можно пренебречь затуханием ядерной намагниченности. Сигналы на выходах x -ФЧД и y -ФЧД показаны схематически на фиг. 4.3, а. На фиг. 4.3, б показаны осциллограммы, полученные в реальных экспериментах¹⁾.



Фиг. 4.4. Ориентация «новой системы координат» (X, Y, Z) по отношению к старой (x, y, z).

Теперь перейдем к внерезонансным случаям, которые более интересны, так как в действительности все эксперименты делаются вне резонанса. Эволюция $\rho_T(t)$ определяется уравнениями (4.16) и (4.17). В пробном эксперименте $\mathcal{H}_T^{\text{внутр}}(t) = \mathcal{H}_T^{\text{off}}(t)$. В приближении среднего гамильтониана $\mathcal{H}_T^{\text{off}}(t)$ заменяется величиной

$$\overline{\mathcal{H}_T^{\text{off}}(t)} = -\Delta\omega \frac{1}{3}(I_x + I_y + I_z) = -\Delta\omega_T \mathbf{I} \cdot \mathbf{n}, \quad (4.18)$$

где

$$\mathbf{n} = (1/\sqrt{3})(1, 1, 1), \quad |\mathbf{n}| = 1 \quad \text{и} \quad \Delta\omega_T = (1/\sqrt{3})\Delta\omega.$$

Следовательно,

$$\rho_T(t) \sim \exp[i\Delta\omega_T \mathbf{I} \cdot \mathbf{n}] I_y \exp[-i\Delta\omega_T \mathbf{I} \cdot \mathbf{n}]. \quad (4.19)$$

Уравнение (4.19) указывает на то, что гамильтониан $\overline{\mathcal{H}_T^{\text{off}}(t)}$ вызывает вращение в спиновой системе вокруг оси $(1, 1, 1)$ следящей системы координат с частотой $\Delta\omega_T$. По-другому можно сказать, что в следящей системе действует эффективное поле $\mathbf{B}_{\text{эфф. } T} = + (1/\sqrt{3})\Delta\mathbf{B}\mathbf{n}$.

Отношение $\Delta\omega_T/\Delta\omega = 1/\sqrt{3}$ называется «масштабным множителем». Этот масштабный множитель применим, конечно, только для обобщенного химического сдвига. Подчеркнем, что он равен $1/\sqrt{3}$ только для идеализированного эксперимента WANUNA ($t_w \rightarrow 0$). В реальном эксперименте WANUNA и в других реальных или идеализированных многоимпульсных экспериментах значение масштабного множителя может быть совсем другим. В наших экспериментах по сужению линий мы определяем масштабный множитель экспериментально, например так, как описано у Мэнсфилда и Хеберлена [34].

¹⁾ Я приношу благодарность У. Колшуттеру за проведение экспериментов.

Чтобы определить сигнал ЯМР в случае внерезонансного эксперимента, удобно ввести «новую» систему координат (X, Y, Z) , ось Z которой направлена вдоль $\mathbf{n} = (1/\sqrt{3})(1, 1, 1)$. Формулы преобразования имеют вид (см. фиг. 4.4)

$$I_X = (1/\sqrt{6})(I_x + I_y) - \sqrt{\frac{2}{3}} I_z,$$

$$I_Y = -(1/\sqrt{2})(I_x - I_y),$$

$$I_Z = (1/\sqrt{3})(I_x + I_y + I_z)$$

и

$$I_x = (1/\sqrt{6}) I_X - (1/\sqrt{2}) I_Y + (1/\sqrt{3}) I_Z,$$

$$I_y = (1/\sqrt{6}) I_X + (1/\sqrt{2}) I_Y + (1/\sqrt{3}) I_Z,$$

$$I_z = -\sqrt{\frac{2}{3}} I_X + (1/\sqrt{3}) I_Z.$$

Матрица плотности $\rho_T(t)$ выражается в новой системе координат следующим образом:

$$\rho_T(t) \sim \exp(i\Delta\omega_T t I_Z) \left\{ (1/\sqrt{6}) I_X + (1/\sqrt{2}) I_Y + (1/\sqrt{3}) I_Z \right\} \exp(-i\Delta\omega_T t I_Z). \quad (4.20)$$

Теперь, используя формулы приложения А, получим

$$\begin{aligned} \rho_T(t) \sim & \frac{1}{\sqrt{6}} (I_X \cos \Delta\omega_T t - I_Y \sin \Delta\omega_T t) + \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (I_Y \cos \Delta\omega_T t + I_X \sin \Delta\omega_T t) + \frac{1}{\sqrt{3}} I_Z. \end{aligned}$$

В «старой» следящей системе координат x, y, z имеем

$$\begin{aligned} \rho_T(t) \sim & \left[\frac{2}{3} I_y - \frac{1}{3} (I_x + I_z) \right] \cos \Delta\omega_T t + \\ & + \frac{1}{\sqrt{3}} (I_x - I_z) \sin \Delta\omega_T t + \frac{1}{3} (I_x + I_y + I_z). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Мы теперь можем написать, какой сигнал возникает при фазочувствительном детектировании на x -ФЧД и y -ФЧД. В интервалах наблюдения последовательности WАНУНА $\rho_R(t) = \rho_T(t)$ и ЯМР сигнал на y -ФЧД пропорционален величине

$$\text{Sp } \rho_R(t) I_y = \text{Sp } \rho_T(t) I_y \sim \frac{2}{3} \cos \Delta\omega_T t + \frac{1}{3} \text{ («окна» наблюдения).}$$

Напомним, что

$$\text{Sp } I_x I_z = \text{Sp } I_x I_y = \text{Sp } I_y I_z = 0.$$

В малых интервалах обоих типов

$$\begin{aligned} \rho_R(t) &= P_{-x} \rho_T(t) P_{-x}^{-1} = \exp\left[-\frac{1}{2} i\pi I_x\right] \rho_T(t) \exp\left[+\frac{1}{2} i\pi I_x\right] \sim \\ &\sim \left[\frac{2}{3} I_z - \frac{1}{3} (I_x - I_y)\right] \cos \Delta\omega_T t + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{3}} (I_x + I_y) \sin \Delta\omega_T t + \frac{1}{3} (I_x + I_y + I_z). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Сигнал ЯМР на y -ФЧД пропорционален

$$\begin{aligned} \text{Sp } \rho_R(t) I_y &\sim \frac{1}{3} \cos \Delta\omega_T t + \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \Delta\omega_T t - \frac{1}{3} = \\ &= \frac{2}{3} \cos\left(\Delta\omega_T t - \frac{\pi}{3}\right) - \frac{1}{3} \text{ (маленькие „окна“).} \end{aligned}$$

В «больших» окнах второго типа

$$\begin{aligned} \rho_R(t) &= P_y P_{-x} \rho_T(t) P_{-x}^{-1} P_y^{-1} = \\ &= \exp\left(\frac{1}{2} i\pi I_y\right) \exp\left(-\frac{1}{2} i\pi I_x\right) \rho_T(t) \exp\left(\frac{1}{2} i\pi I_x\right) \exp\left(-\frac{1}{2} i\pi I_y\right) \sim \\ &\sim \left[-\frac{2}{3} I_x - \frac{1}{3} (I_z - I_y)\right] \cos \Delta\omega_T t + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{3}} (I_y + I_z) \sin \Delta\omega_T t + \frac{1}{3} (-I_x - I_y + I_z). \end{aligned}$$

Так как операторы P_y, P_y^{-1} не действуют на оператор I_y , сигнал ЯМР на y -ФЧД такой, как и для малых интервалов.

Сигнал на x -ФЧД пропорционален

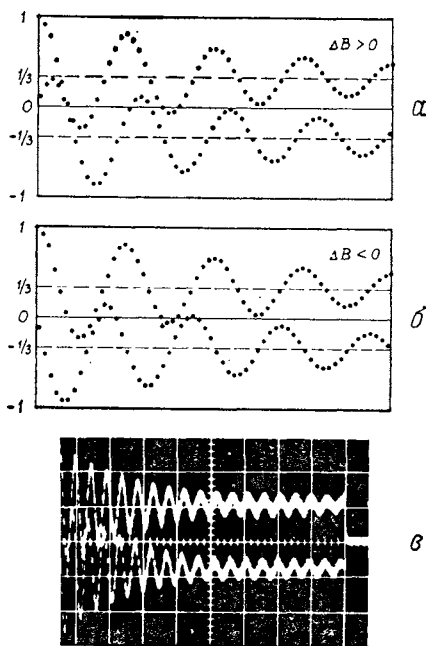
$$\begin{aligned} \text{Sp } \rho_R I_x &\sim -\frac{1}{3} \cos \Delta\omega_T t + \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \Delta\omega_T t + \frac{1}{3} = \\ &= -\frac{2}{3} \cos\left(\Delta\omega_T t + \frac{\pi}{3}\right) + \frac{1}{3} \text{ (интервалы наблюдений} \\ &\text{и маленькие „окна“),} \\ \text{Sp } \rho_R I_x &\sim -\frac{2}{3} \cos \Delta\omega_T t - \frac{1}{3} \text{ (другие большие „окна“).} \end{aligned}$$

Мы видим, что x - и y -ФЧД дают два типа сигналов, состоящих из осцилляций и постоянных сигналов. Мы говорим, что осцилляции «подняты» на «пьедестал». Начальная амплитуда осцилляций составляет $2/3$ от начальной амплитуды спада свободной индукции.

Пьедестал вдвое меньше сигнала осцилляции и имеет разный знак для двух типов сигналов. Очевидно, что физический смысл пьедестала заключается в наличии ненулевой составляющей начальной намагниченности вдоль $\mathbf{B}_{\text{эф},T}$ в следящей

системе координат. Пьедестал можно убрать и тем самым увеличить амплитуду полезного сигнала на 50%, если перед последовательностью $WANUNA$ приложить специально подобранные подготовительные импульсы. Если перед первым x -импульсом (который до сих пор был единственным подготовительным импульсом) приложить 45-градусный y -импульс, будет получен желаемый результат.

Фиг. 4.5. Сигнал ЯМР во время действия последовательности $WANUNA$, измеряемый ФЧД вдоль оси y . *а* — выше положения резонанса; *б* — ниже положения резонанса; временная шкала сильно сжата по сравнению с фиг. 4.3. *в* — реальный эксперимент на CaF_2 ниже положения резонанса. Одно деление шкалы соответствует 1 мс, время цикла $t_c = 24$ мкс. Равные амплитуды осцилляций для сигналов, соответствующих отходу от поля вниз и вверх, и симметричные пьедесталы — важные критерии для правильной настройки последовательности.



Релаксация вызывает уменьшение как сигнала осцилляций, так и пьедестала. Мы вернемся к этому вопросу в § 3 гл. 5. Здесь мы лишь заметим, что уменьшение пьедестала связано со спин-решеточной релаксацией, а сигнала осцилляций — нет, по крайней мере не всегда. Следовательно, осцилляции обычно затухают гораздо быстрее пьедестала. Легко видеть, что три типа сигналов появляются на выходах ФЧД, опорная фаза которого находится между x и y . Для простоты обычно исключают такие фазовые положения.

На фиг. 4.5, *а* и *б* показаны сигналы для случаев «выше» и «ниже» положения резонанса. Временная шкала гораздо больше, чем на фиг. 4.3. Учитывается спад осцилляций, но не пьедестала. На фиг. 4.5, *в* показана осциллограмма реального эксперимента на CaF_2 .

До сих пор рассмотрение усреднения в координатном g и спиновом пространствах было ограничено. Мы принимали в расчет только усреднение во времени. Мы ограничились также случаем идеализированной последовательности $W_{\text{АНУНА}}$ в смысле ширины РЧ импульсов. Приведенная ниже теория среднего гамильтониана [29] снабдит нас орудием исследования более сложных процессов усреднения.

§ 4. Теория среднего гамильтониана

1. Представление взаимодействия, определяемое гамильтонианом, явно зависящим от времени

Рассмотрим систему с полным гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1(t) + \mathcal{H}^{\text{внутр}}, \quad (4.23)$$

где $\mathcal{H}_1(t)$ явно зависит от времени, а $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$ — интересующий нас гамильтониан внутренних взаимодействий. По аналогии с уравнением (4.10) представим матрицу плотности $\rho(t)$ следующим образом:

$$\rho(t) = U_1(t) \tilde{\rho}(t) U_1^{-1}(t), \quad (4.24)$$

где

$$U_1(t) = T \exp \left[-i \int_0^t \mathcal{H}_1(t') dt' \right], \quad (4.25)$$

здесь T — упорядочивающий во времени оператор Дайсона (см. приложение Б). При разложении экспоненты в уравнении (4.25) получаются произведения вида $\dots \mathcal{H}_1(t''') \mathcal{H}_1(t'') \mathcal{H}_1(t') \dots$. Оператор T обеспечивает такое расположение операторов, действующих на $\tilde{\rho}(t)$, что те, которые действуют в более ранние моменты времени, стоят всегда правее тех, которые действуют на $\tilde{\rho}(t)$ в более поздние моменты времени. Очевидно, что в пропагаторе $U_1^{-1}(t)$ операторы расположены в противоположном порядке.

Матрица плотности $\tilde{\rho}(t)$ эволюционирует в соответствии со следующим уравнением:

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -i [\tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t), \tilde{\rho}(t)], \quad (4.26)$$

где

$$\tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t) = U_1^{-1}(t) \mathcal{H}^{\text{внутр}} U_1(t). \quad (4.27)$$

Формальное решение уравнения (4.26) имеет вид

$$\tilde{\rho}(t) = U_{\text{внутр}}(t) \tilde{\rho}(0) U_{\text{внутр}}^{-1}(t), \quad (4.28)$$

где

$$U_{\text{внутр}}(t) = T \exp \left[-i \int_0^t \tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t') dt' \right]. \quad (4.29)$$

Комбинируя уравнения (4.24) и (4.28), получаем

$$\rho(t) = U(t) \rho(0) U^{-1}(t), \quad (4.30)$$

где

$$U(t) = U_1(t) U_{\text{внутр}}(t). \quad (4.31)$$

2. Циклические взаимодействия

Воздействие $\mathcal{H}_1(t)$ на систему считается циклическим, если гамильтониан $\mathcal{H}_1(t)$ периодичен, т. е. если

$$\mathcal{H}_1(t + t_h) = \mathcal{H}_1(t) \quad (4.32)$$

и если к тому же пропагатор

$$U_1(t) = T \exp \left[-i \int_0^t \mathcal{H}_1(t') dt' \right]$$

также периодичен, т. е. если

$$U_1(t) = U_1(t + t_c). \quad (4.33)$$

Если условия (4.32) и (4.33) выполнены¹⁾, период t_c пропагатора $U_1(t)$ будет кратным периоду t_h . Величина t_c называется временем цикла. Интервал значений гамильтониана $\mathcal{H}_1(t)$ в течение времени t_c называется циклом.

Так как $U_1(0) = 1$, непосредственным следствием уравнения (4.33) является

$$U_1(Nt_c) = T \exp \left[-i \int_0^{Nt_c} \mathcal{H}_1(t') dt' \right] = 1 \quad \text{для целых } N. \quad (4.34)$$

Заметим между прочим, что уравнение (4.34) [но не уравнение (4.33)!] может выполняться и для интервалов короче t_c . Когда это происходит, говорят о подцикле длительностью t_s .

Приведем теперь несколько примеров циклических воздействий на спиновую систему.

1. Из фиг. 4.2 следует, что последовательность WANUNA циклична. На самом деле именно для этой последовательности впервые было введено понятие цикла. Время цикла t_c равно

¹⁾ Мы не рассматриваем здесь общих условий, при которых возможны циклические взаимодействия. Эта проблема обсуждалась и была частично решена Зальцманом [35].

6 т, т.е. периоду самой импульсной последовательности. Заметим, что циклические свойства последовательности $WANUN_A$ не нарушаются, если импульсы имеют конечную ширину t_w . Заметим также, что другой выбор $U_{PC}(t)$, например включение в последовательность подготовительного импульса, обнаруживает существование подцикла длительностью $3t$.

2. Другим примером циклической импульсной последовательности служит последовательность Карра — Пёрселла [36] независимо от наличия или отсутствия модификации Мейбума — Гилла [37] подготовительного импульса. Время цикла t_c равно удвоенному периоду импульсной последовательности.

3. Циклическое воздействие на спиновую систему, не вызванное вообще импульсной последовательностью, представляет собой зеемановское взаимодействие системы одинаковых спинов с внешним постоянным и однородным магнитным полем. В этом случае период $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_2$ вырождается, т.е. бесконечно мал. Однако время цикла вполне определено: оно равно периоду ларморовой прецессии спинов.

Те же рассуждения справедливы и для постоянного поля во вращающейся системе координат. Примерами могут служить «спин-локинг» [38] и эксперименты Ли — Гольдбурга [39].

Примером того, что периодичность $\mathcal{H}_1(t)$ не обязательно влечет за собой периодичность $U_1(t)$, может служить последовательность резонансных РЧ импульсов, поворачивающих намагниченность на угол β , не являющийся рациональным делителем 2π .

Гамильтонианы, содержащие циклический член $\mathcal{H}_1(t)$, являются объектом описания теории среднего гамильтониана, о которой мы и будем дальше говорить. Она использует тот факт, что периодичность $U_1(t)$ переносится на $\tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t)$ [см. выражение (4.27)]:

$$\tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t + Nt_c) = \tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t) \quad \text{для целых } N. \quad (4.35)$$

Следствием уравнения (4.35) является соотношение

$$\begin{aligned} U_{\text{внутр}}(Nt_c) &= T \exp \left[-i \int_0^{Nt_c} \tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t') dt' \right] = \\ &= \left\{ T \exp \left[-i \int_0^{t_c} \tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t') dt' \right] \right\}^N = [U_{\text{внутр}}(t_c)]^N. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Комбинируя этот результат с уравнениями (4.31) и (4.34), получаем

$$\rho(Nt_c) = [U_{\text{внутр}}(t_c)]^N \rho(0) [U_{\text{внутр}}^{-1}(t_c)]^N. \quad (4.37)$$

Уравнение (4.37) имеет следующий смысл. Чтобы описать состояние системы в любой момент времени, кратный t_c , достаточно знать эволюцию системы в течение одного цикла. Далее пропагатор $U_{\text{внутр}}(t_c)$ просто возводится в степень N .

3. Разложение Магнуса

Чтобы представить пропагатор $U_{\text{внутр}}(t_c)$ в виде одной экспоненты, удобно применить к нему формулу Магнуса [40]:

$$\begin{aligned} U_{\text{внутр}}(t_c) &= T \exp \left[-i \int_0^{t_c} \hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t') dt' \right] \text{ (определение),} \\ &= \exp[-i F t_c] \text{ (представление),} \\ &= \exp[-i (\bar{\mathcal{H}} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots) t_c] \text{ (разложение),} \end{aligned} \quad (4.38)$$

где

$$\bar{\mathcal{H}} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t) dt, \quad (4.39)$$

$$\bar{\mathcal{H}}^{(1)} = \frac{-i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_2), \hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_1)], \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}^{(2)} &= \frac{-1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \{ [\hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_3), [\hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_2), \hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_1)]] + \\ &+ [\hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_1), [\hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_2), \hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_3)]] \} \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (4.41)$$

Несколько строгих, в основном алгебраических выводов этой формулы приведены в математической литературе [40, 41]. Тем не менее мы привели один из них в приложении Б. Он близок к направлению нашего дальнейшего применения формулы Магнуса и может быть полезен.

Все члены разложения Магнуса эрмитовы [42], поэтому любое конечное число членов разложения корректно считать неким гамильтонианом.

Если операторы $\hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t)$ для всех моментов времени коммутируют друг с другом, развитие системы во времени описывается оператором $\hat{\mathcal{H}}$ (его мы будем называть в дальнейшем «средним гамильтонианом»). В большинстве случаев, однако, $\hat{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t)$ не ведет себя так просто, необходимо учитывать члены более высокого порядка $\hat{\mathcal{H}}^{(n)}$ в разложении (4.41). По смыс-

лу их можно представить как квантовые поправки к «классической» теории.

Комбинируя (4.37) и (4.38) и помня, что F — не зависящий от времени оператор, получаем

$$\rho(Nt_c) = \exp[-iFNt_c]\rho(0)\exp[iFNt_c] \quad (4.42)$$

или, если подразумевать, что мы имеем дело лишь с моментами времени t , кратными t_c ,

$$\rho(t) = \exp[-iFt]\rho(0)\exp[iFt]. \quad (4.43)$$

Выражение (4.43) — центральный результат теории среднего гамильтониана. Он гласит, что если система подвержена циклическому (обычно внешнему) возмущению, а наблюдение происходит лишь в моменты времени, кратные t_c , она развивается как будто под действием постоянного гамильтониана F . В низшем порядке теории возмущений F заменяется гамильтонианом $\bar{\mathcal{H}}$, средним по времени от $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$, но не от $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$. Разложение Магнуса указывает нам, какими членами должен быть дополнен $\bar{\mathcal{H}}$, если приближение низшего порядка не дает необходимой точности.

Если гамильтониан $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$ или какая-то часть его периодически зависит от времени, например через зависящий от времени параметр, разложение Магнуса применимо и в отсутствие внешнего циклического воздействия $\mathcal{H}_1(t)$. В этом случае $\bar{\mathcal{H}}$ как раз среднее от $\mathcal{H}^{\text{внутр}}(t)$. В частности, из разложения Магнуса следуют правила, сформулированные в § 1 настоящей главы, на которые мы так много ссылались.

Чтобы хотя бы грубо представить себе важность поправочных членов $\bar{\mathcal{H}}^{(1)}$, $\bar{\mathcal{H}}^{(2)}$ и т. д., рассмотрим сначала исключительно неудобный случай, в котором члены $\bar{\mathcal{H}}$, $\bar{\mathcal{H}}^{(1)}$ не являются результатом специального усреднения. В этом случае величина $\bar{\mathcal{H}}$ будет того же порядка, что и сама величина $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$. В частности, давайте рассмотрим случай, когда $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$ представляет прямые и косвенные спин-спиновые взаимодействия в твердом теле. Порядок величины $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$ определяется $\langle\Delta\omega^2\rangle^{1/2}$, т. е. корнем из второго момента линии поглощения. В случае когда линия имеет гауссову форму, сигнал свободной индукции уменьшается в $e^{1/2}$ раз за время $\langle\Delta\omega^2\rangle^{-1/2}$.

В общем случае многоимпульсного эксперимента скорость спада намагниченности описывается членами $\bar{\mathcal{H}}^{(n)}$ выражений (4.39) — (4.41) порядка $\langle\Delta\omega^2\rangle^{1/2}(t_c\langle\Delta\omega^2\rangle^{1/2})^n$, которые быстро уменьшаются с возрастанием n в случае, когда $t_c\langle\Delta\omega^2\rangle^{1/2}$ существенно меньше единицы. Напомним, что обычно t_c выбирается самим экспериментатором с учетом реальных ограничений, не позволяющих выбрать время t_c сколь угодно коротким.

Более предпочтительным является случай, когда мы можем сделать так (что действительно часто возможно), чтобы

$$\overline{\mathcal{H}} = \overline{\mathcal{H}}^{(1)} = \overline{\mathcal{H}}^{(2)} = \dots \overline{\mathcal{H}}^{(n-1)} = 0.$$

Тогда мы определим (см. приложение Б)

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{H}}^{(n)} = & \frac{(-i)^n}{t_c} \int_0^{t_c} dt_{n+1} \int_0^{t_{n+1}} dt_n \dots \\ & \dots \int_0^{t_2} dt_1 \tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_{n+1}) \tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_n) \dots \tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_1), \quad (4.44) \end{aligned}$$

и так как объем интегрирования равен $(t_c)^{n+1}/(n+1)!$, первый исчезающий член $\overline{\mathcal{H}}^{(n)}$ определяет скорость спада, которая оказывается не больше

$$[1/(n+1)!] \langle \Delta \omega^2 \rangle^{1/2} (t_c \langle \Delta \omega^2 \rangle^{1/2})^n.$$

4. Симметричные и антисимметричные циклы

Рассмотрим другой специальный случай, часто встречающийся на практике:

$$\tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t) = \tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_c - t).$$

Циклы, которые приводят к этому свойству $\tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t)$, называют симметричными. Мэнсфилд [33]¹⁾ первый понял, что гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ равен нулю для симметричных циклов. Вэнт и Рэмшоу [43] дали элегантно доказательство (его мы, по существу, воспроизводим в приложении Б) того факта, что все поправочные члены $\overline{\mathcal{H}}^{(k)}$, где k — нечетное число, равны нулю для симметричных циклов.

Любопытно, что гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}$ сам исчезает вместе со всеми поправочными членами, четными и нечетными, если гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t)$ антисимметричен, т. е. если

$$\tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t) = -\tilde{\mathcal{H}}^{\text{внутр}}(t_c - t).$$

В оставшейся части этой главы мы будем использовать теорию среднего гамильтониана для анализа различных экспериментов и явлений ЯМР.

Если наименьший порядок приближения, т. е. средний гамильтониан, оказывается недостаточным, мы будем принимать во внимание поправочные члены $\overline{\mathcal{H}}^{(n)}$ (где $n \geq 1$) разложения

¹⁾ Ему, однако, не удалось установить, что последовательность WANUNA является симметричной, если выбрать моменты наблюдения в середине «окон», которые мы называем «окнами наблюдения», как это делается в реальных экспериментах.

Магнуса. Учет $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ эквивалентен обычной теории возмущения второго порядка.

В гл. 5 мы увидим, как теория среднего гамильтониана может помочь в создании более эффективной многоимпульсной последовательности для сужения линии.

§ 5. Стохастическое усреднение. Сравнение с когерентным усреднением

Таким образом, мы применили разложение Магнуса к гамильтонианам, периодически зависящим от времени [см. равенство (4.35)]. Рассмотрим теперь его приложение к стохастическим гамильтонианам. В результате мы придем к уравнению движения для матрицы плотности ρ .

Пусть рассматриваемая система описывается в начальный момент времени $t=0$ матрицей плотности ρ_0 и подвержена стохастическому воздействию, описываемому гамильтонианом $\mathcal{H}^{\text{st}}(t)$ с временем корреляции τ_c . Через время t_s (s — sampling, т. е. выборка) матрица плотности будет равна

$$\rho(t_s) = U_{\text{st}}(t_s) \rho_0 U_{\text{st}}^{-1}(t_s).$$

Ничто не мешает нам выразить

$$U_{\text{st}}(t_s) = T \exp \left[-i \int_0^{t_s} \mathcal{H}^{\text{st}}(t') dt' \right]$$

в виде

$$U_{\text{st}}(t_s) = \exp \left[-it_s (\overline{\mathcal{H}} + \overline{\mathcal{H}}^{(1)} + \dots) \right], \quad (4.45)$$

где $\overline{\mathcal{H}}$ и $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ определены уравнениями (4.39) и (4.40), если $\mathcal{H}^{\text{внутр}}(t)$ и t_c заменить соответственно на $\mathcal{H}^{\text{st}}(t)$ и t_s . Разложение экспоненты в равенстве (4.45) приводит к выражению

$$\begin{aligned} \rho(t_s) &= \rho_0 - it_s [(\overline{\mathcal{H}} + \overline{\mathcal{H}}^{(1)} + \dots), \rho_0] - \frac{1}{2} t_s^2 [[\rho_0, \overline{\mathcal{H}}], \overline{\mathcal{H}}] + \dots = \\ &= \rho_0 - i \int_0^{t_s} [\mathcal{H}^{\text{st}}(t'), \rho_0] dt' - \\ &\quad - \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^{t_s} dt'' \int_0^{t''} dt' [[\mathcal{H}^{\text{st}}(t''), \mathcal{H}^{\text{st}}(t')], \rho_0]}_{I_1} - \\ &\quad - \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^{t_s} dt'' \int_0^{t_s} dt' [[\rho_0, \mathcal{H}^{\text{st}}(t'')], \mathcal{H}^{\text{st}}(t')]}_{I_2} + \dots \end{aligned} \quad (4.46)$$

Теперь давайте подробнее рассмотрим члены I_1 и I_2 . У этих интегралов различные области интегрирования. Чтобы сделать их одинаковыми, перепишем I_2 в виде

$$I_2 = -\frac{1}{2} \int_0^{t_s} dt'' \int_0^{t''} dt' \{ [[\rho_0, \mathcal{H}^{\text{st}}(t'')], \mathcal{H}^{\text{st}}(t')] + \\ + [[\rho_0, \mathcal{H}^{\text{st}}(t')], \mathcal{H}^{\text{st}}(t'')] \}. \quad (4.47)$$

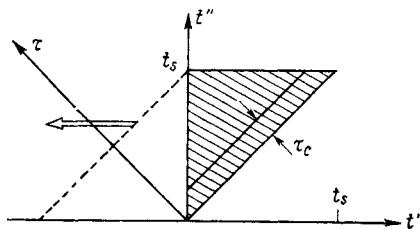
Комбинируя I_1 и I_2 , находим

$$I_1 + I_2 = - \int_0^{t_s} dt'' \int_0^{t''} dt' [[\rho_0, \mathcal{H}^{\text{st}}(t')], \mathcal{H}^{\text{st}}(t'')].$$

На фиг. 4.6 область интегрирования заштрихована. Далее введем новую переменную интегрирования $\tau = t'' - t'$. Тогда

$$I_1 + I_2 = - \int_0^{t_s} dt'' \int_0^{t''} d\tau [[\rho_0, \mathcal{H}^{\text{st}}(t'' - \tau)], \mathcal{H}^{\text{st}}(t'')].$$

Выберем теперь $t_s \gg \tau_c$. В принципе это задача для экспериментатора. Из-за стохастической природы $\mathcal{H}^{\text{st}}(t)$ единственной областью, дающей неисчезающий вклад в интеграл, является узкая полоса вдоль линии $\tau = 0$. Ширина этой полосы, конечно, точно не определена, но, во всяком случае, она порядка нескольких времен τ_c . Очень неудобно, что переменная интегрирования внешнего интеграла t'' в то же время является верхним пределом для внутреннего интеграла.



Фиг. 4.6. Область интегрирования $I_1 + I_2$.

Чтобы избавиться от этого, можно, практически не меняя величину интеграла, расширить область интегрирования до $\tau = t_s$ (указана на фиг. 4.6 пунктирной линией) и в конечном счете до $\tau \rightarrow \infty$. Тогда

$$I_1 + I_2 = - \int_0^{t_s} dt'' \int_0^{\infty} d\tau [[\rho_0, \mathcal{H}^{\text{st}}(t'' - \tau)], \mathcal{H}^{\text{st}}(t'')],$$

или

$$\rho(t_s) = \rho_0 - i \int_0^{t_s} [\mathcal{H}^{\text{st}}(t''), \rho_0] dt'' - \\ - \int_0^{t_s} dt'' \int_0^\infty d\tau [[\rho_0, \mathcal{H}^{\text{st}}(t'' - \tau)], \mathcal{H}^{\text{st}}(t'')] + \dots \quad (4.48a)$$

Мы сейчас подходим к очень тонкому месту. Чтобы пройти его, отбросим на время индекс s у t_s в равенстве (4.48a). Дифференцирование по времени кажется тривиальной процедурой:

отбросить ρ_0 и интеграл $\int_0^{t_s} dt''$ и заменить в подынтегральном выражении t'' на t . Однако результат в этом случае был бы неверным, и мы не будем писать его. В чем же ошибка? Дифференцирование, о котором мы только что говорили, требует предельного перехода $t \rightarrow 0$. Однако это разрушает основу наших рассуждений, позволивших расширить область интегрирования. Одна из возможностей обойти эту трудность следующая. Сначала перепишем равенство (4.48a):

$$\frac{\rho(t_s) - \rho_0}{t_s} = -i \frac{1}{t_s} \int_0^{t_s} [\mathcal{H}^{\text{st}}(t''), \rho_0] dt'' - \\ - \frac{1}{t_s} \int_0^{t_s} dt'' \int_0^\infty d\tau [[\rho_0, \mathcal{H}^{\text{st}}(t'' - \tau)], \mathcal{H}^{\text{st}}(t'')] + \dots \quad (4.48b)$$

Далее мы вновь подчеркнем, что разложение, из которого получено равенство (4.48b), справедливо лишь для малых значений t_s . С другой стороны, расширение области интегрирования в (4.48b) справедливо лишь для больших значений t_s . Чтобы примирить эти два противоречивых требования, вспомним, что следует понимать под большим и малым значениями.

Малое значение мы определяем по временной шкале, характеризующей крупномасштабные изменения $\rho(t)$, т. е. малое значение по сравнению с временами ядерной релаксации T_1 и T_2 . (Крупномасштабные изменения $\rho(t)$ выделены по отношению к быстрым флуктуациям малой амплитуды.)

Под большим значением мы понимаем большое по сравнению с τ_c . Если $\tau_c \ll T_1$, $\tau_c \ll T_2$, то возможно подобрать время T , такое, что

$$\lim_{t_s \rightarrow T} \left\{ \frac{\rho(t_s) - \rho_0}{t_s} \right\} \approx \lim_{t_s \rightarrow 0} \left\{ \frac{\rho(t_s) - \rho_0}{t_s} \right\} \equiv \dot{\rho} \mid_0, \quad (4.49)$$

и одновременно

$$\lim_{t_s \rightarrow T} \left\{ \frac{1}{t_s} \int_0^{t_s} (\dots) dt'' \right\} \approx \lim_{t_s \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{t_s} \int_0^{t_s} (\dots) dt'' \right\} = \langle (\dots) \rangle_{\text{среднее по } t''} \quad (4.50)$$

где $(\dots)$ означает

$$\text{или } [\mathcal{H}^{\text{st}}(t''), \rho_0], \text{ или } \int_0^\infty d\tau [[\rho_0, \mathcal{H}^{\text{st}}(t'' - \tau)], \mathcal{H}^{\text{st}}(t'')].$$

В соответствии с эргодической гипотезой усреднение по времени t можно заменить на усреднение по ансамблю. Обычно гамильтониан $\mathcal{H}^{\text{st}}(t)$ определяют так, чтобы

$$\langle \mathcal{H}^{\text{st}}(t) \rangle_{\text{cp}} = 0, \text{ что подразумевает } \langle [\mathcal{H}^{\text{st}}(t), \rho_0] \rangle_{\text{cp}} = 0. \quad (4.51)$$

Комбинируя (4.48) — (4.51), получаем уравнение для $\dot{\rho}|_0$.

Начальный момент времени $t=0$ был выбран произвольно; следовательно, мы можем утверждать, что вышеприведенное уравнение справедливо для всех моментов времени t , если заменить ρ_0 и $\dot{\rho}|_0$ соответственно на $\rho(t)$ и $\dot{\rho}(t)$. Уравнение, полученное при этом, и есть основное уравнение для матрицы плотности ρ :

$$d\rho(t)/dt = - \int_0^\infty d\tau \langle [[\rho(t), \mathcal{H}^{\text{st}}(t - \tau)], \mathcal{H}^{\text{st}}(t)] \rangle_{\text{cp}}. \quad (4.52)$$

Если гамильтониан системы не стохастический, а периодический, роль уравнения (4.52) играет уравнение, которое является результатом дифференцирования уравнения (4.43):

$$d\rho_c(t)/dt = -i[F, \rho_c(t)] = -i[(\overline{\mathcal{H}} + \overline{\mathcal{H}}^{(1)} + \overline{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots), \rho_c(t)]; \quad (4.53)$$

это уравнение представляет собой основное уравнение для когерентного усреднения (индекс c означает когерентность).

Сравним теперь стохастическое и когерентное усреднения. Оба случая похожи, пока мы не рассматриваем процесс дифференцирования и производные. В левых частях уравнений (4.52) и (4.53) не содержатся производные в строгом математическом смысле. В обоих случаях «дифференциал» dt должен быть значительно больше τ_c и t_c соответственно. Тем не менее эти «производные» имеют практическое значение, и даже чрезвычайно важное, при условии, что крупномасштабные изменения матрицы плотности происходят за времена, большие, чем значения, выбранные для τ_c и t_c .

Первое различие, на которое стоит обратить внимание, состоит в том, что в случае когерентного усреднения t и любое приращение Δt должны быть кратны t_c , в то время как в случае стохастического усреднения t и Δt могут изменяться непрерывно до тех пор, пока они остаются больше τ_c . Однако это последнее условие делает указанное различие неощутимым.

Второе различие касается самой природы уравнений (4.52) и (4.53). Основное уравнение описывает необратимую [уравнение (4.53)], а с другой стороны квантовомеханическую и, следовательно, в принципе обратимую эволюцию (одночастичной или многочастичной) системы.

Внешними проявлениями этого различия являются:

а) наличие и отсутствие множителя i соответственно в уравнениях (4.53) и (4.52);

б) наличие угловых скобок, указывающих на статистическое усреднение правой части основного уравнения (4.52). Такое статистическое усреднение отсутствует в (4.53).

Конечно, есть различие и в избирательности этих двух типов усреднений: когерентное усреднение избирательно, стохастическое — нет.

Последнее различие, на которое мы хотели бы обратить внимание читателя, состоит в эффективности усреднения. Соотношение между шириной линии $\delta\omega$, суженной за счет стохастического взаимодействия, и вторым моментом $\langle\Delta\omega^2\rangle$ жесткой решетки обычно дается формулой

$$\delta\omega^2 = \langle\Delta\omega^2\rangle (2/\pi) \arctg [\alpha\delta\omega\tau_c] \quad (4.54)$$

(Абрагам [28]), где α — множитель, определенный весьма неточно, порядка единицы. Для $\alpha = 1$ и, например, для значений $\tau_c\langle\Delta\omega^2\rangle^{1/2} = 1; 0,5; 0,2$ из уравнения (4.54) получаем соответствующие значения параметра сужения линии $(\langle\Delta\omega^2\rangle/\delta\omega^2)^{1/2}$, равные 1,73; 3,17; 7,86.

Когерентное усреднение, например метод WАНУНА, дает гораздо большее сужение для тех же значений $t_c\langle\Delta\omega^2\rangle^{1/2}$. В наших ранних многомимпульсных экспериментах [27, 32] на CaF_2 линия сужалась более чем в 100 раз (время цикла было равно $t_c = 24$ мкс). Величина $\langle\Delta\omega^2\rangle^{1/2}$ для монокристалла CaF_2 , ориентированного так, что его ось [111] была направлена вдоль магнитного поля $\mathbf{B}_{st}$, составляет $3,85 \cdot 10^4$ с⁻¹, т. е. величина $t_c\langle\Delta\omega^2\rangle^{1/2}$ очень близка к единице (0,92). В более поздних экспериментах [44] с теми же значениями t_c коэффициенты сужения существенно превосходили 100.

Чтобы понять, почему когерентное усреднение настолько эффективней, вспомним, что, например, в эксперименте WАНУНА гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}^D(t)$ усредняется до 0 за время t_c ,

при стохастическом же усреднении гамильтониан $\mathcal{H}^{\text{st}}(t)$ не усредняется до 0 за время τ_c , а лишь за бесконечно большое время.

Ни о какой практической реализации ЯМР высокого разрешения в твердых телах с помощью многоимпульсных методов не могло бы идти речи, если бы для достижения заметного сужения время t_c должно было быть того же порядка, что и время корреляции τ_c стохастических движений. Одной из основных заслуг Уо была вера в когерентное усреднение, до того как экспериментально была доказана применимость этого метода и проведен детальный теоретический анализ многоимпульсных последовательностей.

§ 6. Дальнейшие примеры усреднения в спиновом пространстве

Первая цель этого параграфа — дать обзор явлений, в которых когерентное усреднение в спиновом пространстве играет важную роль, вторая — продемонстрировать на простейших примерах пользу разложения Магнуса.

1. Последовательность Карра — Пёрселла (СР) [36]

Импульсное представление этой последовательности следующее:

$$P_{\alpha}^{90} - \underbrace{\tau - P_y^{180} - \tau - \tau - P_y^{180} - \tau - \tau - P_y^{180} - \tau - \dots}_{\text{цикл}}$$

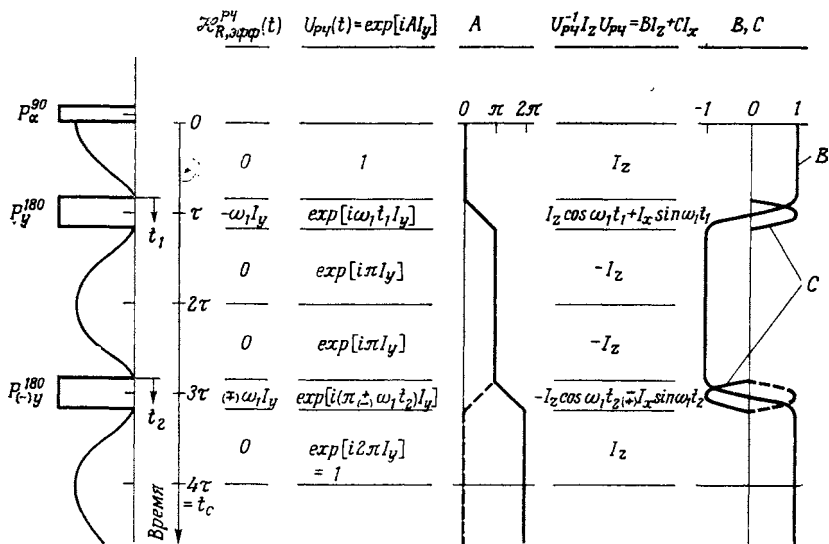
Последовательность циклична, цикл состоит из двух 180-градусных импульсов. Время цикла t_c равно 4τ . В первоначальном варианте этой последовательности $\alpha = y$, в более поздней модификации Мейбума — Гилла [37] α выбирали равным $+x$ или $-x$. Последовательность СР предназначена для устранения члена в эффективном гамильтониане, описывающего неоднородность внешнего поля:

$$\mathcal{H}^{\text{неодн}} = -\gamma_n \sum_i \Delta B_{0i}^i I_z^i = -\sum_i \Delta \omega^i I_z^i, \quad (4.55)$$

где ΔB_0^i — отклонения z -компоненты поля $\mathbf{B}_{\text{st}}(\mathbf{r})$ от среднего значения в месте расположения ядра i . Укажем на то, что $\mathcal{H}^{\text{внутр}}$ определяет усеченный гамильтониан в смысле, указанном в п. 1 § 3 настоящей главы. В представлении взаимодействия $U_{\text{рч}}$, в котором в эффективном гамильтониане исчезают импульсы, $\mathcal{H}^{\text{неодн}}$ преобразуется к виду

$$\tilde{\mathcal{H}}^{\text{неодн}}(t) = -\sum_i \Delta \omega^i \tilde{I}_z^i(t), \quad (4.56)$$

где в случае δ -импульсов $I_z^i(t)$ становится равным то $+I_z^i$, то $-I_z^i$. В результате $\mathcal{H}^{\text{неодн}}(t)$ усредняется до нуля. Если ширина 180-градусного импульса t_w пренебрежимо мала, гамильтонианы $\mathcal{H}^{\text{неодн}}(t)$ для разных моментов времени коммутируют друг с другом. Это приводит к тому, что все поправочные члены $\mathcal{H}^{(n)} (n \geq 1)$ разложения Магнуса равны нулю. Таким образом,



Фиг. 4.7. Последовательность Карра — Пёрселла; зависимость от времени измеряемых величин. Знаки в скобках и пунктирные линии соответствуют изменению «а» последовательности (см текст).

последовательность СР полностью устраняет неоднородность магнитного поля. Длительность τ не имеет значения¹⁾.

Если мы учтем конечную ширину импульсов, что реально всегда можно сделать, мы уже не получим усреднения до нуля поправочных членов $\mathcal{H}^{(n)} (n \geq 1)$. Очень поучительно рассмотреть поправочные члены в таком простейшем случае, хотя эту проблему можно решить точно, даже классическими методами²⁾, так как гамильтониан содержит только односпиновые опе-

¹⁾ Заметим, однако, что по предположению величины ΔB_0^i не зависят от времени. Фактически во многих приложениях последовательности СР (например при измерениях констант самодиффузии) величины ΔB_0^i зависят от времени.

²⁾ Она рассматривалась Хауссером и Ноаком [45] классически с привлечением тригонометрии, алгебры и числовых расчетов. Формализм среднего гамильтониана позволяет провести анализ, который является вполне эквивалентным, но при этом не требуется выполнять никаких вычислений, и, кроме того, он приводит почти автоматически к компенсационным схемам.

раторы. Обсуждение последовательности СР мы проведем с использованием фиг. 4.7.

Циклами называются интервалы между $t = 4N\tau$ и $t = 4(N+1)\tau$, где N — целое число. Соответственно мы подразумеваем, что наблюдаются четные эхо. Очевидно, что даже при конечной ширине импульсов гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}$ усредняется до нуля (последний столбец на фиг. 4.7). Очевидно также, что гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}(t)$ несимметричен относительно середины цикла. В результате

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}^{(1)} = \frac{1}{\pi} t_W [1 - (t_W/t_c)] \sum_i (\Delta\omega^i)^2 I_y^i \neq 0. \quad (4.57)$$

Есть несколько способов сделать гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}(t)$ симметричным относительно середины цикла и тем самым уничтожить $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}^{(1)}$, $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}^{(3)}$ и т. д.

а. Первый способ состоит в обращении фаз чередующихся РЧ импульсов. На фиг. 4.7 это условно обозначено знаками «+» и «-» (в круглых скобках) и пунктирными линиями A и C, которые действительно обладают нужной симметрией относительно $t = 2\tau$. Однако

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}} = -\frac{4}{\pi} \frac{t_W}{t_c} \sum_i \Delta\omega^i I_x^i \neq 0. \quad (4.58)$$

Ниже мы прокомментируем этот результат.

б. Можно обратить фазы чередующихся пар РЧ импульсов. Тогда время цикла становится 8τ вместо 4τ . Наблюдается только каждое четвертое эхо. Гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}(t)$ становится симметричным относительно середин циклов. Как $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}$, так и $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}^{\text{odd}}$ усредняются до нуля.

Организация больших циклов из меньших «базисных» с противоположными фазами — стандартный метод в ЯМР высокого разрешения в твердых телах, используемый для улучшения разрешения. Кажется, однако, что модификация «б» последовательности СР до сих пор не использовалась в реальных экспериментах. Причиной этому то, что модификация Мейбума — Гилла ($\alpha = \pm x$) приводит (почти) к тому же результату, хотя и совершенно другим путем.

Подготовительный импульс P_x^{90} обеспечивает в жидком образце матрицу плотности вида $\rho_R(0) \sim I_y$, которая коммутирует с гамильтонианом $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}^{(1)}$ определяемым равенством (4.57). Таким образом, $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}^{(1)}$ не дает никакого вклада в начальный спад наблюдаемого эхо. Мы умышленно сказали «начальный спад», ибо гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{неодн}}^{(2)}$, который оказывается пропорциональ-

ным I_z , будет в конечном счете поворачивать намагниченность от оси y во вращающейся системе координат, и тогда гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{неодн}}^{(1)}$ станет определять эффективное затухание сигнала эхо.

Аналогично в модификации «а» результирующий гамильтониан неоднородности (4.58) коммутирует с матрицей плотности ρ_R (начальной) при условии, что используется подготовительный импульс P_y^{90} .

Ошибки в угле поворота. Неоднородность РЧ поля

В качестве прелюдии к исследованию (и исправлению) множества импульсных погрешностей, возникающих при применении ЯМР высокого разрешения к твердым телам, давайте изучим, что произойдет в последовательности СР, если 180-градусные импульсы несовершенны в том смысле, что $\omega_1 t_w = \pi + \varepsilon$, $\varepsilon \ll \pi$, но $\varepsilon \neq 0$.

Из-за неизбежной неоднородности РЧ поля невозможно подобрать время t_w так, чтобы во всех частях образца ε было равно нулю. Следовательно, обсуждение ошибок в угле поворота есть в то же время обсуждение ошибок, связанных с неоднородностью РЧ поля.

Стоит обратить внимание, что, во-первых, из-за ошибок в угле поворота нарушается цикличность последовательности СР в ее первоначальном варианте. Это очень печально, по крайней мере для нашего формализма, но мы можем легко избежать возникающую трудность следующим образом: разделим амплитуду РЧ поля (как делали раньше с B_{st}) на две части:

$$B_1 = B_1^0 + \Delta B_1,$$

так что

$$\left| \frac{1}{2} \gamma_n B_1^0 t_w \right| = \omega_1^0 t_w = \pi \quad \text{и} \quad \left| \frac{1}{2} \gamma_n \Delta B_1 t_w \right| = \Delta \omega_1 t_w = \varepsilon.$$

При переходе к представлению взаимодействия $U_{\text{РЧ}}$ из эффективного гамильтониана исчезает лишь «идеальная» часть B_1^0 РЧ поля. Остаток представляет собой гамильтониан импульсных погрешностей $\mathcal{H}^{\text{err}}(t)$. Только операторы I_y^i входят в гамильтониан $\mathcal{H}^{\text{err}}(t)$ и соответственно в гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}^{\text{err}}$. Следовательно, для $\alpha = \pm x$ (модификация Мейбума — Гилла) гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}^{\text{err}}$ коммутирует с матрицей плотности ρ_R (начальной) и не приводит ни к каким неудобным последствиям. Обратное происходит при $\alpha = y$ (первоначальный вариант последовательности СР). С практической точки зрения это, возможно, основное существенное различие между первоначальной последовательностью СР и модификацией Мейбума — Гилла.

Очевидно, что гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}^{\text{erg}}$ исчезает и для модификаций «а» и «б».

Гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ теперь содержит (см. фиг. 4.7) перекрестный член между

$$\overline{\mathcal{H}}^{\text{неодн}}(t) = - \sum_i \Delta \omega^i [B(t) I_z^i + C(t) I_x^i]$$

и $\overline{\mathcal{H}}^{\text{erg}}(t)$. Члены, включающие $C(t)$, приблизительно в t_c/t_w раз меньше членов, содержащих $B(t)$, если последний не обращается в нуль вследствие симметрии. Это происходит просто потому, что $C(t)$ отличен от нуля только во время действия импульсов. В дальнейшем мы будем пренебрегать малой частью перекрестного члена.

В первоначальном варианте последовательности СР $B(t)$ и $\overline{\mathcal{H}}^{\text{erg}}(t)$ симметричны относительно середины цикла и не дают значительных перекрестных членов, что весьма удобно.

Модификация «а» дает значительные перекрестные члены, которые, однако, не должны нас волновать в случае $\alpha = y$, так как содержат только операторы I_x^i .

Модификация «б» не дает значительных перекрестных членов. Это следствие свойств данного цикла:

1) симметрии $\overline{\mathcal{H}}^{\text{erg}}(t)$ и $B(t)$ относительно середины двух обращенных по фазе подциклов полного цикла;

2) $\overline{\mathcal{H}}^{\text{неодн}} = 0$ в каждом подцикле.

Итак, первоначальный вариант последовательности СР чувствителен к конечной ширине импульсов, ошибке в угле поворота и неоднородности РЧ поля.

Модификации «а» и Мейбума — Гилла нечувствительны к упомянутым эффектам в первом порядке по t_w/t_c и ε ; однако это происходит лишь потому, что разные поправочные члены коммутируют с ρ_R (начальной).

Все поправочные члены исчезают в случае модификации «б», которую поэтому можно считать наиболее совершенной, если только не говорить о сложности настройки и стабильности последовательности.

2. Сдвиги частоты, возникающие от стационарного РЧ поля. Сдвиг Блоха — Зигерта

Хорошо известно, что наличие стационарного РЧ поля, резонансного или нерезонансного со спиновой системой, вызывает во «втором порядке» сдвиг «резонансной частоты». Этот эффект можно описать непосредственно с помощью теории среднего гамильтониана. Мы взяли «резонансную частоту» в кавычки, чтобы указать на то, что существует трудность в определении этого понятия. Сдвиг частоты, возникающий вследствие

линейно поляризованного резонансного облучения, называется сдвигом Блоха — Зигерта [46]. Внерезонансные РЧ поля значительной мощности часто используются в экспериментах по двойному резонансу.

Для сохранения ясности давайте рассмотрим хорошо известную экспериментальную ситуацию. Образец (жидкий), содержащий спины I , находится в сильном магнитном поле $\mathbf{B}_{st} = (0, 0, B_0)$ и непрерывно облучается ненасыщающим РЧ полем $B_1 \cos(\omega t + \varphi)$, линейно поляризованным вдоль оси x . В момент $t = -t_w$ подается такой мощный импульс P_x^{90} ширины t_w , что начальным условием для $t > 0$ становится $\rho(0) \sim I_y$. Разделим, как и ранее, B_0 на $B_0' + \Delta B$. Чтобы учесть также и внерезонансный случай, мы более не отождествляем $\gamma_n' B_0'$ с ω , но вводим регулируемый параметр $\omega' = \gamma_n' B_0'$ (или $\Delta\omega = \gamma_n' \Delta B$). Причина, по которой введена частота $\Delta\omega$, определяется необходимостью управлять «резонансной частотой» спинов в присутствии РЧ поля. Это в какой-то степени таинственное явление сейчас станет понятным. Для $t > 0$ гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{off}} + \mathcal{H}_{\text{РЧ}},$$

где

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma_n' B_0' I_z = -\omega' I_z,$$

$$\mathcal{H}_{\text{off}} = -\gamma_n' \Delta B I_z = -\Delta\omega I_z,$$

$$\mathcal{H}_{\text{РЧ}} = -\gamma_n' B_1 I_x \cos(\omega t + \varphi) = -2\omega_1 I_x \cos(\omega t + \varphi).$$

Как и ранее, мы обозначаем $1/2 \gamma_n' B_1 = \omega_1$. Преобразование

$$U_Z = \exp[-i\mathcal{H}_Z t] = \exp[+i\omega' I_z t]$$

переносит нас во вращающуюся систему координат, в которой гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_R(t) &= U_Z^{-1} (\mathcal{H}_{\text{off}} + \mathcal{H}_{\text{РЧ}}) U_Z = \\ &= -\Delta\omega I_z - 2\omega_1 \cos(\omega t + \varphi) [I_x \cos \omega' t + I_y \sin \omega' t] = \\ &= -\Delta\omega I_z - \omega_1 \{ I_x [\cos((\omega' + \omega)t + \varphi) + \cos((\omega' - \omega)t - \varphi)] + \\ &\quad + I_y [\sin((\omega' + \omega)t + \varphi) + \sin((\omega' - \omega)t - \varphi)] \}. \end{aligned} \quad (4.59)$$

Мы хотим применить к этому зависящему от времени гамильтониану теорию среднего гамильтониана. Мы сразу же сталкиваемся с проблемой: гамильтониан $\mathcal{H}_R(t)$ не обязательно периодичен. Это будет только в случае, когда ω' и ω соизмеримы, т. е. $m/\omega' = n/\omega$, где m и n — целые числа. Можно, однако, всегда удовлетворить этому условию, если использовать $\Delta\omega$ как свободный параметр. Напомним, что B_0 и ω — экспериментально измеряемые величины, а ω' и $\Delta\omega$ являются артефактами

теории. Следовательно, мы всегда можем найти период t_c для $\mathcal{H}_R(t)$, такой, что $t_c = 2\pi n/\omega = 2\pi m/\omega'$, где m и n — целые числа.

Очевидно, что гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_R$ различен для резонансного и внерезонансного случаев. Поэтому мы обсудим эти случаи отдельно. Начнем с резонансного случая $\omega = -\omega'^1$.

а. Случай точного резонанса

В этом случае

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_R^{\text{on}}(t) = & -\Delta\omega I_z - \omega_1 [I_x \cos \varphi + I_y \sin \varphi] - \\ & - \omega_1 [I_x \cos (2\omega' t - \varphi) + I_y \sin (2\omega' t - \varphi)]. \end{aligned} \quad (4.60)$$

Период $\mathcal{H}_R(t)$ равен $t_c = \pi/\omega'$, что составляет половину периода ларморовой прецессии спинов I . Среднее значение усеченного гамильтониана определяется первой строчкой равенства (4.60). Далее мы всегда будем ограничиваться этим членом.

Находя $\bar{\mathcal{H}}^{(1)}$, мы сталкиваемся с вопросом, как выбрать цикл (его длительность уже фиксирована!). Предвидя экспериментальные трудности, связанные с этим выбором, мы избегаем принимать сразу какие-либо решения и определяем (вначале), что цикл продолжается от τ до $\tau + \pi/\omega'$, где τ — пока свободный параметр. Заметим, что параметр τ получается экспериментально. Прямое вычисление дает

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}_{\text{on}}^{(1)} = & -\frac{i\omega'}{2\pi} \int_{\tau}^{\tau+\pi/\omega'} dt'' \int_{\tau}^{\tau''} dt' [\mathcal{H}_{R, \text{on}}(t''), \mathcal{H}_{R, \text{on}}(t')] = (\text{определение}), \\ = & -\omega' \left(\frac{\omega_1}{2\omega'} \right)^2 [1 - 2 \cos (2\omega' \tau - 2\varphi)] I_z - \\ & - \Delta\omega \frac{\omega_1}{2\omega'} \frac{1}{2} [I_x \cos (2\omega' \tau - \varphi) + I_y \sin (2\omega' \tau - \varphi)] \quad (\text{результат}). \end{aligned} \quad (4.61)$$

Гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_{\text{on}}^{(1)}$ меньше $\bar{\mathcal{H}}_{\text{on}}$ приблизительно в ω'/ω_1 раз, поэтому для многих приложений правомерно пренебречь $\bar{\mathcal{H}}_{\text{on}}^{(1)}$ и тем более членами более высокого порядка. Ранее мы заметили, что член $-2 \cos (2\omega' \tau + 2\varphi)$ в коэффициенте перед I_z отсутствовал бы, если бы было наложено поле $\mathcal{H}_{R\text{ч}}$, поляризованное по кругу против часовой стрелки. С другой стороны, при «правильном» выборе этого поля исчезли бы все поправочные члены $\bar{\mathcal{H}}^{(n)}$ при $n > 0$.

¹⁾ Нам необходим знак минус для согласования с п. 2а § 3 настоящей главы. Окончательный результат [выражение (4.64)] не зависит от принятого знака.

Теперь выясним, что же такое резонансная частота спинов в описанном выше эксперименте? В отсутствие $\mathcal{H}_{\text{PC}}$ или когда $\omega_1 \rightarrow 0$, ответ прост: $\omega' + \Delta\omega$. Другими словами, это ω' плюс коэффициент перед $-I_z$ в разложении $\bar{\mathcal{H}}_{\text{он}} + \bar{\mathcal{H}}_{\text{он}}^{(1)} + \dots$. По аналогии предполагаем, что в присутствии $\mathcal{H}_{\text{PC}}$

$$\omega_{\text{res}} = \omega' + \Delta\omega + \omega' (\omega_1/2\omega')^2 [1 - 2 \cos(2\omega'\tau - 2\varphi)]. \quad (4.62)$$

В этом импульсном эксперименте, который мы здесь рассматриваем, мы относим весь совокупный эффект к ω_{res} . Вызывает беспокойство, что эта величина должна зависеть от φ и, в частности, от τ , т. е. от способа, которым мы определяем цикл. Чтобы преодолеть эту трудность, давайте отступим на один шаг и рассмотрим движение намагниченности $\langle \mathbf{M}(t) \rangle_R$ во вращающейся системе координат после действия импульса. Для упрощения ситуации выберем $\Delta\omega = -\omega' (\omega_1/2\omega')^2$ и $\varphi = 0$. Заметим, что экспериментатор свободен в подобном выборе.

Тогда останется только

$$F = \bar{\mathcal{H}}_{\text{он}} + \bar{\mathcal{H}}_{\text{он}}^{(1)} + \dots \approx -\omega_1 I_x + \omega_1 (\omega_1/2\omega') \cos 2\omega'\tau I_z. \quad (4.63)$$

(Мы пренебрегаем членами порядка $\omega_1 (\omega_1/\omega')^2$, которые существенно меньше тех, что остались.)

Величина F не зависит от времени, но периодически зависит от τ . Заметим, что эта периодичность заключена именно в коэффициенте перед I_z . Мы можем представить коэффициенты перед I_z и I_x как соответствующим образом направленные магнитные поля во вращающейся системе координат. Если выбрать моменты наблюдения

$$\tau = \frac{\pi}{4\omega_I}, \dots, \frac{\pi}{4\omega_I} + N \frac{\pi}{\omega_I}$$

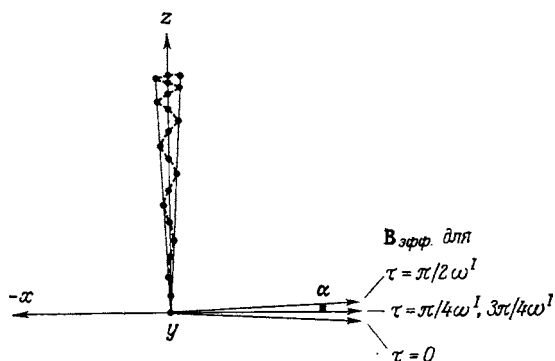
(т. е. таким образом, чтобы $\cos 2\omega'\tau = 0$), эффективное поле будет направлено вдоль оси x и при стробоскопическом наблюдении вектор намагниченности $\langle \mathbf{M}(t) \rangle_R$ будет двигаться в плоскости yz (см. фиг. 4.8).

Если выбрать моменты наблюдения так, что $\cos 2\omega'\tau = \pm 1$, эффективное поле будет равно

$$\mathbf{B}_{\text{эфф}} = \frac{1}{\gamma_n} \left(\omega_1, 0, \mp \omega_1 \frac{\omega_1}{2\omega_I} \right)$$

и вектор $\langle \mathbf{M}(t) \rangle_R$ движется (при стробоскопическом наблюдении) в плоскости, *наклоненной* определенным образом по отношению к плоскости yz (фиг. 4.8). Требуется некое воображение,

чтобы представить, что происходит в промежутках: вектор намагниченности движется с маленькими *осцилляциями* («виглями») с угловой частотой $2\omega^I$. Это так, потому что на нее действует сила, изменяющаяся с угловой частотой $2\omega^I$ [см. (4.60)].



Фиг. 4.8. Стробоскопическое наблюдение $\langle \mathbf{M}(t) \rangle_R$ в ВСК. Угловая частота локального осциллятора ФЧД выбрана равной ω^I . Величина $\Delta\omega = \Delta B/\gamma_n^I$ выбрана равной $-\omega^I$ ($\omega_1/2\omega^I$)². Фигура приведена для $\alpha \approx \text{tg } \alpha = \omega_1/2\omega^I = 0,05$. Частота осцилляций равна $2\omega^I$ и увеличивается по направлению к z , так как показана проекция траектории $\langle \mathbf{M}(t) \rangle_R$.

Заметим, однако, что было бы трудно прямо из уравнения (4.60) предсказать, в каком направлении будет осциллировать намагниченность.

В среднем намагниченность остается в плоскости yz , и мы делаем вывод, что единственное, что можно разумно определить, — это среднюю резонансную частоту $\bar{\omega}_{\text{res}}$:

$$\bar{\omega}_{\text{res}} = \omega^I [1 + (\omega_1/2\omega^I)^2]. \quad (4.64)$$

Разность

$$\bar{\omega}_{\text{res}} - \omega^I = \omega^I (\omega_1/2\omega^I)^2$$

— хорошо известный сдвиг Блоха — Зигерта.

Из этого обсуждения становится ясным, что, применяя теорию среднего гамильтониана, надо проявлять большую осторожность при определении цикла. Можно было бы сказать, что это сильно снижает привлекательность теории. Однако «трудности» возникли лишь потому, что мы слишком рано поставили вопрос о том, что же такое резонансная частота $\bar{\omega}_{\text{res}}$. Изучи мы вначале внимательно $\rho_R(t)$ или $\langle \mathbf{M}(t) \rangle_R$, мы бы не столкнулись ни с какими трудностями и выбор ϕ и τ оказался бы совершенно несущественным.

6. Внерезонансный случай [47]

В этом случае и $\overline{\mathcal{H}}$, и $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ оказываются проще, чем при точном резонансе. Изучение равенства (4.59) и прямые вычисления дают

$$\overline{\mathcal{H}}_{\text{off}} = -\Delta\omega I_z, \quad (4.65)$$

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{H}}_{\text{off}}^{(1)} = & -I_z \frac{1}{2} \omega_1^2 \left\{ \frac{1}{\omega' + \omega} + \frac{1}{\omega' - \omega} \right\} - \\ & - I_x \omega_1 \Delta\omega \left\{ \frac{\cos [(\omega' + \omega)\tau + \varphi]}{\omega' + \omega} + \frac{\cos [(\omega' - \omega)\tau - \varphi]}{\omega' - \omega} \right\} - \\ & - I_y \omega_1 \Delta\omega \left\{ \frac{\sin [(\omega' + \omega)\tau + \varphi]}{\omega' + \omega} + \frac{\sin [(\omega' - \omega)\tau - \varphi]}{\omega' - \omega} \right\}. \end{aligned} \quad (4.66)$$

Сдвиг частоты второго порядка в системе спинов I есть как раз коэффициент перед $-I_z$ в выражении для $\overline{\mathcal{H}}_{\text{off}}^{(1)}$ и, следовательно, равен

$$\frac{1}{2} \omega_1^2 \left\{ \frac{1}{\omega' + \omega} + \frac{1}{\omega' - \omega} \right\} = \omega' \frac{\omega_1^2}{(\omega')^2 - \omega^2}. \quad (4.67)$$

Заметим, что знак сдвига меняется в зависимости от того, больше или меньше $|\omega'|$, чем $|\omega|$. Заметим также, что в частном случае $\omega' = \omega$ первый член в коэффициенте перед $-I_z$, т. е. $\frac{1}{2} \omega_1^2 / (\omega' + \omega)$, равен сдвигу Блоха — Зигерта.

Чтобы представить величину эффекта, рассмотрим эксперимент, проводимый на ядрах ^{13}C с развязкой от протонов в поле 1,5 Т ($\hat{=}$ 15 кГц) в твердом образце. Типичное значение поля B_1 равно 6×10^{-3} Т ($\hat{=}$ 60 Гс). При этих условиях величина сдвига второго порядка в спектре ^{13}C около $-0,27$ м. д. В большинстве случаев таким маленьким сдвигом можно пренебречь. С другой стороны, в эксперименте, проводимом на ^{19}F с разрядкой от протонов при тех же значениях B_0 и B_1 , величина сдвига в протонном спектре достигает $+34,8$ м. д., и им уже никак нельзя пренебречь.

3. Гетероядерное подавление¹⁾

Главная задача гетероядерного подавления — устранение из спектра спинов I эффектов, связанных с прямым или косвенным взаимодействием между спинами I и S . Эти эффекты маски-

¹⁾ В ЯМР высокого разрешения в жидкостях гетероядерное подавление отличается от гомоядерного. Различие, однако, носит только количественный характер или связано с используемой техникой. Наблюдаемые (I) и возмущаемые (S) спины имеют различные частоты ЯМР, так как либо они при-

руют смещения линий, вызванные взаимодействиями спинов I друг с другом. Уже давно известно, что взаимодействия $I-S$ можно подавить путем облучения образца линейно-поляризованным РЧ полем $B_1^S \cos \omega t$ на ларморовой частоте спинов S или на частоте, близкой к ней. Чтобы узнать, насколько эффективно такое подавление, нужно рассмотреть гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z^I + \mathcal{H}_Z^S + \mathcal{H}^{IS} + \mathcal{H}_{\text{РЧ}}^S,$$

где, в частности, $\mathcal{H}^{IS}$ представляет спин-спиновые взаимодействия $I-S$ и

$$\mathcal{H}_{\text{РЧ}}^S = -\gamma_n^S B_1^S S_x \cos \omega t = -2\omega_1^S S_x \cos \omega t \quad (\text{определение } \omega_1^S).$$

Прямое воздействие РЧ поля на спины I было рассмотрено в п. 2 данного параграфа, и мы не будем здесь на этом останавливаться. Как и раньше, разобьем постоянное поле B_0 на $B_0^S + \Delta B$, где B_0^S определяется так, что $\omega_S = \gamma_n^S B_0^S = -\omega$. Это разбиение делается с намерением изучить гетероядерное подавление монохроматическим РЧ полем, не являющимся точно резонансным для спинов S .

Таким образом, запишем

$$\mathcal{H}_Z^S = -\omega_S S_z - \Delta\omega S_z \quad (\Delta\omega = \gamma_n^S \Delta B \ll \omega_S).$$

Нет никакой необходимости разделять таким же образом $\mathcal{H}_Z^I$. Представление взаимодействия, определенное преобразованием $U_Z = \exp[-i(\mathcal{H}_Z^I - \omega_S S_z)t]$, означает переход во вращающиеся системы координат для спинов I и S . Заметим, что эти системы вращаются с разными угловыми скоростями вокруг оси z лабораторной системы координат. Усеченный гамильтониан в новой вращающейся системе координат будет иметь вид

$$\mathcal{H}_R = \mathcal{H}_{\text{off}} + \mathcal{H}_{\text{РЧ}, R}^S + \mathcal{H}_R^{IS},$$

где

$$\mathcal{H}_{\text{off}} = -\Delta\omega S_z, \quad \mathcal{H}_{\text{РЧ}, R}^S = -\omega_1^S S_x, \quad \mathcal{H}_R^{IS} = \sum_{i,k} A^{ik} I_z^i S_z^k,$$

а

$$A^{ik} = J^{ik} + J_{zz}^{(2) i, k} - \gamma_n^I \gamma_n^S \hbar D_{zz}^{ik}.$$

В жидкостях нас больше всего интересует J^{ik} , а в твердых телах необходимо подавить член D_{zz}^{ik} , пропорциональный r_{ik}^{-3} .

надлежат к разным изотопам (гетероядерное подавление), либо им соответствуют разные химические сдвиги (гомоядерное подавление). В отличие от этого в эксперименте WАНУНА наблюдаемые и возмущаемые спины идентичны.

Гамильтониан $\mathcal{H}_R^{IS}$ преобразуется в каждом из пространств спинов I и спинов S как тензор первого ранга (табл. 4.1). Поэтому вращение в пространстве спинов S под магическим углом первого ранга $\beta_m^{(1)} = 90^\circ$ приведет к усреднению $I-S$ взаимодействия до нуля. Такое вращение налагается на операторы спинов S :

$$U_{PЧ} = \exp[i\omega_1^S S_x t].$$

Если объединить преобразование U_z и $U_{PЧ}$, то получим переход в ВСК для спинов I и в ДВСК (дважды вращающаяся система координат) для спинов S . В этой системе координат гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}(t) &= U_{PЧ}^{-1} (\mathcal{H}_R^{IS} + \mathcal{H}_{off}) U_{PЧ} \quad (\text{определение}), \\ &= \sum_{i, k} A^{ik} I_z^i (S_x^k \cos \omega_1^S t - S_y^k \sin \omega_1^S t) - \\ &\quad - \Delta \omega (S_z \cos \omega_1^S t - S_y \sin \omega_1^S t). \end{aligned} \quad (4.68)$$

Гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}(t)$ периодичен с периодом $t_c = 2\pi/\omega_1^S$. Как мы и предвидели, среднее от $\tilde{\mathcal{H}}(t)$ по периоду t_c равно нулю. Это справедливо независимо от величин ω_1^S или B_1^S , однако мы пока ничего не можем сказать об эффективности подавления. Следовательно, нам необходимо исследовать $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ и далее $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$. Непосредственный расчет дает

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{H}}^{(1)} &= -\frac{i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt'' \int_0^{t''} dt' [\tilde{\mathcal{H}}(t''), \tilde{\mathcal{H}}(t')] \quad (\text{определение}), \\ &= -\frac{1}{2\omega_1^S} \sum_{i, m, k} A^{ik} A^{mk} I_z^i I_z^m S_x^k + \frac{\Delta \omega}{\omega_1^S} \sum_{i, k} A^{ik} I_z^i S_x^k - \frac{\Delta \omega^2}{2\omega_1^S} \sum_k S_x^k. \end{aligned} \quad (4.69)$$

Самый простой последний член: он вообще не действует на спины I . Средний член исчезает, если спины S облучаются точно на резонансной частоте ($\Delta \omega = 0$). Отложим на время обсуждение этого члена для случая $\Delta \omega \neq 0$ и обратимся теперь к первому члену, который заслуживает большего внимания. Для фиксированного i суммирование проводится по всем остальным спином m системы спинов I и по всем спином k системы спинов S . Специфическая ситуация возникает в случае, когда спин I равен $1/2$. Это имеет место фактически во всех случаях, представляющих практический интерес (^{13}C , ^{15}N , ^1H , ^{19}F и т. д.). Для $I = 1/2$ и $i = m$ имеем $I_z^i I_z^m = (I_z^i)^2 = \frac{1}{4}$ независимо от представ-

ления. Это значит, что член $i = m$ суммы $\sum_{i, m, k}$ не оказывает влияния на спектр спинов I . Далее рассмотрим члены $i \neq m$. Для определенности будем иметь в виду эксперимент на ^{13}C с протонным подавлением в твердом теле, в котором атомы водорода связаны прямо с интересующими нас углеродными атомами. Примем определенный спин ^{13}C за i -й спин. Основная часть A^{ik} пропорциональна r_{ik}^{-3} и, следовательно, будет относительно большой, лишь если k относится к протону, непосредственно связанному с данным углеродным атомом. Коэффициент A^{mk} пропорционален r_{mk}^{-3} , где r_{mk} — расстояние между протоном k и другим ядром ^{13}C . В образцах с естественным содержанием ^{13}C расстояние r_{mk} обычно гораздо больше длины C—H связи. Следовательно, величина A^{mk} очень мала и можно считать, что первый член в $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ пренебрежимо слабо влияет на спектр ^{13}C : в частности, на ширину резонансных линий. Ситуация до некоторой степени изменяется в образцах, обогащенных ^{13}C . Изменение, однако, не очень драматическое, так как второе по величине расстояние между протонами и ядрами ^{13}C , например в бензоле, по крайней мере вдвое больше наименьшего.

Короче говоря, в спектроскопии на ^{13}C с протонным подавлением в твердых образцах предел разрешения никогда не определяется членом $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$. То же справедливо и для спектроскопии на ^{15}N с протонным подавлением.

Чтобы выявить член, ограничивающий разрешения, нужно сделать еще один шаг в разложении Магнуса. Однако при вычислении члена $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$ мы можем ограничиться сразу лишь одним слагаемым суммы по i, k в $\tilde{\mathcal{H}}(t)$ [см. (4.68)], соответствующим спин-спиновому взаимодействию групп ^1H — ^{13}C или ^1H — ^{15}N . Произведем непосредственное интегрирование (причем не очень сложное) и в результате получим

$$\overline{\mathcal{H}}^{(2)} = \frac{1}{6} \frac{1}{(\omega_1^S)^2} A^3 I_z^3 S_z = \frac{1}{24} \frac{A^2}{(\omega_1^S)^2} A I_z S_z, \quad (4.70)$$

где A — константа взаимодействия для групп ^1H — ^{13}C или ^1H — ^{15}N .

Этот результат допускает очень простую интерпретацию. Если $A/\omega_1^S < 1$, основной член, определяющий протон-углеродное взаимодействие во вращающейся системе координат, уменьшится в $24 \left(\frac{\omega_1^S}{A} \right)^2$ раза.

Сотрудники группы ЯМР в МТИ в своих первых работах на ^{13}C по протонному подавлению в твердых телах убедились в

том, что для получения хороших результатов, т. е. узких резонансных линий в спектре ^{13}C , нет необходимости делать ω_1^S намного больше наибольшей константы взаимодействия $A^{ik} = A$. Более того, они заметили, что переход от плохого разрешения к хорошему происходит достаточно резко. Равенство (4.70) показывает, что он должен быть квадратичным по A/ω_1^S .

$\Delta\omega \neq 0$. Шумовое подавление. «Щебечущие» импульсы

Из второго члена в (4.69) видно, что максимальная эффективность подавления возникает в случае резонансного облучения спинов S . Однако ядерное магнитное экранирование и квадрупольные взаимодействия спинов S часто существенно расширяют область резонанса S . В таком случае невозможно выбрать для подавления монохроматическое РЧ поле так, чтобы оно было в резонансе со всеми спинами S . Тогда придется уживаться с членами $(\Delta\omega/\omega_1^S) A^{ik} I_z^i S_x^k$, стараясь сделать их как можно меньше, максимально увеличивая ω_1^S , или можно прибегнуть к гораздо более сложной процедуре подавления, которая сейчас будет кратко описана.

Подход к этой проблеме с помощью шумового подавления означает случайную (иногда псевдослучайную, т. е. повторяющуюся через большое время) модуляцию фазы, амплитуды или частоты РЧ поля. Идея состоит в генерации РЧ поля в полосе частот так, чтобы каждый индивидуальный спин S находился под действием РЧ поля с частотой, вызывающей максимальное подавление.

Ту же цель можно достигнуть подачей «щебечущих» импульсов. «Щебечущий» — это такой импульс, в котором несущая частота изменяется в определенном интервале во время действия импульса. Привлекательным свойством таких импульсов является то, что спектр, генерируемый РЧ полем, можно подбирать, по крайней мере в принципе, в соответствии с исследуемым образцом.

Шумовое подавление уже широко используется, в частности, в спектроскопии ^{13}C на твердых и жидких образцах. Исследование «щебечущих» импульсов пока лишь намечается. Однако следует указать, что ни один из этих двух методов не применяется в настоящее время для развязки ядер со спином $1/2$ в *твердом теле* (в частности, протонов и ^{13}C) от ядер, например таких, как ^2H и ^{14}N , которые имеют квадрупольные моменты и спектры которых обычно лежат в диапазонах соответственно 170—200 кГц и 4—5 МГц.

Деитронное подавление удалось осуществить в нематических растворах с использованием *двухквантовых* переходов

[48]. В дальнейшем будет видно, можно ли этот метод применять к твердым телам.¹⁾

4. Гетероядерное подавление во время эксперимента WАНУНА

Ранее мы уже указали на то, что усеченный гамильтониан $I-S$ взаимодействия во вращающейся системе координат ведет себя в подпространстве спинов I как тензор второго ранга. Следовательно, он не усредняется до нуля в обычном эксперименте WАНУНА (см. табл. 4.1). Взаимодействие $I-S$ уменьшается в $\sqrt{3}$ раз, однако во столько же раз уменьшается и химический сдвиг — величина, представляющая для нас наибольший интерес, т. е. реально мы ничего не выигрываем. Чтобы избавиться от этого члена в эффективном гамильтониане, нужно облучать спины S подходящим РЧ полем на их ларморовой частоте. На фиг. 4.9 показано несколько таких возможностей (схемы A, B, C), одна из которых (схема A) существует лишь в предположении, но не может быть реализована.

Непрерывное облучение спинов S (схема A) приводит к нужному результату, если только выполняется условие

$$2\pi/\omega_1 = 2\pi/n, \quad \text{где } n — \text{целое число.}$$

В противном случае среднее значение $I_z(t)S_z(t)$, взятое по «циклу» WАНУНА, не обращается в нуль и, что еще хуже, меняется от «цикла» к «циклу». «Цикл» последовательности WАНУНА уже не является истинным циклом и потому взят в кавычки.

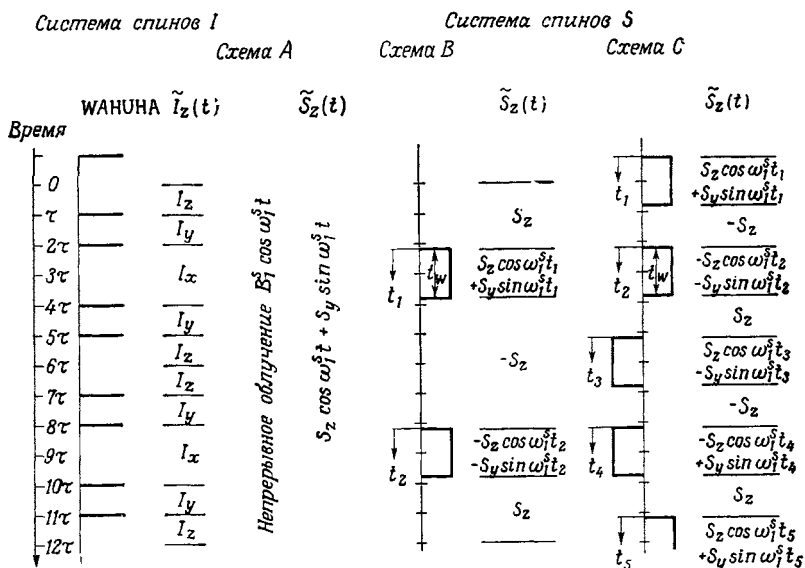
Последовательность 180-градусных импульсов даже конечной длительности, действующих на спины S в каждом из больших интервалов между импульсами WАНУНА, приводит к желаемому результату (схема B). Беглый взгляд на фиг. 4.9 убедит читателя в этом. Заметим, однако, что в этом случае время цикла уже 12τ , а не 6τ . Наблюдение может производиться в последнем большом интервале цикла.

Возможны случаи, когда возникает необходимость в более частой подаче импульсов на спины S для более эффективного усреднения. Для этого нельзя просто использовать оба типа больших «окон» в последовательности WАНУНА для 180-градусных импульсов, действующих на спины S . Средние значения коэффициентов I_zS_y и I_xS_y не будут равны нулю. Проблема

¹⁾ Замечание автора при корректуре английского издания.

После завершения работы над данной рукописью этот метод был успешно применен к твердым телам, например ко льду. (Pines A., частное сообщение.)

устраняется обращением фаз чередующихся 180-градусных РЧ импульсов (схема С).



Фиг. 4.9. Схема удаления членов, соответствующих $I-S$ взаимодействию, из эффективного гамильтониана во время осуществления эксперимента WANUNA над спинами I . Величина $\omega_I^S t_W = \pi$ для схем В и С. Среднее значение $\tilde{I}_z(t)\tilde{S}_z(t)$ равно нулю по двум последовательностям WANUNA для схем В и С, но отлично от нуля в общем случае для схемы А. Заметим, что π -импульс для спинов S можно приложить в произвольном месте широкого «окна» последовательности WANUNA.

Превосходство схемы С над схемой В становится очевидным, если пренебречь членом $S_y \sin \omega_I^S t_n$ в $\tilde{S}_z(t)$. Это можно сделать для $t_W/\tau \ll 1$. Для схемы В это значит, что

$$\tilde{\mathcal{H}}_R^{IS}(t) \sim \tilde{I}_z(t) \tilde{S}_z(t)$$

становится симметричным относительно середины цикла 6τ , что приводит к исчезновению наряду с $\langle \tilde{\mathcal{H}}_R^{IS}(t) \rangle_{cp}$ всех поправочных членов нечетного порядка. В схеме С гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}_R^{IS}(t)$ становится антисимметричным, в результате чего происходит исчезновение наряду с $\langle \tilde{\mathcal{H}}_R^{IS}(t) \rangle_{cp}$ всех поправочных членов как четного, так и нечетного порядка (см. п. 4 § 4 гл. 4).

Меринг и сотр. [49] первыми провели удачный эксперимент по гомогетероядерному подавлению в NaF. Использовалась схема В. Наблюдались спины ^{19}F , а спины ^{23}Na играли роль спи-

нов S. Была получена линия ^{19}F шириной около 4 м. д., сдвинутая относительно C_6F_6 на +57 м. д. С помощью одной последовательности WАНУНА не удалось бы получить такую узкую линию ^{19}F . В конце предыдущего пункта настоящего параграфа мы указали, что развязка каких-либо спинов от квадрупольных ядер, таких, как ^{23}Na , трудная, а возможно, и непреодолимая задача. Однако в NaF ионы Na находятся в узлах кубической решетки, где отсутствует градиент электрического поля. В результате спектр ^{23}Na в NaF не содержит широкой полосы частот. Именно это обстоятельство определило успех эксперимента Меринга и сотр.

Результаты дальнейших экспериментов по гомогетероядерному подавлению были изложены Мерингом и сотр. [50] (спины I: ^{19}F , спины S: ^1H), Бургоффом и сотр. [51, 52] (спины I: ^1H , спины S: ^{31}P), Ван-Хекке и сотр. (спины I: ^1H , спины S: ^{19}F) [53].

5. Саморазвязка

Вспомним, как осуществляется гетероядерная развязка. С помощью внешних воздействий мы вводили в спиновый гамильтониан член, действовавший только на спины S. В результате операторы спинов S начинали зависеть от времени, по которому мы можем производить усреднение. Теперь рассмотрим случай, когда в самом спиновом гамильтониане содержатся члены, включающие только операторы спинов S. Два важных примера — гамильтонианы $\mathcal{H}_D^{SS}$ и $\mathcal{H}_Q^S$, первый из них описывает вездесущее прямое взаимодействие спинов S друг с другом, второй — квадрупольное взаимодействие спинов S (если $S \geq 1$) с градиентом электрического поля. Если в образце имеются молекулярные движения, оба гамильтониана $\mathcal{H}_D^{SS}$ и $\mathcal{H}_Q^S$ зависят от времени t .

По отношению к экспериментам, проводимым на спинах I, гамильтонианы $\mathcal{H}_D^{SS}$ и $\mathcal{H}_Q^S$ можно рассматривать так же, как $\mathcal{H}_{\text{PC}}^S$, т. е. от них можно избавиться, перейдя к представлению взаимодействия:

$$U_S(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^t [\mathcal{H}_D^{SS}(t') + \mathcal{H}_Q^S(t')] dt' \right\}. \quad (4.71)$$

Преобразование $U_S(t)$ приводит к зависимости от времени $\mathcal{H}_R^{IS}$ или S_z :

$$S_z \rightarrow \tilde{S}_z(t) = U_S^{-1}(t) S_z U_S(t). \quad (4.72)$$

Зависимость от времени $\tilde{S}_z(t)$ носит случайный характер и поэтому описывается не периодом, а временем корреляции τ_c .

Именно это обстоятельство существенно усложняет количественные расчеты саморазвязки. Качественно, однако, можно без разговора заменить $S_z(t)$ его средним значением. Мы ожидаем, что саморазвязка станет эффективной, когда τ_c^{-1} будет больше «величины» взаимодействия $I - S$.

Рассмотрим теперь несколько примеров, чтобы понять природу и порядок величины τ_c и практическую важность саморазвязки.

а. Спад свободной индукции и стандартный эксперимент с непрерывным облучением

Абрагам [28] (гл. IV) описывает эксперименты в твердом KF (спины I : ^{39}K , спины S : ^{19}F) и в твердом AgF (спины I : ^{109}Ag , спины S : ^{19}F), где саморазвязка, вызванная взаимодействием $\mathcal{H}_D^{\text{FF}}$, настолько велика, что вызывает сужение линий спинов I более чем в 10 раз. Он утверждает, что в отсутствие саморазвязки резонанс на ядрах ^{109}Ag вообще нельзя было бы наблюдать. Абрагам, однако, использует другой подход для описания этого эффекта.

Следующий пример — саморазвязка протонов в твердотельных экспериментах ЯМР на ^{13}C и ^{15}N . Все определяется только гамильтонианом $\mathcal{H}_D^{\text{HH}}$. Оценку τ_c^{-1} можно сделать на основании второго момента $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ линии протонного резонанса. Следуя уравнению (3) из гл. V книги Абрагама [28], получаем

$$\tau_c^{-1} = W = \langle \Delta\omega^2 \rangle^{1/2} / 30. \quad (4.73)$$

В органических твердых телах типичное значение $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ около $1,4 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}$ ($\cong 20 \text{ Гц}^2$). Следовательно, типичное значение τ_c^{-1} порядка $4 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Мерой «величин» протон-углеродного взаимодействия является коэффициент перед $I_z S_z$ в гамильтониане $\mathcal{H}_R^{\text{IS}}$, который следует разделить на 2π , чтобы получить величину, сопоставляемую с τ_c^{-1} . Величина протон-углеродного взаимодействия равна

$$\frac{1}{2\pi} \hbar \gamma_n^H \gamma_n^C r^{-3} \left(\frac{4}{5} \right)^{1/2} = 2,7 r^{-3} \times 10^4 \text{ с}^{-1},$$

где r — расстояние между атомами водорода и углерода, измеренное в ангстремах. Соответствующая величина для ^{15}N равна $1,1 r^{-3} \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. Мы взяли гамильтониан $\mathcal{H}_R^{\text{IS}}$, усредненный по ориентации в порошке, т. е. заменили $(1 - 3 \cos^2 \Theta)$ величиной

$$\langle (1 - 3 \cos^2 \Theta) \rangle_{\text{cp}}^{1/2} = \sqrt{\frac{4}{5}}.$$

Аналогичное усреднение проделано при оценке τ_c^{-1} . Мы делаем вывод, что можно наблюдать существенное сужение, когда расстояние между ядром углерода (или азота) и ближайшим протоном превышает, скажем, 2,7 Å. В природе довольно часто встречаются вещества с такими минимальными расстояниями между соответствующими атомами.

Примером вышеописанной саморазвязки является саморазвязка в триэтаноламине $(\text{ONCH}_2\text{CH}_2)_3^{15}\text{N}$. При температуре жидкого азота находим $\langle \Delta\omega^2(^{15}\text{N}) \rangle = 3 \times 10^7 \text{с}^{-2}$, в то время как теоретический расчет, проведенный на основании формулы (IV.55) из книги Абрагама [28], дает величину 10^8с^{-2} . Расхождение на самом деле может быть больше, чем разность этих двух величин, так как экспериментальное значение содержит вклады неизвестной величины, вызванные анизотропией тензора ядерного магнитного экранирования ^{15}N . Мы считаем, что это проявление протонной саморазвязки. Результатом очень плотной упаковки протонов в триэтаноламине является исключительно большое значение второго момента линии протонного резонанса; результат эксперимента дает величину $2,65 \times 10^{10} \text{с}^{-2}$ ($\cong 37 \text{Гс}^2$).

6. Многоимпульсные эксперименты

Областью проведения многоимпульсных экспериментов является ЯМР спектроскопия на ^1H и ^{19}F в твердых телах (см. гл. 6). Если спинами S являются либо ^{19}F , либо ^1H , величина константы взаимодействия настолько велика, что никакой саморазвязки произойти не может. С другой стороны, если спинами S будут какие-нибудь другие спины $1/2$, гамильтониан $\mathcal{H}_D^{SS}$ будет настолько мал, что $\mathcal{W}$ будет недостаточно для саморазвязки. Следовательно, можно предполагать, что $\mathcal{H}_D^{SS}$ редко (если вообще когда-нибудь) служит эффективным источником саморазвязки. Единственная остающаяся возможность — саморазвязка, обусловленная квадрупольным взаимодействием спинов $\mathcal{H}_Q^S$ для $S \geq 1$. В этом случае время корреляции τ_c равно времени спин-решеточной релаксации спинов S . (Мы предполагаем, что время спин-решеточной релаксации спинов S описывается одним характерным временем.)

Так как гетероядерная развязка квадрупольных ядер в некубическом окружении оказывается невозможной в настоящее время, саморазвязка этого типа оказывается очень привлекательной. Примером, где она происходит, является транс-дийодэтилен $\text{C}_2\text{H}_2\text{I}_2$. Многоимпульсный эксперимент WАНУНА, который мы выполняем при 90 МГц, дает порошковый спектр шириной не более 400 Гц. Весь диапазон анизотропии сдвига олефиновых протонов содержится в этом числе. Без самораз-

вязки йода протонный спектр в эксперименте **WANUNA** имел бы ширину свыше 2,4 кГц. Дальнейшие измерения на монокристалле¹⁾ привели к существенному сужению линий, но показали, кроме того, что эффективность саморазвязки сильно зависит от силы взаимодействия и от W . В монокристаллах сила взаимодействия изменяется как $1-3 \cos^2 \Theta$, а W также зависит в общем случае от ориентации кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Saupe A.*, Zs. Naturforsch., **A19**, 161 (1964).
2. *Diehl P., Khetrapal C. L.*, Basic Principles and Progress in NMR, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin and New York, 1969.
3. *Krugh T. R., Bernheim R. A.*, Journ. Chem. Phys., **52**, 4942 (1970).
4. *Bulthuis J., MacLean C.*, Journ. Magn. Resonance, **4**, 148 (1971).
5. *Gerritsen J., Koopmans G., Rollema H. S., MacLean C.*, Journ. Magn. Resonance, **8**, 20 (1972).
6. *Den Otter G. J., Gerritsen J., MacLean C.*, Journ. Mol. Struct., **16**, 379 (1973).
7. *Gerritsen J., MacLean C.*, Journ. Magn. Resonance, **5**, 44 (1971).
8. *Snyder L.*, Journ. Chem. Phys., **43**, 4041 (1965).
9. *Biemond J., Neyzen B. J. M., MacLean C.*, Chem. Phys., **1**, 335 (1973).
10. *Mehring M., Griffin R. G., Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **55**, 746 (1971).
11. *Appleman B. R., Dailey B. P.*, Advan. Magn. Resonance, **7**, 231 (1974).
12. *Den Otter G. J., MacLean C.*, Chem. Phys. Lett., **20**, 306 (1973).
13. Scientific American, **222**, 65 (1970).
14. *Anderson P. W., Weiss P. R.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **9**, 316 (1954).
15. *Alexander S., Baram A., Luz Z.*, Mol. Phys., **27**, 441 (1974).
16. *Sillescu H.*, Journ. Chem. Phys., **54**, 2110 (1971).
17. *Spiess H. W.*, Chem. Phys., **6**, 217 (1974).
18. *Spiess H. W., Grosescu R., Haeberlen U.*, Chem. Phys., **6**, 226 (1974).
19. *Edmonds A. R.*, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1957.
20. *Andrew E. R., Bradbury A., Eades R. G.*, Arch. Sci., **11**, 223 (1958).
21. *Lowe I. J.*, Phys. Rev. Lett., **2**, 285 (1959).
22. *Rhim W.-K., Pines A., Waugh J. S.*, Phys. Rev. Lett., **25**, 218 (1970).
23. *Rhim W.-K., Pines A., Waugh J. S.*, Phys. Rev., **B3**, 684 (1971).
24. *Andrew E. R., Wynn V. T.*, Proc. Roy. Soc., Ser. A291, 257 (1966).
25. *Kesemeier H., Norberg R. E.*, Phys. Rev., **155**, 321 (1967).
26. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., **74**, 1168 (1948).
27. *Waugh J. S., Huber L. M., Haeberlen U.*, Phys. Rev. Lett., **20**, 180 (1968).
28. *Abraham A.*, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Univ. Press, Clarendon, London and New York, 1961, Ch. XI, p. 480. [Имеется перевод: *Абрахам А.* Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
29. *Ellett J. D., Jr., Gibby M. G., Haeberlen U., Huber L. M., Mehring M., Pines A., Waugh J. S.*, Advan. Magn. Resonance, **5**, 117 (1971).
30. *Redfield A. G., Gupta R. K.*, Advan. Magn. Resonance, **5**, 82 (1971).
31. *Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **56**, 1776 (1972).
32. *Haeberlen U., Waugh J. S.*, Phys. Rev., **175**, 453 (1968).
33. *Mansfield P.*, Phys. Lett., **A32**, 485 (1970).
34. *Mansfield P., Haeberlen U.*, Zs. Naturforsch., **A28**, 1081 (1973).
35. *Salzman W. R.*, Phys. Rev., **A10**, 461 (1974).
36. *Carr H. Y., Purcell E. M.*, Phys. Rev., **94**, 630 (1954).

¹⁾ См. п. 2 § 3 гл. 6 и фиг. 6.9.

37. Gill D., Meiboom S., Rev. Sci. Instrum., **29**, 688 (1958).
38. Redfield A. G., Phys. Rev., **98**, 1787 (1955).
39. Lee M., Goldburg W. I., Phys. Rev., **140**, A1261 (1965).
40. Magnus W., Commun. Pure Appl. Math., **7**, 649 (1954).
41. Wilcox R. M., Journ. Math. Phys., **8**, 962 (1967).
42. Pechukas P., Light F. C., Journ. Chem. Phys., **44**, 3897 (1966).
43. Wang C. H., Ramshaw J. D., Phys. Rev., **B6**, 3253 (1972).
44. Rhim W.-K., Elleman D. D., Vaughan R. W., Journ. Chem. Phys., **58**, 1772 (1973).
45. Hausser R., Noack F., Zs. Naturforsch., **A19**, 1521 (1964).
46. Bloch F., Siegert A., Phys. Rev., **57**, 522 (1940).
47. Lösche A., Ann. Phys. (Leipzig), [6] **20**, 178 (1957).
48. Hewitt R. C., Meiboom S., Snyder L. C., Journ. Chem. Phys., **58**, 5089 (1973).
49. Mehring M., Pines A., Rhim W.-K., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **54**, 3239 (1971).
50. Mehring M., Raber H., Sinning G., Proc. Congr. AMPERE, 18th., 1974, **1**, 35 (1974).
51. Burghoff U., Scheler G., Müller R., Phys. Stat. Sol., **A25**, K31 (1974).
52. Burghoff U., Rosenberger H., Zeiss R., Müller R., Rashkovich L. N., Phys. Stat. Sol., **26**, K171 (1974).
53. Van Hecke P., Spiess H. W., Haeberlen U., Journ. Magn. Resonance, в печати.

5. ДЕТАЛЬНОЕ ОБСУЖДЕНИЕ МНОГОИМПУЛЬСНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ЯМР В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В настоящее время, за чрезвычайно редким исключением, исследователи в области ЯМР высокого разрешения в жидкостях покупают свои спектрометры у коммерческих изготовителей. Один из вопросов, который потенциальный покупатель обязательно задает продавцу спектрометров, такой: «Какое разрешение можно получить на вашем приборе?» Он ожидает услышать и, как правило, ему называют без малейших раздумий какое-нибудь число, меньшее 0,3 Гц.

Наверное, каждому экспериментатору, пытающемуся получить высокое разрешение в ЯМР в твердых телах либо с помощью многоимпульсных последовательностей, либо с помощью вращения образца под магическим углом, время от времени задают такой же вопрос. Возможно, что он ни разу не отвечал на него без раздумья. Причин, объясняющих это, по крайней мере две. Во-первых, экспериментатор знает, что его ответ будут сравнивать с величиной порядка 0,3 Гц и что число, которое он назовет, будет, конечно же, много больше этого значения. Во-вторых, экспериментатор чувствует себя обязанным объяснить, по какой причине его ответ не может быть общим. Ответ в большой степени зависит от вида, размера, формы и ориентации имеющегося образца. Если исследователь работает с многоимпульсными последовательностями, то он в конце концов дает величину разрешения для монокристалла CaF_2 , ориентированного таким образом, что направление $[111]$ параллельно приложенному полю, и эта величина разрешения будет лежать где-то между 15 и 100 Гц.

Мы хотим пояснить с помощью перечисленных замечаний следующее:

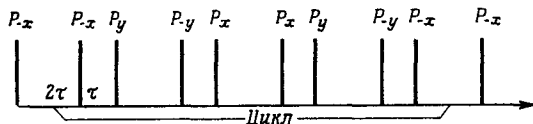
1. Разрешение является серьезной проблемой в ЯМР высокого разрешения в твердых телах, и можно ожидать, что в предвидимом будущем эта проблема останется.

2. В противоположность ЯМР высокого разрешения в жидкостях, где разрешение — вопрос однородности приложенного магнитного поля¹⁾, в ЯМР высокого разрешения в твердых телах эта проблема чрезвычайно сложна.

¹⁾ Действительно, мы чрезвычайно восхищаемся достижениями ЯМР промышленности, которая способна в настоящее время создавать магнитные поля с однородностью 10^{-9} в объеме образца, достигающего 1 см^3

3. Основные усилия в достижении ЯМР высокого разрешения в твердых телах до сих пор осуществляются в исследовательских лабораториях.

Существует большое и все еще увеличивающееся количество разнообразных методов, разработанных для получения ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Судя по всему, только два из них, однако, используются в настоящее время в повседневной экспериментальной практике. Это четырехимпульсная последовательность WАНУНА, о которой мы уже говорили в начале нашего обсуждения, и восьмиимпульсная последовательность, которая была впервые предложена¹⁾ Мэнсфилдом [1] и впервые успешно использована на образце CaF_2 Римом



Ф и г. 5.1. Восьмиимпульсный цикл MREV.

и сотр. [2]. Эта последовательность изображена на фиг. 5.1. Мы обсудим детально обе упомянутые последовательности. При этом мы столкнемся с различными сторонами проблемы, имеющими отношение к практическому использованию сужающих линию многоимпульсных последовательностей, например с разрешением, масштабным множителем, отношением сигнала к шуму, чувствительностью к неточностям в настройке импульсов, возможностью наблюдения сигнала ЯМР. В § 6 настоящей главы мы кратко обсудим дальнейшее развитие ЯМР высокого разрешения в твердых телах.

Для последующего полезно определить идеальную импульсную последовательность, которая состоит из импульсов шириной $\tau_w \rightarrow 0$. Более того, импульсы предполагаются идеальными в смысле однородности РЧ поля, угла поворота, оси поворота, расстояний между импульсами и т. д. Уже одно это перечисление может дать понятие о том, с какими проблемами нам приходится иметь дело на практике.

§ 1. Свойства идеальных четырехимпульсных (WАНУНА) и восьмиимпульсных (MREV) циклов

В п. 2 § 3 гл. 4 мы обсуждали низший порядок теории возмущений или приближение среднего гамильтониана для после-

¹⁾ Мэнсфилд кратко описал восьмиимпульсный цикл, но использовал несколько экзотические обозначения. Это могло быть причиной, почему его цикл остался незамеченным в течение некоторого времени. Кстати, мы не будем называть импульсные последовательности с разными подготовительными импульсами различными.

довательности WANUNA. Мы установили, что приближение среднего гамильтониана корректно для случая

$$t_c \| \mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}} \| \ll 1.$$

Однако такое условие ничего не говорит нам об эффективности сужения линии с помощью данного цикла. Поэтому нам следует рассмотреть поправочные члены в том виде, в каком они появляются в теории среднего гамильтониана. В настоящем параграфе мы оценим поправки первого и второго порядков для идеальных последовательностей WANUNA и MREV, а также кратко перечислим те свойства этих циклов, которые непосредственно следуют из среднего гамильтониана.

1. Четырехимпульсный цикл WANUNA

а. Свойства, связанные с наблюдением сигнала ЯМР

Если не использовать специальный 45-градусный подготовительный импульс, то начальная амплитуда осциллирующей части сигнала ЯМР будет составлять $2/3$ от начальной амплитуды сигнала спада свободной индукции. Это означает, что при обычном применении последовательности WANUNA отношение сигнал/шум существенно меньше, чем оно могло бы быть.

Для детектирования сигнала ЯМР удобно использовать имеющийся промежуток между импульсами длительностью $2t_c$.

б. Свойства среднего гамильтониана в нулевом порядке

Скалярные взаимодействия (нулевого ранга) спинов I со спинами I остаются без изменения. Взаимодействия первого ранга спинов I со спинами I сохраняются, но при этом уменьшаются в масштабе $1:\sqrt{3}$.

Взаимодействия второго ранга спинов I со спинами I усредняются до нуля. Наименьший интервал времени, за который происходит такое усреднение, есть $3\tau = t_c/2$.

в. Поправки первого порядка

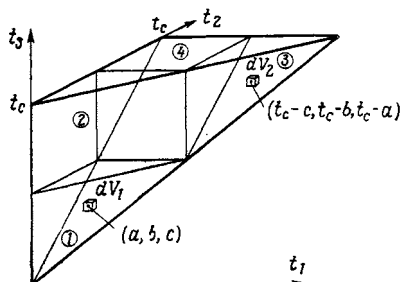
Цикл симметричен (см. фиг. 4.2); следовательно, $\overline{\mathcal{H}}^{(n)} = 0$ для нечетных n и, в частности, $\overline{\mathcal{H}}^{(1)} = 0$. Это значит, что разложение Магнуса

$$F = \overline{\mathcal{H}} + \overline{\mathcal{H}}^{(1)} + \overline{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots$$

не содержит ни чисто дипольных членов, квадратичных по $\mathcal{H}_D$, ни перекрестных членов вида $\mathcal{H}_D \mathcal{H}_{CS}$ или $\mathcal{H}_D \mathcal{H}_{\text{off}}$.

г. Поправки второго порядка

Оценка поправок второго порядка $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$ к среднему гамильтониану $\overline{\mathcal{H}}$ выглядит грандиозной задачей, так как в выражение для оценки входят тройные интегралы. На самом деле это



Фиг. 5.2. Средний гамильтониан второго порядка для симметричных циклов. Из симметрии цикла и инвариантности выражения

$$I = \overline{\mathcal{H}}^{(2)} = \frac{-1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \{ [\mathcal{H}(t_3), [\mathcal{H}(t_2), \mathcal{H}(t_1)]] + [\mathcal{H}(t_1), [\mathcal{H}(t_2), \mathcal{H}(t_3)]] \}$$

по отношению к перестановке гамильтонианов $\mathcal{H}(t_1)$ и $\mathcal{H}(t_3)$ следует, что подынтегральная функция этого выражения одинакова в элементах объема dV_1 и dV_2 , расположенных в точках $(t_1, t_2, t_3) = (a, b, c)$ и $(t_c - c, t_c - b, t_c - a)$. Если (a, b, c) — произвольная точка в области ① (или области ②), то точка $(t_c - c, t_c - b, t_c - a)$ находится в области ③ (или области ④).

Отсюда следует, что $I_1 = I_3$ и $I_2 = I_4$.

не так, по крайней мере для идеальных импульсных циклов, для которых тройные интегралы сводятся к простым суммам. Для симметричных циклов, таких, как цикл WANUNA, возникают дальнейшие упрощения (фиг. 5.2). Из симметрии $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$ относительно $\mathcal{H}(t_3)$ и $\mathcal{H}(t_1)$ [их можно менять местами, см. уравнение (4.41)] следует, что $I_1 = I_3$ и $I_2 = I_4$, где I_α — вклад в $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$ от области интегрирования α . Это показано на фиг. 5.2. Мы видим, что достаточно ограничиться интегрированием по областям ① и ②. Более того, I_2 и I_4 исчезают, если помимо условия

$$\tilde{\mathcal{H}}(t) = \tilde{\mathcal{H}}(t_c - t) \quad (\text{условие а: симметрия цикла}),$$

мы имеем условие

$\overline{\mathcal{H}} = 0$ (условие б: средний гамильтониан равен нулю).

Доказательство. В области ② t_3 не является пределом интегрирования для интегралов по t_1 и t_2 . Следовательно, можно отдельно проинтегрировать по t_3 . Из условий «а» и «б» следует

$$\int_{t_c/2}^{t_c} \tilde{\mathcal{H}}(t_3) dt_3 = 0.$$

Оба условия, «а» и «б», используются для получения чисто дипольной поправки второго порядка:

$$\overline{\mathcal{H}}_D^{(2)} = \frac{1}{648} t_c^2 [(\mathcal{H}_D^x - \mathcal{H}_D^z), [\mathcal{H}_D^x, \mathcal{H}_D^y]], \quad (5.1)$$

где

$$\mathcal{H}_D^z = \gamma_n^2 \hbar \sum_{i < k} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta_{ik} - 1) (1/r_{ik}^3) (\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k - 3 I_z^i I_z^k).$$

Выражения для $\mathcal{H}_D^x$ и $\mathcal{H}_D^y$ аналогичны выражению для $\mathcal{H}_D^z$ с заменой индекса z соответственно на x и y (см. табл. 4.2).

Постоянная затухания, связанная с $\overline{\mathcal{H}}_D^{(2)}$, пропорциональна

$$T_{2, \text{rigid}} (T_{2, \text{rigid}}/t_c)^2,$$

где $T_{2, \text{rigid}}$ формально определяется, как и раньше, величиной $\langle \Delta \omega^2 \rangle^{-1/2}$. Коэффициент при этом исчезающем поправочном члене низшего порядка

$$\frac{1}{648} = \frac{1}{18} \left(\frac{\tau}{t_c} \right)^2$$

говорит о том, что подавление дипольных взаимодействий становится эффективным, как только τ , а не t_c делается меньше $T_{2, \text{rigid}}$. Ретроспективно этот вывод почти естествен с точки зрения ранних экспериментов по солид-эху [3—6].

Интересно отметить, что член $\overline{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ исчезает для так называемых двухспиновых систем [7]. Иначе говоря, $\overline{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ не содержит членов, пропорциональных $(1/r_{ik}^3)$, а содержит только члены, пропорциональные $(1/r_{ik}^3)^2 (1/r_{il}^3)$, $l \neq k$, и т. д. В веществах, в которых имеются пары близко расположенных протонов, например метиленовые группы, или молекулы воды, внутривещное межатомное расстояние r_{ik} гораздо меньше, чем все остальные межатомные расстояния. Отсутствие членов типа $(1/r_{ik}^3)^3$ в $\overline{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ означает, что самые большие в принципе члены (из геометри-

ческих соображений) на самом деле не дают вклада в $\overline{\mathcal{H}}_D^{(2)}$, а следовательно, и в уширение спектральных линий.

Поправка второго порядка, соответствующая расстройке, выглядит так:

$$\overline{\mathcal{H}}_{\text{off}}^{(2)} = -\Delta\omega(\Delta\omega^2\tau^2/18)\{(I_x + I_y + I_z) + 3(I_z - I_x)\}. \quad (5.2)$$

Вращение спинов, обусловленное членом $(I_x + I_y + I_z)$, происходит вдоль той же оси, что и вращение, вызванное членом нулевого порядка. Следовательно, оно слегка изменяет масштабный множитель. Вместо $1/\sqrt{3}$ он становится теперь разным $(1/\sqrt{3})(1 - \Delta\omega^2\tau^2/6)$.

Так как скорость регистрации данных в эксперименте WАНУНА равна $1/t_c$, максимальная частота (частота Найквиста ν_N), наблюдаемая в спектре, есть $\nu_N = 1/(2t_c) = 1/(12\tau)$. Следовательно, поправка к масштабному множителю, зависящая от частоты, никогда не превышает $4\pi^{2\cdot 3/6} \cdot 12^2 = 0,138$ (13,8%). (Множитель 3 возникает из-за того, что все частоты в спектре нормированы, в то время как $\Delta\omega$ — ненормированная частота расстройки.) Свои эксперименты мы обычно проводили так, чтобы самая высокая частота в спектре, представляющая интерес, лежала ниже $1/2\nu_N$, где поправка достигает примерно 3,5%. В нашей работе с протонными спектрами мы даже ограничивались частотами ниже $1/4\nu_N$, где поправкой можно совершенно пренебречь.

Вращение спинов, обусловленное членом $(I_z - I_x)$, входящим в уравнение (5.2), происходит вокруг оси, перпендикулярной оси основного вращения. Таким образом, это вращение влияет на масштабный множитель только во втором порядке. Однако оно отклоняет ось вращения от направления $[111]$ во вращающейся системе координат. Максимальный угол такого отклонения составляет $18,5^\circ$ и достигается при частоте Найквиста.

Все, что мы говорили о поправках второго порядка, соответствующих расстройке, само собой разумеется, относится в равной степени и к поправке второго порядка для химического сдвига.

Перекрестные члены. Ясно, что существует множество перекрестных членов, включающих $\mathcal{H}_{CS}$, $\mathcal{H}_{\text{off}}$, $\mathcal{H}_D$ и $\mathcal{H}_I$. Поправочный член, квадратичный по $\mathcal{H}_D$ и линейный по $\mathcal{H}_{\text{off}}$, — вероятно, самый важный — выглядит так:

$$(\tau^2 \Delta\omega/18) \{2[\mathcal{H}_D^x, [\mathcal{H}_D^y, I_x]] + 2[\mathcal{H}_D^z, [\mathcal{H}_D^x, I_y]] - [\mathcal{H}_D^x, [\mathcal{H}_D^x, I_y]] + [I_z, [\mathcal{H}_D^x, \mathcal{H}_D^y]]\}. \quad (5.3)$$

Постоянная затухания, связанная с этим членом, пропорциональна

$$T_{2, \text{ rigid}} \left(\frac{T_{2, \text{ rigid}}}{\tau} \cdot \frac{1}{\tau \Delta \omega} \right).$$

Заметьте, что затухание возрастает пропорционально увеличению расстройки! Мы не будем выписывать выражения для других перекрестных членов, так как в реальных экспериментах эти члены, судя по всему, не влияют на разрешение.

2. Восьмиимпульсный цикл MREV

Этот цикл впервые был предложен Мэнсфилдом [1] вместе с целым набором других восьмиимпульсных дополнительных циклов длительностью 12τ , в которых одновременно компенсируется влияние конечной ширины импульсов и неоднородности РЧ поля. В реальных экспериментах восьмиимпульсный цикл впервые использовали Рим и сотр. [2] в 1973 г. и получили замечательные результаты по сужению линии. Однако позже оказалось, что эти достижения связаны лишь в малой степени с данной последовательностью, а в основном обязаны общему усовершенствованию экспериментального оборудования. Мы опишем здесь свойства идеального восьмиимпульсного цикла MREV, поскольку они отличаются от свойств цикла WАНУНА.

а. Свойства, связанные с наблюдением сигнала ЯМР

Если использовать специальный 90-градусный подготовительный импульс (см. фиг. 5.1), то начальную амплитуду осциллирующей части сигнала ЯМР можно сделать равной начальной амплитуде спада свободной индукции. Таким образом, можно с легкостью использовать в полной мере максимально возможную амплитуду сигнала. Осциллирующий сигнал не налагается на постоянный пьедестал, как это происходит в последовательности WАНУНА. Отсутствие пьедестала особенно важно в тех случаях, когда спин-решеточная релаксация и/или слабые дипольные взаимодействия спинов $I-S$ вызывают в эксперименте WАНУНА затухание пьедестала, что чрезвычайно неудобно при последующей обработке данных.

б. Свойства среднего гамильтониана в нулевом порядке

Взаимодействия спинов I первого ранга сохраняются, но уменьшаются в масштабе $1:3/\sqrt{2}$, что меньше соответствующего масштабного множителя в эксперименте WАНУНА.

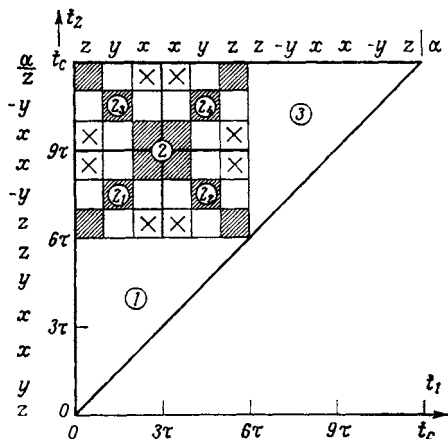
в. Поправки первого порядка

Полный восьмиимпульсный цикл MREV несимметричен: следовательно, гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ не равен тождественно нулю. С помощью фиг. 5.3 легко установить, что поправки первого

Фиг. 5.3. Первый поправочный член $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ для восьмиимпульсного цикла MREV

$$\overline{\mathcal{H}}_{CS}^{(1)}(t) + \overline{\mathcal{H}}_{off}^{(1)}(t) \sim I_{\alpha}.$$

Области интегрирования ① и ③ включают в себя симметричные подциклы и не дают вклада в $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$. Области 2, — 2₄ эквивалентны. В заштрихованных областях гамильтонианы $\overline{\mathcal{H}}(t_2)$ и $\overline{\mathcal{H}}(t_1)$ коммутируют. Вклады от областей, отмеченных крестиками, сокращаются.



порядка, соответствующие расстройке ($\Delta\omega$) и химическому сдвигу $\Delta\omega_i$, определяются формулой

$$\overline{\mathcal{H}}_{off}^{(1)} + \overline{\mathcal{H}}_{CS}^{(1)} = -\frac{1}{3} \tau \sum_i (\Delta\omega + \Delta\omega_i)^2 (I_x^i - I_z^i). \quad (5.4)$$

Дипольная поправка первого порядка исчезает: области интегрирования ① и ③ на фиг. 5.3 включают в себя симметричные подциклы, которые не дают вклада в $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$, а область ② представляет собой сумму $\overline{\mathcal{H}}_D^x + \overline{\mathcal{H}}_D^y + \overline{\mathcal{H}}_D^z = 0$. Из тех же соображений следует, что перекрестные члены первого порядка, соответствующие дипольным взаимодействиям и расстройке и дипольным взаимодействиям и химическому сдвигу, также исчезают.

г. Поправки второго порядка

Чисто дипольная поправка второго порядка аналогична соответствующему члену в цикле WАНУНА, если в последнем заменить все t_c на τ . Снова появляются перекрестные члены между $\overline{\mathcal{H}}_D$, $\overline{\mathcal{H}}_{CS}$, $\overline{\mathcal{H}}_{off}$ и $\overline{\mathcal{H}}_J$. Коэффициенты при них того же порядка по величине, как и в последовательности WАНУНА.

Из этого перечисления можно сделать следующие выводы:

1. Идеальный (более поздний) цикл MREV едва ли лучше идеального (раннего) WАНУНА. В § 4 настоящей главы, где

мы рассмотрим следствия несовершенства импульсов, станет очевидным, что цикл MREV по своим свойствам лучше цикла WANUNA.

2. Разрешение «должно» быть наилучшим вблизи резонанса, так как перекрестные члены второго порядка между $\mathcal{H}_D$ и $\mathcal{H}_{off}$ исчезают в резонансе и очень малы вблизи него.

3. По-видимому, разрешение лимитируется членом $\mathcal{H}_D^{(2)}$.

Экспериментально было обнаружено, что в согласии с выводом «2» разрешение ухудшается вдали от резонанса [8, 9]; однако со времен ранних многоимпульсных экспериментов с CaF_2 [10, 11] стало ясно, что разрешение постоянно оказывается лучше при некоторой расстройке, а не точно в резонансе. Позже мы поняли — это связано с дополнительным усредняющим процессом, который становится эффективным вне резонанса и который мы собираемся сейчас обсудить.

§ 2. Нерезонансное усреднение

Мы начнем рассмотрение с напоминания о том, что обсуждавшееся до сих пор подавление гомоядерных дипольных взаимодействий происходит в результате одновременного действия двух усредняющих процессов:

1. Наложение сильного магнитного поля B_{st} сообщает спинам быстрое общее движение, что позволяет или даже вынуждает привести полный дипольный гамильтониан к усеченному виду. Мы остаемся с усеченным или секулярным дипольным гамильтонианом, который является усредненным по времени полным дипольным гамильтонианом во вращающейся системе координат. На этой стадии не было и нет необходимости рассматривать поправки $\mathcal{H}^{(1)}$, $\mathcal{H}^{(2)}$ и т. д. к среднему гамильтониану, так как ларморовский период, который является в данном случае временем цикла, обычно на три порядка меньше величины $T_{2, \text{rigid}}$ в очень слабом, в принципе нулевом, приложенном поле.

2. Применение одной из сужающих линию многоимпульсных последовательностей приводит к одновременному «закручиванию» всех спинов и к усреднению до нуля усеченных дипольных взаимодействий в следящей системе координат. Так как обычно время цикла многоимпульсной последовательности не может быть сделано много меньше $T_{2, \text{rigid}}$ в сильных полях, то необходимо рассматривать поправочные члены к среднему гамильтониану. Как для цикла WANUNA, так и для цикла MREV ненулевой чисто дипольной поправкой низшего порядка будет член $\mathcal{H}_D^{(2)}$.

Эффективный гамильтониан в следующей системе координат с нерезонансным приложенным полем состоит из

1) члена нулевого порядка, который соответствует расстройке от резонанса и детальная структура которого зависит от используемой импульсной последовательности;

2) члена $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$;

3) множества перекрестных членов;

4) множества членов, возникающих из-за несовершенства импульсов.

Все эти члены совершенно равноправны в эффективном гамильтониане независимо от того, возникают ли они просто в результате усреднения или как поправки высшего порядка.

В следящей системе координат нерезонансный член сообщает всем спинам, принадлежащим к данному изотопному составу, общее одинаковое движение. Нам остается только в третий раз повторить уже знакомую процедуру и рассматривать общее движение спинов с помощью еще одного представления взаимодействий U_{off} . Вследствие этого остальные части эффективного гамильтониана в следящей системе координат — $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$, перекрестные члены, члены, возникшие из-за несовершенства импульсов, — приобретают временную зависимость, например

$$\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} \rightarrow \bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}(t) = U_{\text{off}}^{-1}(t) \bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} U_{\text{off}}(t).$$

В итоге мы можем произвести усреднение по этой временной зависимости при условии, что она достаточно быстрая.

Взаимодействию U_{off} отвечает вращение

1) вокруг направления [111] в следящей системе координат для четырехимпульсной последовательности WANUNA,

2) вокруг направления [101] в следящей системе координат для восьмимпульсной последовательности MREV.

Зависящий от времени гамильтониан в следящей системе координат должен быть усреднен именно по этим движениям. (Напомним, что если процесс наблюдения спиновой системы происходит стробоскопически, то следящую и обычную вращающуюся системы координат можно считать совпадающими.)

Что получится в результате такого третьего усреднения? Прежде всего усредненный по времени член $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}(t)$ исчезнет для четырехимпульсного эксперимента WANUNA! Можно, хотя это и довольно утомительно, рассмотреть непрерывное вращение вокруг оси [111] в следящей системе координат (см. приложение В). Гораздо проще, однако, и достаточно поучительно рассмотреть поэтапное вращение, причем полный поворот проводить в три приема. Этим мы сейчас займемся.

Мы выразим $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ через $\mathcal{H}_D^x$, $\mathcal{H}_D^y$ и $\mathcal{H}_D^z$. Очевидно, что структура всех гамильтонианов $\mathcal{H}_D^x$ и т. д. такова, что каждый 120-градусный поворот вокруг оси [111] последовательно замещает

$$x \rightarrow y, \quad y \rightarrow z, \quad z \rightarrow x.$$

Среднее значение $\overline{\mathcal{H}_D^{(2)}}(t)$ определяется выражением

$$\langle \overline{\mathcal{H}_D^{(2)}}(t) \rangle_{\text{ср}} = \frac{1}{3} \frac{t_c^2}{648} \{ [(\mathcal{H}_D^x - \mathcal{H}_D^z), [\mathcal{H}_D^x, \mathcal{H}_D^y]] + \\ + [(\mathcal{H}_D^y - \mathcal{H}_D^x), [\mathcal{H}_D^y, \mathcal{H}_D^z]] + [(\mathcal{H}_D^z - \mathcal{H}_D^y), [\mathcal{H}_D^z, \mathcal{H}_D^x]] \}. \quad (5.5)$$

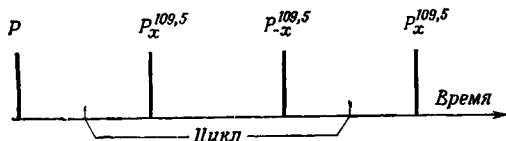
Следствием условия

$$\mathcal{H}_D^x + \mathcal{H}_D^y + \mathcal{H}_D^z = 0$$

будет

$$[\mathcal{H}_D^x, \mathcal{H}_D^y] = [\mathcal{H}_D^y, \mathcal{H}_D^z] = [\mathcal{H}_D^z, \mathcal{H}_D^x].$$

Внутренние коммутаторы в (5.5) можно, таким образом, вынести за скобку, а оставшиеся в скобках члены сократятся.



Фиг. 5.4. Фазопеременная последовательность с тетраэдрическим ($109,5^\circ$) углом поворота. P — подготовительный импульс; он может быть еще одним импульсом $P_{-x}^{109,5}$.

Таким образом, в результате для последовательности WANU-НА среднее значение $\overline{\mathcal{H}_D^{(2)}}(t) = 0$.

Для восьмимпульсной последовательности MREV нерезонансное усреднение существенно уменьшает, хотя полностью и не уничтожает величину $\overline{\mathcal{H}_D^{(2)}}$. В этом случае направление оси нерезонансного вращения не столь благоприятно, как в случае четырехимпульсной последовательности.

Хотелось бы знать, какое практическое значение имеет нерезонансное усреднение. В действительности такой вопрос оказывается слишком общим. Зададим поэтому более детальные вопросы:

1) Какие эксперименты наглядно демонстрируют эффективность нерезонансного усреднения?

2) Какое следствие имеет нерезонансное усреднение для разработки исключительно эффективных сужающих линию многоимпульсных последовательностей?

1. Для демонстрации эффективности нерезонансного усреднения наиболее подходящими являются не изощренные, а самые простые многоимпульсные последовательности. В качестве примера на фиг. 5.4 схематически изображена [12, 13] тетраэдрическая последовательность (угол поворота $109,5^\circ$) с чередованием фазы (ТЧФ).

Последовательность ТЧФ, настроенная в резонансе, не усредняет дипольные взаимодействия между спинами I . В действительности этого не может сделать никакая последовательность, состоящая только из двух РЧ импульсов [11]. В самом деле, в резонансном эксперименте с CaF_2 нам удалось продлить затухание сигнала ЯМР ^{19}F едва лишь в 2 раза.

Теория нерезонансного усреднения предсказывает полное подавление дипольных взаимодействий спинов I [12], и действительно, при отходе от резонанса на 8 кГц наблюдалось [12] более чем трехкратное уменьшение затухания по сравнению с резонансным случаем.

Пайнс и Уо [14] обнаружили, что продление затухания в данном конкретном эксперименте ограничено влиянием конечной ширины импульса и что это можно преодолеть, изменяя коэффициент заполнения $2t_w/t_c$ импульсной последовательности с помощью угла поворота. Эти же авторы сообщили о продлении затухания сигнала ^{19}F в CaF_2 до более 1 мс с помощью последовательности ТЧФ. Они также дают наряду с чрезвычайно запутанной теорией дальнейшие примеры простых импульсных последовательностей с заметными нерезонансными эффектами.

2. Хотя нерезонансное усреднение безусловно способствует улучшению разрешения при использовании четырех- и восьмиимпульсных последовательностей WANUNA и MREV, в случае четырехимпульсной последовательности возникает сомнение, что основной причиной этого улучшения является уничтожение члена $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$. К такому сомнению нас приводит тот факт, что использование восьмиимпульсной последовательности MREV (в этой последовательности нерезонансное усреднение не уничтожает полностью член $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$), оказывается, приводит к существенно лучшему разрешению, чем четырехимпульсная последовательность, в которой член $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ уничтожается полностью.

Дополнительный вывод из этого рассмотрения заключается в том, что теперь нет необходимости использовать изощренные многоимпульсные последовательности, для которых не только $\bar{\mathcal{H}}_D = \bar{\mathcal{H}}_D^{(1)} = 0$, но также и $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} = 0$. Первая такая последовательность была предложена Эвансом¹⁾, а Мэнсфилд [1] сконструировал целое семейство последовательностей, которые обладают этим свойством.

Итак, что же все-таки уничтожается при нерезонансном усреднении в экспериментах WANUNA и прежде всего MREV? Чтобы ответить на этот вопрос, заметим, что величина расстройки поля, необходимая для получения наилучшего разре-

¹⁾ Evans W. A. B., частное сообщение (см. работу Хеберлена и Уо [11]).

шения, становится тем меньше, чем лучше экспериментальное оборудование. Это означает, что нерезонансное усреднение также эффективно при подавлении неблагоприятного влияния несовершенства импульсов. Вероятно, это наиболее важный результат нерезонансной методики в экспериментах WАНУНА и MREV в тех случаях, когда они проводятся с «плохим» экспериментальным оборудованием.

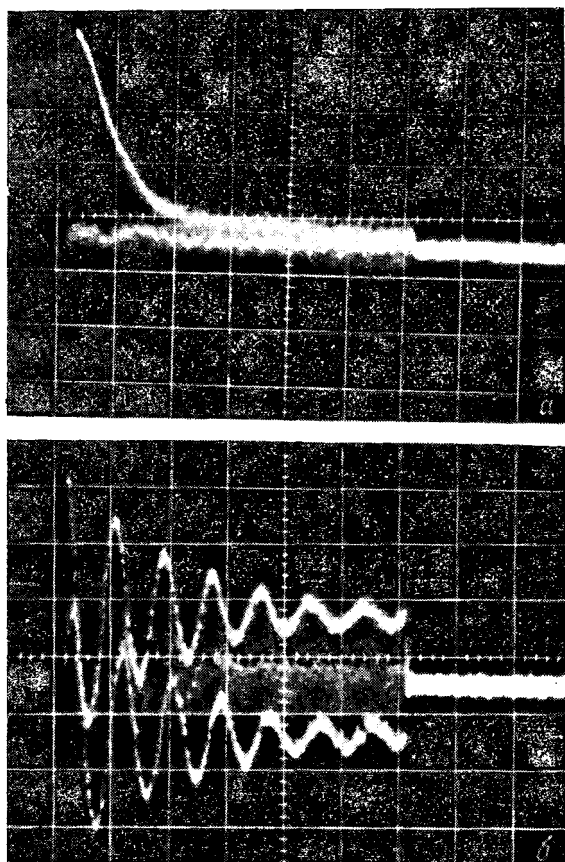
Мы рассмотрим влияние несовершенства импульсов достаточно тщательно в § 4 настоящей главы, а сначала обсудим другое интересное нерезонансное свойство многоимпульсных последовательностей, а именно поразительное отличие скоростей релаксации, параллельной и перпендикулярной эффективному полю в следящей системе координат.

§ 3. $T_{\parallel}$ и $T_{\perp}$. Гетероядерные дипольные взаимодействия

Рассмотрим фиг. 5.5, взятую из работы Хеберлена и сотр. [12]. На ней показан сигнал ЯМР ^{19}F в CaF_2 в резонансном и нерезонансном экспериментах.

В резонансном эксперименте WАНУНА намагниченность $\langle M \rangle$ затухает почти до нуля за время эксперимента, а в нерезонансном эксперименте этого не происходит. В последнем случае осцилляции почти затухают, а постоянные пьедесталы — нет. В гл. 4 мы уже видели, что пьедесталы вызываются компонентой $\langle M \rangle$, которая первоначально была параллельна $\mathbf{B}_{\text{эфф}}$ в следящей системе координат, в то время как осцилляции возникают из-за компоненты $\langle M \rangle$, перпендикулярной $\mathbf{B}_{\text{эфф}}$. Для удобства будем характеризовать процессы затухания компонент $\langle M \rangle$ (перпендикулярной и параллельной $\mathbf{B}_{\text{эфф}}$) с помощью постоянных времени $T_{\perp}$ и $T_{\parallel}$ соответственно, даже если эти затухания не обязательно подчиняются простому экспоненциальному закону. Постоянная времени $T_{\perp}$ соответствует обычному времени затухания в эксперименте WАНУНА. Наличие двух скоростей релаксации в экспериментах ЯМР по сужению линий стало очевидным после работ Ли и Гольдбурга [15] и Цзе и Хартмана [16]. В их экспериментах твердые образцы облучались сильным РЧ полем, причем его интенсивность и настройка по частоте от резонанса выбирались таким образом, чтобы получающееся во вращающейся системе координат эффективное поле было направлено под магическим углом к оси z . Ли и Гольдбург измеряли скорость затухания ($T_{\perp}^{-1}$) компоненты $\langle M \rangle$, перпендикулярной эффективному полю, а Цзе и Хартман изучали релаксацию ($T_{\parallel}$) компоненты намагниченности вдоль $\mathbf{B}_{\text{эфф}}$ и обнаружили, что $T_{\parallel}$ на несколько порядков больше величины $T_{\perp}$, найденной Ли и Гольдбургом.

Однажды мы измерили $T_{\parallel}$ в монокристалле CaF_2 с добавками парамагнитных ионов U^{4+} в нерезонансном эксперименте WАНУНА и получили величину, превышающую 0,6 с. Это на



Фиг. 5.5. Эксперимент WАНУНА, выполненный на монокристалле CaF_2 . Горизонтальный масштаб равен 1,0 мс/дел. *a* — резонансный эксперимент; *б* — соответствует расстройке от резонанса, равной 2,0 кГц. (Из работы Херлена и сотр. [12].)

два порядка больше резонансного значения. (Величина $T_{\parallel}$, равная 0,6 с, больше времени $T_{\perp}$ спин-решеточной релаксации кристалла CaF_2 . Это возможно потому, что в эксперименте WАНУНА так же, как и в эксперименте Цзе и Хартманна, подавлен механизм релаксации через спиновую диффузию.) При такой же величине расстройки $T_{\perp}$ возрастает только примерно в 3 раза.

Теорию нерезонансного усреднения можно использовать для качественного понимания различия между зависимостями $T_{\parallel}$ и $T_{\perp}$ от величины расстройки. Резонансное затухание намагниченности определяется членом $\overline{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ и несовершенствами импульсов. Выше мы видели, что в случае расстройки следует усреднить эти поправочные члены по движениям, вызванным $\mathbf{B}_{\text{эфф}}$ в следящей системе координат. Так же как и в п. 4г §3 гл. 4, снова становится удобным ввести новый набор осей в следящей системе координат, ось Z которого указывает на (прежнее) направление [111]. Среднее значение типичного поправочного члена $\overline{\mathcal{H}}_{\lambda}^{(n)}$ по движениям, вызванным $\mathbf{B}_{\text{эфф}}$, имеет вид

$$\langle \overline{\mathcal{H}}_{\lambda}^{(n)} \rangle_{\text{ср}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(i\Phi I_Z) \overline{\mathcal{H}}_{\lambda}^{(n)} \exp(-i\Phi I_Z) d\Phi.$$

Это выражение коммутирует с I_Z , что легко понять, если мы выразим $\overline{\mathcal{H}}_{\lambda}^{(n)}$ через тензорные операторы T_{lm} в сферических координатах и воспользуемся их простыми свойствами преобразования и коммутации.

Среднее значение $\langle \overline{\mathcal{H}}_{\lambda}^{(n)} \rangle_{\text{ср}}$ можно записать в виде суммы членов вида

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(i\Phi I_Z) T_{lm} \exp(-i\Phi I_Z) d\Phi = \\ = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(im\Phi) T_{lm} d\Phi = \delta_{m0} T_{l0}. \end{aligned}$$

Но $[I_Z, T_{l0}] = 0$.

Отсюда следует, что, возвращаясь в старую следящую систему координат (или во вращающуюся систему координат, если наблюдение за спиновой системой осуществляется стробоскопически), мы имеем

$$[\langle \overline{\mathcal{H}}_{\lambda}^{(n)} \rangle_{\text{ср}}, (I_x + I_y + I_z)] = 0.$$

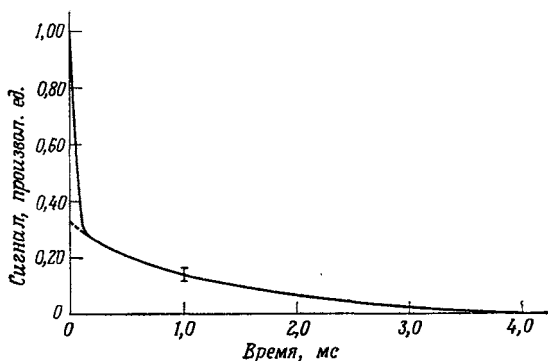
Таким образом, при достаточно больших расстройках поправочные члены к среднему резонансному гамильтониану заменяются членами, коммутирующими с $(I_x + I_y + I_z)$. Отсюда, а также из уравнения движения (уравнения Гейзенберга) для оператора намагниченности $\mathbf{M}(t)$,

$$\dot{\mathbf{M}}(t) = i \left[\left(\sum_{\lambda} \sum_n \langle \overline{\mathcal{H}}_{\lambda}^{(n)} \rangle_{\text{ср}} + \dots \right), \mathbf{M}(t) \right],$$

немедленно следует, что производная по времени от компоненты намагниченности, параллельной направлению [111], в следя-

шей системе координат равна нулю. (Точками обозначены поправки высшего порядка к данному среднему значению.) Это объясняет тот факт, что в многоимпульсных экспериментах по сужению линии, проведенных вне резонанса, компоненты $\langle \mathbf{M} \rangle$, параллельные направлению [111], затухают гораздо более медленно, чем компоненты $\langle \mathbf{M} \rangle$, перпендикулярные этому направлению.

В резонансе постоянная времени $T_{\perp}$ определяется рядом поправочных членов, одни из которых коммутируют с $(I_x +$



Фиг. 5.6. Эксперимент WАНУНА, выполненный на монокристалле LaF_2 . (Из работы Хеберлена и сотр. [12].)

$+ I_y + I_z)$, в то время, как другие — нет. Вне резонанса в первом порядке остаются только члены, коммутирующие с $(I_x + I_y + I_z)$, так что $T_{\perp}$ в этом случае несколько возрастает, но не так сильно, как $T_{\parallel}$, на величину которой вообще не влияют никакие из этих членов. Так как средний гамма-вектор химического сдвига $\bar{\mathcal{H}}_{CS}$ коммутирует с $(I_x + I_y + I_z)$, то из уравнения движения Гейзенберга следует, что компонента $\langle \mathbf{M} \rangle$ вдоль направления [111] не несет информации о химических сдвигах образца. Таким образом, величина $T_{\perp}$, а не $T_{\parallel}$ является мерой разрешения химического сдвига в многоимпульсных экспериментах по сужению линии.

В кристаллах, содержащих более одного сорта ядерных спинов, величина $T_{\parallel}$ гораздо больше величины $T_{\perp}$ как в резонансном, так и в нерезонансном эксперименте WАНУНА. На фиг. 5.6 (снова из работы Хеберлена и сотр. [12]) показано затухание сигнала ^{19}F в эксперименте WАНУНА с монокристаллом LaF_2 . Заметьте, что происходит быстрое начальное затухание сигнала примерно до $1/3$ от его первоначального значения и последующий более медленный спад. Время начального затухания составляет 48 мкс, что больше времени спада

свободной индукции ^{19}F у этого кристалла в той же ориентации, равного 20,2 мкс. Медленно затухающий сигнал никогда не имеет биений в тех случаях, когда частота спектрометра сдвигается от резонансной, хотя постоянная времени затухания уменьшается при расстройках, превышающих несколько кГц. Отличие $T_{\parallel}$ от $T_{\perp}$ в этом эксперименте следует из природы усеченного гамильтониана гетероядерных дипольных взаимодействий $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{D, IS}$, который в данном случае ответствен за затухание¹⁾. В спиновом пространстве спинов I гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{D, IS}$ ведет себя как тензор первого ранга, т. е. его среднее значение во время действия импульсной последовательности, как резонансной, так и нерезонансной, будет

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{sec}}^{D, IS} = \frac{1}{3} \gamma_n^I \gamma_n^S \sum_{i, k} r_{ik}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}) S_z^I (I_x^k + I_y^k + I_z^k).$$

Как обычно, спины сорта I (^{19}F) — это те, которые мы наблюдаем и на которые мы действуем импульсной последовательностью. Средний гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{D, IS}$ коммутирует с $(I_x + I_y + I_z)$, и, как было отмечено ранее, отсюда следует, что затухание компоненты $\langle \mathbf{M} \rangle$, параллельной направлению $[111]$, будет медленней, чем затухание компоненты $\langle \mathbf{M} \rangle$, перпендикулярной направлению $[111]$. Таким образом, величина $T_{\parallel}$ должна быть больше $T_{\perp}$, как и есть на самом деле в случае, изображенном на фиг. 5.6. Нерезонансный средний гамильтониан коммутирует с $(I_x + I_y + I_z)$, что объясняет наблюдаемое отсутствие биений на медленно затухающем сигнале.

§ 4. Несовершенства импульсов

В реальных экспериментах мы, естественно, не можем возбуждать наши спиновые системы идеальными импульсами. Так как усреднение, достигаемое идеальными импульсными последовательностями, которые мы до сих пор рассматривали, кажется фантастически хорошим, а результаты пионерских экспериментов во всех многоимпульсных лабораториях оставляют желать лучшего, возникло подозрение, что это расхождение связано с несовершенствами импульсов. Нам известно много видов несовершенств импульсов, и, возможно, существуют еще и другие, о которых мы не подозреваем. Для большинства известных импульсных несовершенств были разработаны компенсационные схемы. Мы обсудим их в этом параграфе.

¹⁾ Подавление взаимодействий $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{D, IS}$ с помощью гетероядерной развязки или саморазвязки обсуждалось в п. 5 § 6 гл. 4.

До сих пор внимание исследователей было привлечено к следующим несовершенствам импульсов:

конечная ширина импульсов,
ошибки в угле поворота, общие для всех импульсов,
неоднородность РЧ поля,
падение уровня мощности,
ошибки в угле поворота, различные для разных видов импульсов,
ошибки в фазах,
фазовые переходные процессы.

Мы рассмотрим здесь также другие возможные несовершенства, а именно ошибки в настройке временных интервалов последовательностей.

1. Конечная ширина импульсов.

Общие ошибки в угле поворота.

Неоднородность РЧ поля. Падение уровня мощности

Сначала обратимся к этой группе несовершенств импульсов. Их важным общим свойством является то, что они не нарушают циклических свойств и свойств симметрии многоимпульсных последовательностей (см. ниже). В случае падения мощности это справедливо только до тех пор, пока можно пренебречь падением мощности в течение отдельных циклов. Наш подход будет чрезвычайно простым: мы рассмотрим средний гамильтониан спиновых систем, подверженных действию многоимпульсных последовательностей, состоящих из импульсов конечной ширины. Эти импульсы поворачивают ядерную намагниченность на различные углы β . Выясним, как можно преодолеть в нулевом порядке влияние конечной ширины импульсов [17]. В дальнейшем мы узнаем, насколько различные импульсные последовательности чувствительны к ошибкам в угле поворота, общим для всех импульсов, и, следовательно, также и к падению РЧ мощности в течение длинной импульсной последовательности. Наш подход обеспечивает также понимание эффектов неоднородности РЧ поля: неоднородность РЧ поля означает не что иное, как распределение общих ошибок в угле поворота по всему объему образца. Как всегда, мы начнем обсуждение с цикла WANUNA. Выдающиеся свойства восьмиимпульсного цикла MREV можно будет легко вывести из свойств четырехимпульсного цикла WANUNA.

Так как этот класс несовершенств не нарушает свойств симметрии многоимпульсных последовательностей, последовательность WANUNA остается симметричной даже в тех случаях, когда она состоит из импульсов конечной ширины. В результате

все поправки к среднему гамильтониану нечетного порядка автоматически исчезают (см. п. 4 § 4 гл. 4). Нам кажется разумным предположить, что поправки второго порядка, а также высшие поправки четного порядка в общем случае лишь слегка изменяются из-за несовершенств импульсов, которые мы все-таки пытаемся уменьшить. Таким образом, не имеет смысла затрачивать усилия на изучение этих членов для несовершенных импульсных циклов.

а. Четырехимпульсный цикл WANUNA,
состоящий из импульсов конечной ширины.

Условия выполнения $\mathcal{H}_D = 0$. Масштабный множитель

На фиг. 4.2 показана последовательность WANUNA, состоящая из импульсов конечной ширины. На этой же фигуре показана эволюция пропагатора $U_{PC}(t)$, который, очевидно, симметричен относительно центра второго большого «окна». Два последних столбца на фиг. 4.2 наглядно демонстрируют это утверждение. Так как оператор $U_{PC}(t)$ симметричен, то гамильтониан

$$\mathcal{H}_T^{\text{ВНУТР}}(t) = U_{PC}^{-1}(t) \mathcal{H}_{\text{сеч}}^{\text{ВНУТР}} U_{PC}(t)$$

также симметричен. Выше было указано следствие этого свойства симметричности $\mathcal{H}_T^{\text{ВНУТР}}(t)$, касающееся величины $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$.

Средние значения величины $I_x^i(t)$ $I_z^k(t)$ по промежуткам

p	Коэффициент		
	$I_x^i I_x^k$	$I_y^i I_y^k$	$I_z^i I_z^k$
1	—	—	$\tau \left(1 - \frac{t_W}{2\tau}\right)$
2	—	$\frac{t_W}{2} \left(1 - \frac{\sin 2\beta}{2\beta}\right)$	$\frac{t_W}{2} \left(1 + \frac{\sin 2\beta}{2\beta}\right)$
3	—	$\tau \left(1 - \frac{t_W}{\tau}\right) \sin^2 \beta$	$\tau \left(1 - \frac{t_W}{\tau}\right) \cos^2 \beta$
4	$\frac{t_W}{2} \left(1 - \frac{\sin 2\beta}{2\beta}\right)$	$\frac{t_W}{2} \left(1 + \frac{\sin 2\beta}{2\beta}\right) \sin^2 \beta$	$\frac{t_W}{2} \left(1 + \frac{\sin 2\beta}{2\beta}\right) \cos^2 \beta$
5	$\tau \left(1 - \frac{t_W}{2\tau}\right) \sin^2 \beta$	$\tau \left(1 - \frac{t_W}{2\tau}\right) \cos^2 \beta \sin^2 \beta$	$\tau \left(1 - \frac{t_W}{2\tau}\right) \cos^4 \beta$

*) Даны коэффициенты при различных операторных выражениях вида $I_z^i(t) I_z^k(t)$, умно-

Другое следствие связано с оценкой величины $\overline{\mathcal{H}}$: для оценки достаточно рассматривать только половину цикла. Среднее значение величины $\mathcal{H}_{\text{sec}}^D(t)$, в частности, пропорционально

$$\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k - 3 \langle I_z^i(t) I_z^k(t) \rangle_{\text{cp}} = \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k - \frac{1}{3\tau} \sum_{p=1}^5 3 \langle I_z^i(t) I_z^k(t) \rangle_p t_p,$$

где суммирование производится по промежуткам $p = 1, \dots, 5$ первой половины цикла **WANUNA**; знак $\langle \dots \rangle_p$ означает усреднение по промежутку p ; t_p — длительность промежутка p .

Ясно, как оценить средние значения $\langle I_z^i(t) I_z^k(t) \rangle_p$. В табл. 5.1 перечислены виды операторов, образующихся при действии $U_{\text{pq}}(t)$ на $I_z^i I_z^k$, и даны коэффициенты (умноженные на t_p) при этих операторах в выражении для среднего значения

$$\langle I_z^i(t) I_z^k(t) \rangle_p.$$

Выражение для среднего значения $\mathcal{H}_{\text{sec}}^D(t)$ содержит, конечно, те же самые комбинации спиновых операторов, которые даны в первой строке табл. 5.1. Коэффициенты при этих операторах в выражении для среднего значения $\mathcal{H}_{\text{sec}}^D(t)$ даны в табл. 5.2. Чтобы получить табл. 5.2 исходя из табл. 5.1, достаточно простого манипулирования с тригонометрическими функциями.

Таблица 5.1

$p = 1, \dots, 5$ последовательности **WANUNA** (см. фиг. 4.2) *)

при операторе		
$\frac{1}{2} (I_x^i I_y^k + I_y^i I_x^k)$	$\frac{1}{2} (I_x^i I_z^k + I_z^i I_x^k)$	$\frac{1}{2} (I_y^i I_z^k + I_z^i I_y^k)$
—	—	—
—	—	$t_w \frac{\sin^2 \beta}{\beta}$
—	—	$\tau \left(1 - \frac{t_w}{\tau}\right) \sin 2\beta$
$t_w \frac{\sin^3 \beta}{\beta}$	$t_w \frac{\sin^2 \beta}{\beta} \cos \beta$	$\frac{t_w}{2} \left(1 + \frac{\sin 2\beta}{2\beta}\right) \sin 2\beta$
$\tau \left(1 - \frac{t_w}{2\tau}\right) \sin 2\beta \sin \beta$	$\tau \left(1 - \frac{t_w}{2\tau}\right) \sin 2\beta \cos \beta$	$\tau \left(1 - \frac{t_w}{2\tau}\right) \sin 2\beta \cos^2 \beta$

женные из t_p , t_p — длительность интервала p .

Таблица 5.2

Среднее значение выражения $I^i \cdot I^k - 3I_z^i I_z^k$ по четырехимпульсному циклу WАНУНА с импульсами конечной ширины t_w *)

Оператор	Коэффициент
$I_x^i I_x^k$	$\left[\left(1 - \frac{t_w}{2\tau} \right) \cos \beta + \frac{t_w}{2\tau} \frac{\sin \beta}{\beta} \right] \cos \beta$
$I_y^i I_y^k$	$[\dots] \cos^3 \beta$
$I_z^i I_z^k$	$- [\dots] (1 + \cos^2 \beta) \cos \beta$
$\frac{1}{2} (I_x^i I_y^k + I_y^i I_x^k)$	$- [\dots] 2 \sin^2 \beta$
$\frac{1}{2} (I_x^i I_z^k + I_z^i I_x^k)$	$- [\dots] 2 \sin 2\beta$
$\frac{1}{2} (I_y^i I_z^k + I_z^i I_y^k)$	$- [\dots] (1 + \cos^2 \beta) 2 \sin \beta$

*) Даны коэффициенты при соответствующих комбинациях спиновых операторов в выражении $\langle I^i \cdot I^k - 3I_z^i I_z^k \rangle_{\text{ср}}$. Выражение, заключенное в квадратные скобки, [...], одно и то же во всех коэффициентах.

Замечательным свойством табл. 5.2 является наличие одного общего множителя у всех коэффициентов. Подавление дипольных взаимодействий происходит, очевидно, в том случае, когда этот множитель становится равным нулю, т. е.

$$\left[\left(1 - \frac{t_w}{2\tau} \right) \cos \beta + \frac{t_w}{2\tau} \frac{\sin \beta}{\beta} \right] = 0. \quad (5.6)$$

В уравнении (5.6) будем рассматривать множитель $t_w/2\tau$ как параметр, а угол поворота $\beta = \omega_1 t_w$ как переменную. Заметим, что такое разделение близко соответствует возможной процедуре настройки многоимпульсных последовательностей. Область изменения величины t_w/τ заключена, очевидно, между 0 и 1: $0 \leq t_w/\tau \leq 1$. Знаки равенства соответствуют только идеальным случаям. Еще очень давно [11] мы обнаружили, используя иной подход, в котором задача не выглядела столь ясно, как в табл. 5.2 и уравнении (5.6), что подавление $\mathcal{H}_{\text{свс}}^D$ может происходить не только при $t_w = 0$, а при малых, но конечных значениях параметра t_w/τ . Однако только Меринг [17] понял, все еще используя несколько иной подход, что существует возможность выбора величины β для целой области значений параметра t_w/τ , при которых выполняется уравнение

(5.6). Мы будем обозначать данное значение угла поворота β , которое удовлетворяет уравнению (5.6) и является функцией от t_w/τ через β_0 .

Для $t_w/\tau = 0$ угол β_0 , конечно, равен $1/2\pi$. При $t_w/\tau = 1$ уравнение (5.6) превращается в трансцендентное уравнение $\operatorname{tg} \beta_0 = -\beta_0$, которое имеет решение $\beta_0 = 116,24^\circ$. Для промежуточных значений параметра t_w/τ угол β_0 монотонно изменяется между этими двумя предельными величинами. Меринг [17] дает графики зависимости β_0 от $2/3 t_w/\tau$ (эта величина является коэффициентом заполнения импульсной последовательности).

В наших экспериментах мы обычно выбираем определенное значение t_w/τ , как правило, равное 0,2. Затем мы подстраиваем угол β до получения наилучшего разрешения. Если все настроено должным образом, то наилучшее разрешение действительно достигается при угле β , несколько большем, чем $1/2\pi$.

Короче говоря, с помощью четырехимпульсной последовательности WАНУНА с импульсами конечной ширины можно подавить гомоядерные дипольные взаимодействия вплоть до поправочных членов первого порядка в разложении Магнуса и даже их. Для этого необходимо выбрать такой угол поворота β , который удовлетворяет уравнению (5.6) для данного отношения t_w/τ .

Конечные ширины импульсов влияют не только на подавление дипольных взаимодействий, но и на масштабный множитель, и (слабо) на механизм нерезонансного усреднения. Чтобы исследовать это влияние на масштабный множитель, мы должны рассмотреть среднее значение величины $I_z(t)$. Его можно легко получить с помощью фиг. 4.2. Мы приводим только конечный результат:

$$\begin{aligned} \langle I_z(t) \rangle_{\text{cp}} &= \langle U_{\text{PC}}^{-1}(t) I_z U_{\text{PC}}(t) \rangle_{\text{cp}} = \\ &= \frac{1}{3} \left\{ I_x \left[\sin \beta - \frac{t_w}{\tau} \left(\frac{\sin \beta}{2} - \frac{1 - \cos \beta}{\beta} \right) \right] + \right. \\ &\quad + I_y \left[\sin \beta (1 + \cos \beta) - \frac{t_w}{\tau} \left(\sin \beta \left(1 + \frac{\cos \beta}{2} \right) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1 + \sin^2 \beta - \cos \beta}{\beta} \right) \right] + I_z \left[(1 + \cos \beta + \cos^2 \beta) - \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{t_w}{\tau} \left(\cos \beta + \frac{1 + \cos^2 \beta}{2} - (1 + \cos \beta) \frac{\sin \beta}{\beta} \right) \right] \right\}. \quad (5.7) \end{aligned}$$

Если обозначить коэффициенты при I_x , I_y и I_z в уравнении (5.7) соответственно через C_x , C_y и C_z , то выражение для масштабного множителя S можно записать так:

$$S = \frac{1}{3} (C_x^2 + C_y^2 + C_z^2)^{1/2}. \quad (5.8)$$

С помощью любого приличного карманного калькулятора легко проверить, что при увеличении t_w/τ от 0 до 1 величина S монотонно изменяется от значения $3^{-1/2} = 0,57735$ до значения 0,56606 при условии, что величина β всегда удовлетворяет уравнению (5.6). Такое очень незначительное изменение масштабного множителя S не имеет никакого практического значения, так как, в частности, S — легко измеряемая величина. Конечно, мы очень рады, что за возможность работать с более широкими импульсами нам не пришлось платить высокую цену в виде заметного уменьшения масштабного множителя.

б. Ошибки в угле поворота, одинаковые для всех импульсов.

Неоднородность РЧ поля. Падение уровня мощности

В современных многоимпульсных спектрометрах, как правило, предусмотрены методы контроля импульсной мощности передатчика. Вращая соответствующую ручку, можно настроить оптимальный угол поворота β_0 . Неправильная настройка приводит к ошибкам в угле поворота, общим для всех импульсов. Однако гораздо более опасными являются ошибки в угле поворота, которые не находятся под контролем спектроскописта. (Мы противопоставляем спектроскописта создателю и конструктору спектрометров, хотя часто это бывает один и тот же человек.) Такие ошибки могут быть вызваны, например, быстрыми или медленными изменениями, а также дрейфом выходной мощности передатчика. Пресловутое падение уровня мощности, т. е. уменьшение выходной мощности передатчика за время действия длинной импульсной последовательности, — совершенно особый случай. Одним источником этих неприятностей могут быть дрейф и наводки в цепи источника питания постоянного тока. Другим важным источником общих ошибок в угле поворота является неизбежная неоднородность РЧ поля, которая не позволяет настроить β на оптимальное значение β_0 одновременно для всех частей образца.

Обсуждение общих ошибок в угле поворота, неоднородности РЧ поля и падения уровня мощности является частью обсуждения зависимости сигнала отклика ЯМР в твердом образце на данную многоимпульсную последовательность от угла β . Мы обсудим здесь эту зависимость для последовательности WALTZ-16. Основным интересом для нас будет, конечно, представлять спектральное разрешение. Отклонение ε угла β от своего оптимального значения β_0 (по определению $\varepsilon = \beta - \beta_0$) влияет на разрешение, достигаемое в многоимпульсных экспериментах по двум основным причинам:

1) если $\varepsilon \neq 0$, то происходит неполное подавление дипольных взаимодействий;

2) если $\varepsilon \neq 0$, то изменяется масштабный множитель S , а это приводит из-за неоднородности РЧ поля к ухудшению спектрального разрешения.

Существует еще одно косвенное следствие ошибок в угле поворота: ошибки в угле β влияют на изменение направления $\mathbf{B}_{\text{эфф}}$ в следящей системе координат, в результате чего нерезонансный механизм усреднения становится зависящим от β . Мы лишь упоминаем этот эффект и не будем на нем подробно останавливаться.

Мы хорошо подготовлены к данной задаче. Зависимость величины $\overline{\mathcal{H}}_D \equiv \langle \mathcal{H}_{\text{sec}}^D(t) \rangle_{\text{cp}}$ от ε содержится в коэффициентах, данных в табл. 5.2, а зависимость масштабного множителя от ε или, что более важно, величины

$$\langle I_z(t) \rangle_{\text{cp}} \sim \overline{\mathcal{H}}_{CS} + \overline{\mathcal{H}}_{\text{off}}$$

содержится в уравнении (5.7). Для лучшего понимания чувствительности величин $\overline{\mathcal{H}}_D$, $\overline{\mathcal{H}}_{CS} + \overline{\mathcal{H}}_{\text{off}}$ и масштабного множителя к изменению ε мы составили табл. 5.3. В ней даны коэффициенты при комбинациях спиновых операторов, встречающихся в $\overline{\mathcal{H}}_D$ и $\overline{\mathcal{H}}_{CS} + \overline{\mathcal{H}}_{\text{off}}$, выраженные через ε при $t_W/\tau \rightarrow 0$.

Таблица 5.3

Чувствительность коэффициентов при спиновых операторах, встречающихся в гамильтонианах $\overline{\mathcal{H}}_D$ и $\overline{\mathcal{H}}_{CS} + \overline{\mathcal{H}}_{\text{off}}$, к величине ε *)

Оператор	Коэффициент в гамильтонианах $\overline{\mathcal{H}}_D$	или	$\overline{\mathcal{H}}_{CS} + \overline{\mathcal{H}}_{\text{off}}$	при	$t_W/\tau \rightarrow 0$
$I_x^i I_x^k$	$\sin^2 \varepsilon$	$\rightarrow \varepsilon^2$		+	$O(\varepsilon^4)$
$I_y^i I_y^k$	$\sin^4 \varepsilon$	$\rightarrow$			$O(\varepsilon^4)$
$I_z^i I_z^k$	$-\sin^2 \varepsilon (1 + \sin^2 \varepsilon)$	$\rightarrow -\varepsilon^2$		+	$O(\varepsilon^4)$
$[I_x^i I_z^k]_+$	$-4 \cos \varepsilon \sin^2 \varepsilon$	$\rightarrow -4\varepsilon^2$		+	$O(\varepsilon^4)$
$[I_x^i I_y^k]_+$	$2 \cos^2 \varepsilon \sin \varepsilon$	$\rightarrow 2\varepsilon$		+	$O(\varepsilon^2)$
$[I_y^i I_z^k]_+$	$2(1 + \sin^2 \varepsilon) \sin \varepsilon \cos \varepsilon$	$\rightarrow 2\varepsilon$		+	$O(\varepsilon^3)$
I_x	$\cos \varepsilon$	$\rightarrow 1 - \varepsilon^2/2$		+	$O(\varepsilon^4)$
I_y	$\cos \varepsilon (1 - \sin \varepsilon)$	$\rightarrow 1 - (\varepsilon + 1/2 \varepsilon^2)$		+	$O(\varepsilon^3)$
I_z	$1 - \sin \varepsilon + \sin^2 \varepsilon$	$\rightarrow 1 - (\varepsilon - \varepsilon^2)$		+	$O(\varepsilon^3)$

*) $[I_p^i I_q^k]_+$ — сокращенная запись выражения $1/2 (I_p^i I_q^k + I_q^k I_p^i)$

Коэффициенты при $[I_x^i I_y^k]_+$, $[I_y^i I_z^k]_+$, I_y и I_z зависят от ε линейным образом. Именно из-за соответствующих членов в $\overline{\mathcal{H}}_D$ и

$\overline{\mathcal{H}}_{cs} + \overline{\mathcal{H}}_{off}$ неоднородность РЧ поля, падение уровня мощности и неправильная настройка уровня мощности передатчика влияют самым сильным образом на спектральное разрешение в эксперименте WАНУНА.

Остаточное дипольное уширение линий связано с первыми двумя из этих членов, в то время как последние два приводят помимо всего прочего к уширению линии вследствие неоднородности РЧ поля. В п. 1в данного параграфа мы увидим, что, комбинируя различные варианты последовательности WАНУНА, можно уничтожить все коэффициенты билинейных спиновых операторов, которые линейны по I_y . Это будут (что за удача!) как раз те коэффициенты, которые линейны по ε и которые в результате этого самые неприятные. Таким образом, говоря о последовательности WАНУНА, мы больше не будем обсуждать остаточное дипольное уширение линии.

С другой стороны, по-видимому, невозможно уничтожить коэффициенты, линейные по ε , которые стоят перед линейными спиновыми операторами. Отсюда следует, что неоднородность РЧ поля оказывает самое большое непосредственное влияние на уширение линии.

Гэрроуэй и сотр. [9], однако, показали, что при комбинации циклов типа WАНУНА с циклами, содержащими наряду с 90-градусными импульсами 270-градусные импульсы, становится возможным уничтожить также и эти члены. Хотя было показано, что такая процедура хорошо работает в жидкостях, еще не ясно, будет ли она столь же полезна для твердых тел.

Непосредственный механизм уширения линии из-за неоднородности РЧ поля в экспериментах WАНУНА выглядит следующим образом: в РЧ катушке всегда существует распределение амплитуды РЧ поля B_1 , а следовательно, и распределение углов β по объему образца. Предположим, что это последнее распределение имеет центр в точке β_0 , что оно колоколообразное и что его полуширина на полувысоте равна $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$. Рассмотрим узкую резонансную линию в жидком образце, которая в обычном спектре ЯМР сдвинута от резонанса на величину $\Delta\omega$. В многоимпульсном спектре центр линии окажется сдвинутым на величину $\Delta\omega S(\beta_0)$. Спины, которые поворачиваются на углы β , отличные от β_0 , «окажутся» сдвинутыми в многоимпульсном спектре на $\Delta\omega S(\beta)$. Масштабный множитель $S(\beta)$ определяется формулой (5.8). Выражая S через ε и предполагая для простоты, что $t_w/\tau \ll 1$, что означает $\beta_0 \approx 1/2\pi$, получаем

$$\begin{aligned} \Delta\omega S(\beta) \rightarrow \Delta\omega S(\beta_0 + \varepsilon) &= \Delta\omega S\left(\frac{1}{2}\pi\right)\left(1 + \frac{2}{3}\varepsilon\right) = \\ &= \Delta\omega(1/\sqrt{3})\left(1 + \frac{2}{3}\varepsilon\right). \end{aligned} \quad (5.9)$$

Таким образом, распределение амплитуд РЧ поля непосредственно связано с формой линии в многоимпульсном эксперименте в жидкости. Полуширина линии на полувысоте будет $\Delta\omega(1/\sqrt{3})^{2/3}\langle\epsilon^2\rangle^{1/2}$. Заметьте, в частности, что эта ширина растет линейно с увеличением сдвига частоты $\Delta\omega$. Такой механизм уширения линии является, как правило, основным в экспериментах WАНУНА в жидкостях. В твердых телах это будет одним из многих механизмов уширения.

Чтобы получить какое-то представление о практической важности этого механизма, возьмем $\langle\epsilon^2\rangle^{1/2} = 0,052 \hat{=} 3^\circ$ и $\Delta\omega = 2\pi \times 2000 \text{ с}^{-1}$. Это приведет к линии с полной шириной на полувысоте не менее $2\pi \times 80 \text{ Гц}$. Начальные данные в нашем примере абсолютно реалистичны. Необходимы специальные методы и усилия, чтобы намотать маленькие РЧ катушки, в которых РЧ поле в разумном объеме образца было бы более однородным, чем при значении $\langle\epsilon^2\rangle^{1/2} \hat{=} 3^\circ$ (сообщалось [8] и о величинах, меньших 1°). Величина $\Delta\omega = 2\pi \times 2000 \text{ Гц}$ выглядит вполне разумной для протонных спектров, ширина которых при $\omega_0 = 2\pi \times 90 \text{ МГц}$ обычно бывает $2\pi \times 2250 \text{ Гц} \hat{=} \hat{=} 25 \text{ м. д.}$ При работе с ядрами ^{19}F часто требуются даже существенно большие сдвиги от резонанса.

в. Остаточное дипольное уширение линии. Компенсационные схемы.

Восьмиимпульсная последовательность MREV

Мы выяснили, что из всех членов, данных в табл. 5.2 и 5.3, самыми опасными с точки зрения остаточного дипольного уширения линии являются члены, линейные по ϵ . В 1968 г. мы показали [11], что можно разработать компенсационные схемы, в которых эти неприятные члены уничтожаются. В настоящее время самой удачной из них выглядит восьмиимпульсная последовательность MREV (см. фиг. 5.1). Эта последовательность состоит из двух подциклов: первый — WАНУНА, второй снова WАНУНА, в котором импульсы P_x и P_{-x} поменялись местами. В течение первого подцикла последовательности MREV пропагатор $U_{\text{РЧ}}(t)$ пробегает точно такую же последовательность значений, как и в последовательности WАНУНА. В течение второго подцикла пропагатор $U_{\text{РЧ}}(t)$ снова пробегает через те же самые значения, однако теперь знак перед I_x всюду изменен на обратный.

Рассмотрим гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}_D$ в последовательности MREV. Он состоит из тех же комбинаций спиновых операторов, что и гамильтониан в последовательности WАНУНА (см. табл. 5.2). Коэффициентами будут полусуммы соответствующих коэффициентов от каждого из подциклов. Очевидно, что для первого

из них они совпадают с соответствующими коэффициентами цикла WANUNA (см. табл. 5.2). Мы предоставляем читателям в качестве простого упражнения показать, что для второго подцикла получаются точно такие же коэффициенты, однако знаки коэффициентов перед всеми операторами, линейными по I_y , меняются на обратные.

В результате в последовательности MREV коэффициенты при $[I_x^i I_y^k]_+$ и $[I_y^i I_z^k]_+$ тождественно, т. е. вне зависимости от данного значения β , равны нулю. Соответствующий результат получается и для $\mathcal{H}_{CS}$ и $\mathcal{H}_{off}$: коэффициенты при I_y тождественно равны нулю.

Эти результаты имеют очень важные следствия: все оставшиеся в $\mathcal{H}_D$ коэффициенты имеют по два общих сомножителя, а именно:

$$\left[\left(1 - \frac{t_w}{2\tau} \right) \cos \beta + \frac{t_w}{2\tau} \frac{1}{\beta} \sin \beta \right] \text{ и } \cos \beta.$$

Это означает, что теперь можно выбрать два значения β , при которых $\mathcal{H}_D$ исчезнет. Одно из них такое же, как для цикла WANUNA [см. уравнение (5.6)], а другое — $\beta = 1/2\pi$. Оба значения совпадают при $t_w/\tau = 0$.

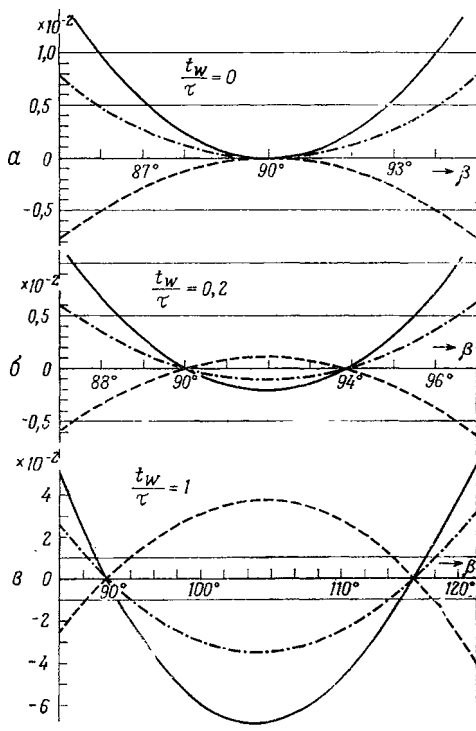
На фиг. 5.7 показано, как оставшиеся в $\mathcal{H}_D$ коэффициенты зависят от β при трех разных значениях параметра t_w/τ . Интересно отметить, что для большой области значений β они все остаются очень малыми — меньше примерно 1%. Это, в частности, справедливо и в том случае, когда параметр t_w/τ , с одной стороны, не равен нулю и оба нуля функции $\mathcal{H}_D$ хорошо разделены, а с другой стороны, достаточно мал, чтобы значения коэффициентов между этими двумя нулями были пренебрежимо малы. Из фиг. 5.7, в следует, что это не так при больших ширинах импульсов, стремящихся к предельному значению $t_w \rightarrow \tau$. Таким образом, неразумно использовать последовательность MREV с импульсами, ширина которых приближается к τ .

В заключение мы можем сказать, что для малых, но неравных нулю шириных импульсов подавление дипольных спин-спиновых взаимодействий в восьмимпульсной последовательности MREV чрезвычайно малочувствительно к ошибкам в угле поворота, общим для всех импульсов, и, следовательно, к ошибкам в настройке, флуктуациям, дрейфу и падению уровня РЧ мощности, а также к неоднородности РЧ поля.

Эти свойства восьмимпульсного цикла MREV, сначала предсказанные Мэнсфилдом [1], были подтверждены специальными экспериментами [18] и продолжают подтверждаться в повседневной работе многоимпульсных лабораторий всего мира, включая нашу.

Что можно сказать о непосредственном механизме уширения линии из-за неоднородности РЧ поля в экспериментах MREV? В последовательности WАНУНА коэффициенты в гамильтонианах $\overline{\mathcal{H}}_{CS}$ и $\overline{\mathcal{H}}_{off}$ как при I_y , так и при I_z линейны по ε . В последовательности MREV исчезает только коэффициент

Фиг. 5.7. Зависимость среднего дипольного гамильтониана $\overline{\mathcal{H}}_D$ в последовательности MREV от угла поворота β . Сплошная кривая соответствует коэффициенту при $1/2 (I_x^{ik} + I_z^{ik})$; пунктирная — I_x^{ik} ; штрихпунктирная — I_z^{ik} ; $a - в$ — для трех различных значений параметра t_w/τ . Коэффициент при I_y^{ik} , хотя и не равный нулю при $\beta \neq 1/2\pi$ и β_0 , всегда пренебрежимо мал. Заметим, что горизонтальный и вертикальный масштабы одинаковы при $t_w/\tau = 0$ и $t_w/\tau = 0,2$, но гораздо больше при $t_w/\tau = 1$. В частности, отметим область значений β , для которых все коэффициенты остаются меньше, скажем, 10^{-2} . При $t_w/\tau = 0,2$ эта область составляет более 9° .



при I_y , так что остается только один коэффициент, линейный по ε . Аналогом уравнения (5.9) для последовательности MREV будет

$$\begin{aligned} \Delta\omega S(\beta) \rightarrow \Delta\omega S(\beta_0 + \varepsilon) &= \Delta\omega S\left(\frac{1}{2}\pi\right)\left(1 + \frac{1}{2}\varepsilon\right) = \\ &= \Delta\omega \frac{1}{3} \sqrt{2} \left(1 + \frac{1}{2}\varepsilon\right). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Сравнивая уравнения (5.9) и (5.10), видим, что этот механизм уширения линии почти так же эффективен в последовательности MREV, как и в последовательности WАНУНА. Таким образом, чтобы в полной мере использовать возможность

подавления дипольных спин-спиновых взаимодействий в твердых телах в любой из этих многоимпульсных последовательностей, необходимо тщательно заботиться об однородности РЧ поля.

2. Ошибки в угле поворота и в фазах индивидуальных импульсов. Фазовые переходные процессы

Эти виды импульсных несовершенств мы будем рассматривать одновременно. Их общей характерной чертой является нарушение свойства цикличности многоимпульсных последовательностей. Это значит, что при наличии таких несовершенств пропагатор $U_{\text{РЧ}}(t)$ не становится равным единице после полного цикла. Хотя данное следствие выглядит как катастрофа, по крайней мере для нашего описания многоимпульсных последовательностей, на самом деле оно довольно безобидно. В последующем изложении мы покажем, как можно спасти концепцию циклов даже в присутствии таких импульсных несовершенств. Другая их общая черта заключается в том, что они превращают исходные симметричные циклы в несимметричные. Так, например, уже недостаточно будет рассматривать только первую половину четырехимпульсного цикла WАHУHА.

Читатель смог, по-видимому, догадаться, что были предложены компенсационные схемы для борьбы с этими видами импульсных несовершенств.

Прежде чем продолжать, давайте выясним, что мы все-таки понимаем под ошибками в углах поворота и в фазах индивидуальных импульсов, а также под фазовыми переходными процессами. Многоимпульсные последовательности, как правило, состоят из четырех типов импульсов, обозначаемых x , $-x$, y , $-y$. До сих пор мы предполагали, что угол поворота $\beta = \omega_1 t_w$ один и тот же для всех четырех типов импульсов. Мы говорим об индивидуальных ошибках в угле поворота в тех случаях, когда это предположение не выполняется и когда углы поворота, которые мы теперь будем обозначать через β_j , где $j = \pm x, \pm y$, различны для каждого из четырех разных импульсов.

Более того, до сих пор мы молчаливо предполагали, что РЧ фазы всех четырех импульсов сдвинуты друг относительно друга точно на 90° . Конечно, конструкторы многоимпульсных спектрометров — часто это бываем мы же, экспериментаторы, — не могут гарантировать, что это действительно так. Следовательно, в наших рассуждениях мы должны учитывать отклонения γ_j фаз импульсов от своих точных «квадратурных» значений. Такие отклонения мы будем называть ошибками в фазах индивидуальных импульсов. Наконец, имеются фазовые пере-

ходные процессы, которые связаны с компонентами РЧ импульсов, не находящимися в одной фазе с остальными, постоянными по фазе частями этих импульсов. Переходные процессы возникают на передних и задних фронтах РЧ импульсов. Природа их возникновения и их влияние на ядерную намагниченность $\langle M \rangle$ не так очевидна, как в случае двух других типов импульсных несовершенств этого вида. Нам кажется, что данный вопрос следует разобрать более детально, а не в нескольких предложениях, и поэтому мы посвятим приложение Г обсуждению фазовых переходных процессов и их влиянию на $\langle M \rangle$.

Наш подход к изучению импульсных несовершенств этого вида заключается в рассмотрении пропагаторов $U_p(t)$, соответствующих несовершенным импульсам, и пропагаторов $U_{pч}(t)$, соответствующих несовершенным циклам. В общем случае пропагатор $U_{pч}(t)$ не будет равен единице при $t = t_c$. Мы будем выражать $U_{pч}(t_c)$ в виде $\exp[-it_c \bar{\mathcal{H}}_{\text{err}}]$ и назовем $\bar{\mathcal{H}}_{\text{err}}$ средним гамильтонианом импульсных ошибок. В гамильтониане $\bar{\mathcal{H}}_{\text{err}}$ непосредственно содержится результат воздействия импульсных несовершенств на движение вектора $\langle M \rangle$. Существуют также косвенные эффекты: из-за изменения пропагатора $U_{pч}(t)$ по сравнению с идеальным случаем гамильтонианы $\mathcal{H}_{\text{sec}}^{\text{внутр}}(t)$, $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$ и $\mathcal{H}_{\text{внутр}}^{(n)}$ также изменяются (см. п. 2д § 4 настоящей главы).

а. Пропагатор для одиночного неидеального импульса

Пропагатором идеального 90-градусного импульса вдоль оси x будет экспонента $\exp[1/2 i \pi I_x]$, которая отвечает повороту на угол $1/2 \pi$ вокруг оси x во вращающейся системе координат. Пропагатор неидеального 90-градусного импульса вдоль оси x , у которого, однако, нет фазовых ошибок, можно представить в виде

$$e^{i \alpha_{tr} \cdot I_y} e^{i \varepsilon_x I_x} e^{1/2 i \pi I_x} e^{i \alpha_l I_y}.$$

Это соответствует

вращению вокруг оси y на угол α_l с последующим вращением вокруг оси x на угол $1/2 \pi + \varepsilon_x$ и вращением на угол α_{tr} вокруг оси y (фиг. 5.8).

Мы предполагаем, что $B_x(t)$ и $B_y(t)$ не перекрываются. Это предположение оправдывается самой целью нашего рассмотрения: мы исследуем природу хотя и малых, но вредных эффектов и ищем способ их минимизации, однако мы не стараемся добиться количественного согласия между теорией и экспериментом.

Углы

$$\alpha_l = \gamma_n \int_l B_y(t) dt \quad (l - \text{передний фронт импульса})$$

и

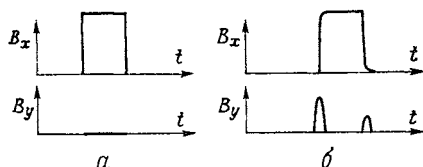
$$\alpha_{tr} = \gamma_n \int_{tr} B_y(t) dt \quad (tr - \text{задний фронт импульса})$$

возникают из-за фазовых переходных процессов, а

$$\varepsilon_x = \gamma_n \int_{\text{По импульсу}} B_x(t) dt - \frac{1}{2} \pi$$

— ошибка в угле поворота импульса.

Ошибка в фазе импульса на угол γ_x учитывается путем заключения вышеприведенной последовательности экспонент в



Фиг. 5.8. Идеальный (а) и неидеальный (б) импульс P_x^{90} . Показано РЧ поле во вращающейся системе координат:

$$\mathbf{B}_R^{\text{РЧ}}(t) = [B_x(t), B_y(t), 0].$$

обкладки $e^{-i\gamma_x l z}$ и $e^{i\gamma_x l z}$. Таким образом, окончательное выражение для пропагатора U_p^x неидеального 90-градусного импульса вдоль оси x , включающего также возможную ошибку в фазе импульса, выглядит так:

$$U_p^x = e^{-i\gamma_x l z} e^{i\alpha_{tr} l y} e^{i\varepsilon_x l x} e^{i\frac{1}{2} \pi l x} e^{i\alpha_l l y} e^{i\gamma_x l z}. \quad (5.11)$$

6. Пропагатор неидеального цикла WАНУНА

Этот пропагатор «легко» получить, выписав последовательность из 24 экспоненциальных операторов:

$$\begin{aligned} U_{\text{РЧ}}(t_c) &= U_p^{+x} U_p^{-y} U_p^{+y} U_p^{-x} = \\ &= e^{-i\gamma_x l z} e^{i\alpha_{tr} l y} e^{i\varepsilon_x l x} e^{i\frac{1}{2} \pi l x} e^{i\alpha_l l y} e^{i\gamma_x l z} e^{-i\gamma_y l z} e^{i\alpha_{tr} l x} e^{-i\varepsilon_y l y} \times \\ &\quad \times e^{-i\frac{1}{2} \pi l y} e^{i\alpha_l l x} e^{i\gamma_y l z} e^{-i\gamma_x l z} e^{-i\alpha_{tr} l y} e^{i\varepsilon_y l y} e^{i\frac{1}{2} \pi l y} e^{-i\alpha_l l x} e^{i\gamma_x l z} \times \\ &\quad \times e^{-i\gamma_y - x l z} e^{-i\alpha_{tr} l y} e^{-i\varepsilon_y - x l z} e^{-i\frac{1}{2} \pi l x} e^{-i\alpha_l l y} e^{i\gamma_y - x l z}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Мы предположили, что фазовые переходные процессы одинаковы для большей части импульсов всех четырех видов (см., однако, приложение Г).

Уравнение (5.12) выглядит устрашающе, но это не так при условии, что все импульсные несовершенства незначительны, как мы и будем предполагать впредь. Чтобы преобразовать уравнение (5.12), будем сначала передвигать направо множитель $e^{-1/2 i \pi I_y}$ до тех пор, пока он не встретится и не сократится с множителем $e^{1/2 i \pi I_y}$. Всякий раз, когда этот множитель на своем пути будет проходить через спинные операторы I_x и I_z , он их будет преобразовывать соответственно в $-I_z$ и I_x ¹⁾. Затем мы будем сдвигать направо множитель $e^{1/2 i \pi I_x}$ до тех пор, пока он не встретится и не уничтожится с множителем $e^{-1/2 i \pi I_x}$. Каждый оператор I_y на его пути преобразуется в $-I_z$, каждый I_z — в I_y ; оператор I_x , конечно, остается без изменения. Каждый из оставшихся 20 экспоненциальных операторов соответствует какому-то небольшому вращению, которые можно объединить в одной-единственной экспоненте. При этом мы получим

$$U_{\text{рч}}(t_c) = \exp \{ i I_x [(\varepsilon_x - \varepsilon_{-x}) + (\gamma_y - \gamma_y) + (\alpha_{\text{tr}} - \alpha_t)] + \\ + i I_y [(\gamma_x - \gamma_{-x} + \gamma_y - \gamma_{-y}) + 2(\alpha_{\text{tr}} - \alpha_t)] + \\ + i I_z [(\varepsilon_y - \varepsilon_y) + (\gamma_{-x} - \gamma_x) + (\alpha_{\text{tr}} - \alpha_t)] \}. \quad (5.13)$$

Из представления $U_{\text{рч}}(t_c)$ в виде $\exp[-it_c \bar{\mathcal{H}}_{\text{err}}]$ следует

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{err}} = -\frac{1}{t_c} \{ I_x [(\varepsilon_x - \varepsilon_{-x}) - (\gamma_y - \gamma_{-y}) + (\alpha_{\text{tr}} - \alpha_t)] + \\ + I_y [(\gamma_x - \gamma_{-x}) + (\gamma_y - \gamma_{-y}) + 2(\alpha_{\text{tr}} - \alpha_t)] + \\ + I_z [(\varepsilon_y - \varepsilon_y) - (\gamma_{-x} - \gamma_x) + (\alpha_{\text{tr}} - \alpha_t)] \}. \quad (5.14)$$

Сдвигая и сокращая множители $\exp[\pm 1/2 i \pi I_x]$ и $\exp[\pm 1/2 i \pi I_y]$ и собирая показатели оставшихся экспоненциальных операторов в одну-единственную экспоненту, нам удалось спасти идею циклов при наличии ошибок в индивидуальных импульсах. Если первый наш шаг был строгим, то второй — нет. Последний справедлив только в том случае, если импульсные ошибки невелики.

¹⁾ Напомним, что не только, например,

$$e^{-1/2 i \pi I_y} I_z e^{1/2 i \pi I_y} = I_x,$$

но и

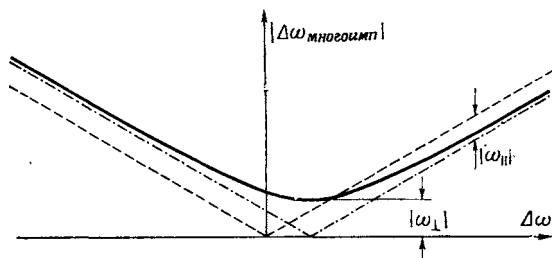
$$e^{-1/2 i \pi I_y} e^{i \gamma I_z} e^{1/2 i \pi I_y} = e^{i \gamma I_x}.$$

Уравнение (5.14) описывает вращение ω , которое складывается (векторно) с вращением Ω , налагаемым на $\langle \mathbf{M} \rangle$ гамильтонианом $\mathcal{H}_{\text{off}}$. Вектор ω можно разложить на две составляющие $\omega_{\parallel}$ и $\omega_{\perp}$, которые соответственно параллельны и перпендикулярны Ω :

$$\omega_{\parallel} = \frac{1}{3} [(e_x - e_{-x}) - (e_y - e_{-y}) + 4(\alpha_{\text{tr}} - \alpha_l)] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (5.15)$$

$$\omega_{\perp} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2(e_x - e_{-x}) + (e_y - e_{-y}) - 3(\gamma_y - \gamma_{-y}) - (\alpha_{\text{tr}} - \alpha_l) \\ -(e_x - e_{-x}) + (e_y - e_{-y}) + 3(\gamma_x - \gamma_{-x}) + 3(\gamma_y - \gamma_{-y}) + (\alpha_{\text{tr}} - \alpha_l) \\ -(e_x - e_{-x}) - 2(e_y - e_{-y}) - 3(\gamma_x - \gamma_{-x}) - (\alpha_{\text{tr}} - \alpha_l) \end{bmatrix}. \quad (5.16)$$

Заметим, что ни $\omega_{\parallel}$, ни $\omega_{\perp}$ не зависят только от одного вида импульсных ошибок. В противоположность этому в фазопеременном цикле $(P_x^{90} - P_{-x}^{90})_n$ величина $\omega_{\parallel}$ зависит только от



Фиг. 5.9. Зависимость частоты биений $|\Delta\omega_{\text{многоимп}}|$ сигнала ЯМР в эксперименте WАНУНА от величины расстройки $\Delta\omega$. Пунктирная линия — импульсные ошибки отсутствуют (наклон $1/\sqrt{3}$); штрихпунктирная — $\omega_{\parallel} \neq 0$, $\omega_{\perp} = 0$; сплошная — $\omega_{\parallel} \neq 0$, $\omega_{\perp} \neq 0$.

$(\alpha_{\text{tr}} - \alpha_l)$ (см. приложение Г). Следовательно, фазопеременный цикл можно использовать для демонстрации наличия и результатов действия фазовых переходных процессов [19]. Его можно также использовать для точного контроля симметрии фазовых переходных процессов ($\alpha_{\text{tr}} = \alpha_l$).

Влияние $\omega_{\parallel}$ и $\omega_{\perp}$ на сигнал ЯМР в цикле WАНУНА можно лучше всего описать с помощью фиг. 5.9. Составляющая $\omega_{\parallel}$ просто прибавляется как константа к величине Ω , которая сама пропорциональна расстройке от резонанса $\Delta\omega$. Вектор $\omega_{\perp}$ приводит к отклонению от линейной зависимости между $\Delta\omega_{\text{многоимп}}$ и $\Delta\omega$. В результате в спектроскопических целях практически нельзя пользоваться центральной частью спектра в окрестности

$\Delta\omega = 0$. В той же самой области спектра происходят почти непредсказуемые изменения амплитуды сигнала ЯМР, так как в окрестности $\Delta\omega = 0$ направление вектора $\omega + \Omega$ сильно зависит от $\Delta\omega$. В п. 1б § 4 настоящей главы мы видели, что в принципе центральная часть спектра наиболее привлекательна вследствие того, что прямое уширение линии из-за неоднородности РЧ поля исчезает при $\Delta\omega = 0$ и остается очень незначительным при малых $\Delta\omega$. Насколько велика окажется неиспользуемая часть спектра, зависит, конечно, от величины $\omega_{\perp}$. Поэтому мы всегда стараемся сделать $\omega_{\perp}$ как можно меньше (конечно, так же, как и $\omega_{\parallel}$). В приложении Г описан один из способов устранения вредного влияния фазовых переходных процессов. Влияние $\omega_{\perp}$ на $\Delta\omega_{\text{многоимп}}$ исчезает при $\Delta\omega \gg |\omega_{\perp}|$. Это является простым следствием векторного сложения, но может также рассматриваться как проявление нерезонансного усреднения.

в. Средний гамильтониан импульсных ошибок в последовательности MREV

Этот гамильтониан будет полусуммой средних гамильтонианов импульсных ошибок каждого из двух подциклов последовательности MREV. Для первого подцикла, конечно, получится уравнение (5.14), а для второго подцикла оно получится после замены некоторых знаков на противоположные. В итоге будем иметь

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}_{\text{ср}}(\text{MREV}) = & -\frac{2}{t_c} \{ I_x [(\varepsilon_x - \varepsilon_{-x}) - (\gamma_y - \gamma_{-y}) + (\alpha_{\text{tr}} - \alpha_{\text{t}})] + \\ & + I_y [\gamma_x - \gamma_{-x}] + I_z [\alpha_{\text{tr}} - \alpha_{\text{t}}] \}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Уравнение (5.17) говорит о том, что в цикле MREV происходит сокращение некоторых импульсных ошибок, однако никакие из обсуждавшихся сейчас импульсных ошибок полностью не компенсируются. В п. 2г данного параграфа мы перейдем к методу, позволяющему одновременно компенсировать ошибки в угле поворота и в фазах индивидуальных импульсов. Этот метод годится как для последовательности WАНУНА, так и MREV и безусловно является еще более общим.

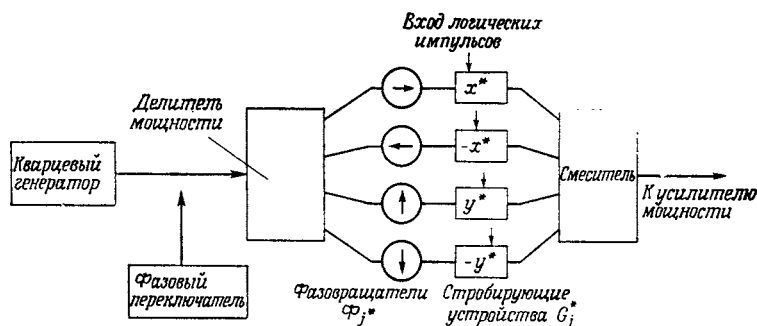
г. Компенсация ошибок в угле поворота и в фазах импульсов [18]¹⁾

Идея метода заключается в замене угловых ошибок γ_x, ε_x на $\gamma_{-x}, \varepsilon_{-x}$, с одной стороны, и γ_y, ε_y на $\gamma_{-y}, \varepsilon_{-y}$, с другой

¹⁾ В литературе был описан только метод фазовых компенсаций, и, судя по всему, осталось незамеченным, что тот же метод компенсирует ошибки в угле поворота индивидуальных импульсов.

стороны, в чередующихся циклах. Это приводит к компенсации, так как гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$ зависит только от разностей $(\gamma_j - \gamma_{-j})$ и $(\varepsilon_j - \varepsilon_{-j})$, $j = x, y$. Чтобы понять работу этого метода, нам придется кратко рассмотреть, как в многоимпульсных спектрометрах обычно формируются РЧ импульсы с фазами, сдвинутыми на 90° друг относительно друга (фиг. 5.10).

Схема начинается с кварцевого генератора или какого-нибудь аналогичного устройства, например синтезатора частот.



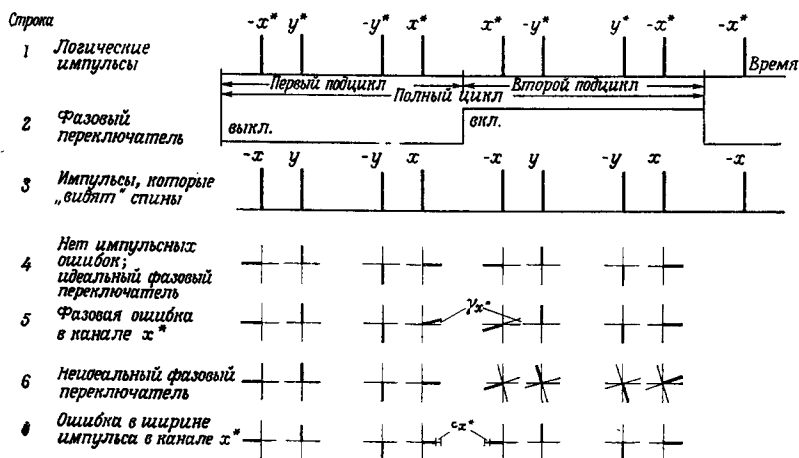
Фиг. 5.10. Формирование РЧ импульсов с фазами, сдвинутыми на 90° друг относительно друга.

Это устройство возбуждает четырехканальный делитель мощности, выход которого связан в свою очередь с четырьмя одинаковыми каналами. Каждый из этих каналов состоит из фазовращателя Φ_{j*} и РЧ стробирующего устройства G_{j*} . Стробирующие устройства запускаются логическими импульсами. Генерируемые в четырех каналах РЧ импульсы затем смешиваются и усиливаются в одноканальном усилителе мощности.

Чтобы добиться фазовой компенсации между кварцевым генератором и делителем мощности, помещается фазовый переключатель. Практически фазовый переключатель представляет собой не что иное, как двойной балансный смеситель. На его канал X подается положительное или отрицательное напряжение. Он также запускается логическими импульсами. При переключении из положения «выключено» в положение «включено» он обращает фазу входного сигнала делителя мощности и, таким образом, фазу каждого импульса, генерируемого в каждом из четырех каналов.

Мы обозначили четыре импульсных канала через x^* , $-x^*$, y^* и $-y^*$. Будем продолжать обозначать импульсы, действующие на ядерные спины через x , $-x$, y и $-y$. До сих пор в своем изложении мы не нуждались в подобном различии.

Если фазовый переключатель находится в положении «выключено», то по определению в каналах x^* , $-x^*$, y^* , $-y^*$ генерируются соответственно импульсы x , $-x$, y , $-y$. При условии идеальной работы фазового переключателя в импульсных каналах x^* , $-x^*$, y^* , $-y^*$ генерируются импульсы $-x$, x , $-y$, y , если этот переключатель находится в положении «включено».



Фиг. 5.11. Компенсация ошибок в настройке ширины и фаз индивидуальных импульсов с помощью метода фазового обращения. Строки 4—7 показывают плоскость xu во вращающейся системе координат. Импульсы изображены жирными линиями.

Теперь рассмотрим фиг. 5.11, на которой показан расширенный цикл фазокомпенсирующей последовательности WANUNA. В строке 1 изображена последовательность логических импульсов, запускающих РЧ стробирующие устройства. Ясно, что первые четыре импульса генерируют четырехимпульсный цикл WANUNA. Второй квартал импульсов возбуждает каналы x^* , $-x^*$ и y^* , $-y^*$ соответственно в обратном порядке. Поскольку, однако, в течение того же самого времени включен фазовый переключатель (см. строку 2), ядерные спины «чувствуют» просто еще один четырехимпульсный цикл WANUNA (строка 3). В строке 4 схематически показаны импульсы, которые чувствуют ядерные спины в том случае, если фазовращатели сдвинуты друг относительно друга точно на 90° и фазовый переключатель работает идеальным образом. Мы надеемся, что обозначения, используемые на диаграмме, объясняют сами себя. В строке 5 мы изобразили случай, когда фаза канала x^* рассогласована, и все остальные каналы работают еще иде-

ально. Заметим, в частности, что это рассогласование влияет на импульс x первого и импульс $-x$ второго подцикла.

Мы теперь подготовились к объяснению фазовой компенсации. Воспользуемся для этого следующей последовательностью утверждений:

1. Разность $\gamma_x - \gamma_{-x}$ одинакова по величине, но противоположна по знаку для первого и второго четырехимпульсных подциклов полного восьмимпульсного цикла.

2. $\bar{\mathcal{H}}_{\text{err}}$ (полный цикл) = $\frac{1}{2} [\bar{\mathcal{H}}_{\text{err}}$ (первый подцикл) + $\bar{\mathcal{H}}_{\text{err}}$ (второй подцикл)].

3. Гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_{\text{err}}$ каждого из подциклов зависит только от разности $(\gamma_x - \gamma_{-x})$ [см. уравнение (5.14)].

Из утверждений 1—3 следует, что фазовая несогласованность в канале x компенсируется по полному циклу.

4. Канал x не представляет собой какое-то исключение; фазовые несогласованности компенсируются, следовательно, во всех остальных каналах.

5. Из линейности $\bar{\mathcal{H}}_{\text{err}}$ по всем γ_i [см. уравнения (5.14) и (5.17)] следует, что фазовые несогласованности, имеющиеся одновременно во всех каналах, компенсируются. Напомним, однако, что данная линейность является приближением, справедливым лишь для малых несогласованностей.

Из строки 6 на фиг. 5.11 видно, что не так уж опасно, если фазовый переключатель не переворачивает все фазы РЧ импульсов точно на 180° , так как это не влияет на разности $\gamma_i - \gamma_j$ в каждом из подциклов.

В строке 7 показан случай неправильного выбора угла поворота в канале x^* . Вследствие этого в первом подцикле неравной нулю будет величина ε_x , а во втором — ε_{-x} . Совершенно аналогичная последовательность утверждений снова приводит к выводу о компенсации ошибок в угле поворота индивидуальных импульсов с помощью метода фазового обращения чередующихся циклов.

Мы воспользовались этим методом на нашем спектрометре, и наши эксперименты окончательно подтвердили сделанные выше выводы. Мы действительно обнаружили, что свойства сигнала ЯМР гораздо меньше зависят от настроек ширины и фаз импульсов, если перейти от обычных последовательностей WANDER и MREV к их вариантам с компенсацией. Все наши последние работы были проделаны с циклами, компенсирующими ошибки в угле поворота и в фазах.

До сих пор мы обсуждали только непосредственные эффекты, связанные с наличием ошибок в угле поворота и в фазах индивидуальных импульсов, а также в фазовых переходных процессах. Хотя эти эффекты, если их тщательно не скомпенси-

ровать и не свести к минимуму, очень вредны, они не влияют на разрешение спектров. Как уже было отмечено, существуют косвенные эффекты, влияющие на спектральное разрешение. Сейчас мы и перейдем к ним.

д. Уширение линии из-за ошибок в индивидуальных импульсах

Ошибки в импульсах влияют на пропагатор $U_{\text{рч}}(t)$ и, следовательно, косвенно — на остаточное дипольное уширение линии и масштабный множитель. Если при наличии ошибок в импульсах, различных для разных импульсов, пропагатор $U_{\text{рч}}(t)$ не становится снова равным 1 при $t = t_c$, то при применении теории среднего гамильтониана следует быть осторожным. Поэтому мы вернемся в нашей теории на один шаг назад и рассмотрим полный пропагатор $U_R(t)$ матрицы плотности $\rho_R(t)$ во вращающейся системе координат. Особенно просто его можно непосредственно выписать в том случае, если $t_w \ll \tau$, как мы и будем предполагать начиная с этого момента. При $t = t_c$

$$U_R(t_c) = \exp(-i\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}\tau) U_p^x \exp(-i\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}\tau) U_p^{-y} \exp(-i\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}2\cdot\tau) \times \\ \times U_p^y \exp(-i\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}\tau) U_p^{-x} \exp(-i\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}\tau), \quad (5.18)$$

где U_p^x , например, дается выражением (5.11). Пропагатор $U_R(t_c)$ состоит из экспоненциальных операторов, содержащих три вида показателей:

1) Большие показатели: $1/2i\pi I_x$, $-1/2i\pi I_x$, $1/2i\pi I_y$, $-1/2i\pi I_y$. При нормальных условиях показатели всех других экспоненциальных операторов невелики. Имеется два типа этих небольших показателей:

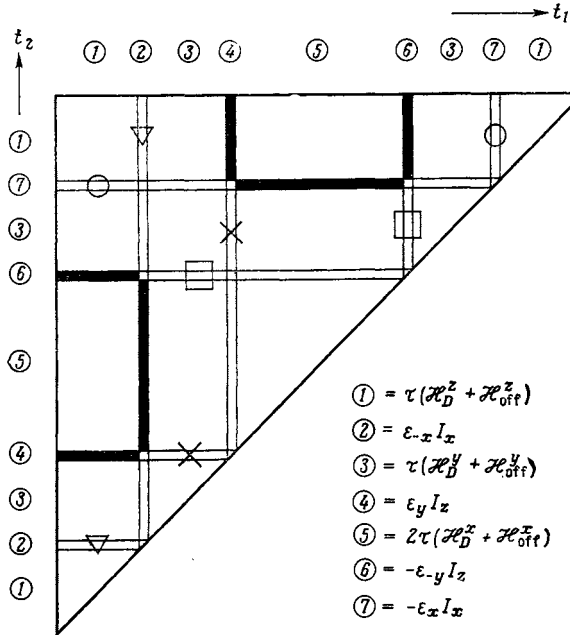
2) $-i\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}\tau$ и

3) показатели, в которых содержатся углы, соответствующие ошибкам в импульсах: $\pm\gamma_j$, ε_j , α_l , α_{tr} .

Конечно, эти экспоненты берут начало от гамильтонианов (гамильтонианов импульсных ошибок¹⁾ $\mathcal{H}_\gamma$, $\mathcal{H}_\varepsilon$, $\mathcal{H}_\alpha$), умноженных на некоторый (небольшой) период времени или проинтегрированных по этому периоду. Эти гамильтонианы в одном отношении отличаются от $\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}$: они зависят от времени и дей-

¹⁾ Можно считать, что гамильтониан ошибок в угле поворота $\mathcal{H}_\varepsilon$ действует только во время действия импульсов, гамильтониан фазовых переходных процессов $\mathcal{H}_\alpha$ — на передних и задних фронтах импульсов, а гамильтониан фазовых ошибок $\mathcal{H}_\gamma$ действует, согласно нашему описанию, только в течение бесконечно малого периода времени перед началом импульсов и после их окончания.

ствуют на спиновую систему лишь в отдельные моменты времени, тогда как гамильтониан $\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}$ от времени не зависит. После того как мы передвинем экспоненциальные операторы с большими показателями и они сократятся друг с другом, эта



Фиг. 5.12. Перекрестные члены в $\tilde{\mathcal{H}}^{(1)}$ между $\tilde{\mathcal{H}}_D + \tilde{\mathcal{H}}_{\text{off}}$ и $\mathcal{H}_e$ для цикла WАНУНА:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}^{(1)} &= -\frac{i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\tilde{\mathcal{H}}(t_2), \tilde{\mathcal{H}}(t_1)] \rightarrow \\ &\rightarrow -\frac{i}{2t_c} \{2[(3), (2-7)] + [(5), (4-6)]\}. \end{aligned}$$

Замечание: Вклады могут давать только узкие полосы. Темные полосы не дают вклада. Вклады от полос, отмеченных знаками $\circ$, $\times$, ∇ , $\square$, сокращаются.

разница исчезнет. При этом в экспоненциальных операторах с малыми показателями останется гамильтониан $\mathcal{H}(t)$, состоящий из гамильтонианов $\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}(t)$ и $\mathcal{H}_{\text{err}}^{\text{пч}}(t)$, которые действуют одинаковым образом.

Конечно, нам бы хотелось представить $U_R(t_c)$ в виде единственной экспоненты. Этого можно добиться с помощью разложения Магнуса (см. приложение Б). Член нулевого порядка $\tilde{\mathcal{H}}$

содержит $\overline{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}$ и $\overline{\mathcal{H}}_{\text{еиг}}$. Оба гамильтониана уже подробно обсуждались. Теперь нас интересует поправка первого порядка $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$, точнее, лишь перекрестный член первого порядка между $\mathcal{H}_R^{\text{внутр}}(t)$ и $\mathcal{H}_{\text{еиг}}^{\text{пу}}(t)$. В этом члене содержатся эффекты уширения линии в низшем порядке, возникающие из-за ошибок в индивидуальных импульсах.

Очевидно, мы можем отдельно оценить перекрестные члены между каждым из внутренних гамильтонианов и каждым гамильтонианом импульсных ошибок. Приведем эту процедуру для перекрестных членов между $\mathcal{H}_D$ и $\mathcal{H}_{\text{off}}$, с одной стороны, и гамильтонианом угла поворота $\mathcal{H}_e$, с другой. Будем обозначать эти члены через $\overline{\mathcal{H}}_{D,e}^{(1)}$ и $\overline{\mathcal{H}}_{\text{off},e}^{(1)}$. Фиг. 5.12 поможет нам отобрать нужные члены. С помощью простого наблюдения для последовательности WАНУНА найдем

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{H}}_{D,e}^{(1)} + \overline{\mathcal{H}}_{\text{off},e}^{(1)} &= -\frac{i}{2t_c} \{2[(3), (2 - 7)] + [(5), (4 - 6)]\} = \\ &= (-i/12\tau) \{2[(\mathcal{H}_D^y + \mathcal{H}_{\text{off}}^y), I_x] \tau(e_x + e_{-x}) + \\ &\quad + [(\mathcal{H}_D^x + \mathcal{H}_{\text{off}}^x), I_z] 2\tau(e_y + e_{-y})\}, \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$\text{WАНУНА: } \overline{\mathcal{H}}_{\text{off},e}^{(1)} = -\frac{1}{6} \Delta\omega \{(e_x + e_{-x}) I_z + (e_y + e_{-y}) I_y\}, \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \text{WАНУНА: } \overline{\mathcal{H}}_{D,e}^{(1)} &= \frac{1}{2} \sum_{i < k} b^{ik} \{(e_x + e_{-x})(I_y^i I_z^k + I_z^i I_y^k) + \\ &\quad + (e_y + e_{-y})(I_x^i I_z^k + I_z^i I_x^k)\}. \end{aligned} \quad (5.21)$$

В качестве упражнения предоставляем читателю убедиться в том, что перекрестные члены между гамильтонианами $\mathcal{H}_D$ и $\mathcal{H}_{\text{off}}$, с одной стороны, и гамильтонианами ошибок в фазах и фазовых переходных процессах, с другой, даются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \text{WАНУНА: } \overline{\mathcal{H}}_{\text{off},\gamma}^{(1)} &= \frac{1}{6} \Delta\omega \{(\gamma_x + \gamma_{-x})(I_y - I_x) + \\ &\quad + (\gamma_x + \gamma_{-x} - \gamma_y - \gamma_{-y}) I_z\}, \end{aligned} \quad (5.22)$$

$$\begin{aligned} \text{WАНУНА: } \overline{\mathcal{H}}_{D,\gamma}^{(1)} &= \frac{1}{2} (\gamma_y + \gamma_{-y} - \gamma_x - \gamma_{-x}) \times \\ &\quad \times \sum_{i < k} b^{ik} (I_z^i I_x^k + I_x^i I_z^k), \end{aligned} \quad (5.23)$$

$$\text{WАНУНА: } \overline{\mathcal{H}}_{\text{off},\alpha}^{(1)} = \frac{1}{6} \Delta\omega (\alpha_t + \alpha_{\text{tr}}) (I_x - I_y), \quad (5.24)$$

$$\text{WАНУНА: } \overline{\mathcal{H}}_{D,\alpha}^{(1)} = 0. \quad (5.25)$$

Уравнения (5.20) и (5.21) снова описывают линейные эффекты уширения линии в многоимпульсном эксперименте, однако только те, которые являются следствием ошибок в угле поворота, одинаковых для всех импульсов. В п. 16 § 4 настоящей главы мы подробно рассмотрели такие ошибки, не ограничиваясь членами, линейными по ϵ . Там они появлялись в самом среднем гамильтониане (а не в $\bar{\mathcal{H}}^{(1)}$), потому что общие ошибки в угле поворота можно включить в выражение для $U_{PC}(t)$, так как они не нарушают свойства цикличности многоимпульсных последовательностей. Теперь мы обнаружили, что именно среднее значение ϵ_x , ϵ_{-x} и ϵ_y , ϵ_{-y} определяет величину эффекта. В п. 16 § 4 настоящей главы мы видели, что коэффициенты при тех членах $\bar{\mathcal{H}}_D$, которые билинейны по спиновым операторам и линейны по ϵ , сокращаются в последовательности MREV. Аналогично было найдено, что теперь

$$\text{MREV: } \bar{\mathcal{H}}_{D,\epsilon}^{(1)}(\text{MREV}) = 0. \quad (5.26)$$

Гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_{D,\gamma}^{(1)}$ описывает остаточное дипольное уширение линии в эксперименте WANUNA, возникающее при неправильной настройке сдвига фаз РЧ импульсов $+x$, $-x$, $+y$ и $-y$ точно на 90° друг относительно друга. Мы видим, что для оптимального разрешения РЧ поля импульсов $\pm x$ должны быть в среднем перпендикулярны РЧ полям импульсов $\pm y$.

Отсюда (а также и по другим, более практическим соображениям) следует, что было бы желательно сконструировать в многоимпульсных спектрометрах «квадратурное устройство» таким образом, чтобы у экспериментатора была возможность одновременно сдвигать фазы РЧ импульсов x и $-x$ относительно импульсов y и $-y$, и наоборот.

Гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_{D,\gamma}^{(1)}$ исчезает в восьмиимпульсном цикле MREV. В этом нет ничего удивительного, так как импульсы x и $-x$, которые определяют знак γ_i в уравнении (5.23), действуют противоположным образом в первом и во втором четырехимпульсных подциклах полного восьмиимпульсного цикла.

Интересно отметить, и это вызывает удовлетворение, что фазовые переходные процессы не приводят в первом порядке к остаточному дипольному уширению линии не только в четырехимпульсном эксперименте WANUNA [см. уравнение (5.25)], но и, конечно, в восьмиимпульсном эксперименте MREV. В то время как в выражение для среднего гамильтониана фазовых переходных процессов входит только разность $\alpha_i - \alpha_{tr}$ переходных процессов на передних и задних фронтах импульсов [см. уравнения (5.14) и (5.17)], в гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_{\text{off},\alpha}^{(1)}$ входит сумма $\alpha_i + \alpha_{tr}$. На первый взгляд это выглядит довольно

опасным, особенно для узкополосных устройств, в которых фазовые переходные процессы составляют значительную часть самих импульсов. Однако это только кажется опасным, а на самом деле это не так по двум причинам:

1) в гамильтониане $\bar{\mathcal{H}}_{\text{off}, \alpha}^{(1)}$ содержится в качестве сомножителя величина $\Delta\omega$ и

2) оператор $(I_x - I_y)$ «перпендикулярен» $(I_x + I_y + I_z)$.

Если расстройка $\Delta\omega$ невелика, гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_{\text{off}, \alpha}^{(1)}$ также мал, а если расстройка $\Delta\omega$ велика, гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_{\text{off}, \alpha}^{(1)}$ исчезнет вследствие нерезонансного усреднения.

Для последовательности MREV имеем

$$\text{MREV: } \bar{\mathcal{H}}_{\text{off}, \alpha}^{(1)} = \frac{1}{6} \Delta\omega \{3(\alpha_l - \alpha_{tr})(I_x - I_z) - (\alpha_l + \alpha_{tr})I_y\}. \quad (5.27)$$

Заметим, что и $(I_x - I_z)$, и I_y «перпендикулярны» оператору $I_x + I_z$, который определяет направление оси нерезонансного вращения в последовательности MREV. Следовательно, $\bar{\mathcal{H}}_{\text{off}, \alpha}^{(1)}$ (MREV) исчезнет в результате нерезонансного усреднения.

Может показаться удивительным, что гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_{\text{off}, \alpha}^{(1)}$ (MREV) зависит и от $(\alpha_l + \alpha_{tr})$, и от $(\alpha_l - \alpha_{tr})$, а гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_{\text{off}, \alpha}^{(1)}$ (WANUNA) зависит только от $(\alpha_l + \alpha_{tr})$. Формальная причина такого различия заключается в том, что среднее значение гамильтониана $\mathcal{H}_R^{\text{off}}(t)$ не равно нулю. По этой же причине перекрестные члены MREV, включающие $\mathcal{H}_R^{\text{off}}(t)$, не являются в общем случае суммами соответствующих членов последовательности WANUNA, в которых надлежащим образом выбраны знаки.

Этими замечаниями мы заканчиваем обсуждение импульсных ошибок и кратко остановимся на ошибках в синхронизации (скважностях) импульсов.

3. Ошибки в синхронизации импульсов

До сих пор мы молчаливо предполагали, что синхронизация импульсов в последовательностях MREV и WANUNA идеальна. Что будет, если это не так? Сначала мы снова рассмотрим последовательность WANUNA. Предположим, что, например, импульс $-x$ появляется на время δt позже (фиг. 5.13). Сразу ясно, что

$$\bar{\mathcal{H}}_D = (\delta t/t_c)(\mathcal{H}_D^z - \mathcal{H}_D^y) \neq 0. \quad (5.28)$$

Зададим теперь вопрос: сколь мало должно быть время δt , чтобы можно было пренебречь остаточным дипольным уширением линии из-за ошибок в синхронизации. Многоимпульсные

при переходе от одной интегральной схемы к другой. Разница в задержках в различных каналах вполне может достигать 20 нс, если не принять специальных мер предосторожности при разработке спектрометра.

Ошибки в синхронизации импульсов не столь угрожающи, как это кажется. На помощь снова приходит нерезонансное усреднение. Из уравнения (5.28) следует, что при нерезонансном усреднении в последовательности WANUNA гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_D$ исчезает, если расстройка $\Delta\omega$ достаточно велика.

Дело обстоит несколько сложнее с последовательностью MREV. Ошибки в синхронизации импульсов $+x$ и $-x$ компенсируются по полному циклу и, следовательно, не представляют опасности (фиг. 5.13, б). Ошибки в синхронизации импульсов $+y$ и $-y$ не компенсируются (фиг. 5.13, в). Если, например, импульсы y появляются позже на время $\delta\tau$, средний дипольный гамильтониан будет иметь вид

$$\bar{\mathcal{H}}_D(\text{MREV}) = 2(\delta\tau/t_c)(\mathcal{H}_D^y - \mathcal{H}_D^x). \quad (5.29)$$

Причина разной чувствительности импульсов $\pm x$ и $\pm y$ к ошибкам в синхронизации связана с тем, что в последовательности MREV импульсы $+x$ и $-x$ встречаются всегда парами, а импульсы $\pm y$ всегда сопровождаются импульсами иного сорта.

Нерезонансное усреднение в последовательности MREV уменьшает (примерно в 2 раза), но не убирает полностью остаточное дипольное уширение линии, возникающее из-за ошибок в синхронизации. Так же как и в случае дипольной поправки второго порядка $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ (см. § 2 настоящей главы), нерезонансное усреднение остаточного дипольного уширения линии, возникающего из-за ошибок в синхронизации, в последовательности MREV не столь эффективно, как в последовательности WANUNA.

Наконец, нам хотелось бы отметить, что описанные выше компенсационные схемы для углов поворота и фаз (если они правильно настроены!) компенсируют и ошибки в синхронизации импульсов. Читатель может в этом убедиться на основании фиг. 5.11 и 5.13.

§ 5. Какие факторы ограничивают разрешение в многоимпульсных экспериментах?

Мы рассмотрели восемь различных несовершенств в многоимпульсных последовательностях, которые можно подозревать в неблагоприятном влиянии на разрешение многоимпульсных

спектров твердых тел. За одним-единственным исключением, — уширение линии, возникающее из-за неоднородности РЧ поля, которая сопровождается зависимостью масштабного множителя от угла поворота, — мы всегда обнаруживали, что вредные эффекты могут быть так или иначе преодолены или «компенсированы».

В самом деле, мы достигли такого экспериментального уровня, что, насколько нам известно, результаты эксперимента уже не зависят заметным образом от импульсных несовершенств или неточностей в настройке. Это утверждение можно проверить, искусственно увеличивая различные известные импульсные несовершенства.

Так, мы обнаружили, что спектральное разрешение не изменяется сколько-нибудь заметным образом при изменении параметра t_w/τ от, скажем, 0,15 до 0,30, если мы всякий раз выбираем правильное значение угла поворота β_0 .

В тех случаях, когда использовался цикл, компенсирующий ошибки в угле поворота, например восьмимпульсный цикл MREV, мы также обнаружили, что результаты практически нечувствительны к этим ошибкам. Проверка заключалась в наблюдении сигнала при небольшом изменении мощности передатчика.

Точно так же, используя циклы, компенсирующие ошибки в углах поворота и в фазах импульсов, мы обнаружили, что отклик твердого образца на многоимпульсную последовательность практически не меняется при небольшом изменении фазы или ширины любого из восьми импульсов.

Это же самое справедливо и для фазовых переходных процессов: если в резонансном эксперименте или при небольших расстройках структура биений многоимпульсного сигнала очень чувствительна к несимметричным компонентам фазовых переходных процессов на переднем и заднем фронтах импульса, то ширины линий в нерезонансном эксперименте от них не зависят.

Наконец, мы искусственно ввели в последовательность WАНУНА ошибку в синхронизации, просто поместив кусок РЧ кабеля, соответствующий задержке около 30 нс, в цепь импульса —х. Судя по наблюдениям за многоимпульсным сигналом на экране осциллографа, ухудшения результатов не произошло.

Таким образом, мы приходим к заключению, что можно осуществить такую настройку многоимпульсных последовательностей, при которой импульсные несовершенства уже не будут отвечать за уширение линии, наблюдаемое в многоимпульсных спектрах.

Что же тогда лимитирует разрешение? К сожалению, на этот вопрос, кажется, нет простого общего ответа. (Надеюсь,

это заявление не просто утешительный вариант ответа: «Я не знаю».) Сейчас мы приведем эксперименты, в которых, судя по всему, прослеживаются факторы, лимитирующие разрешение.

*1. CaF_2 — первый из образцов,
содержащих только один сорт спинов*

CaF_2 — первый из образцов в ЯМР твердых тел, который содержит распространенные спины I с большим гиромагнитным отношением (^{19}F) и практически не содержит никаких других ядер с отличным от нуля спиновым квантовым числом. В большинстве, хотя и не во всех случаях, присутствием магнитных изотопов ^{43}Ca (естественное содержание 0,13%) можно пренебречь. В CaF_2 нет анизотропии экранирования ядер ^{19}F , так как симметрия их положений в решетке кубическая. Многие из того, что мы будем говорить о CaF_2 , справедливо также и для других соединений, содержащих преимущественно один сорт спинов. К этому классу, в частности, принадлежат все соединения, состоящие из кислорода, серы, углерода, кальция и либо фтора, либо водорода.

Рим и сотр. [8] провели тщательное исследование ширины линии или, иными словами, времени затухания в многоимпульсном эксперименте с CaF_2 , используя как четырехимпульсный цикл WАНУНА, так и восьмиимпульсный цикл MREV. Их результаты, касающиеся факторов, лимитирующих разрешение, таковы:

а. Если не использовать образцы эллипсоидальной (на практике — сферической) формы, то разрешение лимитируется искажениями внешнего поля $\mathbf{B}_{\text{st}}$, возникающими из-за отличной от нуля магнитной восприимчивости образца. Используя восьмиимпульсный цикл MREV, они получили в одном конкретном эксперименте следующие результаты:

сферический образец (диаметр 4 мм), ширина линии $\approx 0,4$ м. д.;

цилиндрический образец (диаметр 4 мм, длина 4,5 мм, ось перпендикулярна $\mathbf{B}_{\text{st}}$, ширина линии $\approx 1,1$ м. д.;

параллелепипед ($4 \times 4 \times 5$ мм, $\mathbf{B}_{\text{st}}$ перпендикулярно одной из граней), ширина линии $\approx 1,4$ м. д.

В ЯМР высокого разрешения в жидкостях вместо эллипсоидов обычно используются длинные цилиндры, которые значительно выходят за пределы приемной катушки. В ЯМР высокого разрешения в твердых телах, где из соображений РЧ мощности предпочитают пользоваться однокатушечными конфигурациями датчика, такой метод невозможен. Образцы, выступающие за РЧ катушку, будут обладать исключительно большой неоднородностью РЧ поля по своему объему. Таким образом, приходится ограничиваться в основном сферами. Сфери-

ческий образец CaF_2 можно легко приготовить и ориентировать(!), но приготовить и затем ориентировать сферу из нужных для работы монокристаллов органических соединений, которые часто бывают довольно мягкими, исключительно трудно.

Тем не менее в нашей последней работе [20] с монокристаллами ферроцена ($\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$) и трансдиодэтилена ($\text{C}_2\text{H}_2\text{I}_2$) мы пришли к выводу, что из-за влияния объемной восприимчивости следует изготавливать сферические образцы (и в конце концов мы с этим справились). Во-первых, мы хотели полностью использовать возможности нашего спектрометра по сужению линии и, во-вторых, надежно измерить тензоры протонных химических сдвигов в упомянутых соединениях (см. также п. 2 § 3 гл. 6).

б. Прямой механизм уширения линии, возникающей из-за неоднородности РЧ поля, начинает лимитировать разрешение при больших расстройках от резонанса. Вопрос состоит в том, что означают на практике слова «большие расстройки». Ответ зависит, с одной стороны, от однородности РЧ поля, а с другой, от ширины наблюдаемого спектра.

Для образцов типа CaF_2 , спектры которых содержат только одну линию, всегда можно выбрать такой сдвиг от резонанса, что неоднородность РЧ поля уже не будет основной причиной уширения линии. При работе на частотах 60 или 90 МГц это будет справедливо для всех протонных спектров, ширина которых обычно ≤ 30 м. д. Однако ситуация может измениться, если увеличить частоту, скажем, до 300 МГц. Ситуация также отличается для спектров ^{19}F даже на частотах 60 и 90 МГц потому, что ширина этих спектров гораздо больше (≈ 150 м. д.). По крайней мере некоторые из линий могут оказаться столь далеко от резонанса, что неоднородность РЧ поля может влиять на разрешение и даже лимитировать его.

в. В наиболее часто используемой области расстроек от резонанса (исключая очень маленькие и очень большие) разрешение лимитируется величиной τ . (При определении временной шкалы многоимпульсных последовательностей мы предпочитаем пользоваться временем τ , а не t_c , потому что в отличие от времени цикла t_c величина τ не зависит от сложности конкретной импульсной последовательности.) Рим и сотр. [8] измеряли время многоимпульсного спада свободной индукции в CaF_2 при времени τ , менявшихся от 4,2 до 9,2 мкс. Было обнаружено, что при расстройке $\Delta\omega = 2\pi \times 0,6$ кГц и $\tau > 5,3$ мкс время затухания изменяется как τ^{-4} . Если брать τ меньше 5,3 мкс, то время затухания уже не имеет такой резкой зависимости от τ , как раньше, а для $\tau < 4,8$ мкс оно практически не зависит от τ .

При увеличении расстройки $\Delta\omega$ до $2\pi \cdot 2,5$ кГц время затухания стало изменяться как τ^{-2} , а выход на плато уже не наблю-

дался даже при самых малых значениях τ , доступных в этом эксперименте.

Эти результаты интерпретировались следующим образом:

Средний гамильтониан и все поправки нечетного порядка равны нулю (см. § 1 настоящей главы). Первой не исчезающей чисто дипольной поправкой оказывается член $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$. Однако он уничтожается при нерезонансном усреднении (см. § 2 настоящей главы). Следовательно, чисто дипольная поправка низшего порядка, которая может проявляться в затухании сигнала, есть $\bar{\mathcal{H}}_D^{(4)}$. Она зависит от τ , как τ^4 , что соответствует наблюдаемой τ^{-4} зависимости времени затухания.

Выход на плато времени затухания при $\tau < 5,3$ мкс связан с другими эффектами, не зависящими от τ , такими, как неоднородность поля $\mathbf{B}_{st}$. Эти эффекты становятся конкурирующими в тех случаях, когда дипольное уширение линии в значительной степени подавлено многоимпульсной последовательностью.

При дальнейшем увеличении расстройки главную роль начинают играть перекрестные члены в $\bar{\mathcal{H}}^{(2)}$ между дипольным и нерезонансным гамильтонианами. Эти члены либо линейны, либо квадратичны по $\Delta\omega$ и в результате нерезонансного усреднения уничтожаются лишь частично. Они зависят от τ , как τ^2 , как и наблюдали Рим и сотр. при $\Delta\omega = 2\pi \cdot 2,5$ кГц. Добавим, что Гэрроуэй и сотр. [9] подвергли сомнению такое объяснение τ -зависимости в опытах Рима. Сами экспериментальные результаты Рима остаются тем не менее неоспоримыми.

Качественно они были подтверждены во многих экспериментах, например в наших с малоновой кислотой $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ [21]. Малоновая кислота кристаллизуется таким образом, что все молекулы оказываются магнитно-эквивалентными. Наименьшим межпротонным расстоянием является, вне всякого сомнения, расстояние между метиленовыми протонами. Обозначим соответствующий межъядерный вектор через $\mathbf{r}_m$. При некоторых ориентациях образца мы наблюдали исключительно узкие и хорошо разрешенные линии, а при других смогли получить только расплывчатое «пятно». Объяснение очень простое: диполь-дипольные взаимодействия зависят от ориентации образца и от расстояний между ядрами. Хорошо разрешенные спектры получаются при расположении вектора $\mathbf{r}_m$ почти под магическим углом к полю $\mathbf{B}_{st}$, а «пятно» — при $\mathbf{r}_m$, параллельном или почти параллельном $\mathbf{B}_{st}$.

Конечно, нужно использовать максимальным образом информацию, получаемую от благоприятных ориентаций кристалла. Заметим, что существует бесконечное множество ориентаций, при которых сохраняется значение магического угла между одним фиксированным в кристалле вектором, например $\mathbf{r}_m$ и $\mathbf{B}_{st}$.

Получаемая при таких оптимальных условиях информация достаточна для определения 5 из 6 независимых параметров симметричных тензоров экранирования [22]. Хаубенрайзер и Шнабель [23] провели в этом направлении эксперименты с $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а Колшуттер [22] использовал в экспериментах малоновую кислоту.

*2. KHSO_4 — пример соединения,
содержащего распространенные спины S
с небольшим гиромагнитным отношением*

Кристалл KHSO_4 исследовался Поллак-Штакурой и автором [24]. Основная цель работы заключалась в определении тензоров экранирования двух типов протонов, содержащихся в кристалле KHSO_4 , а многоимпульсные ширины линий изучались лишь постольку поскольку. Тем не менее мы считаем KHSO_4 модельным соединением, так как это — типичное вещество, содержащее распространенные спины S (калий) с небольшим гиромагнитным отношением.

В кристалле KHSO_4 все протоны связаны водородными связями; последних имеется два типа. К первому типу относятся две квазипараллельные водородные связи, связывающие две тетраэдрические группы SO_4 , в результате чего образуются димеры. Ко второму типу относятся водородные связи, связывающие тетраэдрические группы SO_4 в длинные цепи. Рассмотрим сначала димеры. Экспериментально было найдено, что полная ширина на полувысоте ($\delta\omega$) многоимпульсных линий, которые соответствуют протонам этого типа, равна примерно $2\pi \cdot 360$ Гц. Зависимость ширины линии от ориентации непосредственно не измерялась из-за сильного перекрытия линий, однако наблюдаемое изменение интенсивности линий примерно на 15% указывает на то, что ширины линий меняются таким же образом.

Пытаясь объяснить наблюдаемые ширины линий, мы рассчитали вклады во второй момент протонных линий от ионов K^+ . Существуют 8 ионов K^+ , расположенных на расстояниях от 3,41 до 5,47 Å от рассматриваемых протонов. Из-за того, что так много ионов K^+ находится на сравнимых между собой расстояниях, ожидалось, что второй момент лишь незначительно зависит от ориентации кристалла. Поэтому мы рассчитали только усредненное по ориентациям значение второго момента для порошка, отдельно учитывая все ионы K^+ на расстояниях менее 7 Å; более удаленные ионы предполагались равномерно распределенными по образцу. Предполагая далее гауссову форму линии и отсутствие саморазвязки (см. п. 5 § 6 гл. 4), мы нашли, что вклад в протонную многоимпульсную ширину линии от

ионов K^+ будет равен

$$\delta\omega_K = (2,36/\sqrt{3}) \langle \Delta\omega_K^2 \rangle^{1/2} = 2\pi \cdot 320 \text{ Гц.}$$

Множитель 2,36 возникает из-за предположения гауссовой формы линии, а $1/\sqrt{3}$ — многоимпульсный масштабный множитель для протон-калиевых дипольных взаимодействий. Полученная величина очень удачно согласуется с экспериментальным значением. Это говорит о следующем:

1) разрешение лимитируется протон-калиевыми диполь-дипольными взаимодействиями;

2) в $KHSO_4$ саморазвязка ионов K^+ неэффективна (что не удивительно).

Небольшая зависимость ширины линии от ориентации, очевидно, связана с остаточными протон-протонными диполь-дипольными взаимодействиями. Интенсивность линии четко достигает минимума (а ширина линии максимума), когда кристалл ориентирован так, что внешнее поле параллельно вектору, соединяющему два протона димера. Расстояние между ними равно 2,602 Å. В этой ориентации кристалла величина протон-протонного взаимодействия достигает максимального значения.

Для протонов цепи дело обстоит несколько иначе. В этом случае нет близкорасположенных соседних протонов, но есть ион калия на расстоянии всего лишь 2,826 Å. Расстояние до следующего ближайшего иона K^+ равно уже 3,440 Å. Мы снова рассчитали вклад ионов K^+ в протонную многоимпульсную ширину линии. Мы действовали, как и раньше, за исключением лишь того, что учли ориентационную зависимость второго момента, возникающую из-за взаимодействия с ближайшим ионом K^+ . Для остальных ионов K^+ мы снова рассчитали усредненное по ориентациям значение второго момента для порошка. Расчеты привели к значениям ширины линии $\delta\omega_K$, изменяющимся от $2\pi \cdot 304$ Гц (ион K^+ «виден» под магическим углом) до $2\pi \cdot 815$ Гц в наименее благоприятном случае (внешнее поле параллельно вектору $\mathbf{r}_{HK}$, соединяющему протон с ближайшим ионом K^+).

В эксперименте самые узкие линии несомненно получались при таких ориентациях, при которых вектор $\mathbf{r}_{HK}$ был направлен под магическим углом ($\delta\omega \approx 2\pi \cdot 300$ Гц). Ширина линии увеличивалась примерно в 2 раза, когда вектор $\mathbf{r}_{HK}$ оказывался параллельным $\mathbf{B}_{st}$. Полученные данные опять-таки являются лишь грубыми оценками из-за сильного перекрытия линий.

Из этих наблюдений можно сделать следующие выводы:

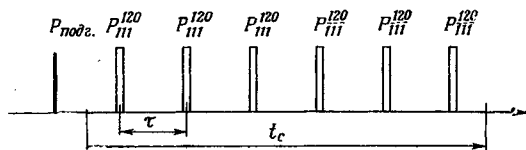
Разрешение, как правило, лимитируется $I-S$ дипольными взаимодействиями в тех случаях, когда исследуемый кристалл содержит распространенные спины S с небольшим гиромагнитным отношением (такие, как ^{39}K и ^{41}K) и когда нет самораз-

вязки спинов S . При этом разрешение может легко ухудшаться на порядок по сравнению с разрешением, получаемым в образце CaF_2 . Тем не менее разрешение оказывается все же достаточным для измерения тензоров экранирования ядер ^{19}F и даже ^1H с приемлемой точностью. Мы оценили пределы ошибок измерения тензоров экранирования протонов (четыре независимых тензора) в KHSO_4 ; они равны примерно $\pm 0,5$ м. д., в то время как величина анизотропии составляла около 30 м. д. Все тензоры экранирования в KHSO_4 приблизительно аксиально-симметричны. Ошибка в определении направления главных осей тензора была не более $\pm 2^\circ$.

§ 6. Дополнительные предложения по улучшению разрешения в ЯМР в твердых телах

1. Квазинепрерывное облучение

В предыдущем параграфе мы видели, что время τ часто бывает фактором, лимитирующим разрешение в многоимпульсных экспериментах. Существует несколько причин, по которым мы не можем в настоящее время сделать τ меньше 2 мкс в эксперименте типа WАНУНА. Одна из них заключается в величине



Фиг. 5.14. Шестиимпульсная последовательность. Вращение происходит вокруг направления $[111]$ вращающейся системы координат. Такая последовательность является импульсным аналогом эксперимента Ли — Гольдбурга [15] с периодическим обращением эффективного поля. Экспериментальные подробности можно найти в работе Хеберлена и Уо [11].

(стабильной) РЧ мощности, необходимой для поворота ядерных спинов на 90° за очень короткий промежуток времени. Другая связана с количеством тепла, выделяющимся в датчике.

Далее Меринг и Уо [25] отметили, что среднее значение РЧ мощности $P_{\text{ср}}$, поступающее в данный датчик ЯМР, при фиксированном τ уменьшается с увеличением ширины импульса $t_{\text{и}}$. В 1972 г. авторы еще не понимали, что когерентное усреднение в экспериментах типа WАНУНА происходит также и во время действия импульсов, и в качестве исходного пункта своих рассуждений выбрали шестиимпульсную последовательность [11] (фиг. 5.14).

При фиксированном τ среднее значение РЧ мощности, необходимой для этой последовательности, прямо пропорционально t_w^{-1} :

$$P_{\text{ср}} = P_{\text{пик}} \frac{t_w}{\tau}, \quad P_{\text{пик}} \sim B_1^2 \sim t_w^{-2},$$

и, следовательно, $P_{\text{ср}} \sim t_w^{-1}$. В предельном случае $t_w \rightarrow \tau$ требуется наименьшее значение РЧ мощности. С другой стороны, можно сказать, что при данном значении РЧ мощности наименьшая величина τ получается при $\tau \rightarrow t_w$.

Переход к такому пределу означает непрерывное облучение; однако это также означает, что теперь мы лишились удобной возможности наблюдать сигнал в промежутках между импульсами. Для преодоления этой трудности Меринг и Уо [25] предложили построить большой эффективный цикл из тщательно отобранных «усредняющих подциклов» с $t_w = \tau$, за которыми следует «наблюдательный цикл» с $t_w < \tau$. Они успешно выполнили один эксперимент такого типа и предложили несколько более изощренных схем [25].

Интерес к поискам повышения разрешения в твердых телах в этом направлении уменьшился, когда стало ясно, что последовательности типа WANUNA, включая последовательность MREV, также работают при конечных ширинах импульсов, вплоть до $t_w = \tau$. Напомним, однако, что переход к этому пределу нежелателен по причинам компенсации неоднородности РЧ поля (см. п. 1 в § 4 настоящей главы).

2. Симметризация

Мы уже видели, что многоимпульсные последовательности можно сконструировать таким образом, что за время цикла исчезает не только средний дипольный гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_D$, но также и поправка первого порядка (фактически исчезают все поправки нечетного порядка). В § 2 настоящей главы мы также кратко упомянули о возможности создания последовательностей, приводящих к

$$\bar{\mathcal{H}}_D = \bar{\mathcal{H}}_D^{(1)} = \bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} = 0.$$

Первую последовательность такого типа предложил Эванс ¹⁾. Его цикл показан на фиг. 5.15. Кроме всего прочего, цикл характерен тем, что содержит три различных промежутка времени.

Мэнсфилд [1] предложил другое решение, основанное на «симметризации». Чтобы понять смысл слова «симметризация», рассмотрим снова последовательность WANUNA. В следующей

¹⁾ См. примечание на стр. 127.

системе координат дипольный гамильтониан пробегает через такую последовательность состояний:

$$а) \mathcal{H}_D^z \mathcal{H}_D^y \mathcal{H}_D^x \mathcal{H}_D^x \mathcal{H}_D^y \mathcal{H}_D^z.$$

Последовательность WANUNA, или, как мы теперь будем говорить, последовательность «а» состояний гамильтониана, приводит к выражению

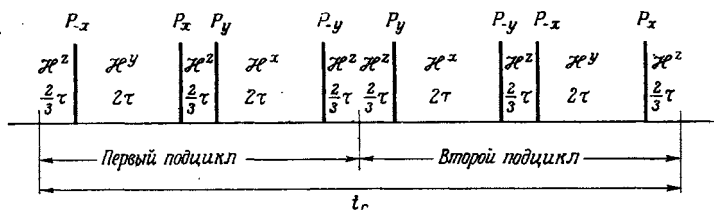
$$\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} \sim [(\mathcal{H}_D^z - \mathcal{H}_D^x), [\mathcal{H}_D^x, \mathcal{H}_D^y]]$$

[см. уравнение (5.1)]. Теперь предположим, что мы сконструировали многоимпульсные последовательности, в которых гамильтониан проходит через такие последовательности состояний:

$$б) \mathcal{H}_D^x \mathcal{H}_D^z \mathcal{H}_D^y \mathcal{H}_D^y \mathcal{H}_D^z \mathcal{H}_D^x,$$

$$в) \mathcal{H}_D^y \mathcal{H}_D^x \mathcal{H}_D^z \mathcal{H}_D^z \mathcal{H}_D^x \mathcal{H}_D^y.$$

Последовательности «б» и «в» получаются из последовательности «а» с помощью циклической перестановки индексов x, y, z .



Фиг. 5.15. Восьмиимпульсный цикл Эванса, который приводит к

$$\bar{\mathcal{H}}_D = \bar{\mathcal{H}}_D^{(1)} = \bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} = 0.$$

На этой фигуре восьмиимпульсный цикл Эванса изображен в симметричном виде; вследствие этого $\bar{\mathcal{H}}_D^{(3)} = 0$.

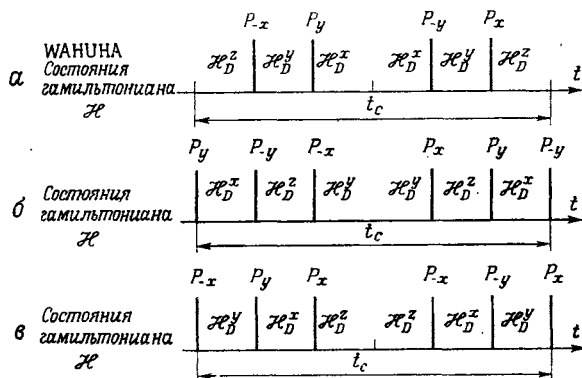
Гамильтониан $\mathcal{H}_D^{(2)}$, соответствующий последовательностям «б» и «в», легко выводится из уравнения (5.1) с помощью циклической перестановки индексов x, y, z . Сумма поправок второго порядка, соответствующих последовательностям «а» — «в», равна нулю. Формально мы уже сталкивались с подобной ситуацией при обсуждении нерезонансного усреднения (см. § 2 настоящей главы).

Теперь зададим вопрос: какие импульсные последовательности приведут к последовательностям «б» и «в»? Ответ очень простой — разновидности последовательности WANUNA, заключенные между импульсами P_y^{90} , P_{-y}^{90} и P_{-x}^{90} , P_x^{90} (фиг. 5.16).

Комбинация последовательностей «а» — «в» приводит к 16-импульсному суперциклу, который, очевидно, имеет такие же

свойства в нулевом порядке, что и последовательность WANUNA. Как и раньше, $\bar{\mathcal{H}}_D^{(1)} = 0$, но вдобавок мы теперь имеем и $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} = 0$. Вследствие того что гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ симметричен по $\bar{\mathcal{H}}(t_3)$ и $\bar{\mathcal{H}}(t_1)$, можно легко добиться такого же результата с несколько более простой 14-импульсной последовательностью [1].

Чтобы уничтожить следующую поправку $\bar{\mathcal{H}}_D^{(3)}$, а фактически и все поправки нечетного порядка, можно комбинировать варианты этих суперциклов, состоящих из различных перестановок модифицированных циклов WANUNA (см. фиг. 5.16), и



Фиг. 5.16. Импульсные последовательности, приводящие к циклическим перестановкам состояний гамильтониана.

в итоге получить симметричные гиперциклы, обладающие свойством

$$\bar{\mathcal{H}}_D = \bar{\mathcal{H}}_D^{(1)} = \bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} = \bar{\mathcal{H}}_D^{(3)} = 0.$$

Точно так же можно поступать, взяв за основу восьмиимпульсный цикл MREV или даже последовательности циклов MREV, некоторые из которых включают 270-градусные импульсы.

По некоторым причинам такие «занятия», по крайней мере в настоящее время, имеют в основном академический характер. Вот две экспериментальные причины:

1. Большая сложность последовательностей; укажем, однако, что с точки зрения электроники нет серьезных препятствий для создания таких последовательностей.

2. Недостаточное количество наблюдательных «окон». Этот недостаток не страшен в тех случаях, когда спектр состоит из одной линии, но имеет значение, если спектр занимает большой интервал частот.

Конечная ширина импульсов остается одним из открытых вопросов теории. Напомним, что разработка супер- и гиперциклов основана на предположении о бесконечно коротких РЧ импульсах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mansfield P.*, Journ. Phys., **C4**, 1444 (1971).
2. *Rhim W.-K., Elleman D. D., Vaughan R. W.*, Journ. Chem. Phys., **58**, 1772 (1973).
3. *Powles I. G., Mansfield P.*, Phys. Lett., **2**, 58 (1962).
4. *Powless I. G., Strange I. H.*, Proc. Phys. Soc., **82**, 6 (1963).
5. *Hausser R., Siegle G.*, Phys. Lett., **19**, 356 (1965).
6. *Siegle G.*, Zs. Naturforsch., **A21**, 1722 (1966).
7. *Bowman B.*, M. S. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1969, не опубликовано.
8. *Rhim W.-K., Elleman D. D., Vaughan R. W.*, Journ. Chem. Phys., **59**, 3740 (1973).
9. *Garroway A. N., Mansfield P., Stalker D. C.*, Phys. Rev., **B11**, 121 (1975).
10. *Waugh J. S., Huber L. M., Haeberlen U.*, Phys. Rev. Lett., **20**, 180 (1968).
11. *Haeberlen U., Waugh J. S.*, Phys. Rev., **175**, 453 (1968).
12. *Haeberlen U., Ellett J. D., Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **55**, 53 (1971).
13. *Ellett J. D.*, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1970, не опубликовано.
14. *Pines A., Waugh J. S.*, Journ. Magn. Resonance, **8**, 354 (1972).
15. *Lee M., Goldburg W. I.*, Phys. Rev., **140**, A1261 (1965).
16. *Tse D., Hartmann S. R.*, Phys. Rev. Lett., **21**, 511 (1968).
17. *Mehring M.*, Zs. Naturforsch., **A27**, 1634 (1972).
18. *Mansfield P., Haeberlen U.*, Zs. Naturforsch., **A28**, 1081 (1973).
19. *Rhim W.-K., Elleman D. D., Schreiber L. B., Vaughan R. W.*, Journ. Chem. Phys., **60**, 4595 (1974).
20. *Spiess H. W., Zimmermann H., Haeberlen U.*, Chem. Phys., в печати.
21. *Haeberlen U., Kohlschütter U., Kempf J., Spiess H. W., Zimmermann H.*, Chem. Phys., **3**, 248 (1974).
22. *Kohlschütter U.*, Ph. D. Thesis, University of Heidelberg, 1975.
23. *Haubenreisser U., Schnabel B.*, Proc. 1st Spec. Colloq., AMPERE. 1973 (1973), p. 140.
24. *Pollak-Stachura M., Haeberlen U.*, Journ. Magn. Resonance, в печати.
25. *Mehring M., Waugh J. S.*, Phys. Rev., **B5**, 3459 (1972).

6. ПРИЛОЖЕНИЯ МНОГОИМПУЛЬСНЫХ МЕТОДОВ

§ 1. Какие ядра подходят для исследования?

Основной задачей ЯМР высокого разрешения в твердых телах при использовании многоимпульсных методов является измерение тензоров экранирования при наличии сильных гомоядерных дипольных взаимодействий. В случае каких же ядер в твердых телах — из скромности добавим: со спином $I = 1/2$ — мы обычно сталкиваемся с последней ситуацией? Сначала будем рассматривать протоны.

1. Протоны

Протонная дипольная ширина линии в типичных органических и неорганических соединениях, содержащих кристаллическую воду, составляет примерно 20—60 кГц. Расщепления линий протонного резонанса, например, изолированных CH_2 -групп и молекул H_2O достигают соответственно 64 и 82,5 кГц. Диапазон протонных химических сдвигов, включающий анизотропию этих сдвигов, равен примерно 30 м. д. Напомним, что, за исключением некоторых особых случаев, диапазон изотропных протонных химических сдвигов в диамагнитных соединениях составляет только 12 м. д. 30 м. д. соответствует сдвигам линий на 1,8; 2,7 и 10,8 кГц для спектрометров, работающих на частотах соответственно 60, 90 и 360 МГц. Такие спектрометры уже стали или становятся в настоящее время стандартными.

Вследствие этого даже на спектрометрах, работающих на частотах 90 и 360 МГц, протонные сдвиги в твердых телах обычно не проявляются из-за дипольного уширения линии. Для измерения анизотропии протонного экранирования безусловно требуются многоимпульсные методы. В пользу такого утверждения говорит, в частности, то, что результаты измерений в растворах жидких кристаллов (практически это единственный альтернативный источник информации об анизотропии протонного экранирования) таковы, что авторы недавнего обзора [1] вынуждены считать их, «как правило, ненадежными».

Приведенные выше цифры говорят о том, что спектральное разрешение в имеющих практическое значение многоимпульсных экспериментах с протонами в твердых телах может быть гораздо хуже, чем в обычном ЯМР высокого разрешения в жидкостях. Вполне удовлетворительными оказываются ширины линий, превышающие 200 Гц, при условии, что спектры достаточно просты, т. е. содержат всего несколько линий.

Следует также отметить, что существуют соединения, в которых протоны или пары протонов находятся столь далеко друг от друга, что становится возможным непосредственно измерять тензоры протонного экранирования. В качестве примера приведем трихлоруксусную кислоту [2].

Следующими кандидатами для многоимпульсных экспериментов будут ядра ^{19}F .

2. Ядра ^{19}F

Во фторированных веществах наблюдаемые дипольные ширины линий несколько меньше, чем в соответствующих протонированных соединениях. В основном это происходит из-за больших межъядерных расстояний $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$. Самое большое дипольное расщепление пары линий, например в CF_2 -группе, достигает 33 кГц.

Главное отличие от протонов заключается в величине диапазона химических сдвигов и их анизотропий. Типичные значения анизотропии химического сдвига ядер ^{19}F составляют 150 м. д., хотя сообщалось и о величинах, превышающих 1000 м. д. (см. табл. X—XIII из обзора Эпплмана и Дейли [1]). Величина 150 м. д. соответствует сдвигам линий на 9; 13,5 и 54 кГц при использовании спектрометров с рабочей частотой соответственно 60, 90 и 360 МГц. Таким образом, диапазон химических сдвигов (и анизотропий этих сдвигов) ядер ^{19}F сравним или даже превышает дипольное ($^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$) уширение линий в том случае, если используются самые сильные магнитные поля, доступные в ЯМР. Даже небольшое подавление $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ дипольных взаимодействий с помощью какой-нибудь многоимпульсной последовательности уже приведет к обнаружению в простых случаях анизотропии химического сдвига ядер ^{19}F . Совершенно очевидно, что исследование более сложных соединений с очень сложными спектрами становится возможным при достижении более высокого разрешения.

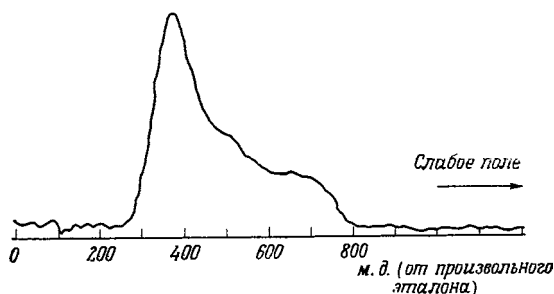
Пропуская ядра ^3He (ввиду их экзотичности) и ^{203}Tl , ^{205}Tl (ввиду их экзотичности и высокой токсичности), которые следуют в порядке уменьшения магнитных моментов, мы приступим к краткому рассмотрению ядер ^{31}P .

3. Ядра ^{31}P

С одной стороны, анизотропии химических сдвигов ядер ^{31}P , как правило, велики — несколько сот м. д. (см. табл. XIV¹⁾ в обзоре Эпплмана и Дейли [1]; см. также [4]). С другой сто-

¹⁾ Приведенная там величина $\Delta\sigma$ для P_4 является ошибочной; см. ниже, а также работу Спийса и сотр. [3].

роны, ядра ^{31}P в твердом теле расположены столь редко, что ширина спектров, обусловленная химическим сдвигом, значительно превосходит ^{31}P — ^{31}P дипольное уширение линии в умеренно сильных магнитных полях. В качестве примера на фиг. 6.1 показан спектр ^{31}P твердого белого фосфора, снятый при 25 К на частоте 92 МГц (использовалось стандартное преобразование Фурье). Такая частота соответствует величине магнитного поля,



Фиг. 6.1. Спектр ^{31}P твердого белого фосфора; $\nu_0 = 92$ МГц, $T = 25$ К, $\Delta\sigma = -405 \pm 15$ м. д. (Из работы Спийса и сотр. [3].)

равной «только» 5,3 Т (53 кГс), в то время как сейчас становятся обычными поля 8,5 Т!

Белый фосфор состоит из тетраэдров P_4 ; каждое ядро ^{31}P находится на оси симметрии 3-го порядка. В результате тензоры экранирования ядер ^{31}P аксиально-симметричны. Именно об этом и говорит фиг. 6.1. Анизотропия $\sigma^{\parallel} - \sigma^{\perp}$ составляет -405 м. д. При работе на 92 МГц этому соответствует более 37 кГц. Согласно расчетам спектра на ЭВМ, а также согласно теоретической оценке, основанной на втором моменте, дипольные ширины линий, из которых состоит спектр, порядка 2,5 кГц.

Джибби и сотр. [5] сняли спектры ^{31}P монокристаллов P_4S_3 на частоте 98 МГц. И в этом случае диапазон химических сдвигов снова превышал дипольные ширины линий.

Приведенные примеры типичны, и интересующимся анизотропией экранирования ядер ^{31}P следует беспокоиться о многоимпульсных методах только в сложных случаях, когда действительно требуется очень высокое разрешение. Как правило, гораздо проще и в конце концов гораздо дешевле купить сверхпроводящий соленоид и иметь дело с обычной фурье-спектроскопией.

Все, что мы говорили о ядрах ^{31}P , будет тем более справедливо для всех ядер со спином $1/2$ и меньшими магнитными моментами. Таким образом, мы можем в конце концов заключить, что многоимпульсные методы, сужающие линию, действительно

необходимы для измерения тензоров химического сдвига протонов и уже в меньшей степени — ядер ^{19}F .

Не следует, однако, считать, что многоимпульсные методы совсем не применялись на других ядрах.

Например, Меринг и Рабер [6] применили такие методы при изучении порошков металлического ^{27}Al ($I = \frac{5}{2}$) и ^9Be ($I = \frac{3}{2}$) и получили очень точные значения изотропных найтовских сдвигов.

§ 2. Применение многоимпульсных методов к исследованию ядер ^{19}F

Совсем недавно Эпплман и Дейли написали статью [1], посвященную анизотропиям ядерного магнитного экранирования и объемной магнитной восприимчивости; в ней они сделали обзор применений многоимпульсных методов, сужающих линию, для изучения ядер ^{19}F . Мы рекомендуем читателю ознакомиться с этой статьей. В ней содержится следующее:

1) информация о других экспериментальных подходах к изучению анизотропии химических сдвигов, таких, как жидко-кристаллические растворы, молекулярные пучки, а также методы двойного резонанса, вторые моменты, релаксационные методы и т. д.;

2) исчерпывающий список тензоров и анизотропий химических сдвигов ^{19}F , с одной стороны, рассчитанных методом *ab initio*, а с другой стороны, измеренных экспериментально (включены все результаты, полученные вплоть до 1972 г.);

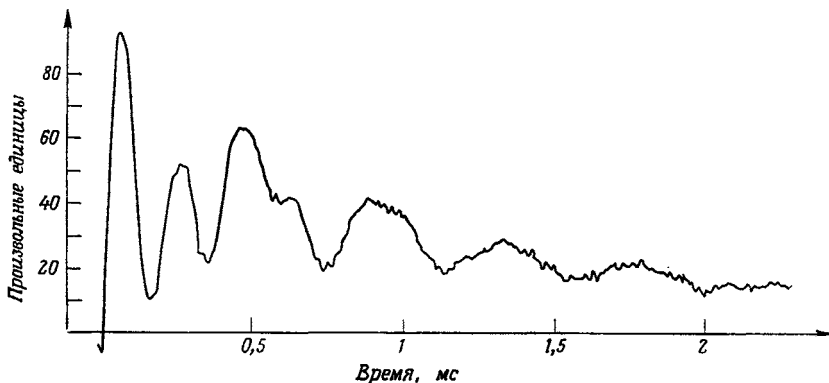
3) сведения о современном состоянии расчетов *ab initio* тензоров ядерного магнитного экранирования.

Мы не беремся делать новый обзор данной области исследований; вместо этого мы ограничимся некоторыми характерными примерами применения многоимпульсных методов.

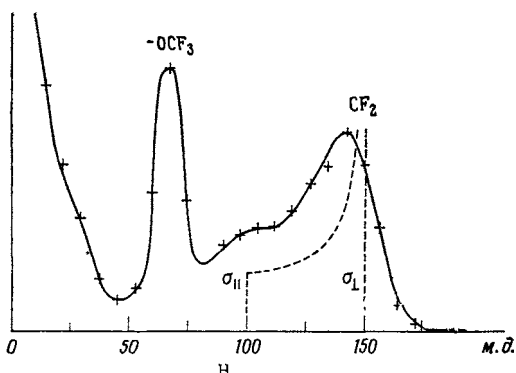
1. «Исторический пример». Первое измерение химического сдвига в твердом теле с помощью многоимпульсных методов

Хотя еще в конце 1967 г. в группе ЯМР Массачусетского технологического института (МТИ) нам удалось с помощью последовательности WALT16 сузить резонансную линию ^{19}F в CaF_2 до 100—200 Гц, однако лишь в конце следующего года мы смогли впервые получить биения в многоимпульсном отклике твердого образца (фиг. 6.2) и, следовательно, спектр с разрешенными пиками (фиг. 6.3). В качестве образца был взят сополимер тетрафторэтилен/перфторметилвиниловый эфир

(ТФЭ/ПФМВЭ). Нам удалось определить изотропные химические сдвиги ядер ^{19}F в OCF_3 и CF_2 -группах. Мы также попытались вычислить анизотропию сдвига ^{19}F в CF_2 -группе. Получен-



Фиг. 6.2. Сигнал ЯМР от сополимера ТФЭ/ПФМВЭ в эксперименте типа WALT-16. Последовательность состояла из примерно 100 четырехимпульсных циклов. (Из работы Эллетта и сотр. [7].)



Фиг. 6.3. Преобразование фурье-сигнала, показанного на фиг. 6.2. (Из работы Эллетта и сотр. [7].)

ный результат (≈ 50 м.д.) не имеет, однако, большого значения ввиду отсутствия информации о молекулярных движениях. Решающее продвижение в исследовании анизотропии химических сдвигов было достигнуто в 1970 г. в серии работ, в которых изучались порошки перфторированных соединений.

2. Порошки перфторированных соединений

Эти исследования были выполнены в группе ЯМР МТИ [8]. Были даны классические примеры спектров порошков, соответствующих аксиально-симметричным (C_6F_6 ; фиг. 2 из работы Ме-

ринга и сотр. [8]) и неаксиально-симметричным (фторанилин, $C_6F_4O_2$; фиг. 1 из работы [8]) тензорам экранирования. Авторам удалось определить главные значения составляющих тензоров экранирования ^{19}F в целом ряде соединений с беспрецедентной точностью. Это обстоятельство заслуживает внимания, так как большинство попыток определить анизотропию тензоров экранирования (а это менее сложная задача, чем измерение главных компонент тензоров экранирования!) в основном с помощью жидкокристаллических растворов сопровождается таким количеством неопределенностей, что сами эти попытки выглядят тщетными. И действительно, обсуждение анизотропии тензоров экранирования ^{19}F Эпплмана и Дейли [1] главным образом посвящено этим вопросам.

Наиболее интересные характерные особенности результатов исследования порошков методом многоимпульсного ЯМР ^{19}F следующие:

а. Тензоры экранирования ^{19}F в общем случае не являются аксиально-симметричными, как это до сих пор часто предполагалось. Например, в тефлоне $[CF_2]_n$ главные значения составляющей σ с нулевым шпуром $\sigma^{(2)}$ будут соответственно -80 , $+21$ и $+59$ м. д.

б. Главные значения компонент экранирования ^{19}F в сходных соединениях часто оказываются очень близкими. Как мы сейчас увидим, это правило не является абсолютным. Примеры, касающиеся групп CF_3 и ароматических систем, даны в табл. 6.1 [8, 9, 10].

Таблица 6.1

Главные компоненты экранирования ядер ^{19}F в группах CF_3 и ароматических системах *)

	$\sigma_{xx}^{(2)}$	$\sigma_{yy}^{(2)}$	$\sigma_{zz}^{(2)}$	Литература
$(CF_3CO)_2O$ ($T = 40K$)	-75	-1	+76	[8]
CF_3COOAg **) ($T = 83K$)	-67	-3	+70	[9]
Гексафторбензол	-51,7	-51,7	+103,4	[8]
Перфторнафталин	-50	-50	+100	[8]
Перфторбензофенон	-66	-31	+97	[8]
Перфтордифенил	-45	-45	+90	[8]
Тетрафторфталат калия	-64	-48	+89	[10]

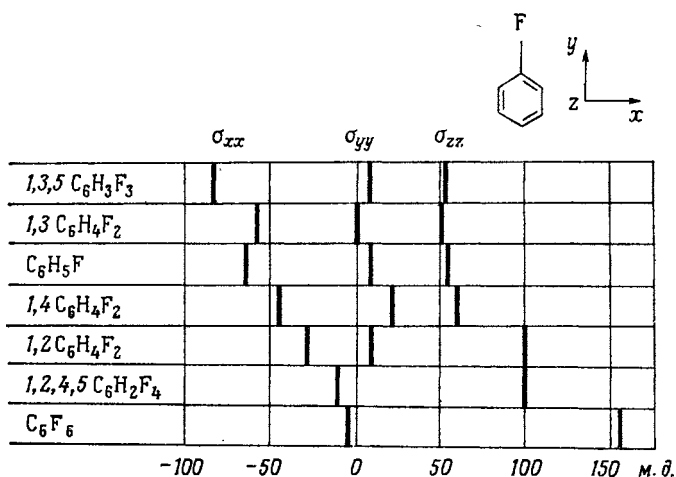
*) В таблице даны главные компоненты тензора $\sigma^{(2)}$, являющегося симметричной составляющей с нулевым следом тензора σ .

**) Монокристалл этого соединения изучался Гриффином и сотр. [9], см. также п. 3 § 2 настоящей главы

в. В соединениях, которые по общему мнению очень похожи друг на друга, наблюдается поразительное различие главных значений компонент экранирования ^{19}F (см. табл. 6.2).

Таблица 6.2

Главные компоненты экранирования ядер ^{19}F
во фторированных бензолах *)



*) Из работы Меринга и сотр. [53], стр. 35. Определение главных направлений экранирования проводилось в соответствии с результатами исследования монокристалла перфторфталата [10].

Из данных, приведенных в табл. 6.2, приходится сделать следующие выводы. Каждый атом ^{19}F в ортоположении сдвигает zz -компоненту примерно на 50 м. д. На величину σ_{zz} заметным образом не влияет, где находится атом — в пара- или метаположении. Величина σ_{yy} (компонента вдоль направления связи) довольно нечувствительна к любому виду замещения, а компонента σ_{xx} меняется постепенно. Ясно, что так же должно меняться среднее или изотропное значение химического сдвига. Такое измерение известно в течение последнего времени под названием ортоэффекта [11, 12]. До сих пор не было теории, удовлетворительно объясняющей ортоэффект.

г. Качество полученных результатов столь хорошее, что следующий вопрос не только имеет смысл, но и крайне необходим: какая информация содержится в главных значениях компонент экранирования о соединениях и, возможно, об их электронном

строении? В конце концов получение информации об электронных состояниях является одной из причин измерения тензоров экранирования!

Меринг и сотр. попытались проанализировать некоторые из своих результатов в рамках теории валентности [11], которая связывает так называемые парамагнитные составляющие (см. п. 3 § 2 настоящей главы) главных значений компонент тензора экранирования с «заселенностями» p -орбиталей атомов фтора. Эти заселенности в свою очередь связаны с числом двойных связей (ρ), ионным характером (I) и степенью sp -гибридизации (s) связи C—F. Из чисел, приведенных Мерингом и сотр. [8] для ($I + s - I \cdot s$), следует, что в гексафторбензоле, перфторнафталине, фторанилине, тефлоне и т. д. C—F-связи либо почти чисто ионные, либо почти чисто двойные. Очевидно, что оба последних следствия не могут быть приняты. Таким образом, можно сделать основной вывод о том, что теория валентности в формулировке Карплуса и Даса [11] не подходит для описания главных значений компонент экранирования ^{19}F . Попытаемся понять, почему это так. Во-первых, очень трудно разделить экспериментальные величины σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} на их «парамагнитные» и «диамагнитные» составляющие. Способ, с помощью которого Меринг и сотр. решили эту задачу, напоминает выбор начала отсчета в температурной шкале Фаренгейта¹⁾. Они предположили, что самое большое значение химического сдвига, известное к 1971 г. (σ_{zz} для C_6F_6), связано исключительно с диамагнитным экранированием ($\sigma^{(d)}$) и что это значение можно принять в качестве первого приближения для величины $\sigma^{(d)}$ и для всех остальных соединений рассматриваемого ряда. Во-вторых, и это гораздо более важно, сама теория Карплуса и Даса содержит в себе недостатки, так как в ней пользуются так называемым замкнутым приближением. В этом приближении всем возбужденным электронным состояниям молекулы приписывается одна-единственная «средняя» энергия возбуждения.

В настоящее время из анализа некоторых тензоров экранирования ядер ^{13}C [13] мы уже знаем, что величины $\sigma_{xx}^{(p)}$, $\sigma_{yy}^{(p)}$, $\sigma_{zz}^{(p)}$ и в особенности разности между ними тесно связаны только с одним или самое большее с очень немногими возбужденными электронными состояниями и их энергиями возбуждения. В таких случаях любая теория, основанная на замкнутом приближении, не работает. Можно с уверенностью ожидать, что аналогичная ситуация наблюдается для ядер ^{19}F и других ядер во многих соединениях.

¹⁾ В качестве нулевой температуры Фаренгейт выбрал самую низкую температуру, которую удастся получить, смешивая воду, лед и хлористый аммоний.

д. В общем случае изучение порошков позволяет обнаружить лишь главные значения компонент экранирования, но не направления главных осей. Даже если эти направления определены из соображений симметрии, все равно при исследовании порошков невозможно определить, каким именно направлениям главных осей соответствуют данные главные значения компонент, за исключением тех случаев, когда симметрия тензора σ определяется кристаллической симметрией (через интересующее ядро проходит ось симметрии 3-го или более высокого порядков).

При изучении гексафторбензола C_6F_6 мы сталкиваемся с особым случаем, когда такая симметрия может возникать или исчезать при изменении температуры образца.

Направления главных осей тензора экранирования ^{19}F в C_6F_6 определяются молекулярной симметрией: одна ось перпендикулярна плоскости молекулы и, следовательно, параллельна молекулярной оси симметрии C_6 , другая параллельна $C-F$ -связи, которая является осью симметрии C_2 , а третья с необходимостью перпендикулярна им обоим. При 200 К Меринг и сотр. [8] получили характеристики аксиально-симметричного тензора экранирования из спектров поликристаллического C_6F_6 . Это неудивительно, так как известно, что при этой температуре молекулы C_6F_6 совершают быстрые вращения вокруг их оси симметрии 6-го порядка. Параллельная компонента тензора $\sigma_{\parallel}$ («плечо» в спектре поликристалла) является главным значением тензора экранирования и с необходимостью соответствует оси симметрии C_6 . Перпендикулярная компонента $\sigma_{\perp}$ (пик в спектре порошка) является средним значением двух компонент, лежащих в плоскости молекулы. Эксперимент был повторен при 40 К, когда вращения замедлились до такой степени, что с точки зрения экранирования молекулы можно было считать неподвижными. Неожиданно многоимпульсный спектр при 40 К оказался совершенно таким же, как и при 200 К. Отсюда следует, что компоненты экранирования, лежащие в плоскости, равны друг другу (в пределах точности эксперимента) и что тензор экранирования ^{19}F в C_6F_6 аксиально-симметричен. Ось симметрии, однако, не совпадает с направлением химической связи, а является осью симметрии 6-го порядка всей молекулы. Заметим, что симметрия положения ядер ^{19}F в молекуле C_6F_6 не включает в себя никакой оси симметрии 6-го порядка и этот результат нельзя было получить из соображений симметрии. Случай C_6F_6 является, однако, совершенно исключительным.

В общем случае для определения главных направлений тензора экранирования необходимо изучать монокристаллы.

3. Изучение монокристаллов

Тензоры экранирования ^{19}F изучались многоимпульсными методами в монокристаллах следующих соединений:

CaF_2 : неинтересный случай, так как симметрия положений атомов ^{19}F в кристалле кубическая;

MgF_2 , ZnF_2 : Стейси и сотр. [14], Воэн и сотр. [15];

трифторацетат серебра: Гриффин и сотр. [9];

тетрафторфталат калия: Гриффин и сотр. [10].

а. Соединения MgF_2 , ZnF_2 [14, 15]

Монокристаллы MgF_2 и ZnF_2 изоморфны. Симметрия положений атомов ^{19}F есть C_{2v} , вследствие этого можно определить все три направления главных осей из соображений симметрии. Экспериментатору остается только измерить величины σ_{xx} , σ_{yy} и σ_{zz} и поставить им в соответствие направления главных осей.

Первую задачу можно решить непосредственно, получая угловые зависимости спектров при вращении вокруг какой-нибудь подходящей оси (см. § 2 гл. 3). Именно это проделали Стейси и сотр. [14] и Воэн и сотр. [15]. Они получили значения компонент σ_{xx} , σ_{yy} и σ_{zz} , равные 13, 28 и 43 м. д. для MgF_2 и 15, 38 и 59 м. д. для ZnF_2 (относительно жидкого гексафторбензола).

При решении второй задачи мы сталкиваемся с уже знакомой трудностью. Если компоненту σ_{xx} можно с уверенностью отнести к оси C_2 , то для компонент σ_{yy} и σ_{zz} нет однозначного решения. Причина заключается в том, что в монокристалле MgF_2 (так же, как и в ZnF_2) существует два магнитно-эквивалентных, но кристаллографически эквивалентных положения атомов фтора и оказывается, что ось y в одном положении совпадает с осью z в другом. Так как в общем случае невозможно установить чисто экспериментальным образом, какому из положений в кристаллической решетке соответствует каждая из двух линий в спектрах, то, следовательно, невозможно чисто экспериментально отнести компоненты σ_{yy} и σ_{zz} . На самом деле Воэн и сотр. [15] проводят отнесение, но оно вытекает из теоретических соображений, т. е. основано на совершенно иных принципах, чем отнесение компоненты σ_{xx} .

б. Трифторацетат серебра [9]

Триформетильные группы в трифторацетате серебра (CF_3COOAg) исследовались в группе ЯМР МТИ как при комнатной температуре, так и при 40 К. При комнатной температуре CF_3 -группы быстро вращаются вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ таким образом, что можно измерить лишь частично усредненные тен-

зо́ры экранирования. При 40 К вращения почти полностью заморожены. Исследование CF_3 -групп чрезвычайно интересно по следующим причинам.

При 40 К в монокристалле CF_3COOAg атомы F CF_3 -групп магнитно-неэквивалентны. В действительности существуют две магнитно-неэквивалентные, но кристаллографически эквивалентные группы CF_3 . Однако это не столь важно, и мы сосредоточим наше внимание только на одной из групп CF_3 . Атомы F в этой группе не только магнитно-, но и кристаллографически неэквивалентны. Более того, не существует соображений симметрии, по которым можно было бы предсказать направление какой-нибудь одной главной оси тензора экранирования какого-нибудь одного из атомов F. Короче говоря, тензоры экранирования атомов F CF_3 -групп в CF_3COOAg совершенно независимы и никакую информацию о них нельзя получить заранее из соображений симметрии.

Конечно, «химическая» и «физическая» интуиция подсказывает нам, что эти тензоры экранирования должны быть примерно одинаковыми. В конце концов, атомы F в изолированных CF_3 -группах кристаллографически эквивалентны, и нам кажется, что объединение CF_3 -групп в димеры $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ в довольно свободной кристаллической решетке не должно заметно изменить тензоры экранирования.

Обратимся теперь к экспериментальным результатам Гриффина и сотр. [9]. В этой работе при 40 К были получены следующие главные значения компонент экранирования (относительно CaF_2) и анизотропий атомов фтора, обозначенных через F1, F2, F3:

	σ_{xx} , м. д.	σ_{yy} , м. д.	σ_{zz} , м. д.	$\Delta\sigma \left[= \sigma_{zz} - \frac{1}{2} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right]$, м. д.
F1	-64,3	-4,3	+60	94,3
F2	-75,0	+1,9	+73,1	109,7
F3	-73,6	-6,6	+80	120,1

Наибольшее экранирование происходит вдоль направления, приблизительно параллельного соответствующей C—F-связи (углы между ними равны 9,7; 11,5 и 7,8° для соответственно атомов F1, F2 и F3). Наименее экранированные направления приблизительно перпендикулярны соответствующим плоскостям C—C—F.

Мы видим, что главные значения компонент отличаются друг от друга, причем это отличие между ними достигает 20 м. д., а между анизотропиями — более 25 м. д. при собствен-

ной величине анизотропии 120 м. д. Такие расхождения данных безусловно следует считать заметными.

Почему эти расхождения столь велики? Честно говоря, мы не знаем, хотя Гриффин и сотр. указали на по крайней мере возможную причину их появления. Наиболее заметные отличия возникают между атомом F1, с одной стороны, и атомами F2, F3 — с другой. Гриффин и сотр. предположили, что отличия в экранировании возникают из-за заслоненного положения атома F1 по отношению к одному из атомов кислорода карбоксильной группы. В настоящее время приходится только мечтать об объяснениях на более высоком уровне!

Существует еще одна причина для изучения CF_3 -групп в твердых телах. В сознании почти каждого химика глубоко укоренилось представление о том, что в спектрах ЯМР скалярное J -взаимодействие в CF_3 -группах не наблюдается. Однако условие ненаблюдаемости J -взаимодействия между атомами фтора — магнитная эквивалентность этих атомов — не выполняется в жестких кристаллических решетках и, следовательно, J -взаимодействие оказывается в принципе наблюдаемым. Тем не менее в данном эксперименте это взаимодействие не наблюдалось, возможно, из-за того, что константы взаимодействия были слишком малы для имевшегося спектрального разрешения.

в. Тетрафторфталат калия [10]

В изолированных молекулах монофтор-, 1,3,5-трифтор- и гексафторбензола все направления главных осей тензора экранирования определяются молекулярной симметрией. В случае, например, 1,2-дифторбензола определено только одно направление. Оно перпендикулярно плоскости молекулы. Что можно сказать о двух других направлениях? Приведенные выше результаты исследования трифторметильных групп заставляют нас проявлять осторожность при выдвижении предположений.

Монокристаллы фторированных бензолов очень трудно исследовать из-за их низких точек плавления и сложной кристаллической структуры. С другой стороны, монокристалл тетрафторфталата калия удобен для изучения: точка плавления лежит выше комнатной температуры и все молекулы магнитно-эквивалентны. При исследовании этого соединения Гриффин и сотр. обнаружили, что для обоих типов атомов фтора (обозначенных на фиг. 6.4 через F1 и F2) перпендикуляры к плоскости молекулы и соответствующие C—F-связи действительно очень близки к главным направлениям тензора экранирования ^{19}F . При этом третье главное направление определяется перпендикуляром к направлению связи, лежащим в плоскости молекулы. Как для атомов F1, так и для атомов F2 перпендикуляр

к плоскости молекулы соответствует направлению наибольшего экранирования, направление С—F-связи занимает в этом смысле промежуточное положение, а перпендикуляр к связи, лежащий в плоскости молекулы, определяет направление наименьшего экранирования. Эти результаты подтверждают отнесения в табл. 6.2 для ди- и тетрафторзамещенных бензолов.

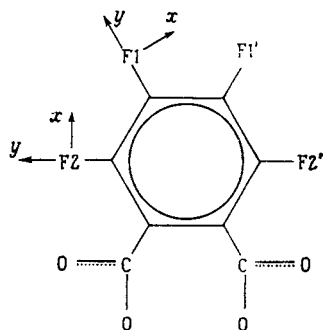
Фиг. 6.4. Аннион тетрафторфталата. Значения главных компонент экранирования (в м.д.) относительно жидкого C_6F_6 составляют

$$\sigma_{xx}(1) = -58, \sigma_{xx}(2) = +73,$$

$$\sigma_{yy}(1) = -47, \sigma_{yy}(2) = -55,$$

$$\sigma_{zz}(1) = +94,5, \sigma_{zz}(2) = +63.$$

(Из работы Гриффина и сотр. [10].)



Мы завершим наше обсуждение многоимпульсных исследований монокристаллов ^{19}F одним замечанием.

г. Замечания по поводу работы с порошками

За очень редкими исключениями точные значения главных компонент экранирования можно получить при исследовании порошков только в тех случаях, когда все ядра, дающие вклад в спектры ЯМР, занимают кристаллографически эквивалентные положения. Только в этих случаях мы можем анализировать спектры порошков, пользуясь единственным набором значений главных компонент.

Далее, в природе существует очень мало таких «систем», в которых ядра ^{19}F удовлетворяют этому условию. Таким образом, очень немногих соединений в виде порошка оказываются пригодными для изучения. В этой ситуации приходится, утрачивая до некоторой степени строгость рассуждений, предполагать, что все ядра занимают эквивалентные положения в изолированной молекуле или даже что все ядра, образующие одинаковые связи (как атомы F в тетрафторфталате калия), имеют достаточно близкие значения главных компонент экранирования; это позволяет анализировать спектры порошков, пользуясь единственным набором главных компонент экранирования.

В некоторых исследованиях порошков, о которых шла речь в п. 2 § 2 настоящей главы, молчаливо делалось такое предположение. Исследование доступных монокристаллов научило нас (помимо всего прочего) подходить с большой осторожностью

к различным предположениям и всегда быть готовыми к тому, что они могут привести к неверным выводам.

4. Изучение молекулярных движений многоимпульсными методами

Изучение молекулярных движений в твердых телах методами ЯМР традиционно связано с измерениями спин-решеточной релаксации зеемановской энергии (T_1), зеемановской энергии во вращающейся системе координат ($T_{1\rho}$), дипольной энергии (T_{1D}), а также вторых моментов резонансных линий. Эти методы не очень специфичны по отношению к различным видам движений. При каждой данной температуре и частоте спектрометра можно измерить только одно значение какой-либо величины, характеризующей систему.

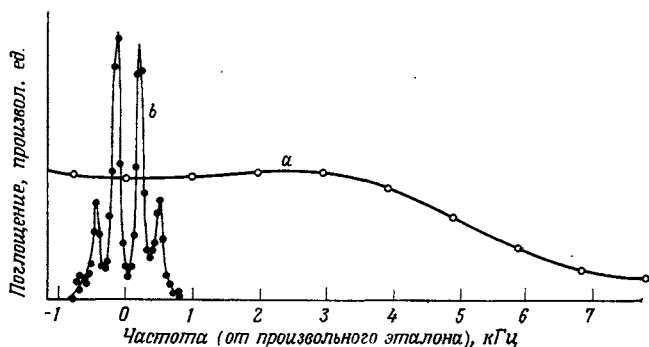
Исследование формы линий в спектрах порошков может быть гораздо более информативным: при каждой температуре измеряется вся функция $g(\omega)$. Функция $g(\omega)$ содержит определенную информацию о молекулярных движениях, если она определяется преимущественно внутримолекулярными или даже двухчастичными эффектами, такими, как анизотропия химического сдвига. В противоположность этому дипольные эффекты обусловлены, как правило, почти в равной степени внутри- и межмолекулярными взаимодействиями и редко бывают чувствительны к ориентациям и движениям отдельной молекулы. Это подтверждается некоторыми недавними исследованиями молекулярных движений, в которых либо использовались «сильные» магнитные поля порядка $6T \approx 60$ кГц для получения больших (по абсолютной величине) значений химических сдвигов и анизотропий сдвигов ядер ^{31}P и ^{13}C [3], либо делались попытки подавить в твердом теле взаимодействия между ядрами ^{13}C и протонами [16].

Примером успешного использования многоимпульсных методов для сужения линии ЯМР ^{19}F и получения спектрального разрешения, необходимого для изучения молекулярных движений, является перфторциклогексан C_6F_{12} [17, 18].

На фиг. 6.5 показаны обычный (а) и многоимпульсный (б) спектры C_6F_{12} при 200 К. Многоимпульсный спектр приблизительно соответствует АВ-квартету, что говорит о наличии различно взаимодействующих атомов фтора, находящихся в аксиальном и экваториальном положениях ($\delta = 18,2$ м. д., $J = 284$ Гц). Многоимпульсный спектр при 200 К не содержит никакой информации об анизотропии химического сдвига. Это связано с быстрыми вращениями молекул C_6F_{12} (они имеют сферическую форму), находящихся в узлах кристаллической решетки. Такие вращения подавляют дипольные взаимодействия

лишь частично. Например, некоторые межмолекулярные диполь-дипольные взаимодействия остаются не зависящими от времени и приводят к широкому неразрешенному спектру (*a*) на фиг. 6.5.

Аксиальные и экваториальные атомы фтора меняются местами при инверсии молекул C_6F_{12} типа кресло — кресло. Высокая скорость инверсий при $T \geq 267$ К приводит к превращению квартета в одиночную линию.



Фиг. 6.5. Спектры ЯМР ^{19}F твердого C_6F_{12} при 200 К. *a* — нормальный спектр, полученный с помощью преобразования Фурье спада свободной индукции, указывающий на наличие заторможенных молекулярных движений *in situ*; *b* — многоимпульсный спектр, снятый в тех же условиях. Такой спектр свидетельствует об отсутствии молекулярных инверсий. (Из работы Эллетта и сотр. [17]. Перепечатано с разрешения Jougn. Amer. Chem. Soc., 92, 411 (1970). Авторские права принадлежат Американскому химическому обществу.)

Температурные исследования превращения квартета в одиночную линию позволили Эллетту и сотр. [18] измерить зависимость скорости инверсии от температуры и связанные с ней энтальпии и энтропии активации.

§ 3. Применение многоимпульсных методов к исследованию протонов

За последние два десятилетия изотропные химические сдвиги протонов стали стандартным источником информации для химиков-органиков и многие тысячи протонных «сдвигов» были измерены с фантастической точностью. Однако до самого последнего времени сведения об анизотропии протонных сдвигов или о тензорах протонных сдвигов были очень скудны.

В обзоре 1974 г., посвященном анизотропиям магнитного экранирования, Эпплман и Дейли [1] описывали ситуацию таким образом:

«1. Оказалось, что самый распространенный способ определения протонных анизотропий — метод жидкокристаллических растворов, — как правило, ненадежен из-за больших экспериментальных ошибок и маленького диапазона протонных сдвигов.

2. Другие методы также не приспособлены для точного определения анизотропий.

3. Теоретические расчеты *ab initio*, как правило, менее успешны для протонного экранирования, чем для других, упомянутых выше ядер (т. е. ^{13}C , ^{19}F , $^{14,15}\text{N}$, ^{17}O , ^{31}P)».

Говоря «другие методы», Эпплман и Дейли, очевидно, имели в виду, в частности, многоимпульсные методы. Насколько нам известно, после завершения обзора Эпплмана и Дейли в области жидкокристаллических методов не было осуществлено никакого прорыва. Однако успехи многоимпульсных методов в объяснении тензоров протонных химических сдвигов стали очень заметными, и мы надеемся, что следующие страницы убедят в этом читателя. Кроме того, по крайней мере качественное осмысливание экспериментальных результатов в случае протонов оказывается чаще проще, чем в случае других ядер, таких, как ^{13}C и ^{19}F .

1. Первый обзор анизотропий протонных сдвигов. Исследования порошков

Изотропные протонные химические сдвиги характеризуют химические связи, находящиеся в непосредственной близости от соответствующих протонов. Сама возможность создания диаграмм протонных сдвигов говорит в пользу этого. Можно ожидать также наличия зависимости между связями и тензорными свойствами сдвигов. Исходя из этого, мы искали модельные соединения, которые содержали бы «типичные» протоны (алифатические, ароматические, олефиновые, карбоксильные и т. д.) и которые вдобавок хорошо подходили бы для многоимпульсных исследований в порошкообразном состоянии. Главные условия, необходимые для того, чтобы образцы «хорошо подходили», следующие:

1. Все протоны должны быть по возможности кристаллографически эквивалентными. Они должны быть по крайней мере химически эквивалентными, что означает их эквивалентность в изолированной молекуле (см. выше).

2. Соединения должны иметь жесткую решетку при комнатной температуре. Это вопрос не только удобства, как может показаться. При протонных многоимпульсных исследованиях крайне необходима оптимальная настройка спектрометра. Настройка, однако, зависит от температуры датчика. При вся-

ком изменении температуры прибор приходится настраивать заново. Из-за длинных времен релаксации для новой настройки, как правило, нельзя использовать «интересные» образцы. Для этого нужны специальные эталонные образцы, а быстрая смена эталонных и «интересных» образцов при температуре, скажем, жидкого азота связана с трудностями.

Для сравнения возможных экспериментальных результатов с теоретическими расчетами желательно выбрать очень небольшие высокосимметричные молекулы, которые так нравятся любителям вычислений *ab initio*. К сожалению, большинство из этих соединений — CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , COH_2 и т. д. — при комнатной температуре представляют собой либо жидкости, либо газы и, таким образом, не могут считаться «хорошо подходящими».

В качестве модельных соединений мы выбрали поэтому ангидриды янтарной и малеиновой кислот, ферроцен и щавелевую кислоту, содержащие соответственно алифатические, олефиновые, ароматические и карбоксильные протоны. Протоны всех перечисленных соединений эквивалентны по крайней мере в изолированных молекулах, и, таким образом, условие 1 выполняется. За исключением ферроцена, они образуют достаточно жесткие кристаллические решетки при комнатной температуре. Пятичленные кольца ферроцена C_5H_5 быстро вращаются вокруг оси 5-го порядка [19] так, что в принципе можно измерить лишь компоненту экранирования, параллельную этой оси ($\sigma_{\parallel}$), и среднее значение компонент, лежащих в плоскости молекулы.

На фиг. 6.6 (из работы Хеберлена и Колшуттера [19]) показаны спектры порошков упомянутых соединений. Все спектры не похожи на спектры, соответствующие неаксиально-симметричным тензорам химического сдвига. Несмотря на это, результаты исследования монокристаллов малеиновой кислоты и мономалеата калия позволяют с уверенностью предположить, что спектр порошка ангидрида малеиновой кислоты соответствует тензору экранирования с $\eta \approx 1$. Однако диапазон сдвигов слишком мал, чтобы в спектре появились характерные вытянутые «плечи».

Спектры ферроцена несколько ассиметричны, что указывает на небольшую анизотропию тензора экранирования. Величины $\sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{\perp}$ на фиг. 6.6 получены с помощью машинного расчета по методу наименьших квадратов. (Недавние исследования монокристалла ферроцена дают значение $\Delta\sigma = -6,5 \pm 0,1$ м. д.; см. работу Спийса и сотр. [20].) Ассиметрия спектра ангидрида янтарной кислоты очень заметна. Согласно машинному расчету, анизотропия составляет примерно $+10$ м. д. Прекрасным примером спектра порошкового образца, соответствующего аксиально-симметричному тензору экранирования, является спектр ангидрида щавелевой кислоты. Значения величин $\sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{\perp}$ ука

заны на фигуре. Эти результаты были, по существу, подтверждены при исследовании монокристаллов Ван Хекке и сотр. [21].

Таким образом, первые опыты привели к спектрам с самыми различными анизотропиями сдвигов, однако на этой стадии, конечно, еще рано утверждать, что полученные результаты типичны для соответствующих типов связей. Тем не менее дальнейшие исследования порошков малоновой, янтарной, маленовой, фумаровой и фталевой кислот [19], ангидрида фталевой кислоты [19], ацетилендикарбоновой и квадратной кислот [22] и трихлоруксусной кислоты [23], а также бурно развивающиеся исследования монокристаллов (к этим работам мы сейчас обратимся) указывают на то, что основные особенности анизотропий протонного экранирования и в самом деле типичны для соответствующих связей, хотя для большинства из них мы столкнулись с довольно значительным диапазоном анизотропий.

2. Исследования монокристаллов

В табл. 6.3 дана сводка результатов [2, 20, 21, 24—36] протонных исследований монокристаллов, которые были выполнены к настоящему времени с помощью многоимпульсных и других методов и в которых ставилась цель определить тензоры протонного экранирования. Как правило, результаты были получены при анализе угловых зависимостей.

Мы начнем с формального изложения результатов, собранных в табл. 6.3. В последующих разделах мы попытаемся дать им физическую и теоретическую интерпретацию.

а. Метиленовые протоны. Методика, использующая ориентацию межъядерных векторов под магическим углом

Единственная метиленовая группа, изучавшаяся до сих пор в монокристаллах, входит в состав малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ [26, 29]. Два обстоятельства затрудняют точное измерение протонных тензоров экранирования в CH_2 -группах:

1) анизотропия тензоров невелика [19] (это нам известно из исследований порошков);

2) дипольное взаимодействие чрезвычайно велико [из-за больших межпротонных расстояний ($\approx 1,76 \text{ \AA}$) в CH_2 -группах].

Обозначим расщепление линии ЯМР ^1H в CH_2 -группе через $\Delta\omega_{\text{HH}}$. Величина произведения $\tau \cdot \Delta\omega_{\text{HH}}$ дает представление о трудности подавления соответствующих взаимодействий с помощью многоимпульсных методов. Наименьшее значение τ , при котором мы можем работать в настоящее время на нашем спектрометре, составляет 2,4 мкс; если поле $\mathbf{B}_{\text{st}}$ параллельно межъядер-

Таблица 6.3

Протонные тензоры экранирования, измеренные в монокристаллах ^{a)}

Соединение	Тип протонов	σ_{xx} , м. д.	σ_{yy} , м. д.	σ_{zz} , м. д.	Приблизительное главное направление		Методика и литература
					наибольшее экранирование	наименьшее экранирование	
(COOH) ₂	ВС, межмолекуляр- ные	-19,2	-17,1	-1,5	ВС	—	МИ, 54 МГц [21] ^{б)}
CH ₂ (COOH) ₂	ВС, I межмолекуляр- ные II метиленовые	-23,5 -23,0	-20,9 -19,0	-2,5 -2,7	ВС	⊥ плоскости кар- боксильной группы	МИ, 90 МГц [26, 29] ^{в)}
HSSOON HSSOON	ВС, межмолекуляр- ные	-6,7 -23,0	-6,6 -18,7	-0,8 -1,8	связи С—Н	⊥ связи С—Н	МИ, 90 МГц [30] ^{г)}
	внутримолекуляр- ные	-26,7	-21,7	-1,5	ВС	⊥ плоскости мо- лекулы	
	олефиновые	-10,6	-7,9	-4,3	двойной связи С=С	⊥ плоскости мо- лекулы	
HSSOON HSSOOK	ВС, внутримолекуляр- ные	-32,5	-29,6	-0,7	ВС	⊥ плоскости мо- лекулы	МИ, 90 МГц [31] ^{г)}
	олефиновые	-9,0	-6,8	-4,1	двойной связи С=С	⊥ плоскости мо- лекулы	
MgSO ₄ × H ₂ O	ВС	-15,8	-15,8	+3,8	ВС	⊥ ВС	[27] ^{д)}
KHF ₂	ВС	-39,7	-32,2	+8,8	ВС	⊥ плоскости «аниона»	МИ + гетероразвязка ¹ H — ¹⁹ F [25]

KHCO_3	ВС, димеры	-26,8 -23,3 +2,0	ВС	⊥ плоскости димера	МИ, 90 МГц [32]
KHSO_4	ВС, димеры цепи	-21,2 -20,3 +3,5 -24,4 -22,8 +3,5	} ВС	⊥ плоскости димера	МИ, 90 МГц [28]
$(\text{CCl}_3\text{COOH})_2$	ВС, димеры	-19,7 -15,7 +0,3	—	—	Обычный спектр, 100 МГц, [2] ^{е)} , [33] ^{ж)}
KH_2PO_4	ВС, межмолекулярные	-27,1 -27,1 +7,5 -29,7 -29,7 +7,3	} ВС	⊥ ВС	МИ, 60 МГц [24, 52] ^{з)}
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Нет ВС	-9,3 -9,3 +4,7	направлению OH^-	⊥ направлению OH^-	МИ, 60 МГц [34] ^{и)}
Транс — $\text{C}_2\text{H}_2\text{I}_2$	Олефиновые	-10,9 -8,4 -6,1	15° от направления $\text{C}-\text{H}$	⊥ плоскости молекулы	МИ, 90 МГц [35]
Ферроцен	Ароматические	-10,4 -3,9 -3,9	в плоскости молекулы	⊥ плоскости молекулы	МИ, 90 МГц [20] ^{к)}
$\text{Ca}[\text{HCOO}]_2$	Положение 1 Положение 2	-14,4 -11,0 -8,3 -14,2 -12,4 -8,1	} }		МИ, 90 МГц [36] ^{л)}

а) ВС — водородная связь, МИ — многоимпульсные методы, последовательности WАНУНА или MREV. Все сдвиги даны относительно TMS. Пределы экспериментальных ошибок см. в оригинальных работах.

б) При анализе главных направлений предполагалась аксиальная симметрия.

в) Данные для метиленовых протонов следует считать предварительными.

г) Анализ данных для oleфиновых протонов см. в тексте.

д) Предполагалась аксиальная симметрия.

е) Главные направления не были полностью определены.

ж) Метод первых моментов.

з) Многоимпульсные методы с гетероразвязкой от ядер ^{31}P .

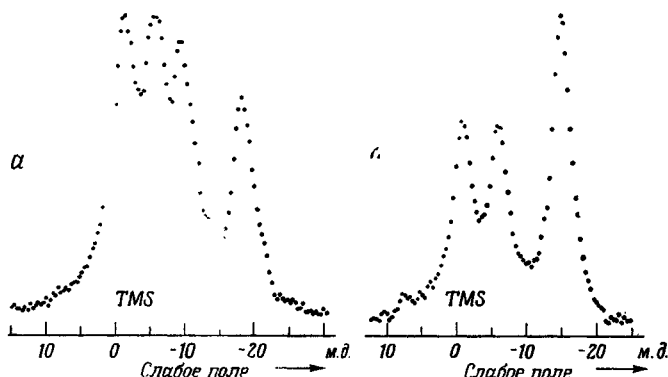
и) Главные направления обусловлены кристаллической симметрией.

к) Аксиальная симметрия является следствием молекулярных вращений; величина $\sigma_{\perp}$ — среднее значение «истинных» компонент экранирования, лежащих в плоскости молекулы.

л) Ориентации систем главных осей координат (СГО) определялись по отношению к кристаллографическим осям. Однозначное отнесение двух типов кристаллографически неэквивалентных протонов пока невозможно, и на самом деле, вообще невозможно при наличии только данных по кристаллографии и ЯМР.

ному вектору $\mathbf{r}_{\text{HH}}$, то $\Delta\omega_{\text{HH}} = 2\pi \cdot 64$ кГц. Таким образом, произведение $\tau \cdot \Delta\omega_{\text{HH}}$ близко к 1, а это значит, что нельзя получить хорошего спектрального разрешения.

Однако в случае малоновой кислоты мы сталкиваемся с благоприятным обстоятельством: это соединение обладает кристаллической структурой, в которой все молекулы магнитно-эквивалентны. В монокристалле малоновой кислоты векторы $\mathbf{r}_{\text{HH}}$ всех



Фиг. 6.7. Многоимпульсные спектры монокристалла малоновой кислоты, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$.

α — произвольная ориентация под магическим углом; видны все четыре возможные линии: две левые линии соответствуют метиленовым протонам, а две правые — карбоксильным; β — ориентация под магическим углом выбрана специальным образом: поле $\mathbf{B}_{\text{st}}$ лежит в плоскости CH_2 -группы (ориентация ① на фиг. 6.8). Две линии (справа), соответствующие карбоксильным протонам, сливаются. Центральная линия дает значение $\sigma_{\perp}$ одного метиленового протона, а левая линия — значение $\sigma_{\parallel}$ другого. Пока еще неясно, является ли тензор σ (метиленовых протонов) аксиально-симметричным относительно связи C—H или нет.

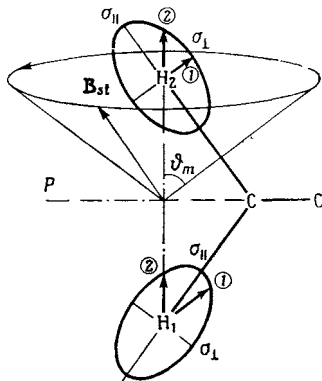
молекул параллельны друг другу. Следовательно, можно ориентировать кристалл таким образом, чтобы угол между векторами $\mathbf{r}_{\text{HH}}$ и $\mathbf{B}_{\text{st}}$ стал равен магическому углу $\theta_m = 54^\circ 44'$. Вследствие этого дипольное взаимодействие между протонами в CH_2 -группах исчезает по чисто геометрическим соображениям. Так как CH_2 -группы малоновой кислоты довольно хорошо магнитно-изолированы от остального кристалла, то условия успешного проведения многоимпульсного эксперимента становятся теперь весьма благоприятными. Это подтверждается спектрами, изображенными на фиг. 6.7.

Важно понимать, что существует не одна ориентация вектора $\mathbf{B}_{\text{st}}$, составляющая магический угол с $\mathbf{r}_{\text{HH}}$, а целое одномерное множество таких ориентаций. Все они лежат на поверхности конуса, ось которого совпадает с вектором $\mathbf{r}_{\text{HH}}$ (см.

фиг. 6.8). Измерения в этих благоприятных ориентациях дают 5 соотношений [26] для 6 независимых элементов тензора $\sigma (= \sigma^{(s)})$. Напомним, что при вращении кристалла вокруг оси, перпендикулярной вектору $\mathbf{B}_{st}$, можно получить информацию только о трех соотношениях.

Чтобы найти шестое соотношение, Колшуттер [26] снимал также спектры, когда вектор $\mathbf{B}_{st}$ лежит в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{r}_{HH}$ (см. фиг. 6.8). Эта плоскость является зеркальной плоскостью фрагмента $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ малоновой кислоты. Из соображений локальной симметрии можно ожидать, что тензоры

Фиг. 6.8. Применение методики, использующей ориентацию межъядерных векторов под магическим углом, к исследованию CH_2 -группы. Тензоры $\sigma(1)$ и $\sigma(2)$ можно получить, двигая вектор $\mathbf{B}_{st}$ по поверхности конуса с осью $\mathbf{r}_{HH}$ и углом $\vartheta = \vartheta_m$. Когда вектор $\mathbf{B}_{st}$ попадает в плоскость $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ (ориентация ①), то из спектра можно получить значения $\sigma_{\perp}(1)$ и $\sigma_{\parallel}(2)$. Если тензоры $\sigma(1)$ и $\sigma(2)$ являются зеркальными изображениями друг друга относительно плоскости P , то линии ЯМР, соответствующие двум метиленовым протонам, сливаются в ориентации ② точно так же, как в тех случаях, когда вектор $\mathbf{B}_{st}$ попадает в плоскость P .



экранирования двух метиленовых протонов будут зеркальными изображениями по отношению к этой плоскости (или близкой к ней). В результате в тех случаях, когда вектор $\mathbf{B}_{st}$ лежит в указанной плоскости, будет наблюдаться только одна линия ЯМР. Спектры Колшуттера подтверждают данный вывод. Анализ его данных еще не был завершен к тому времени, когда писались эти строки, но из спектров Колшуттера непосредственно следует, что анизотропия экранирования метиленовых протонов в малоновой кислоте составляет примерно $+5 \div +6$ м. д. Эта величина значительно меньше, чем в случае ангидрида янтарной кислоты. Тензоры экранирования метиленовых протонов в малоновой кислоте оказываются аксиально-симметричными относительно $\text{C}-\text{H}$ -связей.

Другим примером успешного применения методики, использующей ориентирование межъядерных векторов под магическим углом, является исследование экранирования близко связанных протонов [27] в кайзерите, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Малоновая кислота и кайзерит представляют очень простые случаи: их спектры состоят не более чем из 4 и 2 линий соответственно. Гораздо чаще протонные спектры содержат много больше линий, которые, как

правило, нельзя ни отнести к отдельным группам, ни даже разрешить. Предположим теперь, что в интересующем нас образце содержатся, помимо прочего, CH_2 -группы (или молекулы воды), которые магнитно хорошо изолированы. Ориентируя монокристалл таким образом, что отдельные CH_2 -группы (или молекулы воды) будут находиться под магическим углом к вектору $\mathbf{B}_{st}$, можно надеяться «увидеть» эти протоны в виде двух узких линий на фоне широкого спектра. В других случаях небольшая ширина линий CH_2 -групп, которые оказались под магическим углом, может помочь провести отнесения в спектре.

6. Олефиновые протоны

Эти протоны изучались в монокристаллах малеиновой кислоты [30], малеата калия [31] и транс-динодэтилена [35]. Их тензоры экранирования имеют следующие особенности:

1. Их нельзя считать даже приблизительно аксиально-симметричными; фактически во всех трех случаях параметр асимметрии η близок к единице.

2. Полная анизотропия $\sigma_{zz} - \sigma_{xx}$ составляет примерно 6 м. д.

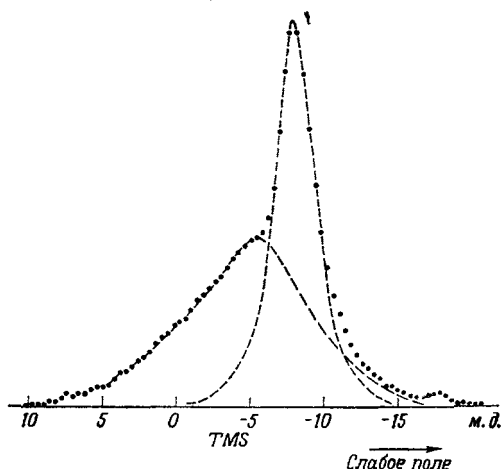
3. Наименее экранированные направления совпадают с нормальными к плоскостям молекул малеиновой кислоты, ее аниона и транс-динодэтилена.

4. Направление связи $\text{C}-\text{H}$ не совпадает ни с одним из главных направлений тензора экранирования, лежащих в плоскости молекул.

Экспериментальные данные говорят о том, что направление наибольшего экранирования в случае малеиновой кислоты и ее аниона совпадает с направлением двойной связи $\text{C}=\text{C}$. Этот вывод следует главным образом из того, что нам никогда не удавалось наблюдать отдельных линий от двух олефиновых протонов, принадлежащих одной и той же молекуле малеиновой кислоты или ее аниону. Напомним, что если двойная связь $\text{C}=\text{C}$ является главной осью тензора экранирования олефиновых протонов, то тензоры σ этих протонов совпадают по соотношениям молекулярной симметрии (по крайней мере в изолированных молекулах) и отдельные линии для каждого из них становятся ненаблюдаемыми.

В транс-динодэтилене мы смогли наблюдать все линии, разрешенные с точки зрения молекулярной и кристаллической симметрий, а именно две линии (см. фиг. 6.9). Ни связь $\text{C}-\text{H}$, ни двойная связь $\text{C}=\text{C}$ не совпадают с направлением главных осей тензора экранирования. Как мы уже упоминали, саморазвязка (см. п. 56 § 6 гл. 4) в транс-динодэтилене чрезвычайно эффективна при подавлении взаимодействий между протонами и ядрами йода. Эффективность саморазвязки сильно зависит от

ориентации по отношению к полю $\mathbf{B}_{s1}$ и при некоторых ориентациях чрезвычайно мала. Именно поэтому одна из линий на фиг. 6.9 такая широкая. Так как можно заранее предсказать, при каких ориентациях саморазвязка эффективна в большей или



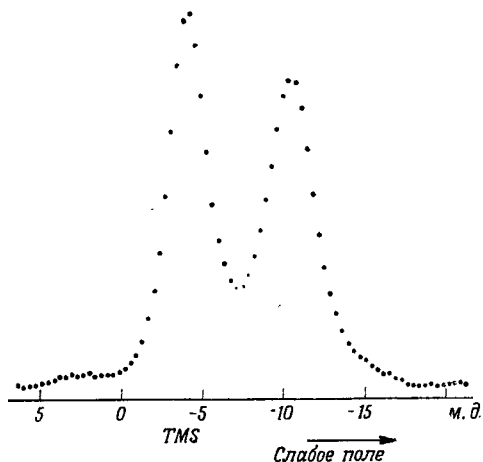
Фиг. 6.9. Многоимпульсный спектр сферического монокристалла трансдинод-этилена. Вектор $\mathbf{B}_{s1}$ ориентирован таким образом, что он лежит в плоскости всех молекул $\text{C}_2\text{H}_2\text{I}_2$ и направлен под одинаковым углом к двойным связям $\text{C}=\text{C}$ двух неэквивалентных молекул. В этой ориентации можно определить величины σ_{zz} (широкая линия) одного и σ_{yy} (узкая линия) другого типа молекул. Разделение линий проводилось визуально.

меньшей степени, то можно также сказать, какой из двух магнитно-неэквивалентных молекул кристаллической ячейки соответствует каждая из двух линий. Это чрезвычайно важно для отнесения направлений главных осей y и z тензора экранирования. Такая возможность отсутствовала в случаях MgF_2 и ZnF_2 .

в. Ароматические протоны [20]

Такие протоны изучались в монокристаллах ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Спектры снимались только при комнатной температуре. Низкотемпературные измерения не проводились главным образом потому, что невозможно было охладить монокристалл ферроцена до температуры, скажем, жидкого азота без его разрушения. Как мы уже упоминали, при комнатной температуре кольца C_5H_5 быстро вращаются вокруг своих осей 5 порядка, так что только величину $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ можно измерить из симметричной части тензора σ с нулевым следом. Мы получили, что $\Delta\sigma = -6,5 \pm 0,1$ м. д. Случай ферроцена следует признать совершенно исключительным не из-за полученного результата и

его необычной точности, а из-за возможности изучать взаимосвязь между ядерным магнитным экранированием и объемной магнитной восприимчивостью образца при определении положения линий в спектре ЯМР. При произвольной ориентации поля B_{st} спектр ЯМР ферроцена состоит из двух линий (см. фиг. 6.10). Угловые зависимости спектров должны приводить к аксиально-симметричным тензорам экранирования с однозначно определенными направлениями главных осей, совпадающих с направлением осей двух неэквивалентных молекул в кристаллической



Фиг. 6.10. Многоимпульсный спектр сферического монокристалла ферроцена. Поле B_{st} было приблизительно параллельно оси неэквивалентных молекул одного типа и приблизительно лежало в плоскости колец C_5H_5 — другого. В результате величины $\sigma_{||}$ (правая линия) и $\sigma_{\perp}$ (левая линия) можно определить одновременно.

ячейке. Результат будет таким только в том случае, если будут должным образом учтены две величины: «внешняя» (т. е. связанная с формой образца) и собственная анизотропии объемной магнитной восприимчивости. Если, например, мы учтем первую, работая со сферическими образцами, но не будем принимать во внимание вторую, то мы сможем прекрасно описать угловые зависимости спектров ЯМР, но в результате получим, что тензоры экранирования неаксиально-симметричны. Это не согласуется с предположением о быстро вращающихся кольцах C_5H_5 . При учете собственной анизотропии магнитной восприимчивости такое противоречие отсутствует.

г. Протоны, участвующие в водородных связях

Такие протоны были излюбленным объектом исследования в ранних работах по определению протонных тензоров экранирования в твердых телах. За одним-единственным исключением (см. ниже) до настоящего времени изучались лишь водородные связи между атомами кислорода. Полученные результаты имеют следующие характерные особенности:

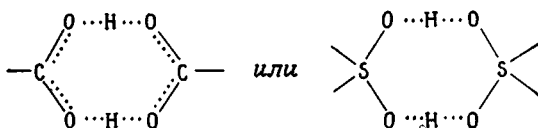
1. Тензор экранирования обладает приближительной аксиальной симметрией, хотя часто отклонения от аксиальной симметрии достигают измеримой величины.

2. С точки зрения изотропных протонных сдвигов анизотропия всегда велика. Ограниченное число данных указывает на то, что анизотропия в ионных системах больше, чем в сходных нейтральных. Примером может служить внутримолекулярная водородная связь в анионе малеиновой кислоты ($\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \frac{1}{2}[\sigma_{xx} + \sigma_{yy}] = +30,3$ м. д.) и в малеиновой кислоте ($\Delta\sigma = +22,6$ м. д.).

3. Однозначно определяемое направление главной оси тензора экранирования всегда приблизительно совпадает с направлением водородной связи. Так как понятие «направление водородной связи» определено не очень четко, то в действительности мы имеем в виду направление вдоль вектора, соединяющего атомы, участвующие в водородной связи.

Направление главной оси тензора часто образует заметные, хотя и небольшие углы с вектором $O \dots O$, соединяющим атомы кислорода. Эти углы позволяют получить ценную информацию о действительных положениях атомов водорода в кристаллических решетках и о тонких деталях водородных связей [30, 31].

4. Всякий раз, когда водородная связь входит в состав плоских фрагментов, например,



направление наименьшего экранирования бывает близким к нормали к этой плоскости.

д. Пример водородной связи между атомами фтора: KNH_2

В соединении KNH_2 протоны образуют водородные связи между парами атомов фтора. Такие водородные связи изучались Ван Хекке и сотр. [25]. Многие интересные экспериментальные результаты обусловлены особенностями кристаллической структуры KNH_2 . В этом веществе линейные водородно-связанные анионы $[\text{F} \dots \text{H} \dots \text{F}]^-$ сгруппированы в плоских слоях. Существует два типа кристаллографически эквивалентных взаимно перпендикулярных анионов. Известно, что атомы водорода расположены симметрично между атомами фтора. Расстояние между водородно-связанными атомами фтора исключительно мало,

$r_{FF} = 2,30$ Å. Вследствие этого дипольное взаимодействие между атомами водорода и фтора, образующими водородную связь, очень велико. Из-за симметричного расположения протона в линейном анионе $[F \dots H \dots F]$ - дипольный спектр ЯМР широких линий магнитно-эквивалентных изолированных анионов состоит из трех линий с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1. Такое соотношение интенсивностей связано с наличием анионов, у которых спины обоих ядер фтора направлены вверх ($\uparrow\uparrow$), вниз ($\downarrow\downarrow$) и антипараллельны ($\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$).

Расщепление между внешними линиями равно

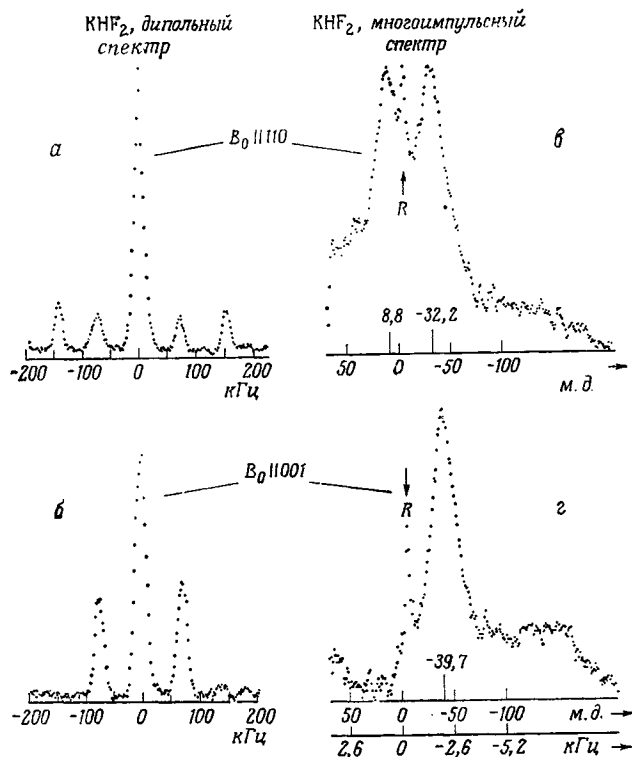
$$\Delta\omega(\Theta) = 2\gamma_H\gamma_F\hbar(3\cos^2\Theta - 1)/r_{HF}^3,$$

где Θ — угол между осью аниона и полем B_0 . В предельном случае $\Theta = 0$, измеренное расщепление $2\pi \cdot 296$ кГц находится в прекрасном согласии с величиной r_{HF} , полученной с помощью дифракции нейтронов. Из-за наличия двух магнитно-неэквивалентных анионов дипольный спектр монокристалла KHF_2 в общем случае состоит из 5 линий с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 4 : 1 : 1. В том случае, если поле B_0 параллельно оси анионов одного типа и, следовательно, перпендикулярно оси анионов другого типа, все 5 линий будут расположены на одинаковом расстоянии друг от друга. Такой дипольный спектр представлен на фиг. 6.11, а. Если поле B_0 перпендикулярно упомянутым выше слоям, то оба типа анионов эквивалентны и спектр состоит из трёх линий (фиг. 6.11, б). Дипольные спектры KHF_2 замечательны в том отношении, что для большинства ориентаций B_0 (например, для тех, о которых речь шла выше), расщепления линий много больше их ширины. Спектры ЯМР «широких линий», показанные на фиг. 6.11, возможно, имеют самое хорошее разрешение из всех дипольных спектров, наблюдавшихся до сих пор.

С точки зрения многоимпульсной спектроскопии и разрешения химических сдвигов следует, однако, признать, что ширины линий являются вполне «нормальными» и именно расщепления выглядят необычными.

В ширины линий вносят вклад как внутрианионные $^1H-^{19}F$, так и межанионные $^1H-^1H$ взаимодействия. (Взаимодействием между протонами и катионами калия можно пренебречь в дипольных спектрах, но не в суженных многоимпульсных спектрах.) В обычном эксперименте с подавлением гомоядерных $^1H-^1H$ и гетероядерных $^1H-^{19}F$ взаимодействий уничтожение внутрианионных взаимодействий $^1H-^{19}F$ с помощью гетероразвязки $^1H-^{19}F$ кажется безнадежным при достижимых в настоящее время временах цикла для всех ориентаций B_0 , представляющих интерес.

Однако сам факт хорошего разделения дипольных линий (фиг. 6.11) дает возможность проводить гомоядерно-гетероядерные многоимпульсные эксперименты только с центральной ли-



Фиг. 6.11. Протонные спектры монокристалла KHF_2 . а, б — дипольный спектр широких линий; в, г — многоимпульсный спектр WАНУНА с гетероядерным протон-фторным подавлением (схема С) при $\tau = 3$ мкс; а и в — поле B_0 параллельно одному и перпендикулярно другому типу анионов $[\text{F} \dots \text{H} \dots \text{F}]^-$; б и г — поле B_0 перпендикулярно обоим типам анионов. Положения пиков в многоимпульсных спектрах непосредственно дают три главных значения тензора σ_{H} . Линия, отмеченная стрелкой R, соответствует небольшому количеству воды, поглощенной кристаллом. Этот сигнал используется в качестве удобного внутреннего эталона.

нией дипольного спектра. Это видно из многоимпульсных спектров (они были получены по схеме С, описанной в п. 5, б § 6 гл. 4), показанных на фиг. 6.11, в и г. Экспериментальные параметры приведены в подписи к фигуре. Ориентации кристалла были такими же, как в случае дипольных спектров, представленных на фиг. 6.11, а и б. Исходя из соображений кристаллической симметрии, главные значения компонент тензора

экранирования ^1H должны соответствовать направлению оси аниона, перпендикуляр к связи, лежащему в плоскости слоя, и перпендикуляр к слою. Мы нашли, что по отношению к ТМС

$$\sigma_{xx} = -39,7 \text{ м. д. (перпендикуляр к слою),}$$

$$\sigma_{yy} = -32,2 \text{ м. д. (перпендикуляр к связи, лежащий в плоскости слоя),}$$

$$\sigma_{zz} = +8,8 \text{ м. д. (вдоль оси аниона).}$$

Эти данные указывают на самую большую анизотропию протонного экранирования, обнаруженную к настоящему времени. Что касается направлений наибольшего, промежуточного и наименьшего экранирования, то они согласуются с сформулированными выше правилами для водородных связей между атомами кислорода.

Экспериментально установленные правила для экранирования протонов в водородных связях, а также параметры экранирования алифатических (метиленовые группы), олефиновых и ароматических протонов настоятельно требуют теоретических интерпретаций. Сейчас мы кратко рассмотрим недавние расчеты *ab initio*, а затем дадим менее строгие, но более физические интерпретации.

3. Теоретические подходы к протонным тензорам экранирования

а. Расчеты *ab initio*

Дичфилд [37] недавно опубликовал расчеты протонных тензоров экранирования. В качестве модельных молекул с алифатическими и олефиновыми протонами были выбраны, естественно, CH_4 и C_2H_4 . Для молекулы CH_4 , в которой система главных осей определяется из соображений симметрии, он нашел, что $\Delta\sigma = +9,42$ м. д. Экспериментальные результаты, лучше всего подходящие для сравнения, получены для ангидрида янтарной кислоты ($\Delta\sigma \approx +10$ м. д.) и малоновой кислоты (метиленовая группа; $\Delta\sigma \approx +6$ м.д.). Теория и эксперимент согласуются в выборе системы главных осей (это неудивительно из-за важности соображений локальной симметрии при рассмотрении экранирования), а также они согласуются в отношении знака и порядка величины анизотропии. С нашей точки зрения точность расчета *ab initio* молекулы CH_4 выше, чем диапазон анизотропий экранирования алифатических протонов в различных соединениях.

В табл. 6.4 проведено сравнение экспериментальных и теоретических результатов, полученных для олефиновых протонов. Теория и эксперимент согласуются в отношении наименее экра-

Таблица 6.4

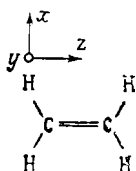
**Теоретические и экспериментальные результаты
по экранированию олефиновых протонов ^{*)}**

	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	η	
Этилен	-10	-5,6	-2,38	0,8	Теория
Маленновая кислота	-10,6	-7,9	-4,3	0,82	Эксперимент
Анион маленновой кислоты	-9	-6,8	-4,1	0,87	Эксперимент
Транс-динодэтилен	-10,9	-8,4	-6,1	0,93	Эксперимент ^{**)}

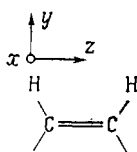
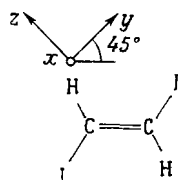
^{*)} В м. д. относительно TMS.

^{**)} Предварительные результаты.

нированного направления. Они также согласуются в том, что для олефиновых протонов в цис-положении направление главной оси тензора экранирования совпадает с двойной связью $C=C$, а не со связью $C-H$. Это является наиболее важным обстоятельством. Дальнейшее согласие наблюдается в вопросе об асимметрии. Все параметры асимметрии η в табл. 6.4 близки к единице. Хорошее впечатление от полного согласия между теорией и экспериментом несколько портится в связи с тем, что направления промежуточного и наименьшего экранирований поменялись местами. Не следует, однако, придавать слишком большого значения этому расхождению ввиду весьма незначительной разницы между соответствующими компонентами тензора экранирования.



Этилен

Олефиновый фрагмент
маленновой кислоты
и ее аниона

Транс-динодэтилен

Результаты Дичфилда для свободной молекулы H_2O (почти аксально-симметричный тензор σ , однозначно определяемое направление главной оси совпадает со связью $O-H$ в пределах $5,5^\circ$, $\Delta\sigma = +17,8$ м. д.) хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными для молекул кристаллической воды в кайзерите [27], в $Ca(OH)_2$ [34], и со всеми данными о протонах в водородных связях. В кайзерите протоны

молекулы воды также участвуют в водородных связях. Случай $\text{Ca}(\text{OH})_2$ единственный, когда протоны — $\text{O}-\text{H}$ не участвуют в водородных связях.

Подобные сравнения могут создать впечатление, что расчеты *ab initio* способны давать надежные данные об анизотропии экранирования. Однако до сих пор не существует ни одного соединения, для которого было бы проведено прямое сравнение между теорией и экспериментом. Мы уже упомянули, что вещества, удобные для многоимпульсных исследований, не подходят для расчетов *ab initio*, и наоборот.

Основной недостаток расчетов *ab initio* в их обычной форме заключается в том, что они не дают читателю ясного представления о физической природе явлений. Понимание того, что именно наличие двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в C_2H_4 вызывает уменьшение экранирования вдоль оси x , не приносит особой пользы.

Поэтому мы сейчас перейдем к менее строгому, но более физическому подходу к протонным тензорам экранирования.

б. Метод атомных мультиполей [38]

Начиная с пионерской работы Рэмзи [39], тензоры ядерного магнитного экранирования обычно представляют в виде суммы двух членов $\sigma^{(d)}$ и $\sigma^{(p)}$. Эти члены принято называть соответственно диамагнитным и парамагнитным. Диамагнитный член имеет простую природу — он возникает из-за ларморовой прецессии электронов в приложенном магнитном поле. Его можно выразить через волновую функцию основного электронного состояния $|0\rangle$ в отсутствие поля $\mathbf{B}_{\text{st}}$:

$$\sigma_{xx}^d = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_i \frac{y_i^2 + z_i^2}{r_i^3} \right| 0 \right\rangle, \quad (6.1)$$

где e и m — заряд и масса электрона, c — скорость света, $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ — положение i -го электрона, $r_i = |r_i|$.

Формула Рэмзи для парамагнитного члена имеет вид

$$\sigma_{xx}^{(p)} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{k>0} \left\{ \frac{\langle 0 | (l_{xi}/r_i^3) | k \rangle \langle k | \sum_i l_{xi} | 0 \rangle}{E_0 - E_k} + \text{компл. сопр.} \right\}, \quad (6.2)$$

где индекс k пробегает по всем возбужденным электронным состояниям. Этот член возникает из-за взаимодействия между ядерными спинами и полем, обусловленным орбитальным моментом количества движения l_i электронов. Гамильтониан взаимодействия между ядерными спинами и электронным орбитальным моментом количества движения выглядит так:

$$\mathcal{H}_{IL} = g\beta\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \sum_i \mathbf{l}_i / r_i^3,$$

где β — магнетон Бора, g — g -фактор электрона. Гамильтониан $\mathcal{H}_{IL}$ появляется в первом матричном элементе $\sigma^{(p)}$. Гамильтониан $\mathcal{H}_{LB} = \beta \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{B}_{st}$ соответствует взаимодействию орбитальных моментов количества движения электронов с внешним полем $\mathbf{B}_{st}$. Гамильтониан $\mathcal{H}_{LB}$ можно обнаружить во втором матричном элементе $\sigma^{(p)}$ (см. 6.2).

В отсутствие внешнего поля $\mathbf{B}_{st}$ орбитальные моменты количества движения $\mathbf{l}_i$ в диамагнитных молекулах, находящихся в покое, или в кристаллах полностью «заморожены» (см. книгу Абрагама [40], гл. VI). Только наложение внешнего поля $\mathbf{B}_{st}$, которое слегка «размораживает» орбитальные моменты количества движения электронов прямо пропорционально величине поля $\mathbf{B}_{st}$, приводит к возникновению преимущественной оси квантования. В результате в ядерном спиновом гамильтониане возникает член, линейный по $\mathbf{l}$ и $\mathbf{B}_{st}$ и соответствующий экранированию (или антиэкранированию).

Выделенная ось квантования орбитального движения электронов может появиться не только благодаря полю $\mathbf{B}_{st}$, но также благодаря молекулярному моменту количества движения $\mathbf{J}$, что также может привести к незначительному «размораживанию» векторов $\mathbf{l}_i$. Таким образом, наличие зависимости между $\sigma^{(p)}$ и тензором спин-вращательного взаимодействия $\mathbf{C}$, о котором упоминалось в гл. 2, становится неудивительным.

Эту зависимость можно представить в виде

$$\sigma_{xx}^{(p)} = \frac{e^2}{2mc^2} \left[\frac{\Theta_{xxc}}{e\gamma_n \hbar} c_{xx} - \sum_n' Z_n \frac{y_n^2 + z_n^2}{r_n^3} \right], \quad (6.3)$$

где Θ_{xx} — соответствующая компонента момента инерции молекулы, а Z_n — атомный номер ядра n . Суммирование проводится по всем ядрам молекулы. Вектор $\mathbf{r}_n = (x_n, y_n, z_n)$ определяет положение ядра n . В начале координат находится ядро A , которым мы интересуемся и которое не учитывается при суммировании.

Тензор $\mathbf{C}$ можно измерить. Это было сделано для нескольких легких молекул, включая молекулы воды [41] и метана [42]. Для этих молекул мы можем вычислить $\sigma^{(p)}$, поскольку их геометрия ($\mathbf{r}_n$) нам известна.

Приступая к оценке $\sigma^{(d)}$, естественно воспользоваться идеей о том, что каждый i -й электрон «знает», какому ядру молекулы или кристалла он «принадлежит», и что его волновая функция сосредоточена около этого ядра. На основании такой идеи Гирке и Флайгер [38] вычислили $\sigma^{(d)}$, используя разложение по моментам, причем координаты электронов они заменили на

координаты соответствующих ядер. Они получили следующее выражение для $\sigma_{xx}^{(d)}$ ядра A :

$$\sigma_{xx}^{(d)}(A) = I + II + III + IV,$$

где

$$I = \sigma_{\text{atom}}^{(d)}(A) = (e^2/3mc^2) \langle 0 | \sum_{i=1}^{Z_A} r_i^{-1} | 0 \rangle,$$

$$II = (e^2/2mc^2) \sum_n' Z_n r_n^{-3} (y_n^2 + z_n^2),$$

$$III = (e^2/2mc^2) \sum_n' [2r_n^{-3} (y_n \langle y \rangle_n + z_n \langle z \rangle_n) - 3r_n^{-5} (y_n^2 + z_n^2) r_n \cdot \langle \rho \rangle_n],$$

$$IV = (e^2/2mc^2) \sum_n' r_n^{-3} \left\langle \frac{1}{3} \rho^2 \right\rangle_n [2 - 3(y_n^2 + z_n^2)/r_n^2],$$

а $\langle \rho \rangle_n$ и $\langle \rho^2 \rangle_n$ будут определены ниже. Члены I—IV имеют следующий физический смысл:

Член I связан с электронами ядра A . Предполагается, что электронное распределение в связанном атоме A (как и во всех остальных атомах молекулы) в основном совпадает с электронным распределением свободного атома. Как правило, это предположение корректно для атомов, имеющих много электронов, так как электроны, находящиеся на внутренних орбитах и чрезвычайно сильно влияющие на член I, не участвуют в образовании связей. Иногда в случае атомов водорода такое приближение может быть сомнительным.

Члены II—IV связаны с электронами других атомов молекулы. Не считая, может быть, члена I, член II — наибольший диамагнитный член. Он соответствует модели, в которой электронные облака ядер n считаются точечными зарядами $-Z_n \cdot e$, находящимися в месте расположения ядер n . Чрезвычайно важно, что этот член сокращается со вторым членом в выражении для $\sigma^{(p)}$. В самом деле, эти члены должны сокращаться, так как одинаковые положительные и отрицательные заряды в месте расположения ядер r_n не могут оказывать влияния на ядро A .

В выражении для члена III каждое n -е электронное облако также считается точечным зарядом, но смещенным от точки r_n на величину $\langle \rho \rangle_n = (\langle x \rangle_n, \langle y \rangle_n, \langle z \rangle_n)$. Величина $Z_n e \langle \rho \rangle_n$ является дипольным моментом атома n . Таблицу атомных дипольных моментов можно найти в статье Гирке и сотр. [43]. До сих пор во всех случаях, когда мы рассматривали протонные тензоры экранирования, член III оказывался лишь малой поправкой к квадрупольному члену IV.

Член IV описывает n -е электронное облако в виде тонкой заряженной сферической оболочки с центром в месте расположения n -го ядра и радиусом, равным $\langle \rho^2 \rangle_n^{1/2}$. Малли и Фрага

[44] рассчитали таблицы значений величин $\langle \rho^2 \rangle_n$. Член IV обладает такой симметрией, что он не влияет на изотропный сдвиг. Из последующих примеров, однако, видно, что этот член часто определяет анизотропию экранирования.

В качестве первого примера рассмотрим метан. Если не считать молекулы H_2 , то это единственный известный автору случай, когда был полностью измерен протонный тензор S спин-вращательного взаимодействия. Заметим, что соображения симметрии ограничивают число измеряемых величин до двух: $c_{\parallel}$ и $c_{\perp}$. С помощью спектроскопии молекулярных пучков¹⁾ было получено

$$c_{\parallel} = (-3,6 \pm 3,2) 2\pi \cdot 10^3 c^{-1} \text{ и } c_{\perp} = (+17,4 \pm 1,6) 2\pi \cdot 10^3 c^{-1},$$

что дает для первого, так называемого спин-вращательного члена в (6.2)

$$\sigma_{\parallel} (\text{спин-вращ.}) - \sigma_{\perp} (\text{спин-вращ.}) = -(22 \pm 5) \text{ м. д.}$$

Как уже было отмечено, второй член в выражении для $\sigma^{(p)}$ и член II в выражении для $\sigma^{(d)}$ сокращаются, а атомный дипольный член III пренебрежимо мал. Из выражения для члена IV находим

$$\sigma_{\parallel}^{(d)} (IV) - \sigma_{\perp}^{(d)} (IV) = +38 \text{ м. д.},$$

где значения $\langle \rho^2/3 \rangle_c = 1,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и $\langle \rho^2/3 \rangle_n = 0,25 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ были взяты из работы Малли и Фрага [44].

Таким образом, для измеряемой на опыте величины имеем

$$\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} = +(16 \pm 5) \text{ м. д.}$$

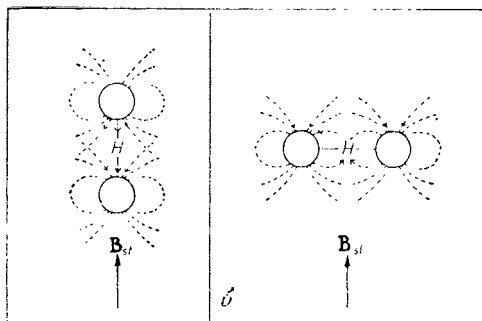
Это значение несколько больше полученного с помощью расчета *ab initio* и превышает также экспериментально измеренные к настоящему времени анизотропии алифатических протонов. Однако такой простой анализ дает по крайней мере правильный знак анизотропии и порядок ее величины. Благодаря ему мы выяснили, что анизотропия протонного экранирования в метане определяется диамагнитным квадрупольным эффектом, который хорошо понятен с физической точки зрения.

Рассмотрим теперь протоны, образующие водородные связи между двумя атомами кислорода. Мы здесь снова обнаружим, что анизотропия экранирования определяется в основном квадрупольным членом IV в выражении для $\sigma^{(d)}$. Ввиду его зависимости от r типа $1/r^3$ основной вклад будут давать соседние атомы кислорода. В случае фрагмента $O \dots H \dots O$ мы можем,

¹⁾ Заметим, что выражения для тензора S в методе молекулярных пучков и в ЯМР отличаются множителем 2π .

исходя из классических соображений, ясно понять, почему направление связи является наиболее экранированным направлением.

Если поле $\mathbf{B}_{st}$ направлено вдоль $\text{O}—\text{O}$ связи (см. фиг. 6.12, *a*), то в местах расположения атомов кислорода поле ΔB , индуцированное электронами кислородных атомов, будет направлено против поля $\mathbf{B}_{st}$ и вдоль этой связи. Таким образом, протон экранируется от внешнего поля. Если поле $\mathbf{B}_{st}$ перпендикулярно линии $\text{O} \cdots \text{O}$ (фиг. 6.12, *b*), то в местах расположения атомов



Фиг. 6.12. Диамагнитное экранирование протонов, участвующих в водородных связях. *a* — поле $\mathbf{B}_{st}$ параллельно фрагменту $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$. В месте расположения ядер кислорода поле $\Delta B^{(d)}$ направлено против поля $\mathbf{B}_{st}$ точно так же, как и в месте расположения протона; *b* — поле $\mathbf{B}_{st}$ перпендикулярно фрагменту $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$. Поле $\Delta B^{(d)}$ снова направлено против $\mathbf{B}_{st}$ в месте расположения ядер кислорода, но параллельно $\mathbf{B}_{st}$ в месте расположения протона.

кислорода поле ΔB будет также направлено против $\mathbf{B}_{st}$; однако если мы теперь замкнем магнитные силовые линии, то увидим, что в месте расположения протона ΔB параллельно $\mathbf{B}_{st}$, а это соответствует антиэкранированию протона. Этот эффект приводит к тому, что $\sigma_{\parallel}$ становится больше $\sigma_{\perp}$, как это экспериментально и наблюдается.

Протонное экранирование во фрагменте $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ с необходимостью аксиально-симметрично. Часто, однако, этот фрагмент входит в состав плоской структуры, например в димеры, связанные двумя смежными водородными связями. В этом случае два направления главных осей, перпендикулярных связи, становятся различимыми. Наше простое магнитостатическое рассмотрение и, что то же самое, член IV разложения величины $\sigma^{(d)}$ в ряд по моментам, правильно предсказывают: направление наименьшего экранирования будет перпендикулярно плоскости.

Перпендикуляр к плоскости молекулярных структур оказался направлением наименьшего экранирования не только для

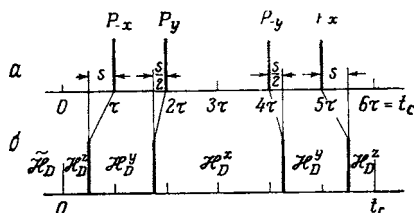
протонов, образующих водородные связи; как мы теперь знаем из экспериментов, это справедливо также и для олефиновых и ароматических протонов. Сопоставление экспериментальных данных со свойствами теоретического члена IV приводит нас к гипотезе о том, что перпендикуляр к плоскости молекулы всегда будет направлением наименьшего экранирования для протонов, лежащих в данной плоскости, но не находящихся на периферии молекулы. Интересно отметить, что это же направление оказывается направлением наибольшего экранирования для ядер ^{13}C и ^{19}F [8, 10, 13, 45]. Отличие протонов от ядер ^{13}C и ^{19}F можно также объяснить с помощью простой магнитостатической модели [31, 46].

В заключение настоящей главы дадим краткое резюме.

§ 4. Резюме

1. Спиновая динамика

С помощью многоимпульсных методов было показано, каким образом гамильтонианы спиновых систем могут изме-



Фиг. 6.13. Последовательность, в которой формируется отрицательный дипольный гамильтониан.

a — последовательность WАНУНА, подготовительный импульс не указан, $\tilde{H}_D = 0$; *б* — последовательность WАНУНА с другими временными интервалами, $s = \frac{1}{2} \tau$,

$$\tilde{H}_D = \frac{1}{6} \left[H_D^z + \frac{5}{2} (H_D^x + H_D^y) \right] = -\frac{1}{4} H_D^z = -\frac{1}{4} H_D.$$

Переходя к пределу $s = \tau$, получаем $\tilde{H}_D = -\frac{1}{2} H_D$. В этом пределе все импульсы $-x$ и $+x$, кроме самого первого $-x$ и самого последнего $+x$, можно опустить. Импульсы P_y^{30} и P_{-y}^{90} можно заменить следующими непрерывно друг за другом импульсами P_y^{180} и P_{-y}^{180} с суммарной длительностью всей последовательности 3τ . Такая модификация была использована Римом и сотр. [47, 48].

няться под действием когерентного облучения. Это было главной темой обсуждения в гл. 4 и 5. Мы снова подчеркнем, что изменение спиновых гамильтонианов происходит в результате

воздействия на сами спиновые переменные, а не только на параметры. В частности, было показано, что в зависимости от конкретной выбранной последовательности можно эффективно подавать определенные и различные виды спиновых взаимодействий. Но это еще не все. Небольшое изменение временных интервалов в последовательности WАНУНА (фиг. 6.13) приводит даже к изменению знака спин-спиновых взаимодействий. Для временного развития любой системы изменение знака гамильтониана эквивалентно обращению времени. Возможность изменения знака гамильтониана приводит к подлинным экспериментам по обращению времени в системах, состоящих из многих сильно взаимодействующих частиц [47, 48], что в других областях физики возможно только в виде Gedankenexperimente¹⁾). Эти эксперименты обнаруживают неожиданные ограничения гипотезы о спиновой температуре [49, 50].

2. Химический анализ

Химический анализ, который способствовал превращению ЯМР высокого разрешения в жидкостях в весьма доходную отрасль промышленности, пока еще не извлек из многоимпульсных методов особенной пользы. Это не очень хорошо, потому что владельцы патентов все еще продолжают ждать своих отчислений.

3. Молекулярная динамика

В п. 4 § 2 настоящей главы был дан обзор экспериментов, в которых данные о молекулярной динамике были получены при изучении многоимпульсных спектров порошков.

4. Тензоры экранирования

В настоящее время с помощью многоимпульсных методов было измерено значительное число тензоров экранирования ядер ^1H и ^{19}F . Применение кросс-поляризационной спектроскопии редких ядер [51] и ЯМР в сильных полях [3, 5] добавило довольно много информации о тензорах экранирования ядер ^{13}C , ^{15}N и ^{31}P . На наш взгляд, можно считать, что в настоящее время мы имеем весьма полное представление о свойствах тензоров магнитного экранирования этих ядер. Это значит, что первая цель экспериментов по высокому разрешению ЯМР в твердом теле уже достигнута или будет достигнута в ближайшее время. Такой результат не следует недооценивать. Тем не менее пришло время задать вопрос: а для чего нужны эти тензоры экранирования?

¹⁾ Мысленный эксперимент (нем.).

Вступления ко многим статьям, связанным с развитием нашей области, содержали стереотипные утверждения о том, что из этих тензоров можно извлечь «детальную структурную и динамическую информацию». Оправдали ли экспериментальные результаты эти ожидания?

Если вспомнить результаты, полученные для фторбензолов и в особенности для трифторуксусной кислоты, то станет ясно, что тензоры экранирования ^{19}F в самом деле очень чувствительны к детальному строению химических связей и кристаллической упаковке. Однако проблема перевода структурной информации, содержащейся в этих тензорах, на более понятный язык остается в большой степени нерешенной. По нашему мнению, именно эта проблема не позволяет спектроскопии ^{19}F развиваться быстрее, чем это могло бы быть.

Что касается протонов, то экспериментальные данные и их анализ показали, что во многих случаях экранирование определяется простым диамагнитным эффектом. В частности, это справедливо для протонов, образующих водородные связи. Скажем, с точки зрения экранирования таких протонов должно быть таким же и в гипотетических кристаллах, в которых вместо реальных стоят абсолютно свободные и, следовательно, сферически симметричные атомы. Химические связи атомов влияют на количественные характеристики протонного экранирования. Мы приближаемся к такому положению, когда тензорам химического сдвига водородных связей можно будет сопоставить структурные и динамические детали этих связей, что поможет ответить на вопросы: «принадлежит» ли атом водорода в равной степени двум связанным им атомам кислорода и находится ли он точно на геометрической линии, соединяющей эти атомы [28, 30, 31].

В других случаях, таких, как ферроцен, транс-динодэтилен и олефиновые протоны маленовой кислоты, где, судя по всему, экранирование не определяется диамагнитным эффектом, мы далеки даже от качественного понимания экспериментальных результатов. Мы надеемся, что такое положение будет стимулировать теоретиков и что в конце концов многоимпульсные методы станут хорошо развитыми и полезными для изучения строения материи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Appleman B. R., Dailey B. P., *Advan. Magn. Resonance*, **7**, 231 (1974).
2. Haddix D. C., Lauterbur P. C., *Nat. Bur. Stand. (U. S.), Spec. Publ.*, **301**, 403 (1969).
3. Spiess H. W., Grosecu R., Haeberlen U., *Chem. Phys.*, **6**, 226 (1974).
4. Den Otter G. J., MacLean C., *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 306 (1973).
5. Gibby M. G., Pines A., Rhim W.-K., Waugh J. S., *Journ. Chem. Phys.*, **56**, 991 (1972).

6. Mehring M., Raber H., Proc. 1st Spec. Colloq. AMPERE, 1973 (1973), p. 216.
7. Ellett D., Haeberlen U., Waugh J. S., Polym. Lett., **7**, 71 (1969).
8. Mehring M., Griffin R. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **55**, 746 (1971).
9. Griffin R. G., Ellett J. D., Mehring M., Bulitt J. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **57**, 2147 (1972).
10. Griffin R. G., Yeung H.-N., LaPrade M. D., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **59**, 777 (1973).
11. Karplus M., Das T. P., Journ. Chem. Phys., **34**, 1683 (1961).
12. Nehring J., Saupe A., Journ. Chem. Phys., **52**, 1307 (1970).
13. Kempf J., Spiess H. W., Haeberlen U., Zimmermann H., Chem. Phys., **4**, 269 (1974).
14. Stacey L. M., Vaughan R. W., Elleman D. D., Phys. Rev. Lett., **26**, 1153 (1971).
15. Vaughan R. W., Elleman D. D., Rhim W.-K., Stacey L. M., Journ. Chem. Phys., **57**, 5383 (1972).
16. Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **59**, 569 (1973).
17. Ellett D., Haeberlen U., Waugh J. S., Journ. Amer. Chem. Soc., **92**, 411 (1970).
18. Ellett D., Griffin R. G., Waugh J. S., Journ. Amer. Chem. Soc., **96**, 345 (1974).
19. Haeberlen U., Kohlschütter U., Chem. Phys., **2**, 76 (1973).
20. Spiess H. W., Zimmermann H., Haeberlen U., Chem. Phys., в печати.
21. Van Hecke P., Weaver J. C., Neff B. L., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **60**, 1668 (1974).
22. Raber H., Bruenger G., Mehring M., Chem. Phys. Lett., **23**, 400 (1973).
23. Rhim W.-K., Elleman D. D., Vaughan R. W., Journ. Chem. Phys., **59**, 3740 (1973).
24. Burghoff U., Scheler G., Müller R., Phys. Stat. Sol., **A25**, K31 (1974).
25. Van Hecke P., Spiess H. W., Haeberlen U., Journ. Magn. Resonance, в печати.
26. Kohlschütter U., Ph. D. Thesis, University of Heidelberg, 1975.
27. Haubenreisser U., Schnabel B., Proc. 1st Spec. Colloq. AMPERE, 1973 (1973), p. 140.
28. Pollak-Stachura M., Haeberlen U., Journ. Magn. Resonance, в печати.
29. Haeberlen U., Kohlschütter U., Kempf J., Spiess H. W., Zimmermann H., Chem. Phys., **3**, 248 (1974).
30. Grosescu R., Achlama A. M., Haeberlen U., Spiess H. W., Chem. Phys., **5**, 119 (1974).
31. Achlama A. M., Kohlschütter U., Haeberlen U., Chem. Phys., **7**, 287 (1975).
32. Feucht H., Diplom Thesis, University of Heidelberg, 1975, не опубликовано.
33. Terao T., Hashi T., Journ. Phys. Soc. Jap., **36**, 989 (1974).
34. Schreiber L. B., Vaughan R. W., Chem. Phys. Lett., **28**, 586 (1974).
35. Spiess H. W., Zimmermann H., Haeberlen U., Journ. Magn. Resonance.
36. Vieth H. M., Spiess H. W., Haeberlen U., Haussühl S., Chem. Phys. Lett., в печати.
37. Ditchfield R., Chem. Phys., **2**, 400 (1973).
38. Gierke T. D., Flygare W. H., Journ. Amer. Chem. Soc., **94**, 7277 (1972).
39. Ramsey N. F., Phys. Rev., **78**, 699 (1950).
40. Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Ch. XI, Oxford Univ. Press (Clarendon), London and New York, 1961. [Имеется перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
41. Verhoeven J., Dymanus A., Journ. Chem. Phys., **52**, 3222 (1970).
42. Anderson C. H., Ramsey N. F., Phys. Rev., **149**, 14 (1966).
43. Gierke T. G., Tigelaar H. L., Flygare W. H., Journ. Amer. Chem. Soc., **94**, 330 (1972).
44. Malli G., Fraga S., Theor. Chim. Acta, **5**, 284 (1966).

45. Appleman B. R., Tokushiro T., Fraenkel G., Kern C. W., Journ. Chem. Phys., **60**, 2574 (1974).
46. McConnell H. M., Journ. Chem. Phys., **27**, 226 (1957).
47. Rhim W.-K., Pines A., Waugh J. S., Phys. Rev. Lett., **25**, 218 (1970).
48. Rhim W.-K., Pines A., Waugh J. S., Phys. Rev., **B3**, 684 (1971).
49. Redfield A. G., Phys. Rev., **98**, 1787 (1955).
50. Goldman M., Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford Univ. Press (Clarendon), London and New York, 1970.
51. Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **56**, 1776 (1972).
52. Burghoff U., Rosenberger H., Zeiss R., Müller R., Rashkovich L. N., Phys. Stat. Sol., **26**, K171 (1974).
53. Mehring M., Raber H., Sinning G., Proc. Congr. AMPERE, 18th, 1974, **1**, 35 (1974).

7. ПРИЛОЖЕНИЕ

А. Вращения операторов момента количества движения

Мы приводим здесь формулы преобразования для вращения вокруг осей ортогональной системы координат, образующей правую тройку. Вращения вокруг произвольных осей можно представить в виде трех последовательных вращений либо в пространственной системе отсчета, либо в системе отсчета, связанной с образцом (см. книгу Эдмондса [1]):

$$\exp[i\varphi I_z] \begin{pmatrix} I_z \\ I_x \\ I_y \\ I_{+1} \\ I_{-1} \end{pmatrix} \exp[-i\varphi I_z] = \begin{pmatrix} I_z \\ I_x \cos \varphi - I_y \sin \varphi \\ I_y \cos \varphi + I_x \sin \varphi \\ I_{+1} \exp[i\varphi] \\ I_{-1} \exp[-i\varphi] \end{pmatrix}$$

$$\exp[i\varphi I_x] \begin{pmatrix} I_z \\ I_x \\ I_y \\ I_{+1} \\ I_{-1} \end{pmatrix} \exp[-i\varphi I_x] = \begin{pmatrix} I_z \cos \varphi + I_y \sin \varphi \\ I_x \\ I_y \cos \varphi - I_z \sin \varphi \\ \frac{i}{\sqrt{2}} I_z \sin \varphi + I_{+1} \cos^2 \varphi / 2 - I_{-1} \sin^2 \varphi / 2 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} I_z \sin \varphi - I_{+1} \sin^2 \varphi / 2 + I_{-1} \cos^2 \varphi / 2 \end{pmatrix}$$

$$\exp[i\varphi I_y] \begin{pmatrix} I_z \\ I_x \\ I_y \\ I_{+1} \\ I_{-1} \end{pmatrix} \exp[-i\varphi I_y] = \begin{pmatrix} I_z \cos \varphi - I_x \sin \varphi \\ I_x \cos \varphi + I_z \sin \varphi \\ I_y \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} I_z \sin \varphi + I_{+1} \cos^2 \varphi / 2 + \\ \quad \quad \quad + I_{-1} \sin^2 \varphi / 2 \\ + \frac{1}{\sqrt{2}} I_z \sin \varphi + I_{+1} \sin^2 \varphi / 2 + \\ \quad \quad \quad + I_{-1} \cos^2 \varphi / 2 \end{pmatrix}$$

Если не считать знаков перед $\sin \varphi$, то выражения для I_x , I_y и I_z почти очевидны и легко запоминаются.

Для удобства читателя мы также приводим соотношения между нормализованными сферическими (I_{+1}, I_0, I_{-1}), ненорма-

лизованными сферическими (I_+, I_-, I_z) и декартовыми (I_x, I_y, I_z) компонентами вектора $\mathbf{I}$:

$$\begin{aligned} I_{+1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} I_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}} (I_x + iI_y), \\ I_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} I_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (I_x - iI_y), \\ I_0 &= I_z, \\ I_x &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (I_{+1} - I_{-1}) = \frac{1}{2} (I_+ + I_-), \\ I_y &= \frac{i}{\sqrt{2}} (I_{+1} + I_{-1}) = -\frac{i}{2} (I_+ - I_-), \\ I_z &= I_0. \end{aligned}$$

Б. Временное упорядочение и разложение Магнуса

Мы рассматриваем развитие системы под действием ее гамильтониана $\hbar\mathcal{H}$. Система описывается матрицей плотности $\rho(t)$, которая развивается согласно уравнению фон Нейманна

$$\dot{\rho}(t) = -i[\mathcal{H}(t), \rho(t)]. \quad (\text{Б.1})$$

Если гамильтониан $\mathcal{H}$ не зависит от времени, то уравнение (Б.1) можно формально легко проинтегрировать:

$$\rho(t) = U(t) \rho(0) U^{-1}(t), \quad (\text{Б.2})$$

где

$$U(t) = \exp[-i\mathcal{H}t]. \quad (\text{Б.3})$$

Если $\mathcal{H}$ не является постоянным в течение интересующего нас периода времени (скажем, от $t=0$ до $t=t_c$), но не зависит от времени в меньших промежутках $\tau_1, \dots, \tau_k, \dots, \tau_n$, причем

$$\tau_1 + \dots + \tau_k + \dots + \tau_n = t_c,$$

то с помощью последовательных интегрирований получим

$$U(t_c) = \exp[-i\mathcal{H}_n\tau_n] \dots \exp[-i\mathcal{H}_k\tau_k] \dots \exp[-i\mathcal{H}_1\tau_1], \quad (\text{Б.4})$$

где $\mathcal{H}_k$ означает гамильтониан, действующий в k -м временном интервале. Величина $U(t_c)$, определяемая в уравнении (Б.4), будет равна

$$\exp[-i(\mathcal{H}_n\tau_n + \dots + \mathcal{H}_k\tau_k + \dots + \mathcal{H}_1\tau_1)]$$

только в том случае, если все гамильтонианы $\mathcal{H}_k$ коммутируют друг с другом. Наконец, если $\mathcal{H}$ меняется непрерывно от $t=0$

до $t = t_c$, то формально $U(t_c)$ можно записать в виде

$$U(t_c) = T \exp \left[-i \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \right]. \quad (\text{Б.5})$$

Уравнение (Б.5) следует рассматривать как предельный случай уравнения (Б.4). T — упорядочивающий во времени оператор Дайсона, который переводит операторы в разложении экспоненты, действующие в более поздние моменты времени, влево, например:

$$T \{ \mathcal{H}(t') \mathcal{H}(t'') \} = \begin{cases} \mathcal{H}(t') \mathcal{H}(t''), & \text{если } t' > t'', \\ \mathcal{H}(t'') \mathcal{H}(t'), & \text{если } t'' > t', \end{cases}$$

а также

$$T \{ \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_1 \} = T \{ \mathcal{H}_1 \mathcal{H}_2 \} = \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_1,$$

если гамильтониан $\mathcal{H}_2$ действует на систему в более поздние моменты времени, чем $\mathcal{H}_1$.

Разложение Магнуса

Цель разложения Магнуса — найти выражение для $U(t_c)$ из уравнений (Б.4) или (Б.5) в виде $\exp [-iFt_c]$. Чтобы найти F , разложим сначала выражение (Б.4) в степенной ряд:

$$U(t_c) = [\dots (n) \dots] \times \dots \times [\dots (k) \dots] \times \dots \\ \times \left[1 + (-i\mathcal{H}_1\tau_1) + \frac{(-i\mathcal{H}_1\tau_1)^2}{2!} + \frac{(-i\mathcal{H}_1\tau_1)^3}{3!} + \dots \right], \quad (\text{Б.6})$$

где буква k означает, что индексы при величинах $\mathcal{H}$ и τ равны k .

Мы считаем произведение $\mathcal{H}_k\tau_k$ малой величиной первого порядка. В том случае, если это не так, мы будем продолжать делить отрезки времени $0, \dots, t_c$ до тех пор, пока $\mathcal{H}_k\tau_k$ не станет малым. Перегруппировав члены в (Б.6), получим

$$U(t_c) = 1 + (-i) \{ \mathcal{H}_1\tau_1 + \mathcal{H}_2\tau_2 + \dots + \mathcal{H}_n\tau_n \} + \\ + \frac{(-i)^2}{2!} (\mathcal{H}_1^2\tau_1^2 + \dots + \mathcal{H}_n^2\tau_n^2 + 2[\mathcal{H}_2\mathcal{H}_1\tau_2\tau_1 + \dots + \mathcal{H}_n\mathcal{H}_{n-1}\tau_n\tau_{n-1}]) + \\ + \frac{(-i)^3}{3!} (\mathcal{H}_1^3\tau_1^3 + \dots + 3[\mathcal{H}_2\mathcal{H}_1^2\tau_2\tau_1^2 + \mathcal{H}_2^2\mathcal{H}_1\tau_2^2\tau_1 + \dots] + \\ + 6[\mathcal{H}_3\mathcal{H}_2\mathcal{H}_1\tau_3\tau_2\tau_1 + \dots]) + \\ + \dots \quad (\text{Б.7a})$$

Заметим, что все произведения операторов расставлены в возрастающем порядке справа налево! Уравнение (Б.7a) можно

переписать более компактно:

$$U(t_c) = 1 + (-i) \{ \dots \} + \frac{(-i)^2}{2!} T \{ \dots \}^2 + \dots + \frac{(-i)^m}{m!} T \{ \dots \}^m + \dots, \quad (\text{Б.76})$$

где

$$\{ \dots \} = \{ \mathcal{H}_1 \tau_1 + \mathcal{H}_2 \tau_2 + \dots + \mathcal{H}_n \tau_n \}.$$

Например,

$$T \{ \dots \}^2 = \dots T (\mathcal{H}_1 \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_1) \tau_2 \tau_1 = \dots 2 \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_1 \tau_2 \tau_1,$$

как это и следует из уравнения (Б.7а).

Далее, запишем выражение для F в виде

$$F = \bar{\mathcal{H}} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots \quad (\text{Б.8})$$

Здесь мы предполагаем, что $t_c \bar{\mathcal{H}}, \dots, t_c \bar{\mathcal{H}}^{(k)}, \dots$ — малые величины первого, k -го, ... порядков. Ниже мы это докажем. Теперь, как и раньше, разложим экспоненту $\exp[-iFt_c]$ в ряд:

$$\begin{aligned} \exp[-iFt_c] &= \exp[-it_c(\bar{\mathcal{H}} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots)] = \\ &= 1 + \\ &+ (-i)t_c \left\{ \underset{\textcircled{1}}{\bar{\mathcal{H}}} + \underset{\textcircled{2}}{\bar{\mathcal{H}}^{(1)}} + \underset{\textcircled{3}}{\bar{\mathcal{H}}^{(2)}} + \underset{\textcircled{4}}{\bar{\mathcal{H}}^{(3)}} + \dots \right\} + \\ &+ \frac{(-it_c)^2}{2!} \left\{ \underset{\textcircled{2}}{(\bar{\mathcal{H}})^2} + \underset{\textcircled{3}}{\bar{\mathcal{H}} \bar{\mathcal{H}}^{(1)}} + \underset{\textcircled{3}}{\bar{\mathcal{H}}^{(1)} \bar{\mathcal{H}}} + \underset{\textcircled{4}}{(\bar{\mathcal{H}}^{(1)})^2} + \right. \\ &+ \underset{\textcircled{4}}{\bar{\mathcal{H}} \bar{\mathcal{H}}^{(2)}} + \underset{\textcircled{4}}{\bar{\mathcal{H}}^{(2)} \bar{\mathcal{H}}} + \underset{\textcircled{5}}{\bar{\mathcal{H}}^{(2)} \bar{\mathcal{H}}^{(1)}} + \dots \left. \right\} + \\ &+ \frac{(-it_c)^3}{3!} \left\{ \underset{\textcircled{3}}{(\bar{\mathcal{H}})^3} + \underset{\textcircled{4}}{(\bar{\mathcal{H}})^2 \bar{\mathcal{H}}^{(1)}} + \underset{\textcircled{4}}{\bar{\mathcal{H}}^{(1)} (\bar{\mathcal{H}})^2} + \right. \\ &\quad \left. + \underset{\textcircled{4}}{\bar{\mathcal{H}} \bar{\mathcal{H}}^{(1)} \bar{\mathcal{H}}} + \underset{\textcircled{6}}{(\bar{\mathcal{H}}^{(1)})^3} + \dots \right\} + \\ &+ \frac{(-it_c)^4}{4!} \left\{ \underset{\textcircled{4}}{(\bar{\mathcal{H}})^4} + \dots \right\} + \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (\text{Б.9})$$

Цифры, обведенные в кружки, указывают, какой порядок малости имеют соответствующие члены.

Сгруппируем члены в порядке их уменьшения:

$$\begin{aligned} \exp[-iFt_c] &= 1 - \textcircled{1} \\ &- it_c \bar{\mathcal{H}} - \textcircled{1} \\ &- it_c \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \frac{(-it_c)^2}{2!} (\bar{\mathcal{H}})^2 - \textcircled{2} \\ &- it_c \bar{\mathcal{H}}^{(2)} + \frac{(-it_c)^2}{2!} (\bar{\mathcal{H}} \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} \bar{\mathcal{H}}) + \frac{(-it_c)^3}{3!} (\bar{\mathcal{H}})^3 \textcircled{3} \\ &\text{и т. д.} \end{aligned} \quad (\text{Б.10})$$

Приравнивая друг другу члены одного порядка малости в уравнениях (Б.10) и (Б.7а) [или (Б.7б)], получаем

$$\bar{\mathcal{H}} = \frac{1}{t_c} \{ \dots \} = \frac{1}{t_c} \{ \mathcal{H}_1 \tau_1 + \mathcal{H}_2 \tau_2 + \dots + \mathcal{H}_n \tau_n \}, \quad (\text{Б.11})$$

$$\bar{\mathcal{H}}^{(1)} = \frac{-i}{2t_c} [T \{ \dots \}^2 - (t_c \bar{\mathcal{H}})^2] = \quad (\text{Б.12а})$$

$$= \frac{-i}{2t_c} [T \{ \dots \}^2 - \{ \dots \}^2] = \quad (\text{Б.12б})$$

$$= -\frac{i}{2t_c} ([\mathcal{H}_2, \mathcal{H}_1] \tau_2 \tau_1 + [\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_1] \tau_3 \tau_1 + [\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_2] \tau_3 \tau_2 + \dots), \quad (\text{Б.12в})$$

$$\bar{\mathcal{H}}^{(2)} = -\frac{1}{6t_c} (T \{ \dots \}^3 - (t_c \bar{\mathcal{H}})^3 - 3it_c^2 [\bar{\mathcal{H}} \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} \bar{\mathcal{H}}]), \quad (\text{Б.13а})$$

$$= -\frac{1}{6t_c} (T \{ \dots \}^3 + 2 \{ \dots \}^3 - \frac{3}{2} [\{ \dots \} T \{ \dots \}^2 + T \{ \dots \}^2 \{ \dots \}]), \quad (\text{Б.13б})$$

$$= -\frac{1}{6t_c} ([[\mathcal{H}_3, [\mathcal{H}_2, \mathcal{H}_1]] + [[\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_2], \mathcal{H}_1]) \tau_3 \tau_2 \tau_1 + \dots + \frac{1}{2} [[\mathcal{H}_2, [\mathcal{H}_2, \mathcal{H}_1]] \tau_2^2 \tau_1 + [[\mathcal{H}_2, \mathcal{H}_1], \mathcal{H}_2] \tau_2 \tau_1^2 + \dots]) \quad (\text{Б.13в})$$

и т. д. Из уравнений (Б.12) и (Б.13) ясно, что если $t_c \bar{\mathcal{H}}$ — величина первого порядка малости (как мы фактически и предполагали), то $t_c \bar{\mathcal{H}}^{(1)}$ и $t_c \bar{\mathcal{H}}^{(2)}$ — величины второго и третьего порядка малости. Таким образом, разложение (Б.8) можно считать корректным.

Если на интервале $0, \dots, t_c$ гамильтониан $\mathcal{H}(t)$ изменяется скачком только один раз и $\mathcal{H}_1 \tau_1 = A$, $\mathcal{H}_2 \tau_2 = B$, то мы находим

$$t_c \bar{\mathcal{H}} = A + B, \quad t_c \bar{\mathcal{H}}^{(1)} = -\frac{i}{2} [B, A]$$

и

$$t_c \bar{\mathcal{H}}^{(2)} = -\frac{1}{12} \{ [B, [B, A]] + [[B, A], A] \}$$

Отсюда следует

$$e^{-iB} e^{-iA} = \exp \left(-i(A+B) - \frac{1}{2} [B, A] + \frac{i}{12} \{ [B, [B, A]] + [[B, A], A] \} + \dots \right). \quad (\text{Б.14})$$

Соотношение (Б.14) называется формулой Бейкера — Кемпбелла — Хаусдорфа.

Чтобы получить формулу Магнуса, нужно делить интервал $0, \dots, t_c$ на все более и более мелкие отрезки. В предельном случае, когда все $\tau_k \rightarrow 0$, уравнение (Б.11) перейдет в

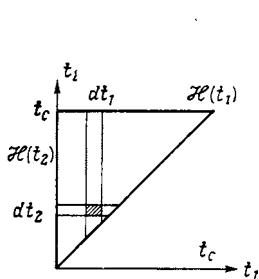
$$\bar{\mathcal{H}} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt. \quad (\text{Б.15})$$

Таким образом, $\bar{\mathcal{H}}$ (« $\mathcal{H}$ с чертой») является средним значением гамильтониана $\mathcal{H}(t)$ в интервале $0, \dots, t_c$ и поэтому называется средним гамильтонианом.

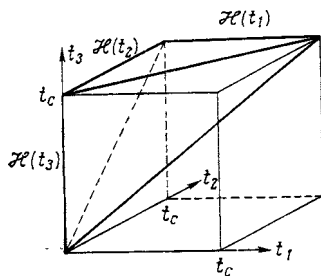
Точно так же предельный случай уравнения (Б.12) есть

$$\bar{\mathcal{H}}^{(1)} = \frac{-i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\mathcal{H}(t_2), \mathcal{H}(t_1)]. \quad (\text{Б.16})$$

Область интегрирования этого выражения (см. фиг. Б.1) выбрана таким образом, чтобы обеспечивать упорядочение во



Фиг. Б.1. Область интегрирования для члена $\bar{\mathcal{H}}^{(1)}$.



Фиг. Б.2. Область интегрирования для члена $\bar{\mathcal{H}}^{(2)}$.

времени, — операторы, действующие в более поздние моменты времени, должны стоять слева.

В предельном случае уравнения (Б.13) получим

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}^{(2)} = & -\frac{1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \times \\ & \times \{ [\mathcal{H}(t_3), [\mathcal{H}(t_2), \mathcal{H}(t_1)]] + [[\mathcal{H}(t_3), \mathcal{H}(t_2)], \mathcal{H}(t_1)] \}. \quad (\text{Б.17}) \end{aligned}$$

Область интегрирования (см. фиг. Б.2) выбирается здесь из соображений, аналогичных предыдущему случаю, т. е. операторы, действующие в более поздние моменты времени, стоят слева. При ее выборе также учитывается множитель $1/2$, имеющийся во второй строке уравнения (Б.13в).

Если читатель не доверяет нашему утверждению о том, что уравнения (Б.15)—(Б.17) являются предельными случаями уравнений (Б.11)—(Б.13), мы советуем ему попробовать вывести последние из первых в том случае, когда гамильтониан $\mathcal{H}(t)$ меняется скачком n раз (скажем, $n = 5$) в рассматриваемом интервале.

Теперь мы дадим доказательства для специальных случаев, о которых шла речь в § 4 гл. 4. Справедливость выражения

$$t_c \bar{\mathcal{H}}^{(n)} = \frac{(-i)^n}{(n+1)!} T \{ \dots \}^{n+1} \quad (\text{Б.18})$$

становится немедленно очевидной при сравнении уравнений (Б.10) и (Б.76) при $\bar{\mathcal{H}}^{(k)} = 0$, $k < n$.

Так как

$$\begin{aligned} \frac{(-i)^n}{(n+1)!} T \{ \dots \}^{n+1} \xrightarrow[\text{все } \tau_k \rightarrow 0]{} (-i)^n \int_0^{t_c} dt_{n+1} \int_0^{t_{n+1}} dt_n \dots \int_0^{t_2} dt_1 \times \\ \times \mathcal{H}(t_{n+1}) \mathcal{H}(t_n) \dots \mathcal{H}(t_2) \mathcal{H}(t_1), \end{aligned} \quad (\text{Б.19})$$

мы получаем уравнение (4.44). Заметим, что в правой части уравнения (Б.19) отсутствует знаменатель $(n+1)!$ Интегрирование, однако, производится по объему $t_c^{n+1}/(n+1)!$

Прежде чем перейти к конкретным свойствам симметричных циклов, докажем одну лемму. Рассмотрим выражение

$$\exp[i\mathcal{H}_n \tau_n] \dots \exp[i\mathcal{H}_2 \tau_2] \exp[i\mathcal{H}_1 \tau_1].$$

Обозначим это выражение через $U(-t_c)$, но не будем придавать ему никакого физического смысла. Представим $U(-t_c)$ в виде $\exp[i\bar{f}t_c]$, а $\bar{f}$ — в виде

$$\bar{f} = \bar{h} + \bar{h}^{(1)} + \bar{h}^{(2)} + \dots \quad (\text{Б.20})$$

Лемма, которую мы хотим доказать, звучит так:

Лемма 1:

$$\bar{h}^{(k)} = (-1)^k \bar{\mathcal{H}}^{(k)}.$$

Чтобы избежать громоздких обозначений, положим по определению, что $\bar{\mathcal{H}}^0 = \bar{\mathcal{H}}$. Далее, определим $\bar{\mathcal{H}}_n^{k+1}$ как сумму всевозможных произведений вида $\bar{\mathcal{H}}^{(k_1)} \bar{\mathcal{H}}^{(k_2)} \dots \bar{\mathcal{H}}^{(k_n)}$ из уравнения (Б.9), которые содержат n сомножителей и порядок малости которых равен $m = k + 1$. Например,

$$\bar{\mathcal{H}}_3^3 = (\bar{\mathcal{H}}^{(0)})^3, \quad \bar{\mathcal{H}}_2^3 = \bar{\mathcal{H}}^{(0)} \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} \bar{\mathcal{H}}^{(0)}, \quad \bar{\mathcal{H}}_1^3 = \bar{\mathcal{H}}^{(2)}.$$

Соответственно определим h_n^{k+1} ; конечно, эта величина относится к уравнению, аналогичному (Б.9), в котором изменен знак перед каждым множителем i .

Так как

$$n + \sum_i k_i = (k_1 + 1) + (k_2 + 1) + \dots + (k_n + 1) = m = k + 1, \quad (\text{Б.21})$$

то из леммы 1, если она справедлива, следует

$$h_n^{k+1} = (-1)^{k_1+k_2+\dots+k_n} \mathcal{H}_n^{k+1} = (-1)^{k+1-n} \mathcal{H}_n^{k+1},$$

или

$$-(-1)^n \mathcal{H}_n^{k+1} = (-1)^k h_n^{k+1}. \quad (\text{Б.22})$$

Для доказательства леммы 1 рассмотрим правила, по которым строятся гамильтонианы $\overline{\mathcal{H}}^{(k)}$ и $\bar{h}^{(k)}$ [ср. уравнения (Б.9) и (Б.76)], а также соответствующие уравнения с заменой знаков перед i]:

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{H}}^{(k)} &= \frac{(-i)^k}{(k+1)!} \frac{1}{t_c} T\{\dots\}^{k+1} - \frac{(-it_c)^k}{(k+1)!} \mathcal{H}_{k+1}^{k+1} - \dots \\ &\quad - \frac{(-it_c)^2}{3!} \mathcal{H}_3^{k+1} - \frac{(-it_c)}{2!} \mathcal{H}_2^{k+1}, \end{aligned} \quad (\text{Б.23})$$

$$\begin{aligned} \bar{h}^{(k)} &= \frac{(i)^k}{(k+1)!} \frac{1}{t_c} T\{\dots\}^{k+1} - \frac{(it_c)^k}{(k+1)!} h_{k+1}^{k+1} - \dots \\ &\quad - \frac{(it_c)^2}{3!} h_3^{k+1} - \frac{it_c}{2!} h_2^{k+1}. \end{aligned} \quad (\text{Б.24})$$

Учитывая уравнение (Б.22), мы обнаруживаем, что гамильтонианы $\overline{\mathcal{H}}^{(k)}$ и $\bar{h}^{(k)}$ отличаются множителем $(-1)^k$ перед соответствующими членами. Таким образом, мы снова получили лемму 1 для некоего значения k , считая, что эта лемма справедлива при $k' < k$. Напомним, что наименьшее значение n в уравнениях (Б.23) и (Б.24) равняется 2, а самое большое значение k_i , встречающееся в $\mathcal{H}_2^{k+1}$ и h_2^{k+1} , равно $k_{\text{макс}} = k - 1$ [см. уравнение (Б.21)]. Так как лемма 1 с очевидностью справедлива при $k = 0$ ($\mathcal{H} = \bar{h}$), то по индукции мы заключаем, что она справедлива и при всех k .

Рассмотрим теперь симметричные циклы¹⁾, т.е. циклы, в которых $\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}(t_c - t)$. Очевидным следствием симметрии

¹⁾ Начиная с этого места, мы будем близко следовать работе Вэнга и Рэмшоу [2].

циклов будет

$$\begin{aligned}
 U^{-1}(t_c) &= \exp[i\mathcal{H}_1\tau_1] \dots \exp[i\mathcal{H}_n\tau_n] = \\
 &= \exp[iF_s t_c] \quad [\text{следствие уравнения (Б.4)}], \\
 &= \exp[i\mathcal{H}_n\tau_n] \dots \exp[i\mathcal{H}_1\tau_1] \quad (\text{из-за того, что цикл симметричен}), \\
 &= U(-t_c) \quad (\text{по определению}), \\
 &= \exp[i\bar{f}_s t_c] \quad (\text{по определению}).
 \end{aligned}$$

Индексы «s» у величин F_s и $\bar{f}_s$ означают «симметричный». Мы полагаем $F_s = \bar{f}_s$, или

$$\sum_{k=0}^{\infty} \bar{\mathcal{H}}^{(k)} = \sum_{k=0}^{\infty} \bar{h}^{(k)},$$

и с помощью леммы 1 получаем

$$\bar{\mathcal{H}}^{(k)} = (-1)^k \mathcal{H}^{(k)},$$

откуда с необходимостью следует

$$\bar{\mathcal{H}}^{(k)} = 0 \quad \text{при четных значениях } k.$$

Для полноты изложения рассмотрим кратко антисимметричные циклы, т. е. циклы, в которых $\mathcal{H}(t) = -\mathcal{H}(t_c - t)$:

$$\begin{aligned}
 U(t_c) &= \exp[-i\mathcal{H}_n\tau_n] \exp[-i\mathcal{H}_{n-1}\tau_{n-1}] \dots \exp[-i\mathcal{H}_2\tau_2] \exp[- \\
 &= \exp[i\mathcal{H}_1\tau_1] \exp[i\mathcal{H}_2\tau_2] \dots \exp[i\mathcal{H}_{n-1}\tau_{n-1}] \exp[i\mathcal{H}_n\tau_n] = \\
 &= U^{-1}(t_c),
 \end{aligned}$$

(следствие антисимметрии)

или

$$\exp[-iF_a t_c] = \exp[+iF_a t_c]$$

(индекс «a» означает «антисимметричный»).

Отсюда следует

$$F_a = -F_a = 0;$$

это означает, что в антисимметричных циклах член $\bar{\mathcal{H}}$ исчезает вместе со всеми своими поправками. Если симметричные циклы имеют огромное практическое значение для ЯМР высокого разрешения в твердых телах, то по очевидным причинам про антисимметричные циклы этого сказать нельзя.

В. Нерезонансное усреднение дипольного гамильтониана во втором порядке

В этом приложении мы дадим доказательство уничтожения резонансного дипольного гамильтониана второго порядка $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ в эксперименте WАНУНА при непрерывном вращении вокруг оси [111] во вращающейся системе координат. Такое вращение — не непрерывное, а скачкообразное — возникает при отходе от резонансных условий.

Резонансный гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ пропорционален величине

$$[(\mathcal{H}_D^x - \mathcal{H}_D^z), [\mathcal{H}_D^x, \mathcal{H}_D^y]] \sim \\ \sim b^{ik} [(I_x^i I_z^k - I_z^i I_x^k), [b^{mn} (I^m \cdot I^n - 3I_x^m I_x^n), b^{pq} (I^p \cdot I^q - 3I_y^p I_y^q)]]$$

[ср. уравнение (5.1)]. Мы начнем с того, что выразим $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ через спиновые операторы I_x, I_y, I_z , связанные с вращающейся системой координат, наклоненной под магическим углом. Формулы преобразования даны в п. 2 гл. 4. Двойной коммутатор можно выразить в виде

$$[(D + C), [(D + C/3), (D - C/3)]] \sim [(D + C), [C, D]],$$

где

$$D = b^{ik} \{I_x^i I_x^k - I_y^i I_y^k - \sqrt{2} (I_x^i I_z^k)_+\},$$

$$C = b^{ik} \{(I_x^i I_y^k)_+ + \sqrt{2} (I_y^i I_z^k)_+\} \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Здесь $(I_x^i, I_z^k)_+$ является сокращенной записью выражения $(I_x^i I_z^k + I_z^i I_x^k)$.

Эффект вращения с угловой скоростью ω вокруг оси [111] вращающейся системы координат или вокруг оси Z вращающейся системы координат, наклоненной под магическим углом, состоит в замене

$$I_x^i \rightarrow I_x^i \cos \omega t + I_y^i \sin \omega t, \quad I_y^i \rightarrow I_y^i \cos \omega t - I_x^i \sin \omega t, \quad I_z^i \rightarrow I_z^i.$$

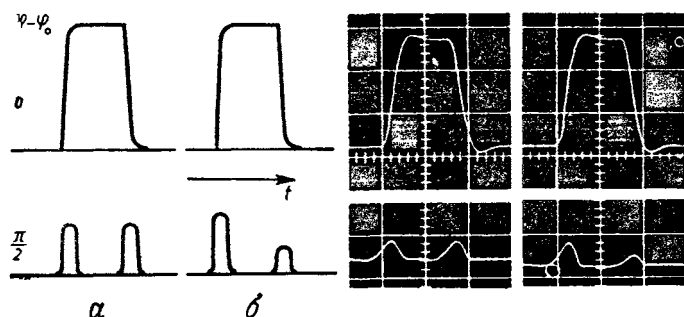
Подставляя эти выражения в коммутатор $[C, D]$, приходим к появлению членов с тремя различными типами временных зависимостей:

- 1) члены, не зависящие от времени,
- 2) $(\cos \omega t \sin 2\omega t + \sin \omega t \cos 2\omega t)$,
- 3) $(\sin \omega t \sin 2\omega t - \cos \omega t \cos 2\omega t)$.

В выражении $D + C$ содержатся члены с временными зависимостями типа $\sin \omega t$, $\cos \omega t$, $\sin 2\omega t$ и $\cos 2\omega t$. Среднее по времени от любого произведения одного из выражений 1—3 на $\sin \omega t$, ..., $\cos 2\omega t$ равно 0. Отсюда мы заключаем, что резонансный дипольный гамильтониан во втором порядке исчезает при отходе от резонансных условий.

Г. Фазовые переходные процессы

Часто наивно думают, что когда РЧ импульс проходит через фазочувствительный детектор, то на его выходе наблюдается видеопульс, форма которого в точности повторяет форму огибающей РЧ импульса. При изменении фазы φ гетеродина



Фиг. Г.1. Фазовые переходные процессы. Показаны РЧ импульсы после фазочувствительного детектора с опорной фазой φ , выбранной таким образом, что огибающая импульсов достигает максимального значения (верхние кривые) и равна 0 (нижние кривые). a — симметричные, b — несимметричные фазовые переходные процессы. Справа показаны реальные снимки с экрана осциллографа.

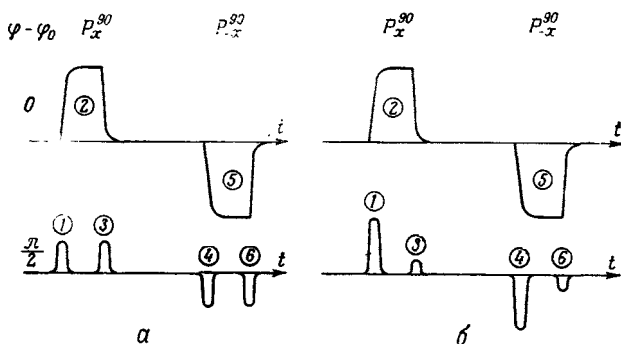
фазового детектора обычно ожидают, что форма видеопульса остается неизменной, а его амплитуда изменяется, как $\cos(\varphi - \varphi_0)$, где φ_0 — фаза несущей частоты РЧ импульса. В частности, думают, что есть такое значение фазы φ , при котором постоянный сигнал полностью исчезает.

На практике, однако, ничего подобного обычно не наблюдается по причинам, как правило, не связанным с фазовым де-

тектором. На фиг. Г.1 показана типичная ситуация. Оба случая, *a* и *б*, встречаются в действительности.

Эффекты, изображенные на фиг. Г.1, объясняются тем, что РЧ импульс содержит квадратурные компоненты на своих передних и задних фронтах. Такие компоненты называются фазовыми переходными процессами.

Независимо от того, какова их природа, они влияют на вектор ядерной намагниченности $\langle \mathbf{M} \rangle$ следующим образом:



Фиг. Г.2. Фазопеременная импульсная последовательность $[P_x^{90} - \tau - P_{-x}^{90} - \tau]_n$. *a* — симметричные, *б* — несимметричные фазовые переходные процессы.

импульс, который в идеальном случае должен повернуть вектор $\langle \mathbf{M} \rangle$ на угол β_x вокруг оси x во вращающейся системе координат, в действительности сначала поворачивает $\langle \mathbf{M} \rangle$ на небольшой угол α_l вокруг оси y , затем на угол β_x вокруг оси x и, наконец, на небольшой угол α_{tr} вокруг оси y .

Индексы *l* и *tr* относятся к переднему (leading) и заднему (trailing) фронтам импульса. Мы не в состоянии предсказать знаки α_l и α_{tr} . Из площади под нижней осциллограммой на фиг. Г.1 можно приблизительно оценить величину α_l и α_{tr} в 3° . (Площадь под верхней осциллограммой соответствует $\beta_x \approx 90^\circ$.) Заметим, однако, что такая оценка справедлива только для нашего спектрометра; она может существенно отличаться для других.

Чтобы понять, какое влияние оказывают фазовые переходные процессы на импульсные циклы, рассмотрим простую фазочередующуюся $[P_x^{90} - \tau - P_{-x}^{90} - \tau]_n$ импульсную последовательность, изображенную на фиг. Г.2.

Мы предполагаем, что фазовые переходные процессы одинаковы по отношению к стационарной части импульсов того и другого типа. Ниже мы обсудим справедливость этого предпо-

ложения. В случае a , когда $\alpha_i = \alpha_{tr}$, мы немедленно получаем из фиг. Г.2, что вращения ③ и ④, ② и ⑤, ① и ⑥ взаимно сокращаются и что суммарный поворот ядерной намагниченности равен нулю. Заметим, что для взаимного сокращения вращений ① и ⑥ необходимы два условия: 1) вращения ① и ⑥ должны сокращаться сами по себе и 2) последовательность вращений ② — ⑤, заключенная между вращениями ① и ⑥, также должна взаимно сокращаться. Оба условия выполняются для симметричных фазовых переходных процессов и правильно настроенных 90-градусных импульсов. Отсюда мы делаем вывод, что симметричные фазовые переходные процессы ($\alpha_i = \alpha_{tr}$) не нарушают циклических свойств фазочередующейся импульсной последовательности. Этот вывод справедлив также и для более сложных многоимпульсных последовательностей, таких, как WАНУНА и MREV: симметричные фазовые переходные процессы не опасны.

Перейдем теперь к случаю b , когда $\alpha_i \neq \alpha_{tr}$. Соседние вращения ③ и ④ взаимно не сокращаются. Вращения ① и ④, которые происходят вокруг одной оси и которые приводят к повороту вектора $\langle \mathbf{M} \rangle$ на одинаковые углы в противоположных направлениях, сократились бы, если бы они не были разделены другим вращением ②, происходящим вокруг другой оси. Беда в том, конечно, что вращения вокруг различных осей просто не коммутируют друг с другом. Таким образом, в случае b суммарное вращение вектора $\langle \mathbf{M} \rangle$ не равно нулю, откуда мы делаем вывод, что несимметричные фазовые переходные процессы ($\alpha_i \neq \alpha_{tr}$) нарушают циклическое свойство фазочередующейся импульсной последовательности. То же самое справедливо для более сложных многоимпульсных последовательностей. Несимметричные фазовые переходные процессы очень вредны.

Мы осознали вредное действие несимметричных фазовых переходных процессов еще в ранних работах с многоимпульсными последовательностями и предложили различные ухищрения для их компенсации [3]. В настоящее время эти ухищрения несколько устарели, так как были найдены способы (см. ниже), позволяющие нам с самого начала избавиться от несимметричных фазовых переходных процессов. Чтобы понять эти способы, необходимо выяснить природу возникновения переходных процессов.

Эллетт [4] показал, что переходные процессы являются неизбежными спутниками РЧ импульсов в резонансных цепях¹⁾. Он указал, однако, что с помощью тщательной настройки резо-

¹⁾ Он думает, так же как и мы, что профессиональным инженерам, связанным с электроникой, этот факт был известен очень давно.

нансных цепей все переходные процессы можно сделать симметричными ($\alpha_l = \alpha_{tr}$) и, следовательно, безвредными.

Меринг и Уо [5] полагают, что источником фазовых переходных процессов является РЧ коммутация в том виде, в каком она имеется в каждом когерентном импульсном спектрометре. В настоящее время для РЧ коммутации почти повсеместно используются двойные балансные смесители. Они имеют очень большую скорость коммутации и переключения из положения «включено» в положение «выключено» и наоборот происходят за времена, гораздо меньшие, чем период несущей РЧ частоты. Поэтому нам кажется, что этот эффект едва ли может быть причиной переходных процессов в датчике ЯМР, где они длятся в течение многих периодов несущей частоты.

По крайней мере в нашем импульсном спектрометре основным источником фазовых переходных процессов являются широкополосные, но все-таки настраиваемые транзисторные усилители класса С, которые работают в режиме насыщения. Опытным путем мы обнаружили, что отношение переходных процессов на переднем и заднем фронтах (α_l/α_{tr}) очень чувствительно к

- 1) уровню возбуждающей РЧ мощности,
- 2) стационарным базовым токам транзисторов.

Такие усилители используются на уровнях мощности от 50 мВт до 10 Вт, и генерируемые в них фазовые искажения поступают через последующий ламповый усилитель мощности (2,5 кВт) прямо в датчик ЯМР.

Управляя базовыми токами соответствующих транзисторов, мы можем плавно менять отношение (α_l/α_{tr}) в датчике ЯМР от величины, много меньшей 1, до величины, много большей 1, фактически не изменяя при этом уровень мощности высокочастотных импульсов.

Конечно, мы стремимся к тому, чтобы сделать фазовые переходные процессы симметричными и, следовательно, неопасными одновременно для всех импульсов x , $-x$, y и $-y$. Управляя базовыми токами, как было описано выше, мы можем добиться такой настройки только в том случае, если все импульсы имеют одинаковые уровни мощности на входах рассматриваемых транзисторных усилителей. Такое условие ни в коем случае нельзя считать тривиальным потому, что во всех многоимпульсных спектрометрах импульсы x , $-x$, y и $-y$ генерируются в различных каналах с различным усилением прежде, чем они собираются вместе и снова усиливаются в цепи одноканального усилителя мощности.

Таким образом, мы видим, что фазовые переходные процессы являются причиной, хотя и не единственной, по которой

конструирование многоимпульсных спектрометров должно быть очень тщательным даже в тех отношениях, которые абсолютно несущественны при более обычных типах импульсных экспериментов ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Edmonds A. R.*, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1957.
2. *Wang C. H., Ramshaw J. D.*, Phys. Rev., **B6**, 3253 (1972).
3. *Waugh J. S., Haeberlen U.*, U. S. Patent 3, 530, 374 (1970).
4. *Ellett J. D.*, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1970, не опубликовано.
5. *Mehring M., Waugh J. S.*, Rev. Sci. Instrum., **43**, 649 (1972).

ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердых телах

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Получение спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения от твердых тел еще относительно недавно считалось неразрешимой задачей. Это объясняется, как известно, тем, что быстрое молекулярное движение, усредняющее анизотропные тензорные взаимодействия ядерных спинов и как следствие приводящее к спектрам ЯМР, состоящим из хорошо разрешенных узких линий, является привилегией лишь жидкостей и газов. Действительно, богатейшая информация, которую удается извлечь из таких спектров, произвела настоящую революцию в структурном анализе жидких органических соединений и растворов.

Существует, однако, множество трудно растворимых или вообще нерастворимых веществ, представляющих значительный интерес для различных областей науки, исследование которых методами ЯМР высокого разрешения открыло бы принципиально новые возможности для их структурного анализа, а также для изучения физических свойств этих систем. Одним из наиболее значительных достижений последнего десятилетия в области радиоспектроскопии следует считать разработку и практическое осуществление ряда элегантных и остроумных приемов, с помощью которых удалось регистрировать спектры с разрешенной структурой от ядерных спинов в твердых телах. Первыми такими экспериментами были многоимпульсные эксперименты, разработанные в Массачусетском технологическом институте под руководством Дж. Уо (Острофф, Хеберлен, Хубер, Мэринг, Пайнс и др., а также Мэнсфилд и Уэр), в которых

© by Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1976.

All rights reserved.

Authorized translation from English language edition published by Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1980.

используется воздействие на систему ядерных спинов последовательностью подходящим образом подобранных мощных когерентных радиочастотных импульсов, в результате чего сильно изменяется форма эффективного гамильтониана и усредняются до нуля гомоядерные диполь-дипольные взаимодействия ядерных спинов. В дальнейшем были созданы многочисленные модификации этих импульсных экспериментов, а также разработаны новые методы ЯМР высокого разрешения для сужения линий от ядер с малой концентрацией в твердом образце.

В настоящее время мы можем говорить о существовании новой перспективной области радиоспектроскопии — ядерном магнитном резонансе высокого разрешения в твердых телах, а круг исследователей, заинтересованных в его применении и совершенствовании, неуклонно расширяется как у нас в стране, так и за рубежом. Следует подчеркнуть, что привлекательной стороной являются не только практические возможности метода, но и физическая основа самого эксперимента, стимулирующая осуществление в радиоспектроскопии таких экспериментов, аналоги которых в других областях спектроскопии, например в оптике, возникают обычно значительно позже.

Появление в последние несколько лет ряда монографий по этому вопросу является вполне закономерным. Однако на русском языке, если не считать недавно изданного небольшого по объему курса лекций, прочитанных проф. Дж. Уо во время его пребывания в Москве в 1975 г.¹⁾, литература практически отсутствует. Существующий пробел, безусловно, будет восполнен изданием на русском языке монографии, принадлежащей перу известного специалиста в области ЯМР, профессора Дортмундского университета М. Меринга.

Книга состоит из небольшой вводной главы (гл. 1), где в сжатой форме изложен круг рассматриваемых автором проблем и отмечены основные приемы достижения высокого разрешения в спектрах ЯМР твердых тел, краткой теоретической обзорной главы (гл. 2), напоминающей читателю некоторые общие вопросы теории ЯМР и вместе с приложением (гл. 7) дающей в распоряжение читателя соответствующий математический аппарат, и четырех глав (гл. 3—6), посвященных собственно теории и эксперименту, а также известным автору результатам исследований в области ЯМР высокого разрешения в твердых телах, проведенным до 1976 г. в лабораториях различных исследовательских учреждений мира.

В гл. 3 рассматриваются разные варианты многоимпульсных экспериментов, используемые для сужения сигналов ЯМР от твердых образцов, а также теория когерентного усреднения,

¹⁾ Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах. — М.: Мир, 1978.

разработанная Уо и Хеберленом, применительно к некоторым наиболее распространенным многоимпульсным последовательностям.

Глава 4 посвящена экспериментам по двойному резонансу в ЯМР спектроскопии высокого разрешения на редких ядрах в твердых телах: излагаются принципы двойного резонанса, а также подробно описываются эксперименты по кросс-поляризации во вращающейся системе координат, с помощью которых получено большинство спектров высокого разрешения от ядер углерода, а также ряда других ядер с низким природным содержанием.

Большой фактический материал по тензорам магнитного экранирования ядер ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{15}N , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P и др. собран в гл. 5.

Глава 6 посвящена вопросу магнитной релаксации в ЯМР высокого разрешения твердых тел. Рассматриваются две стороны проблемы — проявление эффектов релаксации в эксперименте и использование релаксационных экспериментов с сужением линий для исследования анизотропных молекулярных движений в твердых телах. Автор справедливо отмечает, что, несмотря на информативность последних, количество их до настоящего времени ограничено. Здесь, безусловно, открывается широкое поле деятельности для исследования.

Конечно, не все известные экспериментальные и теоретические результаты по тем или иным причинам попали в поле зрения автора. Кроме того, как и любое перспективное новое экспериментальное направление, ЯМР высокого разрешения твердых тел развивается настолько бурно, что за сравнительно короткий период, прошедший с момента написания книги, появилось много заслуживающих внимания результатов, по естественной причине не нашедших отражения в монографии. Среди них здесь хотелось бы отметить осуществленные у нас в стране эксперименты по селективному определению анизотропных магнитных взаимодействий из спектров ЯМР высокого разрешения порошкообразных образцов¹⁾. Не останавливаясь на деталях, которые можно найти в оригинальных статьях, отметим лишь, что весьма распространенным является мнение о том, что в общем случае невозможно выделить интересующие нас взаимодействия, несущие потенциально полезную информацию, неизбежно теряющуюся в ходе манипуляций над спиновой системой в целях достижения высокого разрешения. Это не совсем точно. Надо учесть, что разные этапы манипуляции над ядерными спинами разделены во времени и форму их эффективного

¹⁾ Алла М. А., Кундла Э. И., Липпмаа Э. Т. — Письма ЖЭТФ, 1978, 27, с. 208.

гамилтониана можно изменить практически мгновенно, что и позволяет измерять некоторые характеристики подавленных взаимодействий в условиях высокого разрешения с большой селективностью.

В книге не нашел также отражения метод так называемого двумерного фурье-преобразования, применявшийся в последние годы в работах как отечественных, так и зарубежных ученых.

Не вызывает сомнения то, что спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердых телах проложит широкую дорогу к изучению не доступных ранее методу ЯМР объектов — органических кристаллов, жидких кристаллов, полимеров, минералов, биополимеров и многих других. Следует надеяться, что книга М. Меринга найдет заслуженное признание у всех, кто посвящает себя этой интересной и многообещающей области науки.

Перевод выполнен канд. физ.-мат. наук А. И. Оливсон.

Э. Линнмаа

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ СЕРИИ

Так как серия «ЯМР — основные принципы и достижения» была основана в 1969 г., в ней первоначально были представлены только теоретические и физические аспекты методов. В настоящее время спектроскопия ядерного магнитного резонанса стала одним из главных методов химии и находит широкое применение в таких областях, как биология, фармация, медицина и криминология. Увеличивающееся значение прикладной спектроскопии заслуживает того, чтобы в этой серии ей отводилось соответственно более важное место. С целью достичь равновесия между теоретическими и практическими проблемами и результатами редакторы данной серии обратились к нескольким ученым с мировым именем в области ЯМР спектроскопии с предложением вступить в члены международного редакционного Совета.

Международный характер этого Совета значительно облегчил контакт между исследовательскими группами и авторами во всем мире и позволил внимательно следить за развитием чистой и прикладной ЯМР спектроскопии. Поэтому читателям серии мы гарантируем, что они будут знакомиться с материалом, имеющим не только текущее значение, но и сохраняющим ценность в течение длительного времени.

*Проф. Е. Флук, проф. П. Диш,
проф. Р. Косфелд, 1976*

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

«ЯМР мертв» — такой лозунг провозглашался в конце шестидесятых годов, по крайней мере среди физиков, до тех пор, пока Джон Уо и его коллеги не положили начало серии новых экспериментов по ЯМР, основывающихся на когерентной модуляции взаимодействий сильными радиочастотными полями. Было обнаружено множество новых явлений, которые перечислены для удобства непосвященного читателя в гл. 1, а в гл. 2 излагаются основные спиновые взаимодействия, наблюдаемые в твердых телах.

В гл. 3 широко обсуждаются эффекты сужения линии в твердых телах с дипольной связью при применении многоимпульсных экспериментов. Основной эксперимент Уо, Хубера и Хеберлена был всесторонне развит различными исследовательскими группами в приложении к ядрам ^1H , ^9Be , ^{19}F , ^{27}Al , ^{31}P , ^{63}Si в твердых телах. Продолжается применение этой методики к различным системам, и есть уверенность, что это приведет к более полному пониманию интересных тонких вопросов, касающихся слабых спиновых взаимодействий в твердых телах.

Уже вскоре стало ясно, что редкие спины можно использовать в качестве детекторов молекулярных полей в твердом веществе; наблюдение редких спинов, однако, затруднено низким отношением сигнала к шуму. Пайнс, Джиппи и Уо ввели новое понятие кросс-поляризации, основанное на идеях Хана и сотр.; с помощью кросс-поляризации можно регистрировать редкие спины при более высокой чувствительности. Подробно рассмо-

трена динамика явления. В остальных главах лишь приводятся результаты, полученные описанными методами, и показана применимость их к исследованию динамических проблем в молекулярной физике и физике твердого тела.

Прежде чем приступить к изучению этой монографии, необходимо ознакомиться с фундаментальными работами А. Абрагама и М. Гольдмана. Кроме того, весьма желательно прочитать обзор, написанный У. Хеберленом.

Я усиленно пытался охватить всю текущую литературу в этой развивающейся области, однако сознаю, что некоторые важные источники мною наверняка упущены. Я прошу простить меня всех, кого это коснулось.

Из моих друзей и коллег я особенно признателен за настойчивую критику, обсуждения и замечания О. Канерту, А. Пайнсу и Дж. Уо. Среди них мой друг Алекс Пайнс вдохновлял и подталкивал меня постоянно, и я извлек огромную пользу из его изобретательной неугомонности. Я глубоко признателен Джону Уо за его доброе гостеприимство во время моего пребывания в период с 1969—1971 гг. в Массачусетском технологическом институте, где я познакомился с этими замечательными экспериментами. Без сомнения, данная монография не была бы написана, если бы не помощь моего друга и коллеги О. Канерта, принявшего на себя в период написания книги большую долю административного бремени, лежавшего на моих плечах.

Я весьма признателен моим сотрудникам, оказавшим мне огромную поддержку при подготовке этой рукописи. Им пришлось специально готовить материал и провести некоторые вычисления. Особую благодарность за это я выражаю Дж. Бейкеру, Х. Раберу, Г. Синнингу, Д. Сьювлэку и Е. Волффу. Среди многих ученых, дискуссии с которыми в прошлом принесли мне большую пользу, я хочу, в частности, отметить Р. Г. Гриффина, Р. В. Воэна и особенно У. Хеберлена, который любезно предоставил в мое распоряжение рукопись своего обзора до его опубликования.

Я также с благодарностью преклоняюсь перед терпением и стойкостью г-жи А. Гасснер, перепечатавшей несколько вариантов рукописи, а также г-жи А. Шрёдер и г-жи Л. Синнинг, подготовивших большинство фигур и сфотографировавших их.

Наконец, я хочу попросить прощения у моей жены Сабины и детей, пожертвовавших многими солнечными выходными днями ради работы над данной монографией. Я выражаю им здесь глубокую признательность за терпение и чуткость.

Редакторы настоящей серии внесли большой вклад в окончательный вариант этого тома, я высоко ценю проявленные ими постоянный интерес и поддержку.

М. Меринг

Дортмунд,

21 июня 1976 г.

1. ВВЕДЕНИЕ

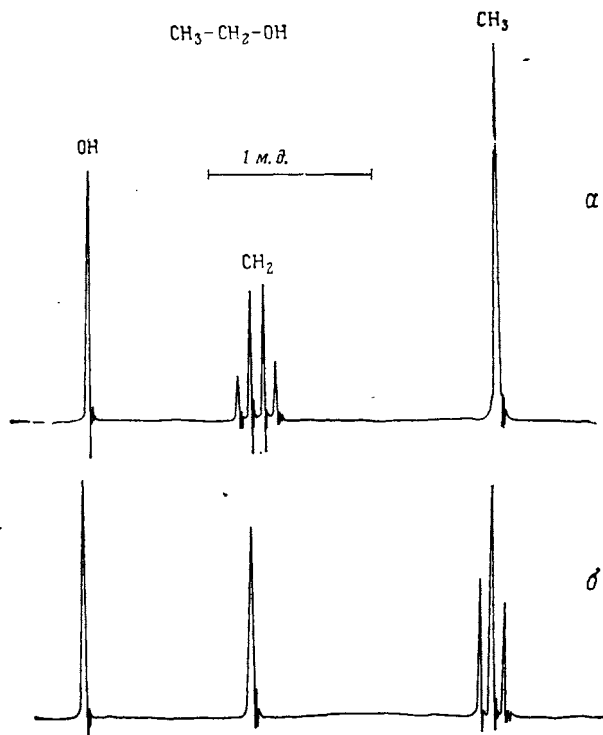
В технике спинового резонанса разработано множество методов, позволяющих преодолеть влияние механизмов естественного уширения линии в твердых телах, таких, например, механизмов, как диполь-дипольное и квадрупольное взаимодействия. В данной монографии мы дадим обзор этих методов и обсудим полученные результаты. Для удобства непосвященного читателя рассмотрим вначале некоторые примеры.

Как хорошо известно химикам, спектр ЯМР жидкости состоит из большого числа узких линий с шириной обычно менее 1 Гц, обязанной неоднородностям магнитных полей или спиновой релаксации [1]. Чтобы понять, какой смысл имеет термин «ЯМР высокого разрешения», на фиг. 1.1 в качестве примера приведен спектр этилового спирта [2]. Для получения спектра ЯМР этого соединения в жидком состоянии не требуется проводить никаких особых *манипуляций* или *разбавлений*. Он может быть снят обычным способом — путем простой регистрации спектра ЯМР жидкого образца. Однако, как видно из фиг. 1.1, спектроскописты, работающие в области ЯМР высокого разрешения, любят манипулировать и с этими спектрами.

Предварительно отметим, что, вообще говоря, «ЯМР высокого разрешения в твердых телах» не достиг еще наивысшего уровня развития. Гамильтониан взаимодействия в жидкости включает в себя взаимодействия, вызывающие изотропный химический сдвиг, а также скалярные спин-спиновые взаимодействия. Все возможные анизотропные взаимодействия, как-то анизотропия химического сдвига, диполь-дипольное взаимодействие, квадрупольное взаимодействие и т. д., из-за быстрого изотропного молекулярного движения усредняются до нуля, т. е. в этом случае сама природа совершает некоторые манипуляции.

В твердых телах все эти анизотропные взаимодействия сохраняются, и их можно использовать для изучения свойств симметрии и электронных состояний твердого тела [1]. К сожалению, во многих случаях (таких, как ^{19}F и ^1H) при обычных напряженностях магнитного поля (1—6 Т) диполь-дипольное взаимодействие является преобладающим. Это приводит к более или менее колоколообразной бесструктурной форме линии, из которой можно извлечь весьма ограниченную информацию о локальной симметрии и электронной конфигурации. В этом смысле задачу ЯМР высокого разрешения в твердых телах можно сформулировать как попытку создать методы для существенного подавления «нежелательного» дипольного взаимодействия, по возможности не затрагивая анизотропии химического сдвига, скалярные взаимодействия и т. д.

Поскольку дипольное взаимодействие пропорционально r^{-3} , где r — расстояние между спинами, то естественным путем к достижению упомянутой выше цели было бы *разбавление* спинов. Это ведет, однако, к «высокому разрешению», если только отсутствуют другие гетероядерные спины. В таких благоприятных

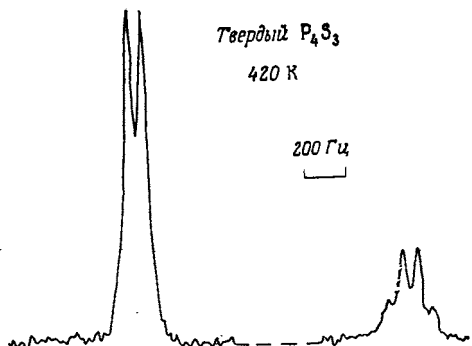


Фиг. 1.1. Спектр высокого разрешения протонов этилового спирта, полученный при использовании спиновой развязки. *a* — регистрируется сигнал от метильной группы при облучении на частоте, соответствующей резонансу метиленовой группы; *б* — регистрируется сигнал от метиленовой группы при облучении на частоте, соответствующей резонансу метильной группы [2].

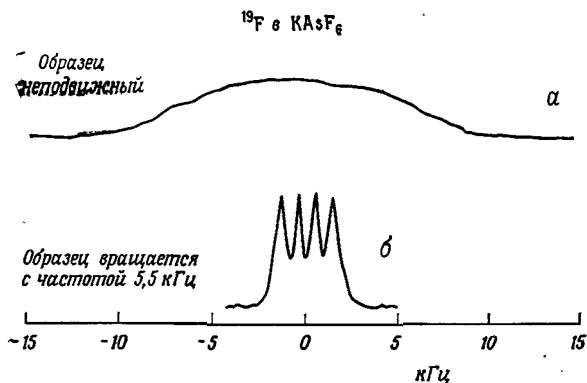
случаях, когда имеется система разбавленных спинов с малым гиромагнитным отношением и большой анизотропией химического сдвига, уже обычный спектр ЯМР есть «спектр высокого разрешения» в смысле наблюдаемости анизотропных сдвиговых взаимодействий. Если же, кроме того, имеет место заметное молекулярное движение, то, как показали Эндрю с сотр. [3] на примере твердого P_4S_3 , спектр которого представлен на фиг. 1.2, и от твердого образца можно получить хорошо разрешенные спектральные линии.

В данной монографии, однако, мы имеем дело с таким случаем, когда естественное уширение линии, вызванное дипольным и квадрупольным взаимодействиями, маскирует прочие бо-

Фиг. 1.2. Спектр ЯМР ^{31}P в твердом P_4S_3 при температуре 420 К (точка плавления 446 К), полученный Эндрю, Хиншоу и Яснским [3]. Линии в спектре сильно сужены за счет молекулярного движения в твердом теле. Тонкая структура отвечает системе AB_3 ; она представлена разностью химических сдвигов между дублетом (ядра в основании) и кватертом (ядра при вершине), составляющей (185 ± 2) м.д. Константа спин-спиновой связи $J = (70 \pm 3)$ Гц.



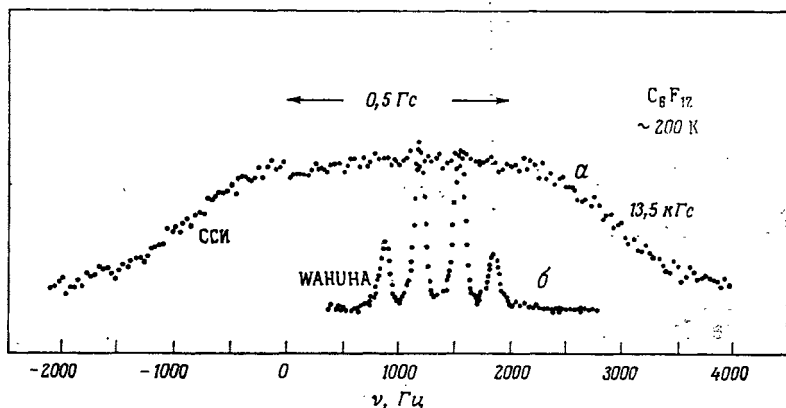
лее слабые взаимодействия, такие, как сдвиговые взаимодействия и скалярные связи. Первая попытка преодолеть это препятствие была предпринята независимо Эндрю и др. [4, 5] и



Фиг. 1.3. Применение метода вращения образца под магическим углом к ядрам ^{19}F в поликристаллическом образце KAsF_6 (по Эндрю и сотр. [5]). *a* — обычная линия ЯМР в отсутствие вращения образца. Ширину линии определяет дипольная связь между спинами; *b* — вращение образца под магическим углом с частотой 5,5 кГц, выявляющее кватер за счет косвенной связи между ядрами ^{19}F и ^{75}As ($I = 3/2$). Константа связи $J = 905$ Гц.

Лоу [6]; они использовали метод вращения образца. В этом методе весь образец быстро вращается вокруг оси, наклоненной под «магическим углом» $\theta_m = 54^\circ 44' 8'' 12'''$ ($\text{tg } \theta_m = \sqrt{2}$) относительно направления постоянного магнитного поля H_0 .

Можно показать, что при этом среднее дипольное взаимодействие обращается в нуль. Пример представлен на фиг. 1.3. Читатель увидит, что анизотропии экранирования также усреднены до нуля и сохраняется только изотропный сдвиг. Кроме того, поскольку этот метод не отличается избирательностью по спиnam, то обращаются в нуль как гомоядерные, так и гетероядерные взаимодействия. Данному вопросу посвящены превосходные обзорные статьи Эндрю [7, 25], вот почему эту проблему



Фиг. 1.4. Применение многоимпульсного метода к ядрам ^{19}F в поликристаллическом образце C_6F_{12} при температуре 200 К (по Эллету, Хеберлену и Уо [9, 10]). α — обычный спектр ЯМР, вид которого определяется дипольной связью между ядрами ^{19}F ; β — спектр типа АВ ($J = 310$ Гц, $\delta = 17,5$ м.д.) после устранения дипольных взаимодействий путем применения многоимпульсной последовательности (WANUNA). Анизотропия химического сдвига устранена изотропным молекулярным движением в твердом теле, однако при пониженной температуре она наблюдается.

мы здесь подробно не рассматриваем, хотя и будем изредка ее затрагивать. Одной из главных преследуемых нами целей является обзор разработанных в последнее время методов *манипуляции*, которые действуют в спиновом пространстве и способны в значительной мере подавить как дипольные, так и квадрупольные взаимодействия. Первым полезным многоимпульсным циклом, который был с успехом применен для такой цели, явился четырехимпульсный цикл Уо (WA), Хубера (HU) и Хеберлена (HA) [8], именуемый часто экспериментом WANUNA. (Держатели патента: Дж. Уо и У. Хеберлен, патент США, № 3530374.) На фиг. 1.4 проводится сравнение спектра «высокого разрешения» ^{19}F в C_6F_{12} , полученного с помощью такого четырехимпульсного эксперимента, с обычным спектром ЯМР [9, 10].

Убедительно демонстрируются большие потенциальные возможности этих методов для разрешения слабых спиновых взаимодействий. На фиг. 1.4 такая анизотропия не наблюдается, так как при температуре 200 К имеет место движение, достаточное для усреднения анизотропного экранирования при сохранении лишь скалярных взаимодействий. Поскольку этот метод работает в спиновом пространстве, то сохраняются все анизотропные спиновые взаимодействия, линейные по спиновым переменным; они широко изучались как в порошках, так и в монокристаллах [11—15]. Были созданы варианты этого основного многоимпульсного эксперимента по сужению линии, которые в ряде случаев способны обеспечить очень высокое разрешение [16].

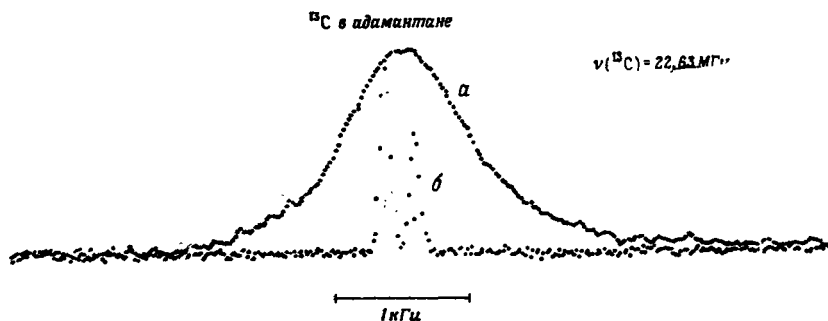
Разбавление спиновых систем часто делается преднамеренно, однако и сама природа поставляет большое число разбавленных спиновых систем с крайне низким природным содержанием исследуемых ядер (^{13}C , ^{15}N , ^{43}Ca и т. д.) в окружении распространенных ядер, таких, как ^1H и ^{19}F . Для получения спектра высокого разрешения при высоком отношении сигнала к шуму редкие спины вначале поляризуются в результате передачи спиновой упорядоченности от распространенных спинов. В ходе следующего за этим наблюдения редких спинов осуществляется развязка от распространенных спинов с целью подавления уширения, вызываемого гетероядерным дипольным взаимодействием. Этот метод впервые применялся Пайнсом, Джибби и Уо и был назван ими «Спектроскопией ядерной индукции с протонным усилением»¹⁾ [17—20]. (Держатели патента: Пайнс, Джибби и Уо, патент США, № 3792346, 1974.) На фиг. 1.5 приводится спектр ^{13}C при естественном содержании ядер ^{13}C (1,1%) в адамантане, полученный этим методом. При комнатной температуре в адамантане имеют место значительные движения, усредняющие анизотропию химического сдвига и сохраняющие лишь изотропный сдвиг [21].

В гл. 2 мы напоминаем читателю о тензорном характере всех спиновых взаимодействий: в обычных твердых телах они описываются тензорами второго ранга. В принципе возможны взаимодействия и более высоких порядков, но, насколько мне известно, надежное экспериментальное подтверждение этого факта отсутствует. Мы обсуждаем в гл. 2 свойства преобразований спиновых взаимодействий, но ограничиваемся лишь вращениями в реальном пространстве. В этом плане рассматриваются метод вращения образца, а также молекулярная переориентация.

¹⁾ Этот метод автор сокращенно называет PENIS — Proton Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. — *Прим. перев.*

Глава 3 посвящена многоимпульсным экспериментам; в ней обсуждаются применения импульсных циклов к спиновым системам; импульсные циклы используются главным образом для подавления дипольного взаимодействия. Подробно рассматриваются когерентное усреднение, второе усреднение и влияние несовершенств импульсов.

В гл. 4 анализируются эксперименты по двойному резонансу на редких ядрах, позволяющие получить спектры высокого разрешения в твердых телах.



Фиг. 1.5. Применение метода кросс-поляризации Пайнса, Джиппи и Уо [17—20] к ядрам ^{13}C в поликристаллическом алмазном при комнатной температуре. *a* — спектр ^{13}C без развязки, определяемый дипольной связью между ядрами ^{13}C и ^1H ; *b* — спектр ^{13}C в условиях развязки от протонов, показывающий наличие двух химически неэквивалентных ядер ^{13}C . Анизотропия химического сдвига не наблюдается из-за быстрого изотропного движения молекул. (Спектры любезно предоставлены Синнингом.)

После рассмотрения принципов двойного резонанса мы обращаемся к экспериментам по кросс-поляризации, с помощью которых недавно получено большое число спектров ^{13}C в твердых телах. Обсуждаются также динамики кросс-поляризации и спиновой развязки.

В гл. 5 мы рассматриваем методы *манипуляции* и *разбавления*, которые используются в основном для определения тензоров магнитного экранирования. После краткого обсуждения проблемы мы даем обзор тензоров экранирования, определенных к настоящему времени с помощью этих методов.

До сих пор спин-решеточная релаксация не играла ведущей роли в ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Однако, как мы увидим в гл. 6, описанные в предыдущих главах методы используются для исследования процессов спин-решеточной релаксации.

В приложениях для удобства читателя собраны вместе и обсуждены некоторые полезные сведения, на которые мы ссылаемся в тексте. Обзоры по рассматриваемой проблеме напи-

саны Мэнсфилдом [22], Воэном [23] и Эндрю [7, 25]. Выходящая в скором будущем обзорная статья Хеберлена [24] частично рассматривает данную проблему на основе несколько иного подхода, и читателю мы настоятельно рекомендуем ознакомиться с этой статьей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Abragam A.*, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, London, 1961. [Имеется перевод: *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
2. *Friebolin H.*, NMR-Spektroskopie, Physik-Verlag, Weinheim, 1974, p. 74.
3. *Andrew E. R.*, *Hinshaw W. S.*, *Jasinski A.*, Chem. Phys. Lett., **24**, 399 (1974).
4. *Andrew E. R.*, *Eades R. G.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A216**, 398 (1953).
5. *Andrew E. R.*, *Clough S.*, *Farnell L. F.*, *Gledhill T. D.*, *Roberts I.*, Phys. Lett., **19**, 6 (1966).
6. *Lowe I. J.*, Phys. Rev. Lett., **2**, 285 (1959).
7. *Andrew E. R.*, в книге «Progress in NMR-Spectroscopy», vol. 8, eds. J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, Pergamon, Oxford, 1971, p. 1.
8. *Waugh J. S.*, *Huber L. M.*, *Haerberlen U.*, Phys. Rev. Lett., **20**, 180 (1968).
9. *Ellett J. D., Jr.*, *Haerberlen U.*, *Waugh J. S.*, Journ. Amer. Chem. Soc., **92**, 411 (1970).
10. *Ellett J. D.*, *Gibby M. G.*, *Haerberlen U.*, *Huber L. M.*, *Mehring M.*, *Pines A.*, в книге «Advances in Magnetic Resonance», vol. 5, ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York and London, 1971, p. 117.
11. *Mehring M.*, *Griffin R. G.*, *Waugh J. S.*, Journ. Amer. Chem. Soc., **92**, 7222 (1970).
12. *Mehring M.*, *Griffin R. G.*, *Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **55**, 746 (1971).
13. *Stacey L. M.*, *Vaughan R. W.*, *Elleman D. D.*, Phys. Rev. Lett., **26**, 1153 (1971).
14. *Griffin R. G.*, *Ellett J. D.*, *Mehring M.*, *Bullitt J. G.*, *Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **57**, 2147 (1972).
15. *Haerberlen U.*, *Kohlschuetter U.*, *Kempf J.*, *Spiess H. W.*, *Zimmermann H.*, Chem. Phys., **3**, 248 (1974).
16. *Silberzyc W.*, Acta Phys. Satyr., **11**, 1111 (1970).
17. *Pines A.*, *Gibby M. G.*, *Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **56**, 1776 (1972).
18. *Pines A.*, *Waugh J. S.*, Journ. Magn. Res., **8**, 354 (1972).
19. *Pines A.*, *Gibby M. G.*, *Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **59**, 569 (1973).
20. *Pines A.*, *Gibby M. G.*, *Waugh J. S.*, Chem. Phys. Lett., **15**, 373 (1972).
21. *Pines A.*, *Schattuck T. W.*, Journ. Chem. Phys., **61**, 1255 (1974).
22. *Mansfield P.*, в книге «Progress in NMR-Spectroscopy», vol. 8, eds. J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, Pergamon, Oxford, 1971, p. 41.
23. *Vaughan R. W.*, в книге «Annual Reviews in Materials Science», vol. 4, eds. R. A. Huggins, H. R. Bube, R. W. Roberts, Annual Reviews, Palo Alto, 1974.
24. *Haerberlen U.*, в книге «Advances in Magnetic Resonance, Supplement 1», ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York — San Francisco — London, 1976. (Часть первая данной книги.)
25. *Andrew E. R.*, в книге «Biennial Review of Magnetic Resonance», ed. C. A. McDowell, Vancouver, 1974.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В данной главе для удобства читателя будет дан обзор основных взаимодействий ядерных спинов, которые имеют место в твердых телах. Чтобы подчеркнуть анизотропию этих взаимодействий, повсюду принята тензорная форма обозначений. Так как мы хотим изложение сделать максимально компактным, то будем избегать подробных выкладок и советуем читателю, интересующемуся деталями, обратиться к превосходной книге Абрагама [1]. Подробное описание спиновых взаимодействий в тензорной форме дали также Пул и Ферёч [2].

§ 1. Основные взаимодействия ядерных спинов в твердых телах

С помощью фиг. 2.1 можно ознакомиться с различными основными взаимодействиями, происходящими в твердых телах. На ней представлены семь различных путей, по которым ядерный спин может общаться со своим окружением.

Несколько позднее мы вернемся к этой фигуре. Вначале разделим взаимодействия ядерных спинов на взаимодействия с внешними полями (H_0 , H_1) и взаимодействия с внутренними полями:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{внеш}} + \mathcal{H}_{\text{внутр}}, \quad (2.1)$$

где

$$\mathcal{H}_{\text{внеш}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1;$$

здесь $\mathcal{H}_0$ и $\mathcal{H}_1$ — зеемановские взаимодействия с внешними полями H_0 и H_1 соответственно. Это разделение действительно целесообразно, поскольку мы собираемся работать в условиях, когда «размеры» $\mathcal{H}_0$ и $\mathcal{H}_1$ намного больше «размера» $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$. «Размер» гамильтониана при отсутствии дополнительной оговорки определяется формулой

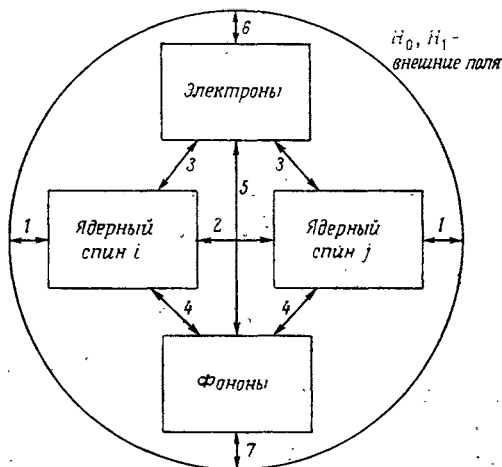
$$\|\mathcal{H}\| = [\text{Sp}\{\mathcal{H}^2\}]^{1/2}. \quad (2.2)$$

Взаимодействия двух спинов разных типов (I , S) (гиромагнитные отношения γ_I и γ_S) с внутренними полями можно записать в виде

$$\mathcal{H}_{\text{внутр}} = \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L, \quad (2.3)$$

где гамильтонианы $\mathcal{H}_{II}$ и $\mathcal{H}_{SS}$ включают как прямые (дипольные), так и косвенные взаимодействия между спинами I и S соответственно (пути 2 и 3 на фиг. 2.1). По тем же путям происходит взаимодействие $I-S$, обозначенное через $\mathcal{H}_{IS}$; оно охватывает как прямые, так и косвенные взаимодействия меж-

ду спинами I и S . Гамильтониан $\mathcal{H}_Q$ — гамильтониан квадратного взаимодействия спинов I и S соответственно. Гамильтониан $\mathcal{H}_S$ включает все гамильтонианы экранирования (химический сдвиг и найтовский сдвиг) спинов I и S (пути 3, 6 на фиг. 2.1). Гамильтониан $\mathcal{H}_L$ описывает спин-решеточное взаимодействие (пути 4 и 3, 5 на фиг. 2.1).



Фиг. 2.1. Семь различных путей, по которым система ядерных спинов может взаимодействовать со своим окружением. 1 — зеемановское взаимодействие спинов; 2 — прямое спиновое взаимодействие; 3 — взаимодействие между ядерным спином и электроном и косвенное спиновое взаимодействие; 4 — прямое спин-решеточное взаимодействие; 3—5 — косвенное спин-решеточное взаимодействие через электроны; 3—6 — экранирование и поляризация ядерных спинов электронами; 4—7 — связь ядерных спинов с акустическими полями и т. д.

Мы сочли удобным выразить все гамильтонианы, встречающиеся в данной монографии, в единицах частоты (в единицах ω). В дальнейшем мы предполагаем, что твердое тело обладает такой симметрией, при которой все спиновые взаимодействия можно представить тензорами второго ранга в декартовых координатах [1, 2]:

$$\mathcal{H} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Y} = \sum_{ij} X_i \cdot A_{ij} \cdot Y_j, \quad (2.4)$$

где $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ — векторы; $\mathbf{A}$ — тензор второго ранга в декартовых координатах (матрица 3×3).

Теперь взаимодействие спина I с внешними полями можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{0I} &= \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{Z} \cdot \mathbf{I}, \\ \mathcal{H}_{1I} &= \mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{Z} \cdot \mathbf{I}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 &= (H_x, H_y, H_z), \\ \mathbf{H}_1^{(i)} &= 2 (i H_{1x}(t); H_{1y}(t) H_{1z}(t)) \cos \omega t, \\ \mathbf{Z} &= -v \mathbf{E}. \end{aligned}$$

Здесь единичная матрица

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

является матрицей взаимодействия между спином I и магнитным полем H_0 . Аналогичным образом мы выразим взаимодействие между двумя спинами $I^{(i)}$ и $I^{(j)}$:

$$\mathcal{H}_{II} = \mathbf{I}^{(i)} \cdot \mathbf{D}_{II} \cdot \mathbf{I}^{(j)} \quad (2.6)$$

или между спинами I и S :

$$\mathcal{H}_{IS} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{D}_{IS} \cdot \mathbf{S}. \quad (2.7)$$

Заметим, что тензор $\mathbf{D}$ в уравнениях (2.6) и (2.7) включает в себя как прямые спин-спиновые взаимодействия (дипольные взаимодействия), так и косвенные спин-спиновые взаимодействия (скалярную связь, псевдодипольное взаимодействие и его антисимметрическое дополнение), т. е. в общем случае

$$\text{Sp} \{ \mathbf{D} \} \neq 0,$$

и тензор $\mathbf{D}$ необязательно симметрический. Однако в случае *дипольного взаимодействия* тензор $\mathbf{D}$ является аксиально-симметрическим и, кроме того,

$$\text{Sp} \{ \mathbf{D} \} = 0.$$

В этом случае $\mathcal{H}_{II}$ и $\mathcal{H}_{IS}$ можно разложить на известный дипольный алфавит (см. Абрагам [1]), а тензор D_{ij} представить в виде

$$D_{ij} = \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar}{r^3} (\delta_{ij} - 3e_i e_j), \quad i, j = x, y, z, \quad (2.8)$$

где r — расстояние между спинами, δ_{ij} — символ Кронекера и e_i ($i = x, y, z$) — x -, y - и z -компоненты единичного вектора, направленного от одного спина к другому.

Будем рассматривать гамильтониан квадрупольного взаимодействия как случай вырождения уравнения (2.6) с

$$\mathcal{H}_{QI} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I}, \quad (2.9)$$

где

$$\mathbf{Q} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \mathbf{V};$$

здесь Q — ядерный квадрупольный момент, а V — тензор градиента электрического поля. След V стремится к нулю вследствие уравнения Лапласа.

Гамильтониан экранирования спина I можно рассматривать как взаимодействие спина I с магнитным полем H_0 через тензор экранирования S :

$$\mathcal{H}_S = H_0 \cdot S \cdot I. \quad (2.10)$$

Тензор S , однако, не является более единичной матрицей, как в случае зеемановского взаимодействия [выражение (2.5)], ибо связь осуществляется не прямо (путь 1 на фиг. 2.1), а через электронное окружение (путь 3, 6 на фиг. 2.1). Именно поэтому исследование экранирующих взаимодействий может дать ценную информацию об электронных состояниях в твердых телах и молекулах. Основная цель методов, описываемых в данной книге, — измерение именно тензора S . Здесь мы хотим отметить, что в ЭПР соответствующее тензорное взаимодействие описывает g -тензор. Тензор экранирования S в уравнении (2.10) в случае химического сдвига можно выразить в виде

$$S = \gamma_I \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

и аналогично для найтовского сдвига:

$$K = -\gamma_I (K_{ij}).$$

В дальнейшем мы не будем делать различий между S и K и примем, что все взаимодействия экранирования, линейные по спиновой переменной, представляются через тензор S . В общем случае $\text{Sp}\{S\} \neq 0$ и тензор S необязательно симметрический. Однако, как показано в приложении В, антисимметричные компоненты тензора S вносят вклад в резонансный сдвиг лишь во втором приближении, и обычно ими можно пренебречь.

Спин-вращательное взаимодействие $\mathcal{H}_J$, которое представляет собой взаимодействие ядерного спина I с магнитным моментом, индуцированным моментом количества движения молекулы J , можно записать в виде

$$\mathcal{H}_J = J \cdot C \cdot I. \quad (2.12)$$

Тензор спин-вращательного взаимодействия C обладает рядом общих свойств с тензором экранирования S , поскольку оба они связаны с «размораживанием» орбитального момента количества движения либо через H_0 , либо через J .

Соответствующие гамильтонианы для спинов S можно легко получить, заменяя I на S в уравнениях (2.5)–(2.7), (2.9),

(2.10), (2.12). Спин-решеточное взаимодействие $\mathcal{H}_L$ включает рассеяние фононов на спинах. Однако в ЯМР это взаимодействие обычно рассматривается полуклассически — путем введения временной зависимости спиновых взаимодействий.

В приложении А мы вывели неприводимое тензорное представление спиновых взаимодействий, причем взаимодействия выразили тензорами в сферических, а не в декартовых координатах. Это особенно удобно в тех случаях, когда имеют место вращения. Отметим все же, что ясный физический смысл направляющих косинусов в достаточной мере оправдывает представление в декартовых координатах; в последующих главах мы будем использовать оба представления. Гамильтониан взаимодействия, определяемый выражением (2.4), мы выразим теперь через тензоры в сферических координатах следующим образом [3, 4] (приложение А):

$$\mathcal{H} = \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^k (-1)^q A_{kq} T_{k-q}, \quad (2.13)$$

где A_{kq} относится к пространственным координатам, а T_{kq} — к спиновым переменным. С помощью соотношения (А.12) тензоры A_{kq} и T_{kq} в сферических координатах легко можно представить в декартовых координатах.

Под влиянием быстрой изотропной молекулярной переориентации, характерной для жидкостей, однако возможной и в твердых телах, тензорное взаимодействие второго ранга усредняется и сохраняется лишь скалярный инвариант тензора $\{T_{ij}\}$, т. е.

$$\frac{1}{3} \text{Sp} \{T_{ij}\} = \frac{1}{3} \sum_k T_{kk}.$$

Заметим, что $\mathcal{H}_{\text{внешн}}$ не изменяется под влиянием вращения образца. Прочие гамильтонианы взаимодействия можно записать в случае изотропного усреднения следующим образом:

Косвенное спин-спиновое взаимодействие:

$$\mathcal{H}_{IS} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.14)$$

где

$$I = \frac{1}{3} \text{Sp} \{\mathbf{D}_{IS}\}. \quad (2.15)$$

Взаимодействие химического сдвига:

$$\mathcal{H}_S = \gamma_I \sigma \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0, \quad (2.16)$$

где

$$\sigma = \frac{1}{3} \text{Sp} \{\sigma_{ij}\}.$$

Аналогичным образом записывается и взаимодействие, обуславливающее найтовский сдвиг.

Спин-вращательное взаимодействие:

$$\mathcal{H}_J = c \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}, \quad (2.17)$$

где

$$c = \frac{1}{3} \text{Sp} \{C_{ij}\}.$$

При $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$ полный гамильтониан спиновых взаимодействий в случае изотропного усреднения можно записать в виде

$$\mathcal{H}_{\text{внутр}} = -\gamma_I H_0 (1 - \sigma_I + K_I) \bar{I}_z - \gamma_S H_0 (1 - \sigma_S + K_S) S_z + \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}. \quad (2.18)$$

Это обычный гамильтониан в жидкости. Сама природа обеспечивает здесь «ЯМР высокого разрешения» без каких-либо специальных манипуляций над спиновой системой. В настоящей книге мы не будем заниматься таким упрощенным случаем. Однако нашей конечной целью является достижение схожей ситуации путем *манипуляции* и/или *разбавления* в твердом образце при частичном сохранении тензорного характера спиновых взаимодействий.

§ 2. Спиновые взаимодействия в сильных магнитных полях

Если мы поместим спиновую систему в постоянное магнитное поле H_0 , то действие сил (момента количества движения) на спин осуществляется через зеемановское взаимодействие. В результате этого система координат, связанная со спинами, приобретает ускорение по отношению к лабораторной системе и как следствие спиновые взаимодействия становятся зависимыми от времени [5]. Гамильтониан не является более скалярной величиной, а становится «тензорным оператором». В сильном поле H_0 (в смысле выполнения условия $\|\mathcal{H}_0\| \gg \|\mathcal{H}_{\text{внутр}}\|$) в приближении первого порядка вклад в спектр дают лишь те члены $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$, которые коммутируют с $\mathcal{H}_0$, т. е. мы можем разделить $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$ на две части:

$$\mathcal{H}_{\text{внутр}} = \mathcal{H}'_{\text{внутр}} + \mathcal{H}''_{\text{внутр}}, \quad (2.19)$$

причем

$$[\mathcal{H}_0, \mathcal{H}'_{\text{внутр}}] = 0 \quad \text{и} \quad [\mathcal{H}_0, \mathcal{H}''_{\text{внутр}}] \neq 0.$$

где $\mathcal{H}'_{\text{внутр}}$ — так называемая секулярная часть, а $\mathcal{H}''_{\text{внутр}}$ — несекулярная часть $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$.

В первом приближении спектр ЯМР «генерируется» членом

$\mathcal{H}'_{\text{внутр}}$

С помощью

$$\mathcal{H}_0 = -\omega_{0S}S_z - \omega_{0I}I_z, \quad (2.20)$$

где

$$\omega_{0I} = \gamma_I H_0 \quad \text{и} \quad \omega_{0S} = \gamma_S H_0,$$

перейдем к представлению взаимодействия, в котором гамильтониан взаимодействия $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$ зависит от времени следующим образом:

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}(t) = \exp[i(\omega_{0I}I_z + \omega_{0S}S_z)t] \mathcal{H}_{\text{внутр}} \exp[-i(\omega_{0I}I_z + \omega_{0S}S_z)t]. \quad (2.21)$$

Заметим, что наложение постоянного магнитного поля H_0 уже представляет собой манипуляцию со спиновой системой, которая разделяет гамильтониан взаимодействия на отдельные части. В самом деле, в первом приближении сохраняется лишь усредненная по времени часть $\bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}(t)$:

$$\mathcal{H}'_{\text{внутр}} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt \bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}(t), \quad (2.22)$$

где t_c — период, выбранный подходящим образом и отвечающий условию

$$\omega_{0I}t_c = m2\pi \quad \text{и} \quad \omega_{0S}t_c = n2\pi.$$

Для взаимодействия между спином I и спином S в случае

1) $\omega_{0I} \neq \omega_{0S}$

$$\mathcal{H}'_{IS} = D_{zz}I_zS_z, \quad (2.23)$$

а в случае

2) $\omega_{0I} = \omega_{0S}$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{IS} = D_{zz}I_zS_z + \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy})(I_xS_x + I_yS_y) + \\ + \frac{1}{2}(D_{xy} - D_{yx})(I_xS_y - I_yS_x). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Выражение (2.24) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{IS} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{2}(D_{zz} - J)(3I_zS_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) + \\ + \frac{1}{2}(D_{xy} - D_{yx})(I_xS_y - I_yS_x), \end{aligned} \quad (2.25)$$

где

$$J = \frac{1}{3} \text{Sp} \{D_{ij}\}.$$

Заметим, что в секулярном гамильтониане появляются антисимметричные компоненты взаимодействия. Однако в первом порядке приближения эти члены не дают вклада в сдвиги линий.

Часто $\mathbf{D}$ является симметрическим тензором, т. е. $D_{ij} = D_{ji}$, и последний член в (2.25) обращается в нуль. При дипольном взаимодействии, кроме того, $\text{Sp} \{D_{ij}\} = 0$, откуда вытекает знаковый усеченный, или секулярный, дипольный гамильтониан ($\omega_I = \omega_S$):

$$\mathcal{H}'_D = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta_{IS}) (3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}), \quad (2.26)$$

где θ_{IS} — угол между магнитным полем H_0 и вектором, соединяющим спины I и S .

Секулярная часть гамильтониана экранирования сразу получается в виде

$$\mathcal{H}'_S = S_{zz} H_0 I_z. \quad (2.27)$$

Этот гамильтониан содержит лишь компоненты симметрической части тензора, т. е. собственные значения этой симметрической части тензора экранирования существуют и могут определяться через различные ориентации магнитного поля H_0 по отношению к главным осям тензора. Антисимметрическая часть и прочие несекулярные составляющие тензора экранирования дают вклад лишь во втором порядке приближения (см. приложение В).

Предположим, что гамильтониан взаимодействия представлен тензором в сферических координатах, как в выражении (2.13), а секулярная часть взаимодействий задана в виде [3, 4]

$$\mathcal{H}'_{\text{внутр}} = A_{00} T_{00} + A_{10} T_{10} + A_{20} T_{20},$$

так как

$$[I_z, T_{kq}] = q T_{kq};$$

этот гамильтониан, кроме тривиальных случаев, равен нулю лишь при $q = 0$.

Выражая A_{k0} и T_{k0} в декартовых координатах, приходим к таким же формулам для секулярных спиновых взаимодействий, как и ранее.

В соответствии с уравнением (2.10) гамильтониан магнитного экранирования можно также рассматривать как взаимодействие ядерного спина I с магнитным полем H_S (см. приложение А):

$$\mathbf{H}_S = -\vec{\sigma} \cdot \mathbf{H}_0. \quad (2.28)$$

Так как σ — малые величины, то разложим квадратный корень в (2.32) в ряд и получим

$$H_{\text{эфф}} = H_0 (1 - \sigma_{zz}) \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2}{(1 - \sigma_{zz})^2} \right]. \quad (2.33a)$$

Используя выражение (2.29), мы можем записать

$$H_S = -H_0 \sigma_{zz} \left(1 - \frac{\sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2}{2\sigma_{zz}(1 - \sigma_{zz})} \right) = H_{\text{эфф}} - H_0. \quad (2.33b)$$

Аналогичное выражение получено в приложении В [(В.14)] при учете так называемых несекулярных членов. Поскольку в σ_{zz} дает вклад только симметрическая часть тензора экранирования и значения σ его обычно очень малы, то вкладом от антисимметрической и других несекулярных составляющих можно пренебречь.

Симметрическую часть тензора экранирования всегда можно привести к диагональному виду, и σ_{zz} изменяется вместе с изменением ориентации постоянного магнитного поля H_0 относительно системы главных осей (1, 2, 3) этого тензора.

Обратимся теперь к наглядному представлению тензора экранирования. На фиг. 2.2 мы изобразили изменение положения вектора $\mathbf{S} = \mathbf{H}_S/H_0$, названного нами «вектором экранирования», относительно магнитного поля. Вектор экранирования $\mathbf{S} = (S_1, S_2, S_3)$ можно представить следующим образом:

$$\frac{S_1^2}{\sigma_{11}^2} + \frac{S_2^2}{\sigma_{22}^2} + \frac{S_3^2}{\sigma_{33}^2} = 1. \quad (2.34)$$

Уравнение (2.34) — уравнение эллипсоида для вектора $\mathbf{S}$; оно дает непосредственное значение величин σ_{ii} ($i = 1, 2, 3$), когда магнитное поле H_0 направлено вдоль оси i . Если же оно не направлено вдоль оси i , то, как отмечалось ранее, вектор $\mathbf{S}$, естественно, более не параллелен H_0 . Мы отдаем предпочтение этому представлению по сравнению с представлением, в котором используется поверхность четвертого порядка, когда вдоль оси i направлена величина $1/\sqrt{\sigma_{ii}}$.

Поскольку вопрос связан с выбором стандарта, относительно которого измеряется величина σ_{ii} , то для наглядного представления тензора экранирования имеются еще и другие возможности. Так как данные по абсолютному экранированию отсутствуют, то сформулируем следующие требования к подходящему стандарту для наглядного представления тензора экранирования:

1. Всегда используем условие $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$.
2. Выберем стандарт (нуль шкалы σ) так, чтобы

$$\sigma_{11} = (\sigma_{33} - \sigma_{11})/n,$$

где подходящее значение $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ диктуется эстетическими соображениями. Мы посчитали наиболее удобным значение $n = 3$. Условие «2» следует налагать на каждый тензор экранирования в молекуле в отдельности. Этим обеспечивается отчетливое проявление анизотропии экранирования. Наиболее экранированные, промежуточные и наименее экранированные оси четко различимы. Кроме того, величина анизотропии непосредственно связана с размерами эллипсоида. Примеры такого «изящного» тензорного представления даны на фиг. 5.5 и 5.7. При желании для изображения более или менее изотропных тензоров вокруг каждого ядра можно нарисовать окружность одинакового радиуса.

§ 3. Свойства преобразований спиновых взаимодействий в реальном пространстве

После того как мы представили спиновые взаимодействия тензорами второго ранга, можно обратиться к свойствам преобразований этих тензоров для выражения взаимодействий в различных системах отсчета (см. приложение Б). Пусть $\mathbf{A}$ — тензор второго ранга, выраженный в системе координат (x, y, z) , и $\mathbf{A}'$ — этот же тензор, выраженный в системе (x', y', z') , связанной с (x, y, z) унитарным преобразованием $R(\alpha, \beta, \gamma)$ с углами Эйлера (α, β, γ) , т. е.

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r}, \quad (2.35)$$

где $\mathbf{r}$ — вектор в системе координат (x, y, z) , а $\mathbf{r}'$ — тот же вектор в системе координат (x', y', z') . Теперь $\mathbf{A}'$ и $\mathbf{A}$ связаны унитарным преобразованием

$$\mathbf{A}' = R\mathbf{A}R^{-1}. \quad (2.36)$$

Как обсуждалось в § 1 данной главы, $\mathbf{A}$ представляет здесь любой из пространственных тензоров спиновых взаимодействий:

Мы не будем выражать матрицу R через углы Эйлера, а представим ее с помощью направляющих косинусов [3, 4]:

$$R = \{r_{ij}\} = \{\cos(\mathbf{r}', \mathbf{r})\}, \quad (2.37)$$

где

$$\{r_{ij}\} = \{r_{ji}\}^{-1}.$$

Матричные элементы r_{ij} определяются выражением (Б.2) приложения Б. Уравнение (2.36) легко записать в декартовых компонентах в виде

$$A'_{ij} = \sum_{k,l} A_{kl} r_{ik} r_{jl}. \quad (2.38)$$

В системе главных осей симметрии тензор A выражается следующим образом:

$$A_{kl} = A_{kk} \delta_{kl} \text{ с символом Кронекера } \delta_{kl} = \begin{cases} 1, & \text{если } k = l, \\ 0, & \text{если } k \neq l. \end{cases}$$

Если нас интересует лишь z -компонента тензора, как например, в случае секулярной части взаимодействия экранирования, то из уравнения (2.38) получаем

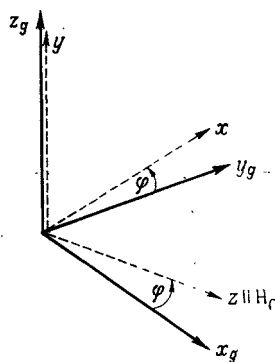
$$A'_{zz} = \sum_k A_{kk} r_{zk}^2 = A_{11} r_{31}^2 + A_{22} r_{32}^2 + A_{33} r_{33}^2. \quad (2.39)$$

Уравнение (2.39) можно записать через углы Эйлера с r_{3k} , приведенными в приложении Б, в виде

$$A'_{zz} = A_{11} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + A_{22} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + A_{33} \cos^2 \beta. \quad (2.40)$$

Это хорошо известная формула изменения секулярной части тензора второго ранга с углами Эйлера (α, β) . Уравнение

Фиг. 2.3. Связь между системой координат гониометра (x_g, y_g, z_g) и лабораторной системой координат (x, y, z) . Угол φ — «угол поворота», на который поворачивается гониометр от своего исходного положения $x \parallel y_g; y \parallel z_g; z \parallel x_g$.



(2.40) можно применять, например, к тензору сдвига S , а также к тензору градиента поля V . Окончательное определение элементов тензора A_{11} , A_{22} и A_{33} , а также определение системы главных осей по отношению к некоторой системе отсчета возможно путем измерения секулярной части A'_{zz} спиновых взаимодействий при различных ориентациях монокристалла.

В дальнейшем будем всегда предполагать, что дипольные связи устранены с помощью методов манипуляции и разбавления, упоминавшихся во введении (гл. 1).

Пусть монокристалл определенным образом ориентирован на гониометре, т.е. ориентация осей кристалла относительно осей гониометра (x_g, y_g, z_g) известна. Гониометр поворачивает кристалл на угол φ вокруг его оси вращения (z_g) , которая может составлять угол θ с направлением магнитного поля

(фиг. 2.3). Как изменяется с углом φ секулярная составляющая спинного взаимодействия?

Переход от системы координат, связанной с гониометром (x_g, y_g, z_g) , к лабораторной системе координат (x, y, z) можно описать с помощью преобразования $R(\varphi, \theta, \psi)$:

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{A} & & \mathbf{A}' \\ (x_g, y_g, z_g) & \xrightarrow{R(\varphi, \theta, \psi)} & (x, y, z) \\ z_g \parallel \text{оси вращения} & & z \parallel H_0, \end{array}$$

где

$$R(\varphi, \theta, \psi) = R_{zg}(\psi) R_{yg}(\theta) R_{zg}(\varphi). \quad (2.41)$$

Из выражения (2.37) моментально следует, что вращение на фиг. 2.3 можно представить следующим образом:

$$R(\varphi, 90^\circ, 90^\circ) = \begin{pmatrix} -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

с

$$A'_{zz} = \sum_{i,j} A_{ij} r_{3i} r_{3j}, \quad (2.43)$$

где A_{ij} — элементы тензора в системе координат гониометра (необязательно совпадающей с системой главных осей или даже с системой координат, связанной с кристаллом).

Зная, что

$$r_{31} = \cos \varphi; \quad r_{32} = \sin \varphi; \quad r_{33} = 0,$$

получаем

$$A'_{zz} = \frac{1}{2} (A_{11} + A_{22}) + \frac{1}{2} (A_{11} - A_{22}) \cos 2\varphi + \frac{1}{2} (A_{12} + A_{21}) \sin 2\varphi. \quad (2.44)$$

Это означает, что наблюдаемый сдвиг линий, пропорциональный A'_{zz} , изменяется гармонически с углом 2φ . Три различных элемента тензора (A_{11} , A_{22} , A_{12}) симметрической части ($A_{12} = A_{21}$) тензора спинного взаимодействия относительно системы координат гониометра можно определить из соответствующей ориентационной зависимости. Примеры такого определения будут приведены в последующих параграфах.

Гониометр, вообще говоря, может иметь произвольную ориентацию относительно лабораторной системы координат, задаваемую тремя углами Эйлера (φ, θ, ψ) .

Если φ — все еще угол, на который поворачивается относительно исходного положения гониометра поле H_0 , то соответствующее преобразование должно осуществляться в два этапа:

$$R_{\text{полн}} = R'(\varphi, \vartheta, \psi) R(\varphi). \quad (2.45)$$

Тензор второго ранга, представляющий спиновые взаимодействия в лабораторной системе координат (x, y, z) , можно выразить в виде

$$A' = R' R A R^{-1} R'^{-1}, \quad (2.46)$$

или, используя унитарность R и R' ,

$$A'_{ij} = \sum_{k, l, m, n} A_{lm} r'_{ik} r'_{jn} r_{kl} r_{nm}, \quad (2.47)$$

где r'_{ik} и r_{kl} — матричные элементы R' и R соответственно (см. приложение Б).

Как отмечалось выше, в большинстве случаев в эксперименте измеряется только z -компонента ($i=j=3$) тензора A' , что приводит к выражению

$$A'_{zz} = A + D \cos \varphi + E \sin \varphi + B \cos 2\varphi + C \sin 2\varphi, \quad (2.48)$$

где, как легко можно понять,

$$A = \frac{1}{2} (A_{11} + A_{22}) (r_{31}'^2 + r_{32}'^2) + A_{33} r_{33}'^2,$$

$$D = (A_{13} + A_{31}) r_{31}' r_{33}' + (A_{23} + A_{32}) r_{32}' r_{33}',$$

$$E = (A_{23} - A_{32}) r_{31}' r_{33}' - (A_{13} + A_{31}) r_{32}' r_{33}',$$

$$B = (A_{12} + A_{21}) r_{31}' r_{32}' + \frac{1}{2} (A_{11} - A_{22}) (r_{31}'^2 - r_{32}'^2),$$

$$C = \frac{1}{2} (A_{12} - A_{21}) (r_{31}'^2 - r_{32}'^2) + (A_{22} - A_{11}) r_{31}' r_{32}'.$$

Заметим, что в этом случае компонента тензора A'_{zz} не инвариантна относительно вращения на угол π . Если ось гониометра не совпадает с главной осью тензора, то из одной ориентационной зависимости можно определить 5 из 6 возможных элементов тензора.

Если же ось гониометра ортогональна направлению магнитного поля (т. е. $\vartheta = 90^\circ$ или $r_{33}' = 0$), то коэффициенты D и E обращаются в нуль, что приводит к выражению

$$A'_{zz} = A + B \cos 2\varphi + C \sin 2\varphi, \quad \text{если } z_g \perp H_0. \quad (2.49)$$

При $r_{31}' = 1$ и $r_{32}' = r_{33}' = 0$ вновь получаем частный случай [выражение (2.44)], обсуждавшийся ранее в этой главе.

Особенно удобным может оказаться выражение вращений через матрицы вращения Вигнера. Следуя приложению Б, симметрическую часть секулярного спинового взаимодействия после вращения $R'R$ в соответствии с уравнением (2.45) можно представить в виде

$$A'_{20} = [R'R A_{2q} R^{-1} R'^{-1}]_{q=0}, \quad (2.50)$$

или

$$A'_{20} = \sum_{p,r} A_{2p} D_{pr}^{(2)}(\varphi, 0, 0) D_{r0}^{(2)}(\varphi', \psi, \psi), \quad (2.51)$$

$$A'_{20} = \sum_p A_{2p} \exp(-ip\varphi') d_{p0}^{(2)}(\theta) \exp(-ip\varphi), \quad (2.52)$$

где A_{2p} — элементы сферического тензора, обсуждавшиеся в приложении А.

Выражение (2.52) можно непосредственно расписать в виде, эквивалентном (2.48), причем

$$A = d_{00}^{(2)}(\theta) A_{20}, \quad (2.53a)$$

$$D = d_{10}^{(2)}(\theta) [A_{21} \exp(-i\varphi') - A_{2-1} \exp(i\varphi')], \quad (2.53б)$$

$$E = (-i) d_{10}^{(2)}(\theta) [A_{21} \exp(-i\varphi') + A_{2-1} \exp(i\varphi')], \quad (2.53в)$$

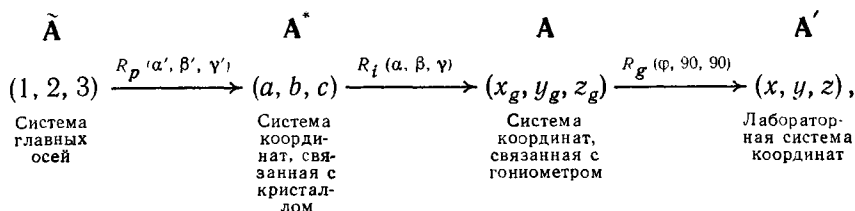
$$B = d_{20}^{(2)}(\theta) [A_{22} \exp(-i2\varphi') + A_{2-2} \exp(i2\varphi')], \quad (2.53г)$$

$$C = -i d_{20}^{(2)}(\theta) [A_{22} \exp(-i2\varphi') - A_{2-2} \exp(i2\varphi')], \quad (2.53д)$$

где соответствующие компоненты тензора A_{2q} можно получить из выражения (А.12) или (А.17) приложения А.

Следует отметить, что ось гониометра обычно ортогональна магнитному полю H_0 и применима формула (2.49). Выражение (2.48), однако, может быть крайне полезным для оценки погрешности в случае, когда условие ортогональности не выполняется точно. С другой стороны, интересным может оказаться использование наклоненной оси гониометра, поскольку в этом случае, в принципе, как отмечалось выше, из одной ориентационной зависимости уже можно определить 5 из 6 элементов симметрического тензора. Если, кроме того, известен и след тензора, то по одной ориентационной зависимости можно определить весь тензор. Этот метод применялся Хеберленом с сотр. в случае одного из тензоров экранирования протонов [6] (см. § 3 гл. 5). В дальнейшем мы предполагаем, что монокристалл вращается вокруг оси, перпендикулярной магнитному полю. В этом случае из одной ориентационной зависимости можно определить 3 из 6 элементов тензора. Для определения всего тензора достаточно получить еще одну ориентационную зависимость при вращении вокруг оси, дающей невырожденные результаты. На практике, однако, более удобно вращать кристалл

вокруг трех различных взаимно перпендикулярных осей. В этом случае общий подход к определению всего тензора можно изобразить следующим образом:



где R_p — преобразование из системы главных осей к системе координат, связанной с кристаллом; R_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) представляют собой 3 или более различных преобразований из системы координат, связанной с кристаллом, к системе координат, связанной с гониометром, в зависимости от того, как установлен кристалл на оси гониометра; наконец, R_g — преобразование от фиксированного гониометра в лабораторную систему координат, где φ — угол между осью гониометра x_g и полем H_0 (осью z), как показано на фиг. 2.3.

Если соответствующее преобразование R_i известно, то из каждой ориентационной зависимости можно определить 3 различных элемента тензора A^* . Если с помощью двух или более ориентационных зависимостей получены все 6 элементов тензора симметрической части A^* , диагонализация матрицы окончательно даст A с главными элементами A_{11} , A_{22} и A_{33} и направляющие косинусы главных осей относительно системы координат, связанной с кристаллом (a, b, c) [7].

Применяя преобразования R_i и R_g , приходим к выражению

$$A'_{zz} = [R_g R_i A^* R_i^{-1} R_g^{-1}]_{33}, \quad (2.54)$$

или

$$A'_{zz} = A + B \cos 2\varphi + C \sin 2\varphi,$$

где

$$A = \frac{1}{2} \sum_{k,l} A_{kl}^* (r_{1k} r_{1l} + r_{2k} r_{2l}), \quad (2.55a)$$

$$B = \frac{1}{2} \sum_{k,l} A_{kl}^* (r_{1k} r_{1l} - r_{2k} r_{2l}), \quad (2.55b)$$

$$C = \frac{1}{2} \sum_{k,l} A_{kl}^* (r_{1k} r_{2l} + r_{2k} r_{1l}); \quad (2.55b)$$

здесь r_{ij} — известные матричные элементы матрицы вращения R_i , зависящие от положения кристалла на гониометре. После экспериментального определения параметров A , B и C получаем систему линейных уравнений, которую можно привести к виду

$$Y = a \cdot X \quad (2.56)$$

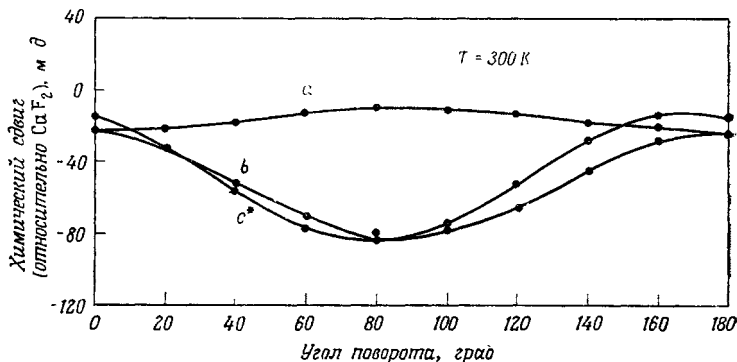
где

$$Y = (A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2, \dots) \quad (2.57)$$

— вектор, задаваемый параметрами A , B , C из n различных ориентационных зависимостей, а

$$X = (A_{11}^*, A_{12}^*, A_{13}^*, A_{22}^*, A_{23}^*, A_{33}^*) \quad (2.58)$$

— вектор, натянутый на шесть независимых элементов тензора A_{ij}^* в системе координат, связанной с кристаллом; a — матрица $n \times 6$, которую можно получить из выражений (2.55).



Фиг. 2.4. Зависимость химического сдвига ядер ^{19}F в твердом CF_3COOAg при $T = 300\text{ K}$ от угла поворота гониометра, полученная в многоимпульсном эксперименте (WHN-4). Буквы a , b , c^* относятся к взаимно перпендикулярным кристаллографическим осям (см. [7]).

Вектор X можно найти, решая систему линейных уравнений или обращая матрицу

$$X = a^{-1}Y. \quad (2.59)$$

Эти соотношения используются в ЯМР высокого разрешения в твердых телах для получения тензора химического сдвига в монокристаллах. Как мы отметили ранее, таким способом определяется лишь симметрическая часть тензора химического сдвига. На фиг. 2.4 показан пример ориентационной зависимости сдвига линии ^{19}F в монокристалле CF_3COOAg , полученной в четырехимпульсном эксперименте. Из-за быстрого движения CF_3 -группы при комнатной температуре наблюдается одиночная

линия. Вращение монокристалла совершалось вокруг трех различных осей, тесно связанных с осями элементарной ячейки. Главные компоненты и главные оси тензора экранирования вычислены Гриффином с сотр. [7] по методу, указанному выше (см. также § 4 гл. 5).

§ 4. Форма линии в спектре порошка

Очень часто монокристаллы недоступны или чрезвычайно трудно выращиваемы (например, твердый H_2). В таком случае приходится исследовать порошкообразные образцы и встает вопрос, какую информацию о тензоре сдвига можно при этом получить.

Как следует из (2.40), наблюдаемую частоту ω_{zz} спектральной линии можно выразить через углы Эйлера (α, β), которые связывают главные оси тензора ($\omega_{11}, \omega_{22}, \omega_{33}$) с лабораторной системой координат:

$$\omega_{zz} = \omega_{11} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \omega_{22} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \omega_{33} \cos^2 \beta. \quad (2.60)$$

Для аксиально-симметрического тензора запишем

$$\omega_{zz} = (\omega_{\parallel} - \omega_{\perp}) \cos^2 \beta + \omega_{\perp}, \quad (2.61)$$

где β — угол между осью z и направлением магнитного поля H_0 (осью z) и где

$$\omega_{\parallel} = \omega_{33}, \quad \omega_{\perp} = \omega_{11} = \omega_{22},$$

что приводит к полной анизотропии

$$\Delta\omega = \omega_{\parallel} - \omega_{\perp}. \quad (2.62)$$

Если $I(\omega)$ — интенсивность сигнала ЯМР на частоте ω и $p(\Omega) d\Omega$ — вероятность того, что оси тензора лежат в области между телесными углами Ω и $\Omega + d\Omega$, то можно записать

$$p(\Omega) d\Omega = I(\omega) d\omega.$$

В порошках все углы Ω равновероятны, т. е. $p(\Omega) = 1$, что ведет к формуле

$$I(\omega) = \left| \frac{d\Omega}{d\omega} \right|. \quad (2.63)$$

При аксиальной симметрии $d\Omega = \sin \beta d\beta$, учитывая выражения (2.61) и (2.63), приходим к функции формы линии в виде

$$I(\omega) = \frac{1}{2} [(\omega_{\parallel} - \omega_{\perp})(\omega - \omega_{\perp})]^{-1/2} \quad (2.64)$$

Общий случай, когда $\omega_{33} > \omega_{22} > \omega_{11}$ (условие), несколько сложнее; он был рассмотрен Бломбергенем и Роулендом [8], которые получили

$$I(\omega) = \pi^{-1} (\omega - \omega_{11})^{-1/2} (\omega_{33} - \omega_{22})^{-1/2} \cdot K(m), \quad (2.65a)$$

где

$$m = (\omega_{22} - \omega_{11}) (\omega_{33} - \omega) / (\omega_{33} - \omega_{22}) (\omega - \omega_{11})$$

при

$$\omega_{33} \geq \omega > \omega_{22},$$

и

$$I(\omega) = \pi^{-1} (\omega_{33} - \omega)^{-1/2} (\omega_{22} - \omega_{11})^{-1/2} K(m), \quad (2.65b)$$

где

$$m = (\omega - \omega_{11}) (\omega_{33} - \omega_{22}) / (\omega_{33} - \omega) (\omega_{22} - \omega_{11})$$

при

$$\omega_{22} > \omega \geq \omega_{11},$$

а при

$$\omega > \omega_{33} \quad \text{и} \quad \omega < \omega_{11}$$

$$I(\omega) = 0.$$

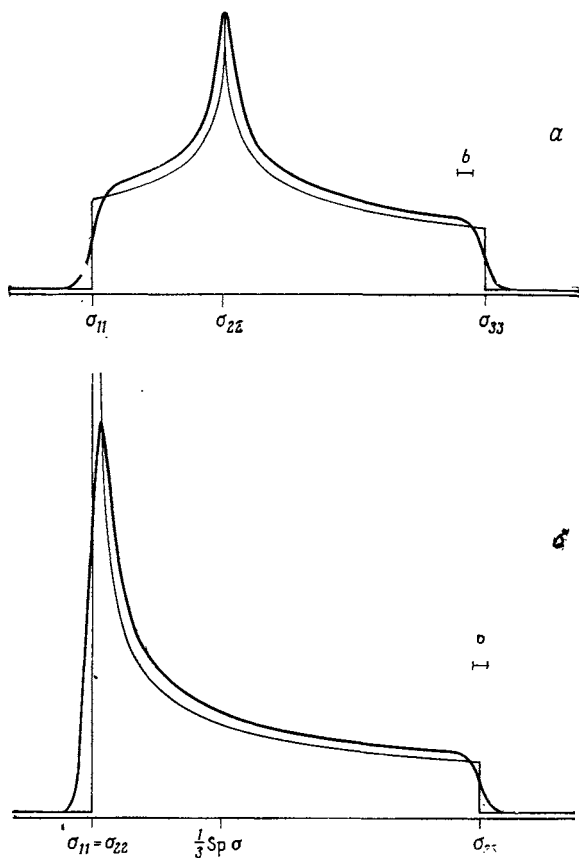
Величина $K(m)$ — полный эллиптический интеграл первого рода:

$$K(m) = \int_0^{\pi/2} d\varphi [1 - m^2 \sin^2 \varphi]^{-1/2}. \quad (2.66)$$

Различные формы линий в соответствии с выражениями (2.64) и (2.65) для двух разных случаев изображены на фиг. 2.5. Остаточное уширение линии обычно учитывается путем свертывания $I(\omega)$ с функцией уширения (лоренцевой или гауссовой).

Из фиг. 2.5 и соответствующих формул для порошкового спектра ясно, каким образом непосредственно из спектра можно получить главные компоненты тензора экранирования (σ_{11} , σ_{22} , σ_{33}). Однако никакой информации об ориентации главных осей тензора получить нельзя. Для этого приходится прибегать к теоретическим доводам, соображениям симметрии, сопоставлению с родственными соединениями или к рассмотрению других молекулярных свойств. Такими свойствами могут быть, например, молекулярные вращения, о которых известно, что они совершаются вокруг определенных осей симметрии. Об одном случае использования подобных сведений для выяснения ориентации главных осей сообщалось в работе [9]. На фиг. 2.6 показан порошковый спектр ядер ^{19}F в C_6F_6 с аксиально-симметричным тензором экранирования. Известно, что при температурах выше $T = 100$ К молекула быстро изменяет ориентацию относительно ее оси 6-го порядка; считается, что тензор экранирования аксиально-симметричен относительно этой оси. При

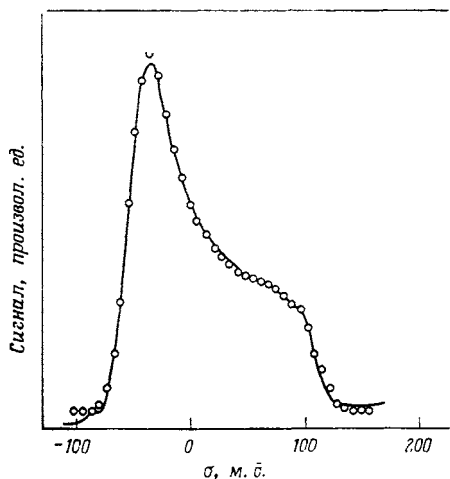
$T = 50$ К движение молекул замедляется и скорость их становится намного меньше анизотропии экранирования, а из спектра должен получиться «жесткий» тензор. Однако при этой низ-



Фиг. 2.5. Схематическое изображение теоретических форм линии порошка для тензорных взаимодействий второго ранга (тензор химического сдвига, тензор сдвига Найта, g -тензор и т. д.) в соответствии с выражениями (2.64) и (2.65). Теоретические кривые свернуты с лоренцевыми функциями уширения, ширина b которых указана. a — произвольный тензор второго ранга; b — аксиально-симметрический тензор второго ранга.

кой температуре спектр оказался почти таким же, что явилось в то время большой неожиданностью. Это привело к единственно возможному выводу: тензор экранирования действительно аксиально-симметричен и выделенной осью является ось молекулы 6-го порядка [9].

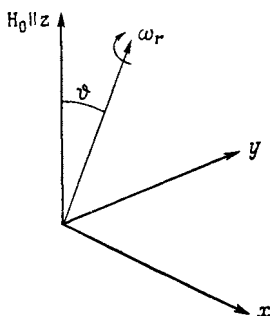
Тот же подход применялся в ряде других случаев и оказался крайне полезным для предварительного предположения об ориентации главных осей относительно системы координат, связанной с молекулой.



Фиг. 2.6. Спектр ядер ^{19}F в C_6F_6 , полученный в четырехимпульсном эксперименте (WNN-4) при 40 К. Сплошная линия — экспериментальная кривая, а кружки — результаты расчета путем свертки теоретической формы линии порошка [выражение (2.64)] с гауссовой функцией уширения [9].

§ 5. Вращение образца

В этом методе образец приводится во вращение маленькой гурбиной, быстро вращающейся вокруг оси, наклоненной под углом φ относительно магнитного поля H_0 (фиг. 2.7). Все взаимодействия становятся зависимыми от времени, и если скорость

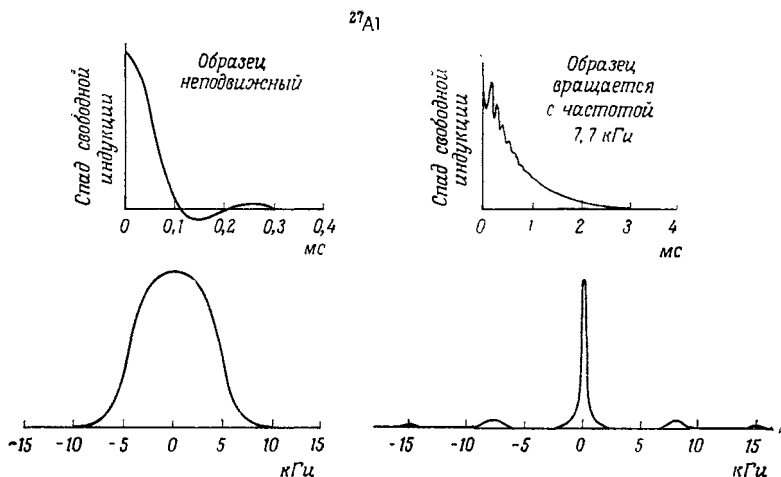


Фиг. 2.7. Схематическое изображение оси вращения (скорость вращения ω_r), наклоненной на угол φ относительно направления постоянного магнитного поля H_0 .

вращения ω_r больше ширины линии, в спектре появляются боковые полосы (фиг. 2.8). Расстояние от центральной линии до боковых полос равно ω_r и $2 \cdot \omega_r$. В дальнейшем будем считать, что боковые полосы находятся на достаточно большом расстоянии и мы имеем дело только с центральной линией, наблюдая

тем самым усредненное во времени значение зависящего от времени гамильтониана взаимодействия в первом приближении.

Если мы предположим, что ось гониометра быстро вращается, то столкнемся с такой же ситуацией, какая была рассмотрена в § 3 настоящей главы; приняв $\varphi = \omega_r \cdot t$, мы можем непосредственно использовать выражения (2.45) и (2.48).



Фиг. 2.8. Спад свободной индукции и спектр ядер ^{27}Al в образце порошка алюминия при вращении под «магическим углом» и без вращения (по Эндрю и сотр. [16]). Отчетливо демонстрируется появление боковых полос и сужение центральной линии.

В результате усреднения по времени в (2.48) сохраняется только член

$$A'_{zz} = A = \frac{1}{2} (A_{11} + A_{22}) (r'^2_{31} + r'^2_{32}) + A_{33} r'^2_{33},$$

причем осью вращения является теперь ось 3.

При

$$r'_{31} = \cos \varphi' \sin \vartheta, \quad r'_{32} = \sin \varphi' \sin \vartheta, \quad r'_{33} = \cos \vartheta$$

получаем

$$\bar{A}'_{zz} = \frac{1}{2} \text{Sp} \{A_{ij}\} \sin^2 \vartheta + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) A_{33}, \quad (2.67a)$$

или

$$\bar{A}'_{zz} - \frac{1}{3} \text{Sp} \{A_{ij}\} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) A^*_{33}, \quad (2.676)$$

где

$$A^*_{33} = A_{33} - \frac{1}{3} \text{Sp} \{A_{ij}\}.$$

Можно рассмотреть различные случаи:

- 1) $\vartheta = 0$: $\bar{A}'_{zz} = A_{zz}$,
- 2) $\vartheta = \pi/2$: $\bar{A}'_{zz} = \frac{1}{2}(A_{11} + A_{22})$,
- 3) $\vartheta = \vartheta_m = 54^\circ 44'$: $\bar{A}'_{zz} = \frac{1}{3} \text{Sp} \{A_{ij}\}$,

где «магический угол» ϑ_m определяется из формулы $\cos^2 \vartheta_m = 1/3$. Последний случай, как впервые было отмечено Эндрю с сотр. [10, 11] и Лоу [12], является, очевидно, наиболее интересным.

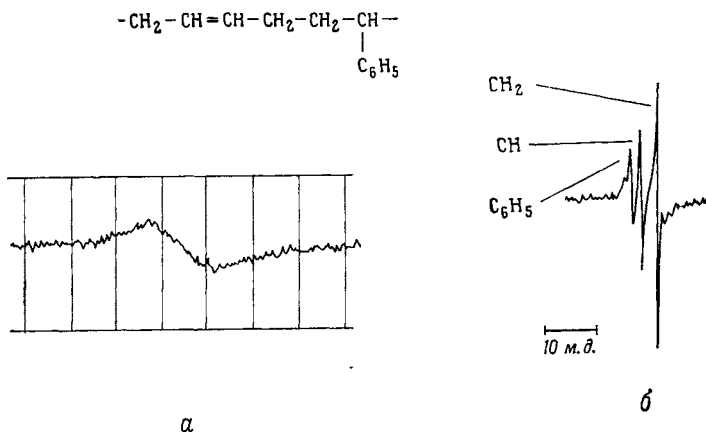
В этом случае сохраняется лишь след тензора взаимодействия второго ранга, т. е. все тензорные взаимодействия с нулевым следом, подобно диполь-дипольному и квадрупольному взаимодействиям, обращаются в нуль. Это верно также и для гетероядерного дипольного взаимодействия, поскольку мы оперируем в реальном пространстве и никаких специальных методов развязки не применяем. Измеряемыми величинами в методе вращения образца под «магическим углом» являются, таким образом, изотропный химический сдвиг, сдвиг Найта и скалярная связь. Эндрю с сотр. [13, 14] широко применяли данный метод для изучения отмеченных параметров в твердых телах. Один пример этого метода приводился и во введении (фиг. 1.3), где J -связь между ^{19}F и ^{75}As в KAsF_6 привела к спектру для ядер ^{19}F , состоящему из четырех линий [15].

На фиг. 2.8 показано применение метода вращения к металлическому порошку [16], а именно к ^{27}Al . Отчетливо видно возникновение боковых полос при увеличении скорости вращения и сужение центральной линии. В этом эксперименте изотропный сдвиг Найта для ^{27}Al относительно раствора AlCl_3 удалось определить более чем на порядок величины точнее. Результат (1640 ± 1) м. д. в пределах всех ошибок согласуется с величиной (1636 ± 3) м. д., полученной в многоимпульсных экспериментах [17], обсуждаемых ниже (§ 6 гл. 5). Метод вращения образца под «магическим углом» с успехом применялся также к полимерам и соединениям, представляющим интерес в биологии [18—21]. Бабка с сотр. получил разрешенный протонный спектр ЯМР от лецитина и родственных мембранных модельных систем [21].

На фиг. 2.9 представлен пример с лецитином яичного желтка. Методика сужения линии может, однако, не иметь успеха при изучении этих соединений, поскольку медленные движения вызывают быструю спин-решеточную релаксацию, которая, как будет подробнее обсуждаться в гл. 6, может существенно ограничить разрешение. Для дальнейшего ознакомления с приме-

нием методов вращения под «магическим углом» мы советуем заинтересованному читателю обратиться к обзорным статьям Эндрю [13, 14], посвященным этой проблеме, а также к указанным в них работам.

До сих пор мы пренебрегали антисимметрической частью тензора взаимодействия. При наличии косвенной дипольной



Фиг. 2.9. Применение метода вращения под «магическим углом» к лецитину яичного желтка [20, 21]. Можно различить отдельные линии резонанса протонов от групп CH_2 , CH и C_6H_5 . $a - f_r = 0$; $b - f_r = 1500 \text{ c}^{-1}$.

связи в секулярном гамильтониане может появиться антисимметрический член. Для полноты изложения запишем здесь выражение для секулярной части гамильтониана $\mathcal{H}_{IS}$ в эксперименте с вращением образца. Используя сферическое тензорное представление, сразу имеем

1) для гомоядерной связи, $\omega_{0I} = \omega_{0S}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{IS} = & \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - \frac{1}{2} \cos \vartheta (D_{x'y'} - D_{y'x'}) (I_x S_y - I_y S_x) + \\ & + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \cdot \frac{1}{2} (D_{z'z'} - J) (3 I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}), \end{aligned} \quad (2.68a)$$

где оси со штрихами относятся к системе вращения образца;

2) для гетероядерной связи, $\omega_{0I} \neq \omega_{0S}$:

$$\mathcal{H}'_{IS} = [J(1 - \frac{3}{4}(3 \cos^2 \vartheta - 1)) + \frac{3}{4}(3 \cos^2 \vartheta - 1) D_{z'z'}] I_z S_z. \quad (2.68b)$$

где

$$J = \frac{1}{3} \text{Sp} \{D_{ij}\}.$$

В случае «магического угла» $\theta = \theta_m = 54^\circ 44'$ получаем

$$1) \quad \omega_{0I} = \omega_{0S};$$

$$\mathcal{H}'_{IS} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - \frac{1}{2\sqrt{3}} (D_{x'y'} - D_{y'x'}) (I_x S_y - I_y S_x), \quad (2.69a)$$

$$2) \quad \omega_{0I} \neq \omega_{0S};$$

$$\mathcal{H}'_{IS} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}. \quad (2.69b)$$

Заметим, однако, что антисимметрическая часть в первом приближении не дает вклада в магнитные переходы, т. е. любой вклад в спектр от этой части гамильтониана является эффектом второго порядка и обычно пренебрежимо мал.

§ 6. Быстрое анизотропное молекулярное вращение

Уже давно стало ясно, что даже в твердых телах, особенно в «органических твердых телах», при промежуточных температурах (от 100 до 500 К) возможна быстрая молекулярная переориентация со скоростями, скажем до 10^{13} с^{-1} . Лучшими известными примерами являются бензол и метильные группы. В последнее время широко исследовались степень изменения скоростей релаксации и изменение второго момента резонансной линии. Здесь мы остановимся на спектре или форме линии в условиях быстрой анизотропной молекулярной переориентации.

Как и в предыдущих параграфах, гамильтониан взаимодействия $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$ делится на усредненный во времени гамильтониан $\mathcal{H}'_{\text{внутр}}$ (секулярный) и зависящий от времени гамильтониан (несекулярный) $\mathcal{H}''_{\text{внутр}}(t)$:

$$\mathcal{H}_{\text{внутр}} = \mathcal{H}'_{\text{внутр}} + \mathcal{H}''_{\text{внутр}}(t). \quad (2.70)$$

В этом параграфе мы предполагаем, что случайный процесс, управляющий движением со временем корреляции τ_c , должен быть быстрым, т. е. $1/\tau_c \gg \|\mathcal{H}_{\text{внутр}}\|$. В этом смысле следует учитывать лишь секулярные вклады и достаточно рассчитать только средний гамильтониан. Мы можем использовать непосредственно уравнения предыдущего параграфа. Если в качестве примера рассматривать вращение двух одинаковых спинов I вокруг оси, ортогональной связывающему их межъядерному вектору ($\theta_{ij} = 90^\circ$), то из выражения (2.68a) для дипольного взаимодействия между ними получим

$$\mathcal{H}'_{II} = \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot \frac{\gamma_I^2 \hbar}{r^3} (3I_{z1}I_{z2} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2), \quad (2.71)$$

где θ — угол между осью вращения и магнитным полем H_0 . Выражение (2.71) вновь отражает хорошо известный факт, что при «магическом угле» ($\theta_m = 54^\circ 44'$) расщепление линии исчезает.

Обратимся теперь к рассмотрению влияния, оказываемого анизотропной молекулярной переориентацией на анизотропию химического сдвига, поскольку последняя есть величина, обычно наблюдаемая в ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердых телах. Очевидно, что компонента тензора экранирования, направленная вдоль оси вращения, не изменяется, в то время как компоненты, перпендикулярные оси вращения, усредняются, приводя к аксиально-симметрическому тензору с осью вращения в качестве оси симметрии [9]. След тензора, естественно, не изменяется. Соответствующим выражением, описывающим этот факт, является выражение (2.67) из предыдущего параграфа, которое для удобства читателя перепишем здесь в несколько измененных обозначениях:

$$\bar{S}_{zz}^* = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) S_{zz}^*, \quad (2.72)$$

где

$$S_{ii}^* = S_{ii} - \frac{1}{3} \text{Sp} \{S\}$$

и ось Z совпадает с осью вращения. В этом выражении все величины связаны со следом тензора. Аксиальная симметрия совершенно очевидна, что приводит к следующей анизотропии при сужении за счет движения:

$$\bar{\Delta S} = S_{\parallel} - S_{\perp} = \frac{3}{2} S_{zz}^*, \quad (2.73)$$

где

$$S_{zz}^* = S_{11}^* \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + S_{22}^* \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + S_{33}^* \cos^2 \beta.$$

Здесь S_{11}^* , S_{22}^* и S_{33}^* — элементы тензора, а (α, β) — углы Эйлера при преобразовании от системы главных осей тензора (1, 2, 3) к молекулярной вращающейся системе координат (ось Z).

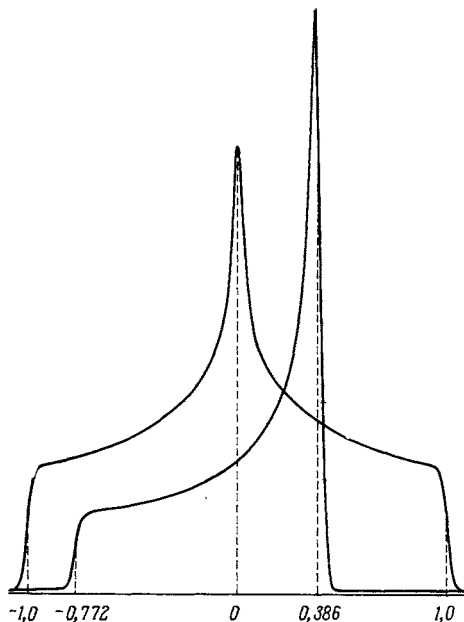
Выражение (2.73) можно переписать следующим образом [9]:

$$\begin{aligned} \bar{\Delta S} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \left[S_{33} - \frac{1}{2} (S_{11} + S_{22}) \right] + \frac{3}{4} \times \\ \times (S_{11} - S_{22}) \sin^2 \beta \cos 2\alpha. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Это выражение верно для величин S «со звездочкой» и «без звездочки». Если в «жестком» случае тензор аксиально-симметрический, как в случае ^{19}F в C_6F_6 , то выражение (2.74) принимает вид

$$\bar{\Delta S} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \Delta S$$

и при $\beta = 0$ тензор сдвига не изменяется (как, например, в C_6F_6). Если вращение совершается вокруг оси, перпендикулярной оси симметрии аксиально-симметрического тензора экранирования ($\beta = 90^\circ$), то $\overline{\Delta S} = -1/2 \Delta S$, причем старая компонента



Фиг. 2.10. Порошковая форма линии для модельного тензора сдвига при $S_{11} = -1$, $S_{22} = 0$, $S_{33} = +1$, относящегося к фторметильной группе с осью 3, параллельной связи CF, и осью 1, перпендикулярной связи CF в плоскости CCF. Быстрое вращение вокруг оси симметрии 3-го порядка метильной группы ведет к аксиально-симметрическому тензору, что согласуется с выражением (2.73) и видно из соответствующей порошковой кривой.

S_1 является новой выделенной компонентой усредненного тензора.

Такие усредненные под влиянием движения порошковые спектры наблюдались в многоимпульсных экспериментах [9]; из порошковых спектров ^{19}F в CF_3COOAg , полученных при различных температурах, удалось экспериментально определить ориентацию главных осей относительно молекулярной системы координат. Это отнесение подтвердилось впоследствии при исследовании монокристалла [7].

Выберем простую модель для тензора экранирования спинов ^{19}F в трифторметильной группе в виде $S_{11} = -1$, $S_{22} = 0$, $S_{33} = +1$ с осью 3, параллельной связи CF и осью 1, перпендикулярной связи CF в плоскости CCF. Это реалистично, если

учесть различие в 70 м. д. в значениях S_{ii} [7]. Используя выражение (2.73), в котором угол $\beta = 70,5^\circ$, а угол $\alpha = 0^\circ$, мы определим $\bar{\Delta S} = -1,166$ с неизменившимся следом. Соответствующий порошковый спектр показан на фиг. 2.10. Схожие спектры получены экспериментально для ^{19}F в CF_3COOAg [9].

§ 7. Формы линий при наличии молекулярной переориентации

В предыдущем параграфе был рассмотрен простейший пример того, как под влиянием быстрых молекулярных вращений изменяется форма линии. Теперь мы займемся более общим случаем, т. е. молекулярной переориентацией с произвольной скоростью. Этой проблеме посвящен целый ряд недавних публикаций [22—30]. Особенно интересной является область, где временная шкала движения сравнима с величиной изучаемого взаимодействия. В этом случае можно надеяться на возможность различить отдельные виды молекулярной переориентации.

Мы остановимся здесь на спектрах ЯМР, форма которых определяется тензорами экранирования, хотя очевидно, что те же соображения применимы и к другим типам взаимодействий. Особенно близкая связь существует с формами линий в спектрах ЭПР жидкостей, определяемыми g -тензорами. Полезность такого анализа формы линии в случае спектров, отражающих молекулярное движение, была продемонстрирована недавно Силлеску с сотр. [26, 27]. С другой стороны, Спийс с сотр. [29, 30] впервые применили этот анализ к спектрам ЯМР порошков (фиг. 2.11). Порошковый спектр, характеризуемый функцией $I(\omega)$ и обремененный тензорному взаимодействию, можно получить, интегрируя функцию $I'(\omega, \Omega)$ для монокристалла по телесному углу Ω ,

$$I(\omega) = \frac{1}{\mathcal{N}} \int_{\Omega} d\Omega I'(\omega, \Omega) \quad (2.75)$$

с постоянной интегрирования $\mathcal{N}$,
где

$$\mathcal{N} = 4\pi, \quad \text{если} \quad d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

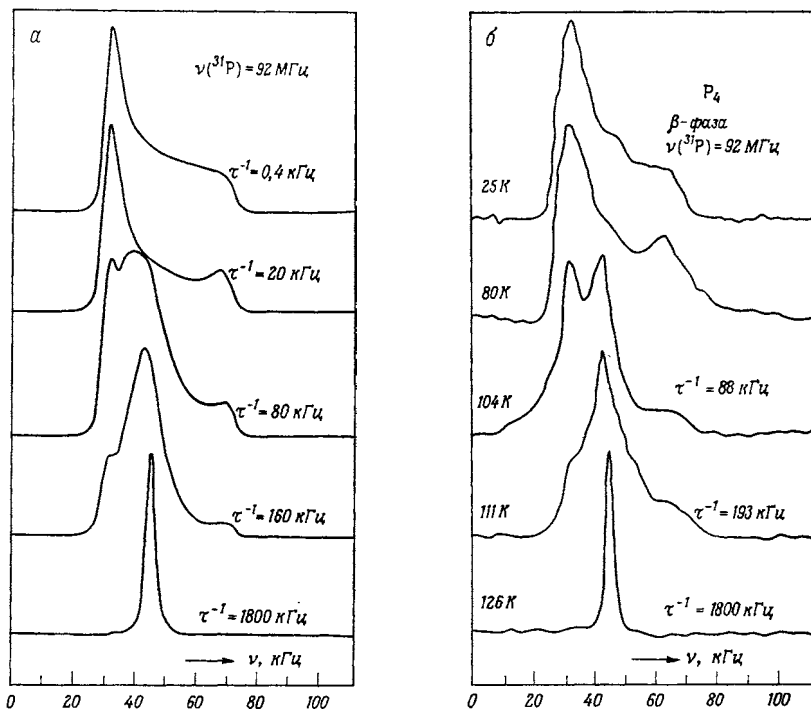
или

$$\mathcal{N} = 8\pi^2, \quad \text{если} \quad d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi.$$

Движение молекулы вводится путем рассмотрения стационарного случайного процесса с постоянной скорости χ ; в этом процессе молекулярная переориентация совершается вращательными скачками $\Omega \rightarrow \Omega'$. Предполагается, что при вращательном скачке молекула проводит среднее время τ в фикси-

рованной ориентации Ω , после чего за время $\tau' \ll \tau$ совершает скачок к новой ориентации.

Далее предполагается, что корреляция между ориентациями Ω и Ω' до и после вращательного скачка отсутствует. Отсюда среднее время τ пребывания молекулы в одной ориента-



Фиг. 2.11. Вычисленные (а) и измеренные (б) порошковые формы линии для тетраэдра, совершающего случайные скачки со скоростью τ^{-1} (по Спийсу и сотр. [29, 30]). Спектры ядра ^{31}P от твердого белого фосфора в β -фазе сняты при различных температурах. Величины скоростей скачка τ^{-1} для экспериментальных спектров получены из данных по T_1 .

ции Ω равно вращательному времени корреляции κ^{-1} . Полное число различных возможных занятых состояний может быть равно n . Мы считаем, что временная эволюция $\Omega(t)$ — марковский процесс.

Если $P(\Omega_0/\Omega, t)$ — вероятность найти молекулу в ориентации Ω при условии, что она имела ориентацию Ω_0 за время t до этого, то для $P(\Omega_0/\Omega, t)$ можно записать основное уравнение [24]

$$\frac{d}{dt} P(\Omega_0/\Omega, t) = \int \pi(\Omega', \Omega) P(\Omega_0/\Omega', t) d\Omega' \quad (2.76)$$

с начальным условием

$$P(\Omega_0/\Omega, 0) = \delta(\Omega - \Omega_0). \quad (2.77)$$

Величина $\pi(\Omega', \Omega)$ играет роль функции памяти, которая «помнит» историю угла Ω , по которому следует интегрировать $P(\Omega_0/\Omega', t)$. В пределе $t \rightarrow 0$ в уравнении (2.76), т. е.

$$P(\Omega_0/\Omega', t \rightarrow 0) = \delta(\Omega' - \Omega_0),$$

мы приходим к определению вероятности перехода в единицу времени $\pi(\Omega', \Omega) d\Omega$ в виде

$$\pi(\Omega', \Omega) = \left[\frac{d}{dt} P(\Omega'/\Omega, t) \right]_{t=0}. \quad (2.78)$$

Если $\kappa \cdot t$ — вероятность того, что ориентация Ω' изменяется на Ω за время t и соответственно $1 - \kappa \cdot t$ — вероятность того, что ориентация Ω' не изменяется, то можно записать

$$P(\Omega'/\Omega, t) = (1 - \kappa \cdot t) \delta(\Omega' - \Omega) + W(\Omega) \kappa \cdot t, \quad (2.79)$$

где $W(\Omega)$ — условная вероятность найти молекулу в ориентации Ω . Используя для $\pi(\Omega', \Omega)$ определение (2.78), из уравнения (2.79) сразу получаем

$$\pi(\Omega', \Omega) = [W(\Omega) - \delta(\Omega' - \Omega)]. \quad (2.80)$$

В случае конечного числа положений это приводит к выражению

$$\pi(\Omega_m, \Omega_n) = [W(\Omega_n) - \delta_{mn}], \quad (2.81)$$

где предполагается скачок со скоростью κ между k различными состояниями, обозначенными через Ω_i [$i = 1, 2, \dots, k$].

Рассчитаем теперь спектр ЯМР, характеризуемый функцией $I(\omega)$ [см. уравнение (2.75)] и определяемый этим вращательным скачкообразным процессом. Мы можем рассматривать функцию $I(\omega)$ как действительную часть фурье-образа затухания свободной индукции $G(t)$:

$$I(\omega) = \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt G(t) \exp(-i\omega t), \quad (2.82)$$

где

$$G(t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \int_{\Omega} d\Omega G(t, \Omega). \quad (2.83)$$

Выражение (2.82) применимо также и к $I'(\omega, \Omega)$, если заменить $G(t)$ на $G(t, \Omega)$. Величина $G(t, \Omega)$, в свою очередь, получается путем суммирования всех компонент k -мерного вектора $\mathbf{Q}(Q_1, Q_2, \dots, Q_k)$:

$$G(t, \Omega) = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{1} = \sum_i Q_i t_i, \quad (2.84)$$

где $\mathbf{1}$ — k -мерный вектор-столбец, состоящий только из единичных элементов, т. е. $\mathbf{1} = (1, 1, \dots, 1)$ и

$$Q_{i_{\text{опр}}} = \mathbf{Q}(t, \Omega_i). \quad (2.85)$$

Уравнение движения для Q_i при таком обмене между k -состояниями получается сразу при условии, что вклад в спектр дает каждая спектральная δ -линия на частоте $\omega_i = \omega(\Omega_i)$. Уравнение движения можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} Q_i = i\omega(\Omega_i) Q_i + \sum_j \pi(\Omega_j, \Omega_i) Q_j \quad (2.86)$$

или выразить через k -мерный вектор $\mathbf{Q}$ следующим образом:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{Q} = (i\vec{\omega} + \vec{\pi}) \mathbf{Q}. \quad (2.87)$$

Здесь $\vec{\omega}$ — диагональная матрица с $\omega_{ij} = \omega_i \delta_{ij}$, а матрица скачка $\vec{\pi}$ с матричными элементами $\pi_{ij} = \pi(\Omega_i, \Omega_j)$ определена выражением (2.81), описывающим скорость перескока от ориентации Ω_i и Ω_j . В качестве формального решения уравнения (2.87) получим

$$\mathbf{Q}(t) = \mathbf{Q}(0) \exp[(i\vec{\omega} + \vec{\pi})t]. \quad (2.88)$$

Вектор начального состояния $\mathbf{Q}(0)$ тождествен вектору-строке условных вероятностей, т. е.

$$\mathbf{Q}(0) \equiv \mathbf{W} = (W(\Omega_1), W(\Omega_2), \dots, W(\Omega_n)); \quad (2.89)$$

в соответствии с (2.84) — (2.88) он приводит к выражению

$$G(t, \Omega) = \mathbf{W} \cdot \exp[(i\vec{\omega} + \vec{\pi})t] \cdot \mathbf{1}. \quad (2.90)$$

Выполнив фурье-преобразование (2.90), согласно (2.82) получаем

$$I'(\omega, \Omega) = \text{Re} \{ \mathbf{W} \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{1} \}, \quad (2.91)$$

где

$$\mathbf{A} = i(\vec{\omega} - \omega \mathbf{E}) + \vec{\pi}, \quad (2.92)$$

причем $\mathbf{E}$ — единичная матрица $k \times k$. Порошковый спектр $I(\omega)$ можно получить непосредственно, усредняя по полному телесному углу Ω . Однако из-за сингулярностей в (2.91) при численном расчете порошковых спектров могут возникнуть серьезные трудности. В спектре могут появиться ложные всплески и пики, лишенные физического смысла. Кроме того, расчет спектров по формуле (2.91) может быть связан с большой затратой времени даже при использовании быстрых ЭВМ. В связи с этим

Гордон и Макджиннис [31] предложили метод, в котором для быстрой и стабильной диагонализации неэрмитовой матрицы $i\vec{\omega} + \vec{\pi}$ применяется так называемое QR -преобразование [32].

$$\mathbf{S}^{-1}(i\vec{\omega} + \vec{\pi})\mathbf{S} = \vec{\lambda}, \quad (2.93)$$

где $\lambda_{ij} = \lambda_i \delta_{ij}$ — матрица собственных значений.

Исходя из уравнения (2.90) с

$$G(t, \Omega) = \mathbf{W} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^{-1} \exp[(i\vec{\omega} + \vec{\pi})t] \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{1}, \quad (2.94)$$

мы сразу получаем

$$I(\omega, \Omega) = \text{Re} \left\{ \mathbf{W} \cdot \mathbf{S} \cdot \int_0^\infty \exp[(\vec{\lambda} - i\omega \mathbf{E})t'] dt' \cdot \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{1} \right\}, \quad (2.95)$$

что можно переписать в виде

$$I(\omega, \Omega) = \text{Re} \sum_I \frac{(\mathbf{W} \cdot \mathbf{S})_I (\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{1})_I}{i\omega - \lambda_I}. \quad (2.96)$$

Таким образом, после диагонализации вся проблема формы линии, включающей k линий, сводится к простому суммированию по k линиям. Однако следует не только провести процедуру диагонализации, но и определить также матрицу преобразования $\mathbf{S}$. Усреднение по полному телесному углу Ω приводит к спектру порошка.

Шаги интегрирования должны быть выбраны правильно, ибо интегрирование вновь может внести числовые неустойчивости. Поэтому мы предлагаем иной метод, в котором сначала по формуле (2.94) рассчитывается спад свободной индукции, а затем производится усреднение $G(t, \Omega)$:

$$G(t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \int_{\Omega} d\Omega G(t, \Omega).$$

Окончательное фурье-преобразование $G(t)$ для получения $I(\omega)$ всегда численно устойчиво и может совершаться с помощью быстрого алгоритма.

В качестве иллюстрации рассмотрим два положения с частотами $\omega_1 = \omega(\Omega_1)$ и $\omega_2 = \omega(\Omega_2)$.

Используя формулы (2.81) и (2.92), запишем

$$\vec{\pi} = \frac{\kappa}{2} \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

и

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} i(\omega_1 - \omega) - \kappa/2 & \kappa/2 \\ \kappa/2 & i(\omega_2 - \omega) - \kappa/2 \end{pmatrix}.$$

Из выражения (2.91) при $W = (1/2, 1/2)$ и $1 = (1, 1)$ для функции $I(\omega)$ получим следующее выражение:

$$I(\omega) = \frac{\kappa(\omega_1 - \omega_2)}{4(\omega_1 - \omega)^2(\omega_2 - \omega)^2 + \kappa^2(\omega_1 + \omega_2 - 2\omega)^2}, \quad (2.97)$$

которое подробно обсуждалось Абрагамом [1].

Тот же результат, естественно, можно найти при использовании выражения (2.96). Как отмечалось выше, при необходимости дополнительного интегрирования по различным ориентациям численно более устойчивым может оказаться суммирование сигналов свободной индукции. Поэтому мы вычислим $G(t, \Omega)$ по формулам (2.93), (2.94) и получим [33]

$$G(t, \Omega) = \exp[i/2(\omega_1 + \omega_2)t] \frac{1}{2} [K_+ \exp[-1/2(1 - c)\kappa t] + K_- \exp[-1/2(1 + c)\kappa t]], \quad (2.98)$$

где

$$K_{\pm} = 1 \pm 1/c$$

и

$$c = [\kappa^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2]^{1/2}/\kappa.$$

Выше использовалась матрица преобразования

$$S = \begin{pmatrix} s & 1 \\ 1 & -s \end{pmatrix}, \quad (2.99)$$

где

$$s = c + i(\omega_1 - \omega_2)/\kappa. \quad (2.100)$$

Если известны зависимости ω_1 и ω_2 от Ω , то сразу получают полный сигнал свободной индукции и соответствующая функция $I(\omega)$.

Предположим, что имеет место небольшой скачок молекулы или молекулярной группы на угол δ , т. е. тензор взаимодействия, связанный с этой молекулой, поворачивается на угол δ вокруг произвольной оси. Для определения секулярной части взаимодействия, связанного с этим малым поворотом, запишем

$$\mathcal{H}'_{\text{внутр}} = A_0 T_{00} + A_{20} T_{20},$$

что для взаимодействий, линейных по спиновым переменным, можно переписать в виде

$$\mathcal{H}'_{\text{внутр}} = \left[\frac{1}{3} \text{Sp} \{A_{ij}\} + \frac{2}{\sqrt{6}} A_{20}(\delta) \right] H_0 I_z. \quad (2.101)$$

Две характеристические резонансные частоты ω_1 и ω_2 можно теперь представить как

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \omega_0 + \omega(\delta = 0), \\ \omega_2 &= \omega_0 + \omega(\delta), \end{aligned} \quad (2.102)$$

где

$$\omega_0 = \frac{1}{3} \text{Sp} \{A_{ij}\} \quad \text{и} \quad \omega(\delta) = \frac{2}{\sqrt{6}} A_{20}(\delta).$$

Пусть $R''(\alpha, \beta, \gamma)$ — оператор преобразования из системы главных осей (1, 2, 3) к системе координат (x_M, y_M, z_M) , которая связана с молекулярными скачками, совершающимися вокруг оси z_M , так что $R'_z(\delta)$ представляет скачок вокруг оси z_M на угол δ . Для перехода из молекулярной системы координат (x_M, y_M, z_M) к лабораторной системе координат (x, y, z) следует провести дальнейшее преобразование $R(\varphi, \theta, \psi)$. Окончательная стратегия преобразований вырисовывается следующим образом:

$$\begin{array}{ccccc} \tilde{\mathbf{A}} & \xrightarrow{R''(\alpha, \beta, \gamma)} & \mathbf{A}_{M'} & \xrightarrow{R'_z(\delta)} & \mathbf{A}_M & \xrightarrow{R(\varphi, \theta, \psi)} & \mathbf{A}', \\ (1, 2, 3) & & & & (x_M, y_M, z_M) & & (x, y, z) \end{array}$$

а полное преобразование можно записать в виде

$$R_{\text{полн}} = R(\varphi, \theta, \psi) R'_z(\delta) R''(\alpha, \beta, \gamma). \quad (2.103)$$

Усреднение в случае порошка следует проводить по углам (φ, θ, ψ) , в то время как углы (α, β, γ) определяют положение системы главных осей относительно оси, вокруг которой совершаются скачки. Используя свойства преобразований неприводимых тензоров в сферических координатах, перечисленные в приложении А, получаем

$$A_{20}(\delta) = \sum_{q,p} \tilde{A}_{2q} D_{qp}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \exp(-ip\delta) D_{p0}^{(2)}(\varphi, \theta, \psi), \quad (2.104)$$

или

$$A_{20}(\delta) = \sum_{q,p} \tilde{A}_{2q} d_{qp}^{(2)}(\beta) d_{p0}^{(2)}(\theta) \exp[-ip(\gamma + \varphi + \delta)]. \quad (2.105)$$

Применяя формулы (см. приложение А)

$$\tilde{A}_{20} = \frac{3}{\sqrt{6}} \left(S_{33} - \frac{1}{3} \text{Sp} \{S_{ij}\} \right) = \frac{3}{\sqrt{6}} S_{33}^*,$$

$$A_{2\pm 1} = 0 \quad \text{и} \quad \tilde{A}_{2\pm 2} = \frac{1}{2} (S_{11} - S_{22}),$$

приходим к выражению

$$\begin{aligned} \omega(\delta) = \frac{2}{\sqrt{6}} A_{20}(\delta) &= S_{33}^* \sum_{p=-2}^{+2} d_{op}^{(2)}(\beta) d_{p0}^{(2)}(\theta) \exp[-ip(\gamma + \varphi + \delta)] + \\ &+ \frac{1}{2} (S_{11} - S_{22}) \sum_{p=-2}^{+2} (d_{2p}^{(2)}(\beta) \exp(-i2\alpha) + \\ &+ d_{-2p}^{(2)}(\beta) \exp(i2\alpha) \cdot d_{p0}^{(2)}(\theta) \exp[-i(\gamma + \varphi + \delta)]). \end{aligned} \quad (2.106)$$

Можно провести дальнейшее преобразование выражения (2.106), если применить матрицы вращения Вигнера, приведенные в приложении Б, что даст

$$\begin{aligned} \omega(\delta) = & S_{33}^* \left[P_2(\cos \beta) P_2(\cos \vartheta) - \frac{3}{4} (\sin 2\beta \sin 2\vartheta \cos(\gamma + \varphi + \delta) - \right. \\ & \left. - \sin^2 \beta \sin^2 \vartheta \cos 2(\gamma + \varphi + \delta)) \right] + \\ & + \sqrt{\frac{3}{8}} (S_{11} - S_{22}) \left[P_2(\cos \vartheta) \sin^2 \beta \cos 2\alpha + \sin \beta \sin 2\vartheta \times \right. \\ & \times \cos \beta \cos 2\alpha \cos(\gamma + \varphi + \delta) - \sin 2\alpha \sin(\gamma + \varphi + \delta) + \\ & + \sin^2 \vartheta \left(\frac{1}{2} (1 + \cos^2 \beta) \cos 2\alpha \cos 2(\gamma + \varphi + \delta) - \right. \\ & \left. \left. - \cos \beta \sin 2\alpha \sin 2(\gamma + \varphi + \delta) \right) \right], \end{aligned} \quad (2.107)$$

где P_2 — полином Лежандра, (α, β, γ) — углы Эйлера оси скачков относительно системы главных осей тензора, а δ — угол, на который совершается скачок, (ϑ, φ) — углы Эйлера магнитного поля H_0 относительно молекулярной системы координат, вокруг оси z которой совершаются скачки.

Особенно простой вид выражение (2.107) принимает в случае аксиальной симметрии ($S_{11} = S_{22}$). В качестве примера рассмотрим молекулу воды (H_2O или DHO) в твердом теле типа гипса. Предполагается, что тензор экранирования протонов аксиально-симметричен относительно направления связи и что молекула воды совершает скачки на угол 180° вокруг биссектрисы угла HOH ($\beta = 54^\circ 44'$).

При этих предположениях выражение (2.107) сводится к следующему:

$$\omega(\delta) = S_{33}^* \left[\frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \cos 2(\varphi + \delta) - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin 2\vartheta \cos(\varphi + \delta) \right]. \quad (2.108a)$$

Принимая во внимание два условия $\delta = 0$ и $\delta = 180^\circ$, получаем

$$\omega_1 - \omega_2 = S_{33}^* \sqrt{2} \sin 2\vartheta \cos \varphi, \quad (2.108б)$$

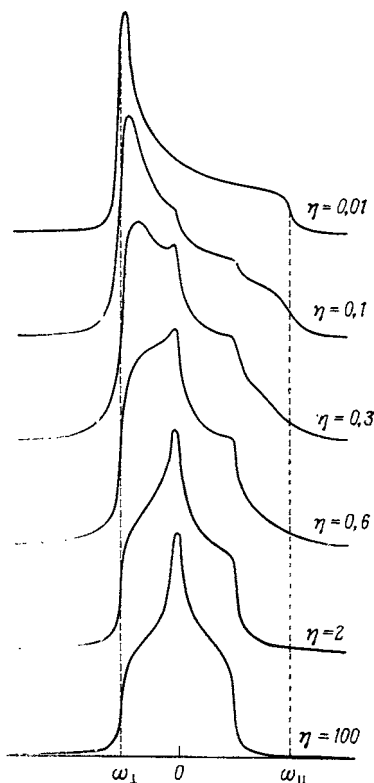
$$\frac{1}{2} (\omega_1 + \omega_2) = S_{33}^* \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi. \quad (2.108в)$$

Если эти величины подставить в выражения (2.97) и (2.98), то можно рассчитать сигнал свободной индукции и соответствующую функцию $I(\omega)$ для различных ориентаций магнитного поля и для различных скоростей перескоков κ молекулы. В случае порошка следует, кроме того, усреднить по углам (ϑ, φ) . Может оказаться удобным определить нормированную скорость перескока

$$\eta = \frac{\kappa}{\Delta S} = \frac{2\kappa}{3S_{33}^*}. \quad (2.109)$$

На фиг. 2.12 представлены результаты машинного расчета форм порошковых линий для молекулы воды, совершающей скачкообразную переориентацию на угол 180° вокруг ее оси 2-го порядка при различных значениях η [33].

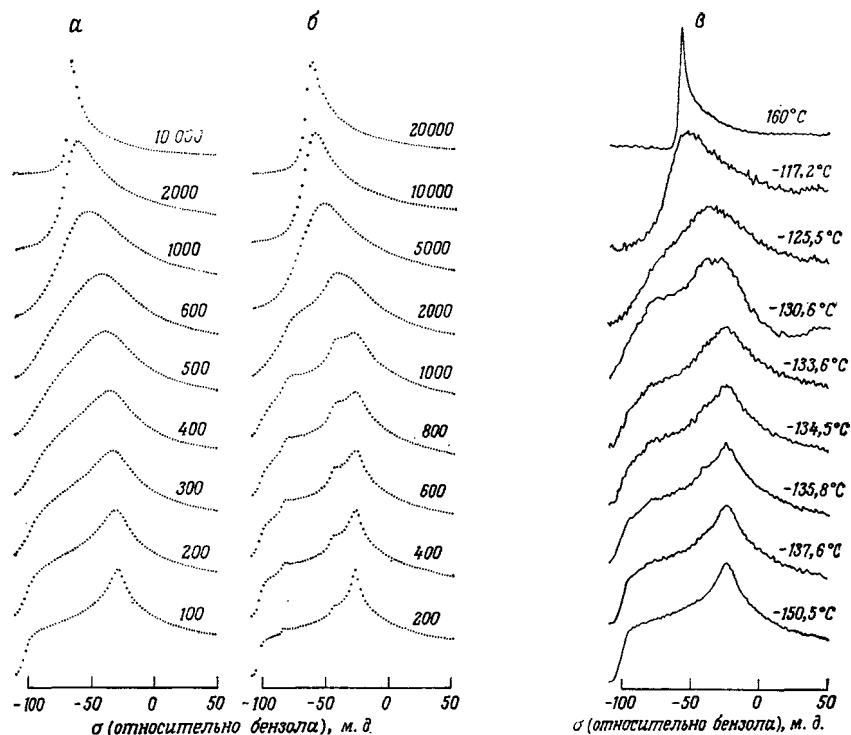
Фиг. 2.12. Порошковые формы линии для аксиально-симметрического тензора экранирования при скачках на 180° вокруг оси, образующей угол $54^\circ 44'$ с осью симметрии тензора (Бейкер [33]). Здесь η — нормированная на анизотропию $\omega_1 - \omega_\perp$ скорость скачка. Считается, что эта модель является реалистичной для «кристаллической воды» типа встречающейся в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Заметим, что при очень высоких скоростях скачка η обнаруживается полное отсутствие аксиальной симметрии. Это легко объяснить, учитывая тот факт, что компонента тензора, перпендикулярная плоскости молекулы ($\omega_\perp$), и компонента, направленная вдоль оси скачка ($\omega = 0$), не подвергаются влиянию скачкообразного движения. Поскольку след тензора должен сохраняться, третью компоненту следует ожидать на частоте $\omega_\parallel/2$.

Александр с сотр. [34, 35] и Пайнс с сотр. [36] исследовали теоретически и экспериментально формы порошковых линий при вращательных скачках, совершаемых в одной плоскости. Такие спектры для гексаметилбензола при различных

скоростях скачка вокруг оси 6-го порядка [36] показаны на фиг. 2.13. Эти спектры отражают наличие характерного разли-



Фиг. 2.13. Левая часть спектра ядра ^{13}C от порошка гексаметилбензола при различных скоростях скачка (или вращения) (по Пайнсу и сотр. [36]). *а* — спектры, рассчитанные в предположении вращательной диффузии с различными скоростями; *б* — спектры, рассчитанные в предположении шестикратных скачков вокруг оси C₆ при различных скоростях скачков (в герцах); $\nu(^{13}\text{C}) = 45$ МГц; *в* — экспериментальные спектры при различных температурах (в градусах Цельсия). (Спектры любезно предоставлены А. Пайнсом.)

чия между шестикратными скачками и вращательной диффузией. Ясно, что экспериментальные спектры говорят в пользу модели скачков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, London, 1961. [Имеется перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
2. Poole C. P., Farach H. A., The Theory of Magnetic Resonance, Wiley Interscience, New York, 1972.

3. *Rose M. E.*, Elementary Theory of Angular Momentum, John Wiley, New York, 1967.
4. *Brink D. M., Satchler G. R.*, Angular Momentum, Clarendon Press, Oxford, 1968.
5. *Haeberlen U., Waugh J. S.*, Phys. Rev., **185**, 420 (1969).
6. *Haeberlen U.*, в книге «Advances in Magnetic Resonance, Supplement 1», ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York—San Francisco—London, 1976. (Часть первая данной книги.)
7. *Griffin R. G., Ellett J. D., Mehring M., Bullitt J. G., Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **57**, 2147 (1972).
8. *Bloembergen N., Rowland J. A.*, Acta Met., **1**, 731 (1953).
9. *Mehring M., Griffin R. G., Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **55**, 746 (1971).
10. *Andrew E. R., Hinshaw W. S.*, Phys. Lett., **43A**, 113 (1973).
11. *Andrew E. R., Eades R. G.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A216**, 398 (1953).
12. *Lowe I. J.*, Phys. Rev. Lett., **2**, 285 (1959).
13. *Andrew E. R.*, в книге «Progress in NMR-Spectroscopy», vol. 8, eds. J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, Pergamon, Oxford, 1971, p. 1.
14. *Andrew E. R.*, в книге «Biennial Review of Magnetic Resonance», ed. C. A. McDowell, Vancouver, 1974.
15. *Andrew E. R., Farnell L. F., Gledhill T. D.*, Phys. Rev. Lett., **19**, 6 (1967).
16. *Andrew E. R., Hinshaw W. S., Riffen R. S.*, Phys. Lett., **46A**, 57 (1973).
17. *Mehring M., Raber H.*, Solid State Commun., **13**, 1637 (1973).
18. *Schnabel B.*, Wiss. Zs. Univ., Jena, **22**, 335 (1973).
19. *Schnabel B., Taplick T.*, Phys. Lett., **27a**, 310 (1968).
20. *Cohn M., Kowalsky A., Leigh H., Maricić S.*, в книге «Magnetic Resonance in Biological Systems», eds. B. G. Malmstrom and T. Vanngard, Pergamon Press Inc., New York, 1967, p. 45.
21. *Babka J., Doskocilova D., Pivcova H., Ruzieka Z., Schneider B.*, Proceedings of the 16th Congress Ampere, ed. I. Ursu, Publ. House Academy R. S. Rumania, Bucharest, 1971, p. 785.
22. *Freed J. H., Bruno G. V., Polnaszek C.*, Journ. Phys. Chem., **75**, 3386 (1971).
23. *Freed J. H., Fraenke G. K.*, Journ. Chem. Phys., **39**, 326 (1963).
24. *Sillescu H., Kivelson D.*, Journ. Chem. Phys., **48**, 3493 (1968).
25. *Sillescu H.*, Journ. Chem. Phys., **54**, 2111 (1971).
26. *Sillescu H.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **75**, 283 (1971).
27. *Hensen K., Riede W. O., Sillescu H., Wittgenstein A.*, Journ. Chem. Phys., **61**, 4365 (1974).
28. *Goldman S. A., Bruno G. V., Polnaszek C. F., Freed J. H.*, Journ. Chem. Phys., **56**, 716 (1972).
29. *Spiess H. W.*, Chem. Phys., **6**, 217 (1974).
30. *Spiess H. W., Grosescu R., Haeberlen U.*, Chem. Phys., **6**, 226 (1974).
31. *Gordon R. G., McGinnis R. P.*, Journ. Chem. Phys., **49**, 2455 (1968).
32. *Wilkinson J. H.*, The Algebraic Eigenvalue Problem, Oxford Univ. Press, London, 1965, Ch. 8.
33. *Becker H. J.*, Diploma work, Dortmund, 1975.
34. *Alexander S., Baram A., Luz Z.*, Mol. Phys., **27**, 441 (1974).
35. *Baram A., Luz Z., Alexander S.*, Journ. Chem. Phys., в печати.
36. *Pines A., Wemmer D. E., Ruben D. J.*, Journ. Chem. Phys., в печати.

3. МНОГОИМПУЛЬСНЫЕ ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Уже на заре развития ЯМР для изучения систем ядерных спинов проводились многоимпульсные эксперименты, начиная с двухимпульсного эха Хана [1], затем трехимпульсных эхо и последовательности Карра — Пёрселла [2], которая вообще явилась первым циклическим многоимпульсным экспериментом. Позднее были разработаны их модификации (например, вариант Джилла — Мейбума [3]), преследовавшие цель снижения влияния погрешностей импульсов, зачастую накапливающихся в ходе многоимпульсной последовательности. И хотя эти импульсные последовательности впервые применялись к жидкостям, уже вскоре стало очевидным, что аналогичные последовательности столь же успешно можно применить и к твердым телам [4—8]. Несмотря на то, что достигалась лишь частичная рефокусировка начального состояния, с помощью этих экспериментов все же удалось значительно углубиться в спиновую динамику в твердых телах. Модифицированные последовательности Карра — Пёрселла, примененные к твердым телам Остроффом и Уо [4], а также Мэнсфилдом и Уэром [5], оказались неожиданно успешными в затягивании спада поперечной намагниченности. Этот эффект противоречил гипотезе спиновой температуры и с первого взгляда казался неожиданным. Много усилий было затрачено на создание все более и более эффективных многоимпульсных последовательностей. Поскольку эти последовательности были многообещающими в достижении длительных поперечных затуханий при сохранении эффективности резонансной расстройки и взаимодействий химического сдвига, то появилась надежда получить спектры высокого разрешения от твердых тел. Этот процесс усовершенствования увенчался созданием четырехимпульсной последовательности Уо, Хубера и Хеберлена [9], которая до сих пор является основной и наиболее эффективной многоимпульсной последовательностью. Для компенсации погрешностей импульсов недавно было предложено много модификаций данной последовательности.

Прежде чем приступить к более детальному описанию этих последовательностей, обобщим некоторые факты, касающиеся поперечной составляющей отклика ядерной намагниченности на импульсное возбуждение [10].

Предположим, что спиновая система первоначально находится в тепловом равновесии, описываемом больцмановской матрицей спиновой плотности

$$\rho_B = \exp(-\beta \mathcal{H}) / \text{Sp} \{ \exp(-\beta \mathcal{H}) \}, \quad (3.1)$$

где $\beta = \hbar/kT$, а $\mathcal{H}$ — стационарный гамильтониан системы. В момент $t=0$ налагается РЧ δ -импульс на ларморовской частоте в направлении оси y вращающейся системы координат, что приводит к созданию начального сверхизлучательного состояния

$$\rho(0) = \mathbf{P}_y(\theta) \rho_B \mathbf{P}_y^{-1}(\theta), \quad (3.2)$$

где

$$\mathbf{P}_y(\theta) = \exp(-i\theta I_y).$$

Здесь θ — угол поворота δ -импульса. При блоховском затухании угол θ обычно равен $\pi/2$.

Учитывая, что в сильных магнитных полях основной вклад в гамильтониан дает зеемановское взаимодействие $\mathcal{H}_z$, получаем

$$\rho(0) = \exp(-\beta \mathcal{H}_x) / \text{Sp} \{ \exp(-\beta \mathcal{H}_z) \}, \quad (3.3)$$

где

$$\mathcal{H}_x = \mathbf{P}_y(\pi/2) \mathcal{H}_z \mathbf{P}_y^{-1}(\pi/2) = -\omega_0 I_x.$$

В высокотемпературном приближении начальное состояние $\rho(0)$ часто разлагают в ряд и ограничиваются несколькими членами [11]:

$$\rho(0) = (1 + \beta \omega_0 I_x) / \text{Sp} \{ 1 \}, \quad (3.4)$$

где

$$\text{Sp} \{ 1 \} = (2I + 1)^N$$

— полное число состояний при единственном сорте спинов I .

Это приближение отнюдь неочевидно и должно быть подтверждено путем соответствующего разложения наблюдаемых. Однако в ЯМР такое приближение всегда является правомерным вплоть до $T = 1$ К, поскольку мы имеем дело только с такими макроскопическими наблюдаемыми, как энергия, намагниченность и т. д., которые усредняются по большому числу состояний.

Сверхизлучательное состояние, подготовленное начальным импульсом, теперь затухает из-за спинового взаимодействия $\mathcal{H}_i(t)$ согласно уравнению Лиувилля — Неймана

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -i [\mathcal{H}_i(t), \rho(t)], \quad (3.5)$$

формальным решением которого является

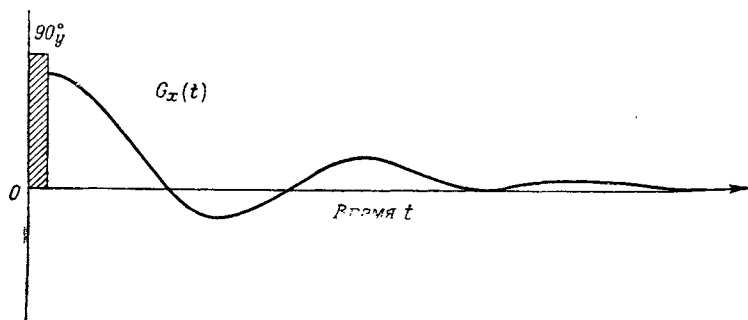
$$\rho(t) = \mathbf{L}(t) \rho(0) \mathbf{L}^+(t), \quad (3.6)$$

где

$$\mathbf{L}(t) = T \exp \left[-i \int_0^t dt' \mathcal{H}_i(t') \right], \quad (3.7)$$

T — упорядочивающий во времени оператор Дайсона, а $L^+(t)$ — оператор, сопряженный $L(t)$; вследствие эрмитовости оператора $\mathcal{H}_i(t)$ оператор $L^+(t) = L^{-1}(t)$.

Пропагатор $L(t)$, характеризующий эволюцию системы во времени, явится предметом подробного обсуждения в последующих параграфах. Он действительно является важным параметром, который будет определен в многоимпульсных экспериментах в последующих параграфах и использован для описания эволюции поперечной намагниченности во времени [12].



Фиг. 3.1. Схематическое изображение затухания Блоха, или спада свободной индукции $G_x(t)$ спиновой системы, возбуждаемой 90-градусным импульсом в направлении оси y вращающейся системы координат.

Спад поперечной намагниченности (затухание Блоха) в направлении x вращающейся системы координат получается теперь в виде (см. приложение Д)

$$G_x(t) = \text{Sp} \{I_x \rho(t)\} / \text{Sp} \{I_x \rho(0)\}, \quad (3.8)$$

или, если использовать формулу (3.6), в виде

$$G_x(t) = \text{Sp} \{I_x L(t) \rho(0) L^{-1}(t)\} / \text{Sp} \{I_x \rho(0)\}, \quad (3.9)$$

что в приближении высоких температур приводит к выражению

$$G_x(t) = \text{Sp} \{I_x L(t) I_x L^{-1}(t)\} / \text{Sp} \{I_x^2\}. \quad (3.10)$$

Такая функция спада схематически изображена на фиг. 3.1. Если между многими спинами имеет место дипольное взаимодействие, то $G_x(t)$ нельзя рассчитать точно, а для приближенного описания $G_x(t)$ к выражению (3.10) следует применять методы приближений, разработанные в теориях многих тел.

Как показал Ван Флек, разложение $G_x(t)$ по моментам можно провести точно [13]:

$$G_x(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} M_n. \quad (3.11)$$

Прежде чем продолжить обсуждение приближений для $G_x(t)$, мы для удобства познакомим читателя с краткими обозначениями, используемыми в дальнейшем.

Вводя оператор Лиувилля [14, 15] (см. приложение Д)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{оп}} = [\mathcal{H}, \dots], \quad (3.12)$$

который является супероператором, действующим на векторы состояний в лиувилевом пространстве, уравнение Лиувилля — Неймана (3.5) можно переписать следующим образом:

$$\frac{d}{dt} |\rho(t)\rangle = -i \hat{\mathcal{H}}_i(t) |\rho(t)\rangle. \quad (3.13)$$

Оно имеет формальное решение

$$|\rho(t)\rangle = \hat{\mathbf{L}}(t) |\rho(0)\rangle, \quad (3.14)$$

где

$$\hat{\mathbf{L}}(t) = T \exp \left[-i \int_0^t dt' \hat{\mathcal{H}}_i(t') \right].$$

Определяя скалярное произведение двух векторов в лиувилевом пространстве [14, 15] ¹⁾ выражением

$$(\mathbf{A} | \mathbf{B})_{\text{оп}} = \text{Sp} \{ \mathbf{A}^+ \mathbf{B} \}, \quad (3.15)$$

где $\mathbf{A}^+$ — вектор, сопряженный вектору $\mathbf{A}$, мы можем записать затухание Блоха $G_x(t)$ (см. приложение Д) в виде

$$G_x(t) = \frac{(I_x | \rho(t))}{(I_x | \rho(0))}, \quad (3.16)$$

или

$$G_x(t) = \frac{(I_x | \hat{\mathbf{L}}(t) | \rho(0))}{(I_x | \rho(0))}. \quad (3.17)$$

Если $\mathcal{H}_i(t)$ не зависит явно от времени, то, учитывая, что

$$\hat{\mathbf{L}}(t) = \exp(-i \hat{\mathcal{H}}_i t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \hat{\mathcal{H}}_i^n, \quad (3.18)$$

находим выражение

$$G_x(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \frac{(I_x | \hat{\mathcal{H}}_i^n | \rho(0))}{(I_x | \rho(0))}. \quad (3.19)$$

из которого для моментов имеем

$$M_n = \frac{(I_x | \hat{\mathcal{H}}_i^n | \rho(0))}{(I_x | \rho(0))} \quad (3.20)$$

¹⁾ Bosse J., частное сообщение.

или в высокотемпературном приближении получаем

$$M_n = \frac{(I_x | \hat{\mathcal{H}}_i^n | I_x)}{(I_x | I_x)}. \quad (3.21)$$

Формула (3.21) вместе с (3.12) и (3.15) приводит к выражениям

$$M_2 = -\text{Sp} \{[\mathcal{H}_i, I_x]^2\} / \text{Sp} \{I_x^2\} \quad (3.22a)$$

и

$$M_4 = \text{Sp} \{[\mathcal{H}_i, [\mathcal{H}_i, I_x]]^2\} / \text{Sp} \{I_x^2\}, \quad (3.22b)$$

которые являются хорошо знакомыми вторым и четвертым моментами [10].

Если соответствующая форма линии симметрична относительно частоты $\omega_0 = 0$ (центральные моменты равны нулю), то все нечетные моменты обращаются в нуль и $G_x(t)$ можно представить в виде

$$G_x(t) = 1 - \frac{M_2}{2!} t^2 + \frac{M_4}{4!} t^4 - \dots + \dots \quad (3.23)$$

Моменты более высоких порядков рассчитать обычно трудно, хотя для случая простой кубической решетки были все же вычислены все моменты до восьмого включительно. Однако в большинстве случаев известны именно второй и четвертый моменты.

Поскольку разложение по моментам сходится медленно, то второй и четвертый моменты описывают лишь самое начало функции затухания $G_x(t)$. Этим объясняются значительные усилия, которые прилагаются в последнее время для разработки приближенных методов, с помощью которых, зная моменты низких порядков, можно более эффективно предсказать полную форму линии спектра (см. приложение Д).

Простейшим приближением было бы теоретическое предсказание формы линии или экспериментальное определение ее и подгонка с помощью известных моментов. Обычно используют следующие формы линии:

1. Гауссова форма линии

$$G(t) = \exp\left(-\frac{M_2}{2} t^2\right) \quad (3.24a)$$

с косинус-преобразованием $G(t)$ в виде

$$I(\omega) = \frac{1}{(2\pi M_2)^{1/2}} \exp(-\omega^2/2M_2), \quad (3.24b)$$

где соответствующая полуширина на половине высоты равна

$$\delta_0 = [2 \ln 2 \cdot M_2]^{1/2} \approx 1,18 M_2^{1/2}. \quad (3.25)$$

2. Усеченная лоренцева форма линии [10, 11]

$$G(t) = \exp(-t/T_2) \quad \text{при } t > t^* \quad (3.26a)$$

и

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta_0}{\omega^2 + \delta_0^2} \quad \text{при } \omega \leq \omega^*, \quad (3.26b)$$

где

$$\delta_0 = 1/T_2 \quad (3.27)$$

— полуширина на половине высоты спектральной линии.

Поскольку второй и более высокие моменты для линии лоренцевой формы расходятся, то любая наблюдаемая экспериментально форма линии может быть лоренцевой лишь в ограниченном частотном диапазоне. Этим объясняются пределы в выражении (3.26).

Если за пределами $\pm\omega^*$ функция $I(\omega)$ обращается в нуль, то для усеченной лоренцевой формы линии мы получим следующие моменты [10, 11]:

$$M_2 = \frac{2\omega^*\delta}{\pi} \quad \text{и} \quad M_4 = \frac{2\omega^{*3}\delta}{3\pi},$$

что ведет к полуширине на половине высоты, равной

$$\delta_0 = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left[\frac{M_2}{\mu} \right]^{1/2}, \quad (3.28)$$

где $\mu = M_4/M_2^2$.

Так как прямое приближение $G(t)$ путем предсказания формы линии, удовлетворяющей $G(t)$, в общем случае невозможно и, кроме того, крайне неудовлетворительно с точки зрения теории, были разработаны более удобные методы, которые используют приближение на менее чувствительном уровне. Это «метод функции памяти» [16—24], который всесторонне обсуждается в приложении Д.

В случае симметричной формы линии (центральные моменты равны нулю) из уравнения Лиувилля — Неймана для функции затухания $G(t)$ получается следующее точное интегродифференциальное уравнение (см. приложение Д):

$$\frac{d}{dt} G(t) = - \int_0^t dt' K(t-t') G(t') = - \int_0^t d\tau K(\tau) G(t-\tau), \quad (3.29)$$

где $K(t-t')$ — так называемая «функция памяти», которая показывает, в какой мере в памяти $G(t')$ сохраняется предыстория развития ее во времени с весом $K(t-t')$. Схематическое изображение поведения этой функции дано на фиг. 3.2. Поскольку функция $G(t)$ менее чувствительна к приближениям для $K(\tau)$, чем к приближениям самой функции $G(t)$, то тем

самым мы достигли более высокой степени приближения. Следующим шагом было бы представление $K(\tau)$ интегродифференциальным уравнением типа (3.29) с применением приближения для функции памяти $K'(t-t')$, а не для самой функции $K(\tau)$.

Наиболее простым приближением для функции $K(t-t')$ было бы приближение δ -функцией (отсутствие памяти, время корреляции $\tau_c = 0$), т. е.

$$K(t-t') = K_0 \delta(t-t'), \quad (3.30)$$

что приводит к выражению

$$G(t) = \exp(-t/T_2),$$

где

$$1/T_2 = K_0 = M_2^{1/2}. \quad (3.31)$$

Величина M_2 — второй момент функции $G(t)$. Если функция $K(t-t')$ затухает значительно быстрее $G(t)$, т. е. время корреляции τ_c функции $K(\tau)$ намного меньше времени затухания T_2 , то мы можем использовать менее строгое приближение, чем (3.30), а именно:

$$\frac{d}{dt} G(t) = - \int_0^\infty d\tau K(\tau) G(t) = - \frac{1}{T_2} G(t), \quad (3.32a)$$

где

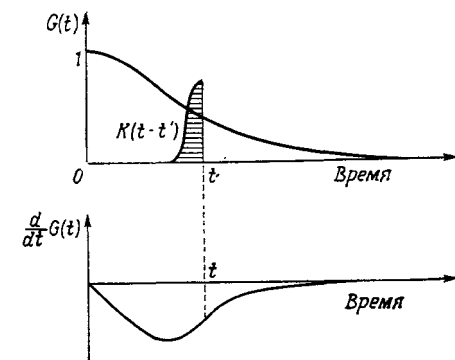
$$\frac{1}{T_2} = \int_0^\infty d\tau K(\tau) \quad \text{для} \quad \tau_c \ll T_2 \quad (\text{«предел короткой корреляции»}).$$

Если мы сделаем еще менее строгое приближение, чем (3.32a), заменив ∞ в верхнем пределе интегрирования на t , то придем к модели Андерссона — Вейсса [22]

$$\frac{d}{dt} G(t) = - \int_0^t d\tau K(\tau) G(t). \quad (3.32b)$$

Точную форму линии $I(\omega)$ можно получить из выражения (3.29) и

$$I(\omega) = \int_0^\infty dt G(t) \cos \omega t$$



Фиг. 3.2. Схематическое представление расчета спада свободной индукции с помощью приближения «функцией памяти».

путем формального интегрирования (см. [18]), т. е.

$$I(\omega) = \frac{G(0) K'(\omega)}{[\omega - K''(\omega)]^2 + [K'(\omega)]^2}, \quad (3.33)$$

где

$$K'(\omega) = \int_0^{\infty} dt K(t) \cos \omega t$$

и

$$K''(\omega) = \int_0^{\infty} dt K(t) \sin \omega t.$$

Полуширину δ_0 на половине высоты формы линии $I(\omega)$, задаваемой (3.33), можно получить с помощью итерации из формулы

$$\delta = K''(\delta) + [2K'(0) K'(\delta) - K'^2(\delta)]^{1/2}. \quad (3.34)$$

Если $G(t)$ и $K(t)$ задаются следующими разложениями по моментам [25]:

$$G(t) = G(0) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{t^{2n}}{(2n)!} M_{2n} \quad (3.35a)$$

и

$$K(t) = K(0) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{t^{2n}}{(2n)!} N_{2n}, \quad (3.35b)$$

то из сравнения обеих сторон выражения (3.29) легко получить следующие соотношения [18, 25, 26]:

$$\begin{aligned} K(0) &= M_2; \quad N_2 = M_2(M_4/M_2^2 - 1); \\ N_4 &= M_2^2(M_6/M_2^3 - 2M_4/M_2^2 + 1) \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (3.36)$$

Более строгое рассмотрение можно найти в приложении Д.

До сих пор в выражениях (3.33)–(3.36) не использовалось никакого приближения. Удобным и довольно гибким приближением для описания совершенно различных форм линий, включая гауссову и лоренцеву, было бы использование гауссовой формы для $K(t)$ [25–27]:

$$K(t) = K(0) \exp\left[-\frac{N_2}{2} t^2\right]. \quad (3.37)$$

Здесь требуется знать лишь второй момент функции $K(t)$, т. е. второй и четвертый моменты $G(t)$. Соответствующая форма линии более подробно обсуждается в приложении Д, где

показано, что для ширины δ спектральной линии получается следующее простое выражение:

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{M_2}{\mu - 1} \right]^{1/2}. \quad (3.38)$$

Оно справедливо при больших значениях $\mu = M_4/M_2^2$. В общем случае выражение (3.38) умножается на функцию порядка единицы, вид которой зависит от выбора функции памяти. Как показано в приложении Д, для универсальной ширины линии δ , отвечающей большому разнообразию различных форм линий, наиболее подходящим является выражение

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{M_2}{\mu - 1,87} \right]^{1/2}. \quad (3.39)$$

Таким образом, с помощью отмеченных приближенных методов удается рассчитывать формы и ширины линий «систем многих тел», т. е. таких систем, эволюция которых во времени определяется, например, диполь-дипольными взаимодействиями между многими телами. Приведенные выше формулы можно использовать для расчета остаточной ширины линии в ЯМР высокого разрешения в твердых телах, что и делается в последующих главах.

§ 1. Идеализированные многоимпульсные последовательности

В данном и в ряде последующих параграфов мы введем предположения: 1) спин-решеточная релаксация не учитывается и 2) применяемые РЧ импульсы являются δ -импульсами.

Рассмотрим некоторые последовательности.

а. Последовательность Карра — Пёрселла [2]

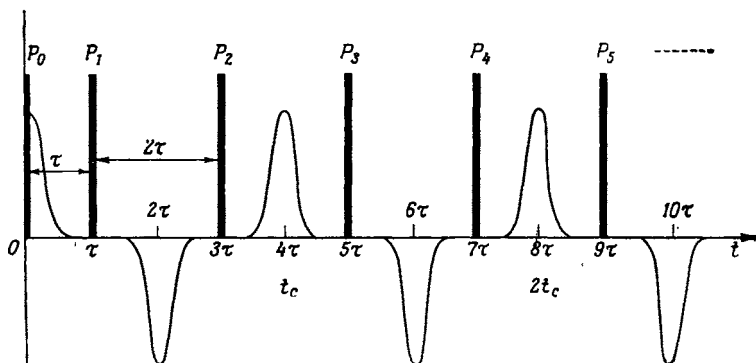
Как показано на фиг. 3.3, начальный импульс P_0 (обычно $\pi/2$ -импульс) создает первое когерентное состояние, которое под влиянием статических секулярных спиновых взаимодействий за время τ переходит в некоторое промежуточное состояние. В момент τ включается π -импульс P_1 , который вызывает рефокусировку всех спинов (при условии линейности взаимодействий по спиновой переменной), и в момент 2τ появляется эхо-сигнал. Состояние в момент 2τ можно рассматривать теперь как новое начальное когерентное состояние, затухание которого можно инвертировать другим π -импульсом, включаемым через время τ , и т. д. (см. фиг. 3.3).

Полагая

$$P_0 = \exp\left(-i \frac{\pi}{2} I_y\right); \quad P_k = \exp(-i \pi I_y), \quad k = 1, 2, \dots, n$$

и

$$D(\tau) = \exp(-i \mathcal{H}_i \tau),$$



Фиг. 3.3. Схематическое изображение последовательности Карра-Пёрселла с начальным импульсом $P_0 = \pi/2$ и импульсами P_i , равными π ($i \geq 1$). Обратите внимание, что знак фазы спиновых эхо чередуется.

получаем следующее выражение для матрицы спиновой плотности в момент $t = 2\tau$:

$$|\rho(2\tau)\rangle = \hat{D}(\tau) \hat{P}_1 \hat{D}(\tau) |\rho(0)\rangle, \quad (3.40a)$$

или

$$|\rho(2\tau)\rangle = L(2\tau) |\rho(0)\rangle,$$

где

$$L(2\tau) = D(\tau) P_1 D(\tau) \quad (3.40b)$$

и

$$|\rho(0)\rangle = \hat{P}_0 |\rho_B\rangle.$$

Оператор эволюции во времени $L(2\tau)$ в уравнении (3.40) можно переписать в виде

$$L(2\tau) = D(\tau) \tilde{D}(\tau) P_1, \quad (3.41)$$

где

$$\tilde{D}(\tau) = P_1 D(\tau) P_1^{-1} = \exp(-i \tilde{\mathcal{H}}_i \tau),$$

а

$$\tilde{\mathcal{H}}_i = P_1 \mathcal{H}_i P_1^{-1}.$$

Предположим, что $\tilde{\mathcal{H}}_i = -\mathcal{H}_i$, т. е. импульсы P_k , если только они являются δ -импульсами, обращают гамильтониан взаимодействия, что верно для взаимодействий, линейно зависящих

от спиновых переменных (например, для гамильтониана экранирования). Мы получаем

$$\hat{D}(\tau) \hat{D}(\tau) = 1 \quad \text{и} \quad L(2\tau) = P_1.$$

В общем случае

$$|\rho(n2\tau)\rangle = \hat{L}(n2\tau) |\rho(0)\rangle, \quad (3.42)$$

где

$$L(n2\tau) = \prod_{k=1}^n P_k = P_1^n;$$

отсюда

$$L(n2\tau) = [\exp(-i\pi I_y)]^n = \exp(-in\pi I_y), \quad (3.43)$$

или, если начальное состояние $|\rho(0)\rangle = |I_x\rangle$, мы имеем

$$|\rho(n2\tau)\rangle = \cos n\pi |I_x\rangle = (-1)^n |I_x\rangle. \quad (3.44)$$

Выражение (3.44) отражает чередование знака эхо-сигналов, наблюдаемых в экспериментах Карра — Пёрселла при использовании фазочувствительного детектирования. Заметим, что после каждого «цикла» из двух импульсов создаются одинаковые состояния матрицы плотности. Это приводит нас к следующему определению «цикла» (если выбрано наименьшее возможное значение n):

$$\prod_{k=1}^n P_k = 1. \quad (3.45)$$

Мы принимаем, что для последовательности Карра — Пёрселла $n = 2$ и «время цикла» $t_c = 4\tau$.

Накапливание погрешностей в длительностях импульсов может свести на нет прелесть классического эксперимента Карра — Пёрселла. Полагая

$$P_k = \exp[-i(\pi + \varepsilon) I_y],$$

видим, что, поскольку

$$\prod_{k=1}^n P_k = \exp(-in\varepsilon I_y) \exp(-in\pi I_y), \quad (3.46)$$

погрешность ε длительности импульса накапливается и ведет к искажению огибающей эхо-сигнала.

Для исправления этого положения Гилл и Мейбум [3] предложили способ, согласно которому начальный импульс сдвигался по фазе на 90° относительно циклических импульсов, т. е.

$$P_0 = \exp\left(-i \frac{\pi}{2} I_y\right); \quad P_k = \exp(-i\pi I_x). \quad (3.47)$$

Поскольку P_k коммутирует с начальным состоянием, имеем теперь

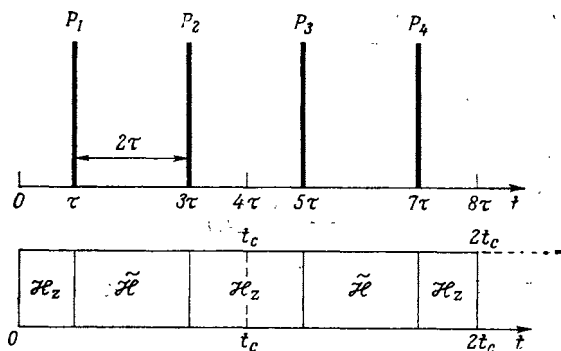
$$\prod_{k=1}^n \hat{P}_k | \rho(0) \rangle = | \rho(0) \rangle,$$

и, таким образом, эффективными остаются лишь погрешности, возникающие из-за нарушения условия $\tilde{\mathcal{H}}_i = -\mathcal{H}_i$.

Если угол поворота близок к π , то влияние последних менее драматично, чем в отсутствие 90-градусного сдвига. Заметим, что фаза эха более не чередуется.

б. Последовательность с чередованием фазы (ПЧФ) [4—7]

Она является просто серией равноудаленных δ -импульсов, чередующихся по фазе (фиг. 3.4). Начальный импульс P_0 , как



Фиг. 3.4. Схематическое изображение последовательности с чередующейся фазой, состоящей из двух импульсов в цикле. Схематически изображен гамильтониан взаимодействия в «следящей вращающейся системе координат» в различные моменты в цикле.

и в последовательности Карра — Пёрселла, возможен, но не необходим.

Если

$$P_1 = \exp(-i\beta I_y); \quad P_2 = P_1^{-1}$$

и $P_k P_{k+1} = 1$,

то для пропагатора $L(t_c)$ при времени цикла $t_c = 4\tau$ получаем

$$L(t_c) = D(2\tau) P_2 D(2\tau) P_1, \quad (3.48)$$

или

$$L(t_c) = \exp(-i\tilde{\mathcal{H}}_i 2\tau) \exp(-i\mathcal{H}_i 2\tau), \quad (3.49)$$

где

$$\tilde{\mathcal{H}}_i = \mathbf{P}_1^{-1} \mathcal{H}_i \mathbf{P}_1.$$

Оператор $\mathbf{L}(t_c)$ можно формально переписать в виде

$$\mathbf{L}(t_c) = \exp(-i\tilde{\mathcal{H}}_i^* t_c), \quad (3.50)$$

где $\tilde{\mathcal{H}}_i^*$ можно найти, приравнявая выражения (3.49) и (3.50).

Спиновую плотность в любой момент, кратный времени цикла t_c , можно выразить в виде

$$|\rho(Nt_c)\rangle = \hat{\mathbf{L}}(Nt_c) |\rho(0)\rangle, \quad (3.51)$$

где

$$\mathbf{L}(Nt_c) = \mathbf{L}^N(t_c) = \exp(-i\tilde{\mathcal{H}}_i^* Nt_c). \quad (3.52)$$

Как отмечалось ранее, мы интересуемся эволюцией намагниченности во времени главным образом для того, чтобы получить выражение для $\mathbf{L}(t_c)$.

Математические выкладки существенно сократятся, если учесть свойство цикличности многоимпульсных последовательностей, т. е. для описания суммарного отклика системы в любое время, представляющее собой целое кратное времени цикла, достаточно рассчитать оператор эволюции системы во времени лишь за один цикл.

В случае сдвигового гамильтониана, используя выражение (3.49), получаем

$$\mathcal{H}_i = \sum_k \omega_k I_{zk},$$

$$\mathbf{L}(t_c) = \exp\left(-i \sum_k 2\omega_k \tau I_{zk}\right) \exp\left[-i \sum_k 2\omega_k \tau (I_{zk} \cos \beta + I_{xk} \sin \beta)\right], \quad (3.53)$$

где β — угол поворота импульсов.

С помощью пропагатора (3.53) полный отклик системы можно рассчитать точно, однако более поучительно рассмотреть отклик для случая малых интервалов 2τ между импульсами. В этом предельном случае, т. е. при

$$\|\mathcal{H}_1\| \tau \ll 1, \quad \|\mathcal{H}_2\| \tau \ll 1,$$

используя выражение (3.53) и соотношение

$$\exp(-i\mathcal{H}_1 \tau) \exp(-i\mathcal{H}_2 \tau) \approx \exp(-i(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) \tau),$$

а также

$$\mathbf{L}(t_c) = \exp(-i\mathcal{H}^* t_c), \quad t_c = 4\tau,$$

для «среднего» гамильтониана $\mathcal{H}^*$ получаем

$$\mathcal{H}^* = \sum_k \frac{\omega_k}{-2} [I_{zk}(1 + \cos \beta) + I_{xk} \sin \beta]. \quad (3.54)$$

Эффективная ось квантования в плоскости x, z определена выражением (3.54) и образует угол θ с осью z , причем

$$\operatorname{tg} \theta = \sin \beta (1 + \cos \beta).$$

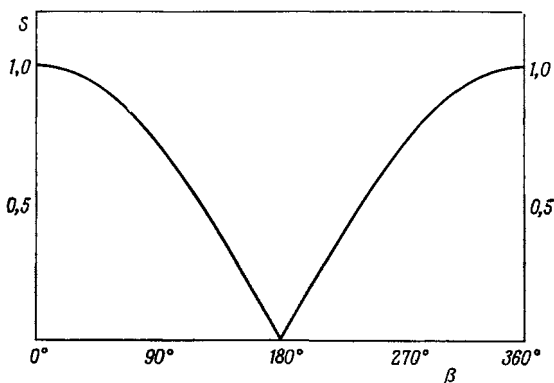
Эффективную частоту ω_{ke} , характеризующую осцилляции затухания, можно получить непосредственно из (3.54) в виде

$$\omega_{ke} = S \omega_k,$$

где

$$S = [(1 + \cos \beta)/2]^{1/2} = |\cos(\beta/2)| \quad (3.55)$$

— «масштабный множитель», на который умножаются все сдвиги спектральных линий. Этот эффект, получивший название



Фиг. 3.5. Зависимость теоретического масштабного множителя S от угла поворота β РЧ импульсов в последовательности с чередующейся фазой [согласно выражению (3.55)] для взаимодействий, линейных по спиновым переменным (например, для химического сдвига, сдвига Найта и т. д.).

«концертино химического сдвига», детально обсуждался Эллеттом и Уо [28].

Изменяя угол поворота β РЧ импульсов, можно найти различные масштабные множители, которые проявляются как различные более слабые постоянные магнитные поля, хотя спектрометр работает при высоком поле. Это демонстрируется на фиг. 3.5 и 3.6.

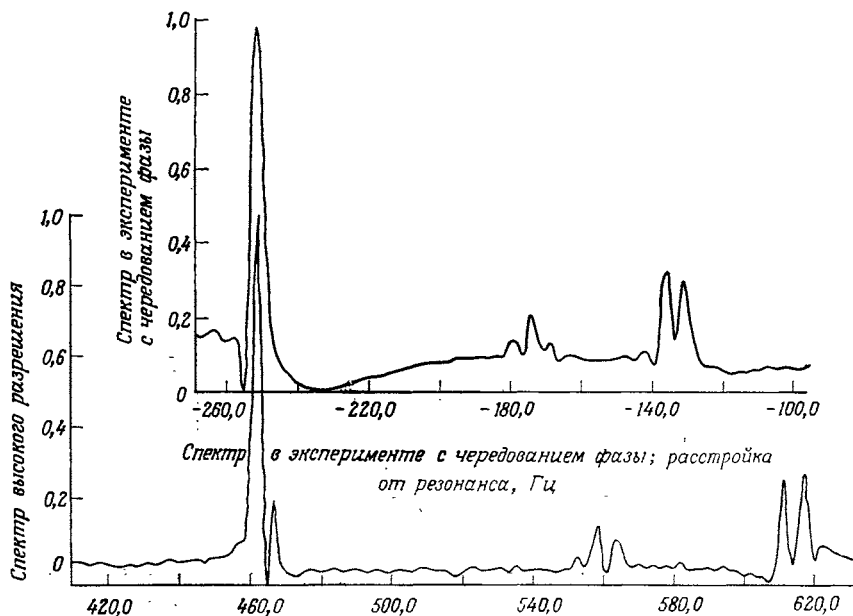
До сих пор мы рассматривали лишь простой гамильтониан сдвига, поскольку в этом случае легче всего дать наглядное представление теоретических результатов. Если мы обратимся к секулярным дипольным взаимодействиям, для которых

$$\mathcal{H}_{Dz} = \sum_{i < j} A_{ij} (3I_{zi}I_{zj} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j),$$

где

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \gamma_i^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) / r_{ij}^3,$$

то сразу обнаружим, что гамильтониан $\mathcal{H}_{Dz}$ инвариантен относительно вращения на угол π , т. е. данный гамильтониан нельзя инвертировать π -импульсом. В результате можно ожидать совершенно иного поведения, чем в случае гамильтониана сдвига.



Фиг. 3.6. Применение последовательности с чередующейся фазой для получения спектра ЯМР с высоким разрешением с целью демонстрации масштабного эффекта (Эллетт и Уо [28]).

В соответствии с выражением (3.49) для последовательности 90-градусных импульсов с чередующимися фазами получим

$$L(t_c) = \exp(-i\mathcal{H}_{Dz}2\tau) \exp(-i\mathcal{H}_{Dx}2\tau),$$

где

$$\mathcal{H}_{Dx} = \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y\right) \mathcal{H}_{Dz} \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_y\right),$$

или

$$\mathcal{H}_{Dx} = \sum_{i < j} A_{ij} (3I_{xi}I_{xj} - I_i \cdot I_j).$$

В пределе $\|\mathcal{H}_D\|\tau \ll 1$ пропагатор $L(t_c)$ одного цикла можно записывать в виде

$$L(t_c) = \exp[-it_c(\mathcal{H}_{Dz} + \mathcal{H}_{Dx})/2],$$

или

$$\mathbf{L}(t_c) = \exp \left[it_c \frac{1}{2} \mathcal{H}_{Dy} \right], \quad (3.56)$$

где было использовано соотношение

$$\mathcal{H}_{Dx} + \mathcal{H}_{Dy} + \mathcal{H}_{Dz} = 0.$$

Следовательно, диполь-дипольное взаимодействие ослаблено вдвое, что приводит к удвоенному времени затухания свободной индукции. Если в результате наложения импульса $(\pi/2)_x$ начальное состояние оказывается приготовленным в направлении y , то вследствие инвариантности $|I_y\rangle$ относительно действия оператора $\mathbf{L}(t_c)$, задаваемого выражением (3.56), не произойдет никакого затухания. Это случай спин-локинга. Более подробно эту последовательность анализировали Острофф и Уо [4], а также Мэнсфилд и Уэр [5]. Если диполь-дипольное взаимодействие и взаимодействие сдвига присутствуют одновременно, то можно достичь разрешения лишь линии с наибольшим сдвигом.

Поведение диполь-дипольного взаимодействия в рассмотренной двухимпульсной последовательности глубоко изучалось как группой Мэнсфилда с сотр., так и группой Уо с сотр., поэтому в дальнейшем эта последовательность обозначается MW-2. Соответствующая последовательность 90-градусных импульсов без чередования фазы, являющаяся фактически четырехимпульсной последовательностью, обозначается MW-4.

§ 2. Четырехимпульсная последовательность (WNN-4) [9]

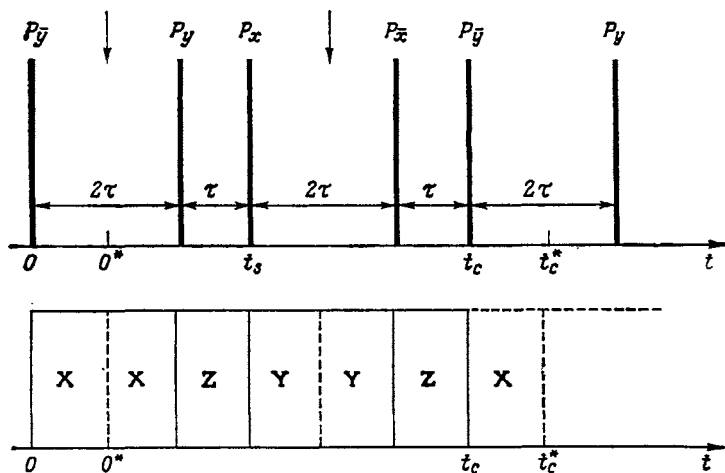
Основным многоимпульсным экспериментом, в котором обращаются в нуль средние гамильтонианы диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий, а взаимодействия сдвига сохраняются, является четырехимпульсный эксперимент, предложенный Уо (W), Хубером (H) и Хеберленом (H) [9] (см. фиг. 3.7). Предполагается, что РЧ импульсы P_i являются δ -импульсами с углом поворота 90° . Если P_x — оператор вращения вокруг направления x вращающейся системы координат, то эту последовательность в краткой символической форме можно записать в виде

$$(P_{\bar{y}} - 2\tau - P_y - \tau - P_x - 2\tau - P_{\bar{x}} - \tau)_n;$$

такая запись означает, что последовательность со временем цикла t_c повторяется n раз. Принято также представлять этот цикл от 0^* до t_c^* в краткой символической форме как

$$(-\tau - P_y - \tau - P_x - 2\tau - P_{\bar{x}} - \tau - P_{\bar{y}} - \tau)_n,$$

т. е. как четырехимпульсный цикл, повторяющийся n раз. В обоих случаях $t_c = t_c^* = 6\tau$, где τ — наименьший промежуток между импульсами. Намагниченность регистрируется обычно один раз за цикл в течение одного из больших «окон», следующих за $\bar{y}$ - или x -импульсами (см. фиг. 3.7).



Фиг. 3.7. Схематическое изображение четырехимпульсной последовательности (WHN-4). Предполагаются 90-градусные импульсы, приложенные к спинам, как показано, вдоль различных направлений во вращающейся системе координат. Здесь $\bar{x}$ означает $-x$ и т. д. Гамильтониан взаимодействия в «следящей вращающейся системе координат» кратко обозначен прописными буквами, как поясняется в тексте. Намагниченность обычно наблюдается в течение одного из больших «окон выборки» (указаны стрелками).

Исходя из фиг. 3.7, пропагатор одного цикла $L(t_c)$ четырехимпульсного эксперимента сразу можно записать в виде

$$L(t_c) = D_z(\tau) P_{\bar{x}} D_z(2\tau) P_x D_z(\tau) P_y D_z(2\tau) P_{\bar{y}}, \quad (3.57)$$

где

$$P_\alpha = \exp\left(-i \frac{\pi}{2} I_\alpha\right)$$

и

$$D_\alpha(\tau) = \exp(-i \mathcal{H}_\alpha \tau); \quad \alpha = \pm x; \pm y; \pm z.$$

После операции преобразования, выполняемой с помощью РЧ импульсов P_α и обычно рассматриваемой как переход к «следящей вращающейся системе координат» (toggling rotating frame) [29], имеем

$$L(t_c) = D_z(\tau) D_y(2\tau) D_z(\tau) D_x(2\tau). \quad (3.58)$$

Применяя для «переключаемого гамильтониана» в «следящей вращающейся системе координат» краткую форму записи

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_{\text{опр}} &= \mathcal{H}_x = \mathbf{P}_y \mathcal{H}_z \mathbf{P}_y^{-1}, \\ \mathbf{Y}_{\text{опр}} &= \mathcal{H}_y = \mathbf{P}_x^{-1} \mathcal{H}_z \mathbf{P}_x, \\ \mathbf{Z}_{\text{опр}} &= \mathcal{H}_z, \end{aligned} \quad (3.59)$$

мы можем задать гамильтониан, переключаемый между различными состояниями $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$, $\mathbf{Z}$, как показано на фиг. 3.7. Используя обозначения, введенные Мэнсфилдом [30, 31], удобно выразить пропагатор $\mathbf{L}(t_c)$ одного цикла следующим образом:

$$\mathbf{L}(t_c) = [2\mathbf{X}, \mathbf{Z}, 2\mathbf{Y}, \mathbf{Z}]. \quad (3.60)$$

На фиг. 3.7 представлен также другой цикл с временем цикла t_c^* . Записав пропагатор этого цикла в обозначениях Мэнсфилда, можно увидеть, что цикл является симметричным [30, 31]:

$$\mathbf{L}(t_c^*) = [\mathbf{X}, \mathbf{Z}, \mathbf{Y}; \mathbf{Y}, \mathbf{Z}, \mathbf{X}] = [\mathbf{X}, \mathbf{Z}, \mathbf{Y}][\mathbf{Y}, \mathbf{Z}, \mathbf{X}], \quad (3.61a)$$

или

$$\mathbf{L}(t_c^*) = [\mathbf{X}, \mathbf{Z}, \mathbf{Y}] - \text{симметрия отражения [30, 31]}. \quad (3.61b)$$

Проблемы, связанные с симметрией [30, 31] в пропагаторе одного цикла, будут в дальнейшем обсуждаться в связи с поправочными членами более высоких порядков в разложении Магнуса (см. § 4 настоящей главы). Здесь же, как отмечалось ранее, нас в основном интересует средний гамильтониан [12]. Учитывая, что

$$\overline{\mathcal{H}} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt' \mathcal{H}(t'),$$

из выражений (3.60) и (3.61) имеем

$$\overline{\mathcal{H}} = \frac{1}{3} (\mathcal{H}_x + \mathcal{H}_y + \mathcal{H}_z). \quad (3.62)$$

Рассмотрим следующие случаи:

1. Диполь-дипольное (и квадрупольное) взаимодействие:

$$\overline{\mathcal{H}}_D = 0,$$

так как

$$\mathcal{H}_{Dx} + \mathcal{H}_{Dy} + \mathcal{H}_{Dz} = 0.$$

2. Взаимодействие сдвига:

$$\overline{\mathcal{H}}_S = \frac{1}{3} \sum_k (\delta_k + \Delta\omega) (I_{xk} + I_{yk} + I_{zk}), \quad (3.63)$$

где $\Delta\omega$ — расстройка от резонансной частоты.

Выражение (3.63) в краткой форме можно записать в виде

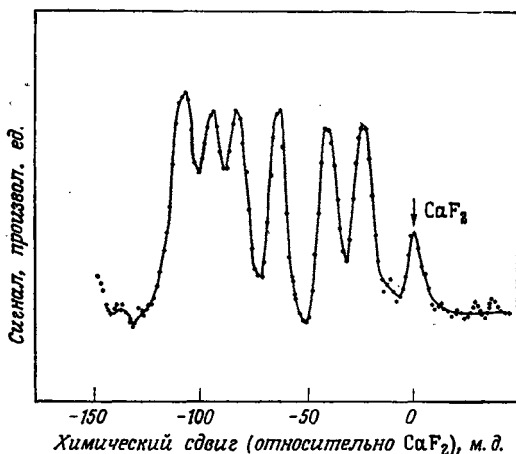
$$\overline{\mathcal{H}}_S = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_k (\delta_k + \Delta\omega) I_{kIII}, \quad (3.64)$$

где

$$I_{III} = (I_x + I_y + I_z)/\sqrt{3},$$

а «масштабный множитель» равен $1/\sqrt{3}$; на него умножаются все вызывающие сдвиг взаимодействия, включая расстройку от резонанса.

Некоторые примеры использования четырехимпульсного эксперимента (WHN-4) даны на фиг. 3.8—3.15. Спектр получен в эксперименте WHN-4 следующим образом:

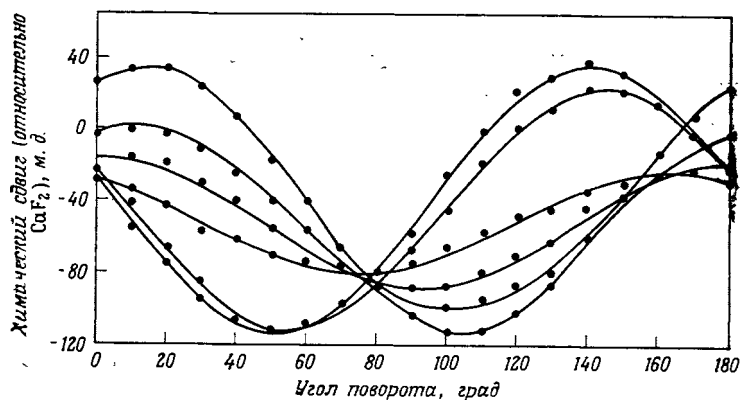


Фиг. 3.8. Спектр ядра ^{19}F в монокристалле CF_3COOAg при температуре 40 К («скорость вращения» метильной группы намного меньше ширины линии), полученный в четырехимпульсном эксперименте Гриффином и сотр. [33]. Отчетливо различимы 6 линий молекулярного димера. Спектр соответствует углу поворота 100° на фиг. 3.9.

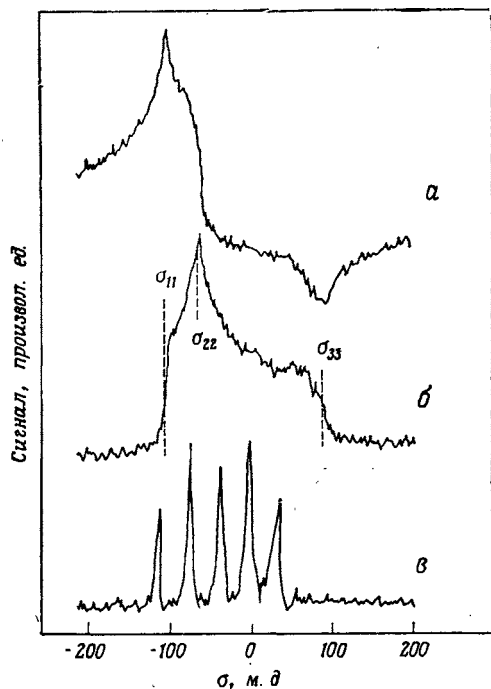
1. Намагниченность регистрируется один раз за каждый цикл, обычно в одном из больших «окон», а результирующий спад свободной индукции накапливается в памяти ЭВМ;

2. С помощью ЭВМ осуществляются фурье-преобразование этого спада свободной индукции и регулировка фазы для получения правильной формы «сигнала поглощения».

Первый спектр ^{19}F от монокристалла с некубической решеткой был получен Стэйси, Возном и Эллеманом [32] при использовании последовательности WHN-4. На фиг. 3.8 изображен разрешенный спектр ^{19}F монокристалла CF_3COOAg при низкой

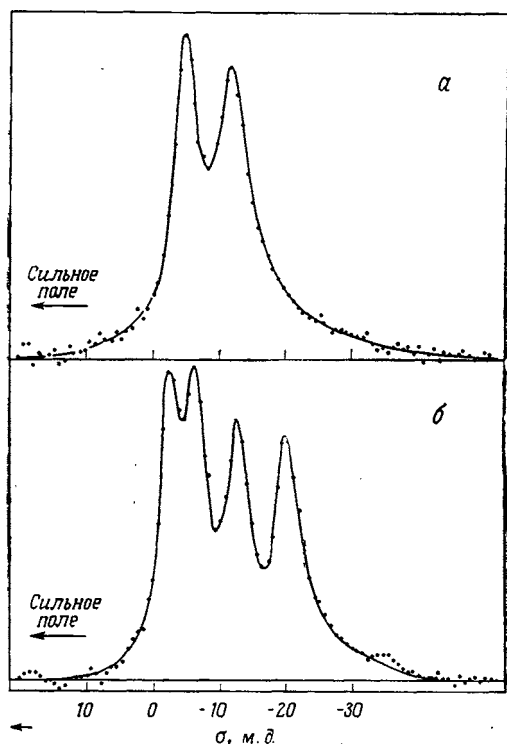


Фиг. 3.9. Изменение спектральных линий, приведенных на фиг. 3.8, при вращении приблизительно вокруг оси c^* единичной ячейки CF_3COOAg . $T = 40^\circ\text{K}$ (Гриффи и сотр. [33]).



Фиг. 3.10. Спектр ядер ^{19}F в порошке фторанила, $\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2$, при температуре 300°K . a и b — сигналы дисперсии и поглощения соответственно с элементами тензора σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} , как обозначено на фигуре; $в$ — спектр, дающий калибровочные метки, полученные с помощью жидкого бензола [35].

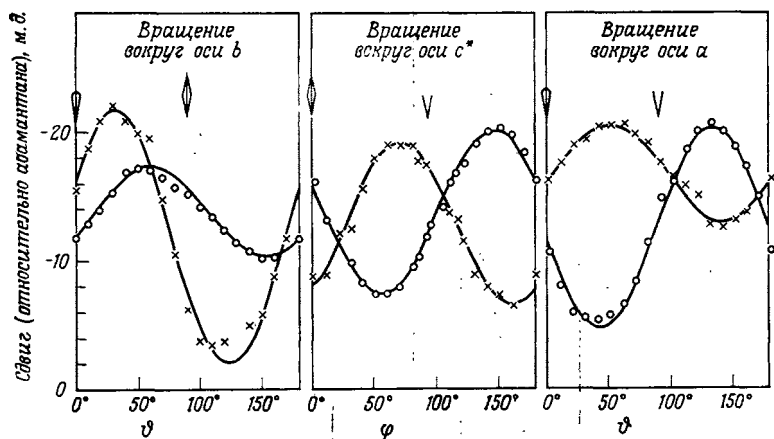
температуре (50 К) [33]. При этой температуре вращение фторметильной группы в значительной мере заморожено (скорость скачка мала по сравнению с шириной линии), что приводит к 6 отдельным линиям от 2 неэквивалентных CF_3 -групп в димере



Фиг. 3.11. Протонные спектры монокристалла малоновой кислоты, полученные в многоимпульсном эксперименте Хеберленом и сотр. [41]. *а* — вырожденный спектр, в котором две линии группы CH_2 (слева) и две от двух протонов карбоксила (OH) (справа) сливаются в одиночные линии; *б* — произвольная ориентация, при которой наблюдаются все четыре линии.

CF_3COOAg [33]. В результате вращения кристалла все эти линии сдвигаются в соответствии с различными тензорами экранирования ^{19}F , которые обсуждались в работе [33]. Ориентационная зависимость при вращении вокруг оси кристалла c^* показана на фиг. 3.9. При вращении вокруг двух других осей кристалла (*а* и *б*) были определены тензоры экранирования ^{19}F для трех различных ядер фтора метильной группы [33]. Подробно вопрос обсуждается в § 4 гл. 5. На фиг. 3.10 представлен спектр порошка [34], полученный с помощью четырехим-

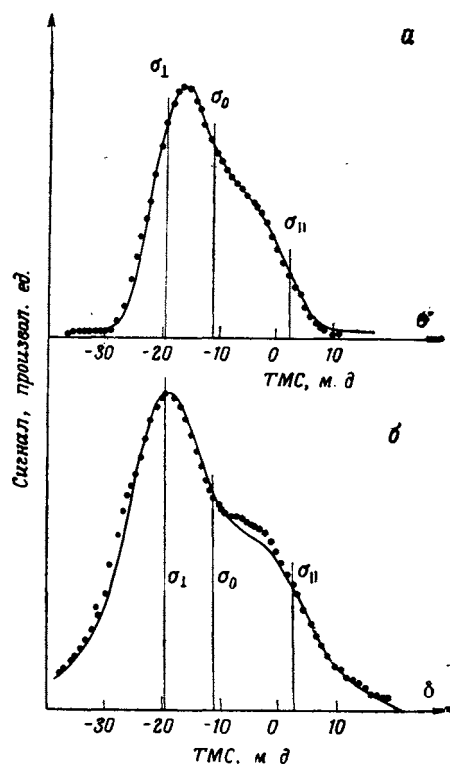
пульсной последовательности; из него впервые найден тензор химического экранирования. Тензор сдвига ^{19}F во фтораниле имеет 3 различных элемента, которые непосредственно определяются из ориентационной зависимости. Из такого эксперимента, однако, невозможно определить главные оси тензора. Последние можно установить однозначно лишь при исследовании



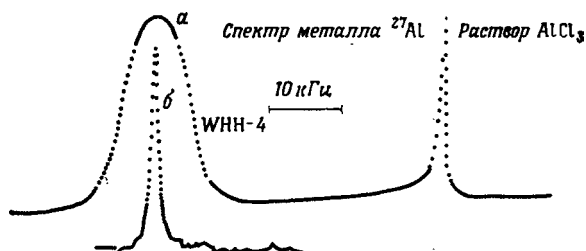
Фиг. 3.12. Изменение спектральных линий протонов карбоксильной группы в малоновой кислоте (см. фиг. 3.11) при вращении для трех различных ориентаций кристалла. Указана (специальными метками) эквивалентная ориентация поля H_0 (Хеберлен и сотр. [41]).

монокристалла. Однако ориентировочное отнесение путем отыскивания аналогии с родственными соединениями, такими, как замещенные фторбензолы (см. § 4 гл. 5), оказывается возможным.

Тензоры экранирования ^{19}F из-за их больших значений исследовались в эру зарождения многоимпульсных экспериментов [31, 35—39]. Однако в последнее время изучались также и другие ядра, в том числе протоны, анизотропия сдвига которых очень мала [40—53]. За небольшим исключением, большинство подробных исследований тензоров экранирования протонов проведено Хеберленом с сотр. [40—43]. Один из примеров этой работы демонстрируется на фиг. 3.11 и 3.12. Оказалось, что протоны карбоксильных групп имеют наибольшую из обнаруженных для протонов анизотропию экранирования. Тензор экранирования обычно аксиально-симметричен, причем выделенной осью является направление «водородной связи» [29]. Тензор имеет величину порядка 20 м.д. и покрывает весь диапазон изотропных сдвигов, как показано на фиг. 3.13 для случая 3,4-дигидрокси-3-циклобутен-1,2-диона [44]. Для дальнейшего

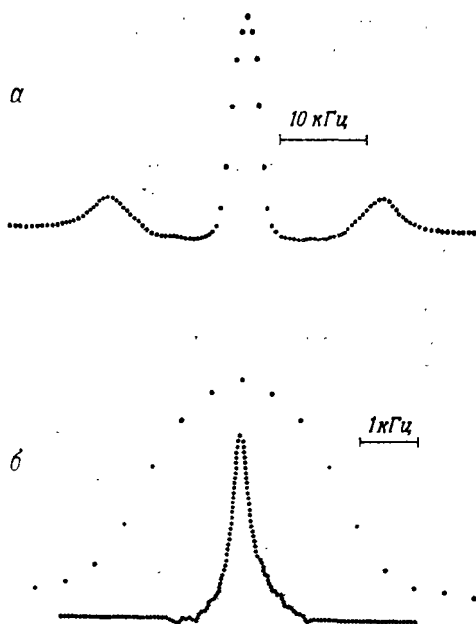


Фиг. 3.13. Порошковые спектры протонов в 3,4-дигидрокси-3-циклобутен-1,2-дионе, полученные в четырехимпульсном эксперименте Рабером и сотр. [44]. Обратите внимание, что ширина спектра превышает диапазон изотропного сдвига протонов. Для сравнения представлены спектр поглощения (а) и спектр мощности (б).



Фиг. 3.14. Спектр ^{27}Al порошка алюминия, содержащего водный раствор AlCl_3 . а — обычный спектр; б — спектр, полученный в четырехимпульсном эксперименте. Диполь-дипольное взаимодействие между ядрами ^{27}Al и квадрупольные взаимодействия, обусловленные дефектами решетки, в четырехимпульсном эксперименте эффективно подавлены (см. [54]).

обсуждения тензоров экранирования протонов следует обратиться к § 3 гл. 5. Металлы также исследовались с помощью экспериментов WHH-4 [54] (см. фиг. 3.14 и 3.15). В этих случаях особым препятствием является скин-эффект, ослабляющий РЧ поле и изменяющий его фазу по мере проникновения в



Фиг. 3.15. Спектр ядра ${}^9\text{Be}$ в порошке бериллия. *а* — типичный порошковый спектр с квадрупольным эффектом; *б* — растянутая центральная линия вместе с расположенным под ней соответствующим спектром, полученным в четырехимпульсном эксперименте (см. [54]).

глубь металла. Этого можно избежать, используя порошкообразные образцы с размерами зерен, меньших глубины скин-слоя. Так как алюминий представляет собой металл с кубической решеткой, то взаимодействия сдвига, описываемые тензором второго ранга, обращаются в нуль, и четырехимпульсный эксперимент, как показано на фиг. 3.14, можно с успехом использовать для уменьшения ширины линии, связанной как с диполь-дипольными взаимодействиями, так и с квадрупольными взаимодействиями, вызываемыми деформацией кристалла. Аналогично на фиг. 3.15 показано значительное уменьшение большого квадрупольного расщепления в ${}^9\text{Be}$ [54]. Хотя анизотропия найтовского сдвига в бериллии в принципе не исключена, она не наблюдалась.

Были, однако, измерены изотропные сдвиги Найта в AlCl_3 и BeCl_2 , значения которых (относительно водных растворов этих соединений) составляют (1636 ± 3) м.д. для ^{27}Al и (-10 ± 3) м.д. для ^9Be . Сдвиг Найта для алюминия согласуется с очень точным значением (1640 ± 1) м.д., полученным методом вращения образца (см. § 5 гл. 2).

Так как в многоимпульсных экспериментах диполь-дипольные и квадрупольные взаимодействия обращаются в нуль, то многоимпульсным методом можно с успехом изучать уширения линий, связанные с взаимодействиями сдвига, вызванными, например, парамагнитными примесями.

Одна из трудностей, с которой приходится сталкиваться при определении сдвигов в металлах из многоимпульсных экспериментов, связана со скин-эффектом, уменьшающим конечный угол поворота импульсов для ядер, более удаленных от поверхности [56, 57]. Это приводит к распределению углов вращения по образцу и к различным масштабным множителям (см. § 5 настоящей главы) для металла и для жидкого образца даже при использовании «внутреннего стандарта». Поэтому следует определять сдвиг линии в зависимости от расстройки от резонансной частоты как для металла, так и для стандарта одновременно. Верная резонансная частота определяется тогда из пересечения двух прямых (наклон которых может быть различным!) с осью, на которой откладывается внерезонансный сдвиг. Может возникнуть такая запутанная ситуация, наблюдавшаяся в ^9Be , когда расстояние между резонансной линией в жидкости и в металле изменяется с расстройкой от резонансной частоты и даже меняет знак, т. е. встречаются случаи, когда линия стандарта наблюдается по одну и ту же сторону от линии исследуемого металла, независимо от того, выше или ниже резонансной частоты находится частота спектрометра. Дальнейшее обсуждение влияния скин-эффекта на импульсные ЯМР-эксперименты можно найти в работах [56, 57].

До сих пор обсуждались лишь гомоядерные спиновые системы со спинами I . Однако это не типичный случай, и эффективность сужения линии может быть значительно ниже, если присутствует второй тип спинов S . В сильном магнитном поле, как было показано в § 2 гл. 2, сохраняется лишь секулярная часть взаимодействия между спинами I и S :

$$\mathcal{H}'_{IS} = \sum_{i,j} B_{ij} I_{zi} S_{zj},$$

где

$$B_{ij} = \gamma_I \gamma_S \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) / r_{ij}^3.$$

В многоимпульсном эксперименте для спинов I это $I-S$ взаимодействие, естественно, изменяется. Так, например, в экс-

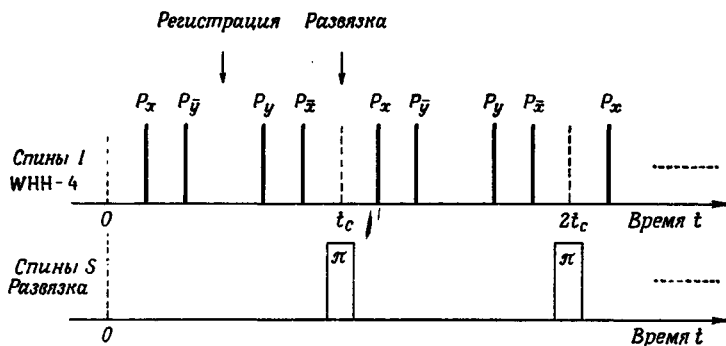
перименте WHN-4 оно ослабляется в $1/\sqrt{3}$ раз, что не является большой выгодой в смысле разрешения. Говоря на языке среднего гамильтониана, нам следовало бы подавить среднее значение $S_z(t)$ с помощью какого-то РЧ облучения на ларморовой частоте спинов S . Величину $S_z(t)$ в случае непрерывного облучения спинов S РЧ полем H_1 на их ларморовой частоте, скажем в направлении x , можно представить в виде

$$S_z(t) = S_z \cos \omega_1 t - S_y \sin \omega_1 t,$$

где

$$\omega_1 = \gamma H_1,$$

откуда $\overline{S_z(t)} = 0$. Этот метод широко используется в экспериментах по двойному резонансу и обсуждается в § 2 и 4 гл. 4.



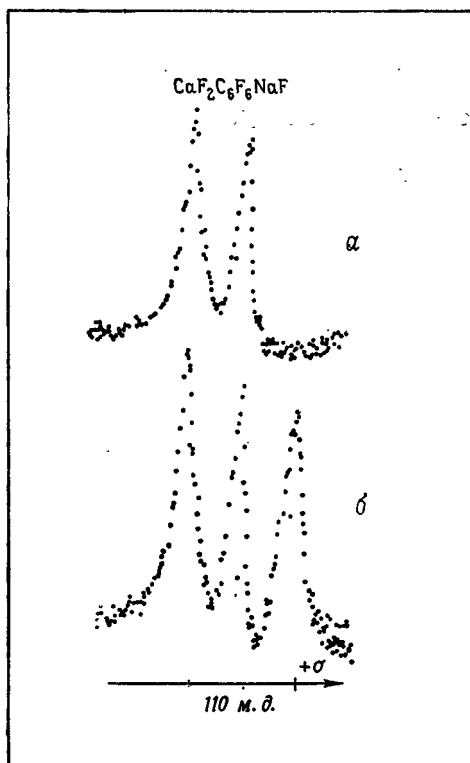
Фиг. 3.16. Временной режим распределения импульсов в последовательности WHN-4, приложенной к спином I при воздействии импульсами развязки на спины S 1 раз за каждый четырехимпульсный цикл.

Однако читатель может сам убедиться в том, что в общем случае в эксперименте WHN-4 это не ведет к обращению в нуль среднего гамильтониана $I-S$ -взаимодействия и что правильнее было бы сформулировать условие обращения этого взаимодействия в нуль следующим образом:

$$\overline{\mathcal{H}'_{IS}(t)} = \sum_{i,j} B_{ij} I_{zi} \overline{I_{zj}(t)} S_{zj}(t) = 0.$$

Одним из путей к достижению последнего условия, как показано на фиг. 3.16, является наложение π -импульса на спины S в каждом из циклов WHN-4 [58]. Другие приемы обсуждались Хеберленом [29]. Первый эксперимент подобного рода был осуществлен с $^{23}\text{Na}^{19}\text{F}$, где со спинами ^{19}F проводился эксперимент WHN-4, в то время как на спины ^{23}Na в каждом из циклов налагался один π -импульс [58] (фиг. 3.17). В отсутствие

импульсов развязки сигнал ^{19}F был, однако, слишком широким для наблюдения его в масштабе, изображенном на фиг. 3.17. Описанный метод широко применялся при исследованиях других гетероядерных спинных систем с помощью многоимпульсного ЯМР [53, 59—61]. В особенности определение тензоров экранирования ^{19}F во фторзамещенных бензолах, как показано в § 4 гл. 5, не было бы возможным без развязки от протонов [59—61]. На фиг. 3.18 представлен случай, в котором отчетливо видны различные стадии сужения линии.

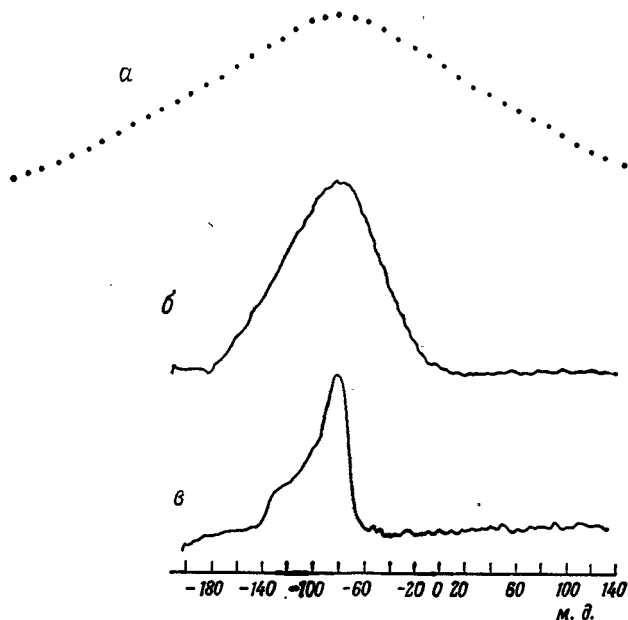


Фиг. 3.17. Спектры ядер ^{19}F , полученные в четырехимпульсном эксперименте от образца, содержащего смесь C_6F_6 , CaF_2 и NaF . *a* — без воздействия на спины ^{23}Na импульсами развязки; *b* — с импульсами развязки, приложенными к спинам ^{23}Na , как показано на фиг. 3.16 (см. [58]).

второго порядка, то обычно он очень мал и в случае взаимодействий между ^{19}F и ^1H при обычных РЧ полях имеет величину порядка 10 м. д. (см. приложение Г). Это может показаться значительным. В ЯМР, однако, обычно определяют не абсолютные частоты, а расстояния от некоторой линии стандарта, которая сдвигается приблизительно на такую же величину, если только регистрируется в ходе этого же эксперимента. Последнее, безусловно, является обязательным. Остаточный сдвиг Блоха —

Во всех экспериментах с развязкой наблюдается сдвиг резонансной частоты, связанный с несекулярным вкладом развязывающего поля. Этот эффект именуется также «сдвигом Блоха — Зигерта» [62]; первоначально сдвиг относили за счет несекулярного вклада компоненты линейно поляризованного РЧ поля, вращающейся в противоположном направлении. Упомянутое явление подробнее обсуждается в приложении Г. Поскольку сдвиг Блоха — Зигерта является эффектом

Зигерта между различными линиями в спектре находится далеко за пределами возможности детектирования даже в условиях наивысшего разрешения [73]:



Ф и г. 3.18. Демонстрация различных стадий улучшения разрешения на примере резонанса ядер ^{19}F в группе CF_3 образца $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ при комнатной температуре. *а* — фурье-образ спада свободной индукции; *б* — спектр, полученный в четырехимпульсном эксперименте; *в* — то же, что *б*, только с наложением импульсов развязки на спины протонов. Кривая, приведенная на фигуре *в*, — типичный порошковый спектр от быстро вращающейся трифторметильной группы. (Спектры любезно предоставлены Сьювлэком.)

Эффективность спиновой развязки и ряд других динамических аспектов более подробно обсуждаются в § 4 гл. 4.

§ 3. Теория когерентного усреднения. [12, 29]

В § 1 и 2 настоящей главы мы рассматривали многоимпульсные эксперименты, исходя просто из гамильтониана, усредненного по времени цикла. В пределе $\|\mathcal{H}_{\text{внутр}}\|t_c \rightarrow 0$ этот гамильтониан пропагатора является, безусловно, правильным. Однако по техническим причинам время цикла нельзя сделать бесконечно малым. Наоборот, обычно

$$\|\mathcal{H}_{\text{внутр}}\|t_c \approx 1$$

и дальнейшее уменьшение t_c требует значительных усилий. Теория когерентного усреднения [12, 29] описывает когерентную эволюцию ядерных состояний с учетом членов более высоких порядков, т.е. интерференционных членов некоммутирующих операторов в цикле. Здесь мы следуем точно работе Хеберлена и Уо [12], которые ввели данное понятие в многоимпульсный ЯМР. Полный гамильтониан во вращающейся системе координат разбивается на две части:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{внешн}}(t) + \mathcal{H}_{\text{внутр}},$$

что ведет к пропагатору:

$$\mathbf{L}(t) = T \exp \left[-i \int_0^t dt' (\mathcal{H}_{\text{внешн}}(t') + \mathcal{H}_{\text{внутр}}) \right], \quad (3.65)$$

где T — упорядочивающий во времени оператор Дайсона. Пропагатор можно представить в виде произведения

$$\mathbf{L}(t) = \mathbf{L}_1(t) \mathbf{L}_0(t), \quad (3.66)$$

где

$$\mathbf{L}_1(t) = T \exp \left[-i \int_0^t dt' \mathcal{H}_{\text{внешн}}(t') \right] \quad (3.66a)$$

и

$$\mathbf{L}_0(t) = T \exp \left[-i \int_0^t dt' \tilde{\mathcal{H}}(t') \right], \quad (3.66b)$$

причем

$$\tilde{\mathcal{H}}(t) = \mathbf{L}_1^{-1}(t) \mathcal{H}_{\text{внутр}} \mathbf{L}_1(t). \quad (3.66b)$$

Произведение (3.66) относится к гейзенберговской картине, т.е. к представлению взаимодействия, или, говоря на принятом языке, означает переход к «следящей системе координат». Гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{внешн}}$ описывает взаимодействия спинов с внешними полями:

$$\mathcal{H}_{\text{внешн}} = \Delta \omega I_z + \mathcal{H}_1(t),$$

где $\mathcal{H}_1(t)$ может быть связано с импульсными РЧ полями, а гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$ описывает взаимодействия спинов с «внутренними полями»:

$$\mathcal{H}_{\text{внутр}} = \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_S + \dots$$

В общем случае $\|\mathcal{H}_{\text{внешн}}\| \gg \|\mathcal{H}_{\text{внутр}}\|$, хотя последнее условие и не является необходимым для того, чтобы выражение (3.66) было верным. Это условие, однако, необходимо для гарантии быстрой сходимости в том случае, когда в качестве приближения для $\mathbf{L}_0(t)$ выбрано усеченное кумулятивное разложение.

Предположим далее, что внешнее поле является периодическим [12, 29, 63, 64] т. е.

$$\mathcal{H}_{\text{внешн}}(t + nt_c) = \mathcal{H}_{\text{внешн}}(t); \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.67)$$

откуда следует

$$\mathbf{L}_1(nt_c) = \mathbf{L}_1^n(t_c), \quad (3.68)$$

что ведет также к периодичности $\hat{\mathcal{H}}(t)$:

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathcal{H}}(t + nt_c) \quad (3.69)$$

и

$$\mathbf{L}_0(nt_c) = \mathbf{L}_0^n(t_c). \quad (3.70)$$

Полный пропагатор для периодических внешних полей можно теперь представить в виде

$$\mathbf{L}(nt_c) = \mathbf{L}_1^n(t_c) \cdot \mathbf{L}_0^n(t_c).$$

Если, кроме того, внешнее поле является циклическим в смысле выполнения условия

$$\mathbf{L}_1(t_c) = 1, \quad (3.71)$$

то полная эволюция во времени описывается пропагатором одного цикла $\mathbf{L}_0(t_c)$. Выражение (3.71) выполняется во всех многоимпульсных экспериментах с чередованием фазы, т. е. во всех случаях, когда $\mathcal{H}_{\text{внешн}}(t) = -\mathcal{H}_{\text{внешн}}(t_c - t)$. Однако условие (3.71) является слишком строгим, т. е. оно достаточно, но не необходимо для того, чтобы внешнее поле было циклическим. Менее строгим условием было бы

$$\mathbf{L}_1^{-1}(t_c) I_i \mathbf{L}_1(t_c) = I_i, \quad \text{где } i = x, y \text{ или } z; \quad (3.72)$$

это означает сохранение инвариантности оператора I_i под действием оператора $\mathbf{L}_1(t_c)$. Последнее реализуется, например, в серии импульсов без чередования фазы, где угол β РЧ импульсов есть число, кратное 2π . Условие (3.72) не выполняется, если в гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{внешн}}$ включена расстройка от резонансной частоты $\Delta\omega$. Даже в эксперименте с чередованием фазы для соблюдения цикличности $\mathcal{H}_{\text{внешн}}(t)$ член $\Delta\omega I_z$ следует включить в $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$.

В выражениях (3.49) и (3.58) пропагатор одного цикла $\mathbf{L}_0(t_c)$ определялся произведением унитарных операторов. Нашей целью является, однако, представление $\mathbf{L}_0(t_c)$ в виде

$$\mathbf{L}_0(t_c) = \exp[-it_c \mathcal{H}_e(t_c)], \quad (3.73)$$

где $\mathcal{H}_e(t_c)$ — эффективный гамильтониан, который можно разложить следующим образом [63, 64]:

$$\mathcal{H}_e(t_c) = \sum_{k=0}^{\infty} \overline{\mathcal{H}}^{(k)}(t_c) = \overline{\mathcal{H}}^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} \overline{\mathcal{H}}^{(k)}(t_c). \quad (3.74)$$

Здесь $\overline{\mathcal{H}}^{(0)}$ — средний гамильтониан, применявшийся в § 1 и 2 настоящей главы. Несмотря на то, что $\overline{\mathcal{H}}^{(0)}$ не зависит от времени цикла t_c , все члены более высоких порядков зависят от t_c явным образом, и их можно представить в виде ряда по возрастающим степеням t_c :

$$\overline{\mathcal{H}}^{(k)} = t_c^k \mathbf{F}_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.75)$$

где $\mathbf{F}_k$ — эрмитов оператор; он не зависит от времени цикла. Эффективный гамильтониан $\mathcal{H}_e(t_c)$ можно получить, приравняв выражение (3.73) к (3.666) и сравнивая члены с одинаковыми степенями t_c . В результате получим так называемое разложение Магнуса [12, 63—78]:

$$\mathbf{L}_0(t_c) = \exp[-it_c(\overline{\mathcal{H}}^{(0)} + \overline{\mathcal{H}}^{(1)} + \overline{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots)], \quad (3.76)$$

где

$$\overline{\mathcal{H}}^{(0)} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt \tilde{\mathcal{H}}(t), \quad (3.76a)$$

$$\overline{\mathcal{H}}^{(1)} = \frac{-i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\tilde{\mathcal{H}}(t_2), \tilde{\mathcal{H}}(t_1)], \quad (3.766)$$

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{H}}^{(2)} = & -\frac{1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\tilde{\mathcal{H}}(t_3), [\tilde{\mathcal{H}}(t_2), \tilde{\mathcal{H}}(t_1)]] + \\ & + [\tilde{\mathcal{H}}(t_1), [\tilde{\mathcal{H}}(t_2), \tilde{\mathcal{H}}(t_3)]] \end{aligned} \quad (3.76в)$$

и т. д.

Заметим, что эффективный гамильтониан в разложении Магнуса остается эрмитовым на любой ступени приближения, сохраняя тем самым унитарность $\mathbf{L}_0(t_c)$ независимо от порядка используемого приближения.

Чтобы продемонстрировать расчет, достаточно ограничиться средним гамильтонианом (3.76a), как мы поступали в предыдущих параграфах. На практике оказывается, что можно не учитывать поправочные члены порядка выше $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$. В противном случае пришлось бы усомниться в целесообразности выбора представления взаимодействия. Как впервые показал Мэнсфилд

[30, 31], а затем и ряд других авторов [63, 64, 69—72], трудности, связанные с расчетами, существенно сокращаются, если использовать симметричность «переключаемого гамильтониана» $\tilde{\mathcal{H}}(t)$ в одном цикле. Ниже мы будем следовать Вэнгу и Рэмшоу [63, 64]. Согласно выражениям (3.73) и (3.74), пропагатор одного цикла $L_0(t_c)$ является унитарным оператором, для которого

$$L^+(t_c) = L_0^{-1}(t_c) = \exp[i t_c \mathcal{H}_e(t_c)]. \quad (3.77)$$

Тогда имеем

1. Для симметричного цикла, т. е. при $\tilde{\mathcal{H}}(t) = \mathcal{H}(t_c - t)$,

$$L_0^+(t_c) = L_0(-t_c), \quad (3.78)$$

что ведет к выражению

$$\exp[i t_c \mathcal{H}_e(t_c)] = \exp[i t_c \mathcal{H}_e(-t_c)],$$

или

$$\mathcal{H}_e(t_c) = \mathcal{H}_e(-t_c). \quad (3.79)$$

Разложение $\mathcal{H}_e(t_c)$ в соответствии с выражением (3.74) дает

$$\sum_{k=0}^{\infty} t_c^k F_k = \sum_{k=0}^{\infty} (-t_c)^k F_k,$$

откуда получаем, что $F_k = 0$ для нечетных значений, т. е. все поправочные члены $\overline{\mathcal{H}}^{(k)}$, для которых $k = 1, 3, 5, \dots$, обращаются в нуль.

Из-за этого обстоятельства многоимпульсные циклы обычно строят симметрично и в разложении Магнуса рассматривают лишь средний гамильтониан и четные поправочные члены. Данный факт будет использован нами в последующих параграфах. Кроме того, для симметричного цикла можно показать [69], что

$$\overline{\mathcal{H}}^{(2)}(t_c) = \overline{\mathcal{H}}^{(2)}\left(\frac{1}{2}t_c\right), \quad \text{если } \overline{\mathcal{H}}^{(0)} = 0; \quad (3.80)$$

только в этом случае $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$ следует рассчитывать за половину цикла, что позволит несколько сократить вычисления.

2. Для антисимметричного цикла, т. е. при $\tilde{\mathcal{H}}(t) = -\mathcal{H}(t_c - t)$,

$$L_0^+(t_c) = L_0(t_c), \quad (3.81)$$

откуда

$$\mathcal{H}_e(t_c) = -\mathcal{H}_e(t_c),$$

или

$$\mathcal{H}_e(t_c) = 0 \quad \text{и} \quad L_0(t_c) = 1. \quad (3.82)$$

В этом случае не происходит какого бы то ни было изменения начального состояния. Иначе говоря, начальное состояние

всегда может быть восстановлено, если обратим полный гамильтониан системы. Это явление называется парадоксом Лошмидта и представляет собой существенную часть каждого эксперимента спинового эха [1, 70—71].

§ 4. Применение теории когерентного усреднения к многоимпульсным последовательностям

В настоящем параграфе мы хотим рассмотреть поправочные члены $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ и $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$ к среднему гамильтониану $\overline{\mathcal{H}}^{(0)}$ для а) последовательности с чередующейся фазой (MW-2), б) последовательности «спин-локинг» (MW-4) и в) четырехимпульсного эксперимента (WHN-4).

а. Последовательность с чередующейся фазой (MW-2) [4—7]

Последовательность с чередующейся фазой можно представить в виде $(\tau - P_y - 2\tau - P_y - \tau)_n$ или через «переключаемый гамильтониан» $\mathcal{H}(t)$, как показано на фиг. 3.19.

Пропагатор одного цикла $L_0(t_c)$ можно записать в виде

$$L_0(t_c) = [Z, 2X, Z] = [[Z, X]]. \quad (3.83)$$

Мы сразу получим

$$\overline{\mathcal{H}}^{(0)} = \frac{1}{2} (\mathcal{H}_x + \mathcal{H}_z)$$

и в частном случае, когда $\mathcal{H}$ является дипольным гамильтонианом, будем иметь

$$\overline{\mathcal{H}}_D^{(0)} = -\frac{1}{2} \mathcal{H}_{Dy}.$$

Если взаимодействие представляется гамильтонианом сдвига, находим

$$\overline{\mathcal{H}}_S^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_k (\delta_k + \Delta\omega) (I_{xk} + I_{zk}). \quad (3.84)$$

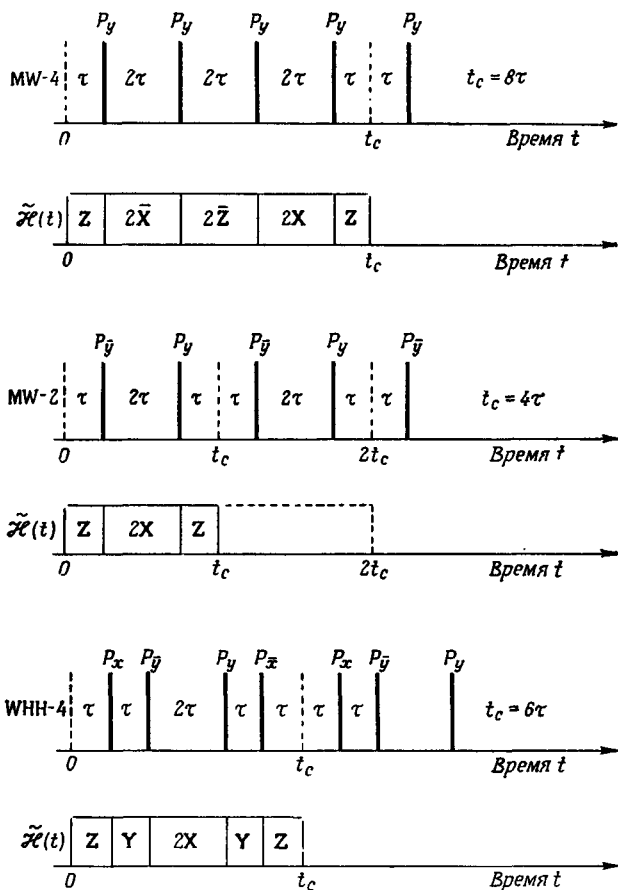
Чтобы выделить масштабный множитель $S = 1/\sqrt{2}$, перепишем выражение (3.84) в виде

$$\overline{\mathcal{H}}_S^{(0)} = \sum_k \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_k + \Delta\omega) I_{101}^{(k)},$$

где

$$I_{101}^{(k)} = (I_{xk} + I_{zk})/\sqrt{2}.$$

Из-за симметрии цикла $[\tilde{\mathcal{H}}(t) = \tilde{\mathcal{H}}(t_c - t)]$ все нечетные поправочные члены обращаются в нуль, и тогда ведущий по-



Фиг. 3.19. Временной режим распределения импульсов и гамильтониан взаимодействия в «следящей вращающейся системе координат» для последовательностей MW-4, MW-2 и WHH-4.

правочный член $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$ можно получить из выражения (3.76в):

$$\overline{\mathcal{H}}^{(2)} = -\frac{\tau^2}{12} [(2X + Z), [X, Z]], \quad t_c = 4\tau, \quad (3.85)$$

отсюда в случае взаимодействия, вызывающего сдвиг, находим

$$\overline{\mathcal{H}}_S^{(2)} = -\sum K(\delta_k + \Delta\omega)(2I_{zk} - I_{xk}), \quad (3.86)$$

где $K = \tau^2(\delta_k + \Delta\omega)^2/12$.

Объединяя выражения (3.84) и (3.86) для полного среднего гамильтониана сдвига $\bar{\mathcal{H}}_S = \bar{\mathcal{H}}_S^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}_S^{(2)}$ получаем выражение

$$\bar{\mathcal{H}}_S = \sum_k S (\delta_k + \Delta\omega) I_{\mu k}, \quad (3.87)$$

где масштабный множитель S имеет вид

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - 2K + 10K^2)^{1/2}, \quad (3.88)$$

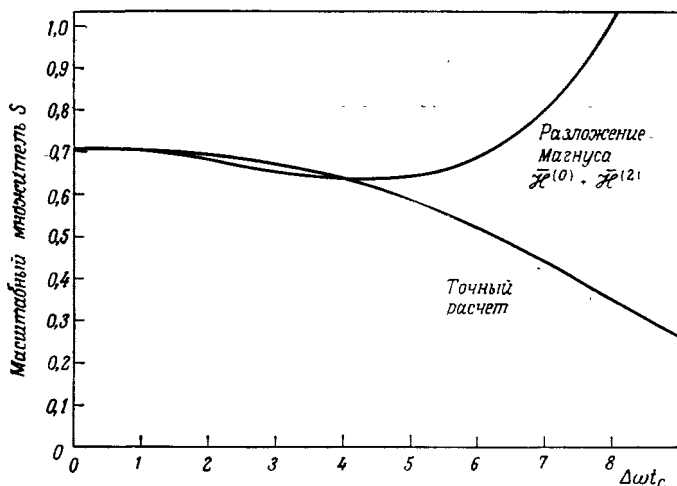
а

$$I_{\mu} = \exp(-i\beta I_y) I_z \exp(i\beta I_y),$$

причем

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{1 + 2K}{1 - 4K}. \quad (3.89)$$

На фиг. 3.20 точное значение масштабного множителя, рассчитанное из точного решения уравнения движения по формуле



Фиг. 3.20. Зависимость масштабного множителя S для взаимодействий, вызывающих сдвиг, от расстройки от резонанса $\Delta\omega t_c$ в последовательности 90-градусных импульсов с чередующейся фазой (MW-2). Точный расчет на основе выражения (3.53) сравнивается с вычислениями до членов второго порядка в разложении Магнуса для симметричного цикла [выражение (3.88)]. Вплоть до расстройки $\Delta\omega t_c = 1$ различие пренебрежимо мало. (Фигура любезно предоставлена Сьювэлком.)

(3.53), сравнивается с результатом, полученным с помощью рассмотренного выше приближенного метода с учетом поправочных членов до второго порядка включительно. Аналогичный расчет проведен также Эллеттом и Уо [28], которые, однако, не учитывали симметрии цикла.

б. Последовательность «спин-локинг» (MW-4) [4—7]

Последовательность «спин-локинг», показанная на фиг. 3.19 и выражаемая в виде $(\tau - P_y - 2\tau - P_y - 2\tau - P_y - 2\tau - P_y - \tau)_n$, во всем, кроме чередования фазы, аналогична последовательности с чередующейся фазой. Это приводит к времени цикла $t_c = 8\tau$ и несколько измененному «переключаемому гамильтониану» с пропагатором

$$L(t_c) = [Z, 2\bar{X}, 2\bar{Z}, 2X, Z], \quad (3.90)$$

где $\bar{X}$ означает, например, знак минус перед каждым I_x , входящим в гамильтониан. Поскольку дипольный гамильтониан инвариантен относительно такого изменения знака, то мы получаем точно то же выражение для $\bar{\mathcal{H}}_D^{(k)}$, как и в эксперименте с чередованием фазы, в котором из-за симметрии цикла все поправочные члены нечетных порядков обращаются в нуль. Однако для сдвиговых взаимодействий цикл «спин-локинг» не является симметричным в рассмотренном выше смысле, ибо $\bar{X}$ и $\bar{Z}$ отличаются соответственно от X и Z . Легко показать, что

$$\bar{\mathcal{H}}^{(1)} = -\frac{i\tau}{4} [\bar{Z}, (\bar{X} - X)]. \quad (3.91)$$

Вычисление поправочных членов к средним гамильтонианам сдвига и диполь-дипольных гамильтонианов, а также перекрестных членов на основе выражения (3.91) оставляем в качестве упражнения для заинтересованного читателя.

в. Четырехимпульсная последовательность (WHN-4) [9, 12]

Здесь мы используем цикл, несколько отличный от рассмотренного в § 2 настоящей главы; он показан на фиг. 3.19. Этот цикл обладает симметрией отражения, что видно из записи пропагатора одного цикла

$$L(t_c) = [Z, Y, X; X, Y, Z] = [[Z, Y, X], \quad (3.92)$$

откуда следует

$$\bar{\mathcal{H}}^{(0)} = \frac{1}{3} (X + Y + Z),$$

где

$$\bar{\mathcal{H}}_D^{(0)} = 0$$

и

$$\bar{\mathcal{H}}_S^{(0)} = \sum_k \frac{1}{\sqrt{3}} (\delta_k + \Delta\omega) I_{111},$$

как было получено в § 2 настоящей главы. Из-за симметрии отражения гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}^{(1)}$ и все другие поправочные члены

нечетных порядков обращаются в нуль, оставляя в качестве основного поправочного члена

$$\overline{\mathcal{H}}^{(2)} = -\frac{\tau^2}{18} \{[(Z + 2X + 2Y), [(X + Y), Z]] - [(Y + 2X), [Y, X]]\}; \quad (3.93)$$

для дипольного взаимодействия $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$ принимает вид [12]

$$\overline{\mathcal{H}}_D^{(2)} = \frac{\tau^2}{18} [(\mathcal{H}_{Dx} - \mathcal{H}_{Dz}), [\mathcal{H}_{Dy}, \mathcal{H}_{Dx}]], \quad (3.94)$$

а для сдвиговых взаимодействий имеем

$$\overline{\mathcal{H}}_S^{(2)} = -\frac{\tau^2}{18} \sum_k (\delta_k + \Delta\omega)^3 (I_{yk} + 2I_{xk} + 4I_{zk}). \quad (3.95)$$

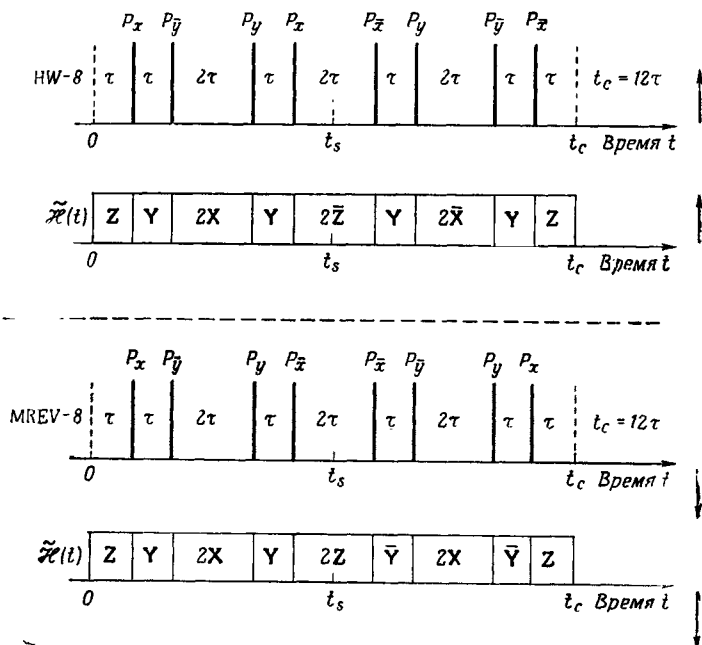
Заинтересованный читатель может пожелать рассчитать перекрестные члены между сдвиговыми и дипольными взаимодействиями — это можно сделать, непосредственно используя выражение (3.93). Следует отметить, что член $\overline{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ отвечает за предельно доступное разрешение эксперимента WHN-4 при *точной настройке резонансной частоты* и идеальных импульсах, в то время как в условиях расстройки от резонанса существенными могут оказаться перекрестные члены между гамильтонианом сдвига и дипольным гамильтонианом [29].

г. Восьмиимпульсные последовательности (HW-8) [12] и (MREV-8) [30, 31, 38, 72, 74]

Хеберлен и Уо очень скоро поняли, что на основе их четырехимпульсной последовательности (WHN-4) можно построить множество дочерних циклов, служащих различным целям [12]. Некоторые из них «прелестны», другие — нет. Основной цикл WHN-4 используется в них как подцикл, который повторяется при различных установках импульсов (фазах, ширинах, временных интервалах между ними и т. д.) таким образом, чтобы в результате получился импульсный цикл 2^n , где n , по крайней мере теоретически, достигает значения 6 [73, 75]. Основная идея, которая за этим кроется, состоит в стремлении создать схемы, компенсирующие различные несовершенства, присущие реальным импульсным последовательностям, такие, например, как неоднородность РЧ поля, ошибки в ширине и фазе импульсов и т. д. Мэнсфилд был первым, кто понял [30, 31], что симметризация импульсных последовательностей и создание каскада циклов с различными симметриями могут привести к взаимному уничтожению ошибок.

Мы обсудим здесь только восьмиимпульсные циклы, а именно цикл Хеберлена — Уо (HW-8) [12] и цикл, который был в

скрытом виде предложен Мэнсфилдом [30, 31] и позднее независимо от него открыт Римом, Эллеманом и Возном [37, 74]; этот цикл в дальнейшем будем именовать последовательностью MREV-8. Временное распределение импульсов и «переключаемый гамильтониан» для отмеченных выше двух импульсных последовательностей представлены на фиг. 3.21. Естественно, что,



Фиг. 3.21. Временной режим распределения импульсов и гамильтониан взаимодействия в «следящей вращающейся системе координат» для импульсных последовательностей HW-8 и MREV-8.

изменяя начальное состояние, можно получить и другие последовательности, однако мы не считаем их отличающимися от рассматриваемых.

В соответствии с фиг. 3.21 пропагаторы одного цикла $L(t_c)$ сразу записываются в виде

$$\text{HW-8: } L(t_c) = [Z, Y, 2X, Y, \bar{Z}] [\bar{Z}, Y, 2\bar{X}, Y, Z], \quad (3.96)$$

$$\text{MREV-8: } L(t_c) = [Z, Y, 2X, Y, Z] [Z, \bar{Y}, 2X, \bar{Y}, Z],$$

или

$$L(t_c) = [Z, Y, X] [Z, \bar{Y}, X], \quad (3.97)$$

где $t_c = 12\tau$.

Легко показать, что в обоих случаях $\bar{\mathcal{H}}_D^{(0)} = 0$, а для $\bar{\mathcal{H}}_S^{(0)}$ имеем

$$\text{HW-8: } \bar{\mathcal{H}}_S^{(0)} = \frac{1}{3} \sum_k (\delta_k + \Delta\omega) I_{010}, \quad (3.98)$$

где $I_{010} = I_{yk}$, а масштабный множитель $S = 1/3$, и

$$\text{MREV-8: } \bar{\mathcal{H}}_S^{(0)} = \frac{\sqrt{2}}{3} \sum_k (\delta_k + \Delta\omega) I_{101}, \quad (3.99)$$

где $I_{101} = (I_{xk} + I_{zk})/\sqrt{2}$, а масштабный множитель $S = \sqrt{2}/3$.

При дипольных взаимодействиях черточки в выражениях (3.96) и (3.97) лишены смысла, так как $\mathcal{H}_{Dz} = \mathcal{H}_{D-z}$, и оба цикла симметричны, что ведет к $\bar{\mathcal{H}}_D^{(n)} = 0$ для всех нечетных значений n и, в частности, $\bar{\mathcal{H}}_D^{(1)} = 0$. Для гамильтониана сдвига это не так, поскольку в соответствии с выражениями (3.96) и (3.97) для гамильтонианов, не инвариантных относительно вращения на угол π , симметрия цикла нарушена.

Первый поправочный член для этих последовательностей сразу получается в виде

$$\text{HW-8: } \bar{\mathcal{H}}^{(1)} = \frac{-i\tau}{12} [(X - \bar{X}), (Z - \bar{Z}) - 2Y]; \quad t_c = 12\tau, \quad (3.100)$$

$$\text{MREV-8: } \bar{\mathcal{H}}^{(1)} = \frac{-i\tau}{6} [(X + Z), (Y - \bar{Y})]. \quad (3.101)$$

Для соответствующих поправок к взаимодействиям, вызывающим сдвиг, имеем

$$\text{HW-8: } \bar{\mathcal{H}}_S^{(1)} = \frac{-\tau}{6} \sum_k (\delta_k + \Delta\omega)^2 (I_{yk} + I_{zk}), \quad (3.102)$$

$$\text{MREV-8: } \bar{\mathcal{H}}_S^{(1)} = \frac{\tau}{3} \sum_k (\delta_k + \Delta\omega)^2 (I_{zk} - I_{xk}). \quad (3.103)$$

Легко получить также перекрестные члены между сдвиговыми и дипольными взаимодействиями.

Второй поправочный член $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ для дипольных взаимодействий нужно вычислить только по подциклу $[Z, Y, X]$, следовательно, для последовательностей WHN-4, HW-8 и MREV-8 он одинаков, а именно

$$\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} = -\frac{\tau^2}{18} [(\mathcal{H}_{Dx} - \mathcal{H}_{Dz}), [\mathcal{H}_{Dx}, \mathcal{H}_{Dy}]]. \quad (3.104)$$

В заключение отметим, что, как может показаться, восьмиимпульсный цикл не дает никакой выгоды по сравнению с четырехимпульсным циклом WHN-4; напротив, масштаб гамиль-

тонианов сдвига изменен еще больше, чем в четырехимпульсном эксперименте. Однако, как будет показано в дальнейшем, при рассмотрении неоднородности РЧ поля (см. § 7 настоящей главы) восьмиимпульсные эксперименты в некотором отношении предпочтительнее последовательности WHH-4.

§ 5. Произвольные вращения в многоимпульсных экспериментах

До сих пор мы всегда рассматривали идеализированные импульсные последовательности, считая, что РЧ импульсы являются δ -импульсами с углом поворота $\beta = \pi/2$ или π .

Хотя в § 1 настоящей главы мы обсуждали последовательность с чередующейся фазой для произвольного угла β , но и там мы принимали, что импульсы являются δ -импульсами. Более того, мы не учитывали их влияния на дипольные взаимодействия. В настоящем параграфе мы снимаем все эти ограничения. Произвольные вращения удобно рассматривать, выражая гамильтонианы взаимодействия через неприводимые тензорные операторы (см. приложение А) [76—79] в форме

$$\mathcal{H}_{\text{внутр}} = \sum_k \sum_{q=-k}^k (-1)^q A_{k,-q} T_{kq}. \quad (3.105)$$

1. В случае взаимодействий сдвига (см. приложение А) имеем

$$\mathcal{H}_S = \sum_{q=-1}^1 (-1)^q A_{1,-q} T_{1q}, \quad (3.106)$$

где

$$A_{10} = H_{Sz}; \quad A_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (H_{Sx} \pm i H_{Sy}) \quad (3.107)$$

и

$$T_{10} = I_z; \quad T_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (I_x \pm i I_y). \quad (3.108)$$

Если $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$, то можно написать

$$H_{Sx} = S_{xz} H_0; \quad H_{Sy} = S_{yz} H_0; \quad H_{Sz} = S_{zz} H_0.$$

2. В случае дипольного взаимодействия (см. приложение А) получаем

$$\mathcal{H}_D = \sum_{l < l} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A_{2,-q}^{(l, l)} T_{2q}^{(l, l)}, \quad (3.109)$$

где

$$A_{20}^{(l, l)} = -dC_{20}^{(l, l)}; \quad A_{2\pm 1}^{(l, l)} = \mp dC_{2\pm 1}^{(l, l)}; \quad A_{2\pm 2}^{(l, l)} = -dC_{2\pm 2}^{(l, l)}, \quad (3.110)$$

причем $d = \sqrt{6} \gamma_j^2 \hbar / r_{ij}^3$, а обобщенные сферические функции C_{kq} определяются через сферические гармоники Y_{kq} в виде

$$C_{kq} = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} Y_{kq} \quad (3.111)$$

и

$$\begin{aligned} T_{20}^{(i,j)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (3I_{zi}I_{zj} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j), \\ T_{2\pm 1}^{(i,j)} &= \mp \frac{1}{2} (I_{zi}I_{\pm j} + I_{\pm i}I_{zj}), \\ T_{2\pm 2}^{(i,j)} &= \frac{1}{2} I_{\pm i}I_{\pm j}. \end{aligned} \quad (3.112)$$

В дальнейшем для удобства мы опустим индексы i, j у тензорных операторов. Внешний гамильтониан, совершающий операцию вращения во вращающейся системе координат, можно представить следующим образом:

$$\mathcal{H}_{\text{внешн}} = -\boldsymbol{\omega}(t) \cdot \mathbf{I} = -\omega_1(t) \mathbf{n} \cdot \mathbf{I}, \quad (3.113)$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор в направлении приложенного поля. Вращение описывается теперь унитарным оператором

$$\mathbf{L}_1(t) = \exp[-i\beta(t) \mathbf{n} \cdot \mathbf{I}], \quad (3.114)$$

где

$$\beta(t) = \int_0^t dt' \omega_1(t').$$

Как показано в § 3 настоящей главы, в многоимпульсных экспериментах оператор эволюции во времени $\mathbf{L}_0(t)$, который определяет отклик спиновой системы, выражается через «модулированный», или «переключаемый», гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \mathbf{L}_1^{-1}(t) \mathcal{H}_{\text{внутр}} \mathbf{L}_1(t).$$

Поскольку мы оперируем в спиновом пространстве, операции вращения подвергается только T_{kq} . Если, кроме того, учитываются лишь секулярные вклады, то можно записать

$$\hat{\mathcal{H}}(t) \sim \tilde{T}_{k0}(t),$$

где

$$\tilde{T}_{kq}(t) = \mathbf{L}_1^{-1}(t) T_{kq} \mathbf{L}_1(t). \quad (3.115)$$

Рассмотрим далее секулярную часть $\tilde{T}_{k0}(t)$ для случая, когда РЧ облучение приложено в плоскости x, y вращающейся системы координат. Тогда имеем (см. приложение Б) [76—79]

$$\tilde{T}_{k0}(t) = \sum_{q=-k}^k T_{kq} D_{q0}^{(k)}(\alpha, \beta(t), -\alpha), \quad (3.116)$$

где D_{q0}^k — матрицы Вигнера [76 — 79]:

$$D_{q0}^{(k)}(\alpha, \beta(t), -\alpha) = \exp(-iq\alpha) d_{q0}^{(k)}(\beta); \quad (3.117)$$

здесь α — угол между направлением РЧ поля и осью y , а $\beta(t)$ — угол поворота в процессе РЧ облучения.

1. Облучение в направлении y ($\alpha = 0$) [78, 79] дает

$$\tilde{T}_{k0}(t) = \sum_{q=-k}^k T_{kq} d_{q0}^{(k)}(\beta),$$

отсюда

$$\tilde{T}_{10}(t) = T_{10} \cos \beta(t) + \frac{1}{\sqrt{2}} (T_{1-1} - T_{1+1}) \sin \beta(t), \quad (3.118)$$

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{20}(t) = T_{20} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta(t) - 1) + \sqrt{\frac{3}{2}} (T_{2-1} - T_{21}) \sin \beta(t) \cos \beta(t) + \\ + \sqrt{\frac{3}{8}} (T_{22} + T_{2-2}) \sin^2 \beta(t). \end{aligned} \quad (3.119)$$

2. Облучение в направлении x ($\alpha = -\pi/2$) дает

$$\tilde{T}_{k0}(t) = \sum_{q=-k}^k T_{kq} \exp(iq\pi/2) d_{q0}^{(k)}(\beta(t)), \quad (3.120)$$

откуда следует, что члены с $q = \pm 1$ из п. 1 надо умножить на $\pm i$, а с $q = \pm 2$ — на -1 .

Средний гамильтониан за время РЧ облучения определяется [78, 79] выражением

$$\bar{T}_{k0}(\beta_1) = \frac{1}{\beta_1} \int_0^{\beta_1} d\beta \tilde{T}_{k0}(\beta), \quad (3.121)$$

где

$$\beta_1 = \int_0^{t_w} dt \omega_1(t), \quad (3.122)$$

а t_w — ширина импульса.

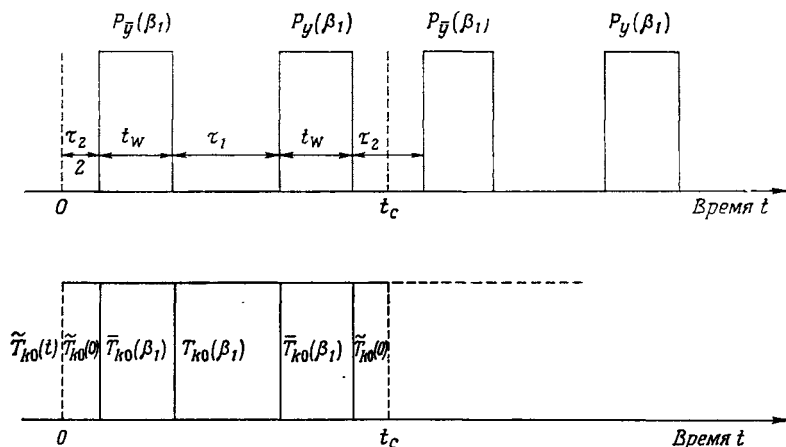
Теперь мы хорошо вооружены для того, чтобы приступить к анализу последовательности с чередованием фазы (MW-2) и четырехимпульсного цикла (WHN-4) с произвольной длительностью импульса. В соответствии с фиг. 3.22 мы можем использовать следующие параметры:

$$t_c = \tau_1 + \tau_2 + 2t_w - \text{время цикла}, \quad (3.123a)$$

$$\delta = 2t_w/t_c - \text{скважность}, \quad (3.123б)$$

$$\kappa = \frac{\tau_1 + t_w}{\tau_2 + t_w} - \text{временной режим импульсов}. \quad (3.123в)$$

Цикл обладает симметрией отражения, вследствие чего $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}=0$. В дальнейшем мы рассматриваем только средний гамильтониан,



Фиг. 3.22. Временной режим распределения импульсов и тензорное представление гамильтониана взаимодействия в последовательности с чередованием фазы с импульсами произвольной ширины.

который при облучении в произвольном направлении получается в виде [78, 79]

$$\overline{T}_{k0} = \frac{1}{t_c} \{ \tau_2 \tilde{T}_{k0}(0) + \tau_1 \tilde{T}_{k0}(\beta_1) + 2t_w \overline{T}_{k0}(\beta_1) \}. \quad (3.124)$$

Учитывая записанные выше параметры (несколько отличающиеся от введенных в работах [78, 79]), последнее выражение можно представить следующим образом:

$$\overline{T}_{k0} = \frac{2 - (1 + \kappa) \delta}{2(1 + \kappa)} \tilde{T}_{k0}(0) + \frac{2\kappa - (1 + \kappa) \delta}{2(1 + \kappa)} \tilde{T}_{k0}(\beta_1) + \delta \overline{T}_{k0}(\beta_1), \quad (3.125)$$

или в сжатой форме

$$\overline{T}_{k0} = \sum_{q=-k}^k T_{kq} \overline{D_{q0}^{(k)}}(\alpha, \beta_1, -\alpha). \quad (3.126)$$

В этом выражении при $\alpha = 0$ использованы следующие сокращения:

$$D_0 = \overline{D_{00}^{(2)}}(\beta_1); \quad D_1 = \mp \overline{D_{\pm 10}^{(2)}}(\beta_1); \quad D_2 = \overline{D_{\pm 20}^{(2)}}(\beta_1), \quad (3.127)$$

$$C_0 = D_{00}^{(1)}(\beta_1); \quad C_1 = \pm D_{\pm 10}^{(1)}(\beta_1), \quad (3.128)$$

где

$$D_0 = \frac{3}{4} \cos \beta_1 \left[\delta \frac{\sin \beta_1}{\beta_1} + \left(\frac{2\kappa}{1+\kappa} - \delta \right) \cos \beta_1 \right] + \frac{2-\kappa}{2(1+\kappa)}, \quad (3.129a)$$

$$D_1 = \sqrt{\frac{3}{8}} \sin \beta_1 \left[\delta \frac{\sin \beta_1}{\beta_1} + \left(\frac{2\kappa}{1+\kappa} - \delta \right) \cos \beta_1 \right], \quad (3.129б)$$

$$D_2 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{8}} \left[\sin \beta_1 \left(\frac{2\kappa}{1+\kappa} - \delta \right) - \delta \frac{\cos \beta_1}{\beta_1} \right] \sin \beta_1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{8}} \delta, \quad (3.129в)$$

$$C_0 = \delta \frac{\sin \beta_1}{\beta_1} + \frac{1}{2} \left(\frac{2\kappa}{1+\kappa} - \delta \right) \cos \beta_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2}{1+\kappa} - \delta \right), \quad (3.130a)$$

$$C_1 = \frac{\delta}{\sqrt{2}} (1 - \cos \beta_1) / \beta_1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{2\kappa}{1+\kappa} - \delta \right) \sin \beta_1. \quad (3.130б)$$

Выражения (3.129) и (3.130) в работах [78, 79] содержат опечатки и приведены здесь для удобства с несколько измененным параметром κ .

Средний гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия в эксперименте WHH-4 ($\kappa = 2$) можно теперь представить через

$$\bar{T}_{10} = C_0 T_{10} + C_1 \left[\frac{1}{2} (1-i) T_{1-1} - \frac{1}{2} (1+i) T_{11} \right], \quad (3.131a)$$

$$\bar{T}_{20} = D_0 T_{20} + D_1 \left[\frac{1}{2} (1-i) T_{2-1} - \frac{1}{2} (1+i) T_{21} \right]. \quad (3.131б)$$

Чтобы усвоить эти формулы, рассмотрим в качестве простого примера случай, к которому мы уже обращались в § 2 настоящей главы, т. е. $\delta = 0$, $\kappa = 1$, $\beta = \pi/2$.

Тогда из выражений (3.129) и (3.130) получим

$$D_0 = \frac{1}{4}; \quad D_1 = 0; \quad D_2 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{8}}$$

и

$$C_0 = \frac{1}{2}; \quad C_1 = \frac{1}{2\sqrt{2}}.$$

Используя уравнения (3.126)–(3.128), можно теперь вычислить T_{k0} .

Для диполь-дипольного взаимодействия имеем

$$\bar{T}_{20} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} (3I_{yi}I_{yj} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)$$

или

$$\bar{\mathcal{H}}_D^0 = -\frac{1}{2} \mathcal{H}_{Dy},$$

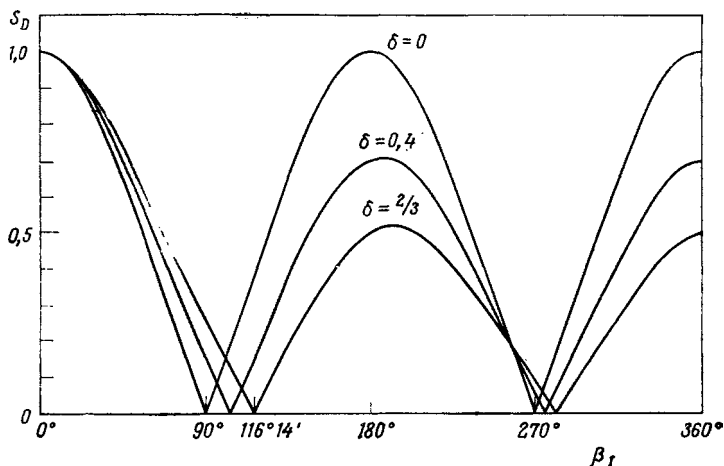
а в случае взаимодействий, вызывающих сдвиг,

$$\bar{T}_{10} = \frac{1}{2} (I_z + I_x)$$

или

$$\bar{\mathcal{H}}_S^0 = \sum_k \frac{1}{2} (\delta_k + \Delta\omega) (I_{zk} + I_{xk}).$$

Полученные результаты совпадают с результатами из § 1 настоящей главы в предположении δ -образных импульсов. Выражения (3.129) и (3.130) являются, однако, более ценными,

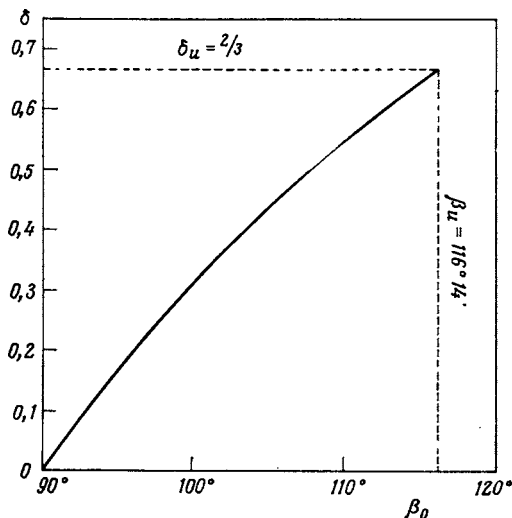


Фиг. 3.23. Зависимость масштабного множителя $S_D = \|\bar{\mathcal{H}}_D^{(0)}\|/\|\mathcal{H}'_D\|$ в четырехимпульсном эксперименте от угла поворота β_1 РЧ импульсов для различных значений скважности δ . Для каждого значения $0 \leq \delta \leq 2/3$ можно найти такой угол β_1 , при котором $S_D = 0$. Заметьте, что неоднородность РЧ поля (изменение β_1 в пределах образца) с увеличением δ становится менее существенной. Отметим далее, что множитель S_D инвариантен по отношению к π - или 2π -импульсу, лишь если $\delta = 0$.

поскольку они описывают общий случай и их можно непосредственно применять к различным многоимпульсным последовательностям.

Цикл, изображенный на фиг. 3.22, является подциклом последовательности WHH-4, если последующий цикл совершается при облучении в направлении x . Как отмечалось выше, при этом выражения (3.124), (3.129) и (3.130) остаются справедливыми, однако члены с $q = \pm 1$ должны быть умножены на $\pm i$, а члены с $q = \pm 2$ — на -1 . В результате при усреднении по всему циклу член D_2 сокращается и остается рассмотреть только члены D_0 и D_1 . Для достижения высокого разрешения ди-

полные члены D_0 и D_1 должны исчезнуть. Этого можно достичь, обращая в нуль выражения в квадратных скобках в (3.129а) и (3.129б), что возможно при выполнении условия $\kappa = 2$. Данное условие является, по-видимому, характеристическим временным режимом четырехимпульсного цикла. Назовем его «иде-



Фиг. 3.24. Зависимость скважности четырехимпульсной последовательности от угла поворота β_0 , при котором S_D обращается в нуль [согласно выражению (3.131в)] (см. [78, 79].)

альным временным режимом». Можно ввести «дипольный масштабный множитель» в виде

$$S_D = \|\bar{\mathcal{H}}_D^{(0)}\| \|\mathcal{H}'_D\| = (D_0^2 + D_1^2)^{1/2},$$

зависимость которого от полного угла поворота β_1 для различных значений скважности δ представлена на фиг. 3.23 [78, 79]. Как следует из выражений (3.129а) и (3.129б), члены D_0 и D_1 всегда обращаются в нуль при одном и том же значении β_1 . Из этих выражений при $\kappa = 2$ легко получить [78, 79] соответствующее условие для β_1 :

$$\delta(1 - \operatorname{tg} \beta_0/\beta_0) = \frac{4}{3}; \quad \beta_0 \geq 90^\circ. \quad (3.131в)$$

Из фиг. 3.24 видно, что для каждой скважности δ вплоть до $\delta = 2/3$ можно найти такой угол β_0 , при котором средний дипольный гамильтониан обращается в нуль. Разложение $\operatorname{tg} \beta_0$ в ряд при $\beta_0 = \pi/2 + \varepsilon$ дает

$$\delta = 2/3 \cdot \pi \varepsilon.$$

Этот результат был использован ранее для учета влияния конечной ширины импульса [12].

Наибольшая допустимая ширина импульса в четырехимпульсном эксперименте, согласно выражению (3.131в), при $\delta = 2/3$ задается формулой

$$\operatorname{tg} \beta_u = -\beta_u,$$

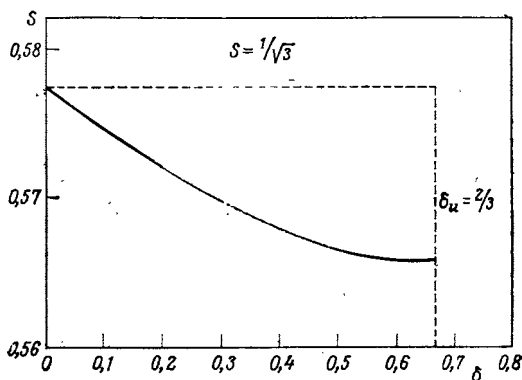
откуда [78, 79]

$$\beta_u = 116^\circ 14' 21''.$$

Масштабный множитель взаимодействия сдвига изменяется соответствующим образом, и его можно получить из выражения (3.130а) и (3.130б) в виде

$$S = [C_0^2 + C_1^2]^{1/2} = [\operatorname{Sp} \{\bar{T}_{10}^2\} / \operatorname{Sp} \{T_{10}^2\}]^{1/2}. \quad (3.132)$$

Рассматривая уже знакомый случай $\kappa = 2$, $\delta = 0$, $\beta_1 = \pi/2$ и используя выражения (3.131) и (3.132), получаем сразу $S = 1/\sqrt{3}$. Общий случай для произвольного значения δ (вплоть до $\delta = 2/3$) изображен на фиг. 3.25 при условии «высокого раз-



Фиг. 3.25. Зависимость масштабного множителя S для взаимодействий, вызывающих сдвиг, от скажности δ для четырехимпульсной последовательности, согласно выражению (3.132) (см. [78, 79]).

решения» $\kappa = 2$ и выполнения условия (3.131в). При увеличении δ масштабный множитель монотонно уменьшается, и при $\delta_u = 2/3$ его значение становится приблизительно на 2% меньше первоначального, т. е. влияние δ на S пренебрежимо мало. Мы показали, что в многоимпульсных экспериментах когерентное усреднение имеет место также и во время действия РЧ импульса и что можно подобрать условия, при которых средний дипольный гамильтониан обращается в нуль. Конечная ширина импульса не должна рассматриваться как его несовершенство,

если только все импульсы имеют одинаковую ширину и их углы поворота β_0 одинаковы.

Эту же проблему, но с помощью несколько иного подхода рассматривали также Хеберлен [29] и Эрнст с сотр. [80—82].

§ 6. Второе усреднение

В предыдущих параграфах нами было показано, что оператор эволюции во времени, определяющий отклик ядерных спинов в ходе многоимпульсной последовательности, можно представить через средний гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}$, включающий поправки всех порядков. Для этого РЧ импульсы должны обладать свойством цикличности, причем для гарантии быстрой сходимости разложения Магнуса время цикла t_c должно удовлетворять условию

$$1) \frac{1}{t_c} \gg \|\mathcal{H}_{\text{внутр}}\|.$$

До сих пор гамильтониан расстройки $\Delta\omega I_z$ всегда включался в гамильтониан взаимодействия.

Отделим теперь гамильтониан расстройки (модифицированный многоимпульсной последовательностью) от прочих членов гамильтониана взаимодействия

$$\bar{\mathcal{H}} = \bar{\Delta\omega I_\mu} + \bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}, \quad (3.133)$$

ибо при выполнении условия

$$2) \bar{\Delta\omega} \gg \bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}$$

он может рассматриваться как новый «зеemannовский член» с новой осью квантования μ .

Теперь модифицированный гамильтониан расстройки действует как внешнее поле, а спины прецессируют вокруг этого «среднего поля расстройки», т. е. вокруг оси μ с временем цикла $t_\Delta = 2\pi/\bar{\Delta\omega}$.

Член расстройки можно вынести из $\bar{\mathcal{H}}$ [выражение (3.124)], после чего к гамильтониану

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{внутр}} = \exp(-i\bar{\Delta\omega I_\mu} \cdot t) \bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}} \exp(i\bar{\Delta\omega I_\mu} \cdot t) \quad (3.134)$$

легко применить теорию когерентного усреднения (см. § 3 настоящей главы). Вновь усредняя по времени цикла t_Δ , получаем «дважды усредненный» гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^{(0)}$, на что указывают две черточки над буквой $\mathcal{H}$. Однако эта процедура допустима

лишь при выполнении условий 1 и 2, которые можно объединить в следующее условие для второго усреднения:

$$\frac{1}{t_c} \gg \overline{\Delta\omega} \gg \|\tilde{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}\|. \quad (3.135)$$

Основным следствием «второго усреднения» является то, что оно предлагает еще один способ *манипуляции* в спиновом пространстве, обеспечивающий усреднение всех взаимодействий, ортогональных направлению «эффективного внерезонансного поля». Учитывая соответствующее время цикла t_Δ , запишем

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^{(0)} = \frac{1}{t_\Delta} \int_0^{t_\Delta} dt' \tilde{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}(t'). \quad (3.136)$$

Многие из остаточных гамильтонианов взаимодействия в многоимпульсных экспериментах, например $\tilde{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ и некоторые гамильтонианы, связанные с несовершенствами импульсов и т. д., усредняются до нуля в соответствии с выражением (3.136). Тем самым при внерезонансном сдвиге частоты спектрометра в многоимпульсных экспериментах наблюдается улучшение разрешения.

Второе усреднение рассматривалось рядом авторов [83, 84]. Однако мы находим, что подход, предложенный Пайнсом и Уо [84], является наиболее привлекательным, и в дальнейшем будем следовать именно их подходу.

Направим единичный спиновый вектор μ вдоль оси z и применим к нему оператор эволюции во времени $L_1(t)$ [см. выражение (3.66)]; в результате получим уравнение движения вектора μ в виде

$$\dot{\mu}(t) = L_1^{-1}(t) \mu L_1(t).$$

Средний единичный спиновый вектор μ теперь можно представить выражением

$$\bar{\mu} = \int_0^{t_c} dt \mu(t) / \int_0^{t_c} dt \mu(t). \quad (3.137)$$

Поскольку гамильтониан расстройки преобразуется подобно вектору μ , то очевидно, что

$$\overline{\Delta\omega} = S \cdot \Delta\omega, \quad (3.138)$$

где масштабный множитель

$$S = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt \mu(t). \quad (3.139)$$

Спиновый вектор $\bar{\mu}$ можно записать также с помощью оператора вращения $\mathbf{R}$

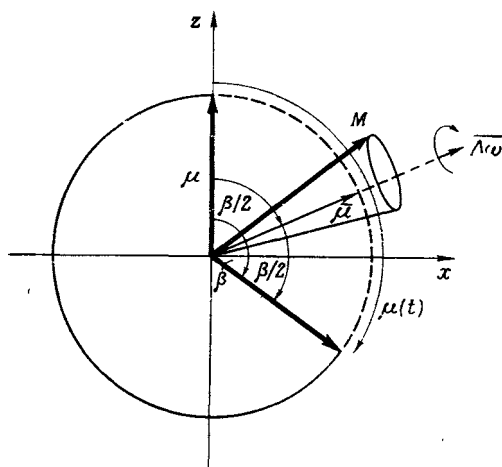
$$\bar{\mu} = \mathbf{R}(\varphi, \theta, \psi) \mu \mathbf{R}^{-1}(\varphi, \theta, \psi), \quad (3.140)$$

где $\mathbf{R}$ выводится из выражения (3.137).

Используя оператор вращения $\mathbf{R}$, мы можем определить любой гамильтониан относительно оси μ формулой

$$\mathcal{H}_{\bar{\mu}} = \mathbf{R} \mathcal{H}_z \mathbf{R}^{-1}. \quad (3.141)$$

Как видно из фиг. 3.26, средний гамильтониан взаимодействия $\bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}$ обычно не «параллелен» гамильтониану $\mathcal{H}_{\bar{\mu}}$. Однако



Фиг. 3.26. Наглядное изображение усреднения расстройки от резонанса (второе усреднение) в последовательности с чередованием фазы путем использования РЧ импульсов в направлении оси y с углом поворота β [84]. Единичный вектор намагниченности μ периодически скачком поворачивается на угол β и возвращается обратно, так что в среднем намагниченность можно описывать единичным вектором $\bar{\mu}$. Средняя частота расстройки $\Delta\omega = \cos(\beta/2) \Delta\omega$ ориентируется вдоль $\bar{\mu}$, и любая намагниченность M прецессирует (в среднем) вокруг $\bar{\mu}$ с частотой $\Delta\omega$.

$\bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}$ можно разложить на «параллельную» и «перпендикулярную» компоненты (фиг. 3.27):

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}} = \mathcal{H}_{\parallel} + \mathcal{H}_{\perp}, \quad (3.142)$$

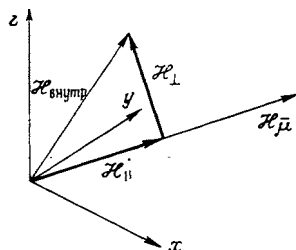
или, используя проектор $P_{\bar{\mu}}$, записать в виде

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}} = P_{\bar{\mu}} \bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}} + (1 - P_{\bar{\mu}}) \bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}, \quad (3.143)$$

где P — идемпотент ($P^2 = P$) и

$$P_{\bar{\mu}} = \frac{|\mathcal{H}_{\bar{\mu}}\rangle \langle \mathcal{H}_{\bar{\mu}}|}{(\mathcal{H}_{\bar{\mu}} | \mathcal{H}_{\bar{\mu}})}. \quad (3.144)$$

Вторично усредненный гамильтониан можно теперь представить как «параллельную» составляющую гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$,



Фиг. 3.27. Мнемоническое векторное представление процедуры проектирования гамильтониана взаимодействия $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$ на гамильтониан $\mathcal{H}_{\bar{\mu}}$. Гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$ разложен на параллельную и перпендикулярную составляющие относительно $\mathcal{H}_{\bar{\mu}}$ с помощью проекционного оператора, описанного в тексте.

тогда как перпендикулярная составляющая усредняется до нуля;

$$\overline{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^{(0)} = \mathcal{H}_{||} = P_{\bar{\mu}} \mathcal{H}_{\text{внутр}}. \quad (3.145)$$

С помощью выражений (3.142) — (3.145) получим

$$\overline{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^{(0)} = p \mathcal{H}_{\bar{\mu}}, \quad (3.146)$$

где p — скалярный коэффициент:

$$p = \frac{(\mathcal{H}_{\bar{\mu}} | \overline{\mathcal{H}}_{\text{внутр}})}{(\mathcal{H}_{\bar{\mu}} | \mathcal{H}_{\bar{\mu}})}. \quad (3.147)$$

Если мы ограничимся средним гамильтонианом нулевого порядка $\overline{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^{(0)}$ и вспомним, что

$$|\overline{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^{(0)}\rangle = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt \hat{L}_1^{-1}(t) |\mathcal{H}_z\rangle,$$

то, используя выражение (3.141), сможем записать

$$p = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt \frac{(\mathcal{H}_z | \hat{R}^{-1} \hat{L}_1^{-1}(t) | \mathcal{H}_z)}{(\mathcal{H}_z | \mathcal{H}_z)}. \quad (3.148)$$

Как показали Пайнс и Уо [84], очень удобное выражение для p можно получить с помощью соотношения

$$\frac{(\mathcal{H}_z | \hat{R}^{-1} \hat{L}_1^{-1}(t) | \mathcal{H}_z)}{(\mathcal{H}_z | \mathcal{H}_z)} = P_k(\bar{\mu} \cdot \mu(t)), \quad (3.149)$$

где P_k — полином Лежандра k -го порядка, а $\bar{\mu}$ и $\mu(t)$ заданы выражениями (3.136) и (3.137). Порядок k зависит от ранга

гамильтониана $\mathcal{H}_z$, например, $k = 2$ для дипольного взаимодействия и $k = 1$ для взаимодействия, вызывающего сдвиг.

Учитывая (3.148) и (3.149), скалярный коэффициент ρ можно представить в виде

$$\rho = \overline{P_k(\bar{\mu} \cdot \mu(t))}, \quad (3.150a)$$

где

$$\overline{P_k(\bar{\mu} \cdot \mu(t))} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt P_k(\bar{\mu} \cdot \mu(t)). \quad (3.150b)$$

Совместное использование (3.146) и (3.150) приводит к выражению

$$\overline{\mathcal{H}_{\text{внутр}}^{(0)}} = \overline{P_k(\bar{\mu} \cdot \mu(t))} \mathcal{H}_{\bar{\mu}}, \quad (3.151)$$

где $\mathcal{H}_{\bar{\mu}}$, как следует из выражения (3.141), и есть усеченный, или секулярный гамильтониан взаимодействия относительно оси $\bar{\mu}$. Простой, но примечательный результат, полученный Пайнсом и Уо [84], заключается в том, что независимо от сложности многоимпульсного цикла, если только выполняется условие (3.135), средний гамильтониан взаимодействия будет равен секулярному гамильтониану взаимодействия по отношению к некоторой средней оси во вращающейся системе координат, умноженному на ρ . Значительно легче вычислить коэффициент ρ , чем оперировать спиновыми операторами в сложной многоимпульсной последовательности.

Для иллюстрации полезности этого подхода рассмотрим теперь в качестве простого примера последовательность MW-2 с чередованием фазы. Как показано на фиг. 3.19, б, последовательность MW-2 с чередованием фазы состоит из β -импульсов, приложенных попеременно в направлениях y и $\bar{y}$. Если предположить, что интервалы между всеми импульсами одинаковы ($\kappa = 1$), то, используя выражение (3.151), для дважды усредненного дипольного гамильтониана найдем

$$\overline{\mathcal{H}_D^{(0)}} = \mathcal{H}_{D\bar{\mu}} (3\rho_\delta(\beta) + 1)/4, \quad (3.152)$$

где

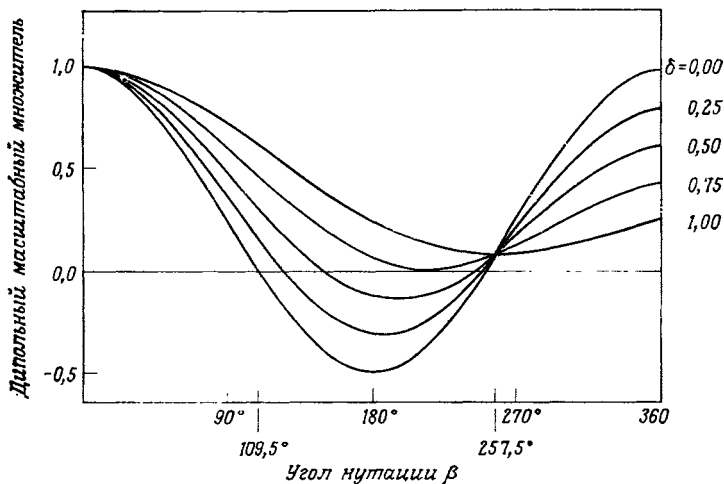
$$\rho_\delta(\beta) = (1 - \delta) \cos \beta + \delta \frac{\sin \beta}{\beta}. \quad (3.153)$$

Ось $\bar{\mu}$ лежит в плоскости xz . Если гамильтониан во вращающейся системе координат включает в себя гамильтониан сдвига $\mathcal{H}_S^{(0)}$, то дважды усредненный гамильтониан сдвига выражается в виде

$$\overline{\mathcal{H}_S^{(0)}} = \mathcal{H}_{S\bar{\mu}} \cdot \bar{\rho}_\delta(\beta/2), \quad (3.154)$$

где $\rho_\delta(\beta)$ определяется формулой (3.153).

На фиг. 3.28 представлена зависимость величины $(3\rho_\delta(\beta) + 1)/4$ от β для различных значений скважности δ . Мы видим, что при $\delta < 0,75$ можно добиться обращения $\overline{\mathcal{H}}_D^{(0)}$ в нуль, открывая тем самым возможность осуществления экспериментов по сужению линии. Если $\delta = 0$, то, как явствует из фиг. 3.28 и выражения (3.152), при $\beta = \beta_t$, где β_t — тетраэдрический угол



Фиг. 3.28. Дипольный масштабный множитель $\overline{P}_2(\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(t)) = (3\rho_\delta(\beta) + 1)/4$ [см. выражение (3.152)] для последовательности с чередованием фазы со скважностью δ и β -импульсами (Пайнс и Уо [84]). Сужение линии в твердых телах достигается этой последовательностью тогда, когда $P_2 = 0$, т.е. при $109,5^\circ$ для $\delta = 0$ (эксперимент ТЧФ).

$(109^\circ 28')$, гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}_D^{(0)} = 0$. Эта последовательность получила название «тетраэдрической с чередованием фазы» (ТЧФ последовательность) [83]. Если $\delta > 0$, то сужение линии все еще достигается, однако угол поворота β в этом случае должен быть больше β_t . Отрицательное значение дипольного масштабного множителя означает, что в этой области можно получить «магические эхо». Заинтересованному читателю мы советуем обратиться за деталями к работам [83, 84].

§ 7. Влияние несовершенства импульсов на многоимпульсные эксперименты

Одной из основных проблем в многоимпульсном ЯМР является вопрос о том, какова эффективность эксперимента в смысле сужения линии, или разрешения. В надежде на лучшее раз-

решение был предложен целый ряд вариантов четырехимпульсного цикла (WHH-4). Первоначально казалось, что поправочный член второго порядка $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ среднего дипольного гамильтониана является главной причиной ограничения разрешения, однако уже вскоре стало ясно, что главную роль играют несовершенства импульсов. Для компенсации влияния отдельных несовершенств импульсов обычно рекомендуется создать каскадные циклы с различными свойствами симметрии [30, 31, 74, 85].

Рассмотрим вначале влияние неоднородности магнитного поля. Очевидно, что неоднородность постоянного магнитного поля H_0 проявляется в таком же уширении линии, как и в обычном ЯМР, но умноженном на сдвиговый масштабный множитель S .

Неоднородность постоянного магнитного поля может быть связана либо с самим полем, либо со статической магнитной восприимчивостью образца, если используется образец несферической формы. Влияния последнего источника можно, однако, избежать, если использовать сферические образцы. Применение сферических образцов, как сразу следует из сравнения данных, приведенных в табл. 3.1, является весьма желательным.

Таблица 3.1

**Влияние статической магнитной
восприимчивости образца на ширину линии
(Рим, Эллеман и Возн [38])**

Форма образца	Ширина линии ^{а)} , м. д.
Сферическая ^{б)}	0,4
Цилиндрическая ^{в)}	1,1
Прямоугольный параллелепипед ^{г)}	1,4

^{а)} С учетом масштабного множителя для химического сдвига.

^{б)} Диаметр сферы 4 мм, отклонение от сферичности порядка 0,1%.

^{в)} Диаметр 4 мм, длина 4,5 мм, ось цилиндра перпендикулярна направлению внешнего поля.

^{г)} Размеры 4 мм × 4 мм × 5 мм; квадратная грань перпендикулярна полю.

Влияние неоднородности поля H_1 , однако, не столь очевидно, и требуется провести дополнительное рассмотрение. Подробное обсуждение можно найти в работах [29, 72, 74, 80—82, 85]. Если на спиновую систему воздействует цепь «неоднородных» РЧ импульсов, то каждый отдельный спин I_i будет чувствовать

различный угол поворота β_i , что приведет к распределению углов поворота по образцу. Можно определить средний угол поворота β_0 как

$$\beta_0 = \bar{\beta}_i, \quad (3.155)$$

а неоднородность поля H_1 как

$$\varepsilon_i = (\beta_i - \beta_0) / \beta_0, \quad (3.156)$$

причем

$$\sum_i \varepsilon_i = 0$$

и средняя квадратичная ошибка

$$\varepsilon = [\varepsilon_i^2]^{1/2}. \quad (3.157)$$

Если предположить, что распределение неоднородности РЧ поля является гауссовым, то получим [86]

$$p(\varepsilon_i) = \frac{1}{(2\pi M_\varepsilon)^{1/2}} \exp(-\varepsilon_i^2 / 2M_\varepsilon), \quad (3.158a)$$

$$p(\beta_i) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{N_0}{2}\right)^2 \left(\frac{\beta_i - \beta_0}{\beta_0}\right)^2\right], \quad (3.158b)$$

где второй момент распределения РЧ неоднородности определяется формулой

$$M_\varepsilon = \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 \varepsilon^2 \quad (3.159a)$$

и где

$$N_0 = \frac{\pi}{2\sqrt{2} \varepsilon}. \quad (3.159b)$$

Из-за этой РЧ неоднородности имеет место прямая потеря когерентности между спинами со временем когерентности, пропорциональным $M_\varepsilon^{-1/2}$. Такое прямое влияние можно наблюдать при непрерывном воздействии РЧ полем или цепочкой импульсов с одинаковой фазой. Подходящим экспериментом для наблюдения этого влияния и непосредственного измерения M_ε , ε^2 или N_0 является воздействие на жидкий образец цепью равноотстоящих $\pi/2$ -импульсов. После N -го $\pi/2$ -импульса следует сигнал [86] и

$$S(N) = \sin(N\pi/2) \exp[-(N/N_0)^2]. \quad (3.159b)$$

В циклах с чередованием фазы беспорядок, однако, уничтожается из-за восстановления начального состояния после каждой пары импульсов с противоположными фазами.

Следует отдавать себе отчет в том, что влияние неоднородности передается к $\mathcal{H}_{\text{внутр}}(t)$, или «переключаемому гамильтониану взаимодействия», если $[\mathcal{H}_1(t), \mathcal{H}_{\text{внутр}}] \neq 0$. Это косвен-

ное влияние неоднородности поля H_1 существенно во всех сужающих линию последовательностях, использующих чередование фазы. Поскольку средний гамильтониан взаимодействия $\bar{\mathcal{H}}_0(\beta)$ зависит от угла поворота β РЧ импульсов, то вклад неоднородности поля H_1 в средний гамильтониан, если только мы ограничиваемся эффектами, линейными по ϵ_i , удобно представить выражением

$$\bar{\mathcal{H}}_\epsilon = \left[\frac{d}{d\beta} \bar{\mathcal{H}}_0(\beta) \right]_{\beta_0} \cdot \epsilon_i. \quad (3.160a)$$

Здесь β_0 — значение β , при котором достигается максимальная эффективность сужения линии.

Выражение (3.160a) применимо к любой импульсной последовательности с произвольной шириной импульса. Полный средний гамильтониан можно записать в виде

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{полн}} = \bar{\mathcal{H}}_0 + \bar{\mathcal{H}}_\epsilon, \quad (3.160b)$$

где $\bar{\mathcal{H}}_0$ — средний гамильтониан, отвечающий среднему углу поворота β_0 , характеризующему распределение неоднородности поля H_1 . Чтобы оценить меру влияния неоднородности поля H_1 на сигнал ЯМР, рассмотрим полный масштабный множитель

$$S_{\text{полн}} = [S_p \{ \bar{\mathcal{H}}_{\text{полн}}^2 \} / S_p \{ \mathcal{H}_{\text{внутр}}^2 \}]^{1/2}, \quad (3.160b)$$

где $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$ — гамильтониан взаимодействия во вращающейся системе координат, т.е. без применения какой-либо импульсной последовательности. Обсудим следующие эффекты.

а. Влияние косвенной связи между расстройкой от резонанса и неоднородностью поля H_1

Величина этого эффекта будет прямо пропорциональна неоднородности поля H_1 и расстройке от резонанса и, как легко показать для жидкости, в многоимпульсных экспериментах может стать довольно большой.

Применяя выражения (3.160a) — (3.160b), получаем ($\epsilon_i \ll 1$)

$$S_{\text{полн}} = S_0 (1 + 2\Delta S \epsilon_i + \Delta S' \epsilon_i^2)^{1/2} \approx S_0 (1 + \Delta S \epsilon_i), \quad (3.161a)$$

где

$$S_0 = [S_p \{ \bar{\mathcal{H}}_0^2 \} / S_p \{ \mathcal{H}_S^2 \}]^{1/2}$$

— обычный масштабный множитель многоимпульсного эксперимента, а

$$\Delta S = S_p \left\{ \bar{\mathcal{H}}_0 \left(\frac{d}{d\beta} \bar{\mathcal{H}}_0 \right)_{\beta_0} \right\} / S_p \{ \bar{\mathcal{H}}_0^2 \}, \quad (3.161b)$$

$$\Delta S' = S_p \left\{ \left(\frac{d}{d\beta} \bar{\mathcal{H}}_0 \right)_{\beta_0}^2 \right\} / S_p \{ \bar{\mathcal{H}}_0^2 \}$$

— масштабные множители неоднородности поля H_1 .

Так как ε_i — малая величина, то вкладом $\Delta S' \cdot \varepsilon_i^2$ можно пренебречь, и важным параметром, характеризующим спектральное распределение линии ЯМР при заданной величине ε_i (неоднородности поля H_1) в случае взаимодействий, вызывающих сдвиг, является ΔS . Для сравнения разных импульсных последовательностей в табл. 3.2 приведены различные выражения для $\overline{\mathcal{H}}_e$ и $\overline{\mathcal{H}}_0$ в пределе $\delta = 0$, $\beta_0 = \pi/2$ (см. табл. 3.3 и 3.4), а также параметр ΔS .

Таблица 3.2

Влияние ε_i (неоднородности поля H_1) на взаимодействия, вызывающие сдвиг (расстройка от резонанса)

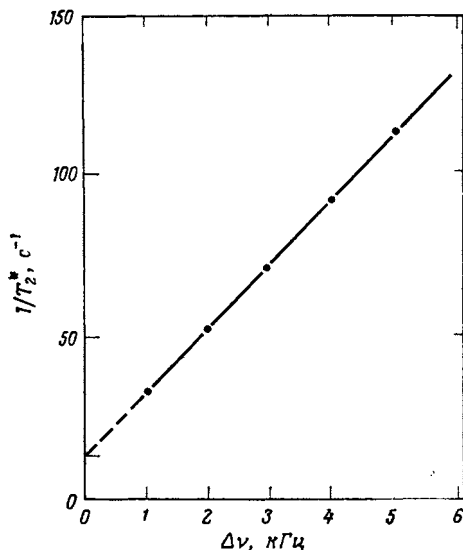
ΔS — мера спектрального распределения за счет неоднородности поля H_1 (см. текст)

	MW-2	WHN-4	HW-8	MREV-8
$\overline{\mathcal{H}}_0$	$\frac{1}{2} \Delta\omega \cdot (I_x - I_y)$	$\frac{1}{3} \Delta\omega \cdot (I_x + I_y + I_z)$	$\frac{1}{3} \Delta\omega \cdot I_z$	$\frac{1}{3} \Delta\omega \cdot (I_x + I_z)$
$\overline{\mathcal{H}}_e$	$-\frac{1}{2} \Delta\omega \varepsilon I_z$	$-\frac{1}{3} \Delta\omega \varepsilon (I_y + I_z)$	$-\frac{2}{3} \Delta\omega \varepsilon I_z$	$-\frac{1}{3} \Delta\omega \varepsilon I_z$
$ \Delta S $	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	2	$\frac{1}{2}$

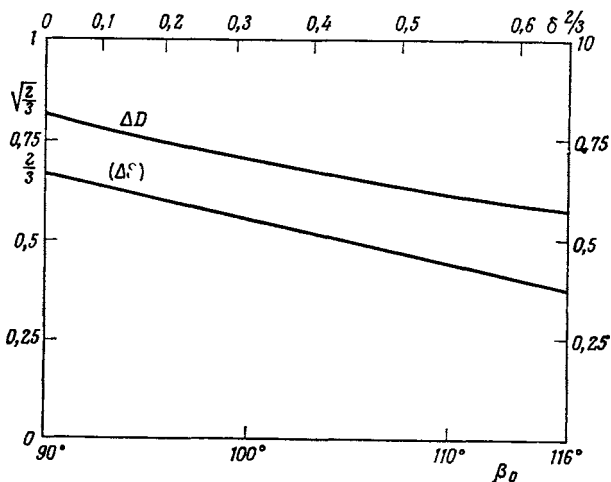
Заметим, что последовательности MW-2 и MREV-8 имеют наименьшее значение ΔS , в то время как у WHN-4 и особенно у HW-8 ΔS больше. Это означает, например, что для последовательности HW-8 уширение за счет связи между неоднородностью поля H_1 и расстройкой от резонанса в 4 раза больше, чем для последовательности MREV-8. Рассмотрим простой пример. Предположим, что средний разброс поля H_1 в катушке с образцом составляет 2%; последовательности MW-2 и MREV-8 дадут линию, уширенную на 1% относительно расстройки от резонанса, т. е. для $\Delta\nu = 10$ кГц ширина линии будет 100 Гц. На фиг. 3.29 демонстрируется этот эффект для последовательности MREV-8, приложенной к жидкому образцу. Та же процедура, описываемая выражениями (3.160), (3.161), может применяться и при допущении произвольной ширины импульса в различных многоимпульсных последовательностях. В качестве примера рассмотрим последовательность WHN-4, однако это обсуждение непосредственно распространяется и на другие импульсные последовательности.

На основании выражений (3.161б), (3.130), (3.131а), (3.131в) можно написать

$$\Delta S = \frac{C_0 \left(\frac{d}{d\beta} C_0 \right) \beta_0 + C_1 \left(\frac{d}{d\beta} C_1 \right) \beta_0}{C_0^2 + C_1^2}.$$



Фиг. 3.29. Зависимость скорости затухания $1/T_2^*$ для жидкого образца (^{19}F в C_6F_6) в импульсном эксперименте MREV-8 от расстройки от резонанса $\Delta\nu$, демонстрирующая влияние неоднородности поля H_1 в условиях расстройки от резонанса (Рим и сотр. [37]).



Фиг. 3.30. Зависимость влияния неоднородности поля H_1 от скважности δ или от угла поворота β_0 соответственно в эксперименте WHH-4. Связь неоднородности поля H_1 с дипольным взаимодействием представлена через ΔD , а с взаимодействием сдвига и расстройкой от резонанса — через ΔS (см. текст).

Таблица 3.3

Средние гамильтонианы взаимодействия для настройки циклов
(Рим и др. [85])

Предполагается, что угол поворота импульсов β_0 близок к 90° . O — расстройка; P — ошибка в настройке фазы; T — фазовый переходный процесс; δ — ошибка в ширине импульса; ε — неоднородность РЧ поля; d — спад мощности

Средний гамильтониан	$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ (MW-4)	Флип-флоп цикл (MW-2)
$\overline{\mathcal{H}}_O^{(0)} \text{ а)}$	0	$\frac{1}{2} \Delta \omega \left(1 + \frac{2}{3} a\right) (I_z - I_y)$
$\overline{\mathcal{H}}_O^{(1)}$	$-\frac{1}{16} t_c (\Delta \omega)^2 I_x$	0
$\overline{\mathcal{H}}_P^{(0)}$	0	$(1/t_c) (-\phi_x + \phi_{-x}) (I_y + I_z)$
$\overline{\mathcal{H}}_{PO}^{(1)}$	0	$\frac{1}{4} \Delta \omega (\phi_x + \phi_{-x}) I_x$
$\overline{\mathcal{H}}_T^{(0)} \text{ б)}$	0	$(1/t_c) J_1 (I_z - I_y)$
$\overline{\mathcal{H}}_{TO}^{(1)}$	$-\frac{1}{2} \Delta \omega J_1 I_x$	$-\frac{1}{4} \Delta \omega J_2 I_x$
$\overline{\mathcal{H}}_\delta^{(0)}$	$-(4/t_c) \delta_x I_x$	$(1/t_c) (-\delta_x + \delta_{-x}) I_x$
$\overline{\mathcal{H}}_{\delta O}^{(1)}$	$\frac{1}{2} \Delta \omega \delta_x I_z$	$-\frac{1}{4} \Delta \omega (\delta_x + \delta_{-x}) I_z$
$\overline{\mathcal{H}}_\varepsilon^{(0)}$	$-(4/t_c) \sum_i \varepsilon_i I_{xi}$	0
$\overline{\mathcal{H}}_{\varepsilon O}^{(1)}$	$\frac{1}{2} \Delta \omega \sum_i \varepsilon_i I_{zi}$	$-\frac{1}{2} \Delta \omega \sum_i \varepsilon_i I_{xi}$
$\overline{\mathcal{H}}_d^{(0)} \text{ в)}$ (n -й цикл)	$-\frac{\omega_s t_w}{t_c} 4 (1 - \exp(-8n/b)) I_x$	$-\frac{\omega_s t_w}{t_c} \frac{2}{b} \exp(-4n/b) I_x$

а) $a = 3t_w/t_c (4/\pi - 1)$.

б) $J_1 = \int_0^{t_w} \omega_T(t) (\sin \omega_1 t - \cos \omega_1 t) dt$; $J_2 = \int_0^{t_w} \omega_T(t) (\sin \omega_1 t + \cos \omega_1 t) dt$.

в) $\overline{\mathcal{H}}_d^{(0)}$ (n -й цикл) $= \overline{\mathcal{H}}_d^{(0)} [nt_c \rightarrow (n+1)t_c]$. Экспоненциальное затухание $\omega_{РЧ}(t)$ с постоянной времени $b\tau$; предполагается, что $b \gg 1$.

Таблица 3.4

Средние гамильтонианы взаимодействия для многоимпульсных экспериментов по сужению линии (Рим и др. [85])

Предполагается, что угол поворота импульсов β_0 близок к 90° . O — расстройка; D — дипольный; P — ошибка в настройке фазы; T — фазовый переходный процесс; δ — ошибка в ширине импульса; ε — неоднородность РЧ поля; d — спад мощности

Четырехимпульсный цикл (WHH-4); $t_c = 6\tau$	Восьмиимпульсный цикл (MREV-8); $t_c = 12\tau$
$\bar{\mathcal{H}}_O^{(0, a)}$ $\frac{1}{3} \sum_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi}) (1 + a) \times$ $\times (I_{xi} + I_{yi} + I_{zi})$	$\frac{1}{3} \sum_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi}) (1 + 2a) \times$ $\times (I_{xi} + I_{zi})$
$\bar{\mathcal{H}}_O^{(1)}$ 0	$\frac{\tau}{3} \sum_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi})^2 (I_{xi} - I_{zi})$
$\bar{\mathcal{H}}_D^{(0)}$ 0 ^{б)}	0
$\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ $(\tau^2/18) [\mathcal{H}_D^{(x)} - \mathcal{H}_D^{(z)}, [\mathcal{H}_D^{(x)}, \mathcal{H}_D^{(y)}]]$	$(\tau^2/18) [\mathcal{H}_D^{(x)} - \mathcal{H}_D^{(z)}, [\mathcal{H}_D^{(x)}, \mathcal{H}_D^{(y)}]]$
$\bar{\mathcal{H}}_{DO}^{(1)}$ 0	0
$\bar{\mathcal{H}}_{DO}^{(2, a)}$ r)	$(\tau^2/6) (\Delta\omega) [I_x, [\mathcal{H}_D^{(x)}, \mathcal{H}_D^{(y)}]] +$ $+ (\tau^2/3) (\Delta\omega)^2 (\mathcal{H}_D^{(z)} - \mathcal{H}_D^{(x)})$
$\bar{\mathcal{H}}_P^{(0)}$ $\frac{1}{6\tau} [(\phi_y - \phi_{-y}) I_x +$ $+ (-\phi_x + \phi_{-x} - \phi_y + \phi_{-y}) I_y +$ $+ (\phi_x - \phi_{-x}) I_z]$	$\frac{1}{6\tau} [(\phi_y - \phi_{-y}) I_x +$ $+ (-\phi_x + \phi_{-x}) I_y]$
$\bar{\mathcal{H}}_{PO}^{(1)}$ $\frac{1}{6} \sum_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi}) \times$ $\times [(-\phi_x + \phi_{-x}) (I_{xi} - I_{yi}) +$ $+ (\phi_x + \phi_{-x} - \phi_y - \phi_{-y}) I_{zi}]$	$\frac{1}{6} \sum_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi}) \times$ $\times [(-\phi_y + \phi_{-y}) I_{xi} + 2\phi_x I_{yi}]$
$\bar{\mathcal{H}}_{PD}^{(1)}$ $\frac{1}{2} (-\phi_x - \phi_{-x} + \phi_y + \phi_{-y}) \times$ $\times \sum_{i < j} A_{ij} (I_{xi} I_{zj} + I_{zi} I_{xj})$	0
$\bar{\mathcal{H}}_T^{(0, a)}$ $\frac{1}{6\tau} J_1 (I_x + 2I_y + I_z)$	$\frac{1}{6\tau} J_1 (I_x + I_z)$
$\bar{\mathcal{H}}_{TO}^{(1, a)}$ $\frac{1}{6} J_2 \sum_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi}) (I_{xi} - I_{yi})$	$\frac{1}{6} \sum_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi}) \times$ $\times [3J_1 (I_{xi} - I_{zi}) - J_2 I_{yi}]$
$\bar{\mathcal{H}}_{TD}^{(1)}$ 0	0

Четырехимпульсный цикл (WHN-4); $t_c = 6\tau$		Восьмиимпульсный цикл (MREV-8); $t_c = 12\tau$	
$\overline{\mathcal{H}}_0^{(0)}$	$\frac{1}{6\tau} [(-\delta_x + \delta_{-x}) I_x + (\delta_y - \delta_{-y}) I_z]$	$\frac{1}{6\tau} (-\delta_x + \delta_{-x}) I_x$	
$\overline{\mathcal{H}}_{\delta D}^{(1)}$	$\frac{1}{2} \sum_{i < j} A_{ij} [(\delta_x + \delta_{-x}) \times (I_{yi} I_{zj} + I_{zi} I_{yj}) + (\delta_y + \delta_{-y}) (I_{xi} I_{yj} + I_{yi} I_{xj})]$	0	
$\overline{\mathcal{H}}_{\delta O}^{(1)}$	$-\frac{1}{6} \sum_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi}) \times$	$\frac{1}{6} \sum_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi}) \times$	
$\overline{\mathcal{H}}_e^{(0)}$	$\times [(\delta_x + \delta_{-x}) I_{zi} + (\delta_y + \delta_{-y}) I_{yi}]$	$\times [-2\delta_{-x} I_{zi} + (\delta_y - \delta_{-y}) I_{yi}]$	
$\overline{\mathcal{H}}_{eO}^{(1)}$	0	0	
$\overline{\mathcal{H}}_{eD}^{(1)}$	$-\frac{1}{3} \sum_i \varepsilon_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi}) \times$	$-\frac{1}{3} \sum_i \varepsilon_i (\Delta\omega + \omega_0 \sigma_{zzi}) I_{zi}$	
$\overline{\mathcal{H}}_{eD}^{(1) e)}$	$\times (I_{yj} + I_{zi})$		
	$\sum_{i < j} \varepsilon_i A_{ij} [I_{yi} (I_{xj} + I_{zj}) + (I_{xi} + I_{zi}) I_{yj}]$	0	
$\overline{\mathcal{H}}_d^{(0) ж)}$	$-\frac{\omega_s t_w}{3\tau} \frac{1}{b} \exp[-6n/b] (2I_x + I_z)$	$\frac{\omega_s t_w}{\tau} \frac{1}{b^2} \exp[-12n/b] (2I_x + I_z)$	
(n-й цикл)			
$\overline{\mathcal{H}}_{dD}^{(1) ж)}$	$\omega_s t_w [1 + (-1 + 3/b) \times$	$(3\omega_s t_w/b) \exp[-12n/b] \times$	
(n-й цикл)	$\times \exp(-6n/b) \sum_{i < j} A_{ij} [I_{yj} (I_{xj} + I_{zj}) + (I_{xi} + I_{zi}) I_{yj}]$	$\times \sum_{i < j} A_{ij} [I_{yi} (I_{xj} + I_{zj}) + (I_{xi} + I_{zi}) I_{yj}]$	

а) $a = (3t_w/t_c) (4/\pi - 1)$; предполагается, что импульсы 90-градусные (см., однако, § 5 настоящей главы).

б) Угол поворота импульсов β_0 следует выбирать в соответствии со скажностью (см. § 5 настоящей главы).

в) Этот расчет сделан в предположении, что ядра являются химически и геометрически эквивалентными.

г) $\overline{\mathcal{H}}_{DO}^{(2)} = (t_c^2/648) \{ -3\Delta\omega [\mathcal{H}_D^{(x)}, [\mathcal{H}_D^{(y)}, I_x]] - 3\Delta\omega [\mathcal{H}_D^{(z)}, [\mathcal{H}_D^{(x)}, I_y]] + (\Delta\omega)^2 [I_y + I_z, [\mathcal{H}_D^{(y)}, I_x]] + (\Delta\omega)^2 [4I_x + 3I_y + I_z, [\mathcal{H}_D^{(x)}, I_y]] + i(\Delta\omega)^2 [\mathcal{H}_D^{(x)}, I_x] - i(\Delta\omega)^2 [\mathcal{H}_D^{(x)}, I_y] + i(\Delta\omega)^2 [\mathcal{H}_D^{(x)}, I_z] \}$.

$$д) I_1 = \int_0^{t_w} \omega_T(t) (\sin \omega_1 t - \cos \omega_1 t) dt; \quad I_2 = \int_0^{t_w} \omega_T(t) (\sin \omega_1 t + \cos \omega_1 t) dt$$

е) Предполагается, что частота ω_1 в шкале молекулярных размеров постоянна.

ж) $\overline{\mathcal{H}}_d^{(0)}$ (n-й цикл) = $\overline{\mathcal{H}}_d^{(0)} [nt_c \rightarrow (n+1)t_c]$. Аналогичное условие налагается также на $\overline{\mathcal{H}}_{dD}^{(1)}$. Экспоненциальный спад $\omega_{PC}(t)$ с постоянной времени $b\tau$; предполагается, что $b \gg 1$.

Используя выражения (3.130) для C_0 и C_1 при $\kappa = 2$, можно вычислить ΔS в эксперименте WHH-4 для различных скважностей δ или оптимального угла поворота β_0 . Результаты такого расчета $|\Delta S|$ в зависимости от δ и β_0 соответственно представлены на фиг. 3.30. С увеличением скважности ΔS , хотя и незначительно, но изменяется.

Рассматривавшийся до сих пор эффект неоднородности поля H_1 обращается в нуль при точном резонансе ($\Delta\omega = 0$).

б. Влияние связи между неоднородностью поля H_1 при точной настройке на резонанс и дипольными взаимодействиями

Рассмотрим, как неоднородность поля H_1 передается усредненным дипольным взаимодействиям.

Этот факт анализировался Пфайфером с сотр. [86] и другими [72, 74, 85]. Процедура аналогична рассмотренной выше и основана на применении выражения (3.160). Вновь рассмотрим в качестве примера последовательность WHH-4. Поскольку при угле поворота импульса $\beta = \beta_0$ гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_D^{(0)} = 0$, то для полного дипольного масштабного множителя получим в соответствии с выражением (3.160)

$$S_{\text{полн}} = \left[\text{Sp} \left\{ \left(\frac{d}{d\beta} \bar{\mathcal{H}}_D \right)^2 \right\} / \text{Sp} \left\{ \bar{\mathcal{H}}_D^2 \right\} \right]^{1/2} \varepsilon_i = \Delta D \varepsilon_i,$$

где

$$\Delta D = \left[\left(\frac{d}{d\beta} D_0 \right)_{\beta_0}^2 + \left(\frac{d}{d\beta} D_1 \right)_{\beta_0}^2 \right]^{1/2}. \quad (3.162)$$

Параметр связи дипольного взаимодействия ΔD с неоднородностью поля H_1 был вычислен для эксперимента WHH-4 ($\kappa = 2$) с помощью выражений (3.129), (3.162) и представлен в зависимости от β_0 на фиг. 3.30. Отметим, что параметр ΔD по величине близок к ΔS — параметру связи между расстройкой от резонанса и неоднородностью поля H_1 . В эксперименте WHH-4 следует учитывать оба этих эффекта; они могут резко ограничивать разрешение.

Легко показать, что неоднородность поля H_1 не влияет на средний дипольный гамильтониан в случае последовательностей HW-8 и MREV-8 [72, 83, 85] в пределе $\delta = 0$, $\beta = \pi/2$ (см. табл. 3.4). По утверждению создателей последовательности MREV-8 отмеченный выше факт наряду с малой связью с расстройкой делает эту последовательность предпочтительнее остальных. Однако если $\delta \neq 0$, то влияние неоднородности поля H_1 начинает сказываться.

Для последовательности WHH-4 вклады от связи между неоднородностью поля H_1 и дипольным взаимодействием в пределе $\delta = 0$, $\beta_0 = \pi/2$ имеют следующий вид:

$$\bar{\mathcal{H}}_D^0(\varepsilon_i) = -i \sum_i \frac{1}{3} \varepsilon_i [\mathcal{H}_{Dz}, (I_{xi} - I_{yi})], \quad (3.163a)$$

$$\bar{\mathcal{H}}_D^{(1)}(\varepsilon_i) = \tau \sum_i \frac{1}{3} \varepsilon_i [\mathcal{H}_{Dx}, [(I_{xi} - I_{yi}), \mathcal{H}_{Dz}]]. \quad (3.163б)$$

Мы пренебрегаем вкладом от ε_i в $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ и для $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ в случае последовательностей WHH-4, HW-8 и MREV-8 все еще исходим из выражения

$$\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} = \frac{\tau^2}{18} [(\mathcal{H}_{Dx} - \mathcal{H}_{Dy}), [\mathcal{H}_{Dy}, \mathcal{H}_{Dx}]]. \quad (3.163в)$$

Используя гауссово распределение для поля H_1 [выражение (3.158)] со вторым моментом M_2 за счет неоднородности поля H_1 , Пфайфер с сотр. [86] получили для среднего второго момента различных многоимпульсных экспериментов следующие выражения:

$$\bar{M}_2^{\text{WHH-4}} = \frac{2}{9} M_2 \left[M_2 + \frac{1+C_0}{2} M_4 \tau^2 \right] + \frac{C_1}{324} M_6 \tau^4 \quad (3.164)$$

и

$$\bar{M}_2^{\text{MREV-8}} = \bar{M}_2^{\text{HW-8}} = \frac{C_1}{324} M_6 \tau^4, \quad (3.165)$$

где M_2 , M_4 и M_6 — соответствующие моменты дипольного взаимодействия, а C_0 и C_1 — числа, определяемые формулами

$$C_0 = \frac{(I_z | \hat{\mathcal{H}}_{Dx} \hat{\mathcal{H}}_{Dz}^2 \hat{\mathcal{H}}_{Dx} | I_z)}{(I_x | \hat{\mathcal{H}}_{Dz}^4 | I_x)} \quad (3.166a)$$

и

$$C_1 = \frac{(I_z | \hat{\mathcal{H}}_D^{(2)2} | I_z)}{(I_x | \hat{\mathcal{H}}_{Dz}^6 | I_x)}. \quad (3.166б)$$

Используя следующие величины для CaF_2

$$M_2 = 1,23K^2; \quad M_4 = 3,56K^4; \quad M_6 = 15,7K^6;$$

$$C_0 = 0,668; \quad C_1 = 2,523; \quad K = \gamma^2 \hbar d^{-3},$$

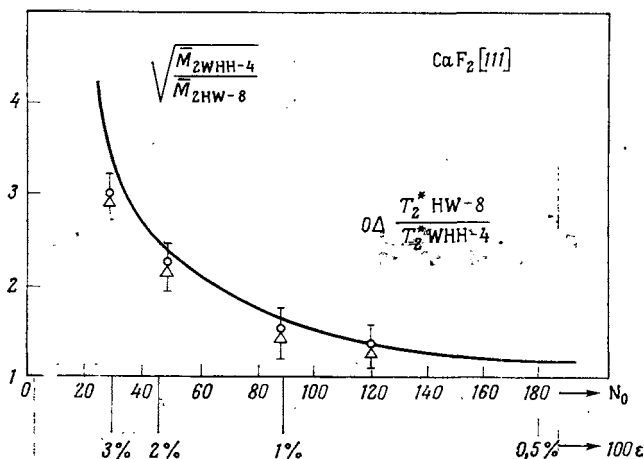
где d — постоянная решетки, и полагая поле H_0 параллельным направлению (111), мы получаем [86]

$$\bar{M}_2^{\text{WHH-4}} = M_2 (0,22M_2 + 0,217M_2^2 \tau^2) + 0,065M_2^3 \tau^4, \quad (3.167a)$$

$$\bar{M}_2^{\text{MREV-8}} = 0,065M_2^3 \tau^4. \quad (3.167б)$$

Эта зависимость последовательности WHH-4 от неоднородности поля H_1 при точной настройке на резонанс подтверждается на фиг. 3.31 для CaF_2 с ориентацией (111).

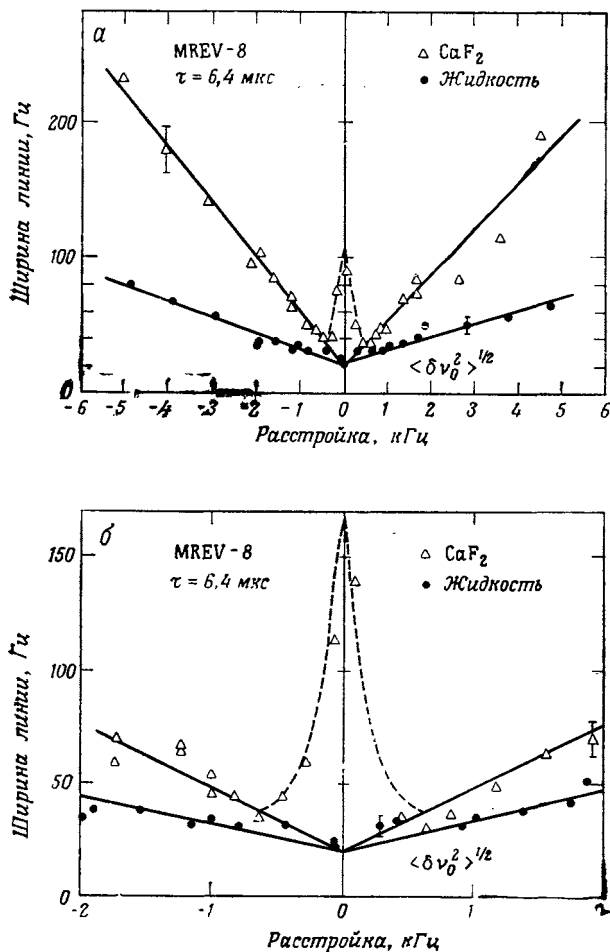
Полная зависимость последовательности MREV-8 от неоднородности поля H_1 представлена на фиг. 3.32. Отчетливо видно влияние неоднородности поля H_1 при расстройке и при точном



Фиг. 3.31. Влияние относительной неоднородности поля $H_1(\epsilon)$ на время затухания T_2^* в экспериментах HW-8 и WHH-4 (Пфайфер с сотр. [86]). Теоретическая кривая (сплошная) относится к измененному отношению вторых моментов, обсуждавшемуся в тексте. N_0 — мера неоднородности поля H_1 , определяемая выражением (3.1596).

резонансе. Подробное обсуждение этих вопросов дано Гэрроуэем и др. [72].

Прочие несовершенства импульсов можно исследовать аналогичным образом. Это, действительно, было проделано рядом авторов [72, 74, 85, 87]. Здесь мы будем следовать глубокой работе Рима, Эллемана, Шрайбера и Возна [85]. Несмотря на то что неоднородность поля H_1 не нарушает условия цикличности во всех многоимпульсных экспериментах, это может не относиться к другим несовершенствам импульсов, таким, как импульсные переходные процессы, неправильная регулировка фазы, ошибки в настройке длительности импульса. В дальнейшем предполагается, что нарушение условия цикличности слабое в том смысле, что гамильтониан РЧ поля $\mathcal{H}_1(t)$ можно разделить на главный член $\mathcal{H}_1^{(0)}(t)$, все еще удовлетворяющий условию цикличности и представляющий «идеальную» часть РЧ импульса, и малый член $\mathcal{H}_1^{(1)}(t)$, характеризующий «неидеальную»



Фиг. 3.32. *a* — зависимость ширины линии ядер ^{19}F в CaF_2 ($H_0 \parallel [111]$) и в CF_3COOH от расстройки от резонанса для последовательности MREV-8 (Мэнсфилд с сотр. [72]); *б* — поведение вблизи резонанса. Ширина линии определена здесь как полная ширина на половине высоты сигнала, наблюдаемого в многоимпульсном эксперименте. $\langle \delta v_0^2 \rangle^{1/2}$ — ширина линии, обуславливаемая неоднородности постоянного магнитного поля.

часть гамильтониана $\mathcal{H}_1(t)$, т. е.

$$\mathcal{H}_1(t) = \mathcal{H}_1^0(t) + \mathcal{H}_1^1(t). \quad (3.168)$$

Предположим, что

$$\|\mathcal{H}_1^0(t)\| \gg \|\mathcal{H}_1^1(t)\|$$

и объединим $\mathcal{H}_1^1(t)$ с гамильтонианом взаимодействия $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$. Теперь идеальные импульсы действуют на комбинированный гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{внутр}} + \mathcal{H}_1^1(t)$, и к $\mathcal{H}_{\text{внутр}}(t) + \mathcal{H}_1^1(t)$ можно применить теорию когерентного усреднения. В общем случае в многоимпульсных экспериментах присутствуют различные несовершенства, поэтому $\mathcal{H}_1^1(t)$ можно представить в виде суммы

$$\mathcal{H}_1^1(t) = \sum_k \mathcal{H}_k(t),$$

где k означает следующее:

P — ошибка в регулировке фазы,

T — импульсные переходные процессы,

δ — ошибка в регулировке длительности импульсов,

ε — ошибка, вызванная неоднородностью РЧ поля H_1 ,

O — расстройка от резонанса.

Тогда средний гамильтониан принимает вид

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^{(0)} = \bar{\mathcal{H}}_O^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}_D^{(0)} + \sum_k \bar{\mathcal{H}}_k^{(0)}, \quad (3.169a)$$

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^{(1)} = \bar{\mathcal{H}}_O^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}_D^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}_{OD}^{(1)} + \sum_k (\bar{\mathcal{H}}_{Ok}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}_{Dk}^{(1)}), \quad (3.169b)$$

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^{(2)} = \bar{\mathcal{H}}_O^{(2)} + \bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} + \bar{\mathcal{H}}_{OD}^{(2)} + \sum_k (\bar{\mathcal{H}}_{Ok}^{(2)} + \bar{\mathcal{H}}_{Dk}^{(2)}). \quad (3.169v)$$

Обозначения говорят здесь сами за себя, например $\mathcal{H}_{Ok}^{(1)}$ — поправка первого порядка для связи между расстройкой от резонанса и k -м несовершенством $\mathcal{H}_k(t)$. Поскольку на практике несовершенства импульсов $\mathcal{H}_1^1(t)$ намного меньше, чем спинные взаимодействия $\mathcal{H}_{\text{внутр}}$, то мы отбросим перекрестные члены между двумя гамильтонианами, связанными с несовершенствами. Однако если предполагается, что эти члены важны, то их можно добавить. В табл. 3.3 и 3.4, составленных Римом и др. [85], даны средние гамильтонианы взаимодействия, обусловленные различными несовершенствами импульсов для следующих многоимпульсных последовательностей:

$$\text{MW-4: } (-\tau - P_x - 2\tau - P_x - 2\tau - P_x - 2\tau - P_x - \tau)_n,$$

$$\text{MW-2: } (-\tau - P_x - 2\tau - P_x - \tau)_n,$$

$$\text{WHN-4: } (-\tau - P_x - \tau - P_y - 2\tau - P_y - \tau - P_x - \tau)_n,$$

$$\text{MREV-8: } (-\tau - P_x - \tau - P_y - 2\tau - P_y - \tau - P_x - 2\tau - P_x - \\ - \tau - P_y - 2\tau - P_y - \tau - P_x - \tau)_n.$$

Эти последовательности являются наиболее важными в многоимпульсном ЯМР. Последовательность MW-4 обычно применяется с жидкими образцами для точной настройки длительности импульса и для измерения неоднородности поля H_1 , в то время как последовательность MW-2 позволяет точно отрегулировать 180-градусный фазовый сдвиг между двумя импульсами. Последовательности WHH-4 и MREV-8 являются наиболее известными и эффективными последовательностями, обеспечивающими сужение линии в твердых телах и подавляющими дипольное и квадрупольное взаимодействия.

Из-за различных несовершенств импульсов, таких, как неоднородности поля $H_1(\epsilon)$, искажение формы и амплитуды импульса (δ), ошибки в настройке фазы (Φ), фазовые переходные эффекты ($\omega_I(t)$, $\omega_T(t)$), гамилтониан импульса вдоль оси x , например, принимает вид [85]

$$\mathcal{H}_I(t) = -\omega_I I_x - \sum_i \frac{\epsilon_i}{t_w} I_{xi} - \frac{\delta_x}{t_w} I_x - \omega_I \Phi_x I_y - \omega_I(t) I_x + \omega_T(t) I_y. \quad (3.170)$$

Здесь предполагается выполнение следующих условий:

$$\left| \frac{\epsilon_i}{t_w} \right|; \left| \frac{\delta_x}{t_w} \right|; |\Phi_x \omega_I|; |\omega_I(t)|; |\omega_T(t)| \ll |\omega_I|. \quad (3.171)$$

Заметим снова, что здесь мы имеем дело с РЧ импульсами, близкими к δ -импульсам. Весь подход, однако, можно легко распространить на импульсы произвольной ширины. В выражении (3.170) идеальный импульс вдоль оси x представлен как $\omega_I I_x$, в то время как ϵ_i учитывает отклонение угла поворота в месте расположения i -го ядра от 90° , вызванное неоднородностью поля H_1 , причем

$$\sum_i \epsilon_i = 0;$$

δ_x — ошибка в регулировке амплитуды или длительности импульса; Φ_x — ошибка в регулировке фазы импульса; $\omega_I(t)$ — разность между амплитудами синфазной компоненты реального импульса и идеального РЧ импульса, подчиняющаяся условию

$$\int_0^{t_w} dt \omega_I(t) = 0.$$

Влияние различных несовершенств импульсов на отмеченные выше многоимпульсные последовательности весьма детально разобрано Римом и др. в работе [85], с которой мы рекомен-

дую познакомились заинтересованному читателю. Детальное рассмотрение различных несовершенств импульсов проведено также Хеберленом [29].

§ 8. Разрешение, достигаемое в многоимпульсных экспериментах

Один из важнейших вопросов связан с разрешением, которого можно достичь в заданном многоимпульсном эксперименте [63, 64, 72, 74, 88, 89]. Как показано в предыдущем параграфе, разрешающая способность последовательностей, используемых для сужения линии, может быть значительно снижена из-за несовершенств импульсов. Несмотря на то, что все типы многоимпульсных последовательностей, сужающих линию, построены таким образом, чтобы дипольное и квадрупольное взаимодействия усреднялись до нуля, остающиеся поправочные члены, такие, как $\overline{\mathcal{H}}_D^{(2)}$, и более высоких порядков могут ограничивать разрешение даже в случае идеальных РЧ импульсов. Вопрос о том, какой из множества возможных гамильтонианов, перечисленных в табл. 3.3 и 3.4 предыдущего параграфа, дает основной вклад, должен изучаться в отдельности для каждого конкретного случая. Здесь мы изложим общий подход к данной проблеме разрешения и обсудим несколько характерных примеров. Средний гамильтониан взаимодействия в многоимпульсном эксперименте в общем виде можно представить [63, 64] следующим образом:

$$\overline{\mathcal{H}}_{\text{внутр}} = \mathbf{F}_0 + t_c \mathbf{F}_1 + t_c^2 \mathbf{F}_2 + \dots, \quad (3.172)$$

где $\mathbf{F}_0$, $\mathbf{F}_1$, $\mathbf{F}_2$ и т. д. — различные вклады за счет поправочных членов нулевого, первого и второго порядков в соответствии с разложением Магнуса.

Откликом системы ядерных спинов на действие среднего гамильтониана взаимодействия $\overline{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}$ является затухание намагниченности $G(t)$ и осцилляция. Гамильтониан сдвига не вносит вклада в постоянную времени затухания T_2^* , в то время как дипольное взаимодействие и перекрестная связь между дипольным и сдвиговым взаимодействиями, включая неоднородность поля H_1 , непосредственно ответственны за спад намагниченности. Гамильтониан $\overline{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}$ в выражении (3.172) может включать эти взаимодействия. В идеальном эксперименте по сужению линии обычно имеем $\mathbf{F}_0 = \mathbf{F}_1 = 0$, откуда в качестве главного поправочного члена остается

$$\overline{\mathcal{H}}_{\text{внутр}} = t_c^2 \mathbf{F}_2. \quad (3.173)$$

Согласно (3.173), можно было бы считать, что временной масштаб функции затухания просто умножается на t_c^2 и приводит к времени затухания $T_2^* \sim t_c^{-2}$. Последний вывод является ошибочным, хотя начало затухания и может зависеть от t_c^2 .

Для описания всего затухания применим теорию формы линии, обсуждавшуюся в гл. 3 и приложении Д. Там мы показали, что точный вывод на основе уравнения Лиувилля — Неймана при определенных условиях ведет к уравнению

$$\frac{d}{dt} G(t) = - \int_0^t dt' K(t-t') G(t'),$$

где «функцию памяти» $K(t-t')$ можно заменить ее приближенным выражением. Поскольку постоянная времени затухания T_2^* в многоимпульсных экспериментах обычно длиннее, чем время цикла t_c , применим предел «короткой корреляции», т. е. предположим, что время корреляции функции $K(t-t')$ — величина порядка $t_c \ll T_2^*$. В этом случае имеем экспоненциальный спад, или лоренцеву форму линии [см. выражение (3.32a)], и

$$\frac{1}{T_2^*} = \int_0^\infty d\tau K(\tau).$$

Близость формы линии, наблюдаемой в многоимпульсных экспериментах, к лоренцевой подтверждена экспериментально. Как показано в § 3 настоящей главы [выражение (3.38)], для ширины линии имеем

$$\delta = \frac{1}{T_2^*} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{M_2}{\mu - 1} \right]^{1/2}, \quad (3.174)$$

где, как обычно в многоимпульсных экспериментах,

$$\mu = M_4/M_2^2 \gg 1.$$

Взяв средний гамильтониан в виде, задаваемом выражением (3.172), определим следующие «многоимпульсные моменты»:

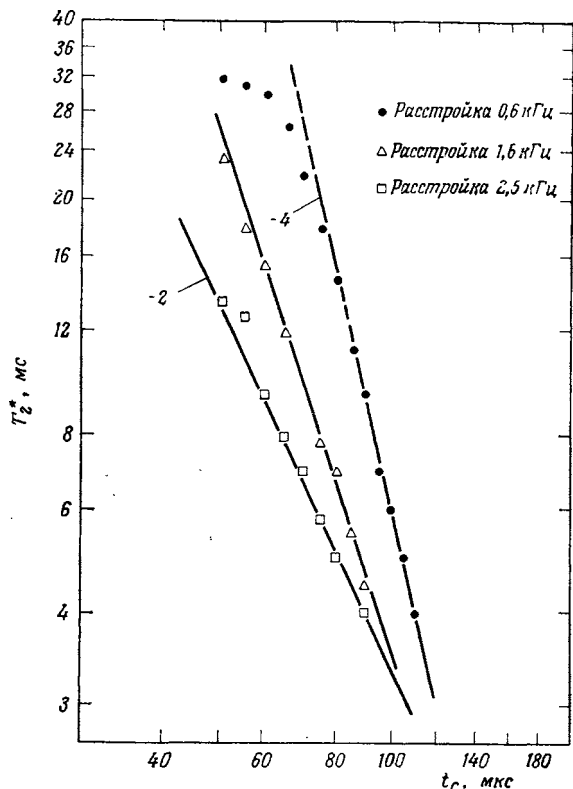
$$\begin{aligned} M_2^* &= \frac{\langle I_\mu | \hat{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^2 | I_\mu \rangle}{\langle I_z | I_z \rangle}, \\ M_4^* &= \frac{\langle I_\mu | \hat{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}^4 | I_\mu \rangle}{\langle I_z | I_z \rangle}, \end{aligned} \quad (3.175)$$

где соответственно нужно выбрать подходящую компоненту I_μ . Используя теперь (3.174) и (3.173), для времени спада T_2^* в

многоимпульсной последовательности получаем общее выражение в виде

$$\frac{1}{T_2^*} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{M_2^{*3}}{M_4^*} \right]^{1/2}. \quad (3.176)$$

где $\mu - 1$ заменено на μ , так как $\mu \gg 1$.



Фиг. 3.33. Зависимость временной постоянной затухания T_2^* в CaF_2 , наблюдавшаяся в импульсном эксперименте MREV-8, от времени цикла t_c для трех различных значений расстройки от резонанса (Рим и сотр. [37]).

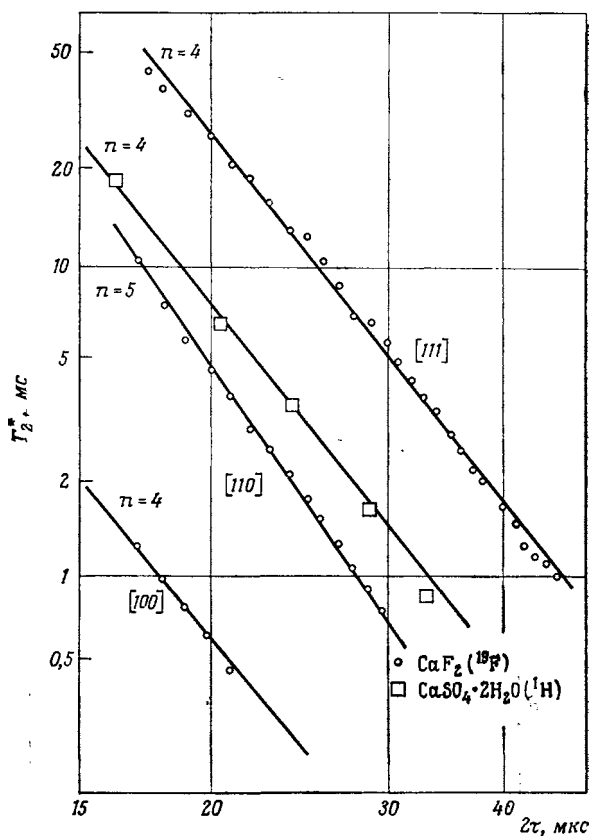
Обсудим теперь некоторые частные случаи.

$$1) \bar{\mathcal{H}}_D = t_c^2 F_2.$$

Этот случай имеет место, например, в последовательностях WHH-4, HW-8 и MREV-8 при точном резонансе.

Отсюда сразу следует

$$M_2^* = at_c^4 \quad \text{и} \quad M_4^* = bt_c^8, \quad (3.177)$$



Фиг. 3.34. Зависимость времени затухания T_2^* от интервала между импульсами 2τ в различных многоимпульсных экспериментах MW-4 (по Эрнсту и др. [80—82]).

где

$$a = \frac{(I_\mu | \hat{F}_2^2 | I_\mu)}{(I_z | I_z)},$$

а

$$b = \frac{(I_\mu | \hat{F}_2^4 | I_\mu)}{(I_z | I_z)}.$$

В соответствии с выражением (3.176) время затухания T_2^* определяется выражением

$$\frac{1}{T_2^*} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{a^3}{b} \right]^{1/2} \cdot t_c^2. \quad (3.178)$$

Однако хорошо известно, что зависимость $1/T_2^*$ от t_c в многоимпульсных экспериментах колеблется в пределах от t_c^2 до t_c^5 , что наблюдалось экспериментально (фиг. 3.33).

Ниже будет показано, что именно этого результата следовало ожидать, если затухание определяется различными поправочными членами среднего гамильтониана.

$$2) \quad \bar{\mathcal{H}}_D = \mathbf{F}_0 + t_c^2 \mathbf{F}_2,$$

где

$$\mathbf{F}_0 = -\frac{1}{2} \mathcal{H}_{Dx}.$$

Этот случай имеет место, например, в последовательностях MW-2 и MW-4, для которых вклад нулевого порядка довольно велик.

Член $\mathbf{F}_2$ обычно представляется составляющей $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$ среднего дипольного гамильтониана. Однако в многоимпульсных экспериментах по сужению линии приведенное выше условие применимо также и при учете перекрестных членов между дипольным взаимодействием и неоднородностью поля H_1 , расстройкой от резонанса и т. п. Шмидель [88], Эрнст с сотр. [89] и др. [72, 74] подробно рассмотрели упомянутые эффекты.

В общем случае получаем

$$M_2^* = a_0 + a_1 t_c^2 + a_2 t_c^4, \quad (3.179)$$

где

$$a_0 = (I_\mu | \hat{\mathbf{F}}_0^2 | I_\mu) / (I_z | I_z),$$

$$a_1 = (I_\mu | \hat{\mathbf{F}}_0 \hat{\mathbf{F}}_2 | I_\mu) / (I_z | I_z),$$

$$a_2 = (I_\mu | \hat{\mathbf{F}}_2^2 | I_\mu) / (I_z | I_z),$$

и

$$M_4^* = C_0 + C_1 t_c^2 + C_2 t_c^4 + C_3 t_c^6 + C_4 t_c^8, \quad (3.180)$$

где

$$C_0 = \text{Sp} \{k_0^2\} / \text{Sp} \{I_z^2\}; \quad C_1 = 2 \text{Sp} \{k_0 k_1\} / \text{Sp} \{I_z^2\},$$

$$C_2 = \text{Sp} \{(2k_0 k_2 + k_1^2)\} / \text{Sp} \{I_z^2\},$$

$$C_3 = 2 \text{Sp} \{k_1 k_2\} / \text{Sp} \{I_z^2\},$$

$$C_4 = \text{Sp} \{k_2^2\} / \text{Sp} \{I_z^2\},$$

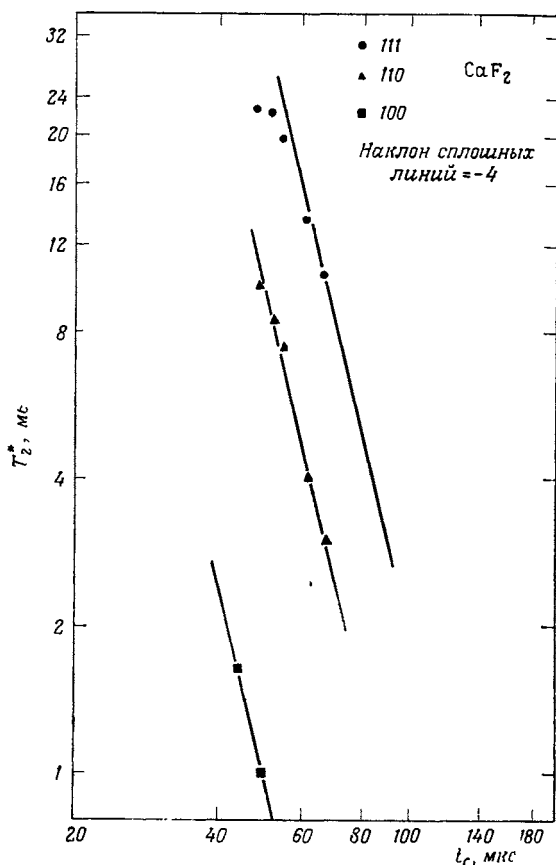
а коммутаторы определяются выражениями

$$k_0 = \hat{\mathbf{F}}_0^2 I_\mu,$$

$$k_1 = (\hat{\mathbf{F}}_0 \hat{\mathbf{F}}_2 + \hat{\mathbf{F}}_2 \hat{\mathbf{F}}_0) I_\mu,$$

$$k_2 = \hat{\mathbf{F}}_2^2 I_\mu.$$

Подставляя M_2^* и M_4^* в выражение (3.176), приходим к различным зависимостям T_2^* от t_c вплоть до t_c^6 , что связано с относительной величиной коэффициентов a_i и C_i .



Фиг. 3.35. Зависимость времени затухания T_2^* в CaF_2 от продолжительности цикла t_c , наблюдавшаяся в импульсном эксперименте MREV-8 при различных ориентациях магнитного поля (Рим и сотр. [37]).

Обсудим подробнее последовательность MW-2 с чередованием фазы, для которой

$$\mathbf{F}_0 = -\frac{1}{2}\mathcal{H}_{Dx}; \quad \mathbf{F}_2 = \frac{1}{192}[(\mathcal{H}_{Dy} - \mathcal{H}_{Dx}), [\mathcal{H}_{Dy}, \mathcal{H}_{Dz}]]. \quad (3.181)$$

Поскольку $[\mathcal{H}_{Dx}, I_x] = 0$, то $a_0 = a_1 = 0$, откуда $M_2^* = a_2 t_c^4$.

По той же причине имеем $k_0 = 0$ и $C_0 = C_1 = 0$, и в качестве основного члена остается

$$C_2 = \text{Sp} \{ [\mathbf{F}_0, [\mathbf{F}_2, I_x]]^2 / \text{Sp} \{ I_z^2 \}$$

$$M_4^* = C_2 t_c^4. \quad (3.182)$$

Подставляя M_2^* и M_4^* в выражение (3.176), имеем

$$\frac{1}{T_2^*} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{a_2^3}{C_2} \right]^{1/2} t_c^4. \quad (3.183)$$

Последнее было подтверждено экспериментально, как можно видеть из фиг. 3.34 и 3.35. В многоимпульсных экспериментах по сужению линии, однако, трудно разделить вклады в уширение линии от различных несовершенств импульсов, чтобы теоретически предсказать характер зависимости T_2^* от t_c . В то же время из зависимости T_2^* от t_c можно получить некоторые указания на то, вклад от каких членов является значительным.

§ 9. Эксперименты по сужению линии в системе координат, вращающейся под магическим углом

Для полноты изложения мы коснемся вкратце второго класса экспериментов по сужению линии. Эти эксперименты эквивалентны рассмотренному в § 5 гл. 2 методу вращения образца «под магическим углом» с той лишь разницей, что вращение совершается в спиновом пространстве. Преимуществом последнего является то, что все анизотропии в гамильтониане сдвига сохраняются и в то же время оказывается возможным очень быстрое «вращение» просто путем наложения магнитных полей, а не реально движущихся элементов. На фиг. 3.36 показано, каким образом можно этого добиться. Гамильтониан внешнего поля $\mathcal{H}_1(t)$ во вращающейся системе координат должен быть пропорционален оператору $I_{111} = (I_x + I_y + I_z)/\sqrt{3}$. Одним из способов получения этого поля является применение расстрой-ки от резонанса для поля H_1 на величину $\Delta\omega$, т. е.

$$\mathcal{H}_1 = \Delta\omega I_z + \omega_1 I_x = \omega_e (I_z \cos \vartheta + I_x \sin \vartheta), \quad (3.184)$$

где

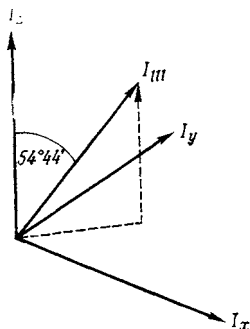
$$\omega_e^2 = \Delta\omega^2 + \omega_1^2$$

и

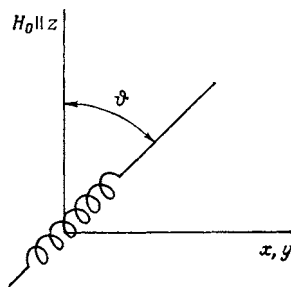
$$\text{tg } \vartheta = \frac{\omega_1}{\Delta\omega}.$$

Угол θ можно легко отрегулировать так, чтобы удовлетворялось условие магического угла $\operatorname{tg} \theta = \sqrt{2}$.

Этот способ применялся Ли и Голдбургом (LG) [90] для получения затянутого спада свободной индукции в твердом теле. Заметим, однако, что в данном случае чередование фазы не представляется возможным, ибо инверсия фазы у ω_1 не обращает гамильтониана $\mathcal{H}_1$. Даже применение поля H_1 ниже резонанса ($-\Delta\omega$) не отвечает обращению фазы, поскольку две



Фиг. 3.36. Наглядное изображение оператора I_{III} в спиновом пространстве.



Фиг. 3.37. Устройство наклоненной катушки для наведения РЧ поля и видео-поля в одной и той же катушке для проведения экспериментов под магическим углом во вращающейся системе координат.

различные системы отсчета, участвующие в эксперименте, в общем случае не являются когерентными. Одним способом для достижения этой цели является применение постоянного «видео»-поля в направлении z таким образом, чтобы оно отвечало расстройке от резонанса $+\Delta\omega$. Удобным способом для достижения этого является устройство с наклоненной катушкой, как показано на фиг. 3.37. Катушка образует угол θ с направлением поля H_0 , и в ней одновременно возбуждаются «видео»-поле H_v и РЧ поле H_1 .

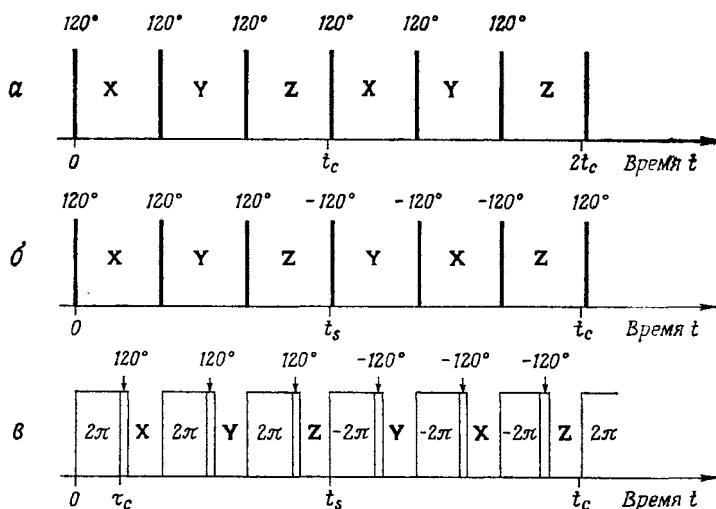
Соответствующими полями в направлениях z и x, y будут

$$H_z = H_v \cos \theta; \quad H_{x, y} = H_1 \sin \theta.$$

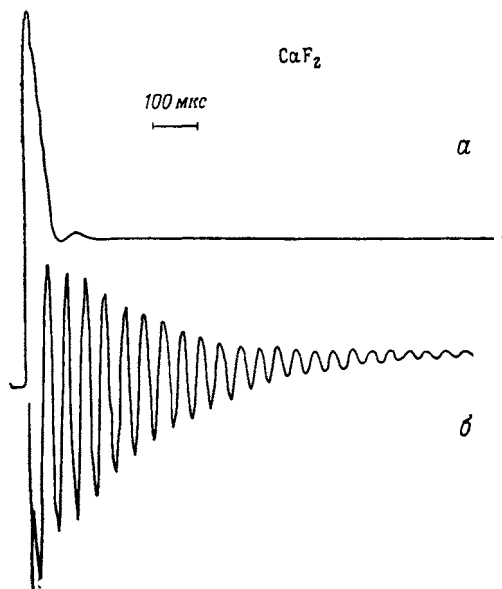
Условие магического угла теперь легко удовлетворяется:

$$\operatorname{tg} \theta_m = \frac{H_{x, y}}{H_z} = \frac{H_1}{H_v} \operatorname{tg} \theta = \sqrt{2}.$$

На практике θ обычно выбирают равным 45° . Хеберлен и Уо [12] осуществили модификацию эксперимента LG путем применения к CaF_2 последовательности 120-градусных импульсов под



Фиг. 3.38. Временное распределение импульсов при трех различных экспериментах под магическим углом в спиновом пространстве. α — трехимпульсный цикл; β — шестиимпульсный цикл; в — «гнездовые» циклы (см. [69]).



Фиг. 3.39. α — затухание Блоха; β — затухание в трехимпульсном эксперименте под магическим углом (см. фиг. 3.38, α) для сигнала от ядер ^{19}F в CaF_2 (Хеберлен и Уо [12]).

магическим углом, как схематически показано на фиг. 3.38, а. Пропагатор одного цикла можно сразу записать в виде

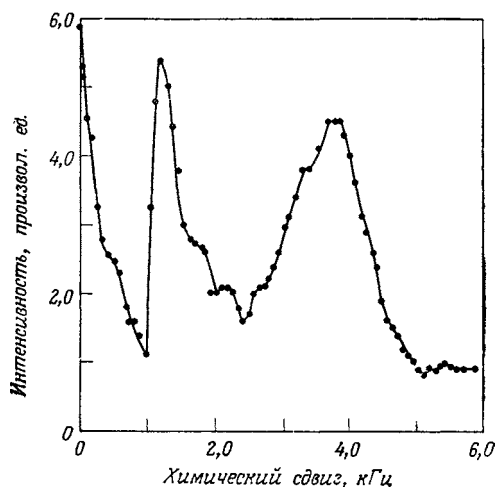
$$L(t_c) = [X, Y, Z], \quad (3.185)$$

причем

$$\bar{\mathcal{H}}^{(0)} = \frac{1}{3} (X + Y + Z),$$

как и в любом многоимпульсном эксперименте по сужению линии, т. е. $\bar{\mathcal{H}}_D^{(0)} = 0$.

Таким образом, в этой последовательности для твердых тел достигается сужение линии, что демонстрируется на фиг. 3.39.



Фиг. 3.40. Спектр ядер ^{19}F , наблюдавшийся в твердом сополимере тетрафторэтилена и перфторметилвинилового эфира на частоте 54 МГц при использовании эксперимента с «гнездовыми» циклами при вращении под магическим углом в соответствии с фиг. 3.38, в (см. [69]). Узкий пик относится к быстро вращающейся группе OCF_3 .

Очевидно, однако, что этот цикл не обладает симметрией отражения и, естественно, ни первый поправочный член $\bar{\mathcal{H}}^{(1)}$, ни в особенности $\bar{\mathcal{H}}_D^{(1)}$ не равны нулю, чем объясняется разрушение спада на фиг. 3.39. Поэтому Хеберлен и Уо [12] предложили использовать циклы LG с поочередным обращением фазы с целью уменьшения первого поправочного члена $\bar{\mathcal{H}}^{(1)}$. Это достигается во второй последовательности на фиг. 3.38, б. Ведущим поправочным членом к среднему гамильтониану дипольного взаимодействия будет тогда $\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)}$, который можно легко

получить, как и для других многоимпульсных экспериментов, в виде

$$\bar{\mathcal{H}}_D^{(2)} = \frac{\tau^2}{18} [(\mathcal{H}_{Dy} - \mathcal{H}_{Dx}), [\mathcal{H}_{Dx}, \mathcal{H}_{Dy}]]. \quad (3.186)$$

Масштабный множитель S в этих экспериментах, очевидно, равен $1/\sqrt{3}$. Для твердых образцов применялось несколько модификаций импульсных аналогов эксперимента LG [69]. Одна из таких последовательностей схематически представлена на фиг. 3.38, в. Идея, которая кроется за этими последовательностями, заключается в осуществлении быстрого цикла LG, соответствующего вращению на угол 2π вокруг направления (111) во вращающейся системе координат, перед каждым 120-градусным импульсом с целью более эффективного подавления поправочного члена второго порядка. «Окна» для наблюдения (X , Y , Z) «прецессируют» в том смысле, что усреднение дипольного взаимодействия достигается только внутри окон. Такое размещение полных циклов LG внутри «прецессирующих окон» успешно применялось к твердым телам, при этом достигалось значительное сужение линии. Пример приведен на фиг. 3.40. Для дальнейшего рассмотрения следует обратиться к работам [12, 69].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hahn E. L., Phys. Rev., **80**, 580 (1950).
2. Carr H. Y., Purcell E. M., Phys. Rev., **94**, 630 (1954).
3. Gill D., Meiboom S., Rev. Sci. Instr., **29**, 688 (1958).
4. Ostroff E. D., Waugh J. S., Phys. Rev. Lett., **16**, 1097 (1966).
5. Mansfield P., Ware D., Phys. Lett., **22**, 133 (1966).
6. Waugh J. S., Wang C. H., Phys. Rev., **162**, 209 (1967).
7. Mansfield P., Ware D., Phys. Rev., **168**, 318 (1968).
8. Mansfield P., Richards K. H. B., Ware D., Phys. Rev., **B1**, 2048 (1970).
9. Waugh J. S., Huber L. M., Haeberlen U., Phys. Rev. Lett., **20**, 180 (1968).
10. Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press: London, 1961. [Имеется перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
11. Goldman M., Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford University Press, London, 1970. [Имеется перевод: Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. — М.: Мир, 1972.]
12. Haeberlen U., Waugh J. S., Phys. Rev., **175**, 453 (1968).
13. Van Vleck J. H., Phys. Rev., **74**, 1168 (1948).
14. Zwanzig R., в книге «Lectures in Theoretical Physics», Interscience, New York, 1961.
15. Mori H., Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **34**, 399 (1965).
16. Mori H., Kawasaki K., Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **27**, 529 (1962).
17. Mori H., Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **33**, 423 (1965).
18. Lado F., Memory J. D., Parker G. W., Phys. Rev., **B4**, 1406 (1971).
19. Tjon J. A., Phys. Rev., **143**, 259 (1966).
20. Robertson B., Phys. Rev., **144**, 151 (1966).
21. Robertson B., Phys. Rev., **153**, 391 (1967).
22. Andersson P. W., Weiss P. R., Rev. Mod. Phys., **25**, 269 (1953).
23. Argyres P. N., Kelley P. L., Phys. Rev., **134**, A93 (1964).

24. Kivelson D., Ogan K., в книге «Advances in Magnetic Resonance», vol. 7, ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York — San Francisco — London, 1974, p. 71.
25. Parker G. W., Lado F., Phys. Rev., **B8**, 3081 (1973).
26. Parker G. W., Lado F., Phys. Rev., **B9**, 22 (1974).
27. Demco D., Tegenfeld J., Waugh J. S., Phys. Rev., **B11**, 4133 (1975).
28. Ellett J. D., Jr., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **51**, 2851 (1969).
29. Haeberlen U., в книге «Advances in Magnetic Resonance, Supplement 1», ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York — San Francisco — London, 1976. (Часть первая данной книги.)
30. Mansfield P., Journ. Phys. C: Solid State Phys., **4**, 1444 (1971).
31. Mansfield P., Orchard M. J., Stalker D. C., Richards K. H. B., Phys. Rev., **B7**, 90 (1973).
32. Stacey L. M., Vaughan R. W., Elleman D. D., Phys. Rev. Lett., **26**, 1153 (1971).
33. Griffin R. G., Ellett J. D., Mehring M., Bullitt J. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **57**, 2147 (1972).
34. Mehring M., Griffin R. G., Waugh J. S., Journ. Amer. Chem. Soc., **92**, 7222 (1970).
35. Mehring M., Griffin R. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **55**, 746 (1971).
36. Griffin R. G., Yeung H. N., LaPrade M. D., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **59**, 777 (1973).
37. Rhim W.-K., Elleman D. D., Vaughan R. W., Journ. Chem. Phys., **59**, 3740 (1973).
38. Vaughan R. W., Elleman D. D., Rhim W.-K., Stacey L. M., Journ. Chem. Phys., **57**, 5383 (1972).
39. Vaughan R. W., в книге «Annual Reviews in Materials Science», vol. 4, ed. R. A. Huggins, R. A. Bube, R. W. Roberts, Annual Reviews, Palo Alto, 1974.
40. Haeberlen U., Kohlschütter U., Chem. Phys., **2**, 76 (1973).
41. Haeberlen U., Kohlschütter U., Kempf J., Spiess H. W., Zimmermann H., Chem. Phys., **3**, 248 (1974).
42. Groseanu R., Achlama A. M., Haeberlen U., Spiess H. W., Chem. Phys., **5**, 119 (1974).
43. Achlama A. M., Kohlschütter U., Haeberlen U., Chem. Phys., **7**, 287 (1975).
44. Raber H., Brünger G., Mehring M., Chem. Phys. Lett., **23**, 400 (1973).
45. Haeberlen U., Schnabel P., Proceedings of the 18th Congress Ampere, eds. P. S. Allen, E. R. Andrew and C. A. Bates, Nottingham, 1974, p. 545.
46. Döhler H., Neubauer R., Schnabel B., Phys. Stat. Sol., **b65**, K141 (1974).
47. Schreiber L. B., Vaughan R. W., Chem. Phys. Lett., **28**, 586 (1974).
48. Van Hecke P., Weaver J. C., Neff B. L., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **60**, 1668 (1974).
49. Van Hecke P., Weaver J. C., Neff B. L., Waugh J. S., Proceedings of the First Specialized Colloquium Ampere, ed. J. W. Hennel, Krakov, Poland, 1973, p. 143.
50. Haubenreisser U., Schnabel B., Proceedings of the Specialized Colloquium Ampere, ed. J. W. Hennel, Krakow, Poland, 1973, p. 140.
51. Haubenreisser U., Schnabel B., Scheler G., Burghoff U., Müller R., Wilsch R., Phys. Stat. Sol., **a20**, K45 (1973).
52. Wilsch R., Burghoff U., Müller R., Rosenberger H., Scheler G., Pettig M., Schnabel B., Proceedings of the 18th Congress Ampere, eds. P. S. Allen, E. R. Andrew and C. A. Bates, Nottingham, 1974, p. 553.
53. Burghoff U., Scheler G., Müller R., Phys. Stat., Sol., **a25**, K31 (1974).
54. Mehring M., Raber H., Solid State Commun., **13**, 1637 (1973).
55. Karrrt O., Mehring M., в книге «NMR: Basic Principles and Progress», vol. 3, eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer, Berlin — Heidelberg — New York, 1971.

56. *Mehring M., Kotzur D., Kanert O.*, Phys. Stat. Sol., **b35**, K25 (1972).
57. *Kotzur D., Mehring M., Kanert O.*, Zs. Naturforsch., **28a**, 1607 (1973).
58. *Mehring M., Pines A., Rhim W.-K., Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **54**, 3239 (1971).
59. *Mehring M., Raber H., Sinning G.*, Proceedings of the 18th Congress Ampere, eds. P. S. Allen, E. R. Andrew and C. A. Bates, Nottingham, 1974, p. 35.
60. *Ackermann H., Fujara F.*, Spring meetingn of the DPG Freudenstadt, 1976.
61. *Fujara F.*, Diploma work, Heidelberg, 1975.
62. *Bloch F., Siegert A.*, Phys. Rev., **57**, 522 (1940).
63. *Wang C. H., Ramshow J. D.*, Phys. Rev., **B6**, 3253 (1972).
64. *Wang C. H.*, Journ. Chem. Phys., **59**, 225 (1973).
65. *Magnus W.*, Commun. Pure Appl. Math., **7**, 649 (1954).
66. *Pechukas P., Light F. C.*, Journ. Chem. Phys., **44**, 3897 (1966).
67. *Evans W. A. B.*, Ann. Phys. (New York), **48**, 72 (1968).
68. *Bialynicki-Birula I., Mielnik B., Plebanski J.*, Ann. Phys., **51**, 187 (1969).
69. *Mehring M., Waugh J. S.*, Phys. Rev., **B5**, 3459 (1972).
70. *Rhim W.-K., Pines A., Waugh J. S.*, Phys. Rev. Lett., **25**, 218 (1970).
71. *Rhim W.-K., Pines A., Waugh J. S.*, Phys. Rev., **B3**, 684 (1971).
72. *Garroway A. N., Mansfield P., Stalker D. C.*, Phys. Rev., **B11**, 121 (1975).
73. *Silberszyc W.*, Acta Phys. Satyr., **11**, 1111 (1970).
74. *Rhim W.-K., Ellemann D. D., Vaughan R. W.*, Journ. Chem. Phys., **58**, 1772 (1973).
75. *Mansfield P.*, Proceedings of the 17th Congress Ampere, ed. V. Hovi, Turku, 1972.
76. *Rose M. E.*, Elementary Theory of Angular Momentum, J. Wiley, New York, 1967.
77. *Brink D. M., Satchler G. R.*, Angular Momentum, Oxford University Press, 1968, p. 48.
78. *Mehring M.*, Zs. Naturforsch., **27a**, 1634 (1972); **28a**, 804 (1973).
79. *Mehring M.*, Rev. Sci. Instrum., **44**, 64 (1973).
80. *Ernst H., Fenzke D., Heink W.*, Proceedings of the First Specialized Colloque Ampere, ed. J. W. Hennel, Krakov, Poland, 1973, p. 119.
81. *Ernst H., Fenzke D., Heink W.*, W. Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Math.-Naturw., **R23**, 545 (1974).
82. *Haubenreisser U., Schnabel B.*, Proceedings of the 18th Congress Ampere, eds. P. S. Allen, E. R. Andrew and C. A. Bates, Nottingham, 1974, p. 551.
83. *Haeberlen U., Ellett J. D., Jr., Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **55**, 53 (1971).
84. *Pines A., Waugh J. S.*, Journ. Magn. Res., **8**, 354 (1972).
85. *Rhim W.-K., Elleman D. D., Schreiber L. B., Vaughan R. W.*, Journ. Chem. Phys., **60**, 4595 (1974).
86. *Lan N. Q., Pfeifer H., Schmiedel H.*, Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-Naturw., **R23**, 498 (1974).
87. *Fenzke D., Schmiedel H.*, Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-Naturw., **R23**, 519 (1974).
88. *Schmiedel H.*, Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-Naturw., **R23**, 506 (1974).
89. *Ernst H., Fenzke D., Heink W.*, Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-Naturw., **R23**, 530 (1974).
90. *Lee M., Goldberg W. I.*, Phys. Rev., **A140**, 1261 (1965).

4. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ДВОЙНОМУ РЕЗОНАНСУ

Существует много ядер, а именно ^{13}C , ^{15}N и т. д., которые могут дать ценную информацию об электронной структуре молекул. Гомоядерная дипольная связь между этими ядрами весьма слаба из-за их низкого естественного содержания, а связь их с такими распространенными ядрами, как протоны, можно подавить методами развязки, приводящими к спектру высокого разрешения.

Сигналы ЯМР, которые приходится наблюдать, являются крайне слабыми, во-первых, из-за низкого естественного содержания этих ядер, во-вторых, из-за их малого гироманнитного отношения и, в-третьих, вследствие обычно длинных времен спин-решеточной релаксации. Для оценки наблюдаемости этих сигналов потребуем выполнения следующих условий (в случае импульсных ЯМР экспериментов они будут вполне уместными):

а. Сигналы следует сравнивать в одинаковом постоянном магнитном поле H_0 .

б. Фактор добротности Q катушки с образцом и фактор заполнения должны быть одинаковыми при различных частотах.

в. Полоса пропускания детектора постоянна и меньше полосы пропускания резонансного контура.

г. Время измерения постоянно.

При выполнении отмеченных условий наблюдаемое отношение сигнала к шуму S/N зависит от спинового квантового числа I , гироманнитного отношения γ и числа спинов N [8] согласно формуле

$$S/N \sim I(I+1)N\gamma^{5/2}.$$

Отношение S/N можно повысить, если отбросить условие «г» и накапливать все больше и больше спектров, т. е., если увеличить время измерения. Введем нормированное время измерения T_N , представляющее собой время, требующееся для измерения, приводящего к такому же отношению S/N , какое получено для эквивалентного протонного образца. Если, кроме того, предположим (д), что время спин-решеточной релаксации T_1 для всех наших образцов одинаково (это было бы наиболее благоприятным случаем, если мы имеем в виду время T_1 для протонов), то сможем записать

$$T_N \sim (S/N)^{-2}.$$

Некоторые примеры значений S/N и T_N даны в табл. 4.1. Очевидным является тот факт, что детектирование этих редких ядер — задача весьма трудоемкая.

Таблица 4.1

Нормированное по протонам отношение сигнала к шуму S/N и нормированное время измерения T_N для различных ядер при естественном содержании в одинаковом постоянном магнитном поле

Спин	Естественное содержание, %	S/N	Время измерения T_N
^1H ($I = 1/2$)	100	1	1
^{19}F ($I = 1/2$)	100	0,858	1,36
^{31}P ($I = 1/2$)	100	0,104	92
^{39}K ($I = 3/2$)	93,08	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^5$
^{13}C ($I = 1/2$)	1,108	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^6$
^{109}Ag ($I = 1/2$)	48,65	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^7$
^{43}Ca ($I = 7/2$)	0,13	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^8$
^{15}N ($I = 1/2$)	0,365	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^9$
^2H ($I = 1$)	0,0156	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{10}$

Существует и другой класс редких ядер, которые соседствуют с «примесями», такими, как 1) точечные дефекты в галогенидах щелочных металлов, 2) парамагнитные примеси в металлах (Кондо-эффект), 3) парамагнитные примеси в диамагнитных кристаллах и т. д. Число этих ядер зависит от количества примесей, которое может быть очень незначительным.

Для регистрации различных видов редких ядер разработано много вариантов двойного резонанса. Различные схемы исходят из основных идей, выдвинутых Хартманном и Ханом [1, 2]. Поскольку сигнал ЯМР от редких ядер очень слаб, выигрыш в чувствительности можно получить за счет использования резервуара распространенных ядер. Последнее можно осуществить двумя способами: 1) с помощью косвенного метода [1—4], в котором редкие ядра детектируются через распространенные, и 2) прямым методом [5—7], в котором редкие ядра поляризуются распространенными ядрами.

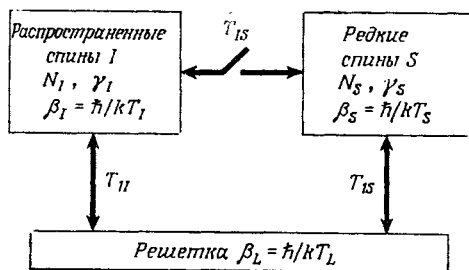
Несмотря на то, что косвенный метод в принципе отличается более высокой чувствительностью, в том случае, когда спектр редких ядер содержит мало спектральной информации, прямой метод обладает некоторыми практическими преимуществами, и до сих пор именно этим методом получены почти все спектры ЯМР высокого разрешения редких ядер в твердых телах.

В § 1 данной главы мы даем основной обзор экспериментов по двойному резонансу, а в § 2 описываем метод кросс-поляризации редких ядер, с помощью которого к настоящему времени получено большинство спектров высокого разрешения в твердых

телах. В § 3 мы займемся динамикой кросс-поляризации, а в § 4 — динамикой спиновой развязки, которые тесно связаны друг с другом.

§ 1. Основные принципы экспериментов по двойному резонансу

Предположим, что мы имеем системы распространенных спинов I и редких спинов S , т. е. $N_I \gg N_S$, где N — число спинов. Каждая из спиновых систем связана с решеткой и достигает температуры решетки со временем спин-решеточной релаксации T_{1I} или T_{1S} соответственно, как схематически изображено



Фиг. 4.1. Схематическое изображение резервуара распространенных спинов I и резервуара редких спинов S , связанных с решеткой, что характеризуется их временами спин-решеточной релаксации T_{1I} и T_{1S} . Связь между этими двумя резервуарами, характеризуемая временем кросс-релаксации T_{IS} , может изменяться по усмотрению экспериментатора путем соответствующего наложения РЧ полей.

на фиг. 4.1. Спины I и S могут быть связаны некоторым взаимодействием, которому отвечает время кросс-релаксации T_{IS} . Для объяснения основных принципов применим концепцию спиновой температуры [8—10], подробно обсуждаемую в книге Гольдмана [11].

Запишем матрицу спиновой плотности в высокотемпературном приближении в виде [8, 9, 11]

$$\rho = Z^{-1} (1 - \beta \mathcal{H}), \quad (4.1)$$

где

$$Z = \text{Sp} \{1\} = (2I + 1)^{N_I} (2S + 1)^{N_S},$$

а обратная температура β есть

$$\beta = \hbar/kT.$$

Определим следующие величины [8, 9, 11]:

$$\text{Намагниченность: } M_i = \hbar \gamma \text{Sp} \{\rho I_i\}, \quad i = x, y, z. \quad (4.2a)$$

$$\text{Энергия: } E = \hbar \text{Sp} \{\rho \mathcal{H}\} = -\beta \hbar \text{Sp} \mathcal{H}^2. \quad (4.2b)$$

$$\text{Энтропия: } S = -k \text{Sp} \{\rho \lg \rho\}. \quad (4.2b)$$

В случае зеемановского взаимодействия с гамильтонианом

$$\mathcal{H} = -\gamma H \cdot I_i$$

эти величины принимают вид

$$M_i = \beta C \cdot H, \quad (4.3a)$$

$$E = -\beta \cdot C \cdot H^2, \quad (4.3b)$$

$$S = \text{const} - k\beta^2 C H^2, \quad (4.3b)$$

где

$$C = \frac{1}{3} \cdot N I(I+1) \gamma^2 \hbar.$$

После помещения образца в постоянное магнитное поле H_0 по прошествии времени порядка нескольких T_{1I} и T_{1S} намагниченность спинов I и S будет равна

$$M_{0I} = \beta_L C_I H_0 \quad \text{и} \quad M_{0S} = \beta_L C_S H_0,$$

где β_L — обратная температура решетки.

Первый шаг в осуществлении двойного резонанса:

1. Охлаждение системы распространенных спинов I

Это достигается, например, путем удерживания этих спинов в поле $H_I \ll H_0$. Тогда

$$M_{0I} = \beta_L \cdot C_I \cdot H_0 = \beta_I \cdot C_I \cdot H_I, \quad (4.4)$$

где

$$\beta_I / \beta_L = H_0 / H_I \gg 1,$$

или

$$T_I \ll T_L.$$

Имеется три основных способа охлаждения системы спинов, которые схематически изображены на фиг. 4.2.

а. Спин-локинг [1—12] по вращающейся системе координат с полем $H_{1x} = 2H_{1I} \cos \omega_{0I} \cdot t$, что приводит при $H_{1I} \gg H'_{LI}$ к выражениям

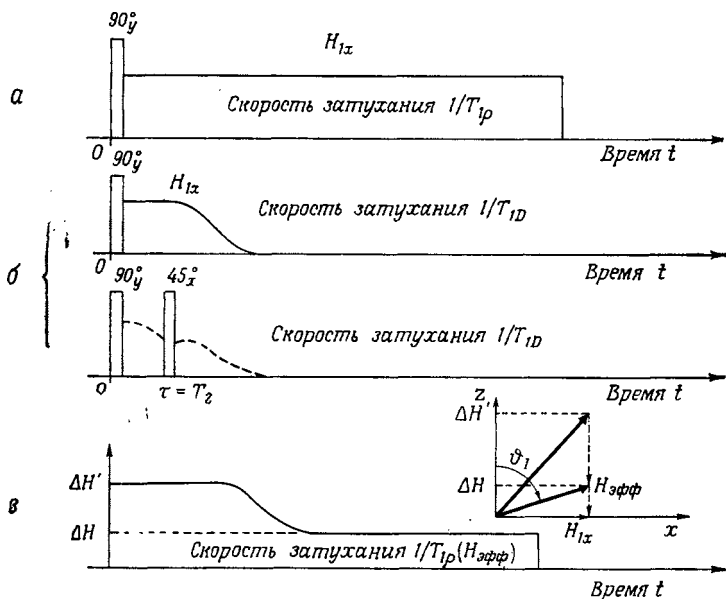
$$\begin{aligned} \beta_I &= \frac{H_0}{H_{1I}} \beta_L; \quad M_I = \beta_I \cdot C_I \cdot H_{1I}; \\ E &= -\beta_I C_I H_{1I}^2. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Обратная спиновая температура β_I достигает обратной температуры решетки β_L с постоянной времени $T_{1\rho}$ — временем спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат.

б. Адиабатическое размагничивание во вращающейся системе координат (АРВС) [13] путем адиабатического выключения поля H_{1x} , когда спины остаются в «дипольном поле» H'_{Li} , где

$$\begin{aligned} \text{Sp} \{ \mathcal{H}_D'^2 \} &= \gamma^2 H_L'^2 \text{Sp} \{ I_z^2 \}, \\ \beta_I &= \frac{H_0}{H'_{Li}} \beta_L; \quad E_I = -\beta_I C_I H_L'^2. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Обратная спиновая температура β_I достигает обратной температуры решетки β_L с постоянной времени T_{ID} — временем спин-решеточной релаксации дипольного состояния.



Фиг. 4.2. Схематическое изображение различных способов снижения спиновой температуры во вращающейся системе координат. а — спин-локинг; б — адиабатическое размагничивание во вращающейся системе координат (АРВС) и двухимпульсный эксперимент Пенера — Брокерта [14, 15]; в — размагничивание в эффективном поле путем вхождения на резонанс слабым РЧ полем.

Другой способ достижения дипольного состояния, состоящий в применении импульсной последовательности $90_y - \tau - 45_x$, был предложен Пенером и Брокертом [14, 15]. Поскольку такой процесс, естественно, не является адиабатическим, то достигается несколько меньшая обратная температура β_I [11]:

$$\beta_I \approx 0,525 \frac{H_0}{H'_{Li}} \beta_L. \quad (4.7)$$

Несмотря на это, данный метод очень удобен для охлаждения системы распространенных спинов.

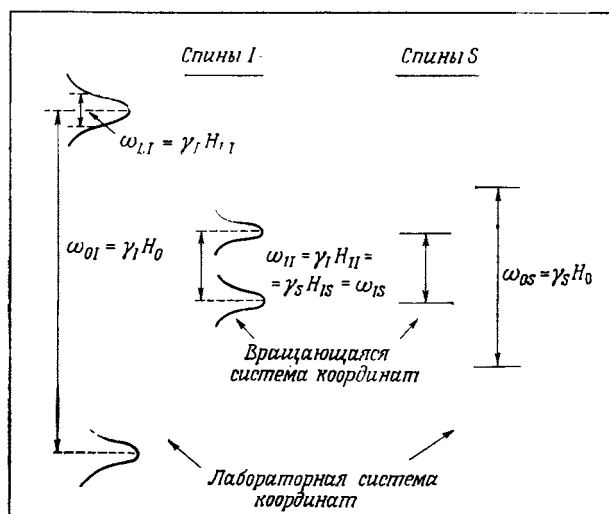
в. Адиабатическое прохождение и остановка при ΔH . В этом случае спины удерживаются в эффективном поле $H_{\text{эфф}}^2 = \Delta H^2 + H_{1x}^2$, образующем с направлением z угол $\theta_I = \arctg(H_{1x}/\Delta H)$ и

$$\beta_I = \frac{H_0}{H_{\text{эфф}}} \beta_L; \quad M_I = \beta_I \cdot C_I \cdot H_{\text{эфф}}; \quad E_I = -\beta_I \cdot C_I \cdot H_{\text{эфф}}^2. \quad (4.8)$$

Следующий шаг в осуществлении двойного резонанса:

2. Установление контакта между спинами I и S

Из-за того, что спины I холодные, а S горячие, будет иметь место калориметрический эффект [3, 4], и обмен энергией может происходить с постоянной времени T_{IS} . Обмен энергией



Фиг. 4.3. Наглядное изображение согласования уровней энергии во вращающейся системе координат (условие Хартманна — Хана) для систем со спином $1/2$.

будет значительным лишь при $T_{IS} \leq T_{1DI}$, $T_{IS} \leq T_{1\phi I}$, и в этом случае его можно использовать для осуществления двойного резонанса. Быстрая передача энергии возможна лишь при сохранении полной энергии. Такая передача невозможна в лабораторной системе координат. Однако во вращающейся системе координат, как схематически показано на фиг. 4.3, согласование уровней энергии оказывается возможным, чем обеспечивается

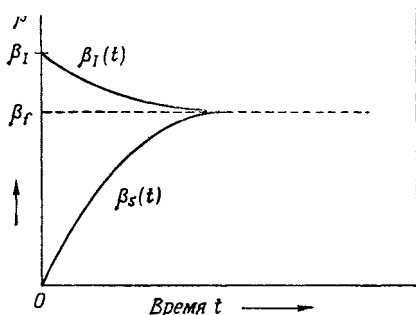
быстрая передача энергии с сохранением полной энергии, если только выполняется условие Хартманна — Хана [1, 2]:

$$\gamma_S H_{IS} = \gamma_I H_{II} \quad \text{при} \quad I = S = 1/2, \quad (4.9)$$

или

$$\omega_{IS} = \omega_{II},$$

где H_{IS} и H_{II} — РЧ поля во вращающихся системах координат спинов S и I соответственно. Естественно, эти поля могут быть эффективными полями или «эффективными частотами» ω_{eS} и ω_{eI} .



Фиг. 4.4. Эволюция во времени обратных температур β_I и β_S спинов I и S при установлении контакта между спиновыми системами в момент $t = 0$. Начальное условие: $\beta_I \neq 0$, $\beta_S = 0$. По истечении нескольких T_{IS} достигается конечная обратная спиновая температура β_I .

Как будет детально показано в § 3 настоящей главы, скорость передачи в случае АРВС можно выразить в виде [16, 17]

$$\left(\frac{1}{T_{IS}}\right)_{\text{АРВС}} = \sin^2 \vartheta_S M_2^{IS} J_{\text{АРВС}}(\omega_{eS}), \quad (4.10)$$

а для спин-локинга [17] — в виде

$$\left(\frac{1}{T_{IS}}\right)_{SL} = \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_S \sin^2 \vartheta_I M_2^{IS} J_{SL}(\Delta\omega_e), \quad \omega_{eS}, \omega_{eI} \gg \omega_{LI}, \quad (4.11)$$

где

$$\operatorname{tg} \vartheta_S = H_{IS}/\Delta H_S, \quad \operatorname{tg} \vartheta_I = H_{II}/\Delta H_S, \quad \Delta\omega_e = \omega_{eS} - \omega_{eI}$$

и где M_2^{IS} — второй момент гамильтониана $I-S$ -взаимодействия. Функция спектрального распределения для процесса кросс-релаксации $J(\omega)$ с увеличением ω , т. е. с возрастанием отклонения от условия Хартманна — Хана, монотонно убывает до нуля. Как и предполагалось, это ведет к резкому уменьшению скорости передачи $1/T_{IS}$. Используя интуитивный подход, опирающийся на экспериментальные данные, Макартур, Хан и Уолстед [16] пришли к следующему функциональному виду для $J_{\text{АРВС}}^{(\omega_{eS})}$:

$$J_{\text{АРВС}}(\omega_{eS}) = \frac{1}{2} \tau_c \exp(-\omega_{eS} \tau_c), \quad (4.12)$$

где τ_c — время корреляции. Более общий подход с использованием метода функции памяти, рассматриваемый подробнее в § 3

настоящей главы, применялся Демко, Тегенфелдом и Уо (DTW) [17].

На фиг. 4.4 схематически изображен обмен спиновой температурой, происходящий за один $I-S$ -контакт. Вновь предположим, что в начале контакта ($t=0$) обратная спиновая температура β_I велика, а обратная температура β_S равна нулю. Если пренебречь спин-решеточной релаксацией, то обе спиновые температуры достигнут наконец одинакового значения β_f ; в предположении экспоненциального изменения их со временем получим

$$\beta_I(t) = (\beta_I - \beta_f) \exp(-t/T_{IS}) + \beta_f, \quad (4.13)$$

$$\beta_S(t) = \beta_f (1 - \exp(-t/T_{IS})). \quad (4.14)$$

Предполагая сохранение энергии, т. е.

$$\beta_I \cdot C_I \cdot H_I^2 + \beta_S \cdot C_S \cdot H_S^2 = \beta_f [C_I H_I^2 + C_S H_S^2], \quad (4.15)$$

и учитывая, что $\beta_S = 0$, из выражения (4.15) получаем

$$\frac{\beta_f}{\beta_I} = \frac{1}{1 + \epsilon'}, \quad (4.16)$$

где

$$\epsilon' = \frac{C_S H_S^2}{C_I H_I^2} \quad (4.17)$$

— отношение теплоемкостей спинов S и I .

Если условие Хартманна — Хана $\gamma_S H_S = \gamma_I H_I$ выполняется, то мы имеем

$$\epsilon = \frac{N_S S (S+1)}{N_I I (I+1)} \ll 1. \quad (4.18)$$

При $M_I^{(f)} = \beta_f \cdot C_I \cdot H_I$ и $M_S^{(f)} = \beta_f \cdot C_S \cdot H_S$ конечные намагниченности спинов I и S достигают значений

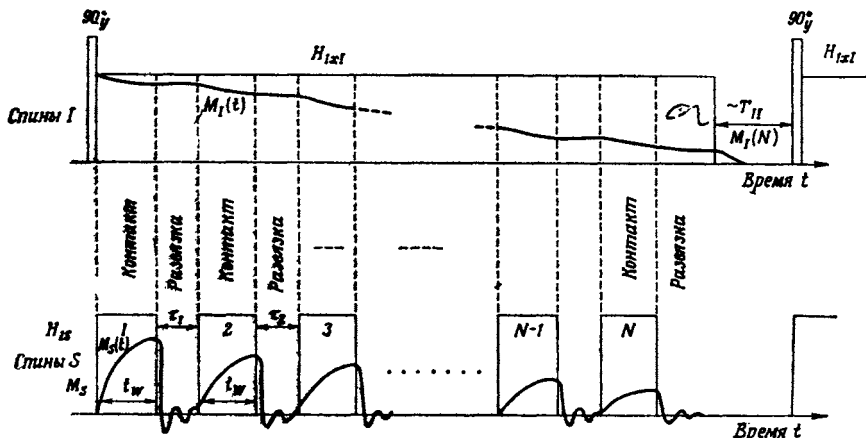
$$M_I^{(f)} = \frac{1}{1 + \epsilon} M_I^{(i)} \quad (4.19)$$

и

$$M_S^{(f)} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \cdot \frac{1}{1 + \epsilon} \cdot M_{0S}, \quad (4.20)$$

где $M_I^{(i)}$ — начальная намагниченность спинов I , а M_{0S} — зеемановская намагниченность спинов S . Поскольку ϵ является малой величиной порядка N_S/N_I , можно записать, что $1/(1 + \epsilon) \approx 1 - \epsilon$, т. е. в соответствии с выражениями (4.19) и (4.20) при одиночном контакте намагниченность спинов I уменьшается незначительно, в то время как намагниченность спинов S при $\gamma_I/\gamma_S > 1$ может увеличиться.

Для достижения заметного разрушения намагниченности спинов I следует осуществлять многократные контакты [3—7], как показано на фиг. 4.5. Спины I заперты в поле H_{Iz} , в то время как спины S поляризуются в поле H_{Is} , которое может быть эффективным полем во вращающейся системе координат. Длительность импульсного поля H_{Is} равна t_w с интервалами между импульсами τ_i . Связь между спинами I и S достигается,



Фиг. 4.5. Временное распределение импульсов в типичном эксперименте по двойному резонансу во вращающейся системе координат.

когда поле H_{Is} включено и I и S последовательно развязываются, после чего поле H_{Is} выключается. За это время можно наблюдать свободную прецессию спинов S .

Для намагниченности спина I после k -го контакта можно записать [1—7, 18]

$$M_I(k) = \left(\frac{1}{1 + \epsilon} \right)^k M_{0I} \approx (1 - \epsilon)^k M_{0I}, \quad (4.21)$$

или

$$M_I(k) \approx \exp(-k\epsilon) M_{0I}. \quad (4.22)$$

Для намагниченности спина S при условии, что обратная спиновая температура β_S в начале каждого контакта равна нулю, имеем

$$M_S(k) = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} (1 - \epsilon)^k M_{0S} \approx \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \exp(-k\epsilon) M_{0S}. \quad (4.23)$$

Если сложить все сигналы от S , то после N контактов мы можем записать

$$M_{SN} = \sum_{k=1}^N M_S(k) = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} M_{0S} \sum_{k=1}^N (1 - \epsilon)^k, \quad (4.24)$$

или, в хорошем приближении [5—7, 18],

$$M_{SN} \approx \frac{\gamma_I}{\gamma_S} M_{0S} \sum_{k=1}^N \exp(-k\tau). \quad (4.25)$$

Таким образом, мы указали на различие между косвенным методом, в котором после N контактов наблюдается намагниченность спина I , и прямым методом, в котором накапливаются сигналы от спина S .

Отбросим теперь условие $\beta_S = 0$ в начале каждого контакта и рассмотрим общий случай. В прямом методе нас интересует величина $M_I(N)/M_{0I}$ после N контактов, т. е.

$$\frac{M_I(N)}{M_{0I}} = \frac{\beta_{NI}}{\beta_{0I}}, \quad (4.26)$$

где

$$\beta_{0I} = \beta_L \cdot \frac{H_0}{H_{1x}}.$$

Поведение намагниченностей спинов I и S при многократном контакте в эксперименте по двойному резонансу рассмотрено рядом авторов [3—7, 18, 21]. Здесь мы будем следовать обсуждению, которое проведено Эрнстом [19] и представляется нам особенно подходящим для обобщенного описания всех экспериментов по двойному резонансу во вращающейся системе координат. Будем использовать следующие обозначения:

$\beta_{kI}^{(i)}$ — начальная обратная температура спинов I в начале k -го импульса H_{1S} ,

$\beta_{kI}^{(f)}$ — конечная обратная температура спинов I после k -го импульса H_{1S} .

Здесь не следует относиться очень серьезно к выражению «температура». Оно используется нами просто в качестве некоторого термодинамического параметра, который характеризует эволюцию энергии как единственного интеграла движения [11] (см. также § 3 настоящей главы).

Запишем

$$\beta_{(k+1)I}^{(i)} = \beta_{kI}^{(f)} \quad \text{контакт между спинами } I \text{ и } S \quad (4.27)$$

в течение времени τ_k отсутствует,

$$\beta_{(k+1)S}^{(i)} = \beta_{kS}^{(f)} G(\tau_k), \quad (4.28)$$

где $G(\tau)$ — спад свободной индукции спинов S . Для краткости обозначим $G(\tau_k)$ через g_k , т. е. $G(\tau_k) = g_k$, причем $|g_k| \leq 1$.

Для сохранения энергии должно выполняться соотношение

$$\beta_I^{(i)} + \beta_S^{(i)} = \beta_I^{(f)} + \beta_S^{(f)}. \quad (4.29)$$

Далее, если предположить, что происходит полный обмен спиновой температуры за каждый контакт ($t_w \gg T_{IS}$), т. е.

$$\beta_{kl}^{(f)} = \beta_{ks}^{(f)}, \quad (4.30)$$

то из выражений (4.27) — (4.30) можем получить

$$\beta_{(k+1)l}^{(f)} = \beta_{kl}^{(f)} \frac{1 + \varepsilon g_k}{1 + \varepsilon} \quad (4.31)$$

или

$$\beta_{Nl}^{(f)} = \beta_{1l}^{(f)} \cdot \prod_{k=1}^{N-1} \left(\frac{1 + \varepsilon g_k}{1 + \varepsilon} \right). \quad (4.32)$$

Будем иметь в виду, что мы ищем отношение $\beta_{NI}^{(f)}/\beta_{0I}$ в соответствии с выражением (4.26) для того, чтобы получить $M_I(N)/M_{0I}$. Используя условие сохранения полной энергии [выражение (4.29)] и считая, что происходит полный обмен спиновой температуры [выражение (4.30)], приходим к соотношению

$$\frac{\beta_{1I}^{(f)}}{\beta_{1I}^{(i)}} = \frac{1 + \lambda \varepsilon}{1 + \varepsilon}, \quad (4.33)$$

где

$$\lambda = \beta_{IS}^{(i)}/\beta_{1I}^{(i)} = \frac{H_{1XI}}{H_{\text{эфф. } S}} \cos \vartheta_S. \quad (4.34)$$

Комбинируя выражения (4.26), (4.32), (4.33), получаем

$$\frac{M_I(N)}{M_{0I}} = \frac{1 + \lambda \varepsilon}{(1 + \varepsilon)^N} \prod_{k=1}^{N-1} (1 + \varepsilon g_k). \quad (4.35)$$

Учитывая, что $|g_k| \leq 1$, $\varepsilon \ll 1$, $\lambda \leq 1$ и $(1 + \varepsilon)^{-N} \approx \exp(-N\varepsilon)$, можем записать

$$\frac{M_I(N)}{M_{0I}} = \exp(-N\varepsilon) \prod_{k=1}^{N-1} (1 + \varepsilon g_k). \quad (4.36)$$

Дальнейшее приближение получается с помощью выражения

$$\ln(M_I(N)/M_{0I}) = -N\varepsilon + \sum_{k=1}^{N-1} \ln(1 + \varepsilon g_k) \approx -N\varepsilon + \sum_{k=1}^{N-1} \varepsilon g_k,$$

или

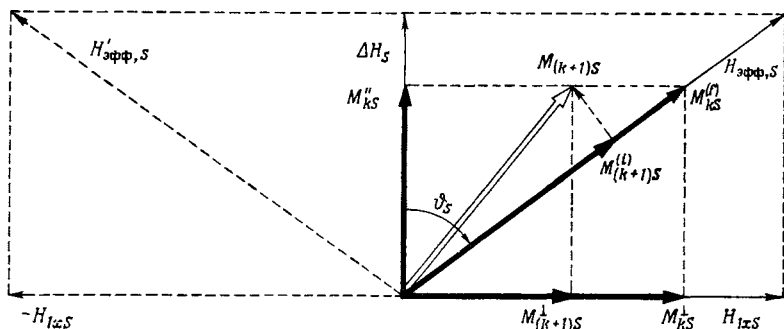
$$M_I(N) = M_{0I} \exp(-\delta), \quad (4.37)$$

где постоянная затухания δ для N различных $I-S$ -контактов равна

$$\delta = \varepsilon \left[1 + \sum_{k=1}^{N-1} (1 - g_k) \right]. \quad (4.38)$$

Величиной, которую еще осталось определить, является g_k .

Чтобы лучше понять перемещение вектора намагниченности спина S , рассмотрим здесь векторное представление, предложенное Эрнстом [19] и схематически изображенное на фиг. 4.6.



Фиг. 4.6. Векторное представление намагниченности спинов S в различные моменты времени в ходе эксперимента по двойному резонансу в соответствии с фиг. 4.5 (по Эрнсту [19]).

Обозначения говорят сами за себя, и мы видим, что в конце k -го контактного импульса намагниченность $M_{kS}^{(f)}$ поляризована вдоль эффективного поля $H_{эфф,S}$, а ее компонента $M_{kS}^{\perp}$ направлена по H_{1xS} ; компонента $M_{kS}^{\parallel}$ параллельна ΔH_S . Если поле H_{1xS} выключается на время τ_k , то только компонента $M_{kS}^{\perp}$ изменяется, принимая к началу $(k+1)$ -го контактного импульса новое значение $M_{(k+1)S}^{\perp}$.

Полная намагниченность спина S , $M_{(k+1)S}$, не параллельна более эффективному полю $H_{эфф,S}$, и начальная намагниченность $M_{(k+1)S}^{(i)}$ задается проекцией $M_{(k+1)S}$ на направление эффективного поля $H_{эфф,S}$. Легко увидеть, что

$$M_{(k+1)S}^{\parallel} = M_{kS}^{\parallel} g_{xk}, \quad (4.39)$$

где

$$g_{xk} = G(\tau_k) \cos \Delta \omega_S \tau_k. \quad (4.40)$$

Искомой величиной является

$$g_k = M_{(k+1)S}^{(i)} / M_{kS}^{(f)},$$

которую в соответствии с фиг. 4.6 можно записать в виде

$$g_k = \cos^2 \vartheta_S \pm \sin^2 \vartheta_S g_{xk}, \quad (4.41)$$

где знак минус означает чередование фазы поля H_{1xS} . Постоянную затухания в выражениях (4.37) и (4.38) можно теперь записать [19] в виде

$$\delta = \varepsilon \left[1 + \sin^2 \vartheta_S \sum_{k=1}^{N-1} (1 \mp g_{xk}) \right], \quad \text{где «} - \text{» — фаза не чередуется,} \\ \text{«} + \text{» — чередование фазы.} \quad (4.42)$$

Уравнение (4.42) является основным уравнением, которое, как будет показано ниже, описывает фактически все косвенные методы двойного резонанса:

а) $\tau_k = 0$, т. е. $g_{xk} = 1$.

$$\delta = \begin{cases} \varepsilon, & \text{чередование фазы отсутствует, намагниченность спинов } I \text{ практически не нарушается, поскольку } \varepsilon \ll 1, \\ 2\varepsilon N \sin^2 \vartheta_S + \underbrace{\varepsilon \cos^2 \vartheta_S}_{\approx 0}, & \text{чередование фазы.} \end{cases} \quad (4.43)$$

При чередовании фазы поля H_{1xS} мы приходим к эксперименту Хартманна — Хана [1, 2], для которого при резонансном облучении $\delta = 2\varepsilon N$. Наблюдаемая ширина линии определяется влиянием $\sin^2 \vartheta_S$, а увеличение T_{IS} — расстройкой условия Хартманна — Хана. Ширина линии обычно составляет несколько кГц, в то время как естественная ширина линии спинов S может равняться нескольким герцам. Этот метод широко применялся для изучения точечных дефектов в кубических кристаллах [20, 21].

б) $\tau_k \gg T_{2S}^*$, т. е. $g_{xk} = 0$,

$$\delta = \varepsilon N \sin^2 \vartheta_S + \underbrace{\varepsilon \cos^2 \vartheta_S}_{\approx 0}. \quad (4.44)$$

При точном резонансе ($\vartheta_S = 90^\circ$) это отвечает эксперименту Лурье — Сликтера [3, 4] с $\delta = \varepsilon N$. Ширина линии та же, что и в случае «а».

в) $\tau_k = \tau = \text{const}$, т. е. $g_{xk} = G(\tau)$, если $\Delta\omega_S = 0$.

Отсюда следует

$$\delta = \varepsilon N (1 - G(\tau)) - \underbrace{\varepsilon G(\tau)}_{\approx 0}, \quad (4.45)$$

что отвечает эксперименту Макатура, Хана и Уолстеда [16], которые воспроизвели сигнал свободной индукции $G(\tau)$ спинов S , изменяя время τ в пределах $0 \leq \tau \leq T_{2s}^*$.

Однако Макатур и др. [16] применяли к спинам I вместо спин-локинга метод АРВС, чем и объясняется, почему не была достигнута развязка спинов I . В этом случае спад свободной индукции спинов S определяется в основном дипольной связью между спинами I и S .

г) то же, что и «в», но с небольшим отклонением от резонанса

$$\Delta\omega_s \neq 0.$$

Отсюда

$$\delta = \varepsilon N (1 - G(\tau) \cos \Delta\omega_s \tau), \quad (4.46)$$

где δ теперь функция от $\Delta\omega_s$. Это эксперимент, поставленный Мэнсфилдом с сотр. [18]; он позволяет осуществлять с помощью данного косвенного метода «спектроскопию высокого разрешения».

В частном случае, когда

$$n \cdot 2\pi + \pi/2 < \Delta\omega_s \tau \leq n2\pi + \frac{3}{2}\pi,$$

получается, что $|\delta| > \varepsilon N$, и процесс двойного резонанса становится очень эффективным. Спектр $I(\Delta\omega_s)$ спинов S можно получить, суммируя сигнал I при различных значениях τ , в виде

$$\sum_{\tau=\tau_0}^{\tau=n\tau} (\delta + \varepsilon N) \approx \frac{N\varepsilon}{\tau_0} \int_0^\infty d\tau G(\tau) \cos \Delta\omega_s \tau = \frac{N\varepsilon}{\tau_0} I(\Delta\omega_s).$$

Спектр высокого разрешения ядер ^{13}C в адемантане, представленный на фиг. 4.7, получен с помощью этого метода Мэнсфилдом с сотр. [18]. На фиг. 1.5 во введении приводится тот же спектр, полученный Пайнсом и сотр. [5—7] прямым методом, который будет обсуждаться в § 2 настоящей главы.

Для полноты изложения мы хотим кратко рассмотреть некоторые *стационарные методы*. Предположим, что спины I «заперты», т. е. они удерживаются при низкой спиновой температуре. Намагниченность спинов S со скоростью $1/T_{1s}$ достигает значения

$$M_{0s} = \beta_I \cdot C_S \cdot H_{\text{эфф. } s}$$

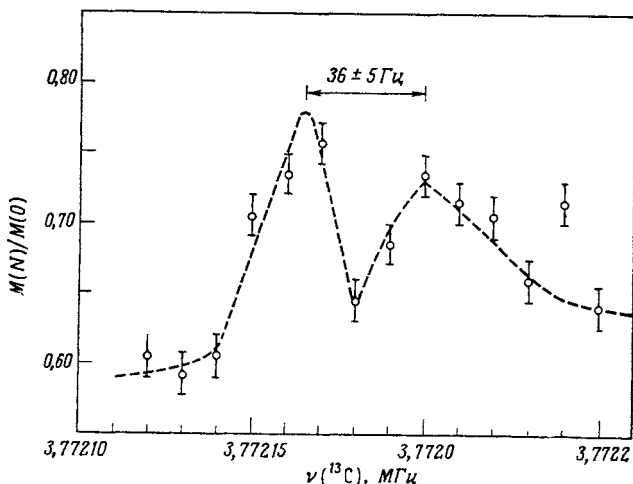
и параллельна $H_{\text{эфф. } s}$. Кроме того, на спины S налагается другое насыщающее их поле $H_{1ss}^{(t)} = 2 \cdot H_{ss} \cos \omega_{ss} \cdot t$, что в векторном представлении изображено на фиг. 4.8.

Угол между осью z и H_{1ss} можно обозначить через θ_{ss} , а угол между осью z и $H_{\text{эфф. } s}$ может, как обычно, обозначаться

ϕ_s . Поглощенную мощность насыщающего поля можно выразить (Эрнст [19]) в виде

$$P_s = - \frac{\omega_{eS} M_{0S}}{\gamma_S T_{1S} \left[1 + \left(\frac{\Delta\omega_{SS}}{\gamma_S H_{SS}^*} \right)^2 \right]}, \quad (4.47)$$

где $\Delta\omega_{SS}$ — отклонение от резонанса, а H_{SS} — эффективное поле, показанное на фиг. 4.8 и поясняемое ниже.



Фиг. 4.7. Спектр ядер ^{13}C в твердом адамантане, полученный Мэнсфилдом с сотр. [18] при помощи косвенного высокоразрешающего метода двойного резонанса, описанного в тексте.

Мощность P_s , поглощенная спинами S , передается спинам I и изменяет их намагниченность в соответствии с формулой

$$P_s = \frac{dM_I}{dt} \cdot H_{1xI}. \quad (4.48)$$

Учитывая, что

$$M_I = \beta_I \cdot C_I \cdot H_{1xI},$$

получаем [19]

$$\delta(\Delta\omega_{SS}) = \ln M_I/M_{0I} = \epsilon' \frac{T_{1I}}{T_{1S}} \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\Delta\omega_{SS}}{\gamma_S H_{SS}^*} \right)^2 \right]}, \quad (4.49)$$

где, напомним,

$$\epsilon' = \frac{C_S H_{\phi\phi, S}^2}{C_I H_{1xI}^2}.$$

Функция $\delta(\Delta\omega_{ss})$ имеет лоренцеву форму с полушириной на полувывсоте, равной

$$\Delta\omega = \gamma_S H_{SS}^* < 1/T_{1S}.$$

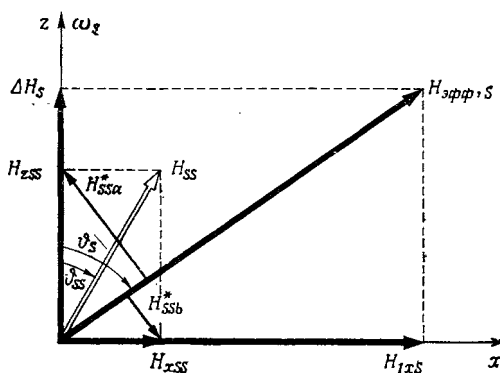
В системе координат, вращающейся с частотой ω_S , намагниченность $H_{1ss}(t)$ можно представить вектором

$$H_{1ss}(t) = H_{SS} \{ \sin \vartheta_{SS} \cos(\omega_{SS} - \omega_S)t, \sin \vartheta_{SS} \sin(\omega_{SS} - \omega_S)t, 2 \cos \vartheta_{SS} \cos \omega_{SS} \cdot t \}. \quad (4.50)$$

Возможны два резонанса:

$$1) \omega_{SS} = \omega_{eS}, \text{ т. е. } H_{SSa}^* = H_{zSS} \sin \vartheta_{SS} = H_{SS} \cos \vartheta_{SS} \sin \vartheta_{SS}.$$

Насыщающее поле H_{SS} вызывает переходы в эффективном поле $H_{эфф, S}$, т. е. оно налагается в диапазоне звуковых частот.



Ф и г. 4.8. Векторное представление РЧ поля, применяемого в экспериментах по двойному резонансу с непрерывным облучением (по Эрнсту [19]).

Такой эксперимент был осуществлен Уолстедом и сотр. [22] и Макартуром и сотр. [16] с применением низкочастотного поля в направлении оси z , $\vartheta_{SS} = 0$, $H_{SSa}^* = H_{SS} \sin \vartheta_S$ на частоте $\omega_{SS} = \omega_{1S} = \gamma_S H_{1S}$.

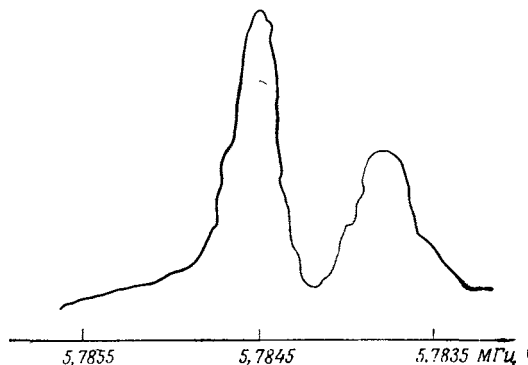
При $\omega_{SS} > \omega_{1S}$, но $\omega_{SS} = \omega_{eS}$ с изменением $\Delta\omega_S$ наблюдаются два резонансных минимума. Условия для этих двух минимумов легко получаются в виде

$$\Delta\omega_S = \pm (\omega_{SS}^2 - \omega_{1S}^2)^{1/2}. \quad (4.51)$$

Благодаря тому, что условие Хартманна — Хана выполняется, время T_{1S} — короткое (~ 1 мс) и результирующая ширина линии порядка 1 кГц.

$$2) \omega_{SS} = \omega_S + \omega_{eS}, \text{ т. е. } H_{SSb}^* = H_{xSS} \cos \vartheta_S = H_{SS} \sin \vartheta_{SS} \cos \vartheta_S.$$

Такой эксперимент с H_{SS} , приложенным в направлении оси x ($\theta_{SS} = 90^\circ$) и $H_{SSb}^* = H_{SS} \cos \theta_S$, был осуществлен Блейхом и Рэдфилдом (см. [23—25]). Угол θ_S изменялся в их эксперименте от 5 до 10° путем наложения поля H_{1xS} далеко от точного резонанса. Уже относительно малое поле H_{1xS} дает большое $H_{эфф, S}$ для выполнения условия Хартманна — Хана. В то же время T_{IS} из-за множителя $\sin^2 \theta_S$ становится очень длинным, так как в этом случае $\sin^2 \theta_S \approx 10^{-2}$.



Фиг. 4.9. Спектр двойного резонанса ядер ^{13}C в поликристаллическом C_6H_6 при -40°C , полученный Яннио и Блейхом [24] путем применения метода двойного резонанса Блейха — Рэдфилда с непрерывным облучением [23].

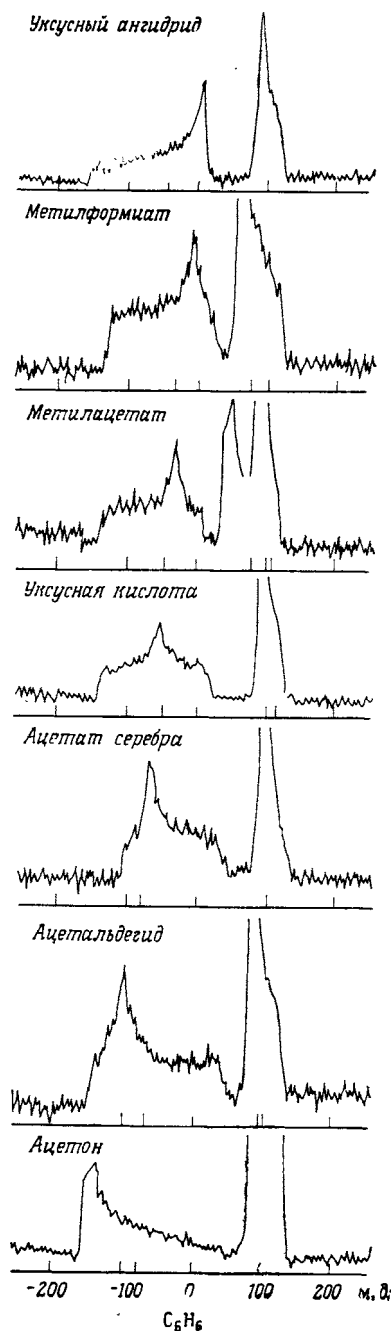
Как показано на фиг. 4.9, это приводит к спектру высокого разрешения. Наблюдаемый сигнал, однако, пропорционален величине $I(\omega)/T_{IS}$, т.е. в результате обнаруживается сильное искажение спектра, ибо T_{IS} изменяется с изменением угла θ_{IS} , образуемого осью z и межъядерным $I-S$ -вектором. Если угол θ_{IS} равен магическому углу, то связь между соседними ядрами ^{13}C и ^1H в бензоле обращается в нуль и T_{IS} сильно возрастает, приводя к провалу в спектре на соответствующей частоте (см. фиг. 4.9). Эти искажения спектра отсутствуют в прямом методе Пайнса и сотр. [5—7], если только они не вызываются преднамеренно.

§ 2. Кросс-поляризация разбавленных спинов

Как мы увидели в предыдущем параграфе, если спины I приведены в состояние с низкой спиновой температурой, то во время контакта между спинами I и S намагниченность спинов I уменьшается, в то время как намагниченность спинов S возрастает. Пайнс, Джиппи и Уо [5—7] создали метод, позволяю-

ший использовать этот факт для получения спектров высокого разрешения редких ядер в твердых телах. Они назвали его «спектроскопией ядерной индукции с протонным усилением» (PENIS). Временной режим этого метода аналогичен схематически изображенному на фиг. 4.5 с интервалом между импульсами τ , достаточно большим, чтобы намагниченность спинов S успела полностью обратиться в нуль. Намагниченность спинов S наблюдается в промежутках между импульсами, последовательные сигналы свободной индукции спинов S накапливаются в ЭВМ, подключенной к спектрометру, а затем подвергаются фурье-преобразованию для получения спектра спинов S . Поскольку поле H_{1x1} , налагаемое на спины I , включено во время регистрации спада свободной индукции спинов S , то происходит развязка от распространенных спинов I , что для спинов S приводит к спектру высокого разрешения. Некоторые примеры спектров ^{13}C , полученных этим методом, представлены на фиг. 4.10.

Фиг. 4.10. Спектры ядер ^{13}C , полученные Пайнсом, Джиппи и Уо [6] от поликристаллических соединений, содержащих карбонильные группы (слева — большая анизотропия экранирования) и метильные группы (справа — небольшая анизотропия), при температуре жидкого азота с помощью спектроскопии ядерной индукции с протонным усилением (PENIS).



Намагниченность спинов S после k -го контакта выражается в соответствии с (4.23) в виде [5—7]

$$M_S(k) = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \exp(-k\varepsilon) M_{0S},$$

где благодаря выполнению в этом эксперименте условия Хартманна — Хана

$$\varepsilon = \frac{N_S S (S + 1)}{N_I I (I + 1)}.$$

По той же причине время контакта t_w — величина порядка миллисекунд, в то время как τ может достигать нескольких сотен миллисекунд в зависимости от желаемого спектрального разрешения. В настоящем обсуждении не учитывается уменьшение намагниченности спинов I за счет $T_{1\rho}$, что, однако, может свести на нет всю прелесть данного эксперимента при стремлении к очень высокому разрешению при наличии медленных движений. Полную накопленную после N контактов намагниченность можно выразить согласно выражению (4.25) в виде

$$M_{SN} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} M_{0S} \sum_{k=1}^N \exp(-k\varepsilon).$$

Чтобы оценить чувствительность данного метода путем сравнения усиленного сигнала спинов S с обычным затуханием Блоха, будем исходить из заданной добротности Q катушки с образцом, постоянного фактора заполнения и постоянной полосы пропускания детектора с постоянным уровнем шума. Пусть все это учитывается постоянной K . При этих условиях, как отмечалось в § 4 настоящей главы, отношение сигнала к шуму равно

$$S/N = K \cdot \omega_0^{1/2} \cdot M.$$

Отношение сигнала к шуму в случае спада свободной индукции (ССИ) для спинов S можно теперь представить в виде

$$(S/N)_{\text{ССИ}} = K \omega_{0S}^{1/2} \cdot M_{0S}, \quad (4.52)$$

а отношение сигнала к шуму для N накопленных в результате многократных контактов спектров в эксперименте по кросс-поляризации (*ср*) определяется выражением

$$(S/N)_{\text{ср}} = \frac{1}{\sqrt{N}} K \cdot \omega_{0S}^{1/2} \cdot M_{SN}, \quad (4.53)$$

которое по сравнению с (4.52) приводит [5—7, 18] к следующему коэффициенту усиления G_{cp} :

$$G_{cp} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N \exp(-k\epsilon). \quad (4.54)$$

При $N\epsilon \approx 1,3$ этот коэффициент принимает максимальное значение, откуда следует

$$G_{cp} = 0,64 \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \left[\frac{N_I I (I+1)}{N_S S (S+1)} \right]^{1/2}, \quad (4.55)$$

или

$$(S/N)_{cp} = 0,64 \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \left[\frac{N_I I (I+1)}{N_S S (S+1)} \right]^{1/2} K \cdot \omega_{0S}^{1/2} M_{0S}. \quad (4.56)$$

Для ядер ^{13}C при естественном содержании данного изотопа в органических твердых телах, где $N_I/N_S \approx 150$, находим $G_{cp} \approx 30$. Отметим, что для достижения такого же отношения сигнала к шуму, как и в эксперименте по кросс-поляризации, требуется $G_{cp}^2 \approx 10^3$ накоплений спада свободной индукции. Следует отметить и другой момент: для повторения измерений спада свободной индукции требуется время T_{1S} , в то время как для повторения эксперимента по кросс-поляризации требуется время T_{1I} . Поскольку обычно $T_{1S} > T_{1I}$, то множитель T_{1S}/T_{1I} перед выражением (4.55) дополнительно увеличивает «усиление» эксперимента по кросс-поляризации.

Если по каким-либо техническим причинам или из-за эффектов, связанных с $T_{1\rho}$, удастся осуществить лишь несколько контактов, то усиление G_{cp} , естественно, резко снижается. В таких случаях выгодно уменьшить T_{1I} . Более подробно этот вопрос обсуждается Пайнсом и сотр. [5—7].

Для сравнения чувствительностей прямого эксперимента по кросс-поляризации с многократным контактом и косвенного (ind) метода нам следует вычислить $(S/N)_{ind}/(S/N)_{cp}$, где $(S/N)_{cp}$ дается выражением (4.56). В то время как в эксперименте по кросс-поляризации регистрируется сразу весь спектр, в косвенном методе приходится измерять поочередно каждый из элементов спектра. Если мы предположим, что намагниченность спинов I всегда уменьшается в e раз от ее начального значения, то $(S/N)_{ind}$ для каждого спектрального элемента задается формулой

$$(S/N)_{ind} = \left(1 - \frac{1}{e}\right) \cdot K \cdot \omega_{0I}^{1/2} M_{0I}. \quad (4.57)$$

Пусть спектр спинов S содержит n спектральных элементов. Тогда отношение сигнала к шуму для всего спектра определим в виде

$$(S/N)_{\text{ind}} = 0,632 \frac{1}{\sqrt{n}} K \cdot \omega_{\text{H}}^{1/2} M_{\text{от}}. \quad (4.58)$$

Напомним, что в эксперименте по кросс-поляризации также получается весь спектр, однако регистрируется он в один прием.

Если примем, что во всех случаях мы имеем дело с одинаковой добротностью катушки Q , одинаковой полосой пропускания детектора и характеристиками шума, то множитель K в выражениях (4.56) и (4.58) не изменится, и для отношений сигнала к шуму спектров, регистрируемых косвенным методом и методом кросс-поляризации, можно записать [5—7, 18]

$$\frac{(S/N)_{\text{ind}}}{(S/N)_{\text{cp}}} \approx \frac{1}{\sqrt{n}} \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right)^{1/2} \left[\frac{N_I I (I+1)}{N_S S (S+1)} \right]^{1/2}. \quad (4.59)$$

Для случая ^{13}C и ^1H в органических соединениях ($N_I/N_S \approx \approx 150$) при $n = 1024$ это отношение составляет примерно 2,85.

Преимущества в смысле чувствительности косвенного метода перед методом кросс-поляризации проявляются еще отчетливее, если для представления спектра спинов S требуется меньшее число спектральных элементов. Переломный момент при ^{13}C и ^1H достигается тогда, когда требуется 8300 спектральных элементов, что до сих пор наблюдалось исключительно редко.

Несмотря на то, что чувствительность косвенного метода по сравнению с методом кросс-поляризации выше, к настоящему времени почти все спектры высокого разрешения редких ядер в твердых телах наблюдались методом кросс-поляризации. Это объясняется обсуждавшимися в предыдущем параграфе искажениями, которые иногда имеют место при использовании косвенного метода. С другой стороны, косвенным методом зачастую нельзя получить полный спектр так же быстро, как при использовании метода кросс-поляризации.

Рассмотрим вкратце различные этапы метода прямого детектирования редких ядер, следуя непосредственно работе Пайнса и сотр. [5—7]. Необходимо провести четыре основных этапа:

1. *Подготовка* спинов I предполагает поляризацию спинов I в постоянном магнитном поле.
2. *Период выдерживания* служит для сохранения упорядоченности спинов I в некоторой подходящей системе отсчета.
3. *Смешивание* представляет собой передачу упорядоченности от системы спинов I к системе спинов S .
4. *Наблюдение* сигнала спинов S является заключительным шагом, причем при желании получить спектры высокого разре-

шения спинов S можно осуществить развязку от спинов I . Некоторые подходящие способы осуществления этих четырех важных этапов указаны ниже.

1. Подготовка

- а) поляризовать спины I путем спин-решеточной релаксации в поле H_0 ;
- б) динамически поляризовать спины I путем оптической или микроволновой поляризации [26—32];
- в) поляризовать спины I , используя квадрупольное ядро с коротким временем спин-решеточной релаксации [33—37].

2. Выдерживание

- а) удерживать M_I вдоль H_0 в лабораторной системе координат;
- б) принудительно удерживать M_I вдоль H_I во вращающейся системе координат;
- в) сохранить упорядоченность спинов I в дипольном состоянии в лабораторной или вращающейся системе координат [11, 13].

3. Смешивание

- а) по Хартманну — Хану [1, 2], точному или расстроенному;
- б) солид-эффект в лабораторной или во вращающейся системе координат [11];
- в) адиабатическое пересечение [6, 11].

4. Наблюдение

- а) без развязки от спинов I ;
- б) непрерывная развязка от спинов I [38—42];
- в) импульсная развязка от спинов I [43].

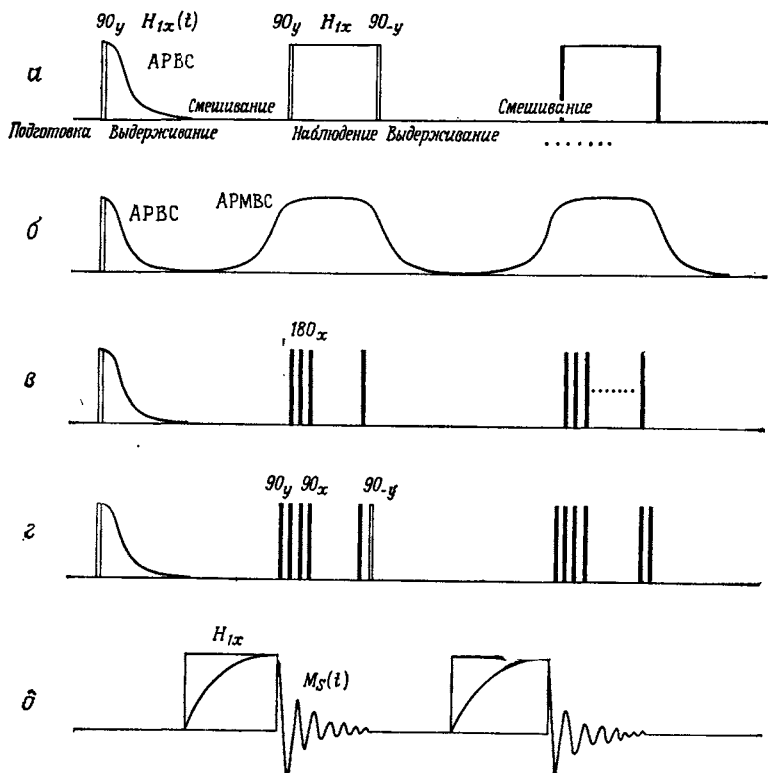
Теперь мы хотим обсудить некоторые примеры экспериментов по кросс-поляризации с высоким разрешением, используя для этого дипольное состояние спина I во вращающейся системе координат. Различные возможные варианты объясняются на фиг. 4.11 [6]. Существенной частью данных экспериментов является АРВС спинов I , за которым следуют включение поля H_{1S} и смешивание резервуаров спинов I и S . Перед смешиванием обратная «дипольная спиновая температура» β_{DI} спинов I и обратная спиновая температура β_S спинов S равны соответственно

$$\beta_{DI} = \beta_L \cdot \frac{H_0}{H'_{LI}}; \quad \beta_S = 0,$$

где «локальное поле» спинов I определяется как

$$\text{Sp}\{\mathcal{H}_I^2\} = \gamma^2 H'_{LI} \text{Sp}\{I_z^2\}.$$

Штрих означает секулярную часть дипольного гамильтониана. Мы предполагаем, что смешивание происходит при постоян-



Фиг. 4.11. Различные схемы двойного резонанса, предложенные Пайнсом, Джибби и Уо [6] и использующие дипольное состояние спинов I , созданное методом APBC. Можно применять следующие схемы развязки от спинов I : a — развязка при помощи «магического сэндвича». 90-градусный импульс вызывает «спин-локинг» дипольного состояния спинов I ; $б$ — адиабатическая ремагнетизация во вращающейся системе координат (APMBC) удерживает намагниченность спинов I вдоль H_{1x} и развязывает спины S ; $в$ — спины I развязываются с помощью 180-градусных импульсов и сохраняются в дипольном состоянии, так как гамильтониан $\mathcal{H}'_{II}$ инвариантен относительно поворота на 180° (лишь в случае δ -импульсов, см. фиг. 3.23); $г$ — импульсный вариант случая a , использующий для развязки 90-градусные импульсы; $д$ — облучение и намагниченность спинов S в ходе поляризации и наблюдения.

ной энергии, т. е. для спинов I и S достигаются одинаковые конечные спиновые температуры β_f :

$$\beta_{DI} \cdot C_I H_{LI}^2 = \beta_f [C_I H_{LI}^2 + C_S H_{IS}^2],$$

откуда

$$\frac{\beta_f}{\beta_{DI}} = \frac{1}{1 + \epsilon'}, \quad (4.60)$$

где

$$\epsilon' = \frac{\text{Sp} \{ \mathcal{H}_{IS}^2 \}}{\text{Sp} \{ \mathcal{H}_{II}'^2 \}},$$

или

$$\epsilon' = \frac{N_S S(S+1)}{N_I I(I+1)} \cdot \alpha^2 = \epsilon \alpha^2, \quad (4.61)$$

здесь

$$\alpha = \frac{\gamma_S H_{IS}}{\gamma_I H'_{LI}}. \quad (4.62)$$

Если выполняется условие Хартманна — Хана, т. е. $\alpha = 1$, получаем $\epsilon' = \epsilon$. Используя приведенные выше выражения, для конечной намагниченности спинов S сразу находим [44]

$$\frac{M_{S\infty}}{M_{0S}} = \frac{\beta_f H_{IS}}{\beta_L H_0} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \frac{\alpha}{1 + \epsilon \alpha^2}. \quad (4.63)$$

Рассмотрим два различных случая:

- 1) $\alpha = 1$, точное выполнение условия Хартманна — Хана. В этом случае имеем

$$\frac{M_{S\infty}}{M_{0S}} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \frac{1}{1 + \epsilon},$$

что совпадает с выражением (4.20) при спин-локинге для спинов I . Прирост намагниченности примерно равняется отношению гиромагнитных отношений, однако могут быть достигнуты многократные контакты. Время передачи по выражению (4.10) составляет миллисекунды.

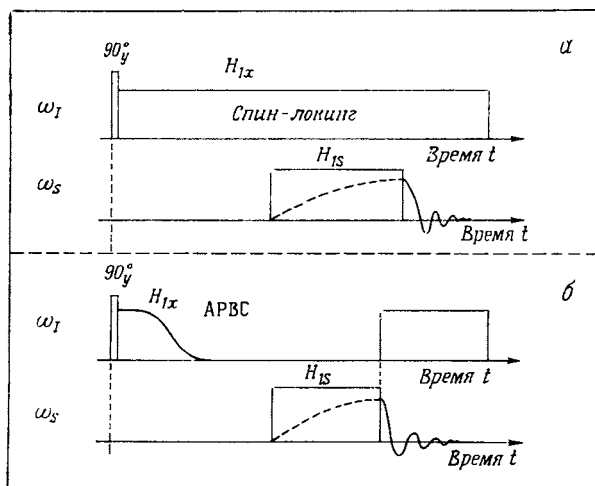
- 2) $\alpha \gg 1$, нарушение условия Хартманна — Хана.

В соответствии с выражением (4.63) намагниченность спинов S принимает максимальное значение при $\alpha \cdot \sqrt{\epsilon} = 1$ и мы имеем

$$\left(\frac{M_S}{M_{0S}} \right)_{\text{макс}} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \left[\frac{N_I I(I+1)}{N_S S(S+1)} \right]^{1/2}. \quad (4.64)$$

Этот максимум достигается, когда теплоемкости спинов I и S равны. Сравнивая выражение (4.64) с (4.55), видим, что можно получить в один прием такую же полную намагниченность

спинов S , как в эксперименте по кросс-поляризации с многократным контактом [32]. Такой эксперимент с однократной поляризацией и нарушением условия Хартманна — Хана впервые осуществлен Пайнсом [45] для адамантана. На фиг. 4.12



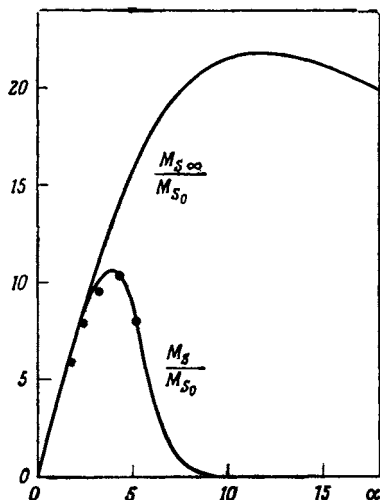
Фиг. 4.12. Схематическое представление эксперимента с однократной кросс-поляризацией (по Пайнсу [45]).

показано схематически, каким образом можно провести такой эксперимент по однократной кросс-поляризации [6].

Заинтересованный читатель может самостоятельно убедиться в том, что при адиабатическом включении поля H_{Is} множитель $1/2$ в выражении (4.64) исчезает. В этом случае вместо закона сохранения энергии, использованного выше, следует привлечь закон сохранения энтропии в соответствии с выражением (4.3в). На фиг. 4.13 демонстрируется зависимость M_S от α для ядра ^{13}C метильной группы в CF_3COOAg [44]. Данные получены в эксперименте с однократной кросс-поляризацией, включающем эффекты T_{1D} , обсуждаемые в дальнейшем. Эффекты T_{1D} дипольного резервуара спинов I могут резко ограничить привлекательность эксперимента по однократной кросс-поляризации. Поскольку $\alpha \gg 1$, то, следуя выражениям (4.10) и (4.12), время передачи T_{Is} экспоненциально увеличивается и может превысить T_{1D} еще до того, как будет достигнуто оптимальное значение α . Именно поэтому на практике максимальная намагниченность спинов S едва ли наблюдаема.

Динамика процесса кросс-поляризации будет рассмотрена в следующем параграфе. Тензоры химического экранирования, определенные этим методом, приводятся в гл. 5. Применения

Фиг. 4.13. Зависимость намагниченности спинов S от параметра α в эксперименте с однократной кросс-поляризацией, использующем метод АРВС. M_S — бoльцмановская намагниченность, $M_{S\infty}$ — равновесная намагниченность при бесконечных временах релаксации [выражение (4.63)]. Если время релаксации T_{1D} спинов I конечно, то намагниченность M_S спинов S не достигает своего максимального значения и зависимость этой намагниченности от α из-за T_{1D} и времени кросс-поляризации $T_{IS}(\alpha)$ изменяется в соответствии с выражением (4.68в). Точки относятся к максимальной намагниченности ядер ^{13}C метильной группы в монокристалле CF_3COOAg , ориентированном таким образом, чтобы ось C_3 метильной группы образовала магический угол с направлением магнитного поля, в результате чего сохраняется эффективность лишь межмолекулярных дипольных взаимодействий. (Фигура любезно предоставлена Синнингом.)



кросс-поляризации с однократным контактом к релаксационным измерениям будут приведены в гл. 6.

§ 3. Динамика кросс-поляризации

Начнем с феноменологического подхода к описанию изменения обратных спиновых температур β_I и β_S спинов I и S соответственно на этапе «смешивания» в ходе двух основных экспериментов по кросс-поляризации, представленных на фиг. 4.4.

Предположим, что начальная спиновая температура β_S спинов S равна нулю, и вспомним, что говорилось о спиновой температуре спинов I в § 1 настоящей главы.

а) $\beta_I = \beta_L \frac{H_0}{H_{11}}$; спин-локинг $H_{11}' \gg H_{LI}'$

и

б) $\beta_I = \beta_L \frac{H_0}{H_{LI}'}$, АРВС.

Обращаясь к закону сохранения энергии во вращающейся системе координат, мы можем записать

$$\frac{d}{dt}\beta_I + \varepsilon' \frac{d}{dt}\beta_S = 0, \quad (4.65)$$

где $\varepsilon' = \varepsilon\alpha^2$ определяется выражением (4.61) из предыдущего параграфа с заменой H_{LI} на H_{II} в случае спин-локинга. Спиновая температура β_S спинов S релаксирует с постоянной времени T_{IS} к мгновенной спиновой температуре спинов I , что приводит к следующей системе связанных дифференциальных уравнений [16]:

$$\frac{d}{dt}\beta_S = -\frac{1}{T_{IS}}(\beta_S - \beta_I), \quad (4.66a)$$

$$\frac{d}{dt}\beta_I = -\frac{\varepsilon'}{T_{IS}}(\beta_I - \beta_S) - \frac{1}{T_{1x}}\beta_I. \quad (4.66b)$$

Последний член в выражении (4.66b) добавлен для учета релаксации спинов I , причем $T_{1x} = T_{1\rho}$ в случае спин-локинга ($x = \rho$) и $T_{1x} = T_{1D}$ в случае АРВС ($x = D$).

Величина T_{IS} и зависимость ее от H_{IS} более подробно рассматриваются в настоящем параграфе несколько позднее. Отметим, однако, что выражения для $1/T_{IS}$ уже приводились [см. (4.10) и (4.11)]. Систему связанных дифференциальных уравнений (4.66) можно сразу решить при начальных условиях

$$\beta_S(0) = 0 \quad \text{и} \quad \beta_I(0) = \beta_{I0},$$

$$\beta_S(t) = \beta_{I0} \frac{1}{a_+ - a_-} \left[\exp(-a_- t/T_{IS}) - \exp(-a_+ t/T_{IS}) \right], \quad (4.67a)$$

$$\begin{aligned} \beta_I(t) = \beta_{I0} \frac{1}{a_+ - a_-} & \left[(1 - a_-) \exp(-a_- t/T_{IS}) - \right. \\ & \left. - (1 - a_+) \exp(-a_+ t/T_{IS}) \right], \end{aligned} \quad (4.67b)$$

где

$$a_{\pm} = \frac{1}{2} (1 + \varepsilon\alpha^2 + T_{IS}/T_{1x}) \left[1 \pm \left(1 - \frac{4T_{IS}/T_{1x}}{1 + \varepsilon\alpha^2 + T_{IS}/T_{1x}} \right)^{1/2} \right],$$

и

$$\alpha = \omega_{eS}/\omega_{LI}; \quad \varepsilon = \frac{N_S S(S+1)}{N_I I(I+1)}.$$

Изменение намагниченности $M_S(t)$ спинов S в зависимости от времени связи определяется формулой

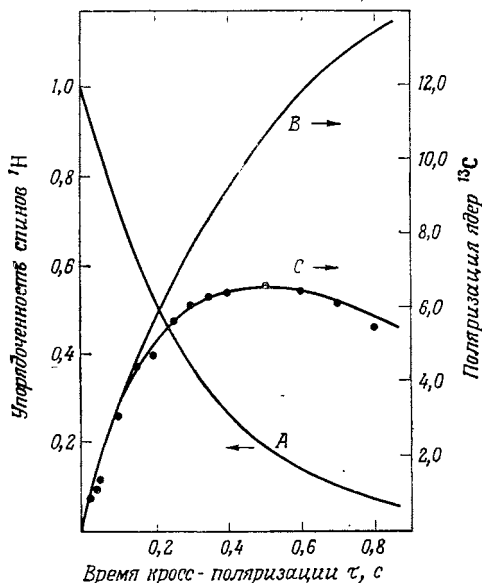
$$\frac{M_S(t)}{M_{S0}} = \frac{\beta_S(t)H_{IS}}{\beta_L H_0} = \alpha \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \frac{\beta_S(t)}{\beta_{I0}}, \quad (4.68a)$$

причем $\beta_S(t)/\beta_{I0}$ следует подставить из (4.67a).

Намагниченность спинов S достигает максимального значения в момент t_m (см. фиг. 4.14 и 4.15):

$$t_m = \frac{T_{IS}}{\nu_+ - \nu_-} \ln \left(\frac{a_+}{a_-} \right). \quad (4.68б)$$

Заметим, что при больших значениях T_{1x}/T_{IS} для достижения максимального сигнала спинов S следует выждать время,



Фиг. 4.14. Эволюция во времени поляризации ядер ^{13}C в алмазном кристалле при комнатной температуре в эксперименте с однократной кросс-поляризацией (Пайнс и сотр. [46]). Предполагалась потеря упорядоченности спинов ^1H из-за T_{1D} .

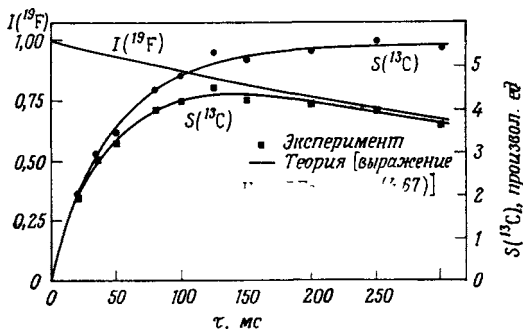
намного превышающее T_{IS} . Однако вспомним, что после $3T_{IS}$ уже достигается 95% от максимального сигнала. Заинтересованный читатель может рассмотреть и другие специальные случаи. Обратимся теперь к максимальной намагниченности M_S спинов S , которая получается в момент t_m при заданном значении «параметра расстройки» α .

Исходя из выражений (4.68а) и (4.68б), при $t = t_m$ находим

$$\frac{M_S}{M_{S0}} = \alpha \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \frac{1}{a_+ - a_-} \left[\left(\frac{a_-}{a_+} \right)^{\frac{a_-}{a_+ - a_-}} - \left(\frac{a_-}{a_+} \right)^{\frac{a_-}{a_+ - a_-}} \right]. \quad (4.68в)$$

Если релаксация спинов I пренебрежимо мала ($T_{IS}/T_{1x} \ll 1$, $t_m = \infty$), то мы приходим к тому же результату, что и для

$M_{S\infty}/M_{S0}$ [см. выражение (4.63)]. Последнее схематически изображено на фиг. 4.13. На практике, однако, при больших РЧ полях в случае резонанса спинов S ($\alpha \gg 1$) время кросс-релаксации T_{IS} становится сравнимым с временем релаксации спинов I во вращающейся системе координат T_{1x} (T_{1D} или $T_{1\rho}$) и следует применять выражения (4.68а) и (4.68в). Зависимость отношения M_S/M_{S0} от параметра расстройки α для ядер ^{13}C метильной группы в CF_3COOAg представлена на фиг. 4.13.



Фиг. 4.15. Эволюция во времени поляризации ядер ^{13}C метильной группы и упорядочения спинов ^{19}F в монокристалле CF_3COOAg , ориентированном, как описано на фиг. 4.13. Время кросс-релаксации T_{IS} (см. фиг. 4.16, а) и максимальная намагниченность M_S спинов S (см. фиг. 4.13) получены сопоставлением выражения (4.67а) с данными эксперимента (см. работу [44]).

Данные, использованные на фиг. 4.13, получены из серии экспериментов, подобных одному из представленных на фиг. 4.15. Можно также рассмотреть порядок спинов I , заданный отношением $\beta_I(t)/\beta_{I0}$, которое можно непосредственно вывести из выражения (4.67б) для различных экспериментальных ситуаций.

Рассмотрим теперь некоторые частные случаи выражения (4.67).

1) $\varepsilon = 0$; $T_{IS}/T_{1x} = 0$, т. е. стремящаяся к нулю теплоемкость спинов S ; релаксация T_{1x} спинов I пренебрежимо мала.

Тогда

$$\begin{aligned}\beta_S(t) &= [1 - \exp(-t/T_{IS})] \beta_{I0}, \\ \beta_I(t) &= \beta_{I0}.\end{aligned}\quad (4.69a)$$

2) $\varepsilon = 0$; $T_{IS}/T_{1x} \neq 0$, т. е. то же, что и в случае «1», однако имеет место релаксация T_{1x} спинов I .

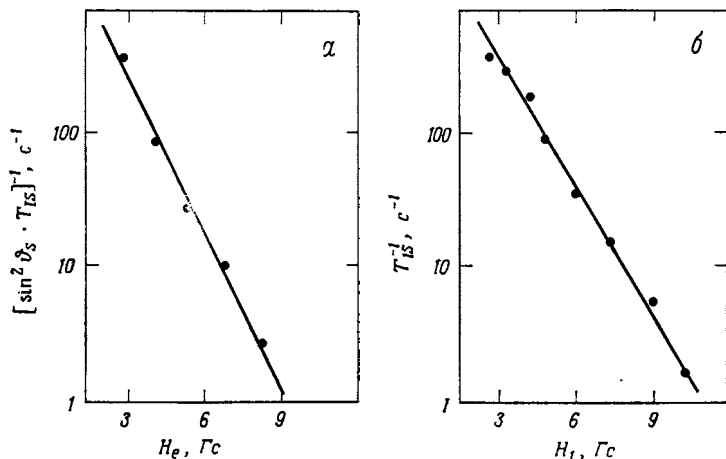
Тогда

$$\begin{aligned}\beta_S(t) &= \frac{1}{1-\lambda} [1 - \exp(-(1-\lambda)t/T_{IS})] \exp(-t/T_{1x}) \beta_{I0}, \\ \beta_I(t) &= \exp(-t/T_{1x}) \cdot \beta_{I0},\end{aligned}\quad (4.69б)$$

где $\lambda = T_{IS}/T_{1x}$.

С этим обычно сталкиваются при бесконечном разведении спинов S тогда, когда условие Хартманна — Хана выполнено точно ($\alpha = 1$), а время релаксации T_{1x} мало.

3) $\varepsilon' \neq 0$; $\lambda = 0$, т. е. теплосмкость спинов S не является пренебрежимо малой, однако релаксация T_{1x} незначительна.



Фиг. 4.16. Зависимость скорости кросс-релаксации $W_{IS} = 1/T_{IS}$, полученной в эксперименте с АРВС при кросс-поляризации с однократным контактом, от напряженностей эффективного поля H_e и H_I на частоте спинов S .

a — для ядер ^{13}C метильной группы в монокристалле CF_3COOAg [44]; *б* — для ядер ^{13}C в алмазанте (Пайнс и сотр. [46]). Зависимости получены из различных наборов кривых, подобных изображенным на фиг. 4.14 и 4.15 с РЧ полями, изменяющимися вблизи резонансной частоты ядер ^{13}C . Прямые линии относятся к экспоненциальному кросс-релаксационному спектру [выражение (4.12)] с временами корреляции $\tau_c = 150$ мкс для CF_3COOAg и $\tau_c = 140$ мкс для алмазанта. (Фиг. 4.16, *б* любезно предоставлена Пайнсом.)

Тогда

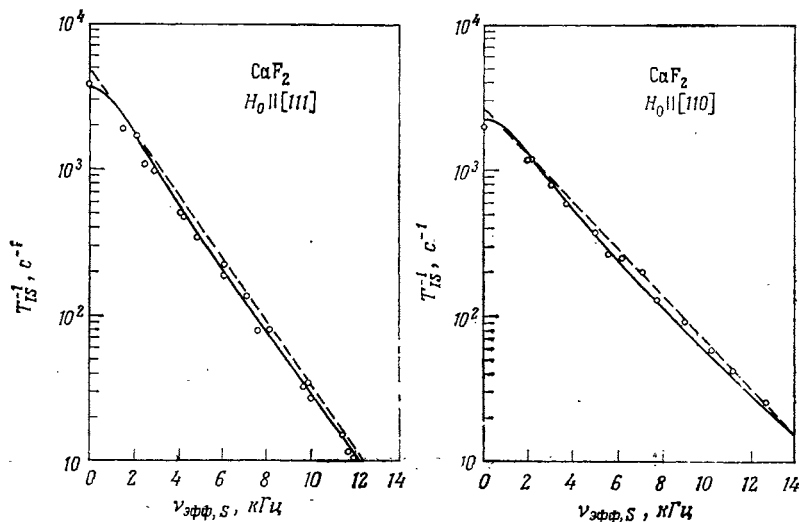
$$\beta_S(t) = \frac{1}{1 + \varepsilon'} [1 - \exp(-(1 + \varepsilon')t/T_{IS})] \beta_{I0}, \quad (4.70a)$$

$$\beta_I(t) = \frac{1}{1 + \varepsilon'} [1 + \varepsilon' \exp(-(1 + \varepsilon')t/T_{IS})] \beta_{I0}. \quad (4.70б)$$

Если только $T_{IS} \ll T_{1x}$, то этот случай обычно имеет место независимо от того, выполняется ли условие Хартманна — Хана точно или приближенно.

Однако в эксперименте по кросс-поляризации с однократным контактом величина ε' обычно становится большой, и поскольку условие Хартманна — Хана точно не выполняется ($\alpha \gg 1$), то время T_{IS} сравнимо с T_{1x} , или $\lambda \approx 1$, т. е. следует применять выражение (4.67). Последнее демонстрируется на фиг. 4.14 для

ядер ^{13}C в адамантане и на фиг. 4.15 для ядер ^{13}C метильной группы в монокристалле CF_3COOAg [44]. Путем подгонки экспериментальных данных к выражению (4.67) можно определить равновесную намагниченность M_S и время кросс-релаксации T_{1S} для различных полей H_{1S} или значений ω_{eS} соответственно. Скорость кросс-релаксации $W_{1S} = 1/T_{1S}$ сильно зависит от H_{1S} ,



Фиг. 4.17. Зависимость скорости кросс-релаксации $1/T_{1S}$ от эффективного поля для спинов S (^{43}Ca) в условиях АРВС в $^{43}\text{Ca}^{19}\text{F}_2$ при двух различных ориентациях: а — $H_0 \parallel [110]$; б — $H_0 \parallel [111]$. Экспериментальные точки получены Макартуром и сотр. [16], а пунктирная линия — подгонка этих точек к экспоненциальному спектру по выражению (4.12). Сплошные линии вычислены Демко, Тегенфелдом и Уо [17] с использованием подхода, основанного на функции памяти.

и эта зависимость в случае АРВС, по предположению Макартира и сотр. [16], близка к экспоненциальной [см. выражение (4.12)]. На фиг. 4.16 и 4.17 видоизмененная скорость кросс-поляризации $1/(T_{1S} \sin^2 \theta_S)$ представлена в виде зависимости от H_{1I} , H_{eS} , ν_{eS} в соответствии с выражениями (4.10), (4.12) наряду с экспериментальными данными для таких совершенно различных систем, как ^{13}C в адамантане, ^{13}C метильной группы в CF_3COOAg и ^{43}Ca и CaF_2 . Во всех случаях получено хорошее согласие между экспериментальными данными и экспоненциальным характером спектра кросс-поляризации. Однако Демко и др. [17] показали, что это совпадение является чисто случайным. Они провели более детальный анализ спектров кросс-поляризации. Изложим вкратце обсуждение спектров кросс-поля-

ризации, начатое Макартуром и сотр. [16] и уточненное Демко, Тегенфелдом и Уо (DTW) [17].

Приложим к связанной спиновой системе $I-S$ РЧ поле:

$$\mathcal{H}_{\text{РЧ}}(t) = -2\omega_I I_x \cos \omega_I t - 2\omega_S S_x \cos \omega_S t. \quad (4.71)$$

Полный гамильтониан без учета спин-решеточной релаксации удобно выразить в «наклоненной вращающейся системе координат», используя следующие преобразования [17]:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_I \mathbf{R}_S, \quad \mathbf{R}_I = \exp(i\omega_I I_z t), \quad \mathbf{R}_S = \exp(i\omega_S S_z t), \quad (4.72a)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_I \mathbf{T}_S, \quad \mathbf{T}_I = \exp(i\theta_I I_y), \quad \mathbf{T}_S = \exp(i\theta_S S_y), \quad (4.72b)$$

а

$$\operatorname{tg} \theta_I = \frac{\omega_{II}}{\Delta\omega_I}, \quad \operatorname{tg} \theta_S = \frac{\omega_{IS}}{\Delta\omega_S},$$

где

$$\Delta\omega = \omega_0 - \omega, \quad \omega_e^2 = \Delta\omega^2 + \omega_I^2.$$

Полный гамильтониан в «наклоненной вращающейся системе координат» можно теперь представить в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{IS}. \quad (4.73)$$

Рассмотрим различные случаи.

1. Спин-локинг [17]. Имеем

$$\mathcal{H}_I = -\omega_{eI} I_z + P_2 (\cos \theta_I) \mathcal{H}_{II}^{(0)} + \mathcal{H}_{II}^{(ns)}, \quad (4.74)$$

$$\mathcal{H}_S = -\omega_{eS} S_z, \quad (4.75)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{IS} = \cos \theta_I \cos \theta_S \mathcal{H}_{I_z S_z} + \sin \theta_I \sin \theta_S \mathcal{H}_{I_x S_x} - \\ - \sin \theta_I \cos \theta_S \mathcal{H}_{I_x S_z} - \cos \theta_I \sin \theta_S \mathcal{H}_{I_z S_x}. \end{aligned} \quad (4.76)$$

2. АРВС [17]. Имеем

$$\mathcal{H}_I = \mathcal{H}_{II}^{(0)}, \quad \mathcal{H}_S = -\omega_{eS} S_z, \quad (4.77)$$

$$\mathcal{H}_{IS} = \cos \theta_S \mathcal{H}_{I_z S_z} - \sin \theta_S \mathcal{H}_{I_z S_x}, \quad (4.78a)$$

причем

$$\mathcal{H}_{I_\mu S_\nu} = \sum_{i,j} B_{ij} I_{\mu i} S_{\nu j}, \quad (4.78b)$$

где

$$B_{ij} = \gamma_I \gamma_S \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) / r_{ij}^3. \quad (4.78b)$$

Поскольку в рассматриваемых здесь случаях $N_I \gg N_S$ и $\gamma_I \gg \gamma_S$, имеем $\|\mathcal{H}_I\| \gg \|\mathcal{H}_{IS}\|$; $\|\mathcal{H}_S\| \gg \|\mathcal{H}_{IS}\|$, откуда $\mathcal{H}_{IS}$ можно рассматривать как малое возмущение. Величины $\mathcal{H}_I$ и $\mathcal{H}_S$ — ортогональные операторы в смысле выполнения условия

$$(\mathcal{H}_I | \mathcal{H}_S) = 0,$$

где, как и в гл. 3 и в приложении Д, использовано следующее определение:

$$(\mathbf{A} | \mathbf{B})_{\text{оп}} = \text{Sp} \{ \mathbf{A}^+ \mathbf{B} \}.$$

Выразим полный гамильтониан через

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_p, \quad (4.79)$$

где в нашем случае $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_i$; $\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_S$; $\mathcal{H}_p = \mathcal{H}_{is}$. Гамильтониан по предположению эрмитов.

Разложение матрицы плотности по ортогональным операторам дает

$$\rho = Z^{-1} [1 - \beta_1 \mathcal{H}_1 - \beta_2 \mathcal{H}_2 - \mathbf{R}], \quad (4.80)$$

причем

$$(\mathcal{H}_1 | \mathcal{H}_2) = (\mathcal{H}_1 | \mathbf{R}) = (\mathcal{H}_2 | \mathbf{R}) = 0. \quad (4.81)$$

Для среднего значения операторов $\mathcal{H}_i$ ($i = 1, 2$) можно получить уравнение движения:

$$\langle \mathcal{H}_i \rangle = (\mathcal{H}_i | \rho), \quad i = 1, 2. \quad (4.82)$$

Используя в операторе эволюции во времени первое борновское приближение

$$\mathbf{S}(t) = \exp [-i(1 - P)(\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}_p)t], \quad (4.83a)$$

получаем

$$\mathbf{S}(t) \approx \mathbf{S}_0(t) = \exp [-i(1 - P)(\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2)t], \quad (4.83b)$$

где проектор P определяется выражением

$$P = \frac{|\mathcal{H}_1\rangle\langle\mathcal{H}_1|}{(\mathcal{H}_1|\mathcal{H}_1)} + \frac{|\mathcal{H}_2\rangle\langle\mathcal{H}_2|}{(\mathcal{H}_2|\mathcal{H}_2)}, \quad (4.84)$$

а через $\hat{\mathcal{H}}$ обозначен лиувиллиан. Мы приходим к следующему интегро-дифференциальному уравнению (см. приложение Д):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathcal{H}_i(t) \rangle = & - \left\{ \int_0^t dt' K_{ii}(t-t') \langle \mathcal{H}_i(t') \rangle + \right. \\ & \left. + \int_0^t dt' K_{ij}(t-t') \langle \mathcal{H}_j(t') \rangle \right\} \quad (i, j = 1, 2; i \neq j), \end{aligned} \quad (4.85)$$

где

$$K_{ii}(t-t') = \frac{(\mathcal{H}_i | \hat{\mathcal{H}}_p \mathbf{S}_0(t, t') \hat{\mathcal{H}}_p | \mathcal{H}_i)}{(\mathcal{H}_i | \mathcal{H}_i)}, \quad (4.86)$$

$$K_{ij}(t-t') = \frac{(\mathcal{H}_i | \hat{\mathcal{H}}_p \mathbf{S}_0(t, t') \hat{\mathcal{H}}_p | \mathcal{H}_j)}{(\mathcal{H}_j | \mathcal{H}_j)}. \quad (4.87)$$

В пределе быстрой корреляции ($\tau_c \ll t$, $t - t' = \tau$) это можно представить (см. приложение Д) в виде

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{H}_i(t) \rangle = - \left\{ \int_0^\infty d\tau K_{ii}(\tau) \langle \mathcal{H}_i(t) \rangle + \int_0^\infty d\tau K_{ij}(\tau) \langle \mathcal{H}_j(t) \rangle \right\}. \quad (4.88)$$

Вводя новые термодинамические координаты [17]

$$\beta_i = \frac{\langle \mathcal{H}_i | \rho(t) \rangle}{\langle \mathcal{H}_i | \mathcal{H}_i \rangle} = \frac{\langle \mathcal{H}_i(t) \rangle}{\langle \mathcal{H}_i | \mathcal{H}_i \rangle} \quad (4.89)$$

и функцию корреляции $C(\mathcal{H}_i, \mathcal{H}_j, \tau)$, сразу приходим к такой же паре дифференциальных уравнений, как и уравнения (4.66), полученные с помощью феноменологического подхода:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \beta_i(t) = & - \int_0^\infty d\tau C(\mathcal{H}_i; \mathcal{H}_i; \tau) \beta_i(t) - \\ & - \int_0^\infty d\tau C(\mathcal{H}_i; \mathcal{H}_j; \tau) \beta_j(t) \quad (i, j = 1, 2; i \neq j), \end{aligned} \quad (4.90)$$

где

$$C(\mathcal{H}_i; \mathcal{H}_i; \tau) = K_{ii}(\tau)$$

и

$$C(\mathcal{H}_i; \mathcal{H}_j; \tau) = \frac{\langle \mathcal{H}_j | \mathcal{H}_j \rangle}{\langle \mathcal{H}_i | \mathcal{H}_i \rangle} K_{ij}(\tau).$$

Согласно закону сохранения энергии, имеем

$$\frac{d}{dt} [\langle \mathcal{H}_1 \rangle + \langle \mathcal{H}_2 \rangle] = 0.$$

В случае пренебрежимо малой спин-решеточной релаксации уравнение (4.90) можно свести к (4.66), используя для этого формулы

$$\epsilon' = \frac{\langle \mathcal{H}_2 | \mathcal{H}_2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_1 | \mathcal{H}_1 \rangle} \quad (4.91)$$

и

$$\frac{1}{T_{IS}} = \int_0^\infty d\tau a(\tau), \quad (4.92)$$

где

$$a(\tau) = K_{22}(\tau) = \frac{\langle \mathcal{H}_2 | \hat{\mathcal{H}}_p S_0(\tau) \hat{\mathcal{H}}_p | \mathcal{H}_2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_2 | \mathcal{H}_2 \rangle}. \quad (4.93)$$

Темой данного обсуждения является скорость кросс-релаксации $1/T_{IS}$, и мы начнем ее вычисление с вывода формулы для функции корреляции $a(\tau)$. Трудоемкий расчет, в кото-

ром используются непосредственно выражения (4.74) — (4.78) и (4.83), приводит к различным формулам в разных случаях.

1. Спин-локинг [17]. Имеем

$$a(\tau) = \sin^2 \vartheta_I \sin^2 \vartheta_S a_x(\tau) \frac{1}{2} [\cos(\omega_{eS} - \omega_{eI})\tau + \cos(\omega_{eS} + \omega_{eI})\tau] + \cos^2 \vartheta_I \sin^2 \vartheta_S a_z(\tau) \cos \omega_{eS} \tau. \quad (4.94)$$

2. АРВС [17]. Имеем

$$a(\tau) = \sin^2 \vartheta_S a_z(\tau) \cos \omega_{eS} \tau. \quad (4.95)$$

В обоих случаях

$$a_z(\tau) = \left(\sum_i B_i I_{zi} \middle| \exp(-iP_2(\cos \vartheta_I) \hat{\mathcal{H}}_{II}^{(0)} \tau) \middle| \sum_i B_i I_{zi} \right) \quad (4.96a)$$

и

$$a_x(\tau) = \left(\sum_i B_i I_{xi} \middle| \exp(-iP_2(\cos \vartheta_I) \hat{\mathcal{H}}_{II}^{(0)} \tau) \middle| \sum_i B_i I_{xi} \right). \quad (4.96b)$$

При АРВС мы подставляем еще $\cos \vartheta_I = 1$.

Иногда удобно представить второй момент гетероядерной дипольной связи M_2^{IS} формулой

$$M_2^{IS} = \frac{(S_x | \hat{\mathcal{H}}_{IS}^2 | S_x)}{(S_x | S_x)} = \text{Sp} \left\{ \left(\sum_i B_i I_{zi} \right)^2 \right\}. \quad (4.97)$$

Введем функции корреляции $C_x(\tau)$ и $C_z(\tau)$ [17]:

$$C_x(\tau) = a_x(\tau) / M_2^{IS},$$

$$C_z(\tau) = a_z(\tau) / M_2^{IS},$$

т. е.

$$C_{\mu}(\tau) = \frac{\left(\sum_i B_i \cdot I_{\mu i} \middle| \exp(-iP_2(\cos \vartheta_I) \hat{\mathcal{H}}_{II}^{(0)} \tau) \middle| \sum_i B_i I_{\mu i} \right)}{\left(\sum_i B_i I_{\mu i} \middle| \sum_i B_i I_{\mu i} \right)}. \quad (4.98)$$

Написав выражения (4.92) — (4.98), мы можем считать, что теперь хорошо оснащены для того, чтобы выразить скорости кросс-поляризации $1/T_{IS}$ через спектральные плотности кросс-поляризации:

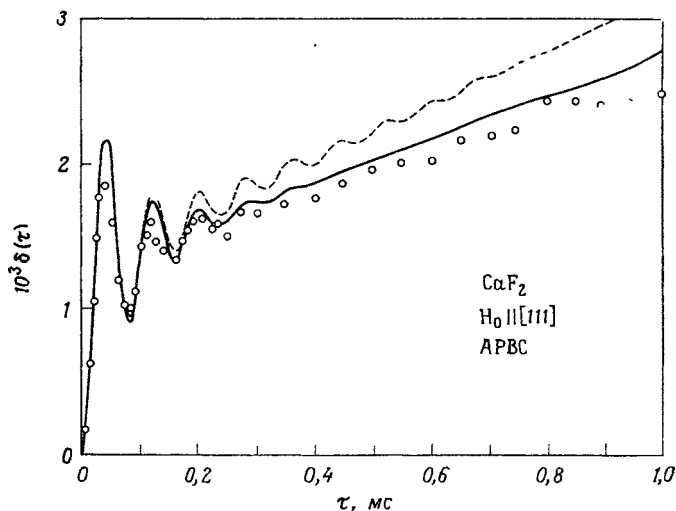
$$J_x(\omega) = \int_0^\infty d\tau \cos \omega \tau C_x(\tau), \quad (4.99a)$$

$$J_z(\omega) = \int_0^\infty d\tau \cos \omega \tau C_z(\tau). \quad (4.99b)$$

1. В случае спин-локинга получаем

$$\frac{1}{T_{IS}} = \sin^2 \vartheta_S M_2^{IS} \left[\cos^2 \vartheta_I J_z(\omega_{eS}) + \right. \\ \left. + \sin^2 \vartheta_I \frac{1}{2} [J_x(\omega_{eS} - \omega_{eI}) + J_x(\omega_{eS} + \omega_{eI})] \right]. \quad (4.100)$$

Поскольку при $\omega \tau_c \gg 1$ $J_x(\omega)$ и $J_z(\omega)$ стремятся к нулю, то, следуя DTW [17], для $\omega_{eS} \approx 1/T_{2I}$, $\omega_{eI} \approx 1/T_{2I}$ и $\tau_c \approx T_{2I}$



Фиг. 4.18. Переходные осцилляции во вращающейся системе координат в $^{43}\text{Ca}^{19}\text{F}_2$ в условиях APBC, наблюдавшиеся Макартуром и др. [16] (светлые кружки) при $\nu_{\text{эф}}$, $S = 12,6$ кГц. Относительное уменьшение $\delta(\tau)$ упорядоченности спинов $I(^{19}\text{F})$ при наложении импульса смещения на спины $S(^{43}\text{Ca})$ рассчитано Макартуром и сотр. [16], использовавшими функцию автокорреляции лоренцевой формы с $\tau_c = 77$ мкс (пунктирная линия), и Демко и сотр. [17], применившими функцию автокорреляции, полученную с помощью приближения функцией памяти (сплошная линия).

хорошим приближением можно считать выражение

$$\frac{1}{T_{IS}} = \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_S \sin^2 \vartheta_I M_2^{IS} J_x(\Delta\omega_e). \quad (4.101)$$

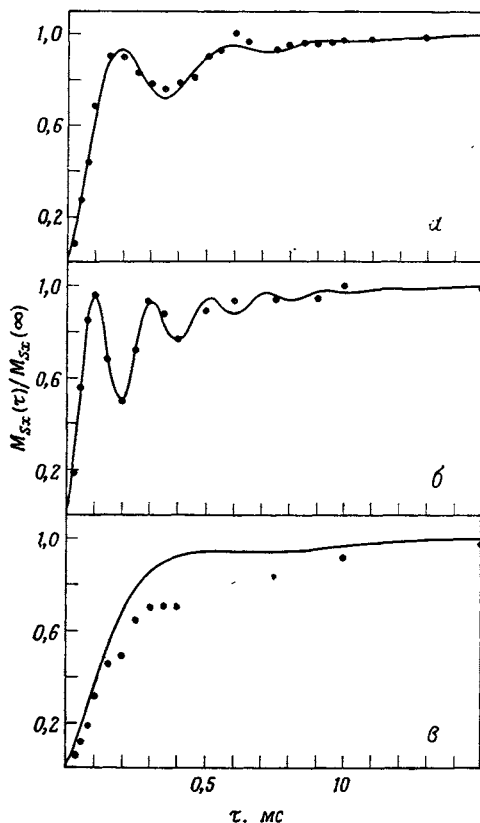
2. В случае APBC [16, 17] мы получаем

$$\frac{1}{T_{IS}} = \sin^2 \vartheta_S M_2^{IS} J_z(\omega_{eS}). \quad (4.102)$$

Для полного описания динамики кросс-поляризации обязательно следует вычислить спектральные плотности кросс-поляризации $J_x(\omega)$ и $J_z(\omega)$.

Перед тем как приступить к вычислению $C_x(\tau)$ и $C_z(\tau)$ или $J_x(\omega)$ и $J_z(\omega)$ соответственно, мы хотели бы вкратце рассмотреть поведение на малых временах.

В этой области обнаружилось два удивительных переходных явления, нуждающихся в теоретическом объяснении. Первое из



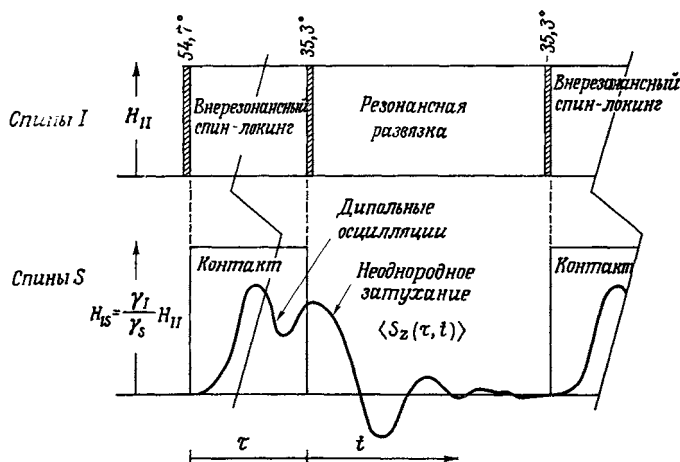
Фиг. 4.19. Зависимость нормированной намагниченности $M_{Sx}(\tau)$ спинов S ядер ^{13}C в монокристалле ферроцена при трех различных ориентациях от времени связи τ в эксперименте типа спин-локинг с кросс-поляризацией при однократном контакте и с $\nu_{H} = \nu_{1S} = 16$ кГц (по Эрнсту с сотр. [48]). Переходные осцилляции намагниченности ядер ^{13}C связаны с дипольным взаимодействием $I - S$ с ближайшими протонами. Затухание осцилляций вызывается спиновой диффузией. Подробности можно найти в работе [48].

них наблюдалось Стромботном и Ханом [11, 47] в лабораторной системе координат и Макартуром, Ханом и Уолстедом [16] во вращающейся системе координат (см. фиг. 4.18). Впоследствии эти явления были рассмотрены на основе концепции спиновой температуры, описывающей их как выравнивание спиновых температур между зеемановским резервуаром и несекулярным дипольным резервуаром. Принятый здесь подход DTW [17] является более строгим, ибо он не исходит в явном виде из понятия спиновой температуры.

Второе переходное явление на малых временах наблюдалось Эрнстом и сотр. [48] (см. фиг. 4.19) и связано с дискретным

I — S -дипольным спектром, затухающим вследствие спиновой диффузии между распространенными спинами I .

Недавно Уо с сотр. [49] воспользовались этим явлением и разработали последовательность, в которой для продления осцилляций на спины I налагалось РЧ поле под «магическим углом». Данная последовательность воспроизведена на фиг. 4.20,



Фиг. 4.20. Схема, предложенная Уо с сотр. [49], для наблюдения разрешенных дипольных спектров от редких ядер в твердых телах.

а полученный I — S -дипольный спектр высокого разрешения [49] — на фиг. 4.21.

Все эти эффекты можно учесть в настоящей теории, если расписать детально матрицу плотности на малых временах. Мы могли бы применить также выражение (4.85), произведя в правой части замену

$$\langle \mathcal{H}_{i,j}(t') \rangle \text{ на } \langle \mathcal{H}_{i,j}(0) \rangle.$$

Интегрирование приводит к уравнению

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_i(t) \rangle - \langle \mathcal{H}_i(0) \rangle = & - \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 K_{ii}(t_2 - t_1) \langle \mathcal{H}_i(0) \rangle - \\ & - \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 K_{ij}(t_2 - t_1) \langle \mathcal{H}_j(0) \rangle. \end{aligned} \quad (4.103)$$

При начальном условии

$$\langle \mathcal{H}_2(0) \rangle = 0, \quad \langle \mathcal{H}_1(0) \rangle \neq 0$$

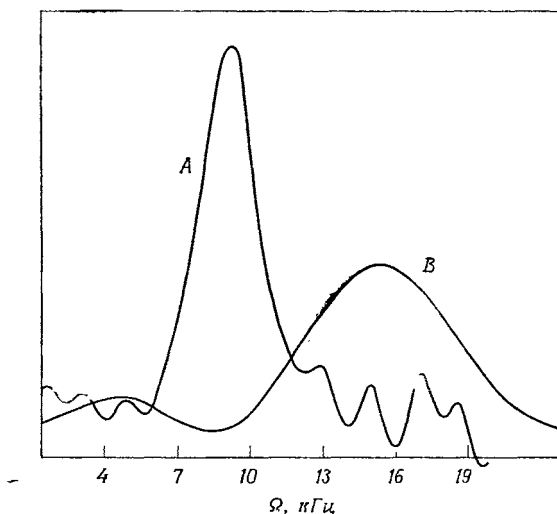
мы получаем

$$\frac{\langle \mathcal{H}_2(t) \rangle}{\langle \mathcal{H}_1(0) \rangle} = - \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 K_{21}(t_2 - t_1).$$

С учетом сохранения энергии предыдущее уравнение обычно выражается в виде

$$\frac{\langle \mathcal{H}_2(t) \rangle}{\langle \mathcal{H}_1(0) \rangle} = \varepsilon' \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 a(\tau), \quad (4.104)$$

где $a(\tau)$ для случаев спин-локинга и АРВС определено выше [выражения (4.94) — (4.98)]. Более удобным может оказаться



Фиг. 4.21. Дипольные $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ -спектры монокристалла тартрата аммония при определенной ориентации, полученные Уо с сотр. [49], использовавшими схему, изображенную на фиг. 4.20. Наблюдавшаяся линия обязана связи $\text{C}-\text{H}$ в группе CNOH . A — при внерезонансном спин-локинге протонов линия появляется на дипольной частоте $\Omega = 9,7$ кГц; B — та же линия при резонансном спин-локинге протонов.

выражение энергии $\langle \mathcal{H}_2(t) \rangle$ через энергию равновесного состояния $\langle \mathcal{H}_{2, \text{равн}} \rangle = \langle \mathcal{H}_2(t = \infty) \rangle$. Легко заметить, что

$$\langle \mathcal{H}_1(0) \rangle = \frac{1 + \varepsilon'}{\varepsilon'} \langle \mathcal{H}_{2, \text{равн}} \rangle.$$

Учитывая, что

$$\frac{\langle \mathcal{H}_2(t) \rangle}{\langle \mathcal{H}_{2, \text{равн}} \rangle} = \frac{M_S}{M_{S, \text{равн}}},$$

перепишем выражение (4.104) в виде [17]

$$\frac{M_S}{M_{S, \text{равн}}} = (1 + \epsilon') \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 a(\tau). \quad (4.105)$$

Как показано выше [выражения (4.94)–(4.98)], $a(\tau)$ — осциллирующая функция даже в том случае, когда функции корреляции $a_x(\tau)$ и $a_z(\tau)$ или $C_x(\tau)$, $C_z(\tau)$ соответственно из-за более или менее изотропного окружения редких спинов S спинами I (например, в кубическом кристалле) являются монотонными. Экспериментально было показано [16], что частоты осцилляции равны $\omega_{es} \pm \omega_{el}$ и ω_{es} (см. фиг. 4.18). Если взаимодействие $I-S$ более дискретно, иными словами, если дипольная связь между каждым из нескольких ближайших к спину S спинов I и этим спином S различна и намного сильнее любого другого взаимодействия $I-S$, то получаются осциллирующие функции $C_x(\tau)$ и $C_z(\tau)$, вызывающие осцилляции намагниченности спинов S при кросс-поляризации. Как отмечалось выше, это явление наблюдалось Эрнстом с сотр. [48] (см. также фиг. 4.19).

Точный расчет $C_x(\tau)$ и $C_z(\tau)$ возможен лишь в исключительных случаях. Чтобы с помощью имеющейся теории описать экспериментальные результаты, мы должны использовать некоторые приближения.

Приближения для $C_x(\tau)$ и $C_z(\tau)$

Для удобства читателя вновь напомним здесь выражение (4.98) с несколько измененными обозначениями:

$$C_{\mu}(\tau) = \frac{\text{Sp} \left\{ \left(\sum_i B_i I_{\mu i} \right) \exp(-i P_2 (\cos \vartheta_I) \hat{\mathcal{H}}_{II}^{(0)} \tau) \left(\sum_i B_i I_{\mu i} \right) \right\}}{\text{Sp} \left\{ \left(\sum_i B_i I_{\mu i} \right)^2 \right\}}, \quad (4.106)$$

$\mu = x, z$

где в случае APBC $\cos \vartheta_i = 1$.

Естественно, разложение $C_x(\tau)$ и $C_z(\tau)$ по моментам можно проделать точно; однако это ведет ко все более и более сложным выражениям, которые при учете моментов выше шестого становятся практически неприменимыми. Уже четвертый момент для $C_{x,z}(\tau)$ содержит решеточные суммы, которые относятся к шестому моменту сигнала свободной индукции. Однако для построения приближений к точным выражениям удобно использовать моменты низких порядков, такие, как второй и четвертый.

Одним из приближений нулевого порядка было бы предсказание функционального вида $C_x(\tau)$ и $C_z(\tau)$. Хотя это и не столь привлекательно с точки зрения теории, однако если данный

метод удачно представляет экспериментальные результаты, то он может быть весьма полезным. Безусловно, такой подбор должен быть убедительно подкреплён экспериментальными данными.

При более пристальном рассмотрении выражений для $C_x(\tau)$ и $C_z(\tau)$ мы увидим, что если $B_i = \text{const}$, то функция корреляции $C_x(\tau)$ представляет собой сигнал свободной индукции спинов I с временной шкалой, умноженной на $P_2(\cos \theta_1)$. Так как B_i в кубической решетке слабо изменяется, то из-за этого вносится дополнительное «неоднородное уширение» (*cum grano salis*), слегка тормозящее флип-флоп-процессы спинов I . Поскольку сигналы свободной индукции распространенных ядер в кубическом кристалле часто близки по форме к гауссовым, то наилучшим приближением для функции $C_x(\tau)$ является представление ее гауссовой функцией. Это подтверждается и экспериментальными данными, а также рассматриваемыми вкратце приближениями более высоких порядков. Величина $C_z(\tau)$, однако, зависит главным образом от локальных особенностей связи $I-S$; заметим, что если $B_i = \text{const}$, то $C_z(\tau) = 1$. Поскольку в $C_z(\tau)$ доминирующую роль играют флип-флоп-процессы, то подходящей была бы модель типа Андерсона — Вейсса, ведущая к более или менее лоренцевой форме $C_z(\tau)$; последнее подтверждается экспериментально, а также проявляется при более высоком порядке приближения [17]. Обобщая эти доводы, мы склонны записать для корреляционных функций выражения

$$C_x(\tau) = \exp(-t^2/\tau_c^2) \quad (4.107a)$$

и

$$C_z(\tau) = \frac{1}{1 + (\tau/\tau_c)^2}. \quad (4.107b)$$

В обоих случаях время корреляции τ_c можно выразить через второй момент N_2 функций $C_x(\tau)$ и $C_z(\tau)$ соответственно в виде

$$\frac{1}{\tau_c^2} = \frac{1}{2} \cdot N_2. \quad (4.108)$$

Прямой расчет с использованием выражения (4.106) дает

$$\begin{aligned} \text{для } C_x(\tau): N_2 = & \frac{1}{3} I(I+1) P_2(\cos \theta_1)^2 \times \\ & \times \frac{5 \sum_{i < j} A_{ij}^2 (B_i^2 + B_j^2) + 8 \sum_{i < j} A_{ij}^2 B_i B_j}{\sum_i B_i^2} \end{aligned} \quad (4.109)$$

и

$$\text{для } C_z(\tau): N_2 = \frac{2}{3} I(I+1) P_2(\cos \theta_1)^2 \cdot \frac{\sum_{i < j} A_{ij}^2 (B_i - B_j)^2}{\sum_i B_i^2}, \quad (4.110)$$

где

$$B_i = \gamma_I \gamma_S \hbar (1 - 3 \cos^2 \vartheta_i) / r_i^3 \quad (4.111a)$$

и

$$\mathcal{H}_{II} = \sum_{i < j} A_{ij} (3 I_{zi} I_{zj} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j),$$

а

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \gamma_I^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij}) / r_{ij}^3. \quad (4.111b)$$

В случае АРВС подставляем $P_2(\cos \vartheta_I) = 1$.

Выражения (4.109) и (4.110) можно представить в более компактном и удобном для численного расчета виде, а именно:

$$C_x(\tau): \quad N_2 = \frac{1}{24} I(I+1) P_2(\cos \vartheta_I)^2 \frac{\gamma_I^4 \hbar^2}{a^6} \frac{5S_4 + 18S_3}{S_1} \quad (4.112a)$$

и

$$C_z(\tau): \quad N_2 = \frac{1}{12} I(I+1) P_2(\cos \vartheta_I)^2 \frac{\gamma_I^4 \hbar^2}{a^6} \cdot \frac{S_4}{S_1}. \quad (4.112b)$$

Для этого мы используем решеточные суммы, определенные следующим образом [17]:

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_i b_i^2, & S_7 &= \sum_{i \neq j \neq k} b_{ij}^2 b_{ik}^2 b_i^2, \\ S_2 &= \sum_i b_i^4, \quad S_2^* = \sum_i b_{ii}^4, & S_8 &= \sum_{i \neq j \neq k} b_{ij}^2 b_{ik}^2 b_{jk}^2, \\ S_3 &= \sum_{i \neq j} b_{ij}^2 b_i b_j, & S_9 &= \sum_{i \neq j \neq k} b_{ij}^2 b_{ik}^2 b_j b_k, \\ S_4 &= \sum_{i \neq j} b_{ij}^2 (b_i - b_j)^2, & S_{10} &= \sum_{i \neq j \neq k} b_{ij}^2 b_{ik}^2 b_{jk}^2 b_i^2, \\ S_5 &= \sum_{i \neq j} b_{ij}^4 b_i b_j, & S_{11} &= \sum_{i \neq j \neq k} b_{ij}^2 b_{ik}^2 b_{jk}^2 b_i b_j, \\ S_6 &= \sum_{i \neq j} b_{ij}^4 (b_i - b_j)^2, & S_{12} &= \sum_{i \neq j \neq k} b_{ij}^2 b_{ik}^2 b_{jk}^2 b_j b_k, \end{aligned} \quad (4.113)$$

где

$$\begin{aligned} b_{ij} &= (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{ij}) / r_{ij}^3, \\ b_i &= (1 - 3 \cos^2 \vartheta_i) / r_i^3. \end{aligned} \quad (4.114)$$

Здесь r_i — расстояние между спинами I и S , а r_{ij} — расстояние между спинами I_i и I_j , причем оба расстояния выражены в единицах постоянной решетки a . Углы между данным вектором и постоянным магнитным полем H_0 обозначены соответственно через ϑ_i и ϑ_{ij} .

Различные времена корреляции τ_c , вычисленные из выражений (4.108), (4.112) для CaF_2 , сравниваются с эксперименталь-

ными значениями при различных ориентациях магнитного поля. Согласно вполне убедительное (см. табл. 4.2).

Демко и сотр. [17] пошли все же далее и применили для вычисления функций корреляции $C_x(\tau)$ и $C_z(\tau)$ приближение

функций памяти (фиг. 4.22). Напоминая обсуждение, проведенное в гл. 3 и в приложении Д, мы можем аналогично выражению (3.29) записать

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} C_\mu(t) = \\ = - \int_0^t dt' K(t-t') C_\mu(t') \end{aligned} \quad (4.115)$$

или, следуя выражению (3.33), представить соответствующую функцию спектрального распределения $J(\omega)$ непосредственно в виде

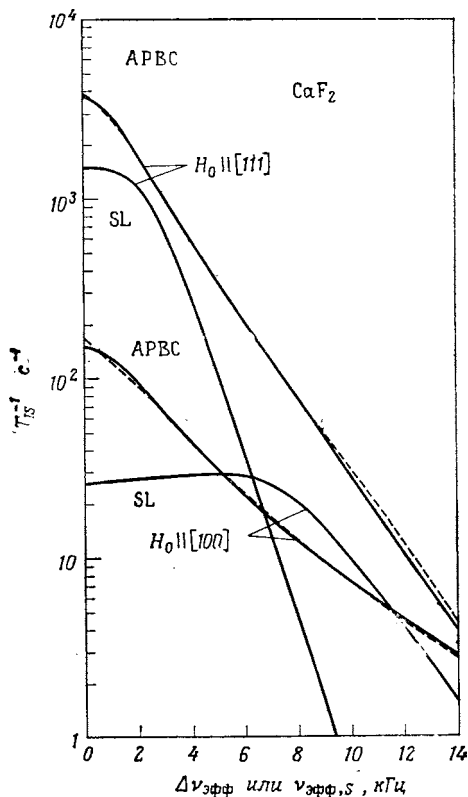
$$\begin{aligned} J(\omega) = \\ = \frac{K'(\omega)}{[\omega - K''(\omega)]^2 + [K'(\omega)]^2}, \end{aligned} \quad (4.116)$$

где

$$K'(\omega) = \int_0^\infty K(\tau) \cos \omega \tau d\tau$$

и

$$K''(\omega) = \int_0^\infty K(\tau) \sin \omega \tau d\tau.$$



Фиг. 4.22. Теоретические спектры кросс-поляризации при различных ориентациях кристалла CaF_2 , рассчитанные Демко и сотр. [17] для спин-локинга (SL) и APBC, применявшими подход, основанный на функции памяти (сплошные линии) и теории информации (пунктирные линии).

Приближение функции $K(\tau)$ гауссовой функцией, которое можно обосновать путем вычисления отношений моментов высших порядков [17], ведет к $K'(\omega)$ и $K''(\omega)$, совпадающим с выражением (3.38). Таким образом, второй и четвертый моменты N_2 и N_4 — это все, что требуется для расчета $J(\omega)$ на этой ступени приближения. Выражения для четвертых моментов функ-

ции корреляции можно получить из (4.106) в виде

$$C_x(\tau): N_4 = [P_2(\cos \vartheta_I)]^4 \frac{1}{3} \frac{I(I+1)}{16S_1} \left\{ \frac{1}{5} \left[101I(I+1) - \frac{49}{2} \right] S_1 S_2^* + \right. \\ \left. + \frac{1}{10} [176I(I+1) - 32] S_5 + \frac{1}{3} I(I+1) [77S_7 + 88S_8 + 24S_9 + \right. \\ \left. + 8S_{10} + 38S_{11} + 8S_{12}] \right\}, \quad (4.117)$$

$$C_z(\tau): N_4 = [P_2(\cos \vartheta_I)]^4 \frac{1}{3} \frac{I(I+1)}{8S_1} \left\{ \frac{1}{5} [16I(I+1) - 7] \times \right. \\ \left. \times (S_1 \cdot S_2^* - S_5) + \frac{1}{3} I(I+1) [13S_7 - 16S_8 + 3S_9 - 8S_{10} + \right. \\ \left. + 16S_{11} - 8S_{12}] \right\}. \quad (4.118)$$

На фиг. 4.17 результаты этих вычислений сравниваются с экспериментальными данными Макарута и сотр. [16]. Заметим, что в теории какой-либо подгоночный параметр не использовался. Согласие между теорией и экспериментом вполне удовлетворительное.

Таблица 4.2

Времена корреляции τ_c для автокорреляционных функций дипольных флуктуаций $(1 + \tau^2/\tau_c^2)^{-1}$ и $\exp(-\tau^2/\tau_c^2)$ для кристалла $^{43}\text{CaF}_2$, полученные Демко, Тегенфелдом и Уо (DTW) [17]

Время корреляции $\tau_c = (2/N_2)^{1/2}$, вычисленное на основе выражения (4.112), сравнивается с экспериментальными данными Макарута и сотр. [16]

Направление поля H_0	τ_c , мкс		
	Эксперимент (APBC)	DTW [17] (APBC)	DTW [17] $(SL, \vartheta_I = \frac{\pi}{2})$
(100)	—	45	37
(110)	$57 \pm 0,5$	61	64
(111)	$78 \pm 1; 80 \pm 1$	81	102

§ 4. Динамика спиновой развязки

Спиновая развязка распространенных спинов является необходимой предпосылкой для получения спектров ЯМР высокого разрешения от твердых образцов, содержащих различные типы спинов [5—7]. Некоторые спектры ЯМР, приведенные в предыдущих главах, были получены в экспериментах по кросс-поляризации, а также в многоимпульсных экспериментах с применением спиновой развязки [5—7, 38—44].

Сильное РЧ поле H_{II} в импульсном или непрерывном режиме налагается обычно на резонансной частоте ненаблюдаемых распространенных спинов I , дающих вклад в связь, представленную через $\mathcal{H}_{IS}$. Если H_{II} настолько сильно, что I_z переворачивается быстро (по сравнению со спин-спиновыми взаимодействиями), то среднее по времени значение $\mathcal{H}_{IS}$ обращается в нуль и, как следствие, избыточное уширение за счет спинов I равно нулю. Встает вопрос: насколько сильным должно быть поле H_{II} , чтобы произошло усреднение гетероядерной связи? На первый взгляд $\omega_{II} = \gamma_I H_{II}$ следует сделать большим по сравнению с $\sqrt{M_2^{IS}}$, где M_2^{IS} — второй момент связи $I-S$. Последнее было бы верным лишь в том случае, если член в гамильтониане связи $I-I$, отвечающий перевертыванию, равнялся нулю. Однако, как впервые показали Абрагам и Винтер [8, 50], флип-флоп-«движение» спинов $I-I$ модулирует взаимодействие $I-S$, что приводит к сужению резонансной линии спинов S при большом отношении γ_I/γ_S . Для дальнейшего сужения резонанса спинов S частота ω_{II} должна быть сравнима со скоростью взаимного перевертывания спинов I .

Это ведет к интересному выводу о том, что при наложении «развязывающего» поля H_{II} под «магическим углом», т. е. при расстройке от резонанса на величину $\Delta\omega = \omega_{II}/\sqrt{2}$, вместо сужения линии произойдет ее уширение. Эти аспекты более количественно подтверждаются ниже.

Мы хотим вычислить «избыточное уширение» сигнала спина S , обязанное взаимодействию $I-S$.

Пренебрежем гомоядерной дипольной связью между спинами S , т. е. предположим, что во вращающейся системе координат имеем следующий гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS}, \quad (4.119)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{II} &= -\omega_{eI} I_z, \quad \mathcal{H}_{II} = P_2(\cos \vartheta_I) \mathcal{H}_{II}^{(0)} + \mathcal{H}_{II}^{(ns)}, \\ \mathcal{H}_{IS} &= \cos \vartheta_I \mathcal{H}_{I_z S_z} - \sin \vartheta_I \mathcal{H}_{I_x S_x}. \end{aligned}$$

Мы хотим вычислить $\langle S_x(t) \rangle$ после ориентации спинов S начальным 90-градусным импульсом в направлении оси y вращающейся системы координат. Используя такое же разложение матрицы плотности по ортогональным операторам, как и в приложении Д, приходим к уравнению

$$\frac{d}{dt} \langle S_x(t) \rangle = - \int_0^t dt' K(t-t') \langle S_x(t') \rangle, \quad (4.120)$$

где $K(\tau)$ получается с помощью метода проекционного оператора (аналогично тому как в приложении Д) в виде

$$K(\tau) = \frac{(S_x | \hat{\mathcal{H}}_{IS} S(\tau) \hat{\mathcal{H}}_{IS} | S_x)}{(S_x | S_x)}, \quad (4.121)$$

где

$$S(\tau) = \exp[-i(1-P)\hat{\mathcal{H}}\tau],$$

причем

$$P = \frac{|S_x\rangle\langle S_x|}{(S_x | S_x)}.$$

Заметим, что

$$K(0) = \frac{(S_x | \hat{\mathcal{H}}_{IS}^2 | S_x)}{(S_x | S_x)} = M_2^{IS}. \quad (4.122)$$

Напомним, что, согласно приложению Д, функцию формы линии

$$G(\omega) = \int_0^\infty dt \cos \omega t \langle S_x(t) \rangle$$

можно выразить как фурье-образ спада свободной индукции спина S и получить с помощью преобразования Лапласа из выражения (4.120) в виде

$$G(\omega) = \frac{K'(\omega)}{[\omega - K''(\omega)]^2 + [K'(\omega)]^2},$$

где $K'(\omega)$ и $K''(\omega)$ (см. приложение Д) — косинус- и синус-преобразования функции $K(\omega)$ соответственно. Если для $K(\omega)$, как и раньше, выбрано приближение гауссовой формы линии, то функция формы линии $G(\omega)$ непосредственно вычисляется по рецепту, данному в приложении Д.

Обсудим теперь различные предельные случаи.

1. $\omega_{II} = 0$, т. е. $\Delta\omega = 0$, *развязки нет*:

$$S(\tau) = \exp[-i(1-P)(\mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS})\tau],$$

откуда для второго момента N_2 функции $K(\tau)$ следует

$$N_2 = [M_4^{ISIS} + M_4^{ISII} - (M_2^{IS})^2]/M_2^{IS}, \quad (4.123)$$

где

$$M_4^{ISIS} = \frac{(S_x | \hat{\mathcal{H}}_{IS}^4 | S_x)}{(S_x | S_x)}$$

и

$$M_4^{ISII} = \frac{(S_x | \hat{\mathcal{H}}_{IS} \hat{\mathcal{H}}_{II}^2 \hat{\mathcal{H}}_{IS} | S_x)}{(S_x | S_x)};$$

M_4^{ISIS} , M_4^{ISII} и M_2^{IS} можно выразить через решеточные суммы, определенные в предыдущем параграфе, в виде

$$M_4^{ISIS} = \frac{1}{3} I(I+1) \left(\frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{a^3} \right)^4 \left[\frac{1}{5} (3I^2 + 3I - 1) S_2 + \right. \\ \left. + I(I+1) (S_1^2 - S_2) \right], \quad (4.124)$$

$$M_4^{ISII} = \left[\frac{1}{3} I(I+1) \right]^2 \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right)^2 \left(\frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{a^3} \right)^4 S_4, \quad (4.125)$$

$$M_2^{IS} = \frac{1}{3} I(I+1) \left(\frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{a^3} \right) \cdot S_1. \quad (4.126)$$

Ниже мы используем следующие отношения моментов:

$$\mu_1 = \frac{M_4^{ISIS}}{(M_2^{IS})^2} = 3 - \frac{1}{5} \left[\frac{1}{3} I(I+1) \right]^{-1} (2I(I+1) + 1) \frac{S_2}{S_1^2}, \quad (4.127)$$

$$\mu_2 = \frac{M_4^{ISII}}{(M_2^{IS})^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right)^2 \frac{S_4}{S_1^2}. \quad (4.128)$$

Отношение μ_1 обычно очень близко к 3, в то время как μ_2 может принимать очень большие значения в зависимости от отношения γ_I/γ_S . Теперь второй момент $K(\tau)$ можно представить формулой

$$N_2 = M_2^{IS} (\mu_2 + \mu_1 - 1). \quad (4.129)$$

Как отмечалось выше, форму линии $G(\omega)$ можно рассчитать, если известен функциональный вид $K(\tau)$, или ее можно представить достаточно разумным приближенным выражением. Для простоты и качественного обсуждения в дальнейшем предположим, что $K(\tau)$ имеет гауссову форму.

Используя выражения (4.122) и (4.129), ширину линии в спектре без развязки можно теперь вычислить по формуле

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{K^2(0)}{N_2} \right]^{1/2},$$

как сделано в приложении Д. Ранее отмечалось, что эта ширина линии уже уменьшена флип-флоп-«движением» спинов I , которое приводит к большому значению N_2 [8, 51]. Аналогичный подход был принят Уолстедом [51] при рассмотрении предельного случая короткой корреляции, приводящей к лоренцевой форме линии.

2. $\omega_I \gg \omega_{LI}$, сильная развязка, $\Delta\omega \neq 0$:

$$S(\tau) = S_1(\tau) S_0(\tau),$$

где

$$S_1(\tau) = \exp[-i(1-P)\hat{\mathcal{H}}_{II}\tau]$$

и

$$S_0(\tau) = T \exp \left[-i \int_0^\tau dt' (1-P)(\hat{\mathcal{H}}_{II}(t') - \hat{\mathcal{H}}_{IS}(t')) \right],$$

причем

$$(1-P)(\hat{\mathcal{H}}_{II}(t') + \hat{\mathcal{H}}_{IS}(t')) = S_1(t')^{-1}(t')(1-P)(\hat{\mathcal{H}}_{II} + \hat{\mathcal{H}}_{IS})S_1(t').$$

Из-за сильного поля развязки мы пренебрегаем несекулярными членами в $\hat{\mathcal{H}}(t')$ и записываем

$$S_0(\tau) = \exp[-i(1-P)\hat{\mathcal{H}}^{(0)}\tau],$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} = P_2(\cos \vartheta_I)\hat{\mathcal{H}}_{II} + P_1(\cos \vartheta_I)\hat{\mathcal{H}}_{IS}.$$

Здесь ϑ_I — угол между эффективным полем во вращающейся системе координат и полем H_0 . Трудоемкий, но непосредственный расчет функции $K(\tau)$ на основе выражения (4.121) дает

$$K(\tau) = K_z(\tau) + K_x(\tau) \cos \omega_{el}\tau, \quad (4.130)$$

где

$$K_\mu(\tau) = \frac{(S_x | \hat{\mathcal{H}}_{I\mu} S_z S_0(\tau) \hat{\mathcal{H}}_{IS} | S_x)}{(S_x | S_x)} \times \begin{cases} \cos \vartheta_I, & \mu = z, \\ -\sin \vartheta_I, & \mu = x, \end{cases} \quad (4.131)$$

причем

$$K_z(0) = \cos^2 \vartheta_I M_2^{IS}, \quad (4.132a)$$

$$N_{zz} = [P_1^2(\cos \vartheta_I)(\mu_1 - 1) + P_2^2(\cos \vartheta_I)\mu_2] M_2^{IS}, \quad (4.132b)$$

где M_2^{IS} , μ_1 и μ_2 выражены согласно (4.126)–(4.128) через решеточные суммы. В рассматриваемом здесь случае большого значения ω_{el} величина $K_x(\tau)$ не вносит существенного вклада в спектральные распределения $K'(\omega)$ и $K''(\omega)$ и тем самым ею можно пренебречь.

Используя выражения (4.131) и (4.132) и метод функции памяти, обсуждающийся в приложении Д, можно рассчитать форму линии и соответствующее «избыточное» уширение линии.

Из формулы

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{K^2(0)}{N_2} \right]^{1/2} \quad (4.133)$$

находим [57]

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{\cos^4 \vartheta_I M_2^{IS}}{P_2^2(\cos \vartheta_I)\mu_2 + \cos^2 \vartheta_I(\mu_1 - 1)} \right]^{1/2}. \quad (4.134)$$

Аналогичное выражение для избытка ширины линии получается и тогда, когда для сигнала спина S предполагается усеченная лоренцева форма [8, 11] и подставляются соответствующие второй и четвертый моменты. Единственное различие состоит в том, что в выражении (4.134) множитель $(\mu_1 - 1)$ заменяется на μ_1 , а впереди стоит другой коэффициент, а именно $\pi/(2\sqrt{3})$.

Выражение (4.134) качественно описывает поведение δ (ширины линии спина S) в условиях внрезонансной развязки от спинов I . Заметим, что ширина линии δ зависит от $\cos \vartheta_I$ не так просто, как второй момент; она связана довольно сильно с изменением масштаба времени корреляции перевертывания спинов I , представленным членом $P^2(\cos \vartheta_I) \cdot \mu_2$. Это поведение отчетливо иллюстрируется на фиг. 4.23 для ядер ^{13}C в адмантане в условиях протонной развязки и для ^{109}Ag в AgF при развязке от ядер ^{19}F . Вдали от резонанса, т. е. при $\vartheta_I = 0$, никакой развязки получить нельзя. Резонансная линия спина S уже сужена из-за неизменных в масштабе быстрых флуктуаций спинов I , обязанных, как отмечалось выше [8, 50], их взаимному перевертыванию.

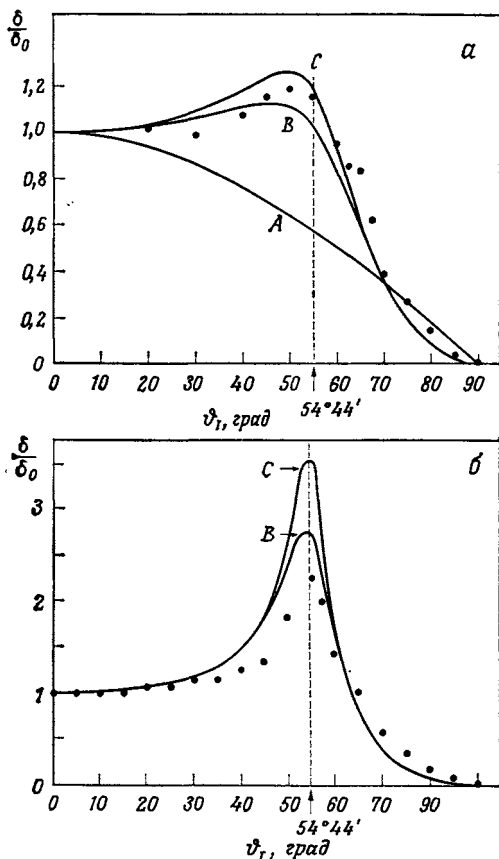
В процессе приближения к «магическому углу», когда $P_2(\cos \vartheta_I) = 0$, время корреляции спинов I уменьшается и, наконец, становится равным нулю при магическом угле, что ведет к «уширению» линии спина S , которое связано исключительно с взаимодействием $I - S$. Это явление можно рассматривать как замораживание движения в спиновом пространстве, приводящее к тому же уширению линии, которое наблюдается при замораживании решеточного движения. Однако в результате облучения спинов I масштаб взаимодействия $I - S$ изменяется (появляется множитель $\cos \vartheta_I$). При магическом угле форму линии спина S можно рассчитать точно как фурье-образ функции

$$G_{IS}(t) = \langle S_x(t) \rangle = \prod_I \cos\left(\frac{1}{2\sqrt{3}} B_I t\right) \quad \text{при } I = \frac{1}{2}, \quad (4.135a)$$

где B_I задается выражением (4.78в). Выражение (4.135a) является точным в том смысле, что для его вывода не привлекалось ни приближения функцией памяти, ни разложения по моментам. Соответствующую форму линии можно вычислить сразу как сумму δ -функций по всем комбинациям $P_I = \pm 1$:

$$F(\omega) = \frac{1}{2^n} \sum_{\text{комб. } P_I} \delta\left(\omega - \sum_{I=1}^n \frac{1}{2\sqrt{3}} B_I P_I\right), \quad P_I = \pm 1. \quad (4.135b)$$

Заметим, что это тот же спектр, что и наблюдавшийся в эксперименте Уо с сотр. [49] (предыдущий параграф) при стремящемся к нулю химическом сдвиге.



Фиг. 4.23. *a* — зависимость нормированной избыточной ширины линии спектра ядер ^{13}C (спины S) в адамантане от угла φ_1 сильного эффективного поля во вращающейся системе координат для спинов I (протонов) [57]; *b* — зависимость избыточной ширины линии спектра ядер ^{109}Ag в AgF от угла φ_1 ($^{19}\text{F} \equiv I$) [57]. *A* — изменение второго момента M_2^{IS} с изменением φ_1 . *B* — ширина линии, рассчитанная с учетом второго и четвертого моментов в предположении усеченной лоренцевой формы линии. *C* — ширина линии, рассчитанная по выражению (4.134) с помощью подхода, основанного на функции памяти.

Когда φ_1 достигает 90° , время корреляции взаимного перевертывания спинов I уменьшается до половины его нормально-го значения. Однако поскольку в этой области взаимодействия

$I - S$ значительно ослабляются (в выражение входит $\cos \vartheta_I$), то скорость флуктуаций спинов I становится очень большой по сравнению со скоростью взаимодействия $I - S$ и сужение линии становится крайне эффективным. Это общее поведение отражено на фиг. 4.23 и качественно описывается выражением (4.134). Для более глубокого обсуждения следует привлечь более реалистичную функцию памяти, а не просто гауссову функцию, как это было сделано выше (см. [57]).

Напомним, что, как было показано в предыдущем параграфе, если бы $S_0(\tau)$ включало лишь гамильтониан $\mathcal{H}_{II}$, то довольно близким приближением для $K_z(\tau)$ [выражение (4.131)] было бы приближение лоренцевой функцией. С другой стороны, если бы в $S_0(\tau)$ присутствовал лишь член $(1 - P) \cdot \mathcal{H}_{IS}$, то подходящим было бы гауссово приближение. Мы можем объединить эти приближения, записав

$$K_z(\tau) = K_{II}(\tau) \cdot K_{IS}(\tau), \quad (4.136a)$$

причем второй момент N_{2z} функции $K_z(\tau)$ задается выражением (4.132б). Следуя приведенным выше доводам, имеем

$$K_{II}(\tau) = \frac{1}{1 + (\tau/\tau_{II})^2}, \quad (4.136б)$$

где

$$\frac{1}{\tau_{II}^2} = \frac{1}{2} P_2 (\cos \vartheta_I)^2 \cdot \mu_2 \cdot M_2^{IS},$$

и

$$K_{IS}(\tau) = \cos^2 \vartheta_I M_2^{IS} \exp[-\tau^2/\tau_{IS}^2], \quad (4.136в)$$

где

$$\frac{1}{\tau_{IS}^2} = \frac{1}{2} \cos^2 \vartheta_I (\mu_1 - 1) M_2^{IS}.$$

Если мы хотим достичь более высокой степени приближения, то саму функцию $K_z(\tau)$ следует представить интегро-дифференциальным уравнением, как это сделали Демко, Тегенфелд и Уо [17] при рассмотрении динамики кросс-поляризации. Отметим, однако, что это связано с включением решеточных сумм более высоких порядков, в результате на вычисления требуется затратить значительные усилия. С другой стороны, можно провести численный расчет $K_{IS}(\tau)$ на основе выражения

$$K_{IS}(\tau) = - \int_0^\tau dt K_{IS}(t) G'_{IS}(\tau - t) - G''_{IS}(\tau), \quad (4.136г)$$

где $G'_{IS}(t)$ и $G''_{IS}(t)$ — первая и вторая производные по времени от $G_{IS}(t)$.

Использование этой функции памяти в приближении смешанной функции памяти, приведенной выше, ведет к точной форме линии при магическом угле и к более или менее приемлемому приближению для других значений θ_I . Наконец, отметим, что точный расчет ширины линии $\Delta\nu = \delta/\pi$ при магическом угле $\theta_I = 54,7^\circ$ в соответствии с выражением (4.135) дает следующие значения:

для ^{13}C в адамантане $\Delta\nu = 1223$ Гц,
для ^{109}Ag в AgF $\Delta\nu = 453$ Гц.

В экспериментальных спектрах эти величины не достигаются по причине неоднородности РЧ поля на резонансной частоте спинов I . Последнее можно преодолеть, используя четырехимпульсную последовательность. За дальнейшими деталями следует обратиться к работе [57].

3. Развязка при точном резонансе ($\Delta\omega = 0$)

Обсуждение в предыдущих параграфах показало, что для наибольшей эффективности спиновой развязки в экспериментах по ЯМР высокого разрешения в твердых телах РЧ поле развязки обычно должно налагаться при точном резонансе. Как следует из фиг. 4.23, это является крайне желательным, ибо уже для малых отклонений от частоты резонанса ($\theta_I \neq 90^\circ$) уширение становится заметным.

Однако, как будет показано в дальнейшем, сужение линии за счет резонансной развязки становится очень эффективным уже для слабых РЧ полей, сравнимых с «локальным полем» развязываемых спинов (здесь спины I). Если мы пренебрежем дипольной связью между спинами S , то для полного гамильтониана во вращающейся системе координат можем записать

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_{II},$$

где

$$\mathcal{H}_{II} = -\omega_I I_x.$$

Используя приближение функцией памяти, в соответствии с выражениями (4.120), (4.121) получаем

$$K(\tau) = K_0(\tau) \cos \omega_I \tau, \quad (4.137a)$$

где

$$K_0(\tau) = \frac{(S_x | \mathcal{H}_{IS} S_0(\tau) \mathcal{H}_{IS} | S_x)}{(S_x | S_x)}, \quad (4.137b)$$

а для пропагатора $S_0(\tau)$ при малых значениях ω_{II} мы применяем приближение

$$S_0(\tau) = \exp[-i(1 - P)(\hat{\mathcal{H}}_{II} + \hat{\mathcal{H}}_{IS})\tau], \quad (4.138)$$

в котором взят тот же проектор P , что и выше. Разложение по моментам функции $K_0(\tau)$ ведет к формуле

$$K_0(0) = M_2^{IS}$$

и

$$N_2 = M_2^{IS} (\mu_2 + \mu_1 - 1).$$

Приближение, используемое в выражении (4.138), допустимо лишь при $\omega_{II} \rightarrow 0$, т. е. при $\omega_{II} \ll \|\mathcal{H}_{II}\|$, $\omega_{II} \ll \|\mathcal{H}_{IS}\|$.

Данное соотношение поэтому может не выполняться при больших значениях $\omega_{II} \gg \|\mathcal{H}_{II}\|$. В таком случае оператор $(1 - P)(\mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS})$ в выражении (4.138) следует заменить на $-\frac{1}{2} \hat{\mathcal{H}}_{IxIx}$.

Соответствующий второй момент N_2 функции памяти $K_0(\tau)$ задается тогда выражениями (4.109) и (4.112a) с $P_2(\cos \vartheta_I) = -\frac{1}{2}$.

Для получения величины ширины линии резонанса спина S при резонансной развязке спинов I мы выбираем функциональный вид функции памяти $K_0(\tau)$ в выражении (4.137). Простейшим функциональным видом для $K_0(\tau)$ была бы гауссова функция, отвечающая первому члену кумулятивного разложения функции $K_0(\tau)$. Соответствующую ширину сигнала спина S при различных значениях ω_{II} можно вычислить, как показано выше, путем использования параметров решетки исследуемой системы. В расчете не использован подгоночный параметр, и единственное сделанное приближение касается вида функции памяти $K_0(\tau)$.

Отметим, однако, что гауссово приближение является «законным» лишь в случае $\omega_{II} \gg \|\mathcal{H}_{II}\|$, когда $K_0(\tau)$ отвечает функции кросс-поляризации при спин-локинге. В случае $\omega_{II} \ll \|\mathcal{H}_{II}\|$ «функцию памяти» $K_0(\tau)$ лучше аппроксимировать функцией $K_z(\tau)$ [выражение (4.136б)]. Чтобы получить выражение в законченном виде для качественного обсуждения, мы предположим для простоты, что функция памяти $K_0(\tau)$ является гауссовой.

Применив соответствующие выражения из приложения Д, получим сразу форму и ширину резонансной линии.

Ширину линии δ можно найти с помощью итерации из формулы

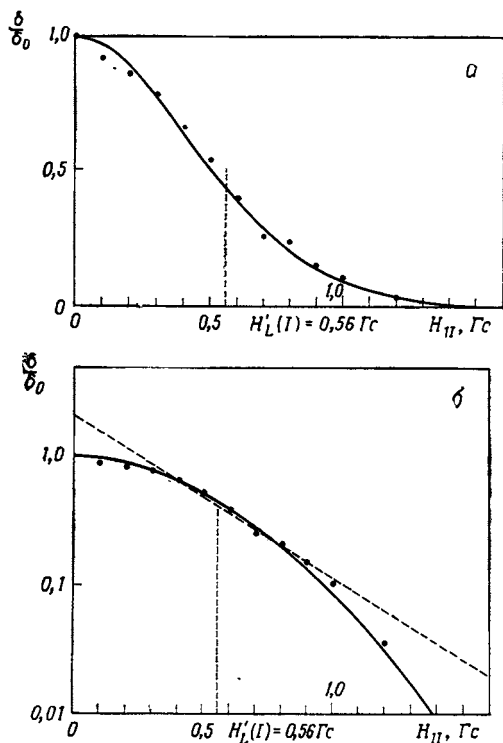
$$\delta = K''(\delta) + [2K'(\delta = 0)K'(\delta) - [K'(\delta)]^2]^{1/2}, \quad (4.139)$$

где из-за косинуса в выражении (4.136б) функции $K'(\delta)$ и $K''(\delta)$ должны быть заменены на функции

$$K'(\delta) = \frac{1}{2} [K'(\delta + \omega_{II}) + K'(\delta - \omega_{II})],$$

$$K''(\delta) = \frac{1}{2} [K''(\delta + \omega_{II}) + K''(\delta - \omega_{II})]. \quad (4.140)$$

Была вычислена ширина линии δ для ядра ^{13}C в алмазане при резонансной развязке от протонов, причем для $K_0(\tau)$ использовалось приближение гауссовой функцией формы [выражение (4.137)] [57]. На фиг. 4.24 проводится сравнение результата вычисления с экспериментальными данными.



Фиг. 4.24. *a* — нормированная избыточная ширина линии спектра ^{13}C в алмазане, полученного при наложении РЧ поля H_{II} на резонансной частоте протонов (резонансная развязка [57]); *б* — верхняя кривая, изображенная в логарифмическом масштабе. Указано локальное поле спинов I (протонов). Сплошная линия рассчитана с помощью подхода на основе функции памяти, описанного в тексте.

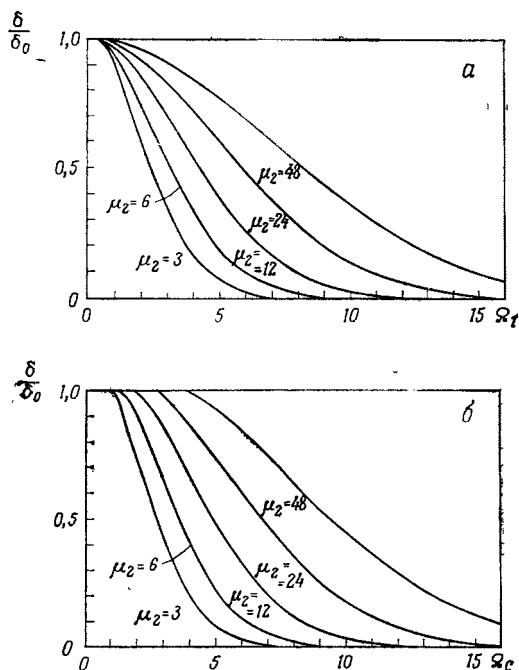
Согласие между теорией и экспериментом вполне удовлетворительное. Заметим, что при полях, сравнимых с локальным полем $H'_L(I) = [M_2''/3]^{1/2}$ спинов I , развязка уже весьма эффективна. Скорее это было подтверждено практически [5—7], когда уже слабые развязывающие поля оказались достаточными для получения спектра высокого разрешения.

Для ясного представления эффективности развязки при точном резонансе на фиг. 4.25, *a* мы изобразили зависимость

величины δ/δ_0 от безразмерного параметра

$$\Omega_1 = \frac{\omega_1}{\sqrt{M_2^{IS}}} \quad (4.141)$$

для различных значений отношения моментов μ_2 при постоянном значении μ_1 , а именно $\mu_1 = 3$. Применимость этих зависимостей универсальная, поскольку через μ_2 можно представить



Фиг. 4.25. Нормированная избыточная ширина линии системы разбавленных спинов S , внедренной в систему распространенных спинов I в условиях резонансной развязки от спинов I .

a — непрерывная развязка от спинов I с $\Omega_1 = \omega_1 / (M_2^{IS})^{1/2}$; $б$ — импульсная развязка с $\Omega_c = \omega_c / (M_2^{IS})^{1/2}$, где ω_c — частота цикла развязывающей последовательности (в данном случае два π -импульса за цикл). Отношение моментов μ_2 объяснено в тексте.

любую конкретную спиновую систему. Однако в свете приближений, используемых в выражении (4.138), фиг. 4.25 служит лишь для иллюстративной цели.

Аналогичным образом мы можем рассмотреть и импульсную развязку при точном резонансе. Применим тот же подход, что

и выше, представив гамильтониан РЧ поля $\mathcal{H}_1(t)$ в выражении (4.135) в виде

$$\mathcal{H}_1(t) = \pi I_x \delta(t - (2n + 1)t_c/4), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.142)$$

Здесь учитывается наложение π -импульсов на резонансной частоте спина I дважды за каждый цикл (время цикла t_c). Теперь функцию памяти $K(\tau)$ можно представить формулой

$$K(\tau) = K_0(\tau) F(t), \quad (4.143)$$

где функция $K_0(\tau)$ определена выражением (4.1376), а $F(t)$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} F(t) &= \frac{4}{\pi} \left[\cos \omega_c t - \frac{1}{3} \cos 3\omega_c t + \frac{1}{5} \cos 5\omega_c t - \dots \right] = \\ &= \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{2k+1} \cos(2k+1)\omega_c t, \quad \omega_c = 2\pi/t_c. \end{aligned} \quad (4.144)$$

Соответственно функции $K'(\delta)$ и $K''(\delta)$, входящие в выражение (4.139), следует заменить на функцию

$$K(\delta) = \frac{2}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{2k+1} [K(\omega + (2k+1)\omega_c) + K(\omega - (2k+1)\omega_c)]. \quad (4.145)$$

Процесс итерации выражения (4.139) при использовании функций K , определяемых выражением (4.145), ведет к фиг. 4.25, б, где отношение δ/δ_0 изображено в зависимости от

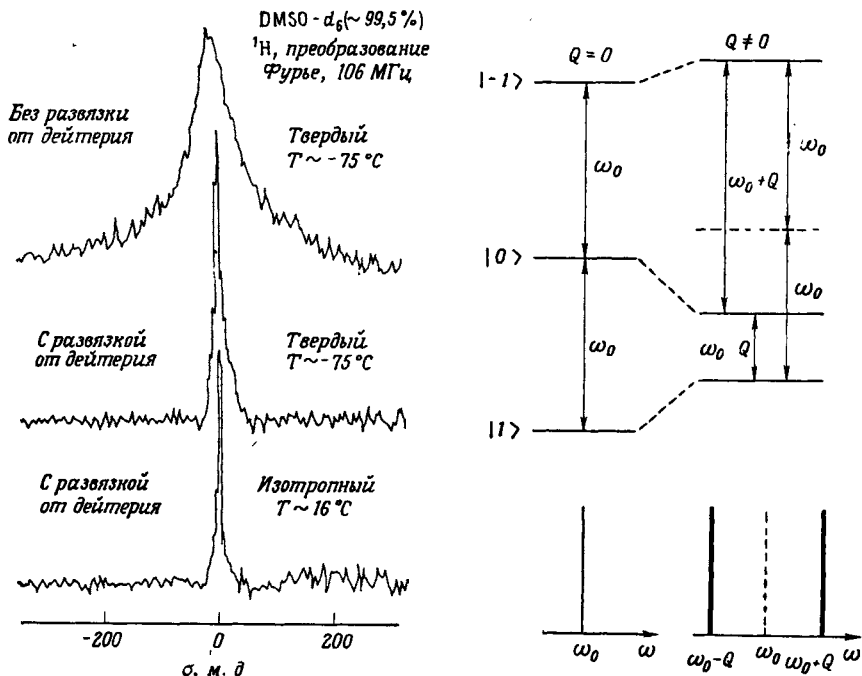
$$\Omega_c = \frac{\omega_c}{\sqrt{M_2^2 S}} \quad (4.146)$$

для различных значений отношения моментов μ_2 при постоянном значении $\mu_1 = 3$. Как видно из фиг. 4.25, а и б, при одинаковой длительности цикла ($\Omega_1 = \Omega_c$) непрерывная развязка обычно эффективнее импульсной.

Развязка от дейтронов

Пайнс и сотр. [58] предложили еще один подход к ЯМР высокого разрешения протонов в твердых телах. Если большинство протонов заменяется на дейтроны ($I = 1$), то основной вклад в ширину линии протонов вызывается дипольной связью протонов с соседними дейтронами. Из-за различных гиромагнитных отношений дейтронов и протонов эта связь уменьшается приблизительно в 6 раз по сравнению с шириной линии полностью протонированного соединения. Если теперь применить сильное РЧ облучение на резонансной частоте дейтронов, то

дейтроны окажутся развязанными от протонов, что приведет к спектру высокого разрешения протонов. Это показано на фиг. 4.26. Для достижения сужения линии при стремящемся



Фиг. 4.26. Протонные спектры дейтерированного (99,5%) диметилсульфоксида (DMSO) в твердом и жидком состоянии соответственно с развязкой от дейтронов и без нее [58]. Отсутствие зависимости двухквантового перехода от квадрупольного взаимодействия дейтронов отмечено на диаграмме энергетических уровней дейтронов. (Фигура любезно предоставлена Пайнсом.)

к нулю квадрупольном взаимодействии дейтронов требуется умеренное РЧ поле, для которого

$$\omega_1^2 \approx D^2, \quad (4.147)$$

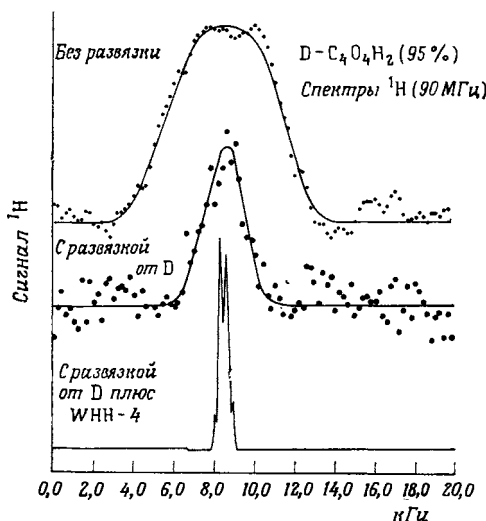
где D — величина протон-дейтронной связи.

Однако, поскольку спектр дейтронов «неоднородно» уширен из-за сильного квадрупольного взаимодействия Q на величину порядка 100 кГц, развязка от дейтронов на первый взгляд кажется неосуществимой. Это говорит о том, что для наблюдения начала сужения развязывающее поле должно перекрыть по крайней мере спектральную ширину Q дейтронного спектра, т. е.

$$\omega_1^2 \approx Q^2. \quad (4.148)$$

Поле H_1 будет при этом порядка 155 Гс и должно иметь еще большую величину для получения разумного разрешения. Достижение последнего, безусловно, является трудной задачей, выходящей за пределы технической целесообразности. Однако Снайдер и Мейбум [59, 60] заметили, что в спектрах жидких кристаллов при развязке от дейтронов крайне эффективным становится «двойной квантовый переход», если только развя-

Фиг. 4.27. Протонные спектры при некоторой ориентации монокристалла $C_4O_4H_2$ (3,4-дигидрокси-3-циклобутен-1,2-диона), дейтерированного на 95%, на частоте 90 МГц. Развязывающее поле 20 Гс достаточно для развязки протонов от дейтронов, однако дипольное уширение сигнала от остаточных протонов все еще слишком велико для разрешения тонкой структуры (в центре). Если же, кроме того, применяется последовательность WHN-4 ($t_c = 72$ мкс), то получается спектр высокого разрешения протонов. (Фигура любезно предоставлена Сьювелем.)



зывающее поле налагается точно на резонансной частоте дейтронов. Хотя три энергетических уровня дейтронов в магнитном поле смещаются на величину квадрупольного взаимодействия, разность между состояниями $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$ равна $2\omega_0$ и в первом порядке приближения от квадрупольного взаимодействия не зависит.

Так как эти уровни не связываются РЧ полями, то одиночный фотон не может вызвать никакого перехода между ними ($\Delta m = 2$). Однако, если два фотона налагаются точно на резонансе, то между уровнями $|\pm 1\rangle$ могут происходить быстрые переходы. Первым важным моментом является то, что частота перехода в первом порядке приближения не зависит от квадрупольного взаимодействия, а вторым — то, что требуемое для появления развязки РЧ поле должно быть намного слабее, чем это следует из выражения (1.148), а именно [58]:

$$\omega_1^2 \approx D \cdot Q.$$

Поэтому оказывается возможной развязка от дейтронов при умеренных РЧ полях, как это показано на фиг. 4.26. Остаточное уширение линии протона, обязанное протон-протонному

взаимодействию, скажем, в протонированном на 5% соединении, может быть эффективно уменьшено путем применения в дополнение к развязке от дейтронов последовательности WHH-4 (см. фиг. 4.27). Поскольку дипольная связь между протонами уже в значительной степени подавлена, то условия, налагаемые на многоимпульсную последовательность, не являются жесткими. В особенности длительность цикла можно выбрать довольно большой, чем обеспечивается снижение влияния накапливающихся несовершенств импульсов. Более детальное обсуждение можно найти в работе [58].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hartmann S. R., Hahn E. L., Phys. Rev., **128**, 2042 (1962).
2. Jones E. P., Hartmann S. R., Phys. Rev., **36**, 757 (1972).
3. Lurie F. M., Slichter C. P., Phys. Rev., **133**, A1108 (1964).
4. Slichter C. P., Holton W. C., Phys. Rev., **122**, 1701 (1961).
5. Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **56**, 1776 (1972).
6. Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **59**, 569 (1973).
7. Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S., Chem. Phys. Lett., **15**, 373 (1972).
8. Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, London, 1961. [Имеется перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
9. Abragam A., Proctor W. G., Phys. Rev., **109**, 1441 (1958).
10. Redfield A. G., Phys. Rev., **98**, 1787 (1955).
11. Goldman M., Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford University Press, London, 1970. [Имеется перевод: Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. — М.: Мир, 1972.]
12. Solomon I., Compt. Rend., **248**, 92 (1950).
13. Anderson A. G., Hartmann S. R., Phys. Rev., **128**, 2023 (1960).
14. Jeener J., Broekaert P., Phys. Rev., **157**, 232 (1967).
15. Jeener J., Du Bois R., Broekaert P., Phys. Rev., **139A**, 1959 (1965).
16. McArthur D. A., Hahn E. L., Walstedt R. E., Phys. Rev., **B11**, 4133 (1975).
17. Demco D., Tegenfeldt J., Waugh J. S., Phys. Rev., **B11**, 4133 (1975).
18. Grannell P. R., Mansfield P. K., Whittaker M. A., Phys., Rev., **B8**, 4149 (1973).
19. Ernst H., Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leipzig Math-Naturw., **23**, 449 (1974).
20. Kanert O., Mehring M., в книге «NMR: Basic Principles and Progress», vol. 3, eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer, Berlin — Heidelberg — New York, 1971.
21. Schmid D., Springer Tracts in Modern Physics, Berlin — Heidelberg — New York, Springer, 1973.
22. Walstedt R. E., McArthur D. A., Hahn E. L., Phys. Lett., **15**, 7 (1965).
23. Bleich H. E., Redfield A., Journ. Chem. Phys., **55**, 5405 (1971).
24. Yannoni C. S., Bleich H. E., Journ. Chem. Phys., **55**, 5406 (1971).
25. Yannoni C. S., Journ. Chem. Phys., **58**, 1773 (1973).
26. Maier G., Haeberlen U., Wolf H. C., Hausser K. H., Phys. Lett., **25a**, 384 (1967).
27. Maier G., Wolf H. C., Zs. Naturforsch., **23a**, 1068 (1968).
28. Lau P., Stehlik D., Hausser K. H., Journ. Magn. Res., **15**, 270 (1970).
29. Stehlik D., Doehring A., Colpa J. P., Callaghan E., Kesmarky S., Chem. Phys., **7**, 165 (1975).
30. Hausser K. H., Wolf H. C., в книге «Advances in Magnetic Resonance», vol. 8, ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York — San Francisco — London, 1976.

31. *Goldman M., Chapellier M., Vu Huang Chau, Abragam A.*, Phys. Rev., **B10**, 226 (1974).
32. *Jacquino J. F., Wenckenach W. Th., Goldman M., Abragam A.*, Phys. Rev. Lett., **32**, 1096 (1974).
33. *Demco D., Kaplan S., Pausak S., Waugh J. S.*, Chem. Phys. Lett., **1**, 77 (1975).
34. *Goldman M.*, Compt. Rend., **246**, 1038 (1958).
35. *Goldman M., Landesmann A.*, Compt. Rend., **252**, 263 (1961); Phys. Rev., **132**, 610 (1963).
36. *Goldman M.*, Phys. Rev., **138**, A1668 (1965).
37. *Schwab M., Hahn E. L.*, Journ. Chem. Phys., **52**, 3152 (1970).
38. *Sarles L. R., Cotts R. M.*, Phys. Rev., **111**, 853 (1958).
39. *Bloch F.*, Phys. Rev., **111**, 841 (1958).
40. *Ackermann H., Fujara F.*, presented at the spring meeting of the DPG, Freudenstadt, Germany, 1976.
41. *Fujara F.*, Diploma work, Heidelberg, 1975.
42. *Mehring M., Sinning G., Pines A., Shattuck T. W.*, XXVth IUPAC, Jerusalem, 1975; Second Specialized Colloque Ampere, Budapest, Hungary, 1975, p. 74.
43. *Mehring M., Pines A., Rhim W.-K., Waugh J. S.*, Journ. Chem. Phys., **54**, 3239 (1971).
44. *Mehring M., Raber H., Sinning G.*, Proceedings of the 18th Congress Ampere, eds. P. S. Allen, E. R. Andrew and C. A. Bates, Nottingham, England, 1974, p. 35.
45. *Pines A.*, Proceedings of the First Specialized Colloque Ampere, ed. J. W. Hennel, Krakow, Poland, August 1973, p. 165.
46. *Pines A., Shattuck T. W.*, Journ. Chem. Phys., **61**, 1255 (1974).
47. *Stromboine R. L., Hahn E. L.*, Phys. Rev., **133**, A1616 (1964).
48. *Müller L., Kumar A., Baumann T., Ernst R. R.*, Phys. Rev. Lett., **32**, 1902 (1974).
49. *Hester R. K., Ackermann J. L., Cross V. R., Waugh J. S.*, Phys. Rev. Lett., **34**, 993 (1975).
50. *Abragam A., Winter J.*, Compt. Rend., **249**, 1633 (1959).
51. *Walstedt R. E.*, Phys. Rev., **B5**, 41 (1972).
52. *Mori N., Kawasaki K.*, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **27**, 529 (1962).
53. *Mori H.*, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **33**, 423 (1965).
54. *Lado F., Memory J. D., Parker G. W.*, Phys. Rev., **B4**, 1406 (1971).
55. *Parker G. W., Lado F.*, Phys. Rev., **B9**, 22 (1974).
56. *Parker G. W., Lado F.*, Phys. Rev., **B8**, 3081 (1973).
57. *Mehring M., Sinning G., Pines A.*, Zs. Physik, **B24**, 73 (1976); будет опубликовано.
58. *Pines A., Ruben D. J., Vega S., Mehring M.*, Phys. Rev. Lett., **36**, 110 (1976).
59. *Snyder L. C., Meiboom S.*, Journ. Chem. Phys., **58**, 5096 (1973).
60. *Hewitt R. C., Meiboom S., Snyder L. C.*, Journ. Chem. Phys., **58**, 5089 (1973).

5. ТЕНЗОР МАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ

Как было показано в предыдущих главах, многоимпульсный ЯМР и кросс-поляризация редких спинов являются наиболее известными методами определения тензора химического экранирования σ ядер в твердых телах. Прочие методы, используемые для получения отдельных составляющих тензора химического экранирования, например метод «второго момента», ЯМР частично ориентированных молекул, растворенных в клатратных соединениях или жидких кристаллах, в данной монографии не рассматриваются, поскольку определенные с их помощью тензоры сдвига в большинстве своем ненадежны. Обзор упомянутых методов, включающий и теоретические расчеты, сделан недавно Эпплманом и Дейли [1]. Читателю, интересующемуся этим вопросом, а также дополнительными данными по химическому экранированию, мы рекомендуем обратиться к их обзорной статье.

Интерес к тензору магнитного экранирования возник еще в период зарождения ЯМР; целые поколения химиков использовали изотропную часть этого тензора, наблюдаемую в жидкостях, как отражение химической связи. Измерение химического сдвига действительно стало орудием для изучения молекулярной структуры [2, 3]. Несмотря на то что след тензора экранирования является лишь одним из шести требуемых для его определения чисел [4] (если тензор симметрический), были приложены значительные усилия по развитию теории, связывающей молекулярную электронную структуру с этим изотропным сдвигом [5, 6]. Поскольку сейчас с появлением методов, изложенных в настоящей книге, становится доступным полный симметрический тензор сдвига второго ранга, можно надеяться, что это приведет к лучшему пониманию лежащей в его основе электронной структуры, а «верные» теории будут отделены от «неверных».

Помимо величины тензора экранирования, интересной характеристикой является также его симметрия, ибо она имеет отношение к молекулярной и кристаллической структуре. В случае жидкостей эквивалентность ядер определяется только по отношению к молекулярной симметрии (с учетом скалярной связи), в случае кристаллов те ядра, которые связаны одним из элементов симметрии пространственной группы, мы называем *кристаллографически эквивалентными*. Если же ядра связаны через трансляцию или/и инверсию, которые являются элементами пространственной группы, то такие ядра мы называем *магнитно-эквивалентными*. Элементы тензора магнитно-эквивалентных ядер одинаковы, в то время как ядра, являющиеся кристаллографически эквивалентными, связаны операциями то-

ческой симметрии (вращение — отражение) пространственной группы, т. е. они необязательно магнитно-эквивалентны [7].

Следует отметить, что даже на основе изучения монокристалла определение полного тензора экранирования, включая в общем случае систему главных осей, и его окончательное однозначное отнесение к определенному положению ядра в элементарной ячейке не представляются возможными. Это сразу становится очевидным, если рассматривать два кристаллографически эквивалентных, но магнитно-неэквивалентных ядра. Эти два ядра дают в спектре ЯМР две линии, и никакие соображения симметрии нельзя использовать для их отнесения. Приходится исходить из иных аргументов, основанных либо на теоретических соображениях, либо на сравнении с родственными соединениями. Более детальный обзор по симметрии можно найти в работе [7].

§ 1. Формула Рэмзи [4]

Тензор экранирования удобно выразить в виде суммы «диамагнитного» члена $\sigma^{(d)}$ и «парамагнитного» члена $\sigma^{(p)}$ [4]:

$$\sigma = \sigma^{(d)} + \sigma^{(p)}. \quad (5.1)$$

Рассмотрим жесткую молекулу, не обладающую в отсутствие магнитного поля суммарным электронным орбитальным или спиновым моментом количества движения. Как показал Рэмзи [4], для такой системы в состоянии $|0\rangle$ компоненты тензора экранирования $\sigma_{\alpha\beta}^{(d)}$ и $\sigma_{\alpha\beta}^{(p)}$ принимают вид

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(d)} = \frac{e^2}{2mc^2} \langle 0 | \sum_i \frac{r_{i\alpha}^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{i\alpha} r_{i\beta}}{r_i^3} | 0 \rangle \quad (5.2)$$

и

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^{(p)} = & \frac{e^2}{2mc^2} \sum_k (E_0 - E_k)^{-1} \langle 0 | \sum_i L_{\alpha i} | k \rangle \langle k | \sum_i L_{\beta i} / r_i^3 | 0 \rangle + \\ & + \langle 0 | \sum_i L_{\beta i} / r_i^3 | k \rangle \langle k | L_{\alpha i} | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Здесь r_i — вектор, направленный от ядра, экранирование которого определяется i -м электроном; $L_{\alpha i}$ — α -компонента оператора углового момента i -го электрона относительно рассматриваемого ядра; E_k — энергия состояния $|k\rangle$.

«Диамагнитный» член $\sigma_{\alpha\beta}^{(d)}$ содержит лишь матричные элементы, включающие волновые функции основного состояния, в то время как «парамагнитный» член, вытекающий из теории

возмущений второго порядка, отражает «примешивание» возбужденных состояний к основному состоянию за счет векторного потенциала магнитного поля. Аксиальный характер магнитного поля ведет к «размораживанию» орбитального момента количества движения.

Вычисление парамагнитного члена довольно сложно, и в принципе требуется знать все возбужденные состояния. Заметим, что, хотя этот член является членом второго порядка, он отнюдь не мал по сравнению с диамагнитным членом.

§ 2. Приближенные расчеты тензора экранирования

Существует большое число *ab initio* вычислений, использующих все виды приближенных волновых функций [1, 8, 9]. Однако вычисления были проведены только для простых молекул типа H_2 , F_2 , HF и т. д. и молекулярных фрагментов, причем в качестве подходящего компромисса между точностью и простотой выбирались функции Хартри — Фока [6, 9]. Рейд [10], однако, утверждает, что «сложность парамагнитного экранирования, по-видимому, является настолько устрашающей, что для расчетов высокой точности молекулы, отличные от водорода, очевидно, теряют свою привлекательность». Прочие так называемые расчеты *ab initio* с использованием подходящим образом подобранных орбиталей (SUFO)¹⁾ применялись для большого числа простых молекул.

Несмотря на то что теоретические расчеты изотропного сдвига, по-видимому, согласуются с экспериментальными значениями, обычно не существует согласия между вычисленными анизотропиями и измеренными недавно с большой точностью элементами тензора экранирования. Как правило, одним из применяемых приближений является приближение средней энергии, т. е. приближение [6], когда $(E_0 - E_k)$ в знаменателе выражения (5.3) заменяется средней энергией ΔE . Это допустимо лишь в том случае, если одна из разностей энергий меньше всех остальных. Наоборот, как показали недавно Кемпф и сотр. [11], переходы между различными состояниями ответственны за различные элементы тензора. Обзор этих теоретических методов можно найти в работах [1, 7].

Обратимся теперь к приближенному методу Гирке и Флайгера (GF) [12—14], имевшему некоторый успех. Этот метод особенно удачно применялся для протонного экранирования в молекулярных фрагментах Хеберленом [15—17] и Спийсом с сотр. [11]. В методе GF для диамагнитной части тензора экра-

¹⁾ SUFO — SUitably Fudged Orbitals. — Прим. перев.

нирования в качестве приближения используется мультипольное разложение до молекулярного квадрупольного момента включительно, тогда как парамагнитная часть связывается главным образом с тензором спин-вращательного взаимодействия C , который вычислить, хотя и никоим образом не легче, чем парамагнитный член, однако его можно получить экспериментальными способами. В этом методе тензор экранирования можно записать в виде суммы из шести слагаемых [12, 13] с

$$\sigma_{xx}^{(d)} = I + II + III + IV,$$

где

$$I = \sigma_{\text{атом}}^{(d)},$$

$$II = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i Z_i r_i^{-3} (y_i^2 + z_i^2), \quad (5.4)$$

$$III = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i [2r_i^{-3} (y_i \langle y \rangle_i + z_i \langle z \rangle_i) - 3r_i^{-5} (y_i^2 + z_i^2) r_i \cdot \langle \rho \rangle_i],$$

$$IV = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i r_i^{-3} \left\langle \frac{1}{3} \rho^2 \right\rangle_i [2 - 3(y_i^2 + z_i^2)/r_i^2]$$

и

$$\sigma_{xx}^{(p)} = V + VI,$$

где

$$V = \frac{e^2}{2mc^2} \cdot \frac{C_{xx} I_{xxc}}{e \hbar \mu_0 g_i}, \quad (5.5)$$

$$VI = - \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i Z_i r_i^{-3} (y_i^2 + z_i^2) = - II.$$

Здесь $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ — вектор в направлении от экранированного ядра к соседнему i -му ядру, а $\langle \rho \rangle_i$ — ожидаемое значение вектора, направленного от ядра i к окружающим его электронам:

$$\langle \rho \rangle_i = \sum_{kl}^{zi} \langle 0 | \rho_{ki} | 0 \rangle. \quad (5.6)$$

Компонентами $\langle \rho \rangle_i$ являются $\langle x \rangle_i$, $\langle y \rangle_i$ и $\langle z \rangle_i$.

Аналогично определяется и $\langle \rho^2 \rangle_i$.

Величина $C_{\mu\nu}$ — тензор спин-вращательного взаимодействия, $I_{\mu\nu}$ — тензор момента инерции. Остальные постоянные имеют общепринятый смысл. Суммирование проводится по всем ядрам, за исключением экранированного.

Член I представляет собой вклад от свободного атома, член II дает вклад от электронных точечных зарядов с центрами у других ядер. Этот член сокращается с членом VI . Если

центры точечных зарядов не находятся у i -го ядра, а удалены от него на расстояние $\langle \rho \rangle_i$, то появляется третий член III, называемый дипольным членом [14]. Этот член обычно намного меньше остальных. Напротив, квадрупольный член IV может стать значительным [14], поскольку плотность электронного заряда у i -го ядра вытянута в пространстве. Отметим, что квадрупольный член не имеет следа, т. е. он не дает вклада в тензоры изотропного сдвига простых молекул и молекулярных фрагментов. Комбинация с известными тензорами спин-вращательного взаимодействия приводит к полуэмпирическим выражениям для полного тензора экранирования. Хеберлен, Спийс и сотр. [11, 15—17] довольно успешно применяли этот метод для объяснения тензоров химического экранирования протонов (подробное обсуждение см. также в работе [7]).

Подход GF, вообще говоря, неприменим к твердым телам, так как значения σ с увеличением объема изменяются по логарифмическому закону. Поэтому Возн и сотр. [18] предложили иной подход, в котором проводится разделение не на «диамагнитную» и «парамагнитную» составляющие, являющиеся калибровочно-зависимыми, а используется разделение на «геометрическую» и «химическую» части, каждая из которых в отдельности не зависит от выбора начала отсчета. Другой полуклассический подход был предложен Шмийделем и сотр. [19, 20].

§ 3. Тензоры экранирования протонов

В этой наиболее трудной области ЯМР высокого разрешения в твердых телах значительные успехи достигнуты благодаря применению многоимпульсных методов. Прочие методы, такие, в которых используются жидкие кристаллы, претендуют на возможность получения с их помощью приличных данных по анизотропиям протонных сдвигов, однако они дают совершенно ненадежные результаты.

Впервые многоимпульсные эксперименты были выполнены с порошкообразными образцами, содержащими ОН-группы, которые характеризуются наибольшими наблюдавшимися до сих пор анизотропиями протонного экранирования (~ 20 м.д.) [7, 15—29]. Пример такого спектра был представлен на фиг. 3.13. Как можно увидеть, диапазон анизотропии перекрывает весь диапазон изотропных сдвигов, наблюдавшийся для протонов. Эту область развили Хеберлен и сотр. [7, 15—17], которые определили многие тензоры экранирования из спектров от порошкообразных образцов, а также провели весьма кропотливые исследования с монокристаллами. Образец такого спектра монокристалла представлен на фиг. 3.11 и в § 2 настоящей главы. Хеберлен и сотр. [7] получили также ясную физическую

картину для тензоров экранирования протонов путем использования подхода Гирке — Флайгера.

Так как различные аспекты данной проблемы рассмотрены Хеберленом в его превосходной обзорной статье [7], мы отправляем к ней заинтересованного читателя.

Дадим краткую сводку различных фактов, касающихся тензоров протонного экранирования.

а. Протоны в водородных связях

1. Тензор экранирования приблизительно аксиально-симметричен, причем выделенная ось почти совпадает с вектором, соединяющим два ближайших соседа, т. е. расположена в «направлении водородной связи».

2. Анизотропия является наибольшей среди протонных экранирований, и, по всей вероятности, в ионных системах она больше, чем в нейтральных. Величина ее порядка 20 м. д., причем выделенная ось наиболее экранирована.

3. В плоских структурах наименее экранированной осью всегда является ось, перпендикулярная к плоскости. Хеберлен и сотр. [7, 15] показали, что эти свойства можно объяснить с помощью квадрупольного члена (IV) выражения (5.4). Так как он зависит от расстояния как $1/r^3$, принимать во внимание следует лишь ближайших соседей, что ведет к простому физическому объяснению.

Спектр протонов в водородных связях в монокристалле и зависимость его от ориентации показаны на фиг. 3.11 и 3.12.

б. Метиленовые протоны ($-\text{CH}_2$)

Метиленовые протоны изучались Хеберленом и сотр. [7, 15].

С одной стороны, из порошковых спектров известно, что тензор экранирования этих протонов очень мал. С другой стороны, из-за малого расстояния между метиленовыми протонами (1,7 Å) они характеризуются сильной дипольной связью, в результате чего детектирование анизотропий сдвига крайне затруднено. Хеберлен и сотр. решили эту задачу, используя тот факт, что дипольное взаимодействие между двумя метиленовыми протонами обращается в нуль, когда связывающий их вектор располагается под «магическим углом» ($\vartheta_m = 54^\circ 44'$) относительно направления магнитного поля [7]. Остаточное дипольное уширение за счет остальных протонов легко устраняется с помощью многоимпульсных методов. Заметим, что можно осуществить вращение магнитного поля по конусу на угол 2π вокруг межъядерного вектора, сохраняя условие магического угла и вычерчивая при этом вклад от тензора экранирования. Пять из шести элементов тензора, действительно, были определены с помощью такого 2π -вращения (см. § 3 гл. 2). Шестой

Таблица 5.1

Компоненты σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} (в м. д.) тензора экранирования протонов относительно среднего значения тензора $\bar{\sigma}$ для различных соединений

Стандартом для $\bar{\sigma}$ служит $\sigma_{\text{ТМС}}$. СП—спектры порошка; МК—монокристалл; ШЛ—широкая линия; МИ—многоимпульсный; РД—развязка от дейтронов; КТ—комнатная температура; принято, что $\sigma_{\text{ТМС}} - \sigma_{\text{адамантан}} = 1,74$ м. д.

Соединение	Формула	T, K	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$\bar{\sigma}$	Метод	Литература
Карбоксильная группа								
Щавелевая кислота	(COOH) ₂	КТ	−6,6	−4,5	11,1	−12,6	МК, МИ	21, 29
3,4-дигидрокси-3-циклобутен-1,2-дион	C ₄ O ₄ H ₂	КТ	−7,3	−7,3	14,7	−11,2	СП, МИ	22
Ацетилендикарбоновая кислота	HOCC ₂ COOH	КТ	−6,7	−6,7	13,3	−11,8	СП, МИ	22
Трихлоруксусная кислота	CCl ₃ COOH	КТ	−6,6	−6,6	13,3	−12	СП, МИ	24
Трихлоруксусная кислота	CCl ₃ COOH	КТ	−8	−4	12	−12	МК, ШЛ	25
Малоновая кислота	CH ₂ (COOH) ₂	КТ	−7,9	−5,3	13,2	−15,6	МК, МИ	15
Малоновая кислота	CH ₂ (COOH) ₂	КТ	−8,1	−4,1	12,2	−14,9	МК, МИ	15
Малеиновая кислота	(CHCOOH) ₂	КТ	−8,5	−4,2	12,7	−14,5	МК, МИ	16
Малеиновая кислота	(CHCOOH) ₂	КТ	−10	−5,1	15,1	−16,6	МК, МИ	16
Янтарная кислота	(CH ₂ COOH*) ₂	КТ	−6,3	−6,3	12,6	−15,4	СП, МИ	21
Фумаровая кислота	(CHCOOH*) ₂	КТ	−5,6	−5,6	11,2	−16,9	СП, МИ	21
Фталева кислота	C ₆ H ₄ (COOH*) ₂	КТ	−7,3	−7,3	14,6	−15	СП, МИ	21
Кислый малеиновокислый калий	H* OOC ₂ H ₂ COOK	КТ	−11,6	−8,7	20,2	−21	МК, МИ	17

Метиленовая группа

Малоновая кислота	$\text{CH}_2^*(\text{COOH})_2$	КТ	-2	-2	3,9	-4,7	МК, МИ	15
Малоновая кислота	$\text{CH}_2^*(\text{COOH})_2$	КТ	-1,3	-1,3	2,6	-4,7	МК, МИ	15
Янтарная кислота	$(\text{CH}_2^*\text{COOH})_2$	КТ	-2,9	-2,9	5,7	-5,7	СП, МИ	21
Янтарный ангидрид	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$	КТ	-3,4	-3,4	6,8	-5,4	СП, МИ	21

Олефиновые протоны

Кислый малеинвокислый калий	$\text{HOOC}\text{C}_2\text{H}_2^*\text{COOK}$	КТ	-2,4	-0,2	2,5	-6,6	МК, МИ	17
Малеиновая кислота	$(\text{CH}^*\text{COOH})_2$	КТ	-3	-0,3	3,3	-7,6	МК, МИ	16
Фумаровая кислота	$(\text{CH}^*\text{COOH})_2$	КТ	0	0	0	-8,8	СП, МИ	21

Ароматические протоны

Ферроцен	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	КТ	-4,4	2,2	2,2	-6,1	МК, МИ	7
Фталева кислота	$\text{C}_6\text{H}_4^*(\text{COOH})_2$	КТ	0	0	0	-9	СП, МИ	21
Фталевоый ангидрид	$\text{C}_6\text{H}_4^*\text{C}_2\text{O}_3$	КТ	0	0	0	-9	СП, МИ	21

Прочие

Лед	H^*DO	180	-11,5	-11,5	23	-5,1	СП, РД	36
Первичный кислый фосфорнокислый калий	KH_2PO_4	КТ	-12	-12	24	-16,2	МК, МИ	27, 28
	KH^*SO_4 димер	КТ	-8,6	-7,6	16,2	-18,7	МК, МИ	7, 35
	KH^*SO_4 цепь	КТ	-9,8	-8,2	18	-20,6	МК, МИ	7, 35
	KH^*F_2	КТ	-18,6	-11,4	30	-21,1	МК, МИ	33
Гидроокись кальция	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	КТ	-4,7	-4,7	9,3	-4,6	МК, МИ	23
Сернокислый магний	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	КТ	-6,5	-6,5	13	-9,3	МК, МИ	26

элемент был получен Колшуттером [30, 31] путем вращения магнитного поля перпендикулярно к межъядерному вектору. Показано [7], что тензор сдвига этих метиленовых протонов обладает аксиальной симметрией относительно направления связи C—H, причем $\Delta\sigma \approx 5-6$ м. д.

Н Н
в. Олефиновые протоны ($-\text{C}=\text{C}-$)

Эти протоны до сих пор изучены в трех соединениях [7, 16, 17, 32—35] (см. табл. 5.1). Относительно их тензора экранирования можно сделать следующие предположительные заключения:

- 1) полное отсутствие аксиальной симметрии,
- 2) полная анизотропия $\sigma_{zz} - \sigma_{11} \approx 6$ м. д.,
- 3) наименее экранированное направление перпендикулярно плоскости молекулы,
- 4) главные оси, расположенные в плоскости молекулы, не всегда совпадают с направлениями связей.

г. Ароматические протоны

Ароматические протоны изучались лишь в одном случае, а именно в ферроцене $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, гейдельбергской группой [7, 32—35]. Кольца C_5H_5 быстро вращаются вокруг их оси пятого порядка, что ведет к усредненному под влиянием движения аксиально-симметрическому тензору экранирования $\Delta\sigma = (-6,5 \pm 0,1)$ м. д., причем выделенной осью является ось вращения. Так как при низкой температуре происходят структурные фазовые переходы, разрушающие монокристалл, то определение полного тензора экранирования не представляется возможным. Этот результат является, однако, примечательным, поскольку он показывает, что надежные значения тензоров экранирования можно получить лишь тогда, когда правильно учтены как форма образца, так и внутренняя анизотропия объемной восприимчивости [32—35].

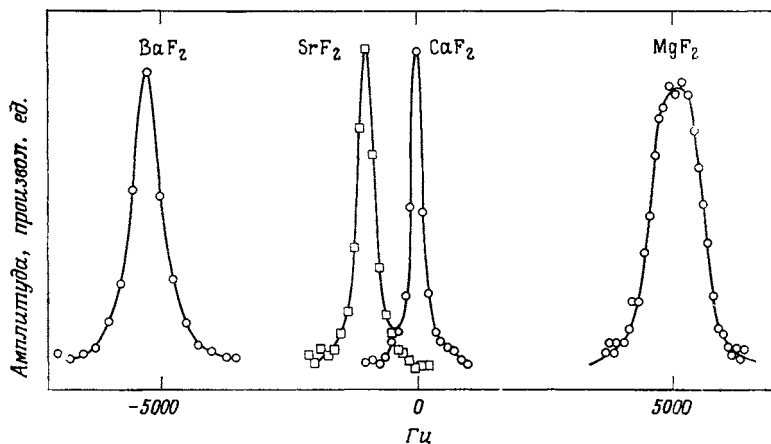
Превосходное обсуждение тензоров экранирования протонов дано Хеберленом, и мы советуем читателю, заинтересованному в дальнейшем изучении этого вопроса, обратиться к работе [7]. В табл. 5.1 приводится ряд тензоров экранирования протонов, измеренных к настоящему времени с помощью многоимпульсных методов.

§ 4. Тензоры экранирования ядер ^{19}F

Впервые многоимпульсный метод был реализован Уо, Хубером и Хеберленом [37] на ядрах ^{19}F в CaF_2 . Из-за кубической симметрии кристаллов CaF_2 никакой анизотропии сдвига, есте-

ственно, не предполагалось. Этот эксперимент продемонстрировал не только применимость данного подхода к сужению линии, но также позволил получить ценную информацию об изотропном сдвиге. Перед тем как перейти к невырожденным тензорам экранирования, познакомимся вкратце с изотропным сдвигом в кубических кристаллах, определенным к настоящему моменту.

Возн с сотр. [38, 39] получили ряд высокоразрешенных спектров двухфтористых соединений с металлами II группы, на-

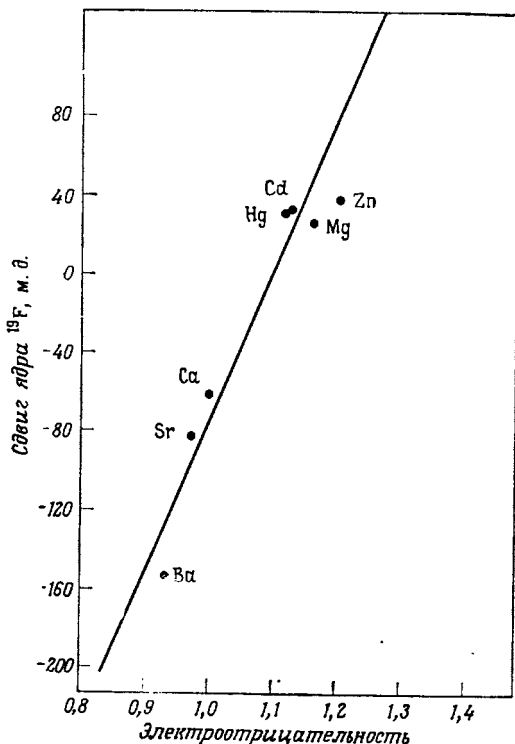


Фиг. 5.1. Спектры ядер ^{19}F в двухфтористых соединениях с металлами II группы, полученные Возном и сотр. [38] с помощью многоимпульсного метода WHH-4 на частоте 56,4 МГц.

пример соединения с кубической структурой (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 , HgF_2) и с некубической структурой (MgF_2 и ZnF_2). Образец таких спектров приведен на фиг. 5.1. Все эти соединения являются родственными и характеризуются почти чисто ионной связью. Их изотропный сдвиг, однако, как показано на фиг. 5.2, можно связать с электроотрицательностями и параметром ковалентности, рассчитанными на основе параметров сверхтонкого взаимодействия, полученных методом электронного спинового резонанса. К этому исследованию Сеэрс [40] добавил исследование сдвига BeF_2 . Поскольку BeF_2 имеет различные структуры, величина его сдвига может не вписаться в отмеченную схему. Дискуссия на тему о том, какую шкалу электроотрицательности следует применять [41—43], является давнишней, и мы не будем обсуждать здесь этот вопрос.

Возн с сотр. [38, 39] произвели также теоретический расчет тензоров экранирования в MgF_2 и ZnF_2 . Соответствующие дан-

ные можно найти в табл. 5.4. Аккерманн с сотр. [44] определили константу квадрупольного взаимодействия радиоактивного ^{20}F в MgF_2 . Для того чтобы изучить зависимость химического сдвига от объема, Лоу и Возн [45] исследовали CaF_2 при раз-



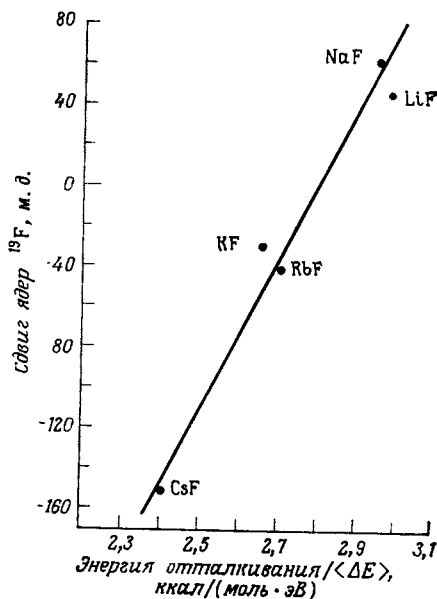
Фиг. 5.2. Зависимость экранирования ядер ^{19}F от электроотрицательности катиона по шкале Горди [42] для двуфтористых соединений с металлами II группы с кубической и тетрагональной структурой, полученная из спектров, снятых в многоимпульсных экспериментах Возном и др. [38] и изображенных на фиг. 5.1.

ных давлениях. Они наблюдали сдвиг в $-1,7$ м.д./кбар, свидетельствующий о большем перекрытии волновых функций или об увеличении «ковалентности» с повышением давления. Для полноты изложения на фиг. 5.3 мы приводим изотропные сдвиги ^{19}F во фторидах щелочных металлов [46, 47], некоторые из которых определены с помощью многоимпульсных методов с применением спиновой развязки. Здесь сохраняются те же утверждения, касающиеся электроотрицательностей, что и раньше. Заметим лишь, что корреляция со шкалой ионного характера Филлипса [41] еще хуже.

Примеры спектров ^{19}F от порошков, снятые многоимпульсным методом, уже были показаны на фиг. 2.6 и 3.10. Из этих спектров получены первые заслуживающие доверия тензоры сдвига для ^{19}F [48, 49]. Хотя с помощью упомянутых экспериментов не удалось извлечь никакой информации о главных осях, тем не менее кое-какое отнесение линий можно провести благодаря известной анизотропной молекулярной переориентации (см. § 6 гл. 2). Таким примером является соединение C_6F_6 , для которого наблюдался аксиально-симметрический тензор экранирования ^{19}F при 200 К, когда молекулы вращаются вокруг их оси 6-го порядка. Отсюда сразу можно заключить, что выделенной осью тензора экранирования является ось 6-го порядка (см. § 6 гл. 2).

Предполагалось, что при замедлении вращения (до значений, намного меньших $\Delta\sigma$ при температуре около 40 К) будет наблюдаться весь неусредненный тензор экранирования. Однако то, что спектр порошка в пределах доступного разрешения не изменился, явилось неожиданностью. Это привело к единственному возможному выводу: в пределах разрешения тензор экранирования является аксиально-симметрическим и выделенной осью является ось 6-го порядка [49].

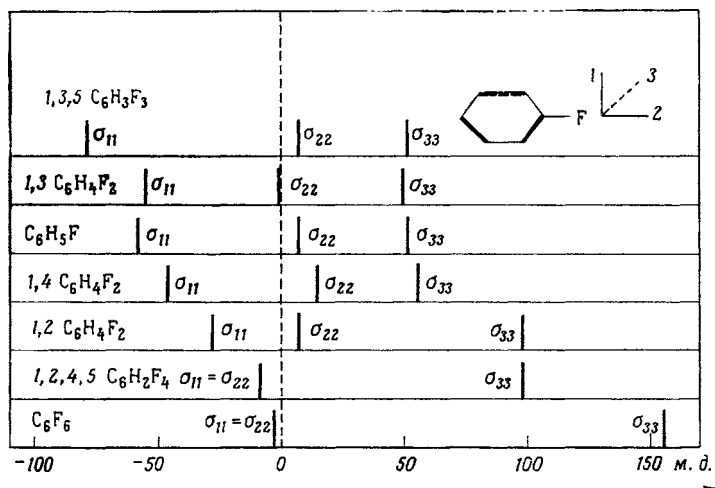
Аналогичный вывод был сделан и на основе высокотемпературных и низкотемпературных порошковых спектров CF_3COOAg [49]. В результате оказалось возможным провести отнесение главных осей (хотя и неоднозначно), которое подтвердилось впоследствии при изучении монокристалла [51]. Те же доводы использовались и для высокотемпературных и низкотемпературных спектров частично фторзамещенных бензолов [52], элементы низкотемпературного тензора которых приведены на



Фиг. 5.3. Зависимость экранирования ядер ^{19}F от отношения энергии отталкивания между ионами при перекрытии к средней энергии возбуждения F^- для фторидов щелочных металлов (по Сээрсу [46]).

фиг. 5.4. Отнесение главных осей было подтверждено исследованиями с жидкими кристаллами [53, 54].

Следует, однако, отдавать себе полный отчет о том, что это отнесение является лишь предварительным, особенно для тех компонент тензора экранирования, которые расположены в плоскости молекулы. Однако измерения с монокристаллом тетрафторфталата калия, по-видимому, подтверждают это отнесение [55]. При исследовании фторзамещенных бензолов приходится



Фиг. 5.4. Главные элементы тензора экранирования ^{19}F в частично фторзамещенных бензолах, полученные из порошковых спектров в многоимпульсных экспериментах с развязкой от протонов [52]. Предположительное отнесение главных осей согласуется, однако, с результатами исследования с жидкими кристаллами [53, 54].

применять импульсную спиновую развязку, поскольку протоны в них ведут к значительному уширению (см. § 2 гл. 3 и § 4 гл. 4). Привлекательность этих результатов заключается в возможности индивидуального изменения различных элементов тензора за счет связывания, а именно:

1. Резко выражен так называемый «ортоэффект»: при наличии другого атома фтора в ортоположении компонента σ_{33} ($\perp$ плоскости) сдвигается на величину +50 м. д., а две другие компоненты (σ_{11} , σ_{22}) остаются более или менее неизменными.

Мета- и паразамещение к подобному резко выраженному эффекту не приводит.

2. Компонента тензора в направлении связи (σ_{22}) вообще не очень чувствительна к любому виду замещения, что (за исключением «ортоэффекта») верно также и для компоненты тензора σ_{33} .

3. Единственной компонентой, которая последовательно изменяется с замещением, является компонента σ_{11} , перпендикулярная направлению связи и плоскости молекулы.

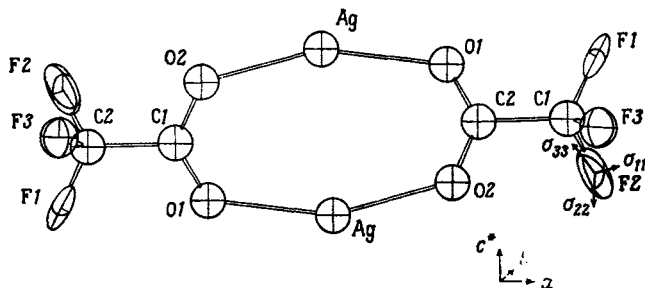
До настоящего времени отсутствует надежная теория, объясняющая эти наблюдения. В период зарождения многоимпульсного сужающего линию ЯМР мы пытались анализировать наши результаты на основе теории Карплуса и Даса [6, 49]. Это привело к совершенно неприемлемым заключениям относительно таких величин, как «характеры связи» и «параметры гибридизации». Единственным выходом оставалось показать, что теория Карплуса и Даса совершенно неприменима. Однако полностью провалились и более эмпирические подходы, такие, как метод Гирке — Флайгера [12, 13], которые были успешными в случае экранирования протонов.

Последнее можно легко продемонстрировать, сравнивая измеренные значения тензора сдвига в монофторбензоле ($\sigma_{11} = -58$ м. д., $\sigma_{22} = 8$ м. д., $\sigma_{33} = 53$ м. д.) с расчетами по Гирке и Флайгеру [12] ($\sigma_{11} = -56$ м. д., $\sigma_{22} = 123$ м. д., $\sigma_{33} = -68$ м. д.). За исключением случайного совпадения значений компоненты σ_{11} , согласие между теоретическими и экспериментальными величинами отсутствует. Это нельзя считать опровержением подхода GF, поскольку основной источник расхождения, как мне думается, исходит от неточных значений парамагнитного члена, для расчета которого приходится прибегать к значениям тензора спин-вращательного взаимодействия [50]. Не добавили ничего значительного к пониманию тензоров экранирования и расчеты *ab initio* с помощью метода подгруппных орбиталей (SUFO). Так или иначе, этих нескольких замечаний вполне достаточно для того, чтобы вызвать интерес у теоретика и стимулировать дальнейшие усилия в области теории с целью лучшего понимания данной молекулярной характеристики. В частности, парамагнитная часть тензора экранирования, которая является, по-видимому, крайне чувствительным средством для изучения структуры молекулярных орбиталей, до сих пор не имеет простой теоретической интерпретации.

Оставим завершение теоретического объяснения тензора экранирования на будущее и обратимся теперь к другому интересному примеру изучения монокристаллов, а именно к тензору экранирования ^{19}F в трифторацетате серебра (CF_3COOAg) [51].

Первое широкое изучение монокристалла путем использования многоимпульсных методов сужения линии было предпринято со спинами ^{19}F в трифторметильной группе этого соединения [51]. В рамках того же исследования структура кристалла была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Как показано на фиг. 5.5, моноклинная элементарная ячейка

содержит четыре димера $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ ($Z = 8$). Пространственная группа: Cc или C_2/c (они неразличимы ни с помощью рентгеноструктурного анализа, ни с помощью ЯМР). Наиболее очевидный результат: ось 3-го порядка всех CF_3 -групп параллельна оси a элементарной ячейки и направлена приблизительно вдоль этой оси. При комнатной температуре CF_3 -группа быстро вращается вокруг ее оси 3-го порядка, что ведет к одиночной линии. Однако тензор экранирования, определенный из результатов измерений при комнатной температуре, против ожидания не является аксиально-симметрическим, поскольку он



Фиг. 5.5. Наглядное представление тензоров экранирования ^{19}F димера CF_3COOAg (изящное изображение тензора экранирования по рецепту, данному в § 1 гл. 2), каким оно видится по направлению оси b моноклинной кристаллографической элементарной ячейки. Тензоры химического экранирования определены из ориентационных зависимостей, полученных из измерений с монокристаллом и аналогичных изображенным на фиг. 3.9, по Гриффину и др. [51]. (Фигура любезно предоставлена Сьювлэком.)

представляет собой среднее от трех неконгруэнтных тензоров (см. табл. 5.2).

Это подтверждает спектр, снятый при низкой температуре (см. фиг. 3.8); в спектре наблюдаются все 6 линий от 6 магнитно-неэквивалентных ядер ^{19}F . Для трех кристаллографически неэквивалентных атомов фтора трифторметильной группы наблюдается 3 неконгруэнтных тензора экранирования, что согласуется с пространственной группой C_2/c , являющейся частным случаем пространственной группы Cc . Слабое отклонение димера от оси второго порядка привело бы к пространственной группе Cc с четырьмя магнитно-неэквивалентными группами CF_3 , которые дали бы при низкой температуре 12 линий. Хотя такой случай не наблюдался, однако, учитывая ограниченность разрешения, его нельзя исключить. Спектры ^{13}C , полученные нами в экспериментах по кросс-поляризации (см. § 2 гл. 4), как будто говорят в пользу пространственной группы Cc . До момента написания данной книги это не было окончательно установлено.

Таблица 5.2

Компоненты σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} (в м. д.) тензора экранирования ядер фтора (^{19}F) в CF_3COOAg при комнатной температуре (по Гриффину и сотр. [51])

Направляющие косинусы относительно системы осей кристалла a , b , c^* получены из ориентационных зависимостей, подобных изображенным на фиг. 2.4. Приведено также среднее от трех низкотемпературных тензоров, как бы совершающих произвольные скачки вокруг оси C_1 .

	σ_{11}	Направляющие косинусы	σ_{22}	Направляющие косинусы	σ_{33}	Направляющие косинусы	Стандарт δ (относительно C_6F_6)
Комнатная температура	—43,8	—0,024 0,0203 0,9995	15,7	0,9985 —0,0490 0,0253	29,1	0,0495 0,9986 —0,0192	—95
Среднее значение при низкой температуре (40 К)	—44,0	0,0039 0,0027 1,0000	13,0	0,9999 0,0169 0,0038	31,0	0,0169 0,9999 0,0027	—92

Заметим, что на основании симметрии элементарной ячейки можно сделать следующий вывод: атомы фтора трифторметильной группы, обозначенные через F_1 , F_2 и F_3 , кристаллографически неэквивалентны. Отсюда не всегда можно прийти к какому-либо заключению о тензоре экранирования данных ядер. Иными словами, симметрии элементарной ячейки разрешают ядрам фтора иметь неконгруэнтные тензоры экранирования, однако симметрия есть лишь необходимое, но не достаточное условие для того, чтобы эти три тензора экранирования различались. В табл. 5.3 собраны данные по трем неконгруэнтным тензорам экранирования группы CF_3 монокристаллов при низкой температуре. Мы можем обобщить эти результаты следующим образом:

1. Аксиальная симметрия тензора экранирования полностью отсутствует; средние значения равны: $\sigma_{11} = -71$ м. д., $\sigma_{22} = 0,0$ м. д., $\sigma_{33} = 71$ м. д.

2. Наиболее экранированная ось лежит приблизительно вдоль связи CF с отклонением порядка 10° .

3. Наименее экранированная ось перпендикулярна этой связи и расположена в плоскости SCF .

4. Промежуточное направление перпендикулярно этой связи и плоскости SCF .

Наглядное изображение тензоров экранирования в соответствии с правилами, сформулированными в § 2 гл. 2, дано на фиг. 5.5.

Таблица 5.3

Компоненты σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} тензора экранирования ядер фтора (^{19}F) в твердом CF_3COOAg при 40 К
(по Гриффину и сотр. [51])

Приведены направляющие косинусы относительно осей a , b , c^* элементарной ячейки. Нумерация атомов фтора соответствует фиг. 5.5, на которой дано наглядное изображение тензоров. Ошибки соответственно составляют ± 2 м. д. и $\pm 2^\circ$

Ядро фтора	σ_{11}	Направ- ляющие косинусы	σ_{22}	Направ- ляющие косинусы	σ_{33}	Направ- ляющие косинусы	δ (относи- тельно C-F_3)	Угол связи CCF	Направ- ляющие косинусы связи CF ^a)
F_1	—64,3	0,8791	4,3	0,2545	60,0	—0,4031	—89,4	114,1°	—0,3658
		—0,0638		0,8645		0,4986			0,3780
		0,4724		—0,4335		0,7674			0,8512
F_2	—75,0	0,9138	2,0	0,0156	73,0	—0,4059	—90,0	110,3°	—0,3481
		0,3103		—0,6559		0,6883			0,5639
		—0,2622		—0,7548		—0,6014			—0,7491
F_3	—73,6	0,8864	—6,6	—0,0357	80,0	—0,4617	—96,5	110,3°	—0,3875
		—0,4614		0,0236		—0,8870			—0,9144
		0,0400		0,9992		0,0152			—0,1182
Среднее	—71,0		—0,1		71,0		—92,0		
Из спектра порошка [49]	—67,0		—3,0		70,0		—95,5		

^a) Направляющие косинусы связи C—C равны: 0,9990, 0,0405 и 0,0343.

Различия в тензорах этих трех фторов очевидны, и ими никоим образом нельзя пренебречь. Они связаны со структурой кристалла и, по всей вероятности, обязаны квадрупольному члену диамагнитного экранирования.

Скалярная связь (*J*-связь) может в принципе наблюдаться, поскольку 3 атома фтора трифторметильной группы являются магнитно-неэквивалентными. Однако для детектирования изотропной части косвенной спин-спиновой связи не хватало решающей способности. Заметим, что в применявшемся мною импульсном эксперименте симметрическая часть тензора косвенной спин-спиновой связи усредняется. Это действительно так, поскольку он имеет ту же спиновую симметрию, что и гамильтониан дипольной связи, если пренебречь антисимметрическими составляющими. Мы завершим этот параграф табл. 5.4; в ней собраны тензоры экранирования ^{19}F , определенные, насколько известно, к настоящему времени.

В данную таблицу мы не включили результаты, представляющиеся ненадежными из-за применявшегося метода. Из результатов, полученных на основе использования жидких кристаллов, включены лишь те, которые можно непосредственно сравнить с результатами измерений на твердых образцах. Халл и Сайкс [62] применили некоторые из перечисленных тензоров экранирования ^{19}F для исследования спин-решеточной релаксации фторзамещенных молекул протеинов в сильных магнитных полях (5 Т).

§ 5. Тензоры экранирования ядер ^{13}C

Некоторые тензоры экранирования ^{13}C наблюдались в твердых телах еще до появления методов сужения линии благодаря малому гиромангнитному отношению ^{13}C , его низкому природному содержанию и относительно большой анизотропии экранирования в некубическом окружении [70—74]. Теперь вновь возрождается «метод грубой силы», заключающийся в определении тензоров экранирования непосредственно из спектра ЯМР путем применения достаточно высоких магнитных полей (6—8 Т) и замены протонов на дейтроны [11, 75].

И все же наибольшее количество тензоров экранирования ^{13}C было получено Пайнсом, Уо и сотр. [76—85] путем применения метода кросс-поляризации, или так называемой «спектроскопии ядерной индукции с протонным усилением» (эксперимент PENIS), предложенной Пайнсом и сотр. [76] (см. гл. 4).

В качестве примера на фиг. 4.10 мы показали некоторые спектры от порошков родственных соединений, полученные Уо и сотр. [78, 79]. Тензоры экранирования ^{13}C , определенные из этих спектров, наряду с другими перечислены в табл. 5.5.

Таблица 5.4

Компоненты σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} (в м. д.) тензора экранирования ядер фтора (^{19}F) относительно среднего значения тензора $\bar{\sigma}$ для различных соединений

Стандартом для $\bar{\sigma}$ служит $\sigma_{\text{C}_6\text{F}_6}$. СП—спектры порошка; МК—монокристалл; МСК—молекулярная система координат; ЖК—жидкий кристалл; КЛ—клатратное соединение; ШЛ—широкая линия; ССИ—спад свободной индукции; ПМ—первый момент; ВМ—второй момент; МИ—многоимпульсный; КТ—комнатная температура; НФ—нематическая фаза; принято, что $\sigma_{\text{C}_6\text{F}_6} - \sigma_{\text{CaF}_2} = 57$ м. д.

Соединение	Формула	<i>T</i> , К	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$\bar{\sigma}$	Метод	Лите- ратура
<i>Ароматическое кольцо</i>								
Перфторбензол	C_6F_6	40	—51,7	—51,7	103,4	7	СП, МИ	49
Перфторбензол	C_6F_6	НФ	—53	—53	106	0	МСК, ЖК	54
	1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$	77	—74	7	68	—57	СП, МИ	52
	1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$	НФ	—94	27	67	—53	МСК, ЖК	53
	1,3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	77	—69	11	57	—52	СП, МИ	52
	1,3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	НФ	—98	29	69	—53	МСК, ЖК	53
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	77	—58	7	51	—50	СП, МИ	52
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	НФ	—94	27	67	—50	МСК, ЖК	53
	1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	77	—63	7	56	—42	СП, МИ	52
	1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	НФ	—60	0	60	—43	МСК, ЖК	53
	1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	77	—67	—17	85	—24	СП, МИ	52
	1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	НФ	—34	—3	107	—24	МСК, ЖК	53
	1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$	77	—58	—24	80	—24	СП, МИ	52
	$\text{C}_6\text{F}_3\text{Br}_3$	НФ	—75	37	37		МСК, ЖК	61
Фторанил	$\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2$	300	—84	—33	117	—20	СП, МИ	48, 49
Перфторнафталин	C_{10}F_8	300	—53	—53	106	—19	СП, МИ	49
Перфторнафталин	C_{10}F_8	83	—50	—50	100	—16	СП, МИ	49
Перфтордифенил		83	—48	—48	96	—16,3	СП, МИ	49
Перфторбензофенон	$\text{C}_6\text{F}_5\text{COC}_6\text{F}_5$	83	—66	—31	97	—29	СП, МИ	49

Тетрафторнафталин калия	$F_2^*C_6F_2(CO_2K)_2$	77	-55	-43	98	-3,5	МК, МИ	55
Тетрафторнафталин калия	$F_2C_6F_2^*(CO_2K)_2$	77	-52	-33	85	-22	МК, МИ	55
Фторзамещенная метильная группа								
Трифторацетат серебра	CF_3COOAg	40	-71	0	71	-92	МК, МИ	51
Трифторацетат серебра	CF_3COOAg	КТ	-44	15	29	-95	МК, МИ	51
	$(CF_3CO)_2O$	182	-46	23	23	-93	СП, МИ	49
		40	-75	-1	76	-72	СП, МИ	49
	CHF_3	4	-35	-35	70	-78	КЛ, ШЛ	59, 61
	CH_3F	1,3	-44	22	22	116	КЛ, ШЛ	58, 61
	CF_2BrCF_2Br	85	-87	-87	173		ВМ, ШЛ	60, 61
	$CFCl_2CFCl_2$	85	-80	-80	160		ВШ, ШЛ	60, 61
Прочие								
Фтор	F_2	29	-350	-350	700	-593	ВМ, ШЛ, ПМ	56
	NF_3	4	-130	-130	260	-282	КЛ, ШЛ	59, 61
	KHF_2	КТ	-36	-20	56	-23,5	МК, ССИ	34
	MgF_2	КТ	-15	0	15	28	МК, МИ	38, 39
	ZnF_2	КТ	-22	0	22	37	МК, МИ	38
	XeF_4		-190	-190	280	-107	ВМ, ШЛ	66, 67
	XeF_2		-35	-35	70	61	ВМ, ШЛ	68
	$BaFPO_2$		-61	-61	122		ВМ, ШЛ	69
	$Ca_5F(PO_4)_3$	298	-56	28	28	-83	МК, ССИ	57
	$CF_2S_2CF_2$	77	-109	54	54	-111	СП, МИ	63, 64
Тефлон	$(F_2C-CF_2)_n$	153	-71	20	51	-41	СП, МИ	49
Тефлон	$(F_2C-CF_2)_n$	81	-80	21	59	-40	СП, МИ	49
Тефлон	$(F_2C-CF_2)_n$	77	-80	10	7	-35	СП, МИ	49
Тефлон	$(F_2C-CF_2)_n$		-114	57	57		ВМ, ШЛ	65

Таблица 5.5

Компоненты σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} (в м. д.) тензора экранирования ядер углерода (^{13}C) относительно среднего значения тензора $\bar{\sigma}$ для различных соединений

Стандартом для $\bar{\sigma}$ служит $\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6}$. СП—спектры порошка; МК—монокристалл; ССИ—сигнал свободной индукции; КП—кросс-поляризация; КТ—комнатная температура; принято, что $\sigma_{\text{C-H}_2}-\sigma_{\text{CS}_2}=65$ м. д.

Соединение	Формула	<i>T</i> , К	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$\bar{\sigma}$	Метод	Литература
<i>Ароматическое кольцо</i>								
Бензол	C_6^*H_6	223	−60	−60	120	−3	СП, КП	78, 79
Гексафторбензол	C_6^*F_6	233	−13	−13	27	−29	СП, КП	78, 79
Гексаметилбензол	$\text{C}_6^*(\text{CH}_3)_6$	296	−56	−56	112	−5	СП, КП	78, 79
			−56	−56	112	−3	МК, КП	84
Гексаметилбензол	$\text{C}_6^*(\text{CH}_3)_6$	87	−95	−17	113	−9	СП, КП	78, 79
Толуол	$\text{C}_6^*\text{H}_5\text{CH}_3$	87	−104	−17	121	11	СП, КП	78, 79
Дурол	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}^*\text{CH}_3)_4$	КТ	−94	−22	116	−5	МК, КП	77
	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{CCH}_3)_4$	КТ	−92	8	85	−2	МК, КП	77
Гексаэтилбензол	$\text{C}_6^*(\text{CH}_2\text{CH}_3)_6$	КТ	−85	−29	114	−6,5	МК, КП	84
Пентаметилбензол	$\text{CHC}_5^*(\text{CH}_3)_5$	КТ	−84	−29	112	−4	МК, КП	84
Пентаметилбензол	$\text{C}^*\text{HC}_5(\text{CH}_3)_5$	КТ	−84	1	83	−24	МК, КП	84
<i>Метильная группа</i>								
Метанол	$\text{C}^*\text{H}_3\text{OH}$	87	−21	−21	42	76	СП, КП	78, 79
Этанол	$\text{C}^*\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH}$	103	−11	−2	13	115	СП, КП	78, 79
Метилформиат	HCOOC^*H_3	87	−27	−15	41	80	СП, КП	78, 79

Метилацетат	$\text{HC}_3\text{COOC}^*\text{H}_3$	133	—33	—17	51	70	СП, КП	78, 79
Диметилкарбонат	$(\text{C}^*\text{H}_3\text{O})_2\text{CO}$	87	—26	—20	45	76	СП, КП	78, 79
Диметилноксалат	$(\text{C}^*\text{H}_3\text{OCO})_2$	87	—27	—15	43	79	СП, КП	78, 79
Диметилацетилен	$(\text{C}^*\text{H}_3\text{C})_2$	87	—5	—5	9	118	СП, КП	78, 79
Метилмочевина	$\text{C}^*\text{H}_3\text{NHCONH}_2$	77	—17	—5	22	—127	СП, КП	10
Диметилноксалат	$(\text{C}^*\text{H}_3\text{OCO})_2$	КТ	—86	15	71	43	МК, КП	83
Гексаметилбензол	$\text{C}_6(\text{C}^*\text{H}_3)_6$	КТ	—1,1	0,1	0,9	111,8	МК, КП	84
Диметилсульфоксид	$(\text{C}^*\text{H}_3)_2\text{SO}$	226	—23	—1	25	86	СП, КП	78, 79
Октаметилциклотетрасилоксан	$[(\text{C}^*\text{H}_3)_2\text{SiO}]_4$	87	0	0	0	128	СП, КП	78, 79
Гексаметилдисилоксан	$[(\text{C}^*\text{H}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$	87	0	0	0	124	СП, КП	78, 79
Диэтиловый эфир	$[(\text{C}^*\text{H}_3\text{CH}_2)]_2\text{O}$	133	—11	—1	13	111	СП, КП	78, 79
Ацетальдегид	$\text{C}^*\text{H}_3\text{CHO}$	87	—21	—9	31	95	СП, КП	78, 79
Ацетон	$(\text{C}^*\text{H}_3)_2\text{CO}$	87	—17	—17	33	98	СП, КП	78, 79
Уксусная кислота	$\text{C}^*\text{H}_3\text{COOH}$	87	—12	—12	23	95	СП, КП	78, 79
Уксусный ангидрид	$(\text{C}^*\text{H}_3\text{CO})_2\text{O}$	91	—13	—10	25	103	СП, КП	78, 79
Метилацетат	$\text{C}^*\text{H}_3\text{COOCH}_3$	133	—8	—5	12	94	СП, КП	78, 79
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^*\text{H}_3$	87	—13	—2	15	109	СП, КП	78, 79
Дурол	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}^*\text{H}_3)_4$	КТ	—12	—5	16	110	МК, КП	77
Гексаэтилбензол	$\text{C}_6(\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_3)_6$	КТ	—12	—3	16	115	МК, КП	84
Гексаметилдьюаровский бензол	$(\text{CC}^*\text{H}_3)_4(\text{CC}^*\text{H}_3)_2$	87	0	0	0	118	СП, КП	78, 79
Ацетат серебра	$\text{C}^*\text{H}_3\text{COOAg}$	87	—16	—10	26	110	СП, КП	78, 79
Трифторацетат серебра	$\text{C}^*\text{F}_3\text{COOAg}$	296	—6	—6	13	6	СП, КП	78, 79
Диметилдиметоксисилан	$(\text{C}^*\text{H}_3)_2(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}$	87	0	0	0	132	СП, КП	78, 79
Тиоуксусная кислота	$\text{C}^*\text{H}_3\text{COSH}$	87	—21	—14	35	94	СП, КП	78, 79
Трифторуксусный ангидрид	$(\text{C}^*\text{F}_3\text{CO})_2\text{O}$	109	—6	—6	11	16	СП, КП	78, 79

Продолжение табл. 5.5

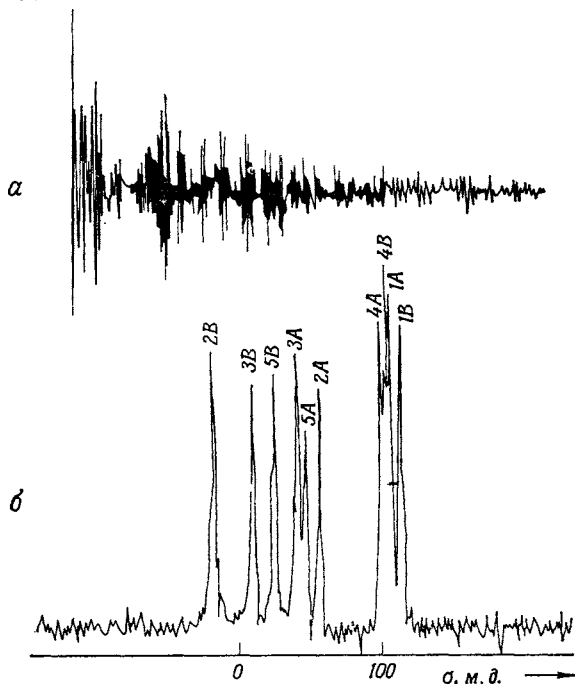
Соединение	Формула	T, К	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	δ	Метод	Литература
Диметилдиметоксисилан	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}^*\text{H}_3\text{O})_2\text{Si}$	87	-27	-22	50	82	СП, КП	78, 79
Тетраметилсилан	$(\text{C}^*\text{H}_3\text{O})_4\text{Si}$	87	-25	-19	45	82	СП, КП	78, 79
Диметилсульфоксид	$(\text{C}^*\text{H}_3)_2\text{S}_2$	87	-24	6	18	105	СП, КП	78, 79
<i>Метиленовая группа</i>								
Этанол	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}_2\text{OH}$	103	-19	-19	38	75	СП, КП	78, 79
Диэтиловый эфир	$(\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}_2)_2\text{O}$	133	-30	-18	49	61	СП, КП	78, 79
Гексалэтилбензол	$\text{C}_6(\text{C}^*\text{H}_2\text{CH}_3)_6$	КТ	-7	-5	13	108,5	МК, КП	84
Бималонат аммония	Метиленовый атом С	КТ	-18	-8	26	84	МК, КП	82
<i>Карбоксильная группа</i>								
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{OOH}$	87	-81	4	78	-59	СП, КП	78, 79
Тартрат аммония-D	Карбоксильный атом С	КТ	-61	-12	72	-50	МК, КП	85, 81
Бималонат аммония	Карбоксильный атом С	КТ	-68,5	-1,5	70	-44	МК, КП	82
Бензойная кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^*\text{OOH}$	КТ	-57	-14	71	-46	МК, ССИ	11, 75
<i>Карбонильная группа</i>								
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{O}$	87	-71	-57	129	-79	СП, КП	78, 79
Ацетальдегид	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{HO}$	87	-77	-35	112	-70	СП, КП	78, 79
Тиоуксусная кислота	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{OSH}$	87	-72	-28	101	-73	СП, КП	78, 79
Ацетат серебра	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{OOAg}$	87	-62	-25	87	-48	СП, КП	78, 79

Трифторацетат серебра	$\text{CF}_3\text{C}^*\text{OOAg}$	296	—77	39	39	—39	СП, КП	78, 79
Уксусный ангидрид	$(\text{CH}_3\text{C}^*\text{O})_2\text{O}$	91	—110	55	55	—42	СП, КП	78, 79
Метилформиат	HC^*OOCH_3	87	—88	29	58	—36	СП, КП	78, 79
Метилацетат	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{OOCH}_3$	133	—85	22	62	—53	СП, КП	78, 79
Диметилкарбонат	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}^*\text{O}$	87	—81	40	40	—21	СП, КП	78, 79
Диметилоксалат	$(\text{CH}_3\text{OC}^*\text{O})_2$	87	—98	49	49	—19	СП, КП	78, 79
Трифторуксусный ангидрид	$(\text{CF}_3\text{C}^*\text{O})_2\text{O}$	109	—108	46	62	—23	СП, КП	78, 79
Бензойный ангидрид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^*\text{O}_3\text{C}^*\text{H}_5\text{C}_6$	КТ	—83	9	73	—24	СП, ССИ	11, 75
Бензоат серебра	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^*\text{OOAg}$	КТ	—75	—4	79	—43	СП, ССИ	11, 75
Бензофенон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^*\text{OC}_6\text{H}_5$	КТ	—72	—29	101	—72	МК, ССИ	11, 75

Прочие

Карбонил никеля	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	4,2	—132	—132	264	—66	СП, ССИ	88
Карбонил железа	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	4,2	—142	—142	284	—85	СП, ССИ	88
	$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	КТ	—116	—78	193	19	МК, ССИ	87
Тиобензофенон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^*\text{SC}_6\text{H}_5$	КТ	—148	—39	187	—107	СП, ССИ	11, 75
Диметилацетилен	$(\text{CH}_3\text{C}^*)_2$	87	—67	—67	135	38	СП, КП	78, 79
Гексаметилдьюаровский бензол	$(\text{C}^*\text{CH}_3)_4(\text{CCH}_3)_2$	87	—101	—6	107	—14	СП, КП	78, 79
Гексаметилдьюаровский бензол	$(\text{CCH}_3)_4(\text{C}^*\text{CH}_3)_2$	87	—15	0	14	72	СП, КП	78, 79
Тартрат аммония-D	Гидроксильный атом С	КТ	—13	—7	19	55	МК, КП	85, 81
Ацетонитрил	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{N}$	83	—68	—68	136		СП, КП	89
Кальцит	CaCO_3	КТ	25	25	—51	—15	СП, ССИ	70, 72
Сероуглерод	CS_2		—144	—144	288	—65	СП, ССИ	72

Для иллюстрации познакомимся с исследованием тензоров экранирования ^{13}C в монокристалле дуrola (1,2,4,5-тетраметилбензола), осуществленным Уо с сотр. [77, 84]. Кристаллическая структура дуrola моноклиная и относится к пространственной группе $C_{2h}^5 (P2_1/a)$. Асимметричная структурная едини-



Фиг. 5.6. Спектр ядра ^{13}C дуrola, полученный Пьюэком и сотр. [77] методом кросс-поляризации. При данной ориентации кристалла проявились все 10 возможных линий, вытекающих из структуры кристалла.

ца представляет собой одну половину молекулы. Поэтому можно ожидать в лучшем случае 5 неконгруэнтных тензоров экранирования ^{13}C , а именно 2 от атомов углерода метильных групп, 2 от углеродов кольца, связанных с метильной группой, и 1 от незамещенного атома углерода кольца. Остальные тензоры связаны с ними операциями симметрии группы C_{2h}^5 .

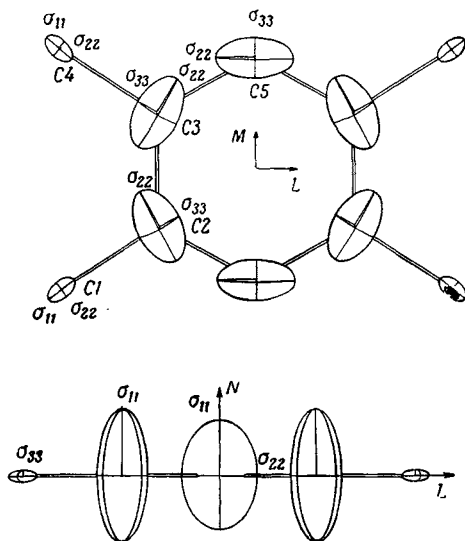
Поскольку элементарная ячейка содержит 4 асимметричных единицы, для каждой из которых допускается до 5 неконгруэнтных тензоров экранирования ^{13}C , то максимальное число линий, которое можно было бы наблюдать, равно 20. Однако 2 половины каждой молекулы связаны центром инверсии, и так как симметрический тензор экранирования инвариантен относитель-

но операции инверсии, то остается лишь 10 линий. На фиг. 5.6 показано, что при некоторых ориентациях кристалла действительно наблюдается 10 линий.

Были получены зависимости сдвига от ориентации для трех взаимно перпендикулярных осей вращения; из них можно определить тензоры экранирования ^{13}C .

Полное наглядное изображение этих тензоров с помощью того же изящного представления тензора экранирования, которое было предложено в § 2 гл. 2, дано на фиг. 5.7. Численные

Фиг. 5.7. Изящное представление тензора химического экранирования ядер ^{13}C в дуроле, полученного Пьюэком и сотр. [77]. Размеры эллипсоидов прямо пропорциональны величине экранирования относительно некоторого стандарта в соответствии с методикой, приведенной в § 1 гл. 2. Эллипсоиды атомов ^{13}C метильной группы увеличены вдвое. (Фигура любезно предоставлена Сьюэлком.)



значения можно найти в табл. 5.5. Сделаем некоторые выводы на основе этих исследований:

1. Атомы углерода метильной группы дают почти аксиально-симметрические тензоры экранирования с $\Delta\sigma \approx 24$ м. д., причем выделенной осью является ось 1, почти параллельная связи С—С. Тензор экранирования, вероятнее всего, усреднен из-за туннельного движения или заторможенного вращения вокруг оси C_3 .
2. Углероды кольца имеют три различных компоненты тензора; наиболее экранированная ось перпендикулярна плоскости кольца, а наименее экранированная делит почти пополам угол С—С—С, образуемый углеродами кольца.
3. Изотропное среднее от тензора экранирования близко к изотропному сдвигу в жидкостях и проявляет лишь слабую зависимость от упаковки в твердом теле.

Последнее свойство обнаружено также и у собственных значений, и у главных осей тензоров экранирования, что свидетельствует о тесной связи тензора с молекулярной симметрией, а не с кристаллической. Это находится в противоречии с тензорами экранирования ^{19}F , которые отражают тончайшие изменения в кристаллической структуре. Причиной такого поведения может быть краевое расположение атомов фтора на концах молекулярных связей, в то время как атомы углерода размещаются во внутренней области молекулы.

Были предприняты многочисленные попытки связать наблюдаемые тензоры экранирования с молекулярными орбиталями. Интересный подход был использован Спийсом с сотр. [11], в котором эта величина связывалась с различными орбитальными переходами, известными из оптических частот поглощения. Другие авторы с переменным успехом пытались применять вычисления *ab initio* главным образом к парамагнитной части тензора экранирования [86]. Мы хотим, не углубляясь в детали, дать обзор некоторых общих свойств [11, 75]:

1. Наиболее экранированное направление:

- а) направление, перпендикулярное кольцу, — для атомов углерода ароматического кольца;
- б) ось C_3 — для атомов углерода метильных групп;
- в) направление, перпендикулярное плоскости sp^2 , — для атомов углерода карбоксильных и карбонильных групп.

2. Наименее экранированное направление:

- а) направление, рассекающее пополам угол $C-C-C$, — для атомов углерода ароматического кольца;
- б) направление, перпендикулярное оси C_3 и плоскости симметрии, к которой привязана метильная группа (если отсутствует усреднение), — для атомов углерода метильных групп;
- в) направление, лежащее в плоскости sp^2 , — для атомов углерода карбоксильных и карбонильных групп.

3. Промежуточно экранированное направление:

- а) направление, касательное к кольцу, — для атомов углерода ароматического кольца;
- б) направление, перпендикулярное оси C_3 в плоскости симметрии, — для атомов углерода метильных групп при отсутствии усреднения;
- в) направление, лежащее в плоскости sp^2 и перпендикулярное к связи $C-C$, — для атомов углерода карбоксильных групп.

Таблица 5.6

Компоненты σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} (в м. д.) тензора экранирования ядер азота (^{15}N) относительно среднего значения тензора $\bar{\sigma}$ для различных соединений

СП—спектры порошка; МК—монокристалл; ЖК—жидкий кристалл; МСК—молекулярная система координат; КП—кросс-поляризация; ШЛ—широкая линия; ССИ—спад свободной индукции; НФ—нематическая фаза; КТ—комнатная температура

Соединение	Формула	Т, К	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$\bar{\sigma}$	Стандарт	Метод	Литература
Нитрат аммония	$\text{NH}_4\text{N}^+\text{O}_3^-$	КТ	—83	—57	140	352	NO_3^-	СП, КП	91
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	КТ	0	0	0	352	NO_3^-	СП, ШЛ	91
Глицин	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	КТ	0	0	0	352	NO_3^-	СП, ШЛ	91
Закись азота	NN^+O^-	НФ	—170	—170	340	135	HNO_3	МСК, ЖК	92
Закись азота	N^+NO^-	НФ	—123	—123	246	219	HNO_3	МСК, ЖК	92
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	170	—265	102	164	—8	жидкость	СП, ССИ	90
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	105	—334	—115	448	—21	жидкость	СП, ССИ	93
Ацетонитрил	CH_3CN	77	—326	163	163	311	NO_3^-	СП, КП	89

Таблица 5.7

Компоненты σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} (в м. д.) тензора экранирования ядер фосфора (^{31}P) относительно среднего

значения тензора $\bar{\sigma}$ для различных соединений

Стандартом для $\bar{\sigma}$ служит $\sigma_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{(1)}$. СП—спектры порошка; МК—монокристалл; МСК—молекулярная система координат; ПМ—первый момент; ШЛ—широкая линия; ССИ—спад свободной индукции; МИ—многосимпульсный; ЖК—жидкий кристалл; НФ—нематическая фаза; КТ—комнатная температура

Формула	T, К	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$\bar{\sigma}$	Метод	Литература
P_4	25	−270	135	135		СП, ССИ	88
Zn_3P_2	КТ	−80	40	40	195	СП, ССИ	94
Mg_3P_2	КТ	−75	−75	150	−95	СП, ССИ	94
KH_2PO_4	77	−5,1	−5,1	10,3	−11,2	МК, ПМ	28
$\text{P}^*\text{S}_3\text{P}_3$	КТ	−150	64	86	−89	МК, ССИ	94
$\text{P}^*\text{S}_3\text{P}_3$	НФ	−162	81	81		МСК, ЖК	98
PS_3P_3^*	КТ	−188	−131	319	87	МК, ССИ	94
PS_3P_3^*	НФ	−177	−177	335		МСК, ЖК	98
$\text{P}(\text{CN})_3$		−43	−43	86	136	ПМ, ШЛ	99
P_4O_{10}		−109	−109	218	150	ПМ, ШЛ	99
P_4S_{10}		−63	−63	126	−45	ПМ, ШЛ	99
BaFPO_3		−96	48	48		ПМ, ШЛ	69

¹⁾ За исключением результатов работы [98], где отсчет в м. д. производится относительно частоты импульса 40 483 100 Гц (1 м. д. = 40,48 Гц)

Таблица 5.8

Компоненты σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} (в м. д.) тензора экранирования ядер кремния (^{29}Si), селена (^{77}Se) и теллура (^{125}Te) относительно среднего значения тензора $\bar{\sigma}$ для различных соединений
 $\bar{\sigma}$ измерено относительно ТМС (^{29}Si), селеновой кислоты (^{77}Se) и раствора TeCl_2 (^{125}Te). СП — спектры порошка; МК — монокристалл; ШЛ — широкая линия; КП — кросс-поляризация; КТ — комнатная температура

Соединение	Формула	T, K	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$\bar{\sigma}$	Метод	Литература
ТМС	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	87	0	0	0	0	СП, КП	95
Триметилметоксисилан	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	87	-13,7	-13,7	27,3	-19	СП, КП	95
Диметилдиметоксисилан	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	87	-16	-16	32	4	СП, КП	95
Метилтриметоксисилан	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	87	-19	-7	26	42	СП, КП	95
Тетраметоксисилан	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	87	0	0	0	80	СП, КП	95
	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{CH}$	87	-13	0	13	5	СП, КП	95
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$	87	-12	-6	19	10	СП, КП	95
Гексаметилдисилоксан	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$	87	-13	-5	17	-3	СП, КП	95
	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	87	-26	-18	44	18	СП, КП	95
Октаметилциклотетрасилоксан	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	87	-16	-16	33	20	СП, КП	95
	^{77}Se	77	-420	-420	840	33	МК, ШЛ	96, 97
	^{125}Te	КТ	-1190	570	620	620	МК, ШЛ	100

В табл. 5.5 приводится ряд данных по тензорам экранирования ^{13}C и их главным осям, которые можно использовать в дальнейшем для справок.

§ 6. Прочие тензоры экранирования

Были определены также тензоры экранирования других ядер, таких, как ^{15}N , ^{29}Si , ^{31}P , ^{77}Se , ^{125}Te и т. д. [61, 68—75]. Как показано на фиг. 3.14 и 3.15, метод сужения линии применялся также и к металлам, таким, как ^{27}Al и ^9Be . Мы не будем обсуждать детали магнитного экранирования этих соединений, а приведем имеющиеся результаты в табл. 5.6—5.8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Appelman B. R., Dailey B. P., в книге «Advances in Magnetic Resonance», vol. 7, ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York and London, 1974, p. 231.
2. Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H., High Resolution NMR Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1965. [Имеется перевод: Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. — М.: Мир, 1968.]
3. Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J., High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill Book Company, Inc., New York — Toronto — London, 1959. [Имеется перевод: Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. — М.: ИЛ, 1962.]
4. Ramsey N. F., Phys. Rev., **78**, 699 (1950).
5. Snyder L. C., Parr R. G., Journ. Chem. Phys., **34**, 837 (1961).
6. Karplus M., Das T. P., Journ. Chem. Phys., **34**, 1683 (1961).
7. Haeberlen U., в книге «Advances in Magnetic Resonance», Supplement 1, ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York — San Francisco — London, 1976. (Часть первая данной книги.)
8. Ditchfield R., Miller D. P., Pople J. A., Journ. Chem. Phys., **54**, 4186 (1971).
9. Koiker H. J., Karplus M., Journ. Chem. Phys., **41**, 1259 (1964).
10. Reid R. V., May-Chu A. H., Phys. Rev., **A9**, 609 (1974).
11. Kempf J., Spiess H. W., Haeberlen U., Zimmermann H., Chem. Phys., **4**, 259 (1974).
12. Gierke T. D., Flygare H. W., Journ. Amer. Chem. Soc., **94**, 7277 (1972).
13. Gierke T. D., Tigelaar H. L., Flygare H. W., Journ. Amer. Chem. Soc., **94**, 330 (1972).
14. Malli G., Fraga S., Theoret. Chim. Acta, **5**, 284 (1966).
15. Haeberlen U., Kohlschütter U., Kempf J., Spiess H. W., Zimmermann H., Chem. Phys., **3**, 248 (1974).
16. Groescu R., Achlama A. M., Haeberlen U., Spiess H. W., Chem. Phys., **5**, 119 (1974).
17. Achlama A. M., Kohlschütter U., Haeberlen U., Chem. Phys., **7**, 287 (1975).
18. Lau K. F., Vaughan R. W., Chem. Phys. Lett., **33**, 550 (1975).
19. Schmiedel H., Phys. Stat. Sol., **b67**, K27 (1975).
20. Neubauer R., Schnabel B., Proceedings of the First Specialized Colloque Ampere, ed. J. W. Hennel, Krakow, Poland, 1973, p. 193.
21. Haeberlen U., Kohlschütter U., Chem. Phys., **2**, 76 (1973).
22. Raber H., Brünger G., Mehring M., Chem. Phys. Lett., **23**, 400 (1973).

23. Schreiber L. B., Vaughan R. W., Chem. Phys. Lett., **28**, 586 (1974).
24. Rhim W.-K., Elleman D. D., Vaughan R. W., Journ. Chem. Phys., **59**, 3740 (1973).
25. Haddix D. C., Lauterbur P. C., Natl. Bur. Std., (U. S.), Spec. Publ. No. 301, 403 (1969).
26. Haubenreisser U., Schnabel B., Proceedings of the First Specialized Colloque Ampere, ed. J. W. Hennel, Krakow, Poland, 1973, p. 140.
27. Burghoff U., Scheler G., Müller R., Phys. Stat. Sol., **25a**, K31 (1974)
28. Terao T., Hashi T., Journ. Phys. Soc. Japan, **36**, 989 (1974).
29. Van Hecke P., Weaver J. C., Neff B. L., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **60**, 1668 (1974).
30. Kohlschütter U., Frühjahrstagung der DPG, Köln, 1975.
31. Kohlschütter U., Ph. D. Thesis, Heidelberg, 1975.
32. Spiess H. W., Achlama A. M., Haeberlen U., Frühjahrstagung der DPG, Köln, 1975, будет опубликовано.
33. Van Hecke P., Spiess H. W., Haeberlen U., Journ. Magn. Res., **22**, 103 (1976).
34. Van Heck P., Spiess H. W., Haeberlen U., Haussuehl S., Journ. Magn. Res., **22**, 93 (1976).
35. Pollak-Stachura M., Haeberlen U., будет опубликовано.
36. Pines A., Ruben D. J., Vega S., Mehring M., Phys. Rev. Lett., **36**, 110 (1976).
37. Waugh J. S., Huber L. M., Haeberlen U., Phys. Rev. Lett., **20**, 180 (1968).
38. Vaughan R. W., Elleman D. D., Rhim W.-K., Stacey L. M., Journ. Chem. Phys., **57**, 5383 (1972).
39. Stacey L. M., Vaughan R. W., Ellema D. D., Phys. Rev. Lett., **26**, 1153 (1971).
40. Sears R. E., Journ. Chem. Phys., **59**, 5213 (1973).
41. Phillips J. C., Rev. Mod. Phys., **42**, 317 (1970).
42. Gordy W., Phys. Rev., **69**, 604 (1946).
43. Gordy W., Thomas W. J. O., Journ. Chem. Phys., **24**, 439 (1956).
44. Stöckmann H.-J., Ackermann H., Dubbers D., Grupp M., Heitjans P., Zs. Phys., **269**, 47 (1974).
45. Lau K. F., Vaughan R. W., Chem. Phys. Lett., в печати.
46. Sears R. E., Journ. Chem. Phys., **61**, 4368 (1974).
47. Mehring M., Pines A., Rhim W.-K., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **54**, 3239 (1971).
48. Mehring M., Griffin G. R., Waugh J. S., Journ. Amer. Chem. Soc., **92**, 7222 (1970).
49. Mehring M., Griffin G. R., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **55**, 746 (1971).
50. Chan S. I., Dubin A. S., Journ. Chem. Phys., **46**, 1745 (1967).
51. Griffin R. G., Ellett J. D., Mehring M., Bullitt M., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **57**, 2147 (1972).
52. Mehring M., Raber H., Sinning G., Proceedings of the 18th Colloque Ampere, eds. P. S. Allen, E. R. Andrew and C. A. Bates, Nottingham, 1974, p. 35.
53. Nehring J., Saupe A., Journ. Chem. Phys., **52**, 1307 (1970).
54. Snyder L., Journ. Chem. Phys., **43**, 4041 (1965).
55. Griffin R. G., Yeung H.-N., LaPrade M. D., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **59**, 777 (1973).
56. O'Reilly D. E., Peterson E. M., El Saffar Z. M., Scheie C. E., Chem. Phys. Lett., **8**, 470 (1971).
57. Carolan J. L., Chem. Phys. Lett., **12**, 389 (1971).
58. Hunt E., Meyer H., Journ. Chem. Phys., **41**, 353 (1964).
59. Brooks Harris A., Hunt E., Meyer H., Journ. Chem. Phys., **42**, 2851 (1965).
60. Andrew E. R., Tunstall D. P., Proc. Phys. Soc., **81**, 986 (1963).

61. Yannoni C. S., Dailey B. P., Ceasar G. P., Journ. Chem. Phys., **54**, 4020 (1971).
62. Hull W. E., Sykes B. D., Journ. Mol. Biol., **98**, 121 (1975).
63. Raber H., Mehring M., Frühjahrstagung der DPG, München, 1973.
64. Long R. C., Goldstein J. H., Journ. Chem. Phys., **54**, 1563 (1971).
65. Wilson III C. W., Journ. Polymer Sci., **61**, 403 (1962).
66. Blinc R., Zupancic I., Maricic S., Veksli Z., Journ. Chem. Phys., **39**, 2109 (1963); **40**, 3739 (1964).
67. Blinc R., Pirkmayer E., Slivnik J., Zupancic I., Journ. Chem. Phys., **45**, 1488 (1966).
68. Hendermann D. K., Falconer W. E., Journ. Chem. Phys., **50**, 1203 (1969).
69. Van der Hart D. L., Gutowsky H. S., Farrar T. C., Journ. Chem. Phys., **50**, 1058 (1969).
70. Lauterbur P. C., Phys. Rev. Lett., **1**, 343 (1958).
71. Yannoni C. S., Whipple E. B., Journ. Chem. Phys., **47**, 2508 (1967).
72. Pines A., Rhim W.-K., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **54**, 5438 (1971).
73. Spiess H. W., Schweitzer D., Haeberlen U., Hausser K. H., Journ. Magn. Res., **5**, 101 (1971).
74. Spiess H. W., Mahnke H., Zs. Naturforsch., **27a**, 1536 (1972); Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., **76**, 991 (1972).
75. Kempf J., Spiess H. W., Haeberlen U., Zimmermann H., Chem. Phys. Lett., **17**, 39 (1972).
76. Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **56**, 1776 (1972), **59**, 569 (1973).
77. Pausak S., Pines M. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **59**, 591 (1973).
78. Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S., Chem. Phys. Lett., **15**, 373 (1972).
79. Waugh J. S., Gibby M. G., Pines A., Kaplan S., Proceedings of the 17th Colloque Ampere, ed. V. Hovi, Turku, Finland, 1972, p. 13.
80. Kaplan S., Griffin R. G., Waugh J. S., Chem. Phys. Lett., **25**, 78 (1974).
81. Chan J. J., Griffin R. G., Pines A., Journ. Chem. Phys., **60**, 2561 (1974).
82. Chan J. J., Griffin R. G., Pines A., Journ. Chem. Phys., **62**, 4923 (1975).
83. Pines A., Abramson E., Journ. Chem. Phys., **60**, 5130 (1974).
84. Pausak S., Tegenfeldt J., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **61**, 1338 (1974).
85. Pines A., Chang J. J., Griffin R. G., Journ. Chem. Phys., **61**, 1021 (1974).
86. Ando I., Nishioka A., Kondo M., Chem. Phys. Lett., **25**, 212 (1974).
87. Stoll M. E., Vaughan R. W., Saillant R. B., Cole T., Journ. Chem. Phys., **61**, 2896 (1974).
88. Spiess H. W., Grosescu R., Haeberlen U., Chem. Phys., **6**, 226 (1974).
89. Kaplan S., Pines A., Griffin R. G., Waugh J. S., Chem. Phys. Lett., **25**, 78 (1974).
90. Schweitzer D., Spiess H. W., Journ. Magn. Res., **16**, 243 (1974).
91. Gibby M. G., Griffin R. G., Pines A., Waugh J. S., Chem. Phys. Lett., **17**, 80 (1972).
92. Bhattacharyya P. K., Dailey B. P., Journ. Chem. Phys., **59**, 5820 (1973).
93. Schweitzer D., Spiess H. W., Journ. Magn. Res., **15**, 529 (1974).
94. Gibby M. G., Pines A., Rhim W.-K., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **56**, 991 (1972).
95. Gibby M. G., Pines A., Waugh J. S., Journ. Amer. Chem. Soc., **94**, 6231 (1972).
96. Koma A., Tanaka S., Solid State Commun., **10**, 823 (1972).
97. Koma A., Phys. Stat. Sol., **b57**, 299 (1973).
98. Zumbulyadis N., Dailey B. P., Chem. Phys. Lett., **26**, 273 (1974).
99. Lucken E. A. C., Williams D. F., Mol. Phys., **16**, 17 (1969).
100. Bensoussan M., Journ. Phys. Chem. Sol., **28**, 1533 (1967).

6. СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО СУЖЕНИЮ ЛИНИИ

В данной главе мы хотим кратко обсудить спин-решеточную релаксацию, т. е. нарушение порядка или рост энтропии спиновой системы вследствие взаимодействий с решеткой. Вместо того чтобы рассматривать спин-решеточную релаксацию в общем случае, что уже было сделано в фундаментальных работах Абрагама [1] и Гольдмана [2], мы выделим здесь аспекты, связанные лишь с экспериментами по сужению линии. Естественно, обычная спин-решеточная релаксация, описываемая постоянной времени T_1 , эффективна также и в этих экспериментах.

§ 1. Спин-решеточная релаксация в многоимпульсных экспериментах

Предполагается, что в многоимпульсных экспериментах, которые мы хотим рассмотреть вначале, релаксация во вращающейся системе координат определяется постоянной времени $T_{1\rho}$. Напомним, что $T_{1\rho}$ — время спин-решеточной релаксации в эффективном поле H_1 во вращающейся системе координат. Если предположить, что «случайная модуляция» дипольного гамильтониана вызывается гауссово-марковским процессом с временем корреляции τ_c , то придем к выражению

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = M_2 \left[\frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{5}{3} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2}{3} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (6.1)$$

где

$$\omega_1 = \gamma H_1, \quad \omega_0 = \gamma H_0$$

и

$$M_2 = \frac{3}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \quad (6.2)$$

— усредненный по порошку второй момент двух спинов I с гиромагнитным отношением γ , удаленных на расстояние r друг от друга. Отметим, что максимальная скорость релаксации достигается при $\omega_1 \tau_c = 1/2$; это считается случаем «медленного движения», поскольку ω_1 — величина порядка нескольких кГц.

Для этой максимальной скорости релаксации получаем

$$\left(\frac{1}{T_{1\rho}} \right)_{\text{макс}} = \frac{1}{2} M_2 \tau_c. \quad (6.3)$$

Безусловно, в смысле разрешения этот случай является «наихудшим», т. е. в многоимпульсных экспериментах предельное разрешение ограничивается спин-решеточной релаксацией [6].

Предположим пока, что эффективное время релаксации $T_{1\rho}$ во вращающейся системе координат в многоимпульсном эксперименте по порядку величины близко к времени при спин-локинге $T_{1\rho}$, и оценим предельное разрешение, которого можно достичь при максимальном влиянии спин-решеточной релаксации. Назовем δ_0 «жесткой шириной линии» (более подробное обсуждение можно найти в гл. 3 и приложениях Д):

$$\delta_0 \approx M_2^{1/2},$$

а

$$\delta = 1/T_{1\rho}$$

— «предельной шириной линии», обусловленной спин-решеточной релаксацией. Тогда при условии «максимального релаксационного влияния», согласно выражению (6.3), имеем

$$\delta_0/\delta = \frac{2}{\tau_c M_2^{1/2}}, \quad (6.4)$$

или при $\omega_1 \tau_c = 1/2$

$$\delta_0/\delta = 4\omega_1/M_2^{1/2}. \quad (6.5)$$

Подставив в (6.5) $H_1 = 10$ Гс и $(M_2)^{1/2} = 1$ Гс, придем к коэффициенту 40 для предельного разрешения по сравнению с разрешением жесткой ширины линии. Это может серьезно отразиться на эффективности сужения линии в удачно выбранном многоимпульсном эксперименте; отсюда при стремлении к наивысшему разрешению в многоимпульсном эксперименте нам обязательно приходится заботиться о спин-решеточной релаксации [7]. В то же время мы увидим, что спин-решеточную релаксацию, особенно в режиме «медленных движений», в весьма привлекательной форме можно исследовать с помощью многоимпульсных экспериментов [6—8].

Спин-решеточная релаксация в многоимпульсных экспериментах широко обсуждалась Хеберленом и Уо [6]; здесь мы хотим кратко изложить их результаты.

Исходим из основного уравнения для спиновой матрицы плотности ρ [1]:

$$\frac{d\rho}{dt} = - \int_0^\infty dt' \langle [\mathcal{H}(t), [\mathcal{H}(t-t'), \rho]] \rangle_{\text{cp}}, \quad (6.6)$$

где $\mathcal{H}$ — соответствующим образом преобразованный дипольный гамильтониан двух спинов I , связанных между собой и претерпевающих случайное движение. При учете перечисленных ниже условий Хеберлен и Уо [6] пришли к несвязанным уравнениям Блоха для различных компонент намагниченности.

Эти условия следующие:

1. Была выбрана такая система отсчета, в которой ни одно из внешних полей (постоянное или переменное) не появляется в явном виде.
2. Ограничились лишь секулярной частью дипольного гамильтониана.
3. Рассмотрели только спины $I = 1/2$ или же отбросили средние значения тензорных операторов более высоких порядков, такие, как $\langle T_{3m} \rangle$.

Если время релаксации z -составляющей намагниченности в подходящем образом преобразованной вращающейся системе координат обозначить через $T_{1\rho}$, а соответствующее время релаксации компонент, перпендикулярных оси z , — через $T_{2\rho}$, то придем к следующим уравнениям [6]:

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{8\pi}{3} M_2 [-\operatorname{Re} \{\mathcal{F}^1(\omega)\} + 4 \operatorname{Re} \{\mathcal{F}^2(2\omega)\}] \quad (6.7)$$

и

$$\frac{1}{T_{2\rho}} = \frac{4\pi}{3} M_2 [3 \operatorname{Re} \{\mathcal{F}^0(0)\} + 2 \operatorname{Re} \{\mathcal{F}^2(2\omega)\} - 5 \operatorname{Re} \{\mathcal{F}^1(\omega)\}]; \quad (6.8)$$

в них предполагается случайное стационарное движение, т. е.

$$\mathcal{F}^{-m}(-\omega) = \mathcal{F}^{m*}(\omega).$$

Поскольку считается, что движение обусловлено флуктуациями в дипольном взаимодействии, то мы можем записать

$$\mathcal{F}^m(m\omega) = (-1)^m \int_0^\infty dt' \langle Y_{2m}^*(t) Y_{2m}(t-t') \rangle \exp(im\omega t), \quad (6.9)$$

где скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по ансамблю с целью получения корреляционной функции сферических гармоник, модулированных случайным образом. Для гауссово-марковского процесса с временем корреляции τ_c

$$\operatorname{Re} \{\mathcal{F}^m(m\omega)\} = (-1)^m \frac{1}{4\pi} \frac{\tau_c}{1 + (m\omega\tau_c)^2}$$

можно получить хорошо знакомые выражения для T_1 и T_2 [1]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{2}{3} M_2 \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{3} M_2 \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \end{aligned}$$

где T_1 представляет релаксацию в направлении оси квантования, а T_2 описывает релаксацию в направлении, перпендикулярном оси квантования.

Рассмотрим некоторые типичные эксперименты.

а. Эксперимент с вращающимся образцом

В этом случае [6] следует заменить Y_{2m} на

$$d_{mm'}^{(2)}(\theta_r) Y_{2m'}(t) \exp(im'\omega_r t),$$

где θ_r — угол между осью вращения и направлением магнитного поля,

$$d_{mm'}^{(2)}(\theta_r) = \langle 2m | \exp(-i\theta_r I_y) | 2m' \rangle$$

— матрица вращения Вигнера, а ω_r — частота вращения. Для гауссово-марковского процесса это приводит к выражению

$$\mathcal{F}^m(m\omega) = (-1)^m \frac{1}{4\pi} \sum_{m'} |d_{mm'}^{(2)}|^2 \frac{\tau_c}{1 + (m\omega_0 - m'\omega_r)^2 \tau_c^2}. \quad (6.10)$$

Подстановка (6.10) в (6.7) дает время спин-решеточной релаксации T_1 в эксперименте с вращающимся образцом. Поскольку на практике $\omega_0 \gg \omega_r$, то никакого серьезного изменения по сравнению с обычным T_1 ожидать не приходится. Более резкое изменение, обсуждавшееся Хеберленом и Уо [6], а также Эндрю и Ясинским [9], вносится в «поперечное» время спин-решеточной релаксации T_2 .

Если предположить, что $\omega_0 \tau_c \gg 1$ и выражение (6.10) подставить в (6.8), то при условии «магического угла» $\theta_r = 54^\circ 44'$ мы получаем

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3} M_2 \left[\frac{2\tau_c}{1 + \omega_r^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_r^2 \tau_c^2} \right]. \quad (6.11)$$

Заметим, что ширина линии в эксперименте с вращением образца под «магическим углом» при $\omega_r \tau_c \approx 1$ вполне может определяться спин-решеточной релаксацией и привести к провалу такого эксперимента в смысле отсутствия достаточного разрешения. Обратимся теперь к релаксациям во вращающейся системе координат, принимаемая везде, что $\omega_0 \tau_c \gg 1$, и подчеркивая тем самым вклад «медленных движений».

б. Спин-локинг [10, 11] и эксперимент Ли — Голдбурга [12]

Релаксация происходит в эффективном поле $H_e = \omega_e/\gamma$, наклоненном под углом θ относительно постоянного магнитного поля. С принятыми до сих пор ограничениями получим [6]

$$\text{Re}\{\mathcal{F}^m(m\omega_e)\} = (-1)^m |d_{0m}^{(2)}(\theta)|^2 \cdot \frac{1}{4\pi} \frac{\tau_c}{1 + (m\omega_e \tau_c)^2}. \quad (6.12)$$

Отметим уже на этой стадии, что замена в выражении (6.12) ϑ на $-\vartheta$ или на $\vartheta + \pi$ не влияет на функцию спектрального распределения, т. е. изменение знака фазы эффективного поля и РЧ поля не влияет на релаксацию. Иными словами, в спин-решеточной релаксации существенной величиной является не «среднее» поле, а скорее абсолютная величина этого поля, т. е. скорость, с которой оно отбирает случайное движение.

В случае резонансного спин-локинга ($\vartheta = \pi/2$) при

$$|d_{0\pm 2}^{(2)}|^2 = \frac{3}{8}, \quad |d_{0\pm 1}^{(0)}|^2 = 0, \quad |d_{00}^{(2)}|^2 = \frac{1}{4}$$

для скорости релаксации в направлении приложенного РЧ поля находим

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = M_2 \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_e^2 \tau_c^2}. \quad (6.13)$$

Это есть так называемая спин-решеточная релаксация во вращающейся системе координат, как можно установить из (6.1) при условии $\omega_0 \tau_c \gg 1$. Аналогичным образом получается поперечная релаксация в направлении, перпендикулярном приложенному РЧ полю:

$$\frac{1}{T_{2\rho}} = \frac{1}{4} M_2 \left(\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_e^2 \tau_c^2} \right). \quad (6.14)$$

Она может наблюдаться в экспериментах по вращательному эху.

Отметим, что

- 1) $T_{2\rho} = 2T_{1\rho}$ для $\omega_e \tau_c \ll 1$, $\omega_0 \tau_c \gg 1$,
- 2) $T_{1\rho} > T_{2\rho}$ для $\omega_e \tau_c \gg 1$.

Для $\omega_e \tau_c \gg 1$ время корреляции τ_c приближается к значению времени корреляции взаимного переворачивания спинов I в жесткой решетке, т. е. $T_{2\rho} \rightarrow T_2$.

Эксперимент Ли — Голдбурга ($\lg \vartheta = \sqrt{2}$) [6]

$$|d_{0\pm 2}^{(2)}|^2 = \frac{1}{6}, \quad |d_{0\pm 1}^{(2)}|^2 = \frac{1}{3}, \quad |d_{00}^{(2)}|^2 = 0.$$

Скорость релаксации вдоль оси квантования $[111]$ во вращающейся системе координат равна

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{2}{9} M_2 \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_e^2 \tau_c^2} \right]. \quad (6.15)$$

Скорость релаксации в направлении, перпендикулярном оси $[111]$, равна

$$\frac{1}{T_{2\rho}} = \frac{1}{9} M_2 \left[\frac{5\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_e^2 \tau_c^2} \right]. \quad (6.16)$$

Хеберлен и Уо [6] рассмотрели интерференцию, которая может иметь место, если эксперимент Ли — Голдбурга осуществляется в сочетании с вращением образца. В этом случае функцию спектрального распределения можно представить [6] в виде

$$\operatorname{Re}\{\mathcal{F}^m(m\omega_0)\} = (-1)^m |d_{0m}^{(2)}(\theta)|^2 \sum_{m'} |d_{0m'}^{(2)}(\theta_r)|^2 \frac{1}{4\pi} \frac{\tau_c}{1 + (m\omega_e - m'\omega_r)^2 \tau_c^2}. \quad (6.17)$$

При условии магического угла $\operatorname{tg} \theta = \operatorname{tg} \theta_r = \sqrt{2}$.

Так как

$$|d_{00}^{(2)}(\theta)| = |d_{00}^{(2)}(\theta_r)| = 0,$$

из выражения для $1/T_{2\rho}$ выпадает $\mathcal{F}^{(0)}$, а члены с $(m\omega_e - m'\omega_r)$, где $m, m' = -2, \dots, +2$, становятся существенными. В случае $\omega_e \approx \omega_r$ некоторые из этих членов обращаются в нуль, приводя к $1/T_{2\rho} \approx \tau_c$.

Если время корреляции τ_c приближается к времени взаимного переворачивания спинов в жесткой решетке ($T_{2\rho} = T_2$), то наблюдается широкая «твердотельная», а не «суженная» линия. В этом смысле вращение образца нейтрализует действие вращения в спиновом пространстве и разрушает эффективность сужения линии, присущую каждому из этих экспериментов в отдельности [6]. Весьма рекомендуется, чтобы $\omega_e \neq \omega_r$, обычно $\omega_e \gg \omega_r$.

в. Многоимпульсные эксперименты

Хеберлен и Уо [6] и Мэнсфилд [3] рассмотрели спин-решеточную релаксацию в различных многоимпульсных экспериментах, а именно:

$$\text{MW-2: } P_y - (\tau - P_x - 2\tau - P_x - \tau)_n,$$

$$\text{WHN-4: } (\tau - P_x - 2\tau - P_x - \tau - P_y - 2\tau - P_y - \tau)_n,$$

где P_i обозначает 90-градусный РЧ импульс в направлении i .

Следует отметить, что цикл MW-4, т. е.

$$P_y - (\tau - P_x - 2\tau - P_x - 2\tau - P_x - 2\tau - P_x - \tau)_n,$$

определяется тем же временем релаксации, что и цикл MW-2. Напомним, что периодическая структура внешних полей, а не «среднее» эффективное поле является тем важным свойством, которое позволяет отобрать спектральное распределение флукутаций. Заметим, что в экспериментах MW-2 и WHN-4, проводимых при точном резонансе, «среднее» эффективное поле равно нулю. Пренебрежем эффектами расстройки от резонанса и используем те же условия 1—3 (стр. 455), что и выше, при $\omega_0 \tau_c \gg 1$. После некоторых манипуляций Хеберлен и Уо [6]

получили следующее выражение для скорости релаксации вдоль оси квантования, а именно вдоль направления [111] во вращающейся системе координат:

$$\text{WHH-4: } \frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{6}{\pi^2} M_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{\tau_c}{1 + (n\omega_c \tau_c)^2} \quad (6.18a)$$

и для скорости релаксации в направлении, перпендикулярном [111]:

$$\text{WHH-4: } \frac{1}{T_{2\rho}} = \frac{9}{2\pi^2} M_2 \left\{ 3 \sum_k \frac{1}{k^2} \frac{\tau_c}{1 + (k\omega_c \tau_c)^2} + \frac{1}{3} \sum_n \frac{1}{n^2} \frac{\tau_c}{1 + (n\omega_c \tau_c)^2} \right\}, \quad (6.18b)$$

где $\omega_c = 2\pi/t_c$ есть по определению времени цикла t_c «частота цикла». Здесь $k > 0$ и $n > 0$ и не кратны 3, причем k — четное число, а n — нечетное число, т. е. $k = 2, 4, 8, \dots$, $n = 1, 5, 7, \dots$. Тем же способом Мэнсфилд [3] вычислил $T_{1\rho}$ для эксперимента MW-2 и получил, что в направлении приложенного РЧ поля

$$\text{MW-2: } \frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{8}{\pi^2} M_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{\tau_c}{1 + (n\omega_c \tau_c)^2}, \quad (6.19)$$

где суммирование ограничено теперь нечетными значениями n . Согласно Уилшу и др. [27, 28], множитель 4 в расчете Мэнсфилда [3] следует заменить на 8. Основными моментами, которые выявляются из выражений (6.18) и (6.19), являются следующие:

1. Время $T_{1\rho}$ в многоимпульсном эксперименте всегда больше, чем $T_{1\rho}$ в эксперименте спин-локинг.
2. Максимальная скорость релаксации определяется из $\omega_c \tau_c \approx 1$.

Читателю, интересующемуся деталями, мы советуем обратиться к статьям Хеберлейн и Уо [6] и Мэнсфилда [3]. Принятый подход можно по разным причинам раскритиковать — можно задаться вопросом относительно справедливости основного уравнения (6.6) в рассмотренном режиме ($\omega_c \tau_c \gg 1$, $\omega_c \tau_c \approx 1$) и различных приближений, которые делаются.

Для цикла MW-2 Грюндер предпринял [8] более строгое рассмотрение путем прямого расчета временного развития намагниченности в определенном направлении, скажем в направлении оси x . Мы назовем это временем затухания намагниченности в направлении оси x вращающейся системы координат T_2 .

Будем исходить из соотношения

$$\langle I_x(t) \rangle = \frac{1}{\text{Sp} \{I_x^2\}} \text{Sp} \{U(t) I_x U^{-1}(t) I_x\}, \quad (6.20)$$

где

$$U(t) = \exp \left\{ -i \sum_{n=0}^{\infty} F_n(t) \right\}$$

— представленный через разложение Магнуса (см. § 3 гл. 3) оператор эволюции во времени за счет спин-решеточной релаксации в определенной подходящим образом системе отсчета. Ограничиваясь первым членом в разложении Магнуса и предполагая гауссово-марковский процесс, приходим к выражению

$$\langle I_x(t) \rangle = \exp \left\{ \frac{1}{2 \text{Sp} \{I_x^2\}} \langle \text{Sp} \{[F_0(t), I_x]^2\} \rangle_{\text{ср}} \right\}, \quad (6.21)$$

где скобки $\langle \rangle_{\text{ср}}$ означают, что следует усреднить по ансамблю. После некоторых алгебраических преобразований Грюндер [8] получил, что в многоимпульсных экспериментах

$$\langle I_x(t) \rangle = \exp [-t R_1(\alpha) + \tau_c (1 - \exp(-t/\tau_c)) R_2(\alpha)], \quad (6.22)$$

где $R_1(\alpha)$ и $R_2(\alpha)$ — функции параметра $\alpha = \tau/\tau_c$ (2τ — время между импульсами, τ_c — время корреляции гауссово-марковского процесса), зависящие от вида рассматриваемого многоимпульсного эксперимента. Будут обсуждены два предельных случая, а именно

- 1) $t > \tau_c$; отбрасывая второй член в выражении (6.22), находим

$$\langle I_x(t) \rangle = \exp(-t \cdot R_1(\alpha)) \equiv \exp(-t/T_2^*). \quad (6.23)$$

- 2) $t \ll \tau_c$; разложение второго члена в выражении (6.22) в ряд дает

$$\begin{aligned} \langle I_x(t) \rangle &= \exp \left[-t (R_1(\alpha) - R_2(\alpha)) - \frac{t^2}{2\tau_c} R_2(\alpha) \right] \equiv \\ &\equiv \exp \left[-t/T_2^* + M_2 \text{эфф} t^2/2 \right], \end{aligned} \quad (6.24)$$

где

$$\frac{1}{T_2^*} = R_1(\alpha) - R_2(\alpha) \quad \text{и} \quad M_2 \text{эфф} = -\frac{R_2(\alpha)}{\tau_c}.$$

Однако выражение (6.23) имеет более широкое применение, чем может показаться, поскольку

в случае $\tau_c \ll \tau$ и $t \gg \tau_c$ оно справедливо

и

в случае $\tau_c \gg \tau$ и $R_2(\alpha) \ll R_1(\alpha)$ оно снова справедливо.

Следуя этой схеме, скорости релаксации можно представить следующими выражениями:

Таблица 6.1

Время затухания T_2^* намагниченности в плоскости xu вращающейся системы координат за счет спин-решеточной релаксации с временем корреляции τ_c при точном резонансе для различных многоимпульсных экспериментов (предполагаются δ -импульсы)

2τ — промежуток между импульсами; $\alpha = \tau/\tau_c$; M_2 — „жесткий“ второй момент; t_w — ширина импульса; $\omega_1 = \gamma H_1 x$; предполагается подготавливающий импульс в начале каждой последовательности $(\pi/2)_y$ (по Грюндеру [8])

Многоимпульсный эксперимент				$T_2^* (T_{1\rho})$			
а) Гомоядерное дипольное взаимодействие	Тип	Последовательность	Время цикла, t_c	$\tau_c \ll \tau$ Минимум $\tau = (\pi/2) \tau_c$ $\tau_c \gg \tau$			
	MW-2	$\left[\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau \right]$	4τ	$\frac{1}{T_2^*} = M_2 \tau \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{\operatorname{th} \alpha}{\alpha} \right)$	$T_2^* = \frac{1}{M_2 \tau_c}$	$T_{2, \text{мин}}^* = \frac{3,8}{M_2 \tau}$	$T_2^* = \frac{3\tau_c}{M_2 \tau^2}$
	MW-4	$\left[\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau \right]_2$	8τ				
	WNN-4	$\left[\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \right.$ $\left. - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y \right]$	6τ	$\frac{1}{T_2^*} = M_2 \tau \frac{2}{3\alpha} \times$ $\times \left[1 - \frac{(5 \operatorname{ch} \alpha - 2) \operatorname{sh}^2 \alpha}{\alpha \operatorname{sh} 3\alpha} \right]$	$T_2^* = \frac{3}{2M_2 \tau_c}$	$T_{2, \text{мин}}^* = \frac{6,4}{M_2 \tau}$	$T_2^* = \frac{9\tau_c}{2M_2 \tau^2}$
	HW-8	WNN-4 + (- WNN-4)	6τ				
	MW-4	$\left[\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau \right]_2$	8τ	$\frac{1}{T_2^*} = M_2 \tau \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1 - \operatorname{th} 2\alpha}{2\alpha} \right]$	$T_2^* = \frac{1}{M_2 \tau_c}$	$\left(\tau = \frac{\pi}{4} \tau_c \right)$ $T_{2, \text{мин}}^* = \frac{1,9}{M_2 \tau}$	$T_2^* = \frac{3\tau_c}{4M_2 \tau^2}$
б) Гетероядерное дипольное взаимодействие	MW-4 (п)	$\left[\tau - (\pi)_x - 2\tau - (\pi)_x - \tau \right]$	4τ	$\frac{1}{T_2^*} = M_2 \tau \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1 - \operatorname{th} \alpha}{\alpha} \right]$	$T_2^* = \frac{1}{M_2 \tau_c}$	$T_2^* = \frac{3,8}{M_2 \tau}$	$T_2^* = \frac{3\tau_c}{M_2 \tau^2}$

Сходные соотношения получены Уилшем и сотр. [27, 28].

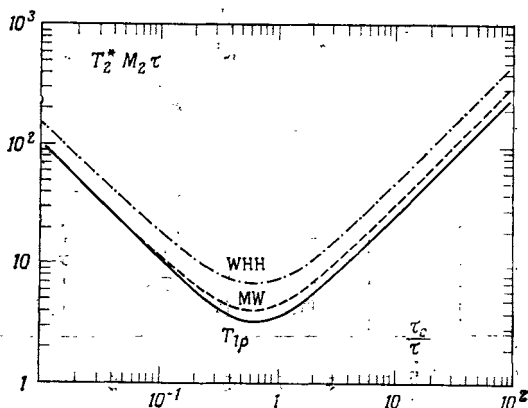
для экспериментов MW-2 и MW-4 [8]:

$$\frac{1}{T_2^*} = M_2 \tau_c \left(1 - \frac{\text{th } \alpha}{\alpha} \right), \quad \alpha = \tau / \tau_c; \quad (6.25)$$

для экспериментов WHH-4 и HW-8 [8]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{2}{3} M_2 \tau_c \left[1 - \frac{(5 \text{ ch } \alpha - 2) \text{ sh }^2 \alpha}{\alpha \text{ sh } 3\alpha} \right]. \quad (6.26)$$

где T_2^* — время релаксации x -составляющей намагниченности, а не «продольной» намагниченности вдоль направления [111].



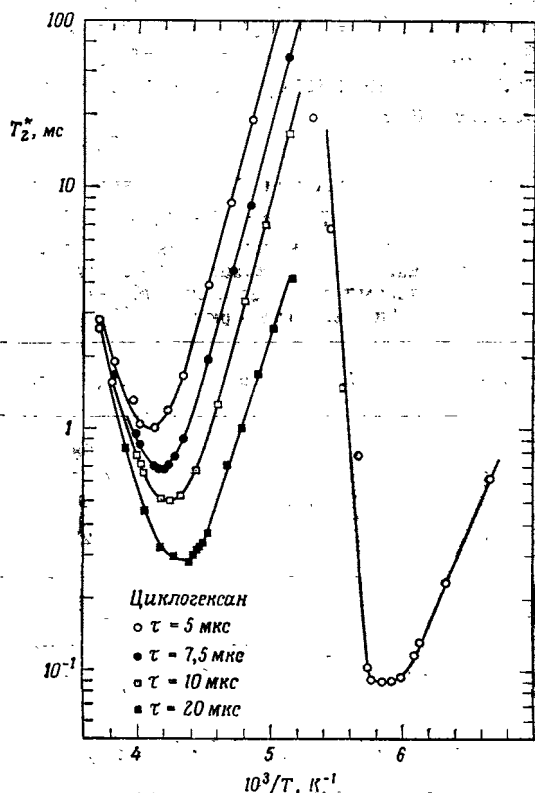
Фиг. 6.1. Зависимость нормированных времен затухания T_2^* за счет спин-решеточной релаксации от нормированного времени корреляции движений τ_c/τ , полученная в различных многоимпульсных экспериментах (по Грюндеру [8]).

В табл. 6.1 мы сравниваем отдельные значения T_2^* для различных экспериментов, а именно для спин-локинга, MW-2 и MW-4, WHH-4 и HW-8 при разных значениях α . На фиг. 6.1 дано наглядное изображение зависимости нормированных времен релаксации в различных экспериментах от τ_c/τ . Заметим, что $T_{1\rho}$ в эксперименте спин-локинг всегда короче, чем T_2^* в экспериментах MW и WHH. Минимум T_2^* всегда имеет место при $\alpha = \tau/\tau_c = \pi/2$, откуда время корреляции можно определить очень точно. Диапазон времен корреляции, который можно получить с помощью многоимпульсного метода, соответствует диапазону, определяемому с помощью измерения $T_{1\rho}$ из эксперимента спин-локинг. Однако преимуществом многоимпульсного метода является возможность наблюдать сразу всю релаксационную кривую. Другие преимущества многоимпульсного метода, связанные с гашением спиновой диффузии, будут обсуждаться позд-

нее. Последовательность MW-4 использовалась для проверки применимости многоимпульсных экспериментов к исследованию медленных движений [8].

§ 2. Применение многоимпульсных экспериментов для исследования спин-решеточной релаксации

Рёдер и Дуглас [13] измерили методом спин-локинга время $T_{1\rho}$ в циклогексане (C_6H_{12}) при различных температурах. По-



Фиг. 6.2. Зависимость времени T_2^* протонов в циклогексане от обратной температуры, полученная из эксперимента MW-4 при различных интервалах между импульсами τ (по Грюндеру [8]).

следовательность MW-4 применялась для исследования этого соединения Грюндером [8]. На фиг. 6.2 представлены результаты измерений T_2^* в зависимости от обратной температуры для различных интервалов τ между импульсами.

Согласно выражению (6.25) и табл. 6.1, минимальные значения T_2^* определяются выражением

$$T_{2, \text{мин}}^* = 3,8/M_2\tau, \quad (6.27)$$

а если $\tau/\tau_c = \pi/2$, то выражением

$$T_{2, \text{мин}}^* = 7,6/(\pi M_2\tau_c). \quad (6.28)$$

Выражение (6.27) позволяет провести независимую проверку теории без использования какого-либо подгоночного параметра. Рассчитанные на основе выражения (6.27) времена $T_{2, \text{мин}}^*$ при значении $M_2 = 7,8 \cdot 10^8 \text{ с}^{-2}$, полученном Рёдером и Дугласом [13], приведены во втором столбце табл. 6.2; там же (в третьем столбце) даны экспериментальные значения. Согласие весьма убедительное.

Таблица 6.2

Теоретические значения $T_{2, \text{мин}}^*$, полученные из выражения (6.27) (при $M_2 = 7,8 \cdot 10^8 \text{ с}^{-2}$), и экспериментальные значения для циклогексана при различных интервалах τ между импульсами в эксперименте MW-4 (см. фиг. 6.2) (по Грюндеру [8])

τ , мкс	$T_{2, \text{мин}}^*$ теор.	$T_{2, \text{мин}}^*$ (эксп.)
5	0,98	0,98
7,5	0,65	0,67
10	0,49	0,51
20	0,24	0,28

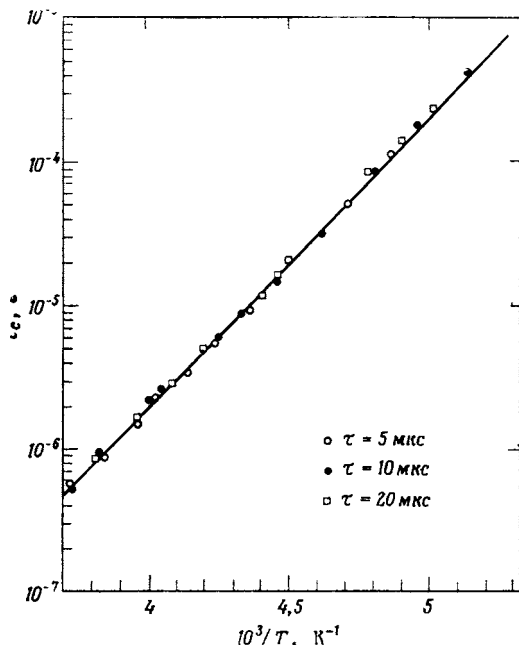
Зависимость времени корреляции τ_c , определенного этим методом, от обратной температуры T изображена на фиг. 6.3 в полулогарифмическом масштабе. Эти данные можно подогнать к уравнению Аррениуса [8]

$$\tau_c = 5,5 \cdot 10^{-15} \exp(9,6 \cdot 10^3/RT),$$

в котором энергия активации $\Delta E = 9,6$ ккал/моль хорошо согласуется с величиной $\Delta E = 9,9$ ккал/моль, полученной Рёдером и Дугласом [13] из эксперимента спин-локинг. Прочие аспекты, в особенности влияние ширины импульса, обсуждаются Грюндером [8].

Приступим теперь к рассмотрению другого интересного применения многоимпульсных экспериментов для исследования зависимости T_1 от ориентации. Предположим, что тензор экранирования ядра в некотором положении известен; последнее мож-

но использовать для установления зависимости некоторой ядерной характеристики в порошкообразном образце от ориентации относительно постоянного поля. Мы применили этот метод к ядру ^{19}F в порошке CF_3COOAg , в котором полный тензор экранирования ^{19}F известен [14, 15]. При достаточно высокой температуре этот тензор обладает аксиальной симметрией с осью



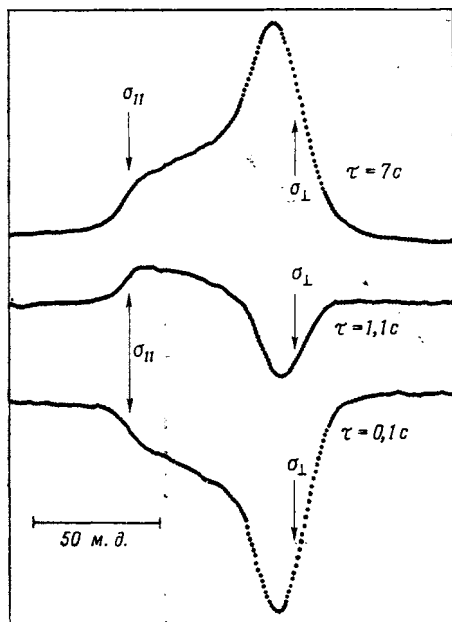
Фиг. 6.3. Зависимость времени корреляции τ_c от обратной температуры, рассчитанная Грюндером [8] по данным фиг. 6.2 при различных интервалах между импульсами в эксперименте MW-4.

симметрии, совпадающей с осью C_3 , которая является также и осью «вращения» [15]. Если в течение времени τ до наложения высокоразрешающего многоимпульсного толчка к спиам приложить π -импульс, то спектр, наблюдаемый после фурье-преобразования многоимпульсного затухания, окажется частично релаксированным, т.е. при $\tau \ll T_1$ он будет инвертирован, при $\tau > T_1$ будет обычным спектром, а между этими значениями τ он имеет промежуточный вид. Это демонстрируется на фиг. 6.4, где показаны частично релаксированные спектры ^{19}F порошка CF_3COOAg при различных значениях τ .

Функцию релаксации $R(\tau)$ можно получить из зависимости амплитуды сигнала от времени τ . В случае экспоненциальной

релаксации восстановление сигнала будет пропорционально $1 - \exp(-\tau/T_1)$.

Как видно из фиг. 6.4, релаксация анизотропна, поскольку при $\tau = 1,1$ с компонента вдоль выделенной оси, т. е. $C_3 \parallel H_0$,



Фиг. 6.4. Частично релаксированные порошковые спектры ядер ^{19}F в CF_3COOAg при комнатной температуре [14]. Заметьте, что компонента $\delta_{\parallel}$ релаксирует быстрее, чем компонента $\delta_{\perp}$, т. е. спин-решеточная релаксация происходит намного быстрее, когда ось C_3 метильной группы параллельна постоянному магнитному полю H_0 .

$\omega_c \tau_c \ll 1$ ($T = -85^\circ\text{C}$), где ω_c — частота цикла. Релаксация трехспиновой группы была рассчитана ранее [17]:

$$\frac{1}{T_1^{(3)}} = \frac{9}{16} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[(1 - \cos^4 \beta) \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + (1 + 6 \cos^2 \beta + \cos^4 \beta) \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right]. \quad (6.29)$$

Если мы потребуем, чтобы в полной скорости релаксации $1/T_1 = 1/T_1^{(3)} + A$ была учтена межмолекулярная релаксация и другие типы релаксационных механизмов, такие, как спин-вра-

релаксирует быстрее, чем компонента, для которой $C_3 \perp H_0$. Полное определение функции релаксации $R(\tau)$ выявляет неэкспоненциальный характер процесса, особенно резко выраженный для $C_3 \parallel H_0$, т. е. при $\beta = 0$. Ранее это было показано при исследовании релаксации в монокристалле. Заинтересованному читателю советуем обратиться к работе [16].

Определение лишь начального наклона функций релаксации $R(\tau)$ приводит к скорости релаксации $1/T_1$, зависимость которой от угла β , образуемого осью C_3 с направлением постоянного поля H_0 , представлена на фиг. 6.5 для двух различных температур. Температуры выбраны таким образом, чтобы в одном случае выполнялось условие $\omega_0 \tau_c \ll 1$ ($T = 22^\circ\text{C}$), а в другом — $\omega_0 \tau_c \gg 1$, но с

щательное взаимодействие и анизотропии сдвига (можно показать, что вклады от них составляют менее 3% [18]), то придем к выражению

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{16} T_0^{-1} (5 + 3 \cos 2\beta) + A_1 \quad \text{при} \quad \omega_0 \tau_c \ll 1 \quad (6.30)$$

и

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{4} T_0^{-1} (\omega_0 \tau_c)^{-2} (5 + 6 \cos^2 \beta - 3 \cos^4 \beta) + A_2 \quad \text{при} \quad \omega_0 \tau_c \gg 1, \quad (6.31)$$

где

$$T_0^{-1} = \gamma^4 \hbar^2 \tau_c / r^6.$$

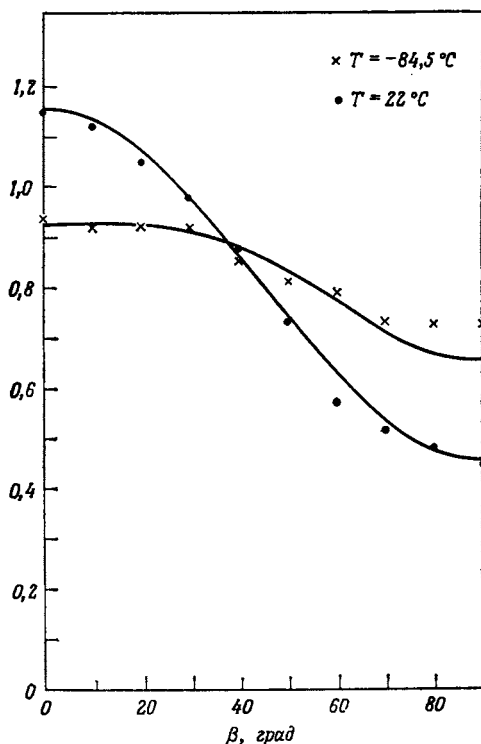
Сплошные линии на фиг. 6.5 получены путем подгонки расчетов по уравнениям (6.30) и (6.31) к экспериментальным данным. Это дает при $T = 22^\circ\text{C}$ значения $A_1 = 0,29 \text{ с}^{-1}$ и $\tau_c = 4 \cdot 10^{-11} \text{ с}$, а при $T = -85^\circ\text{C}$ значения $A_2 = 0,181 \text{ с}^{-1}$ и $\tau_c = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Согласие между экспериментальными данными и сплошными кривыми на фиг. 6.5 весьма убедительное.

Выбранный пример, однако, является случайным, поскольку все CF_3 -группы в образце магнитно-эквивалентны (фиг. 6.6), т. е. их оси S_3 параллельны между собой [15]. Если в единичной ячейке будут присутствовать различным образом ориентированные CF_3 -группы, то вся прелесть этого эксперимента будет стерта спиновой диффузией. Именно по этой причине зависимость T_1 от ориентации в метилнафталине столь слаба [19]. Это препятствие, естественно, можно обойти, если локинг-поле приложить под магическим углом и тем самым погасить процесс спиновой диффузии.

Многоимпульсный эксперимент, служащий аналогичной цели, а именно гашению спиновой диффузии, применялся для исследования релаксации спинов ^{19}F за счет парамагнитных центров. Хартманн и сотр. [20] использовали для той же цели спин-локинг под магическим углом. Ранее в данной главе изучалась релаксация ядерных спинов в ходе многоимпульсных экспериментов при полном пренебрежении вкладом от спиновой диффузии между различными магнитно-неэквивалентными ядрами. При релаксации ядерных спинов за счет электронных парамагнитных центров процесс спиновой диффузии становится наиболее важным для ядер, удаленных от центра. Прямая скорость релаксации этих ядер обычно очень мала, ибо $1/T_1 \sim r^{-6}$, где r — расстояние до парамагнитного центра. Общие проблемы релаксации за счет парамагнитных центров можно найти в работах [21—23].

Здесь мы заметим лишь, что «удаленные» ядра обычно контактируют с «близлежащими» ядрами через спиновую диффузию (с помощью ядерного дипольного резервуара или

электронного спинового дипольного резервуара [23]), а это ведет к более или менее экспоненциальному характеру релаксации таких ядер. Однако было показано, что при подавлении



Фиг. 6.5. Зависимости скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1$ ядер ^{19}F в CF_3COOAg от ориентации для двух различных температур (выше и ниже минимума T_1), полученные из порошковых спектров, представленных на фиг. 6.4 [14]. β — угол между осью C_3 метильной группы и направлением магнитного поля H_0 . Сплошные линии относятся к теоретическим выражениям, обсуждавшимся в тексте [выражения (6.30), (6.31)].

спиновой диффузии релаксация должна подчиняться закону $\exp[-(t/\tau_1)^{1/2}]$ [20—22].

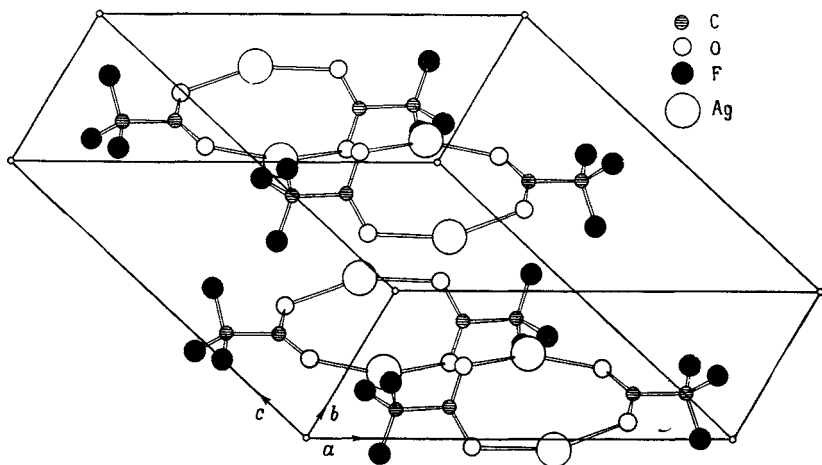
Предположим, что с помощью какого-либо эксперимента мы подавили спиновую диффузию; тогда скорость релаксации отдельного ядерного спина i равна

$$\frac{1}{T_1^{(i)}} = C \cdot r_i^{-6}. \quad (6.32)$$

Полное затухание намагниченности образца будет следовать закону

$$R(t) = \frac{1}{N} \sum_i \exp(-t/T_1^{(i)}), \quad (6.33)$$

при этом из суммы исключаются все ядра, расположенные в критическом объеме V_c вокруг парамагнитного центра, т. е. те



Фиг. 6.6. Элементарная ячейка в CF_3COOAg , относящаяся к пространственной группе C_s . Межъядерные расстояния и углы можно найти в работе [15]. (Фигура любезно предоставлена Сьювлэком.)

ядра, сигнал от которых сдвинут более чем на ширину резонансной линии. Сумму в выражении (6.33) можно заменить интегралом, т. е.

$$R(t) = \frac{1}{V} \int_{V_c}^V dV \exp(-t/T_1(r)). \quad (6.34)$$

Хартманн с сотр. [20] вычислили данный интеграл для различных случаев. Все эти случаи [20—24] можно описать выражениями

$$R(t) = \exp[-(t/\tau_1)^{1/2} \{\psi_1(t) + \psi_2(t)\}], \quad (6.35a)$$

где

$$\frac{1}{\tau_1^{1/2}} = 1,3 \frac{2}{3} \pi^{1/2} N_p (\gamma_p \gamma_n \hbar) [S(S+1) \tau_c]^{1/2} \quad \text{при } \omega_0 \tau_c \ll 1, \quad (6.35б)$$

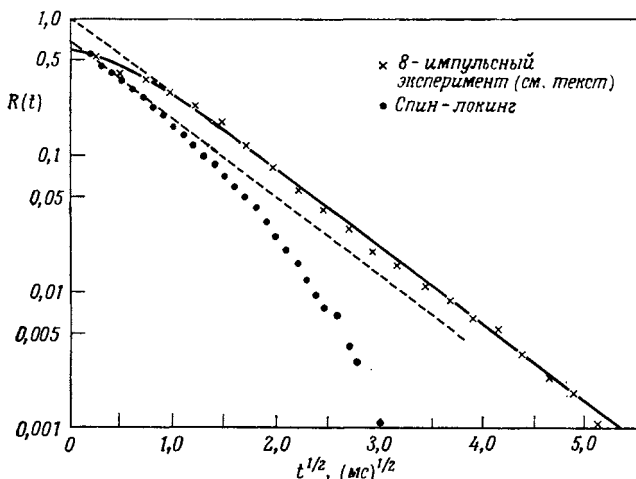
и

$$\frac{1}{\tau_1^{1/2}} = \frac{16}{9\sqrt{3}} \pi^{1/2} N_p C_e^{1/2} \quad \text{при } \omega_0 \tau_c \gg 1, \quad (6.35в)$$

где

$$C_e = \frac{2}{9} S(S+1) (\gamma_p \gamma_n \hbar)^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2}.$$

Здесь N_p — число электронных спинов, S — квантовое число электронных спинов, γ_p — их гиромагнитное отношение, γ_n — гиромагнитное отношение ядер, а τ_c — время корреляции электронных спинов.



Фиг. 6.7. Зависимость затухания намагниченности ядер ^{19}F в CaF_2 (0,05-мольных % Eu^{2+}) от $t^{1/2}$. В случае спин-локинга наблюдается экспоненциальная релаксация, в то время как в многоимпульсном (8-импульсном) эксперименте, гасящем диффузию между спинами ^{19}F при больших значениях t , намагниченность затухает по закону $\exp[-(t/\tau_1)^{1/2}]$. Сплошная линия относится к выражению (6.35) (см. также работу [14]).

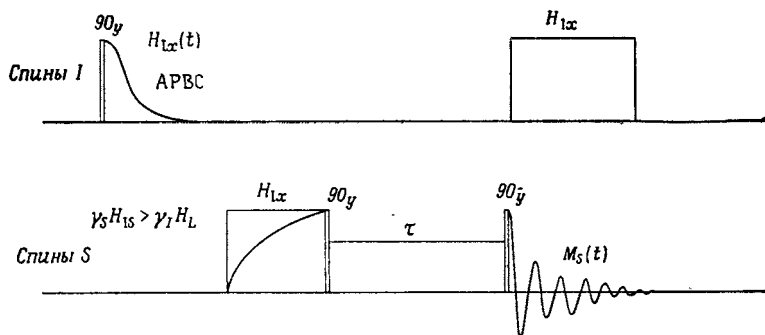
Функции $\psi_1(t)$ и $\psi_2(t)$ — «преобразующие функции», зависящие от ядерных и электронных спиновых параметров. Заметим, что $\psi_1(t) \rightarrow 0$ и $\psi_2(t) \rightarrow 1$ при $t \rightarrow \infty$. Следовательно, график зависимости $\ln R(t)$ от $t^{1/2}$ при больших значениях t должен представлять собой прямую линию. Для демонстрации этого поведения был поставлен эксперимент, в котором гасилась спиновая диффузия ядер ^{19}F в CaF_2 с добавкой 0,05-мольных % Eu^{2+} (фиг. 6.7) [14]. Для устранения осцилляций, вызываемых в обычном эксперименте WHH-4 расстройкой от резонанса, фазы импульсов в каждом цикле WHH-4 инвертировались, что приводило к 8-импульсному циклу. Этот 8-импульсный цикл, с одной стороны, гасил спиновую диффузию, а с другой — устранял осцилляции, связанные с расстройкой от резонанса. Однако, сдвинув рабочую частоту спектрометра на величину порядка

$\Delta\omega$ от точного резонанса, мы можем приложить к спиам эффективное поле $H_{\text{эф}} = (1/\sqrt{3})\Delta\omega/\gamma$. Поскольку локальное поле практически равно нулю, то с помощью этого метода можно изучать крайне медленные движения, которые не поддаются исследованию обычными методами измерения $T_{1\rho}$ и T_{1D} . В настоящее время в нашей лаборатории проводятся подобные исследования.

Возвращаясь к релаксации за счет парамагнитных примесей (фиг. 6.7), отметим линейную зависимость $\ln R(t)$ от $t^{1/2}$ в диапазоне нескольких декад для больших значений t . Поведение функции релаксации для обычного времени $T_{1\rho}$ измеренного методом спин-локинга, в корне отлично от приведенного выше. Для получения дальнейших сведений заинтересованный читатель может обратиться к работам [20—24].

§ 3. Спин-решеточная релаксация в системах разбавленных спинов

Наконец, мы хотим обратить внимание на исследование анизотропии спин-решеточной релаксации разбавленных спинов методом, предложенным Джигби, Пайнсом и Уо [25].



Фиг. 6.8. Схема измерения спин-решеточной релаксации разбавленных спинов, предложенная Пайнсом и сотр. [26].

Схема, применявшаяся для изучения спин-решеточной релаксации разбавленных спинов, представлена на фиг. 6.8.

Предположим, что мы имеем порошкообразный бензол (C_6H_6) и наблюдаем спектр ядер ^{13}C образца с помощью спектроскопии ядерной индукции с протонным усилением [26] (эксперимент PENIS). При использованных температурах наблюдаемый тензор экранирования аксиально-симметрический, причем выделенной осью является ось вращения 6-го порядка. Поэтому мы можем использовать порошковый спектр ядер ^{13}C

для регистрации некоторого анизотропного релаксационного процесса, такого, как спин-решеточная релаксация и соответствующий эффект Оверхаузера [25].

Следуя Джибби и сотр. [25], будем полагать, что основной вклад в релаксацию спинов ^{13}C (спины S) дают непосредственно связанные с ними протоны (спины I). Молекулярное движение представляет собой случайные скачки вокруг оси 6-го порядка с временем корреляции τ_c (гауссово-марковский процесс). Для намагниченностей спинов I и S можно получить систему связанных уравнений движения. Усреднение по 6 эквивалентным ориентациям бензольного кольца приводит к следующим скоростям релаксации [25]:

$$\frac{1}{T_1^{SS}} = \frac{3}{16} \frac{\gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[y_0(\beta) \frac{\tau_c}{1 + (\omega_S - \omega_I)^2 \tau_c^2} + \right. \\ \left. + y_1(\beta) \frac{\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} + y_2(\beta) \frac{\tau_c}{1 + (\omega_S + \omega_I)^2 \tau_c^2} \right] \quad (6.36)$$

и

$$\frac{1}{T_1^{IS}} = \frac{3}{16} \frac{\gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 S(S+1)}{r^6} \left[y_2(\beta) \frac{\tau_c}{1 + (\omega_S + \omega_I)^2 \tau_c^2} - \right. \\ \left. - y_0(\beta) \frac{\tau_c}{1 + (\omega_S - \omega_I)^2 \tau_c^2} \right], \quad (6.37)$$

где

$$y_0(\beta) = \sin^4 \beta, \\ y_1(\beta) = 2 \sin^2 \beta (1 + \cos^2 \beta), \\ y_2(\beta) = 1 + 6 \cos^2 \beta + \cos^4 \beta,$$

а β — угол между осью C_ϵ и направлением постоянного магнитного поля H_0 .

Рассмотрим два интересных частных случая:

1. Спины S (^{13}C) возбуждаются, скажем, π -импульсом, не влияющим на поляризацию $\langle I_z \rangle$. Будет наблюдаться релаксация спинов S с временем релаксации T_1^{SS} .

2. Спины I (^1H) насыщаются, $\langle I_z \rangle = 0$, а намагниченность спинов S будет достигать равновесного состояния с постоянной времени T_1^{SS} , приводя к эффекту Оверхаузера $1 + \eta$ в поляризации спинов S , причем

$$\eta = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \frac{T_1^{SS}}{T_1^{IS}}. \quad (6.38)$$

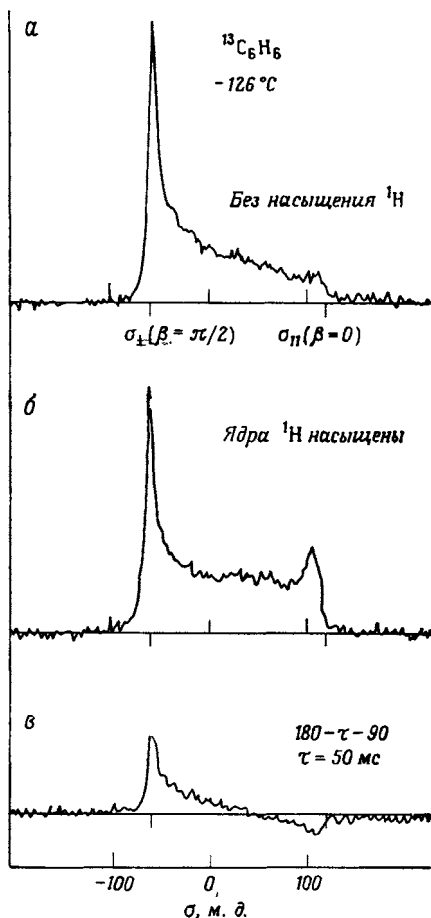
Поскольку и T_1^{SS} , и T_1^{IS} обнаруживают сильную угловую зависимость, то мы предполагаем, что и η изменяется с углом β

значительно. Эту угловую зависимость, как показано на фиг. 6.10 и 6.11, можно исследовать в порошковом образце. Вместо угла β для описания угловой зависимости T_1^{SS} и η более удобным может показаться использование параметра

$$\cos^2 \beta = (\sigma - \sigma_{\perp}) / (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}). \quad (6.39)$$

На основе выражения (6.36) можно ожидать, что анизотропия времени T_1^{SS} изменяет знак при переходе через минимум в температурной зависимости, или иначе при высокой темпера-

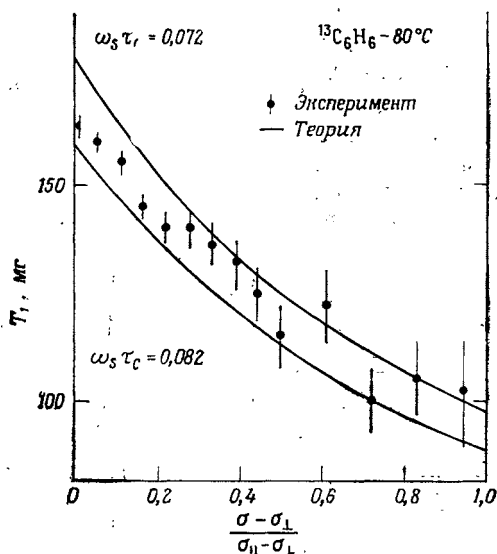
Фиг. 6.9. Анизотропия релаксации спинов ^{13}C за счет анизотропного молекулярного движения в твердом бензоле (по Джиббс, Пайнсу и Уо [25]). *а* — спектр ^{13}C с развязкой от протонов в бензоле с 4%-ным содержанием ^{13}C ; *б* — то же, что и *а*, но с наложением на протоны насыщающего поля в 1 Гс. Демонстрируется анизотропный ядерный эффект Оверхаузера. Показанная кривая для порошка предсказывается теорией и сильно зависит от температуры (см. также фиг. 6.11); *в* — анизотропная релаксация T_1 после времени восстановления 50 мс. Молекулы с $\beta = \pi/2$ ($\sigma = \sigma_{\perp}$) релаксируют в 7 раз быстрее, чем те, для которых $\beta = 0$ ($\sigma = \sigma_{\parallel}$) (см. также фиг. 6.10).



туре правая часть порошкового спектра релаксирует быстрее, чем левая, в то время как при низкой температуре верно обратное утверждение. Обработка частично релаксированных порошковых спектров, подобных изображенным на фиг. 6.9, выявляет анизотропию величины T_1^{SS} , как показано на фиг. 6.10. Зависимость времени корреляции τ_c от температуры была определена ранее с помощью изучения релаксации дейтерия:

$$\tau_c = 9,2 \cdot 10^{-15} \exp(-4,2 \cdot 10^3 / RT).$$

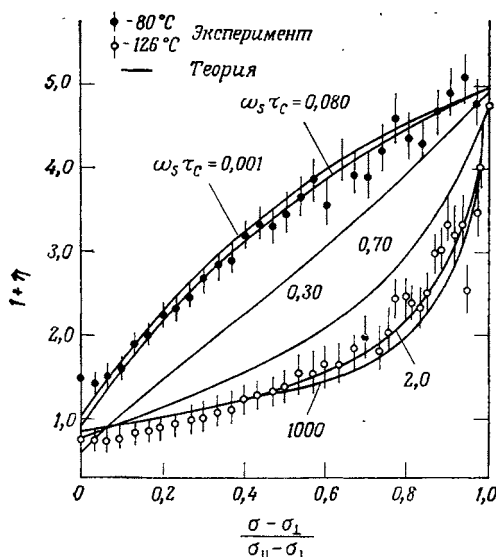
При температуре $T = -80^\circ \text{C}$, которая выше значения, соответствующего минимальной величине T_1 , предсказана величина $\omega_s \tau_c = 0,075$, блестяще согласующаяся с фиг. 6.10. Такое же согласие можно получить для ядерного эффекта Оверхаузера при температурах выше и ниже значения, соответствующего минимальному времени T_1 , как показано на фиг. 6.11.



Фиг. 6.10. Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{13}C в бензоле от ориентации (по Джибби, Пайнсу и Уо [25]). Экспериментальные точки получены из анализа спектров, подобных изображенным на фиг. 6.9, в. Теоретическая кривая относится к выражению (6.36) при $r = 1,085 \text{ \AA}$.

Таким образом, прямое изучение анизотропии спин-решеточной релаксации разбавленных спинов может дать ценную информацию об участвующих в ней молекулярных процессах. В аналогичном исследовании Джибби, Пайнс и Уо [25] показали, что в алмазном кристалле ядра ^{13}C с двумя непосредственно присоединенными к ним протонами релаксируют быстрее, чем ядра, связанные с одним протоном.

Эти релаксационные анизотропии не следует, однако, смешивать с анизотропиями скоростей кросс-релаксации $1/T_{1s}$, обсуждавшимися в гл. 4, которые, естественно, также могут привести к искаженной форме линии. Необходимо также различать



Фиг. 6.11. Зависимость эффекта Оверхаузера $1 + \eta$ для ядер ^{13}C в бензоле от ориентации (по Джибби, Пайнсу и Уо [25]) для двух различных температур. Экспериментальные точки получены из спектров, подобных изображенному на фиг. 6.9, б, а теоретические кривые вычислены на основе выражений (6.36) — (6.39).

изменения формы линии, связанные с анизотропной молекулярной переориентацией, которая обнаруживается, когда $\Delta\omega\tau_c \approx 1$, где $\Delta\omega$ — величина анизотропии (см. § 7 гл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Abragam A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford Univ. Press, London, 1961. [Имеется перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
2. Goldman M., *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, Oxford Univ. Press, London, 1970. [Имеется перевод: Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. — М.: Мир, 1972.]
3. Mansfield P., в книге «Progress in NMR Spectroscopy», eds. J. M. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, 1971, vol. 8, p. 41.
4. Look D. C., Lowe I. J., *Journ. Chem. Phys.*, **44**, 2995 (1966).
5. Jones G. P., *Phys. Rev.*, **148**, 332 (1966).
6. Haeberlen U., Waugh J. S., *Phys. Rev.*, **185**, 420 (1969).
7. Gründer W., Schmiedel H., Freude D., *Ann. Phys. (London)*, **27**, 409 (1971).
8. Gründer W., *Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leipzig Math. Naturw.*, **23**, 466 (1974).
9. Andrew E. R., Jasinski A., *Journ. Phys. C., Sol. Stat. Phys.*, **4**, 391 (1971).
10. Ostroff O. D., Waugh J. S., *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 1097 (1966).
11. Mansfield P., Ware D., *Phys. Lett.*, **22**, 133 (1966).
12. Lee M., Goldburg W. I., *Phys. Rev.*, **A140**, 1261 (1965).

13. Roeder St. B. W., Douglass D. C., Journ. Chem. Phys., **52**, 5525 (1970).
14. Mehring M., Raber H., Sinning C., Proceedings of the 18th Congress Ampere, eds. P. S. Allen, E. R. Andrew and C. A. Bates, Nottingham, 1974, p. 35.
15. Mehring M., Griffin R. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **55**, 746 (1971).
16. Mehring M., Raber H., Journ. Chem. Phys., **59**, 1116 (1973).
17. Hilt R. L., Hubbard P. S., Phys. Rev., **134A**, 392 (1964).
18. Wolff E., Diploma work, Dortmund, 1975.
19. Schütz J. U. von, Wolf H. C., Zs. Naturforsch., **27a**, 42 (1972).
20. Tse D., Hartmann S. R., Phys. Rev. Lett., **21**, 511 (1973).
21. Tse D., Lowe I. J., Phys. Rev., **166**, 279 (1968).
22. Lowe I. J., Tse D., Phys. Rev., **166**, 292 (1968).
23. Wolfe J. B., Markiewicz R. S. Phys. Rev. Lett., **28**, 1105 (1973).
24. Kaplan J. I., Phys. Rev., **B3**, 604 (1971).
25. Gibby M. G., Pines A., Waugh J. S., Chem. Phys. Lett., **16**, 296 (1972).
26. Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **59**, 569 (1973).
27. Willsch R., Müller R., Scheler G., Second Specialized Colloque Ampere, Budapest, Hungary, 1975, p. 118.
28. Müller R., Willsch R., Journ. Magn. Res., **21**, 135 (1976).

7. ПРИЛОЖЕНИЕ

А. Неприводимое тензорное представление спиновых взаимодействий

Несмотря на то, что тензоры в декартовых координатах (записанные через направляющие косинусы) ведут к ясному физическому пониманию процесса, при наличии вращений более удобной может оказаться запись тензоров в сферических координатах. Поэтому введем здесь представление тензоров второго ранга в сферических координатах.

Девять компонент T_{ij} тензора второго ранга в декартовых координатах можно разложить [1, 2] на *скаляра*

$$\mathbf{T}_0 = \frac{1}{3} \text{Sp} \{T_{ij}\} = \frac{1}{3} \sum_i T_{ii}, \quad (\text{A.1})$$

антисимметрический тензор первого ранга с тремя компонентами и нулевым следом,

$$\mathbf{T}_1: T'_{ij} = \frac{1}{2} (T_{ij} - T_{ji}), \quad (\text{A.2})$$

а также на тензор второго ранга с равным нулю следом и пятью компонентами, который является *симметрическим*:

$$\mathbf{T}_2: T''_{ij} = \frac{1}{2} (T_{ij} + T_{ji}) - \frac{1}{3} \text{Sp} \{T_{ij}\}. \quad (\text{A.3})$$

Это ведет к следующей сумме из трех неприводимых тензоров:

$$T_{ij} = \frac{1}{3} \text{Sp} \{T_{ij}\} + T'_{ij} + T''_{ij}. \quad (\text{A.4})$$

Компоненты трех величин $\mathbf{T}_0$, $\mathbf{T}_1$ и $\mathbf{T}_2$ преобразуются так же, как и сферические гармоники нулевого, первого и второго порядков соответственно.

Считается, что представление в сферических координатах удобно использовать в том случае, когда требуется выразить тензоры в новой системе координат (со штрихами), полученной путем поворота старой системы (без штрихов) на углы Эйлера (α, β, γ) . В этом представлении в сферических координатах неприводимый тензор $\mathbf{T}_k$ ранга k с $2k + 1$ компонентами T_{kq} преобразуется согласно неприводимому представлению D_k группы вращений:

$$T'_{kq} = \mathbf{R}(\alpha\beta\gamma) T_{kq} \mathbf{R}^{-1}(\alpha\beta\gamma) = \sum_{p=-k}^{+k} T_{kp} D_{pq}^k(\alpha\beta\gamma). \quad (\text{A.5})$$

Компоненты T_{1q} неприводимого тензора первого ранга с помощью сферических единичных векторов

$$\mathbf{e}_{10} = \mathbf{e}_z; \quad \mathbf{e}_{1\pm 1} = \mp (1/\sqrt{2})(\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y) \quad (\text{A.6})$$

задаются через декартовы компоненты (T_x, T_y, T_z) следующим образом [2]:

$$T_{1q} = \mathbf{e}_{1q} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{e}_{1q} (e_x T_x + e_y T_y + e_z T_z), \quad (\text{A.7})$$

или

$$T_{10} = T_z; \quad T_{1\pm 1} = \mp (1/\sqrt{2})(T_x \pm iT_y). \quad (\text{A.8})$$

Тензор второго ранга в декартовых координатах разлагается на три неприводимых тензора в сферических координатах аналогичным образом. Вначале мы должны найти соответствующие сферические единичные векторы $\mathbf{e}_{kq}$. Они могут быть построены на основе правила умножения двух неприводимых тензорных операторов [1, 2]:

$$\begin{aligned} e_{kq} &= [\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_1]_{kq} = (2k+1)^{1/2} \sum_{q_1 q_2} (-1)^q \times \\ &\times \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} \mathbf{e}_{1q_1} \mathbf{e}_{1q_2}, \quad (k=0, 1, 2). \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Неприводимые тензоры в сферических координатах можно представить через тензоры в декартовых координатах согласно выражению

$$T_{kq} = \mathbf{e}_{kq} \cdot \mathbf{T}, \quad (\text{A.10})$$

где

$$\mathbf{T} = \sum_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j T_{ij} \quad (i, j = x, y, z) \quad (\text{A.11})$$

в виде [3]

$$\begin{aligned} T_{00} &= -(1/\sqrt{3})[T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}], \\ T_{10} &= -(i/\sqrt{2})[T_{xy} - T_{yx}], \\ T_{1\pm 1} &= -\frac{1}{2}[T_{zx} - T_{xz} \pm i(T_{zy} - T_{yz})], \\ T_{20} &= (1/\sqrt{6})[3T_{zz} - (T_{xx} + T_{yy} + T_{zz})], \\ T_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{2}[T_{xz} + T_{zx} \pm i(T_{yz} + T_{zy})], \\ T_{2\pm 2} &= \frac{1}{2}[T_{xx} - T_{yy} \pm i(T_{xy} + T_{yx})]. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

В тех случаях, когда тензор в декартовых координатах является симметрическим и след его равен нулю (например, в случае диполь-дипольного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия), в нуль не обращается лишь неприводимый тензор второго ранга.

Обычно гамильтонианы можно выразить в виде скалярных произведений тензоров. Скалярное произведение двух неприводимых тензоров $\mathbf{A}_k$ и $\mathbf{T}_k$ с компонентами A_{kq} и T_{kp} соответственно определяется [1—3] формулой

$$\mathbf{A}_k \cdot \mathbf{T}_k = \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q A_{kq} T_{k-q} = \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q A_{k-q} T_{kq}. \quad (\text{A.13})$$

В § 1 гл. 2 мы выразили спинные взаимодействия через тензоры второго ранга следующим образом:

$$\mathcal{H} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Y} = \sum_{i,j} A_{ij} X_i Y_j, \quad (\text{A.14})$$

или

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} A_{ij} T_{ij}, \quad (\text{A.15})$$

где

$$T_{ij} = X_i Y_j.$$

Гамильтониан спинного взаимодействия можно выразить через неприводимые тензоры в сферических координатах:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q A_{kq} T_{k-q}, \quad (\text{A.16})$$

где компоненты тензоров A_{kq} и T_{kq} в сферических координатах можно представить через компоненты тензоров A_{ij} и T_{ij} в декартовых координатах с помощью выражения (A.12). Для спинного взаимодействия это приводит к формуле

$$\mathcal{H}_S = \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}_0 = \sum_{i,j} S_{ij} I_i H_{0j} \quad (i, j = x, y, z),$$

или

$$\mathcal{H}_S = \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q A_{kq} T_{k-q},$$

где

$$\begin{aligned} A_{00} &= -(1/\sqrt{3}) [S_{xx} + S_{yy} + S_{zz}] = -(1/\sqrt{3}) \text{Sp} \{S_{ij}\}, \\ A_{10} &= -(i/\sqrt{2}) [S_{xy} - S_{yx}], \\ A_{1\pm 1} &= -\frac{1}{2} [S_{zx} - S_{xz} \pm i(S_{zy} - S_{yz})], \\ A_{20} &= (1/\sqrt{6}) [3S_{zz} - \text{Sp} \{S_{ij}\}], \\ A_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} [S_{xz} + S_{zx} \pm i(S_{yz} + S_{zy})], \\ A_{2\pm 2} &= \frac{1}{2} [S_{xx} - S_{yy} \pm i(S_{xy} + S_{yx})] \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

и

$$\begin{aligned}
T_{00} &= -(1/\sqrt{3}) [I_x H_{0x} + I_y H_{0y} + I_z H_{0z}], \\
T_{10} &= -(i/\sqrt{2}) [I_x H_{0y} - I_y H_{0x}], \\
T_{1\pm 1} &= -\frac{1}{2} [I_z H_{0x} - I_x H_{0z} \pm i (I_z H_{0y} - I_y H_{0z})], \\
T_{20} &= (1/\sqrt{6}) [3I_z H_{0z} - (I_x H_{0x} + I_y H_{0y} + I_z H_{0z})], \\
T_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} [I_x H_{0z} + I_z H_{0x} \pm i (I_y H_{0z} + I_z H_{0y})], \\
T_{2\pm 2} &= \frac{1}{2} [I_x H_{0x} - I_y H_{0y} \pm i (I_x H_{0y} + I_y H_{0x})].
\end{aligned} \tag{A.18}$$

При $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$ последние выражения сразу упрощаются и мы имеем

$$\begin{aligned}
T_{00} &= -(1/\sqrt{3}) I_z H_0, \\
T_{10} &= 0; \quad T_{1\pm 1} = \frac{1}{2} (I_x \pm i I_y) H_0, \\
T_{20} &= (2/\sqrt{6}) I_z H_0, \\
T_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} (I_x \pm i I_y) H_0, \\
T_{2\pm 2} &= 0,
\end{aligned} \tag{A.19}$$

откуда следует

$$\mathcal{H}_S = A_{00} T_0 - (A_{11} T_{1-1} + A_{1-1} T_{11}) + A_{20} T_{20} - (A_{2-1} T_{21} + A_{21} T_{2-1}). \tag{A.20}$$

В случае симметрической матрицы S_{ij} , т. е. при $S_{ij} = S_{ji}$, кроме того, обращается в нуль и член $A_{1\pm 1}$ и остается

$$\mathcal{H}_S = A_{00} T_0 + A_{20} T_{20} - (A_{2-1} T_{21} + A_{21} T_{2-1}), \tag{A.21}$$

где A_{00} и A_{20} задаются выражениями (A.17), а $A_{2\pm 1}$ упрощаются далее до

$$A_{2\pm 1} = \mp (S_{xz} \pm i S_{yz}). \tag{A.22}$$

Если симметрическая составляющая $\mathcal{H}_S$ подвергается операции вращения в реальном пространстве, то должны быть преобразованы лишь компоненты A_{2q} . Поскольку вращения обычно совершаются либо в реальном пространстве, либо в спиновом пространстве, разложение гамильтониана экранирования $\mathcal{H}_S$ на произведение тензоров второго ранга в сферических координатах не является столь удобным, как это может показаться. Введенное выше представление вполне подходит для вращений в реальном пространстве, однако вращения в спиновом пространстве применить к T_{kq} нельзя, так как они включают H_0 .

Поэтому мы считаем, что более удобным является строгое разделение геометрических и спиновых переменных:

$$\mathcal{H}_S = \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}_0 = \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_S, \quad (\text{A.23})$$

где

$$\mathbf{H}_S = \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}_0.$$

Отсюда следует

$$\mathcal{H}_S = \sum_{q=-1}^1 (-1)^q A_{1q} T_{1-q}, \quad (\text{A.24})$$

где

$$A_{10} = H_{Sz}; \quad A_{1\pm 1} = \mp (1/\sqrt{2}) (H_{Sx} \pm iH_{Sy}) \quad (\text{A.25})$$

и

$$T_{10} = I_z; \quad T_{1\pm 1} = \mp (1/\sqrt{2}) (I_x \pm iI_y). \quad (\text{A.26})$$

Далее, если $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$, получаем

$$H_{Sx} = S_{xz}H_0; \quad H_{Sy} = S_{yz}H_0; \quad H_{Sz} = S_{zz}H_0. \quad (\text{A.27})$$

Спин-спиновые взаимодействия, которые билинейны по спиновым переменным, удобно выразить через произведения неприводимых тензоров в сферических координатах в виде

$$\mathcal{H}_{IS} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} = \sum_{ij} D_{ij} I_i S_j,$$

$$\mathcal{H}_{IS} = \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^k (-1)^q A_{kq} T_{k-q},$$

где через $\mathbf{D}$ представлены как прямые, так и косвенные спин-спиновые взаимодействия. Если предположить, что $\mathbf{I} \equiv \mathbf{S}$, то таким способом можно выразить даже квадрупольные взаимодействия с $\mathbf{D} = \mathbf{Q}$. Согласно выражению (A.12), компоненты тензоров A_{kq} и T_{kq} в сферических координатах можно непосредственно записать через соответствующие им величины в декартовых координатах. Поскольку A_{kq} представляют только геометрические переменные, а T_{kq} содержат лишь спиновые переменные, то спиновые и геометрические переменные теперь хорошо разделены.

При необходимости учета лишь симметрических компонент получаем

$$\begin{aligned} A_{00} &= -(1/\sqrt{3}) \text{Sp} \{D_{ij}\}, \\ A_{10} &= A_{1\pm 1} = 0, \\ A_{20} &= (3/\sqrt{6}) D_{zz}, \\ A_{2\pm 1} &= \mp (D_{xz} \pm D_{yz}), \\ A_{2\pm 2} &= \frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy} \pm 2iD_{xy}) \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

и

$$\begin{aligned}
 T_{20} &= (1/\sqrt{6}) (3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}), \\
 T_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} (I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z), \\
 T_{2\pm 2} &= \frac{1}{2} I_{\pm} S_{\pm}.
 \end{aligned} \tag{A.29}$$

В качестве конкретного примера рассмотрим дипольное взаимодействие. Учитывая, что $\text{Sp}\{D_{ij}\} = 0$, а

$$D_{ij} = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} (\delta_{ij} - 3\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j) \quad (i, j = x, y, z), \tag{A.30}$$

$e_i (i = x, y, z)$ — x -, y - и z -компоненты единичного вектора, направленного от одного спина к другому, получаем

$$A_{2q} = -\sqrt{6} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{2q}, \tag{A.31}$$

где Y_{kq} — сферические гармоники. Иногда более удобно использовать обобщенные сферические функции:

$$C_{kq} = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} Y_{kq}. \tag{A.32}$$

Б. Вращения

Для удобства читателя мы хотим перечислить некоторые общие свойства вращений. Более строгое рассмотрение можно найти в общеизвестных учебниках. Будем придерживаться здесь обозначений и определений углов Эйлера, принятых Роузом [1]. Поворот системы координат (x, y, z) в положительном направлении на углы Эйлера (α, β, γ) можно записать следующим образом:

$$\mathbf{R}(\alpha\beta\gamma) = \mathbf{R}_{z''}(\gamma) \mathbf{R}_{y'}(\beta) \mathbf{R}_z(\alpha), \tag{Б.1}$$

где α — угол поворота относительно исходной оси z , β — угол поворота относительно новой оси y и γ — угол поворота относительно конечной оси z ; перемножение трех матриц вращения в выражении (Б.1) приводит к соотношению

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}(\alpha\beta\gamma) = & \\
 = & \begin{Bmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{Bmatrix}.
 \end{aligned} \tag{Б.2}$$

Произведение матриц вращения в (Б.1) легко выразить через матрицы вращения вокруг исходных осей (x, y, z) следующим образом:

$$\mathbf{R}(\alpha\beta\gamma) = \mathbf{R}_z(\alpha) \mathbf{R}_y(\beta) \mathbf{R}_x(\gamma). \quad (\text{Б.3})$$

Эти матрицы вращения в декартовой системе координат можно записать в сферических координатах так, как уже обсуждалось в приложении А. Мы вернемся к этому позже.

Дадим теперь сводку некоторых положительных вращений (против часовой стрелки) в спиновом пространстве:

$$\begin{aligned} \exp(-i\alpha I_x) \begin{Bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{Bmatrix} \exp(i\alpha I_x) &= \begin{Bmatrix} I_x, \\ I_y \cos \alpha + I_z \sin \alpha, \\ I_z \cos \alpha - I_y \sin \alpha, \end{Bmatrix} \\ \exp(-i\alpha I_y) \begin{Bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{Bmatrix} \exp(i\alpha I_y) &= \begin{Bmatrix} I_x \cos \alpha - I_z \sin \alpha, \\ I_y, \\ I_z \cos \alpha + I_x \sin \alpha, \end{Bmatrix} \\ \exp(-i\alpha I_z) \begin{Bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{Bmatrix} \exp(i\alpha I_z) &= \begin{Bmatrix} I_x \cos \alpha + I_y \sin \alpha, \\ I_y \cos \alpha - I_x \sin \alpha, \\ I_z. \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{Б.4})$$

На основе этих соотношений можно построить комбинированные вращения, например

$$\exp(-i\alpha I_x) = \exp\left(i \frac{\pi}{2} I_z\right) \exp(-i\alpha I_y) \exp\left(-i \frac{\pi}{2} I_z\right), \quad (\text{Б.5})$$

или

$$\exp(-i\alpha I_x) = \exp\left(-i \frac{\pi}{2} I_y\right) \exp(-i\alpha I_z) \exp\left(i \frac{\pi}{2} I_y\right) \quad (\text{Б.6})$$

и аналогичным образом

$$\begin{aligned} \exp(-i\alpha(I_x + I_y + I_z)/\sqrt{3}) &= \\ = \exp\left(-i \frac{\pi}{4} I_z\right) \exp(-i\beta_m I_y) \exp(-i\alpha I_z) \exp(i\beta_m I_y) \exp\left(i \frac{\pi}{4} I_z\right), \end{aligned} \quad (\text{Б.7})$$

где

$$\operatorname{tg} \beta_m = \sqrt{2}.$$

Поскольку, согласно определению углов Эйлера [выражение (Б.3)], разрешены только вращения вокруг осей z и y , любое вращение вокруг оси x мы можем записать в соответствии с выражениями (Б.5) и (Б.6) в виде

$$\exp(-i\alpha I_x) = \mathbf{R}\left(-\frac{\pi}{2} \alpha \frac{\pi}{2}\right), \quad (\text{Б.8})$$

Таблица Б.1

Выражения для $d_{mm'}^j(\beta)$ при $j = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$ и 2 (Бринк и Сэчлер [1, 2])

$$\begin{aligned}
 d_{1/2, 1/2}^{1/2} &= d_{-1/2, -1/2}^{1/2} = \cos(\beta/2) & d_{22}^2 &= d_{-22}^2 = \cos^4(\beta/2) \\
 d_{-1/2, 1/2}^{1/2} &= -d_{1/2, -1/2}^{1/2} = \sin(\beta/2) & d_{21}^2 &= -d_{12}^2 = -d_{-2, -1}^2 = \\
 d_{11}^1 &= d_{-1, -1}^1 = \cos^2(\beta/2) & &= d_{-1, -2}^2 = -\frac{1}{2} \sin \beta (1 + \cos \beta) \\
 d_{1, -1}^1 &= d_{-11}^1 = \sin^2(\beta/2) & d_{20}^2 &= d_{02}^2 = d_{-20}^2 = d_{0, -2}^2 = \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta \\
 d_{01}^1 &= d_{-10}^1 = -d_{0, -1}^1 = -d_{10}^1 = & d_{2, -1}^2 &= d_{1, -2}^2 = -d_{-21}^2 = -d_{-12}^2 = \\
 &= \sin \beta / \sqrt{2} & &= \frac{1}{2} \sin \beta (\cos \beta - 1) \\
 d_{00}^1 &= \cos \beta & d_{2, -2}^2 &= d_{-22}^2 = \sin^4(\beta/2) \\
 d_{3/2, 1/2}^{3/2} &= d_{-3/2, -1/2}^{3/2} = \cos^3(\beta/2) & d_{21}^2 &= d_{-1, -1}^2 = \frac{1}{2} (2 \cos \beta - 1) (\cos \beta + 1) \\
 d_{3/2, 1/2}^{3/2} &= d_{-1/2, -3/2}^{3/2} = -d_{1/2, 3/2}^{3/2} = & d_{1, -1}^2 &= d_{-11}^2 = \frac{1}{2} (2 \cos \beta + 1) (1 - \cos \beta) \\
 &= -d_{-3/2, -1/2}^{3/2} = -\sqrt{3} \cos^2(\beta/2) \sin(\beta/2) & d_{10}^2 &= d_{0, -1}^2 = -d_{01}^2 = -d_{-10}^2 = \\
 & & &= -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta \\
 d_{3/2, -1/2}^{3/2} &= d_{-1/2, 3/2}^{3/2} = d_{1/2, -3/2}^{3/2} = & d_{00}^2 &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \\
 &= d_{-3/2, 1/2}^{3/2} = \sqrt{3} \cos(\beta/2) \sin^2(\beta/2) \\
 d_{3/2, -3/2}^{3/2} &= -d_{-3/2, 3/2}^{3/2} = -\sin^3(\beta/2) \\
 d_{3/2, 1/2}^{3/2} &= d_{-1/2, 3/2}^{3/2} = \\
 &= \cos(\beta/2) [3 \cos^2(\beta/2) - 2] \\
 d_{3/2, -1/2}^{3/2} &= -d_{-1/2, 3/2}^{3/2} = \\
 &= \sin(\beta/2) [3 \sin^2(\beta/2) - 2]
 \end{aligned}$$

Статьи, в которых можно найти дополнительные таблицы, содержащие выражения для $d_{mm'}^j(\beta)$:

Buckmaster H. A., Can. Journ. Phys., 42, 386 (1964); $j=2, 4, 6$.
 Buckmaster H. A., Can. Journ. Phys., 44, 2525 (1966); $j=1, 3, 5$.
 Ying-Nan Chiu, Journ. Chem. Phys., 45, 2969 (1966); $j=3$.

ИЛИ

$$\exp(-i\alpha I_x) = R\left(0 \frac{\pi}{2} 0\right) R_z(\beta) R\left(0 - \frac{\pi}{2} 0\right) \quad (\text{Б.9})$$

и аналогично

$$\exp[-i\alpha(I_x + I_y + I_z)/\sqrt{3}] = R\left(\frac{\pi}{4} \beta_m 0\right) R_z(\beta) R\left(0 - \beta_m - \frac{\pi}{4}\right). \quad (\text{Б.10})$$

Обратимся теперь к вращению неприводимых тензорных операторов и запишем

$$T'_{kq} = \mathbf{R}(\alpha\beta\gamma) T_{kq} \mathbf{R}^{-1}(\alpha\beta\gamma) = \sum_{p=-k}^{+k} T_{kp} D_{pq}^k(\alpha\beta\gamma), \quad (\text{Б.11})$$

где матрицы вращения Вигнера

$$D_{pq}^k(\alpha\beta\gamma) = \langle kp | \exp(-i\alpha I_z) \exp(-i\beta I_y) \exp(-i\gamma I_z) | kq \rangle, \quad (\text{Б.12})$$

или

$$D_{pq}^k(\alpha\beta\gamma) = \exp(-i\alpha p) d_{pq}^k(\beta) \exp(-i\gamma q). \quad (\text{Б.13})$$

Приведенные матрицы вращения $d_{pq}^k(\beta)$ действительны, и их точные значения при $k = 1/2, 1, 3/2, 2$ даны в табл. Б.1.

В качестве примера рассмотрим

$$I'_z = \exp(-i\alpha I_x) I_z \exp(+i\alpha I_x)$$

или

$$T'_{10} = \mathbf{R}\left(-\frac{\pi}{2} \beta \frac{\pi}{2}\right) T_{10} \mathbf{R}^{-1}\left(-\frac{\pi}{2} \beta \frac{\pi}{2}\right),$$

$$T'_{10} = \sum_q T_{1q} D_{q0}^1\left(-\frac{\pi}{2} \beta \frac{\pi}{2}\right),$$

$$T'_{10} = \sum_q T_{1q} \exp\left(iq \frac{\pi}{2}\right) d_{q0}^1(\beta).$$

С помощью данных табл. Б.1 и выражения $T_{11} + T_{1-1} = -i\sqrt{2} I_y$ придем [см. (Б.4)] к выражению

$$T'_{10} = I_z \cos \alpha - I_y \sin \alpha.$$

В. Вклад в сдвиг резонанса от несекулярных элементов тензора экранирования

Сдвиг линии ядерного резонанса определяется «размером» гамильтониана сдвига $\mathcal{H}_S$, а именно

$$\|\mathcal{H}_S\| = \left[\frac{(\mathcal{H}_S | \mathcal{H}_S)}{(I_z | I_z)} \right]^{1/2}. \quad (\text{Б.1})$$

В лабораторной системе координат имеем

$$\mathcal{H}_S = \omega_0 [\sigma_{xz} I_x + \sigma_{yz} I_y + \sigma_{zz} I_z]. \quad (\text{Б.2})$$

Во вращающейся системе координат, в которой мы проводим свои измерения, можем записать

$$\tilde{\mathcal{H}}_S(t) = \exp(-i\omega_0 I_z) \mathcal{H}_S \exp(i\omega_0 I_z), \quad (\text{Б.3})$$

где лишь член $\omega_0 \sigma_{zz} I_z$ является стационарным.

Выразим гамильтониан экранирования во вращающейся системе координат через средний гамильтониан $\bar{\mathcal{H}}_S$ в соответствии с разложением Магнуса в виде

$$\bar{\mathcal{H}}_S = \bar{\mathcal{H}}^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \dots, \quad (\text{B.4})$$

где мы используем следующие выражения в разложении Магнуса:

$$|\bar{\mathcal{H}}_S^{(0)}\rangle = \omega_0 \sigma_{zz} |I_z\rangle, \quad (\text{B.5})$$

$$|\bar{\mathcal{H}}_S^{(1)}\rangle = -\frac{i}{2t} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \exp(-i\omega_0 t_2 \hat{I}_z) \bar{\mathcal{H}}_S \exp[i(t_2 - t_1) \omega_0 \hat{I}_z] |\mathcal{H}_S\rangle. \quad (\text{B.6})$$

Исходя из выражений (B.1) и (B.4), запишем

$$\|\bar{\mathcal{H}}_S\|^2 = \frac{(\bar{\mathcal{H}}_S^{(0)} | \bar{\mathcal{H}}_S^{(0)}) + 2(\bar{\mathcal{H}}_S^{(0)} | \bar{\mathcal{H}}_S^{(1)}) + (\bar{\mathcal{H}}_S^{(1)} | \bar{\mathcal{H}}_S^{(1)})}{(I_z | I_z)}. \quad (\text{B.7})$$

Легко получаем

$$\frac{(\bar{\mathcal{H}}_S^{(0)} | \bar{\mathcal{H}}_S^{(0)})}{(I_z | I_z)} = \omega_0^2 \sigma_{zz}^2, \quad (\text{B.8})$$

$$\begin{aligned} \frac{(\bar{\mathcal{H}}_S^{(1)} | \bar{\mathcal{H}}_S^{(1)})}{(I_z | I_z)} &= -\frac{i}{2t} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \omega_0 \sigma_{zz} \times \\ &\times \left\{ \frac{(I_z | \exp(-i\omega_0 t_2 \hat{I}_z) \bar{\mathcal{H}}_S \exp[i(t_2 - t_1) \omega_0 \hat{I}_z] |\mathcal{H}_S\rangle)}{(I_z | I_z)} \right\} = \\ &= \frac{\omega_0 \sigma_{zz}}{2t} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [-i\{ \}], \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

где

$$\begin{aligned} -i\{ \} &= \omega_0 \left[\sigma_{xz} \frac{(I_y | \exp[i(t_2 - t_1) \omega_0 \hat{I}_z] |\mathcal{H}_S\rangle)}{(I_z | I_z)} - \right. \\ &\left. - \sigma_{yz} \frac{(I_x | \exp[i(t_2 - t_1) \omega_0 \hat{I}_z] |\mathcal{H}_S\rangle)}{(I_z | I_z)} \right], \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

или

$$i\{ \} = \omega_0^2 (\sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2) \sin \omega_0 (t_2 - t_1). \quad (\text{B.11})$$

Интегрирование по «периоду» $\omega_0 t = 2\pi$ приводит к выражению

$$-2 \cdot \frac{(\bar{\mathcal{H}}_S^{(0)} | \bar{\mathcal{H}}_S^{(1)})}{(I_z | I_z)} = \omega_0^2 \sigma_{zz} (\sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2). \quad (\text{B.12})$$

Вклад от $(\bar{\mathcal{H}}_S^{(1)} | \bar{\mathcal{H}}_S^{(1)})$ — величина следующего более высокого порядка и здесь не учитывается. Естественно, его можно вклю-

чить таким же образом. Подставляя выражения (B.8) и (B.12) в (B.7), приходим к формуле

$$\|\mathcal{H}_S\| = \omega_0 \sigma_{zz} \left[1 - \frac{\sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2}{\sigma_{zz}} \right]^{1/2}. \quad (\text{B.13})$$

Поскольку σ — малая величина порядка $\leq 10^{-4}$, то относительный вклад несекулярных членов в сдвиг резонанса $\omega_0 \sigma_{zz}$ — величина того же порядка. Естественно, тот же довод применим и к компонентам антисимметрического тензора, поскольку σ_{xz} и σ_{yz} содержат симметрические и антисимметрические составляющие тензора экранирования. Выражение (B.13) подтверждает, что ранее мы отбросили вклады антисимметрического тензора. Дальнейшим приближением выражения (B.13) может быть [8] следующее:

$$\|\mathcal{H}_S\| = \omega_0 \sigma_z \left(1 - \frac{\sigma_z^2 + \sigma_{yz}^2}{2\sigma_{zz}} \right) = \omega_0 \left(\sigma_{zz} - \frac{1}{2} (\sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2) \right). \quad (\text{B.14})$$

Будем считать, что тензор экранирования σ_{ij} состоит из симметрической части $\sigma_{ij}^{(s)}$ и антисимметрической $\sigma_{ij}^{(a)}$, т. е.

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{(s)} + \sigma_{ij}^{(a)}. \quad (\text{B.15})$$

Симметрическую часть можно далее диагонализировать, и в системе координат, связанной с ее главными осями (1, 2, 3), она задается матрицей

$$\sigma_{ii}^{(s)} = \begin{pmatrix} \sigma_{11}^{(s)} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22}^{(s)} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33}^{(s)} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.16})$$

а антисимметрическая часть $\sigma_{ij}^{(a)}$ в этой же системе координат представляется в виде

$$\sigma_{ij}^{(a)} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{12}^{(a)} & \sigma_{13}^{(a)} \\ -\sigma_{12}^{(a)} & 0 & \sigma_{23}^{(a)} \\ -\sigma_{13}^{(a)} & -\sigma_{23}^{(a)} & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.17})$$

С помощью оператора преобразования $\mathbf{R}(\alpha\beta\gamma)$ переведем тензор экранирования из системы главных осей в систему, связанную с магнитным полем (лабораторную систему координат) следующим образом:

$$\sigma_{ij} = \mathbf{R}(\alpha\beta\gamma) \sigma_{ij}^{(1,2,3)} \mathbf{R}^{-1}(\alpha\beta\gamma), \quad (\text{B.18})$$

или

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} r_{ik} \sigma_{kl}^{(1,2,3)} r_{jl}. \quad (\text{B.19})$$

Мы получим

$$\sigma_{zz} = \sum_k r_{3k}^2 \sigma_{kk}^{(s)} + \sum_{k,e} r_{3k} r_{3e} \sigma_{ke}^{(a)}. \quad (\text{B.20})$$

Поскольку $\sigma_{ke}^{(a)} = -\sigma_{ek}^{(a)}$, то последний член в (B.20) обращается в нуль и остается

$$\sigma_{zz} = \sum_k r_{3k}^2 \sigma_{kk}^{(s)}. \quad (\text{B.21})$$

Несекулярные компоненты есть соответственно

$$\sigma_{xz} = \sum_{k,e} r_{1k} r_{3e} \sigma_{ke}, \quad (\text{B.22})$$

$$\sigma_{yz} = \sum_{k,e} r_{2k} r_{3e} \sigma_{ke}. \quad (\text{B.23})$$

Для определения несекулярного вклада в сдвиг последние выражения можно объединить следующим образом:

$$\frac{1}{2} (\sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2) = \sum_{i,j,k,e} r_{3j} r_{3e} \frac{1}{2} (r_{1i} r_{1k} + r_{2i} r_{2k}) \sigma_{ij} \sigma_{ke}. \quad (\text{B.24})$$

Формула (B.24) имеет весьма общий смысл, и из нее непосредственно можно получить специальные случаи.

Обсудим теперь некоторые типичные примеры:

1. Тензор экранирования σ чисто симметрический:

$$\sigma_{ij}^{(s)} = \sigma_{ji}^{(s)} \sigma_{ij}, \quad (\text{B.25})$$

$$\frac{1}{2} (\sigma_{xz}^{(s)^2} + \sigma_{yz}^{(s)^2}) = \sum_{i,k} r_{3i} r_{3k} \frac{1}{2} (r_{1i} r_{1k} + r_{2i} r_{2k}) = \sigma_{ii}^{(s)} \sigma_{kk}^{(s)}.$$

2. Тензор σ чисто антисимметрический:

$$\sigma_{ij}^{(a)} = -\sigma_{ji}^{(a)} (1 - \delta_{ij}), \quad (\text{B.26})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\sigma_{xz}^{(a)^2} + \sigma_{yz}^{(a)^2}) = \sum_{i < j; k < e} & \left[r_{3j} r_{3e} \frac{1}{2} (r_{1i} r_{1k} + r_{2i} r_{2k}) - \right. \\ & \left. - r_{3i} r_{3k} \frac{1}{2} (r_{1j} r_{1e} + r_{2j} r_{2e}) \right] \sigma_{ij}^{(a)} \sigma_{ke}^{(a)}. \end{aligned}$$

3. Частный случай ориентационной зависимости $\alpha = \gamma = 0$:

$$R = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix}, \quad (\text{B.27})$$

$$\sigma_{zz} = \sin^2 \beta \sigma_{11}^{(s)} + \cos^2 \beta \sigma_{33}^{(s)},$$

$$\frac{1}{2} (\sigma_{xz}^{(s)^2} + \sigma_{yz}^{(s)^2}) = \frac{1}{2} \sin^2 \beta \cos^2 \beta (\sigma_{33}^{(s)} - \sigma_{11}^{(s)})^2,$$

$$\frac{1}{2} (\sigma_{xz}^{(a)^2} + \sigma_{yz}^{(a)^2}) = \frac{1}{2} \cos^2 \beta \sigma_{23}^{(a)^2} - \frac{1}{2} \sin^2 \beta \sigma_{12}^{(a)^2} + \frac{1}{2} (\cos^4 \beta - \sin^4 \beta) \sigma_{13}^{(a)^2}.$$

В общем случае, когда присутствуют и симметрические, и антисимметрические составляющие, следует учитывать также смешанные члены. Это можно сделать, исходя непосредственно из выражения (B.24).

Г. Сдвиг Блоха — Зигерта [5]

Облучение спиновой системы РЧ полем

$$\mathcal{H}_1 = -2\omega_1 I_x \cos \omega t \quad (\text{Г.1})$$

вызывает вращение спинов в соответствующей системе отсчета. Предположим, например, что облучение осуществляется при следующих условиях:

1. Точный резонанс на ларморовской частоте, $\omega = \omega_0$.

Тогда гамильтониан $\mathcal{H}_1$ преобразуется во вращающуюся систему координат согласно формуле

$$\tilde{\mathcal{H}}_1(t) = -[\omega_1 I_x + \omega_1 I_x \cos 2\omega_0 t + \omega_1 I_y \sin 2\omega_0 t]. \quad (\text{Г.2})$$

Секулярная часть $-\omega_1 I_x$ вызывает вращение вокруг оси x с частотой ω_1 . Несекулярный член обязан составляющей РЧ поля, вращающейся в противоположном направлении, и дает вклад во вращение лишь в более высоком порядке приближения. Этот несекулярный вклад называется «сдвигом Блоха — Зигерта», и, как показано ниже, обычно его можно отбросить.

Выражая $\mathcal{H}_1$ через средний гамильтониан в виде

$$\bar{\mathcal{H}}_1 = \bar{\mathcal{H}}_1^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}_1^{(1)} + \dots \quad (\text{Г.3})$$

приходим к соотношениям

$$\bar{\mathcal{H}}_1^{(0)} = -\omega_1 I_x, \quad (\text{Г.4})$$

$$\bar{\mathcal{H}}_1^{(1)} = \frac{-i}{2\omega_0^2 t} \int_0^{\omega_0 t} d\alpha_2 \int_0^{\alpha_2} d\alpha_1 [\mathcal{H}_1(\alpha_2), \mathcal{H}_1(\alpha_1)], \quad (\text{Г.5})$$

где $\alpha_i = \omega_0 t_i$, $i = 1, 2$.

Если мы определим период как $\omega_0 t = 2\pi$ («стробоскопическое наблюдение») [8], то получим

$$\bar{\mathcal{H}}_1^{(1)} = \omega_1^{(1)} I_z, \quad (\text{Г.6})$$

где

$$\omega_1^{(1)} = -\omega_0 \left(\frac{\omega_1}{2\omega_0} \right)^2. \quad (\text{Г.7})$$

Относительный сдвиг Блоха — Зигерта [8, 9]

$$\varepsilon = \omega_1^{(1)} / \omega_0 = - \left[\frac{\omega_1}{2\omega_0} \right]^2 \quad (\text{Г.8})$$

обычно пренебрежимо мал.

Однако заметные резонансные сдвиги можно ожидать в экспериментах с развязкой, когда сильное РЧ поле налагается на частоте, которая обычно намного ближе к ларморовской частоте наблюдаемых спинов, чем частота компоненты, вращающейся в противоположном направлении.

2. Внерезонансное облучение, $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$.

В «резонансной системе координат», вращающейся с частотой ω_0 , гамильтониан $\mathcal{H}_1(t)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_1(t) = & -\omega_1 I_x [\cos(\omega + \omega_0)t + \cos(\omega - \omega_0)t] - \\ & -\omega_1 I_y [\sin(\omega + \omega_0)t - \sin(\omega - \omega_0)t]. \end{aligned} \quad (\text{Г.9})$$

Выразим теперь пропагатор гамильтониана $\tilde{\mathcal{H}}_1(t)$ через средний гамильтониан

$$\bar{\mathcal{H}}_1 = \bar{\mathcal{H}}_1^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}_1^{(1)} + \dots;$$

в нем следует выбрать удобные циклы.

Время цикла всегда можно определить с помощью соотношений $\omega t_c = m2\pi$ и $\omega_0 t_c = n2\pi$ («стробоскопическое наблюдение») [8].

Используя это свойство периодичности $\tilde{\mathcal{H}}_1(t)$, получаем

$$\bar{\mathcal{H}}_1^{(0)} = 0,$$

$$\bar{\mathcal{H}}_1^{(1)} = \frac{-i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\tilde{\mathcal{H}}_1(t_2), \tilde{\mathcal{H}}_1(t_1)]$$

и при выборе «верных» циклов имеем

$$\tilde{\mathcal{H}}_1^{(1)} = \omega_1^{(1)} I_z,$$

где

$$\omega_1^{(1)} = \frac{1}{2} \omega_1^2 \left[\frac{1}{\omega_0 + \omega} + \frac{1}{\omega_0 - \omega} \right], \quad (\text{Г.10})$$

или

$$\omega_1^{(1)} = \omega_0 \left[\frac{\omega_1^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \right] \quad (\text{Г.11})$$

с относительным сдвигом

$$\varepsilon = \omega_1^{(1)} / \omega_0 = \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (\text{Г.12})$$

Примеры:

а. Развязка от ^1H , наблюдается ^{13}C :

$\nu_0(^{13}\text{C}) = 23 \text{ МГц}$; $\nu_0(^1\text{H}) = 90 \text{ МГц}$; $\nu_1(^1\text{H}) = 100 \text{ кГц}$ (23,5 Гц);

в результате имеем

$$\varepsilon = -1,32 \text{ м. д.}$$

б. Развязка от ^1H , наблюдается ^{19}F :

$$\nu_0(^{19}\text{F}) = 84,6 \text{ МГц}; \nu_0(^1\text{H}) = 90 \text{ МГц}; \nu_1(^1\text{H}) = 100 \text{ кГц (23,5 Гс)};$$

в результате имеем

$$\varepsilon = -10,6 \text{ м. д.}$$

Заметим, что знак сдвига Блоха — Зигерта, согласно (Г.11), меняется в зависимости от того, налагается ли облучение до (+) или после (—) резонанса наблюдаемых спинов. В экспериментах с развязкой такой сдвиг следует учитывать. Обычно это осуществляется путем измерения резонансной частоты стандартного образца с включенным полем развязки, т.е. сигнал стандарта подвергается влиянию того же сдвига и сдвиг спектральной линии по частоте остается почти прежним. Заметим, однако, что различные линии в спектре подвергаются различному воздействию. Простой расчет показывает, что это различие обычно пренебрежимо мало. Предположим, что две линии в спектре отстоят друг от друга на расстояние $\Delta\omega$.

Изменение $\Delta\omega$ за счет сдвига Блоха — Зигерта, согласно (Г.11), есть

$$\Delta\omega_i^{(1)} \approx \Delta\omega \cdot \varepsilon,$$

т.е. абсолютный сдвиг есть величина порядка 10^{-12} . Это невозможно зарегистрировать даже с помощью «ЯМР сверхвысокого разрешения».

Д. Общая теория формы линии

Мы рассматриваем здесь «форму линии» в общем смысле (т.е. не выделяем отдельно форму линии статического резонанса в спектре ЯМР) и функции спектрального распределения, с которыми сталкиваются при релаксации, кросс-релаксации, кросс-поляризации и в процессах спиновой развязки. Этим мы вводим основной формализм для § 8 гл. 3, § 3 и 4 гл. 4. Из «нетривиальных» случаев описываем лишь случай взаимодействия многих тел, например дипольное взаимодействие [10].

Сначала определим пространство Лиувилля, рассматривая обычные операторы квантовой механики как векторы состояния в этом пространстве, т.е., если гильбертово пространство векторов состояния ψ имело размерность n , соответствующее лиувиллево пространство будет иметь размерность $n \times n$.

Уравнение движения Лиувилля — Неймана для матрицы плотности ρ можно теперь выразить в пространстве Лиувилля в виде [11, 12]

$$\frac{d}{dt}|\rho\rangle = -i\hat{\mathcal{H}}|\rho\rangle, \quad (\text{Д.1})$$

оно имеет формальное решение

$$|\rho(t)\rangle = T \exp \left[-i \int_0^t dt' \hat{\mathcal{H}}(t') \right] |\rho(0)\rangle,$$

где $\hat{\mathcal{H}}$ — супероператор, или оператор Лиувилля (лиувиллиан), действующий на вектор состояния $|\rho\rangle$ в пространстве Лиувилля, а T — обычный упорядочивающий во времени оператор Дайсона.

Гамильтониан $\mathcal{H}$ определяется формулой

$$\hat{\mathcal{H}}|\mathbf{A}\rangle = |[\mathcal{H}, \mathbf{A}] \rangle, \quad (\text{Д.2})$$

соответственно

$$\hat{\mathcal{H}}^n |\mathbf{A}\rangle = |[\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \dots, [\mathcal{H}, \mathbf{A}]] \dots]_n\rangle \quad (\text{Д.3})$$

и

$$\exp(\alpha \hat{\mathbf{A}})|\mathbf{B}\rangle = |\exp(\alpha \mathbf{A})\mathbf{B} \exp(-\alpha \mathbf{A})\rangle. \quad (\text{Д.4})$$

Скалярное произведение двух лиувиллевых векторов состояния определяется [11, 12] выражением

$$(\mathbf{A}|\mathbf{B})_{\text{оп}} = \text{Sp} \{ \mathbf{A}^+ \mathbf{B} \}, \quad (\text{Д.5})$$

где $\mathbf{A}^+$ — вектор, эрмитово-сопряженный вектору $\mathbf{A}$. Это определение верно для конечных пространств Лиувилля.

Приведем еще ряд соотношений:

$$(\mathbf{A}|\mathbf{B})^* = (\mathbf{B}|\mathbf{A}),$$

$$(\mathbf{A}|\beta \mathbf{B}) = \beta (\mathbf{A}|\mathbf{B}), \quad \beta — \text{комплексное число}, \quad (\text{Д.6})$$

$$(\mathbf{A}|\mathbf{B} + \mathbf{C}) = (\mathbf{A}|\mathbf{B}) + (\mathbf{A}|\mathbf{C}),$$

$$(\mathbf{A}|\mathbf{A}) \geq 0 \text{ (равно нулю только при } \mathbf{A} = 0 \text{)}.$$

Определим ожидаемое значение оператора $\mathbf{Q}$:

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = (\rho|\mathbf{Q}) = (\mathbf{Q}|\rho), \quad (\text{Д.7})$$

или

$$\langle \mathbf{Q}(t) \rangle = (\mathbf{Q}|T \exp \left\{ -i \int_0^t dt' \hat{\mathcal{H}}(t') \right\} |\rho(0)\rangle). \quad (\text{Д.8})$$

Будем всегда рассматривать случай, когда соответствующее представление взаимодействия выбирается из соображений простоты оператора эволюции во времени. Кроме того, будем всег-

да представлять его через средний гамильтониан, выраженный с помощью разложения Магнуса:

$$T \exp \left[-i \int_0^t dt' \mathcal{H}(t') \right] = \exp [-it (\bar{\mathcal{H}}^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \dots)]. \quad (\text{Д.9})$$

Мы приходим к простому виду уравнения (Д.8),

$$\langle \mathbf{Q}(t) \rangle = \langle \mathbf{Q} | \exp [-it \hat{\bar{\mathcal{H}}}] | \rho(0) \rangle, \quad (\text{Д.10})$$

где в соответствии с разложением Магнуса

$$\bar{\mathcal{H}} = \bar{\mathcal{H}}^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \dots,$$

что сохраняет эрмитовость $\bar{\mathcal{H}}$ на каждой ступени приближения.

Соответствующая форма линии формально определяется выражением

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \mathbf{Q}(t) \rangle \exp(i\omega t) = \langle \mathbf{Q} | \delta(\omega - \hat{\bar{\mathcal{H}}}) | \rho(0) \rangle, \quad (\text{Д.11})$$

где $\delta(\omega - \hat{\bar{\mathcal{H}}})$ — оператор δ -функции.

Рассмотрим в качестве примера затухание Блоха в твердом теле с одним лишь сортом спинов I , связанных с их соседями через дипольное взаимодействие. Гамильтониан нулевого порядка $\mathcal{H}^{(0)}$ есть в этом случае усеченный, или секулярный, дипольный гамильтониан $\mathcal{H}'_D$, ответственный за затухание Блоха, скажем, x -компоненты намагниченности, согласно формуле

$$G(t) = \frac{\langle I_x | \exp [-it \mathcal{H}'_D] | \rho(0) \rangle}{\langle I_x | \rho(0) \rangle}, \quad (\text{Д.12})$$

где экспоненциальный оператор можно разложить для получения $G(t)$ в виде

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} M_n, \quad (\text{Д.13})$$

где момент n -го порядка M_n определяется формулой

$$M_n = \frac{\langle I_x | \mathcal{H}_D'^n | \rho(0) \rangle}{\langle I_x | \rho(0) \rangle}. \quad (\text{Д.14})$$

Разложение по моментам не является быстро сходящимся, и расчет моментов более высоких порядков (выше четвертого) становится трудоемкой задачей. Поэтому для более точного расчета затуханий Блоха за счет дипольных взаимодействий многих тел были разработаны различные приближенные методы.

Мы переходим теперь к обсуждению очень удобного приближения, основанного на формализме Мори. Прежде всего уравнение движения для оператора переписывается в ином, тоже точном, но более подходящем для использования приближений виде.

Разложим матрицу плотности по набору из m «ортогональных» операторов Q_k , $k = 1, \dots, m$, следующим образом:

$$|\rho\rangle = Z^{-1} [1 + \beta_1 Q_1 + \beta_2 Q_2 + \dots + \beta_m Q_m + Q_{\text{остат}}], \quad (\text{Д.15})$$

где «ортогональный» означает

$$(Q_i | Q_j) = 0 \quad \text{для } i \neq j \quad (\text{Д.16})$$

и

$$(Q_i | Q_{\text{остат}}) = 0.$$

Мы не рассматриваем систему, находящуюся в полном равновесии, тем самым мы избегаем концепции спиновой температуры. Однако мы можем определить термодинамические координаты (не являющиеся обязательно температурами) следующим образом:

$$\beta_k = \frac{(\rho | Q_k)}{(Q_k | Q_k)} = \frac{\langle Q_k \rangle}{\text{Sp} \{Q_k^+ Q_k\}}, \quad (\text{Д.17})$$

причем β_k предполагаются малыми.

Соответствующий проекционный оператор, который проецирует «существенную» часть матрицы плотности на отдельные операторы Q_k , выражается в виде

$$P_{\text{опр}} = \sum_{k=1}^m \frac{|Q_k\rangle \langle Q_k|}{(Q_k | Q_k)}. \quad (\text{Д.18})$$

с $P^2 = P$ (идемпотент).

Теперь матрица плотности надлежащим образом поделена на «существенную» и на «несущественную» части:

$$|\rho\rangle = P|\rho\rangle + (1 - P)|\rho\rangle, \quad (\text{Д.19})$$

что приводит к уравнению Лиувилля — Неймана в виде

$$\frac{d}{dt} |\rho\rangle = -i\hat{\mathcal{H}}P|\rho\rangle - i\hat{\mathcal{H}}(1 - P)|\rho\rangle \quad (\text{Д.20})$$

и к соответствующему уравнению движения для ожидаемого значения $\langle Q_k \rangle$ оператора Q_k

$$\frac{d}{dt} (Q_k | \rho) = -i(Q_k^t | \hat{\mathcal{H}}P|\rho) - i(Q_k | \hat{\mathcal{H}}(1 - P)|\rho). \quad (\text{Д.21})$$

Первый член представляет собой прямой, или тривиальный, вклад в движение $\langle Q_k(t) \rangle$, а второй член, как увидим позже,

содержит эффекты «памяти». Для вычисления второго члена напишем уравнение

$$\frac{d}{dt}(1-P)|\rho\rangle = -i(1-P)\hat{\mathcal{H}}P|\rho\rangle - i(1-P)\hat{\mathcal{H}}(1-P)|\rho\rangle, \quad (\text{Д.22})$$

которое имеет формальное решение:

$$(1-P)|\rho(t)\rangle = S(t, 0)(1-P)|\rho(0)\rangle - i \int_0^t dt' S(t, t')(1-P)\hat{\mathcal{H}}(t')P|\rho(t')\rangle, \quad (\text{Д.23})$$

где

$$S(t, t') = T \exp \left[-i \int_{t'}^t d\tau (1-P)\hat{\mathcal{H}}(\tau) \right]. \quad (\text{Д.24})$$

Подставим решение (Д.23) в (Д.21) и получим

$$\frac{d}{dt}\langle Q_k(t) \rangle = K + L + M, \quad (\text{Д.25})$$

где

$$K = -i(Q_k|\hat{\mathcal{H}}P|\rho) = -i \sum_{j=1}^m \frac{(Q_k^+|\hat{\mathcal{H}}(t)|Q_j)}{(Q_j|Q_j)} \langle Q_j(t) \rangle. \quad (\text{Д.26})$$

$$L = -i(Q_k|\hat{\mathcal{H}}S(t, 0)(1-P)|\rho(0)\rangle. \quad (\text{Д.27})$$

$$M = - \sum_{j=1}^m \int_0^t dt' \frac{(Q_k|\hat{\mathcal{H}}(t)S(t, t')(1-P)\hat{\mathcal{H}}(t')|Q_j)}{(Q_j|Q_j)} \langle Q_j(t') \rangle. \quad (\text{Д.28})$$

Если полное пространство Лиувилля исчерпывается m операторами Q_k , т. е. $\dim \mathcal{L} = m$, то L и M обращаются в нуль и (Д.25) вновь сводится к уравнению Лиувилля. Другими словами, если $\dim \mathcal{L} = m$, то необратимости нет. Следовательно, необратимость может иметь место, лишь если $m < \dim \mathcal{L}$, т. е. m ортогональных операторов Q_k не натягивают полного пространства Лиувилля. Член L представляет собой начальное условие и в общем случае отличен от нуля. В большинстве экспериментов, однако, начальное условие можно подготовить таким образом, чтобы L оказалось равным нулю [15]. Можно легко показать, что первый член K , определяемый в (Д.26), исчезает, если $[Q_k, Q_j] = 0$, и это приводит к $P\hat{\mathcal{H}}P = 0$.

В дальнейшем мы всегда предполагаем, что условия для $K = L = 0$ выполняются, и в итоге имеем [18, 19]

$$\frac{d}{dt}\langle Q_k(t) \rangle = - \int_0^t dt' \sum_{j=1}^m K_{kj}(t, t') \langle Q_j(t') \rangle, \quad (\text{Д.29})$$

где

$$K_{kj}(t, t') = \frac{(\mathbf{Q}_k | \hat{\mathcal{H}}(t) S(t, t') (1 - P) \hat{\mathcal{H}}(t') | \mathbf{Q}_j)}{(\mathbf{Q}_j | \mathbf{Q}_j)}. \quad (\text{Д.30})$$

Ядро $K_{kj}(t, t')$ отражает эффекты «памяти» и учитывает предысторию. Поэтому $K_{kj}(t, t')$ называется «функцией памяти». Отметим, что уравнение (Д.29) все еще точное, хотя, естественно, решение никоим образом не получается легче, чем формальное решение (Д.8). К «функции памяти» $K_{kj}(t, t')$, однако, можно применить приближения, а это равносильно шагу вперед в иерархии приближений.

Введем дальнейшие упрощения. Мы предположим, что выбрано такое удобное представление взаимодействия, в котором гамильтониан взаимодействия может рассматриваться как не зависящий от времени, т. е. представление гамильтониана взаимодействия средним гамильтонианом является хорошим приближением.

Следуя уравнению (Д.29), где считается $[\mathbf{Q}_k, \mathbf{Q}_j] = 0$, т. е. $P\hat{\mathcal{H}}P = 0$, получаем

$$K_{kj}(\tau) = \frac{(\mathbf{Q}_k | \hat{\mathcal{H}} \exp[-i\tau(1-P)\hat{\mathcal{H}}] \hat{\mathcal{H}} | \mathbf{Q}_j)}{(\mathbf{Q}_j | \mathbf{Q}_j)}, \quad (\text{Д.31})$$

где

$$K_{kj}(0) = \frac{(\mathbf{Q}_k | \hat{\mathcal{H}}^2 | \mathbf{Q}_j)}{(\mathbf{Q}_j | \mathbf{Q}_j)} = \mathbf{M}_{2kj}. \quad (\text{Д.32})$$

Ядро $K_{kj}(\tau)$ можно разложить в виде

$$K_{kj}(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\tau)^n}{n!} K_n,$$

где

$$K_n = \frac{(\mathbf{Q}_k | \hat{\mathcal{H}} \{(1-P)\hat{\mathcal{H}}\}^n \hat{\mathcal{H}} | \mathbf{Q}_j)}{(\mathbf{Q}_j | \mathbf{Q}_j)}. \quad (\text{Д.33})$$

Ограничимся теперь случаем, когда соответствующая функция спектрального распределения есть четная функция относительно частоты, т. е. $J(\omega) = J(-\omega)$, и как следствие все моменты нечетного порядка в $K_{kj}(\tau)$ обращаются в нуль:

$$K_{kj}(\tau) = K_{kj}(0) \left[1 - \frac{N_2}{2!} \tau^2 + \frac{N_4}{4!} \tau^4 - \dots + \dots \right];$$

здесь, как и ранее, $K_{kj}(0)$ задается выражением (Д.32) и $[\mathbf{Q}_k, \mathbf{Q}_j] = 0$ (откуда $P\hat{\mathcal{H}}P = 0$). Получаем

$$N_2 \cdot K_{kj}(0) = \frac{(\mathbf{Q}_k | \hat{\mathcal{H}}^4 | \mathbf{Q}_j)}{(\mathbf{Q}_j | \mathbf{Q}_j)} - \frac{(\mathbf{Q}_k | \hat{\mathcal{H}}^2 P \hat{\mathcal{H}}^2 | \mathbf{Q}_j)}{(\mathbf{Q}_j | \mathbf{Q}_j)}, \quad (\text{Д.34})$$

$$N_4 \cdot K_{kj}(0) = \frac{(\mathbf{Q}_k | \hat{\mathcal{H}}^6 - \hat{\mathcal{H}}^4 P \hat{\mathcal{H}}^2 - \hat{\mathcal{H}}^2 P \hat{\mathcal{H}}^4 + \hat{\mathcal{H}}^2 P \hat{\mathcal{H}}^2 P \hat{\mathcal{H}}^2 | \mathbf{Q}_j)}{(\mathbf{Q}_j | \mathbf{Q}_j)}. \quad (\text{Д.35})$$

Ограничиваясь только одной наблюдаемой, находим окончательно

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{Q} | (t) \rangle = - \int_0^t dt' K(t-t') \langle \mathbf{Q} | (t') \rangle, \quad (\text{Д.36})$$

где

$$\begin{aligned} K(0) &= M_2, \\ N_2 &= M_2(\mu - 1), \\ N_4 &= M_2^2(\nu - 2\mu + 1); \end{aligned} \quad (\text{Д.37})$$

здесь

$$M_n = \frac{(\mathbf{Q} | \hat{\mathcal{H}}^n | \mathbf{Q})}{(\mathbf{Q} | \mathbf{Q})} \quad (\text{Д.38})$$

и

$$\mu = M_4/M_2^2; \quad \nu = M_6/M_2^3. \quad (\text{Д.39})$$

Соответствующую форму линии $I(\omega)$ можно получить из уравнения (Д.36) в виде

$$I(\omega) = \int_0^\infty dt \langle \mathbf{Q} | (t) \rangle \cos \omega t; \quad (\text{Д.40})$$

путем формального интегрирования [18, 19] находим

$$I(\omega) = \langle \mathbf{Q} | (0) \rangle \cdot \frac{K'(\omega)}{[\omega - K''(\omega)]^2 + [K'(\omega)]^2}, \quad (\text{Д.41})$$

где

$$K'(\omega) = \int_0^\infty d\tau K(\tau) \cos \omega \tau \quad (\text{Д.42a})$$

и

$$K''(\omega) = \int_0^\infty d\tau K(\tau) \sin \omega \tau. \quad (\text{Д.42б})$$

Полуширину на половине высоты линии формы $I(\omega)$ [выражение (Д.41)] можно получить путем итерации из выражения

$$\delta = K''(\delta) + [2K'(0)K'(\delta) - K'^2(\delta)]^{1/2}. \quad (\text{Д.43})$$

До сих пор не применялось никакого другого приближения, кроме приближения средним гамильтонианом в подходящем образом выбранном представлении взаимодействия. Для расчета истинных форм линии нам следует ввести приближение для функции памяти $K(\tau)$. Очень удобным приближением для $K(\tau)$ будет гауссово,

$$K(\tau) = K(0) \exp\left[-\frac{N_2}{2} \tau^2\right], \quad (\text{Д.44})$$

поскольку здесь содержится только второй момент функций $K(\tau)$.

Действительно, рядом авторов было показано, что это приближение безусловно широко применимо и охватывает широкий круг различных физических ситуаций (см. также § 8 гл. 3 и § 3 и 4 гл. 4).

Форма линии $I(\omega)$ [выражение (Д.41)] получается путем непосредственной подстановки синус- и косинус-преобразований для $K(\tau)$ [выражение (Д.44)] в виде [18, 19]

$$K'(\omega) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\dot{K}(0)}{2\sqrt{N_2}} \exp(-\omega^2/2N_2). \quad (\text{Д.45a})$$

$$K''(\omega) = \frac{K(0)\omega}{N_2} \exp(-\omega^2/2N_2) \cdot F\left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \omega^2/2N_2\right), \quad (\text{Д.45б})$$

где $K(0)$ и N_2 задаются выражениями (Д.37). Функция $F\left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \omega^2/2N_2\right)$ есть сходящаяся гипергеометрическая функция, которая протабулирована, и ее можно вычислить. Отметим, что при выводе вообще не привлекался ни один подгоночный параметр и единственным приближением явился выбор функционального вида функции памяти.

Ширину линии δ , которая является удобным экспериментальным параметром, можно теперь выразить, согласно уравнениям (Д.43) и (Д.45), в виде

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{K^2(0)}{N_2} \right)^{1/2} \cdot f(x), \quad (\text{Д.46})$$

где

$$f(x) = [2 - \exp(-x^2)]^{1/2} \exp(-x^2/2) + \frac{2x}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) \cdot F\left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; x^2\right), \quad (\text{Д.47})$$

здесь $f(x)$ — функция, близкая к единице при

$$x = \delta/(2N_2)^{1/2}.$$

Между $\mu = M_4/M_2^2$ и $f(x)$ легко находится и другое соотношение:

$$\mu - 1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{f(x)}{x}. \quad (\text{Д.48})$$

Это позволяет выразить $f(\mu)$ через μ , как показано на фиг. Д.1. Для больших значений μ функция $f(\mu)$ стремится к единице и ширину линии δ , учитывая выражения (Д.43) — (Д.46), можно записать в виде

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{M_2}{\mu - 1} \right]^{1/2}. \quad (\text{Д.49})$$

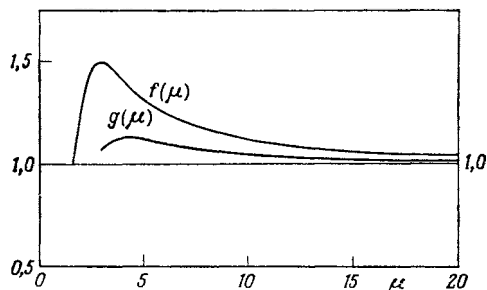
Показано, что форма линии $I(\omega)$ в этом случае является лоренцевой. Эту ширину линии можно сопоставить с шириной усеченной лоренцевой линии. При меньших значениях μ для $f(\mu)$ лучшее приближение выражается в виде

$$f(\mu) = \left(\frac{\mu - 1}{\mu - 2} \right)^{1/2} g(\mu),$$

где теперь функция $g(\mu)$ всегда близка к единице. В связи с этим мы предлагаем для ширины линии δ_G с гауссовым приближением функции памяти следующее выражение:

$$\delta_G = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{M_2}{\mu - 2} \right]^{1/2}. \quad (\text{Д.50a})$$

Для получения верной ширины линии в случае гауссовой формы ($\mu = 3$) и для достаточно близкого приближения к ло-



Фиг. Д. 1. Зависимость поправочных функций ширины линии $g(\mu)$ и $f(\mu)$ от отношения моментов $\mu = M_4/M_2^2$ (см. текст).

ренцевой форме ($\mu > 3$) мы предлагаем использовать универсальную ширину линии

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{M_2}{\mu - 1,87} \right]^{1/2}. \quad (\text{Д.50б})$$

Заметим, наконец, что приближения более высоких порядков для функции памяти $K(\tau)$ легко получаются путем записи интегро-дифференциального уравнения (Д.36) для самой функции $K(\tau)$ с последующим приближением соответствующей функции памяти $K(\tau)$. Это обобщение очевидно и здесь обсуждаться не будет.

Другое приближение для $K(\tau)$ предполагает не определенный функциональный вид $K_{kj}(\tau)$, а выполнение так называемого «предела короткой корреляции», когда время корреляции функции $K_{kj}(\tau)$ считается очень коротким по сравнению с любым изменением $\langle Q_j(t) \rangle$. Это обычно имеет место при релаксации, а также в многоимпульсных экспериментах по сужению

линии (см. § 8 гл. 3). В этом предельном случае $\langle Q_j(t) \rangle$ в уравнении (Д.29) можно вынести из-под знака интеграла и предел интегрирования распространить до бесконечности:

$$\frac{d}{dt} \langle Q_k(t) \rangle = - \int_0^{\infty} d\tau \sum_{j=1}^m K_{kj}(\tau) \cdot \langle Q_j(t) \rangle; \quad (\text{Д.51})$$

это приводит к сумме экспонент или соответствующих функций лоренцевой формы. Отдельные скорости релаксации определяются выражением

$$\delta = \frac{1}{T_{kj}} = \int_0^{\infty} d\tau K_{kj}(\tau). \quad (\text{Д.52})$$

Для определенных взаимодействий могут оказаться подходящими другие функциональные виды $K(\tau)$, что и применялось в § 4 гл. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rose M. E., Elementary Theory of Angular Momentum, John Wiley, New York, 1967.
2. Brink D. M., Satchler G. R., Angular Momentum, Clarendon Press, Oxford, 1968.
3. Cook R. L., De Lucia F. C., Amer. Journ. Phys., **39**, 1433 (1971).
4. Magnus W., Commun. Pure Appl. Math., **7**, 649 (1954).
5. Pechukas P., Light F. C., Journ. Chem. Phys., **44**, 3897 (1966).
6. Wilcox R. M., Journ. Math. Phys., **8**, 962 (1967).
7. Haeberlen U., Waugh J. S., Phys. Rev., **175**, 453 (1968).
8. Haeberlen U., в книге «Advances in Magnetic Resonance», Supplement 1, ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York — San Francisco — London, 1976. (Часть первая данной книги.)
9. Bloch F., Siegert A., Phys. Rev., **57**, 552 (1940).
10. Abragam A., Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, London, 1961, Chap. IV. [Имеется перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963, гл. IV.]
11. Bosse J., DFG-Conference on Magnetic Relaxation, Hirshhegg, Austria, Sept. 1974.
12. Mansfield P., в книге «Progress in NMR Spectroscopy», vol. 8, eds. J. M. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, 1971, p. 43.
13. Fano U., Rev. Mod. Phys. **29**, 74 (1957).
14. Shimizu T., Journ. Phys. Soc. Japan, **28**, 790 (1970); **28**, 811 (1970).
15. Demco D., Tegenfeldt J., Waugh J. S., Phys. Rev., **B11**, 4133 (1975).
16. Zwanzig R., Lectures in Theoretical Physics, Interscience, New York, 1961.
17. Mori H., Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **34**, 399 (1965).
18. Lado F., Memory J. D., Parker G. W., Phys. Rev., **B4**, 1406 (1971).
19. Parker G. W., Lado F., Phys. Rev., **B8**, 3081 (1973).

СОДЕРЖАНИЕ

У. Хеберлен

ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ СЕЛЕКТИВНОЕ УСРЕДНЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие редактора серии	7
Предисловие автора	8
Глава 1. Введение	11
Глава 2. Ядерный спиновый гамильтониан	16
§ 1. Взаимодействия ядерных спинов в диамагнитных непроводящих веществах	16
1. Зеемановский гамильтониан $\hbar\mathcal{H}_Z$	17
2. Радиочастотный гамильтониан $\hbar\mathcal{H}_{PQ}$	17
3. Химический сдвиг или гамильтониан ядерного магнитного экранирования $\hbar\mathcal{H}_{CS}$	17
4. Квадрупольный гамильтониан $\hbar\mathcal{H}_Q$	18
5. Гамильтониан спин-вращательного взаимодействия $\hbar\mathcal{H}_{SR}$	18
6. Дипольный гамильтониан $\hbar\mathcal{H}_D$	18
7. Косвенное спин-спиновое взаимодействие $\hbar\mathcal{H}_J$	19
§ 2. Свойства внутренних гамильтонианов по отношению к вращениям	22
1. Дипольный гамильтониан $\mathcal{H}_D$	25
2. Гамильтониан химического сдвига $\mathcal{H}_{CS}$	27
Литература	28
Глава 3. Проявление магнитного экранирования ядер в спектрах ЯМР твердых тел	29
§ 1. Общие замечания	29
§ 2. Монокристаллические образцы	31
§ 3. Порошкообразные образцы	36
1. Форма линии для порошкообразного образца	36
2. Моменты спектра порошка при наличии экранирования	43
§ 4. Антисимметричные компоненты тензора σ	44
Литература	50
Глава 4. Усреднение в обычном координатном и спиновом пространствах	51
§ 1. Вводные замечания	51
§ 2. Усреднение в обычном координатном пространстве	53
1. Случайные изотропные трансляционные и вращательные движения молекул	53
2. Случайные изотропные трансляционные и анизотропные вращательные движения молекул	54
3. Случайные молекулярные скачки	56
4. Вращение образца вокруг оси, перпендикулярной внешнему полю	56
5. Вращение образца под магическим углом	58
§ 3. Усреднение в спиновом пространстве	63
1. Усечение внутреннего гамильтониана	63
2. Четырехимпульсный эксперимент WAHUNA	69

§ 4. Теория среднего гамильтониана	84
1. Представление взаимодействия, определяемое гамильтонианом, явно зависящим от времени	84
2. Циклические взаимодействия	85
3. Разложение Магнуса	87
4. Симметричные и антисимметричные циклы	89
§ 5. Стохастическое усреднение. Сравнение с когерентным усреднением	90
§ 6. Дальнейшие примеры усреднения в спиновом пространстве	95
1. Последовательность Карра — Перселла (CP)	95
2. Сдвиги частоты, возникающие от стационарного РЧ поля. Сдвиг Блоха — Зигерта	99
3. Гетероядерное подавление	104
4. Гетероядерное подавление во время эксперимента WАНУНА	109
5. Саморазвязка	111
Литература	114
Глава 5. <i>Детальное обсуждение многоимпульсных последовательностей, предназначенных для получения высокого разрешения в ЯМР в твердых телах</i>	116
§ 1. Свойства идеальных четырехимпульсных (WАНУНА) и восьмиимпульсных (MREV) циклов	117
1. Четырехимпульсный цикл WАНУНА	118
2. Восьмиимпульсный цикл MREV	122
§ 2. Нерезонансное усреднение	124
§ 3. $T_{\parallel}$ и $T_{\perp}$. Гетероядерные дипольные взаимодействия	128
§ 4. Несовершенство импульсов	132
1. Конечная ширина импульсов. Общие ошибки в угле поворота. Неоднородность РЧ поля. Падение уровня мощности	133
2. Ошибки в угле поворота и в фазах индивидуальных импульсов. Фазовые переходные процессы	144
3. Ошибки в синхронизации импульсов	157
§ 5. Какие факторы ограничивают разрешение в многоимпульсных экспериментах?	159
1. CaF_2 — первый из образцов, содержащих только один сорт спинов	161
2. KHSO_4 — пример соединения, содержащего распространенные спины S с небольшим гироманнитным отношением	164
§ 6. Дополнительные предложения по улучшению разрешения в ЯМР в твердых телах	166
1. Квазинепрерывное облучение	166
2. Симметризация	167
Литература	170
Глава 6. <i>Приложения многоимпульсных методов</i>	171
§ 1. Какие ядра подходят для исследования?	171
1. Протоны	171
2. Ядра ^{19}F	172
3. Ядра ^{31}P	172
§ 2. Применение многоимпульсных методов к исследованию ядер ^{19}F	174
1. «Исторический пример». Первое измерение химического сдвига в твердом теле с помощью многоимпульсных методов	174
2. Порошки перфторированных соединений	175
3. Изучение монокристаллов	180
4. Изучение молекулярных движений многоимпульсными методами	184

§ 3. Применение многоимпульсных методов к исследованию протонов	185
1. Первый обзор анизотропий протонных сдвигов. Исследования порошков	186
2. Исследования монокристаллов	189
3. Теоретические подходы к протонным тензорам экранирования	200
§ 4. Резюме	207
1. Спиновая динамика	207
2. Химический анализ	208
3. Молекулярная динамика	208
4. Тензоры экранирования	208
Литература	209
Глава 7. Приложение	212
А. Вращения операторов момента количества движения	212
Б. Временное упорядочение и разложение Магнуса	213
В. Нерезонансное усреднение дипольного гамильтониана во втором порядке	221
Г. Фазовые переходные процессы	222
Литература	226

М. Меринг

ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Предисловие редактора перевода	227
Предисловие редакторов серии	231
Предисловие автора	232
Глава 1. Введение	235
Литература	241
Глава 2. Взаимодействия ядерных спинов в твердых телах	242
§ 1. Основные взаимодействия ядерных спинов в твердых телах	242
§ 2. Спиновые взаимодействия в сильных магнитных полях	247
§ 3. Свойства преобразований спиновых взаимодействий в реальном пространстве	252
§ 4. Форма линии в спектре порошка	259
§ 5. Вращение образца	262
§ 6. Быстрое анизотропное молекулярное вращение	266
§ 7. Формы линий при наличии молекулярной переориентации	269
Литература	278
Глава 3. Многоимпульсные ЯМР эксперименты	280
§ 1. Идеализированные многоимпульсные последовательности	288
§ 2. Четырехимпульсная последовательность (WHH-4)	295
§ 3. Теория когерентного усреднения	307
§ 4. Применение теории когерентного усреднения к многоимпульсным последовательностям	312
§ 5. Произвольные вращения в многоимпульсных экспериментах	319
§ 6. Второе усреднение	327
§ 7. Влияние несовершенства импульсов на многоимпульсные эксперименты	332
§ 8. Разрешение, достигаемое в многоимпульсных экспериментах	347

§ 9. Эксперименты по сужению линии в системе координат, вращающейся под магическим углом	353
Литература	357
Глава 4. Эксперименты по двойному резонансу	360
§ 1. Основные принципы экспериментов по двойному резонансу	362
§ 2. Кросс-поляризация разбавленных спинов	376
§ 3. Динамика кросс-поляризации	385
§ 4. Динамика спиновой развязки	403
Литература	418
Глава 5. Тензор магнитного экранирования	420
§ 1. Формула Рэмзи	421
§ 2. Приближенные расчеты тензора экранирования	422
§ 3. Тензоры экранирования протонов	424
§ 4. Тензоры экранирования ядер ^{19}F	428
§ 5. Тензоры экранирования ядер ^{13}C	437
§ 6. Прочие тензоры экранирования	450
Литература	450
Глава 6. Спин-решеточная релаксация в экспериментах по сужению линии	453
§ 1. Спин-решеточная релаксация в многоимпульсных экспериментах	453
§ 2. Применение многоимпульсных экспериментов для исследования спин-решеточной релаксации	463
§ 3. Спин-решеточная релаксация в системах разбавленных спинов	471
Литература	475
Глава 7. Приложение	477
А. Неприводимое тензорное представление спиновых взаимодействий	477
Б. Вращения	482
В. Вклад в сдвиг резонанса от несекулярных элементов тензора экранирования	485
Г. Сдвиг Блоха — Зигерта	489
Д. Общая теория формы линии	491
Литература	500

У. Хеберлен, М. Меринг
ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Ст. научн. редактор Е. Майкова. Мл. научн. редакторы Г. Сорокина, Р. Зацепина.
Мл. редактор В. Аксенова. Художник Н. Дронова. Художественный редактор Л. Безрученков.
Технический редактор З. Резник. Корректор В. Киселева

ИБ № 1667

Сдано в набор 21.05.79. Подписано к печати 01.04.80. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 1. Гарнитура латинская. Печать высокая. Объем 31,50 бум. л. Усл. печ. л. 15,75. Уч.-изд. л. 30,11. Изд. № 2/0189. Тираж 3150 экз. Зак. 341. Цена 4 р. 80 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгения Соколовой «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, Ленинград. Л-52, Измайловский проспект, 29

