

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ¹

*В.Е. Зорин, Durham University, United Kingdom,
А.Г. Лундин, Сибирский государственный технологический университет, Россия*

1. Введение

В 1946 году было сделано важное научное открытие: двум группам американских ученых независимо друг от друга удалось наблюдать ядерный магнитный резонанс в конденсированном веществе [1–4]. Руководители этих групп были удостоены Нобелевской премии по физике². В то время трудно было предположить, что ЯМР станет одним из наиболее эффективных физических методов исследования строения и свойств вещества в различных агрегатных состояниях, найдет широкое применение во многих областях промышленности и сельского хозяйства, геофизике и геологии, биофизике и медицине.

ЯМР в первых экспериментах наблюдался в твердых веществах, и уже вскоре стало ясно, что резонирующие ядра являются чувствительными зондами, «встроенными» в твердое тело, очень тонко реагирующими на различные изменения в окружающем их веществе – в структуре, химических связях, изотопном составе, температуре, давлении и др. Тем не менее первые двадцать лет методы ЯМР в твердых телах развивались значительно медленнее, чем в жидкостях.

При исследовании жидкостей с применением техники высокого разрешения, вследствие малой естественной ширины резонансных линий, выявляются даже незначительные изменения в химическом окружении ядер. Это сделало ЯМР одним из наиболее эффективных методов структурного анализа органических и других молекул, позволило изучать кинетику химических реакций, изомерию, водородную связь, электронную структуру молекул и решать другие фундаментальные задачи химии и химической физики. В силу естественной обратной связи это не могло не сказаться на развитии самого метода: была создана совершенная аппаратура, налажен ее серийный выпуск, разра-

ботана методика измерений, определены основные области применения ЯМР в жидкостях, появилась обширная специальная литература, в том числе обзорная и монографическая [5–8].

В этот же период положение в области ЯМР в твердом теле складывалось не столь благоприятно, потому что спектры чаще всего оказывались неразрешенными. Главным образом этому препятствовало большое магнитное диполь-дипольное взаимодействие ядер, которое маскировало более тонкие эффекты, связанные с электронным экранированием, структурной неэквивалентностью положений ядер и др.

Ситуация начинает радикально изменяться с 1966 г., когда были предложены импульсные методы «сужения линий», устраняющие диполь-дипольное взаимодействие [9, 10], что явилось началом эры «высокого разрешения ЯМР в твердом теле». Были разработаны многочисленные экспериментальные методы манипулирования ядерными спиновыми системами, позволяющие регистрировать спектры ЯМР при «включенных», «выключенных» или трансформированных по воле экспериментатора ядерно-ядерных, электронно-ядерных, квадрупольных и других взаимодействиях.

В результате в настоящее время ни одно комплексное исследование свойств вещества не может обойтись без использования метода ядерного магнитного резонанса. ЯМР широко вошел в практику научных исследований, изучения и контроля различных процессов и свойств материалов в промышленности, практической медицине, физике, химии и других областях науки и техники. Однако работы в области ЯМР в России значительно отстают по масштабу и уровню от исследований и применения метода в большинстве развитых стран. Отметим также, что почти пол-

¹ Аналитический обзор выполнен по гранту РФФИ № 06-02-07008 «ЯМР в конденсированных средах».

² Метод ядерного магнитного резонанса был еще трижды отмечен Нобелевскими премиями. Нобелевская премия по химии 1991 г.: Ричард Эрнст «за его вклад в развитие метода спектроскопии ЯМР высокого разрешения»; Нобелевская премия по химии 2002 г.: Курт Вутрих «за развитие спектроскопии ЯМР для определения трехмерной структуры биологических макромолекул в растворах»; Нобелевская премия по медицине 2003 г.: Пол Лаутербур и Питер Мэнсфилд «за их открытия в области ядерной магнитной томографии».

ностью отсутствует русскоязычная обзорная литература. В то же время за рубежом сейчас появляется большое количество оригинальных работ, обзоров и монографий. Некоторые из этих монографий с естественным отставанием по времени появляются на русском языке. Однако оригинальные обзоры, наиболее быстро реагирующие на современное состояние и проблематику в области ЯМР, пока можно прочитать только на английском языке (см., например, [11–14]).

Необходимость публикации в России русскоязычного обзора определяется, на наш взгляд, тем, что в настоящее время продолжают интенсивно развиваться достаточно изощренные и сложные для понимания методики, значительно расширяющие возможности применения ЯМР в конденсированных средах для различных целей. Особенно это относится к ЯМР в твердых средах, поэтому это направление будет освещаться в обзоре более подробно.

Для лучшего понимания основных идей и принципов ЯМР мы, по возможности, даем их объяснение, ссылаясь на первоначальные работы, в которых обычно изложение материала проводится достаточно подробно и ясно. Это позволяет следить за развитием методик и теории ЯМР, не слишком углубляясь в детали. В то же время в дальнейшем мы рассматриваем современное состояние и проблемы ЯМР. В обзоре акцент сделан на представление физических аспектов ЯМР, приложения излагаются менее подробно.

2. Элементарное условие резонанса

Протоны и нейтроны ядер атомов обладают спином. Многие ядра имеют также механический момент импульса \mathbf{J} и магнитный момент μ , причем векторы \mathbf{J} и μ можно считать параллельными, поэтому запишем

$$\mu = \gamma \mathbf{J}, \quad (2.1)$$

где γ – гиромагнитное отношение. В квантовой механике оператор \mathbf{J} связан с оператором спина \mathbf{I} соотношением

$$\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I}, \quad (2.2)$$

где $\hbar = \hbar/2\pi$ – приведенная постоянная Планка. Оператор \mathbf{I}^2 имеет собственные значения $I(I+1)$, где I – спиновое число, или просто спин. В магнитном поле \mathbf{B} магнитный момент μ обладает энергией $E = -\mu \mathbf{B}$, которая носит название зеемановской. Соответствующий гамильтониан

$$\mathbf{H} = -\mu \mathbf{B} \quad (2.3)$$

в случае постоянного магнитного поля \mathbf{B}_0 , которое будем считать направленным по оси Z лабораторной системы координат, можно записать в виде

$$\mathbf{H} = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z, \quad (2.4)$$

где I_z – оператор z -проекции спина. I_z может принимать одно из $(2I+1)$ значений

$$m = I, I-1, \dots, -I, \quad (2.5)$$

поэтому соответствующие гамильтониану (2.4) возможные значения энергии равны

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m. \quad (2.6)$$

Разность энергий ΔE соседних уровней ($\Delta m = \pm 1$), как это следует из (2.6), для любого I равна

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0. \quad (2.7)$$

Если систему невзаимодействующих магнитных ядер, помещенных в постоянное магнитное поле, подвергнуть облучению переменным высокочастотным (ВЧ) полем с частотой ν , кванты энергии которого совпадают с ΔE , т.е.

$$\hbar \omega = 2\pi \hbar \nu = \gamma \hbar B_0, \quad (2.8)$$

где ω – угловая частота, то это поле будет вызывать резонансные переходы между уровнями. В соответствии с квантовомеханическими правилами отбора переходы возможны только между соседними уровнями, т.е. при $\Delta m = \pm 1$, и в этом случае согласно (2.8) резонансная частота равна

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (2.9)$$

Резонансная частота, измеренная в Гц, определяется как

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi. \quad (2.10)$$

Удобно выражать величину $\gamma/2\pi$ в МГц/Тл. Для протонов $\gamma/2\pi = 42,58$ МГц/Тл, поэтому, например, в поле $B_0 = 11$ Тл частота резонанса $\nu_0 = 468,4$ МГц.

3. Магнитные свойства ядер

Спин ядер изотопов с четным числом протонов Z и четным числом нейтронов M всегда равен нулю. Поэтому ЯМР невозможно наблюдать, например, на ядрах ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S и др., так как для них $I = 0$. Другую группу составляют ядра, имеющие четное Z при нечетном M , либо, наоборот, нечетное Z при четном M . Все эти ядра имеют полуцелый спин, как, например, ^1H , ^{19}F ($I = 1/2$); ^7Li , ^{23}Na ($I = 3/2$); ^{17}O , ^{27}Al ($I = 5/2$). Наконец, у ядер с нечетным числом протонов и нечетным числом нейтронов спин равен целому числу: ^2H , ^{14}N ($I = 1$); ^{10}B ($I = 3$); ^{50}V ($I = 6$).

Однако, несмотря на отсутствие спина у четно-четных ядер, ЯМР удается наблюдать практически у всех элементов периодической системы. Например, резонанс углерода обычно наблюдается с помощью изотопа ^{13}C , кислорода ^{17}O и т.д.

4. Поглощение энергии и спин-решеточная релаксация

В двухуровневой системе, содержащей N ядер со спином $I = 1/2$, обозначим число спинов на нижнем уровне N_+ , а на верхнем – N_- , так что $N = N_+ + N_-$ и отношение населенностей уровней определяется фактором Больцмана

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp \frac{\Delta E}{kT}, \quad (4.1)$$

где k – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура. В ядерном магнитном резонансе, за исключением самых низких температур ($T \sim 1$ К), $\gamma \hbar B_0/kT$ очень мало, и поэтому отношение N_+/N_- лишь незначительно отличается от единицы. Так, в поле 10 Тл для протонов (максимальное γ среди наиболее распространенных в ЯМР ядер) при температуре 300 К величина $\gamma \hbar B_0/kT \approx 10^{-4}$, поэтому

$$\frac{N_+}{N_-} \approx 1 + \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \approx 1 + 10^{-4}. \quad (4.2)$$

При воздействии переменного ВЧ-поля резонансной частоты, кванты энергии которого $\Delta E = \hbar \omega$, будут происходить вынужденные переходы с нижнего уровня на верхний с поглощением энергии поля и обратные переходы с выделением энергии. При этом вероятности переходов в единицу времени w (коэффициенты Эйнштейна) в обе стороны равны между собой. Но из-за малого, но конечного избытка спинов на нижнем уровне число переходов снизу вверх в единицу времени будет превышать число переходов в обратном направлении, что приведет к поглощению энергии ВЧ-поля и постепенному выравниванию населенностей. Если ввести величину $n = N_+ - N_-$ – разность населенностей уровней, то можно показать (см, например, [15]), что

$$n = n_0 \exp(-2wt), \quad (4.3)$$

где n_0 – значение n при $t = 0$. Отсюда видно, что под воздействием переменного поля с течением времени n стремится к нулю и поглощение энергии прекратится – происходит «насыщение». Насыщению препятствует взаимодействие спинов с «решеткой», под которой понимается вещество, содержащее резонирующие ядра, независимо от того, является ли оно твердым телом, жидкостью или даже газом. Если в образце вначале спины не были ориентированы и ВЧ-поле отсутствует, то при включении постоянного магнитного поля за счет взаимодействия спинов с решеткой устанавливается Больцмановская разность населенностей

$$n = n_0 = N \gamma \hbar B_0/kT. \quad (4.4)$$

Тогда при включении ВЧ-поля возрастание ядерной намагниченности образца будет происходить по закону

$$n = n_0 (1 - e^{-t/T_1}). \quad (4.5)$$

Величина $T_1 = 1/2w$, имеющая размерность времени и определяющая скорость установления разности населенностей уровней за счет спин-решеточного взаимодействия, называется спин-решеточным временем релаксации. В реальных условиях эксперимента под влиянием двух кон-

курирующих процессов – насыщения под действием переменного ВЧ-поля, стремящегося уменьшить n до нуля, и спин-решеточной релаксации, ведущей к равновесной разности населенностей n_0 , устанавливается квази-равновесное распределение спинов по уровням. При этом

$$n = n_0/(1 + 2wT_1). \quad (4.6)$$

Формула (4.6) позволяет легко проанализировать различные ситуации в зависимости от w , пропорционального квадрату амплитуды ВЧ-поля [16] и T_1 .

Заметим, что если ВЧ-поле велико и $T_2 \ll T_1$, что практически всегда имеет место в твердых телах, то можно ввести понятие о «спиновой температуре» T_S [8], которая, вообще говоря, будет более высокой, чем температура решетки

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp \frac{+N \gamma B_0}{kT_S}. \quad (4.7)$$

При равенстве населенностей $N_+/N_- = 1$ состояние описывается бесконечно высокой спиновой температурой.

5. Система спинов в постоянном и переменном магнитных полях

Наряду с квантово-механической теорией ЯМР широкое распространение получила также классическая теория резонанса, поскольку при классическом подходе ряд характерных особенностей ЯМР удается изложить гораздо проще и нагляднее. Известно, что в механике изменение момента импульса должно равняться моменту действующих сил [17]. Применительно к спину с моментом $\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I} + \mu/\gamma$, находящемуся в постоянном магнитном поле B_0 , это дает

$$d\mathbf{J}/dt = [\mu \mathbf{B}_0] \quad (5.1)$$

или

$$d\mu/dt = \gamma [\mu \mathbf{B}_0]. \quad (5.2)$$

Расписав это уравнение в проекциях по осям

$$d\mu_x/dt = \gamma (\mu_y B_z - \mu_z B_y) \quad (5.3)$$

(выражения для $d\mu_y/dt$ и $d\mu_z/dt$ отличаются только циклической перестановкой координатных индексов), и если ось z выбрать параллельно B_0 , то $B_z = B_0$ и $B_x = B_y = 0$. Тогда легко найти, что

$$d^2 \mu_x/dt^2 + \gamma^2 B_0^2 \mu_x = 0. \quad (5.4)$$

Это дифференциальное уравнение свободных колебаний с частотой $\omega_0 = \gamma B_0$. Отсюда следует, с учетом того, что $d\mu_z/dt = 0$ (т.е. $\mu_z = \text{const}$), что проекция $\vec{\mu}$ на плоскость xy остается постоянной по величине и вращается против часовой стрелки при положительном γ с так называемой «ларморовской» частотой $\omega_0 = \gamma B_0$, совпадающей с (2.9). Пусть теперь кроме постоянного поля B_0

имеется еще переменное поле, действующее в плоскости, перпендикулярной B_0 ,

$$B_1 = iB_1 \cos \omega t - jB_1 \sin \omega t. \quad (5.5)$$

При этом суммарное поле равно

$$B = B_1(i \cos \omega t - j \sin \omega t) + kB_0, \quad (5.6)$$

где i, j, k – орты координатных осей. Для выяснения поведения вектора суммарного магнитного момента $M = \sum_i \mu_i$ удобно пользоваться системой координат, вращающейся с частотой ω вокруг оси z в ту же сторону, что и $B_1(t)$. Во вращающейся системе координат (ВСК) вектор B_1 будет находиться в состоянии покоя.

Если направить ось x' вращающейся системы координат вдоль B_1 , то, как показано, например, в [18], можно найти

$$(d\mu/dt)' = [\mu, \gamma\{(B_0 - \omega/\gamma)k + B_1i\}] = \gamma[\mu B_{эф}], \quad (5.7)$$

где $B_{эф} = k(B_0 - \omega/\gamma) + iB_1$.

Как видно из сравнения (5.7) с выражением (5.2), в ВСК магнитный момент движется так, как если бы на него действовало эффективное магнитное поле $B_{эф}$, т.е. прецессирует вокруг $B_{эф}$ с угловой частотой $\omega_{эф} = \gamma B_{эф}$ (рис. 1, а). Если частота переменного поля равна ларморовской частоте, то, поскольку вектор ω антипараллелен B_0 (рис. 1,б), $\omega_0 = -\gamma B_0$ и, $B_{эф} = iB_1$, поэтому при точном резонансе магнитный момент μ прецессирует вокруг оси x' ВСК с частотой $\omega_1 = \gamma B_1$. Эта частота обычно много меньше $\omega_0 = \gamma B_0$, так как B_1 имеет порядок единиц гаусс, тогда как $B_0 \sim 10^5$ Гс.

Для суммарного магнитного момента образца $M = \sum_i \mu_i$, содержащего большое число спинов, при действии только постоянного поля B_0 , нетрудно понять, суммируя проекции спинов на ось z и на плоскость xu , что величина M_z , пропорциональная разности числа спинов n , ориентированных вдоль и против поля, остается постоянной, в то время как $M_x = M_y = M_{\pm} = 0$. Это следует из того, что фазы прецессии отдельных спинов произвольны, поэтому при большом числе спинов в любой

момент времени для каждого спина, имеющего определенное направление проекции в плоскости xu , найдется другой спин, имеющий прямо противоположное направление проекции, лежащей в той же плоскости.

6. Уравнения Блоха

В своей первоначальной теории магнитного резонанса Блох [1] исходил из системы феноменологических уравнений, описывающих поведение компонент суммарного вектора намагниченности M . Если каким-либо образом, например, путем включения поля B_1 , вывести M из равновесного состояния, то после выключения B_1 , как предположил Блох, равновесное значение M_z будет устанавливаться по закону

$$dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1, \quad (6.1)$$

где M_0 – равновесное значение намагниченности. С другой стороны, равновесные значения компонент M_x и M_y , как было выяснено выше, равны нулю, поэтому Блох предположил, что эти компоненты стремятся к равновесию с характеристическим временем T_2 , которое он назвал «поперечным временем релаксации». Соответствующие дифференциальные выражения запишутся в виде

$$\begin{aligned} dM_x/dt &= -M_x/T_2, \\ dM_y/dt &= -M_y/T_2. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Учтя, кроме релаксационных членов (6.1), (6.2), движение магнитного момента под действием поля $B_{эф}$, можно записать уравнение Блоха в ВСК в виде

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)' = \gamma[\mu B_a] - \frac{iM'_x + jM'_y}{T_2} + k \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (6.3)$$

Решения этого уравнения для отдельных компонент вектора M можно найти в [1] и различных книгах [8, 18]. В лабораторной системе координат компоненты M'_x и M'_y вращаются вокруг оси z с угловой частотой ω . Поэтому, если установить

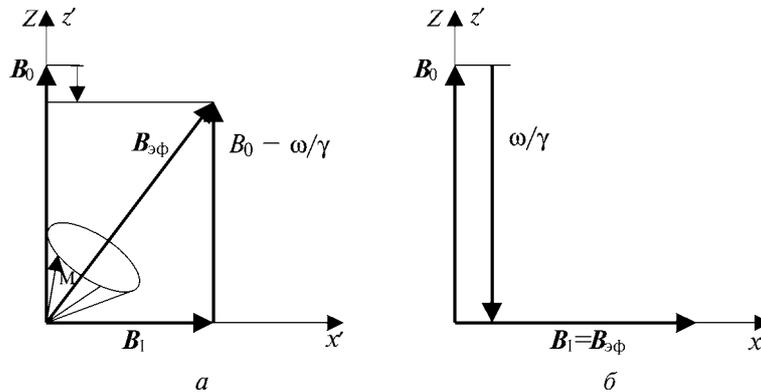


Рис. 1. Движение спина в постоянном и переменном магнитных полях: а – $\omega \neq \gamma B_0$, б – $\omega = \gamma B_0$

приемную катушку в плоскости $xу$, то в ней будет наводиться эдс. При этом в зависимости от сдвига фаз между переменным полем \mathbf{B}_1 и эдс, наводимой в катушке, можно наблюдать сигнал поглощения, пропорциональный M'_y , или дисперсии, пропорциональный M'_{xE} . Отметим, что для характеристики поглощения часто пользуются нормализованной функцией формы линии $g(\omega) = kM'_y$, причем по определению

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega = 1. \quad (6.4)$$

Уравнения Блоха и их решения справедливы главным образом для линий ЯМР в жидкостях. Но представление о временах релаксации T_1 и T_2 имеет общее значение.

7. Спектры ЯМР жидкостей и твердых тел. Связь времен релаксации с шириной линии

На ядра, помимо внешнего приложенного поля \mathbf{B}_0 , действуют локальные магнитные поля соседних ядер и электронов $\mathbf{B}_{\text{лок}}$. В диамагнитных веществах наибольшими оказываются локальные поля соседних магнитных ядер, в пара- и ферромагнетиках вклад электронов в $\mathbf{B}_{\text{лок}}$ может быть значительно больше. Если для оценки взять расстояние между ядрами $\sim 0,1$ нм и считать магнитный момент ядра равным одному ядерному магнетону, то

$$\mathbf{B}_{\text{лок}} \sim \mu r^{-3} \approx 5 \text{ Гс},$$

что, в соответствии с (2.10), приводит к ширине линии ЯМР

$$\Delta\nu \sim 2 \cdot 10^4 \text{ Гц}.$$

Это средняя величина, которая определяет порядок ширины спектра ЯМР в твердых диамагнитных телах. В жидкостях в результате быстрого движения молекул локальные поля усредняются почти до нуля, поэтому линии в жидкостях очень узкие. Измеренные во многих жидкостях ширины линий оказываются меньше 0,01 Гц (или $\approx 2 \cdot 10^{-6}$ Гс). Время спин-решеточной релаксации T_1 в жидких и твердых телах может меняться в зависимости от разных факторов (температуры, чистоты и структуры образца, наличия парамагнитных примесей) в широких пределах – приблизительно от 10^{-4} до 10^4 с. При коротких временах релаксации и узких линиях ширина спектра может определяться величиной T_1 . Действительно, ядро остается на заданном энергетическом уровне в течение времени $\Delta t \sim T_1$. По соотношению неопределенностей Гейзенберга

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h, \quad (7.1)$$

т.е. $h\Delta\nu\Delta t \geq h$, и ширина линий (в Гц) должна быть равна

$$\Delta\nu \geq 1/\Delta t = 1/T_1. \quad (7.2)$$

Ясно, что даже времена $T_1 \sim 1$ с, не говоря уже о более коротких, могут приводить к серьезному уширению линий в жидкостях. Время поперечной или спин-спиновой релаксации T_2 , характеризующее процессы установления равновесия в спиновой системе в плоскости, перпендикулярной \mathbf{B}_0 , в чистых жидкостях часто бывает одного порядка с T_1 , однако в твердых телах оно, как правило, значительно короче ($\sim 10^{-4} < 10^{-6}$ с). Поэтому в твердых телах ширина линии связана с T_2 соотношением

$$\Delta\nu \approx 1/T_2. \quad (7.3)$$

Обычно для определения T_2 пользуются соотношением, отличающимся от (7.3) числовым коэффициентом

$$\Delta\nu = 1/T_2, \text{ т.е. } T_2 = 1/(2\pi\Delta\nu). \quad (7.4)$$

8. Импульсные методы

В 1950 г. Хан [19] впервые наблюдал сигнал «спинового эха» после импульсного воздействия радиочастотным полем на образец. В современном ЯМР импульсные методы получили большое распространение. Как мы увидим ниже, импульсный и непрерывный способы наблюдения ЯМР в принципе эквивалентны, однако с помощью импульсных методов часто можно получить информацию быстрее, или даже такую, которую невозможно получить, используя непрерывный ЯМР. При воздействии на образец радиочастотного поля резонансной частоты, направленного по оси x' в ВСК, на вектор магнитного момента \mathbf{M} действует эффективное поле $\mathbf{B}_{\text{эф}} = i\mathbf{B}_1$. Поэтому в этой системе \mathbf{M} будет вращаться вокруг оси x' в плоскости $z'y'$ с угловой частотой $\omega_1 = \gamma\mathbf{B}_1$ (см. 5.7). Если \mathbf{B}_1 включить на короткий промежуток времени t_u , то вектор момента повернется на угол $\varphi = \omega_1 t_u = \gamma\mathbf{B}_1 t_u$ (рис. 2).

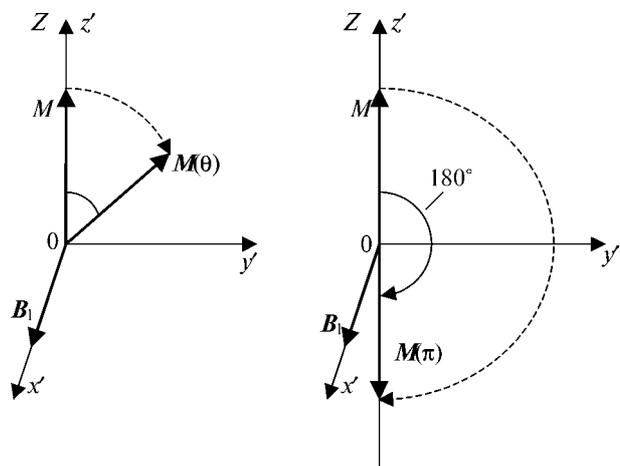


Рис. 2. Движение магнитного момента \mathbf{M} при импульсном воздействии радиочастотного поля

Если длительность импульса выбрать из условия $\square = \omega_1 t_u = \pi$, т.е. $t_u = \pi/\gamma B_1$, то после его окончания момент M будет ориентирован антипараллельно приложенному внешнему полю B_0 . Такой импульс называется 180-градусным или π -импульсом. После воздействия $\pi/2$ -импульса, направленного по оси x' , магнитный момент будет ориентирован параллельно оси y' . В этом случае сразу после выключения B_1 магнитный момент будет покоиться в ВСК. Следовательно, в ЛСК он будет прецессировать с угловой частотой $\omega_0 = -\gamma B_0$, сохраняя ориентацию, перпендикулярную B_0 . Если образец находится в катушке, ось которой лежит в плоскости xu , то в ней будет наводиться эдс. Если бы все спины были независимы и прецессировали с одной частотой, эта эдс оставалась бы постоянной, однако вследствие взаимодействия с окружением различные спины имеют различные частоты. Распределение спинов по частоте имеет, вообще говоря, форму резонансной линии, например подобную приведенной на рис. 3, б. В соответствии с этим происходит «расфазировка» спинов в плоскости xu и сигнал спадает до нуля. Этот процесс может быть описан экспонентой $M_+ = M_0 \exp(-t/T_2)$. Рассмотрим процесс образования спинового эха. После приложения $\pi/2$ -импульса суммарный вектор M , который будем считать для иллюстрации процессом состоящим из трех спинов, направлен по оси y' ВСК. По прошествии времени порядка нескольких T_2 произойдет их расфазировка в плоскости $x'y'$ (рис. 3 а, б).

Будем считать, что спин 2 прецессирует с ларморовской частотой $\omega_0 = \gamma B_0$, а спины 1 и 3 – с частотами $\omega_1 > \omega_0 > \omega_3$. Если теперь через время τ подать π -импульс, то это приведет к повороту

каждого из векторов на 180° вокруг оси x' . В результате, как видно из рис. 2, в, расположение векторов поменялось на обратное: «впереди» оказался наиболее «медленный» вектор, а наиболее «быстрый» – «сзади». Нетрудно сообразить, что при такой ситуации векторы вновь сфазированы через время 2τ от начала цикла, давая сигнал эха, как это показано на рис. 4.

Карр и Парселл [20] предложили подавать π -импульсы через время τ , 3τ , $(2n-1)\tau$; при этом импульсы эха будут возникать через $t = 2\tau$, 4τ , $\dots, 2n\tau$. Их амплитуда будет спадать по экспоненте с «истинным» временем поперечной релаксации T_2 , которое можно таким образом определить (см. рис. 4).

Отметим, что поскольку после 180-градусного импульса ядерная намагниченность антипараллельна B_0 , то это состояние по аналогии с (4.7) может быть описано с помощью отрицательной спиновой температуры. При этом отрицательной спиновой температуре соответствует не более «холодное», а более «горячее» состояние, так как для того, чтобы перевести систему спинов с бесконечной температурой в состояние с отрицательной температурой, ей нужно сообщить дополнительную энергию.

9. Связь импульсных и непрерывных методов наблюдения ЯМР. Фурье-спектроскопия

В 1957 г. Лоу и Норберг [21] показали, что эволюция спиновой системы, развивающейся во времени после начального $\pi/2$ -импульса под действием внешнего магнитного поля и внутренних локальных полей в твердом теле, связана фурье-преобразованием (ФП) со спектром поглощения

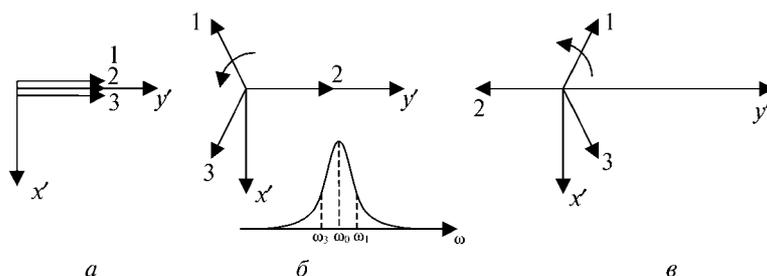


Рис. 3. Схема формирования спинового эха: а – после $\pi/2$ -импульса, б – спустя некоторое время, в – после π -импульса

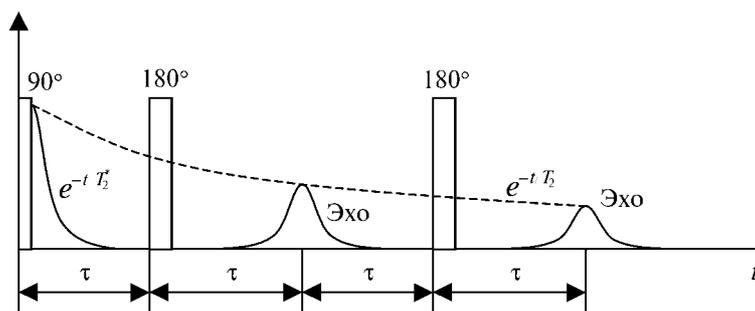


Рис. 4. Последовательность Кара–Парселла формирования спинового эха

ЯМР, полученным при стационарном облучении образца и медленном прохождении через резонанс. Таким образом, появилась возможность регистрировать спектры ЯМР твердых тел, наблюдая сигнал от спиновой системы после $\pi/2$ -импульса, так называемый «сигнал свободной прецессии» (ССП), и производя затем его фурье-преобразование.

При отсутствии релаксационных процессов независимые спины после воздействия $\pi/2$ -импульса должны прецессировать на одной частоте, поэтому зависимость M_y от времени может быть записана в виде

$$M_{\perp}(t) = M_0 e^{i\omega_0 t}. \quad (9.1)$$

В реальных случаях в образце имеется разброс ларморовских частот; при этом, как мы видели выше, резонансная кривая может быть описана нормированной функцией формы линии $g(\omega)$ так, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega = 1. \quad (9.2)$$

Если сделать $\pi/2$ -импульс достаточно коротким, выбрав большое поле B_1 так, чтобы

$$\gamma B_1 = \omega_1 \gg \Delta\omega, \quad (9.3)$$

где $\Delta\omega$ – ширина резонансной кривой, то за время действия импульса «разбегание» спинов мало, и можно считать, что все спины после импульса направлены по оси y' . Однако после выключения радиочастотного поля вместо (9.1) для зависимости M_{\perp} от времени нужно писать

$$M_{\perp}(t) = M_0 \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{i\omega t} d\omega = M_0 G(t), \quad (9.4)$$

где

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

– фурье-преобразование функции формы линии $g(\omega)$. Функция $G(t)$, которая иногда называется также функцией релаксации, полностью характеризует спад сигнала свободной прецессии (ССП) $M_{\perp}(t)$ после 90-градусного импульса. Обратное преобразование Фурье позволяет найти функцию формы линии $g(\omega)$ по известному (из эксперимента) СПП:

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi M_0} \int_{-\infty}^{\infty} M_{\perp}(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (9.5)$$

Таким образом, выражения (9.4) и (9.5) свидетельствуют об эквивалентности временного (импульсного) и спектрального подходов: зная функцию $G(t)$, мы можем восстановить спектр $g(\omega)$ и, наоборот, по известному спектру можно вычислить СПП.

10. Квантовомеханическое описание основных явлений ЯМР

До сих пор при рассмотрении различных аспектов ЯМР, за исключением раздела 2, мы пользовались классическим описанием явления. Однако, как показано, например, в [16], полученные с помощью классического описания результаты фактически совпадают с результатами, полученными на основании строгих квантовомеханических расчетов.

В простейшем случае невзаимодействующих спинов не представляет труда найти собственные значения квантовомеханического гамильтониана, определяющие уровни энергетического спектра системы. В реальных случаях этот гамильтониан, помимо членов, ответственных за взаимодействие спинов с магнитным полем (постоянным и переменным), может включать в себя целый ряд других членов. Основные из них для ядер со спином $I = 1/2$: H_d – гамильтониан прямого диполь-дипольного магнитного взаимодействия, который, в свою очередь, может быть разбит на гамильтонианы гомоядерного H_{dII} и гетероядерного H_{dIS} взаимодействий.

Ядра, имеющие спин $I > 1/2$, обладают квадратным моментом, взаимодействующим с градиентом электрического поля в месте локализации этого ядра. Оператор энергии этого взаимодействия $H_{кв}$ может вносить весьма существенный вклад в общий гамильтониан. Электроны, окружающие ядро, «экранируют» внешнее магнитное поле, вызывая сдвиг ларморовой частоты – так называемый химический сдвиг, поскольку электронное экранирование зависит от места, занимаемого резонирующими ядрами в молекуле. Соответствующий гамильтониан $H_{\sigma} = \gamma \hbar B_0 \sum_j \sigma_j I_{zj}$, где σ_j – константа экранирования. Ядерные магнитные моменты могут взаимодействовать не непосредственно, а косвенным образом, поляризуя электронные оболочки атомов и передавая эту поляризацию на соседние ядра. Такое косвенное спин-спиновое взаимодействие, называемое также скалярным, описывается членом вида $H_j = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j$, где J_{ij} – константа спин-спинового взаимодействия.

В принципе могут быть учтены и другие виды взаимодействий, например спин-решеточное взаимодействие ядерных спинов, взаимодействие ядерных спинов с неспаренными электронами парамагнитного вещества, взаимодействие с электронами проводимости в металлах (найтовский сдвиг), спин-вращательное взаимодействие [18].

Таким образом, основной гамильтониан реальной системы, находящейся под действием постоянного и переменного магнитных полей, можно записать в виде

$$H = H_z + H_d + H_{кв} + H_{пр} \quad (10.1)$$

где $H_Z = -\gamma \hbar B_0 I_z - \gamma \hbar B_1 I_x \sin \omega_0 t$ и $H_{пр}$ – прочие члены взаимодействия.

Гамильтониан (10.1) можно также разбить на две части, характеризующие взаимодействие спинов с внешними (зеemanовское взаимодействие) и с внутренними полями:

$$H = H_Z + H_{внутр},$$

где $H_{внутр}$ – все другие члены гамильтониана (10.1), кроме H_Z .

Перечисленные виды внутренних взаимодействий существуют во всех агрегатных состояниях вещества – жидком, твердом и газообразном, однако характер и величина этих взаимодействий существенно зависят от состояния вещества [22]. Так, в твердом теле все члены гамильтониана $H_{внутр}$ могут быть представлены в тензорном виде, поскольку все перечисленные взаимодействия носят анизотропный характер. В жидкости вследствие быстрого движения молекул взаимодействия H_d и $H_{кв}$ усредняются до нуля, а вместо тензорных характеристик химического сдвига и косвенного спин-спинового взаимодействия остаются лишь скалярные величины. Таким образом, информация, которая может быть получена с помощью ЯМР при исследовании твердых тел, в принципе гораздо богаче, чем при исследовании жидкостей. Однако ЯМР-спектроскопия жидкостей развивалась до последнего времени гораздо быстрее из-за доступности и наглядности усредненных значений химических сдвигов различных ядер и констант спин-спинового взаимодействия между ними. Грандиозные массивы соответствующих экспериментальных данных, накопленных с помощью ЯМР-спектроскопии жидкостей, принесли и продолжают приносить очень большую пользу в различных областях химии, биологии, медицины. Но в последние 20–25 лет достигнут значительный прогресс в «упрощении» спектров твердых тел и извлечении из них обширной, весьма ценной информации. Современные многоимпульсные методики ЯМР твердого тела позволяют эффективно подавлять одни виды взаимодействия, позволяя наблюдать другие, несущие ценную информацию об исследуемых системах. Например, эффективное подавление гомоядерного дипольного взаимодействия с протонами позволяет наблюдать косвенное диполь-дипольное взаимодействие, например между ядрами углерода ^{13}C , при прочих условиях скрытое более сильным прямым диполь-дипольным взаимодействием с протонами [23–27].

В принципе квантово-механический расчет спектра ЯМР, если написан гамильтониан системы с учетом реальных взаимодействий спинов, сводится к вычислению спектра собственных значений гамильтониана (системы энергетических уровней) и вероятностей переходов между этими

уровнями, определяющих интенсивности отдельных линий в спектре. Хотя принципиальный путь решения этих задач хорошо известен – с его описанием можно познакомиться в любом руководстве по квантовой механике (см., например, [17]), – практическая его реализация сталкивается в ряде случаев с известными трудностями. Применительно к различным ситуациям в ЯМР твердого тела и ЯМР жидкостей конкретные способы расчета спектров описаны в ряде монографий [5, 6, 8] и учебников [16, 28].

При исследовании и разработке новых многоимпульсных последовательностей широкое распространение приобрел метод описания с помощью матрицы плотности, описанный далее. Наряду с классическими аналитическими подходами к описанию ЯМР экспериментов, широкое распространение приобрели также численные методы расчета спектров. Более подробно эффективные численные методики применительно к ЯМР твердого тела описаны в ряде недавних публикаций [29–34].

11. Матрица плотности и ее применение к расчету спектров ЯМР

Сигнал ЯМР обычно регистрируется с помощью катушки, ось которой перпендикулярна B_0 и направлена по оси x (или y) лабораторной системы координат (ЛСК). Наводимая в катушке эдс равна скорости изменения полного магнитного потока Φ через катушку. Поскольку Φ пропорционален ядерной намагниченности M_x , изменяющейся по закону $M_x = M_{x0} \sin \omega t$, то без учета фазы возникающая эдс ε

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt} = k' \frac{dM_x}{dt} = kM_x, \quad (11.1)$$

где k и k' – постоянные.

Ядерная намагниченность M_x есть среднее значение оператора макроскопического магнитного момента $\langle M_x \rangle$. Среднее значение физической величины f , которой соответствует оператор \hat{f} , выражается, как известно [16, 17], в виде

$$\langle \hat{f} \rangle = \int \psi^* \hat{f} \psi dq = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{f} \psi_n dq = \sum_{m,n} c_m^* c_n f_{mn}(t), \quad (11.2)$$

где

$$\psi = \sum c_n \psi_n \quad (11.3)$$

– разложение произвольной волновой функции по волновым функциям стационарных состояний. Матричный элемент, соответствующий переходу из состояния m в состояние n

$$\int \psi_m^* \hat{f} \psi_n dq = (m|\hat{f}|n) = f_{mn}(t). \quad (11.4)$$

Как видно из (11.4), для вычисления среднего значения какой-либо величины достаточно знать

произведения $c_m^* c_n$, а не сами величины c_m и c_n по отдельности. Запишем (11.4) в виде

$$\langle f \rangle = \sum_{m,n} \rho_{mn} f_{mn}(t), \quad (11.5)$$

где ρ_{mn} – матричные элементы статистического оператора ρ – матрицы плотности.

Использование формализма матрицы плотности особенно удобно при расчете различных воздействий на спиновую систему, когда она эволюционирует с течением времени. Выпишем основные соотношения для матрицы плотности и ее матричных элементов [16, 35]. Изменение ρ во времени определяется уравнением Неймана

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathbf{H}, \rho] = H\rho - \rho H, \quad (11.6)$$

где $[\mathbf{H}, \rho]$ – коммутатор матрицы плотности с гамильтонианом системы. Среднее значение любой физической величины, представляемой оператором f , определяется как

$$\langle f \rangle = \text{Sp}(\rho f),$$

где Sp – след матрицы, равный сумме ее диагональных элементов. Решением уравнения (11.6) будет

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^{-1}(t), \quad (11.7)$$

где $\rho(0)$ – матрица плотности при $t=0$, а $U = \exp\{(-i/\hbar)\mathbf{H}t\}$.

Для зависящих от времени матричных элементов показано [16, 35], что

$$\rho_{mn}(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t\right]\rho_{mn}(0). \quad (11.8)$$

Напишем теперь выражение для оператора матрицы плотности в явном виде (см. [16], с. 180):

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-H/kT} = \frac{e^{-H/kT}}{\text{Sp}(e^{-H/kT})}, \quad (11.9)$$

где Z – статистическая сумма:

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/kT). \quad (11.10)$$

Теперь мы можем рассчитать сигнал после импульсного воздействия на вещество. Пусть импульс длительности $t_{\text{и}}$ с частотой $\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0$ воздействует на спиновую систему, обладающую диполь-дипольным взаимодействием с гамильтонианом \mathbf{H}_d . Тогда гамильтониан задачи

$$H = H_Z + H_d + H_1(t), \quad (11.11)$$

где $H_1(t) = \gamma \mathbf{B}_1 h \mathbf{I}_x \cos \omega t$. Во время действия импульса радиочастотного поля для вычисления $\rho(t)$ нужно, в принципе, использовать гамильтониан, зависящий от времени. Если взять, например, $\pi/2$ -импульс с малым $t_{\text{и}} = \pi/2\gamma \mathbf{B}_1$ (большое \mathbf{B}_1),

то в полном гамильтониане можно пренебречь членами, которые не коммутируют с H_Z или с $\mathbf{H}_1(t)$. Это эквивалентно предположению, что вследствие малой длительности импульса его спектр намного шире разброса ларморовских частот за счет диполь-дипольного взаимодействия. Таким образом, в течение действия импульса мы имеем

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_1 t\right) \rho(0) \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_1 t\right), \quad (11.12)$$

где H_1 определен выражением (11.11).

Вычисление $\rho(t)$ с гамильтонианом, зависящим от времени, может быть, вообще говоря, достаточно сложным, однако в нашем случае легко показать, что [8]

$$\rho(t) = I_z \cos \alpha - I_y \sin \alpha, \quad (11.13)$$

где α – угол поворота намагниченности под действием импульса: $\alpha = \gamma \mathbf{B}_1 t_{\text{и}}$. При $\alpha = \pi/2$ после окончания действия импульса $\rho(t) = -I_y$, т.е. действие импульса сводится просто к повороту намагниченности в плоскость xy .

После прекращения импульса гамильтониан уже не зависит от времени, что сильно упрощает вычисления эволюции матрицы плотности. Например, если на систему, находившуюся первоначально в равновесном состоянии с матрицей плотности $\rho(0)$, произведено воздействие двумя импульсами с интервалом τ между ними, то после окончания действия второго импульса можно найти

$$\rho(t) = U_{IV} U_{III} U_{II} U_I \rho(0) U_I^{-1} U_{II}^{-1} U_{III}^{-1} U_{IV}^{-1}, \quad (11.14)$$

где индексы I и III при унитарных операторах [см. (11.7)] относятся к периоду действия импульсов, II – к интервалу между импульсами и IV – после действия второго импульса.

Вычислив затем среднюю намагниченность в плоскости xy

$$\langle \mathcal{M}(x, y) \rangle = \text{Sp}[\rho(t), \mathcal{M}x, y], \quad (11.15)$$

найдем сигнал в приемной катушке

$$\varepsilon = S(t) = k \langle \mathcal{M}(x, y) \rangle = k \text{Sp}[\rho(t) \mathcal{M}_{x,y}]. \quad (11.16)$$

Можно отметить, что подробное описание применения формализма матрицы плотности для расчета спектров ЯМР при химическом обмене рассмотрено в книге Дж. Каплана и Г. Френкеля [36].

12. Молекулярная подвижность и спектры ЯМР

Применение ядерного магнитного резонанса для исследования внутренней подвижности в кристаллах открыло ряд новых возможностей для изучения свойств твердых тел. Современные теоретические представления свидетельствуют о том,

что существует непосредственная связь внутрикристаллической подвижности (колебаний, диффузии, внутреннего вращения или реориентации атомов, молекул, молекулярных групп) с фундаментальными вопросами физики твердого состояния. С другой стороны, многие практически важные характеристики твердых тел – диэлектрическая проницаемость, пластичность, теплоемкость, фазовые переходы и др. – также тесно связаны с наличием внутренней подвижности. Для получения информации о молекулярной подвижности существует ряд экспериментальных методов. Среди этих методов ЯМР, несомненно, занимает видное место. К его достоинствам относятся сравнительная легкость получения результатов в широком интервале температур, принципиальная возможность получения информации, касающейся всех перечисленных видов внутренней подвижности, чувствительность к очень медленным движениям (единицы и даже доли Гц). Неслучайно, поэтому, что появление ЯМР дало новый толчок к экспериментальному изучению и осмыслению физики твердого состояния при наличии внутренних движений.

Уже вскоре после открытия ЯМР стало ясно, что ширина и форма спектров теснейшим образом связаны с подвижностью ядер. При достаточно быстрых движениях ядер усреднение локальных полей приводит, вообще говоря, к сужению спектров ЯМР и изменению их формы.

Основы теории влияния подвижности ядер на спектры ЯМР были заложены в фундаментальной работе Бломбергена, Парселла и Паунда (БПП) [37]. В твердых телах молекулы или группы атомов при достаточно низких температурах занимают одно из положений, соответствующих минимуму потенциальной энергии, совершая при этом лишь небольшие колебания внутри потенциальной ямы. С повышением температуры энергия колебаний возрастает, что приводит к возрастанию для молекулы вероятности преодолеть потенциальный барьер и перейти в другое равновесное положение путем поворота на некоторый угол (реориентационное движение) или путем трансляции (диффузионное движение). В большинстве случаев такой процесс можно описать одним временем корреляции τ_c , характеризующим среднее время жизни молекулы в данном состоянии. Число молекул, обладающих достаточной энергией для преодоления потенциального барьера V_0 , растет с температурой, и обычно τ_c меняется как

$$\tau_c = \tau_0 \exp(V_0/kT), \quad (12.1)$$

где τ_0 – постоянная; можно ввести также корреляционную частоту движения в соответствии с условием

$$2\pi\nu_c\tau_c = 1. \quad (12.2)$$

Тогда

$$\nu_c = \nu_0 \exp(-V_0/kT), \quad (12.3)$$

где

$$2\pi\nu_0\tau_0 = 1. \quad (12.4)$$

Как показано в [37], если скорость движения достаточно высока, так что

$$\nu_c \geq \Delta\nu \quad (\tau_c \leq T_2), \quad (12.5)$$

где $\Delta\nu = \gamma\Delta B_0/2\pi$ – ширина линии для жесткой решетки, то спин «чувствует» среднее по времени локальное поле. Это среднее поле, вообще говоря, меньше, чем локальное поле для жесткой решетки, поэтому при наличии быстрых движений, удовлетворяющих условию (12.5), спектр ЯМР сужается.

13. Методы получения спектров высокого разрешения ЯМР в твердом теле

13.1. Вращение образца под «магическим» углом

Исторически первым методом получения спектров высокого разрешения в твердом теле за счет усреднения диполь-дипольного взаимодействия явилось осуществленное Эндрю [38] и Лоу [39] макроскопическое вращение образца под «магическим углом» (ВМУ) [18, 40].

Если система спинов испытывает слабые, по сравнению с зеемановским, взаимодействия, то ее спектр будет лежать в окрестности ларморовской частоты $\omega_0 = \gamma B_0$. Структура такого спектра зависит от гамильтониана \mathbf{H} системы, а его ширину можно оценить, выразив его «величину», обозначаемую $||\mathbf{H}||$, в единицах частоты. Если \mathbf{H} меняется с периодом $\tau = 1/\nu$, то меняется и структура спектра. Тогда, если выполняется условие быстрого движения, аналогичное (12.5), $\tau < T_2$ или $\nu > \Delta\nu$, спектр может быть описан не зависящим от времени средним гамильтонианом $\langle \mathbf{H} \rangle$. В общем случае $||\langle \mathbf{H} \rangle|| < ||\mathbf{H}||$, что позволяет говорить об эффективном сужении спектра и возможном «выключении» некоторых составляющих гамильтониана и выделении других интересующих нас его компонент.

Диполь-дипольное ядерное взаимодействие несет полезную информацию о расположении ядерных спинов в кристаллах, что является основой применения ЯМР в структурных исследованиях. Однако это же взаимодействие в ряде случаев оказывается вредным, так как вследствие своей сравнительно большой величины оно маскирует более слабые эффекты, например химический сдвиг и скалярное спин-спиновое взаимодействие. В связи с этим в ЯМР уже сравнительно давно разрабатывались различные методы сужения линий, обеспечивающие возможность получения «высокого разрешения» в твердых телах. Среди таких методов можно назвать быстрое вращение образца под магическим углом [39, 41,

42], эксперимент Ли–Гольдбурга [43] и предложенные Уо и Мэнсфилдом методы импульсного сужения линий в твердых телах [44–48]. Основой всех этих методов является то, что междуядерное диполь-дипольное взаимодействие периодически меняется со временем так, что в среднем за период оно усредняется до нуля.

Разработанные группой Уо конкретные методики усреднения позволяют усреднить в гамильтониане H часть H_d , соответствующую диполь-дипольным взаимодействиям, оставив гораздо меньшие по величине его части, описывающие химический сдвиг, спин-спиновое взаимодействие и др.

Спектр ЯМР системы спинов, подверженной диполь-дипольному ядерному взаимодействию, определяется секулярной, т.е. усредненной по времени частью гамильтониана H_d , которая для спинов одного типа может быть записана в виде [8, 49]

$$H_d^0 = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \sum_{j>k} r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) (I_j I_k - 3 I_{zj} I_{zk}), \quad (13.1)$$

где r_{jk} – вектор, соединяющий ядра (спины) j и k , θ_{jk} – угол между векторами r_{jk} и B_0 , $I_j I_k$, I_{zj} , I_{zk} – операторы спинов и их z -проекции.

Определяемый гамильтонианом (13.1) спектр ЯМР для двухспиновой системы, когда ядра в твердом теле собраны в изолированные друг от друга пары, например протоны молекул воды в кристаллогидратах, был впервые рассчитан Пейком [50]. Спектр такой системы имеет вид

$$B_{0рез} = B_0 \pm b_{лок} = B_0 \pm (3/2) \mu r_{12}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{12} - 1), \quad (13.2)$$

где B_0 – резонансное значение поля для изолированных ядер, индексы 1, 2 нумеруют ядра пары, θ_{12} – угол между направлением магнитного поля B_0 и межъядерным вектором r_{12} .

Как видно из формулы (13.2), спектр двухспиновой системы представляет собой дублет, компоненты которого расположены симметрично относительно значения B_0 , а расстояние между ними равно

$$\Delta B = (3/2) \mu r_{12}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{12} - 1). \quad (13.3)$$

Максимальное расстояние между компонентами, когда $\theta_{12} = 0$, составит

$$\Delta B = 3 \mu r_{12}^{-3}, \quad (13.3 \text{ а})$$

что для молекул воды в кристаллогидратах равно примерно 21 Гаусс.

В экспериментах с вращением образца под «магическим углом» θ_{jk} , соответствующим условию $(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) = 0$, дипольные взаимодействия, как это видно из (13.1), усредняются до нуля.

Можно показать, что при быстром вращении образца ВМУ действует подобным образом и на многие другие виды анизотропных взаимодей-

ствий в твердых телах, редуцируя прямое дипольное взаимодействие (гомо- и гетероядерное), анизотропию экранирования (химический сдвиг), найтовский сдвиг в металлах, косвенное спин-спиновое взаимодействие, электрическое квадрупольное взаимодействие.

Таким образом, ВМУ часто дает возможность получать спектры высокого разрешения в твердых телах, подобные спектрам жидкостей, что сильно повышает их информативность и представляет особую ценность при исследовании поликристаллических и аморфных образцов [40].

13.2. Импульсное преобразование спектра

Импульсными методами, воздействуя на ориентацию спинов, можно усреднить вторую скобку в (13.1) [44–47]. Одна из первых программ для импульсного сужения, так называемый четырехимпульсный цикл WHN-4 (WHN соответствует начальным буквам фамилий Waugh, Haeberlen, Huber), представлена на рис. 5.

Здесь P_x, P_{-x}, P_{-y}, P_y – $\pi/2$ -импульсы, у которых сдвиг фазы радиочастотного поля составляет 0, 180, 270, 90°. Как ясно из описания поведения системы спинов при импульсных воздействиях, (см. раздел 5), после P_x -импульса, у которого радиочастотное поле направлено вдоль оси x' ВСК, все спины будут ориентированы по направлению оси y' этой системы. Следующий импульс – P_{-x} , у которого радиочастотное поле направлено антипараллельно оси x' , возвращает намагниченность по направлению оси z , параллельной внешнему полю B_0 . Затем спины импульсом P_{-y} поворачиваются параллельно оси x' , а импульсом P_y вновь возвращаются к ориентации вдоль оси z . Этот цикл, длительность которого t_c (рис. 5), периодически повторяется.

Рассмотрим поведение системы спинов за один период. Средний гамильтониан за время t_c при указанных на рисунке интервалах между импульсами имеет вид

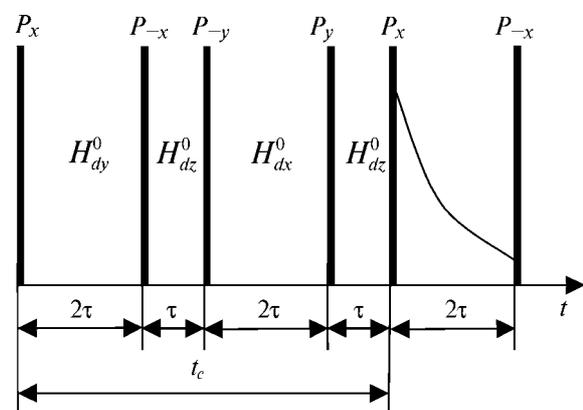


Рис. 5. Схема четырехимпульсного цикла WHN-4 для сужения линий в твердом теле

$$\bar{H}_d^0 = 1/3 (H_{dx}^0 + H_{dy}^0 + H_{dz}^0). \quad (13.4)$$

Отсюда следует, что средний гамильтониан \bar{H}_d^0 за время цикла обращается в нуль. Как показано в [51], химический сдвиг при этом остается, уменьшаясь по величине в $\sqrt{3}$ раз.

Для осуществления цикла, кроме того, требуется большая мощность и высокая однородность РЧ поля. Для устранения этих и других недостатков цикла WHN-4 были предложены десятки вариантов различных последовательностей [10, 48, 49, 52–58], позволяющих получить спектры высокого разрешения твердых тел. В частности, методом импульсного сужения получено много данных о химсдвигах в спектрах твердых тел, которые приведены в работах [59, 60], а также в монографиях Меринга и Хеберлена [22].

Импульсная последовательность WHN-4 явилась родоначальником целого ряда новых методик [61]. Одна из проблем, связанных с последовательностью WHN-4, заключается в том, что усредняя до нуля средний гамильтониан, рассчитанный за период t_c

$$\langle H^0 \rangle = \int_{t=0}^{t_c} H(t) dt \quad (13.5)$$

эта последовательность неспособна усреднить поправку первого порядка к нему, выражаемому формулой

$$\langle H^1 \rangle = \int_{t_1=0}^{t_c} \int_{t_2=0}^{t_1} [H(t_2), H(t_1)] dt_2 dt_1. \quad (13.6)$$

Было показано, что импульсные последовательности, в которых базовый четырехимпульсный блок WHN-4 повторяется с общим сдвигом фазы, оказываются способными решить эту проблему [22, 51, 57, 58, 62, 63]. Более сложные импульсные последовательности способны усреднить до нуля и поправки более высокого порядка.

Другой способ усреднения гомоядерного дипольного взаимодействия был предложен Ли и Гольдбургом [43]. В этом случае подавление достигается путем применения внерезонансного облучения образца мощным радиочастотным полем. Для достижения полного подавления сдвиг частоты от резонанса и величина радиочастотного поля должны быть связаны соотношением

$$\omega_1/\omega_0 = \text{tg } \theta_M = \sqrt{2}. \quad (13.7)$$

В этих условиях во вращающейся системе координат, связанной с внерезонансным облучением, вектор намагниченности прецессирует вокруг оси, наклоненной под магическим углом $\theta_M = 54,7^\circ$ к направлению внешнего магнитного поля. Так же, как и для последовательности WHN-4, химический сдвиг уменьшается по величине в $\sqrt{3}$ раз. Подобно WHN-4, простой метод Ли–

Гольдбурга не способен усреднить до нуля первую поправку к среднему дипольному гамильтониану. Для преодоления этой трудности был предложен модифицированный эксперимент Ли–Гольдбурга с переключением частоты [64, 65]. В этом методе непрерывное облучение разбивается на серию коротких блоков. Каждый блок включает два импульса на частоте, смещенной от резонансной частоты ЯМР на величину $+\Delta\omega_0$ и $-\Delta\omega_0$, т.е. по обе стороны от центра спектра. Наибольшая эффективность гомоядерной развязки достигается, когда длительность каждого импульса τ_u выбрана так, чтобы вектор намагниченности совершал полный оборот вокруг наклоненного эффективного поля:

$$\tau_u = 2\pi/\omega_n, \quad (13.8)$$

где

$$\omega_n = (\omega_1^2 + \omega^2)^{1/2} \quad (13.9)$$

эффективная величина частоты прецессии при внерезонансном облучении.

Недавно был также предложен вариант этого эксперимента, в котором вместо внерезонансного облучения используется облучение на частоте ЯМР резонанса с фазой, изменяющейся по линейному закону [66–68].

Третий тип методик импульсного подавления гомоядерного взаимодействия основан на импульсной последовательности «магического эха» (см. раздел 21). В работе Рима и др. [69] было показано, что применение специально сконструированной импульсной последовательности может обратить временную эволюцию когерентного спинного состояния, вызванного гомоядерным диполь-дипольным взаимодействием. Таким образом, влияние дипольного взаимодействия может быть подавлено и открывается возможность получения спектров высокого разрешения. Изначально предложенная методика включала большое количество импульсов и была высоко требовательна к величине и однородности радиочастотного поля. В дальнейшем она была развита и доработана в [70–73]. В литературе эти методы иногда называют методами, основанными на последовательности «сэндвича» магического эха. Достоинством этого типа импульсного сужения, к которому относятся последовательности TREV-8 [70] и MSHOT-3 [72, 73], является то, что под действием среднего гамильтониана химического сдвига вектор намагниченности вращается вокруг направления внешнего магнитного поля. В случае WHN-4 и эксперимента Ли–Гольдбурга вращение происходит вокруг наклоненной оси, что приводит к возникновению нежелательных артефактов на спектре ЯМР. К недостаткам методик TREV-8 и MSHOT-3 следует также отнести существенное уменьшение химического сдвига с коэффициентом, равным 0,3–0,4.

Экспериментальные факторы, такие как неоднородность РЧ поля в объеме образца, фазовые и амплитудные погрешности в РЧ импульсах могут привести к существенному ухудшению эффективности подавления [22, 74, 75]. Частично преодолеть эти сложности позволяют методы, основанные на прямой компьютерной оптимизации импульсной последовательности. В качестве параметров для оптимизации использовались фазы импульсов в непрерывной серии, а в качестве функции отклика – либо компьютерная модель [76], либо напрямую экспериментальный спектр ЯМР [77].

Следует сказать, что зачастую импульсное сужение используется совместно с вращением под магическим углом. Если частота ВМУ много меньше частоты РЧ поля, то ВМУ не ухудшает эффективности импульсного сужения [78]. В то же время ВМУ способно подавить прочие источники уширения в ЯМР твердого тела, такие как анизотропия химического сдвига. Метод комбинированного импульсного сужения и ВМУ (Combined Rotation and MultiPulse Spectroscopy, CRAMPS) [79] позволяет получать спектры ЯМР, несущие информацию исключительно об изотропных взаимодействиях, таких как химический сдвиг и не прямое диполь-дипольное взаимодействие, подавляя анизотропную часть взаимодействий. Следует также упомянуть об импульсных методах, в которых импульсные последовательности синхронизированы с ВМУ для подавления ряда взаимодействий [80].

14. ЯМР редких спинов

Другим важнейшим «прорывом фронта», открывшим новые области в ЯМР твердого тела, явился разработанный Уо и Пайнсом [81] в начале семидесятых годов метод получения спектров высокого разрешения редких изотопов, что дало возможность проводить исследования ЯМР в твердом теле практически у всех элементов периодической системы. Многочисленные эксперименты, выполненные этим методом, также нашли достаточно подробное отражение в монографиях [18, 22, 82] и статьях [11, 13, 14].

Рассмотрим систему, в которой имеются спины двух сортов, I и S , причем благодаря химическому или изотопному разбавлению число спинов I значительно превышает число спинов S . Такая ситуация встречается, например, в органических соединениях, где в качестве распространенных спинов выступает ^1H , а в качестве редких – ^{13}C .

Ясно, что если мы хотим наблюдать ЯМР редких спинов, то мы должны считаться по крайней мере с двумя проблемами: с недостатком чувствительности, поскольку спинов S в образце очень

мало, и с тем, что резонансные линии редких спинов обычно сильно уширены за счет диполь-дипольного взаимодействия с распространенными спинами I , имеющими обычно большое гиромагнитное отношение. Это дипольное уширение может быть устранено путем сильного облучения распространенных спинов на резонансной частоте $\omega_I = \gamma_I B_0$. Проблема чувствительности решается, в принципе, путем использования идеи Хартмана и Хана [83] о возможности приведения в «тепловой контакт» спинов I и S в ВСК при выполнении условия

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S}. \quad (14.1)$$

Сейчас известно большое число способов практической реализации изложенных выше принципов для наблюдения резонанса редких спинов. Подробный их разбор приведен в превосходной обзорной статье Пайнса, Гибби и Уо [81].

Не вдаваясь в детали, мы изложим здесь лишь один из этих способов, предложенный авторами [81] в работе [84], достаточно простой и удобный, с помощью которого выполнено большинство исследований резонанса редких спинов в твердых телах. При помещении образца в магнитное поле B_0 система спинов I спустя время порядка T_{1I} приобретает ядерную намагниченность

$$M_I^{(0)} = C_I B_0 / T_L, \quad (14.2)$$

где C_I – постоянная Кюри, а T_L – температура решетки. Затем подается серия импульсов, ориентирующих спины I в ВСК по направлению B_{1I} . При этом при достаточно большом T_{1I} намагниченность $M_I^{(0)}$ не успевает сильно измениться за время первого $\pi/2$ -импульса, поэтому можно записать закон Кюри в ВСК в виде

$$M_I^{(0)} = C_I B_{1I} / T_\gamma, \quad (14.3)$$

где T_γ – температура в ВСК. Из (2.45) и (2.46) имеем

$$T_\gamma / T_L = B_1 / B_0. \quad (14.4)$$

Уравнение (14.4) показывает, что система спинов I в ВСК сильно охлаждена, поскольку $B_1 \ll B_0$. Затем система спинов S вводится в «тепловой контакт» с системой I путем подачи радиочастотного поля на резонансной частоте спинов S , т.е. $\omega_S = \gamma_S B_0$, и амплитудой B_{1S} , установленной в соответствии с условием Хартмана–Хана (14.1). Если это условие выполнено, то происходят интенсивные взаимные перевороты (процесс «флип-флоп») спинов I и S , при этом энергия всей системы сохраняется, и она быстро приходит к состоянию термодинамического равновесия. В результате такого контакта с холодной системой спинов I система S охлаждается, что означает установление в ней известной степени порядка в виде намагниченности вдоль B_{1S} . В то же время система

I несколько нагревается (падает ее намагниченность), но этот нагрев незначителен, так как спины S являются редкими и теплоемкость этой системы значительно меньше теплоемкости системы спинов I . Затем поле B_{1S} выключается и наблюдается спад свободной прецессии (ССП) спинов S при продолжающемся воздействии на спины I одной из импульсных последовательностей для подавления гетероядерного диполь-дипольного взаимодействия. При этом ССП редких спинов накапливаются, и после фурье-преобразования мы получаем с хорошей интенсивностью спектр высокого разрешения редких спинов. Для повышения разрешения спектров ЯМР редких ядер и подавления таких анизотропных взаимодействий, как анизотропия химического сдвига, описанный метод кросс-поляризации комбинируют с вращением под магическим углом [85].

15. Двумерная Фурье-спектроскопия

Следующий важный этап в развитии ЯМР высокого разрешения в твердых телах связан с введением в практику двумерной (2М) фурье-спектроскопии. Впервые идею этого метода выдвинул Джинер в 1971 г. [86], однако практическое воплощение, применительно к твердым телам, она нашла лишь в 1976 г., когда одновременно появились работы трех независимых групп – Липпмаа [87], Уо [88, 89] и Вега–Вогана [90].

Двумерная фурье-спектроскопия часто позволяет радикальным образом повысить разрешающую способность и выделение различных взаимодействий в спектрах ЯМР.

Применительно к твердому телу, когда в образце присутствуют одновременно, например, ядра ^{13}C и ^1H , химсдвиг на ядрах углерода может маскироваться диполь-дипольным взаимодействием ^{13}C – ^1H так, что в обычном одномерном представлении углеродный спектр является принципиально неразрешимым. 2М-спектроскопия позволяет разделить химсдвиг и дипольное взаимодействие и разнести их по разным осям. Наглядный пример такого разделения представлен на рис. 6, взятом из работы [91]. В верхней части этого рисунка представлен обычный одномерный спектр (являющийся проекцией двумерного спектра на ось ω_2). Видно, что в одномерном спектре диполь-дипольное взаимодействие протонов с углеродом в метиленовой группе CH_2 проявляется лишь в некотором уширении соответствующей линии.

В то же время в двумерном спектре вдоль оси ω_1 четко выделяется гетероядерное дипольное взаимодействие ^{13}C – ^1H с двумя неэквивалентными в данной ориентации монокристалла атомами водорода. Как видно из рисунка, ядра ^{13}C других групп, в которых нет близлежащих протонов, представлены, как и в одномерном спектре, оди-

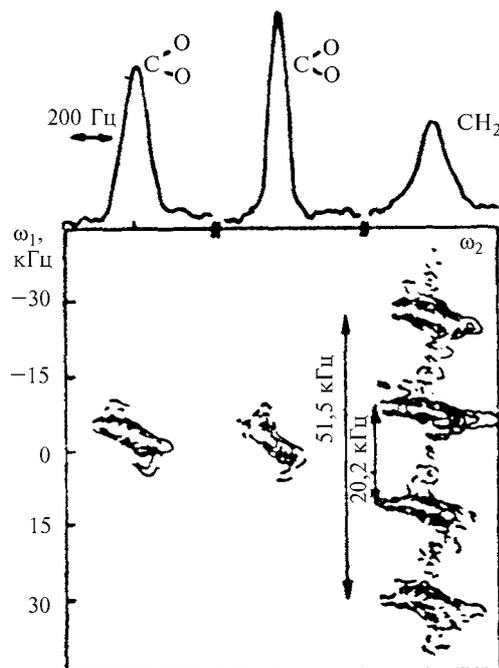


Рис. 6. Двумерный спектр ЯМР ^{13}C в монокристалле $\text{CH}_2\text{COONH}_4\text{COOH}$

ночными линиями, химсдвиг которых определяется их положением на оси ω_2 .

Приведенный пример достаточно наглядно демонстрирует преимущества двумерной фурье-спектроскопии, хотя, конечно, он далеко не исчерпывает возможностей конкретной модификации метода, позволяющих разделять различные взаимодействия в твердых телах. Все варианты использования 2М-спектроскопии укладываются, однако, в некоторые общие рамки [92]. Блок-схема экспериментов для получения двумерных спектров представлена на рис. 7.

Весь эксперимент может быть разделен на 4 периода: 1 – подготовки, 2 – эволюции, 3 – смешивания, 4 – регистрации; 1, 2 и 4-й периоды являются «обязательными» для получения двумерных спектров, период смешивания используется только в некоторых специальных экспериментах. В подготовительном периоде система из термодинамически равновесного состояния переводится в неравновесное. Чаще всего, но необязательно, это делается с помощью $\pi/2$ импульса. Затем система в течение времени t_1 развивается под действием гамильтониана H_1 , который может отражать все внутренние взаимодействия в исследуемом образце, но может быть также и «трансформированным» каким-либо способом, например «выключением» гомоядерного диполь-дипольного взаимодействия с помощью многоимпульсных последовательностей (см. раздел 13). Регистрация сигнала спиновой системы, описываемой в 4 периоде отличным от H_1 гамильтонианом H_2 , ведется в течение времени t_2 . Если регистрировать ядер-

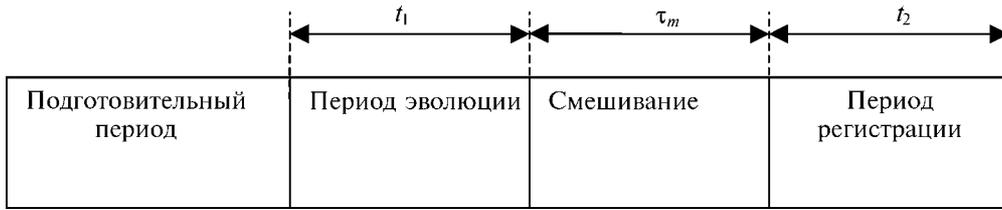


Рис. 7. Общая схема получения двумерных спектров ЯМР

ную намагниченность многократно для различных значений периода эволюции t_1 , то можно получить двумерный ССП $M(t_1, t_2)$, который после двумерного фурье-преобразования дает двумерный спектр $S(\omega_1, \omega_2)$. Для получения этого спектра двумерное фурье-преобразование производится в соответствии с выражением

$$S(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty dt_1 \exp(-i\omega_1 t_1) \int_0^\infty dt_2 \exp(-i\omega_2 t_2) M(t_1, t_2). \quad (15.1)$$

В 1978 г. Эрнст с соавторами [93] представил «блок-схему», позволяющую конструировать различные варианты 2М фурье-спектроскопии на основе программных блоков, соответствующих различным периодам общей схемы (рис. 7).

Возможности 2М-спектроскопии при исследовании поликристаллических образцов и возникающие при использовании этого метода проблемы рассмотрены в работе [94].

В ней, в частности, приведены примеры разделения тензоров химсдвига и диполь-дипольного взаимодействия и определения их параметров в твердом теле.

На рис. 8 представлен спектр ЯМР поликристаллического бензола на частоте 25 МГц при температуре $T = 148$ К. Схема эксперимента была выбрана так, что по одной оси – ω_2 воспроизводился только химсдвиг, а по второй – химсдвиг вместе с уменьшенным в $1/\sqrt{3}$ раз диполь-дипольным взаимодействием. Другие примеры применения метода двумерной спектроскопии ЯМР рассмотрены в книгах [18, 82, 95, 96] и статьях [11, 13, 14].

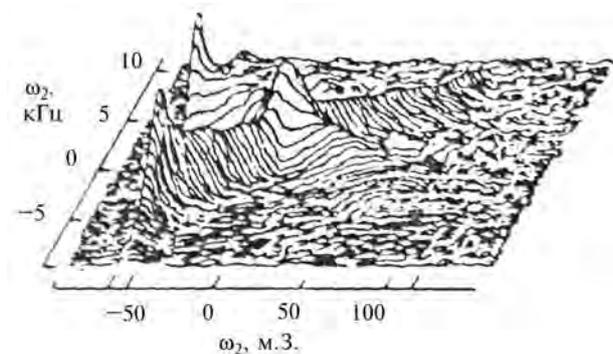


Рис. 8. Двумерный спектр твердого поликристаллического бензола

16. Молекулярная подвижность в твердых телах. Подвижность в кристаллах и спектры ЯМР

Изучению внутренней подвижности в твердых телах с помощью ЯМР традиционно уделяется большое внимание. Ниже рассмотрены некоторые возможности таких исследований.

16.1. Реориентации вокруг различных осей

Гутовский и Пейк [97] рассмотрели реориентационное движение системы из двух ядер вокруг некоторой оси (рис. 9).

На рисунке r_{jk} – вектор, соединяющий ядра j и k (этот вектор расположен под углом θ_{jk} к направлению магнитного поля B_0); ON – ось реориентации, которая образует угол θ' с B_0 и угол γ_{jk} с вектором r_{jk} . Было показано, что при этих условиях реориентация с достаточно большой частотой для случая, когда ось ON является осью третьего или более высокого порядков, эквивалентна свободному вращению вектора r_{jk} вокруг этой оси. При этом оказалось, что спектр, как и для случая жесткой решетки, состоит из двух линий, но расстояние между ними теперь определяется формулой

$$\Delta B = \frac{3}{2} \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta' - 1) (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1). \quad (16.1)$$

При $\gamma_{jk} = \pi/2$, т.е. для случая, когда ось реориентации перпендикулярна междуядерному вектору,

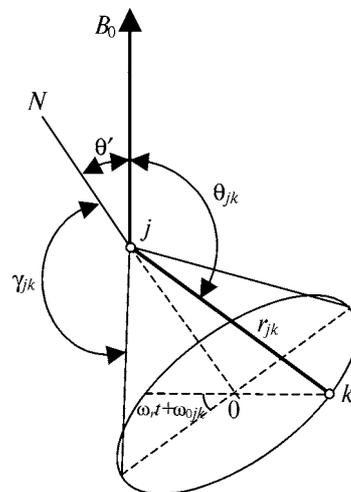


Рис. 9. Схема реориентации ядер вокруг фиксированной оси

$$\Delta B = \frac{3}{2} \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta' - 1), \quad (16.2)$$

спектр состоит из двух линий, максимальное расстояние между которыми равно половине этого расстояния для жесткой системы (см. (13.4 а)). Если θ' является «магическим углом», т.е. таким, чтобы $(3 \cos^2 \theta' - 1) = 0$, то диполь-дипольное взаимодействие, как и многие другие виды взаимодействий, не проявляется в спектре, который в этом случае представляет собой одиночную линию.

Влияние реориентации вокруг оси второго порядка на спектры ЯМР твердых тел было рассмотрено в работе [98]. В молекуле селеномочевины, $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$, все атомы которой лежат в одной плоскости, имеется ось второго порядка (рис. 10), проходящая через атомы SeC. Межпротонные векторы H_1-H_2 и H_3-H_4 составляют с этой осью углы α (около 30°). Рассмотрим для наглядности случай, когда магнитное поле B_0 в начальный момент направлено вдоль вектора H_1-H_2 . Тогда для этой пары локальные поля равны

$$b_{1,2} = \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \theta^\circ - 1) = \pm 3 \mu r^{-3}, \quad (16.3)$$

а для другой пары – H_3-H_4

$$b_{3,4} = \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 60^\circ - 1) \approx \mp \frac{3}{8} \mu r^{-3}. \quad (16.4)$$

При достаточно низких температурах, когда решетка является жесткой, т.е. выполняется условие $v_c \ll \Delta v$, спектр состоит из четырех линий – двух дублетов Пейка с расстоянием внутри каждого дублета

$$\Delta B_1 = 2b_{1,2} = 6 \mu r^{-3} \text{ и } \Delta B_2 = 2b_{3,4} = \frac{3}{4} \mu r^{-3}. \quad (16.5)$$

С повышением температуры частота реориентации v_c молекулы $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ на угол 180° вокруг оси второго порядка в соответствии с (12.5) увеличивается. Если она становится большей, чем ширина линии для жесткой решетки ($\Delta v \sim 10^4$ Гц),

то, пренебрегая временем перехода ($t \sim 10^{-12}$ с), можно записать локальное поле на протонах как среднее для двух равновесных положений молекулы:

$$\langle b \rangle = (b_{1,2} + b_{3,4})/2 = (\pm 3 \mu r^{-3} \mp \frac{3}{8} \mu r^{-3})/2 = \pm 21/16 \mu r^{-3}. \quad (16.6)$$

Таким образом, для этого случая спектр будет состоять из одного дублета с расстоянием между компонентами

$$\Delta B - 2\langle b \rangle = 21/8 \mu r^{-3}. \quad (16.7)$$

Этот пример наглядно показывает, что реориентация вокруг оси второго порядка может приводить к существенному сужению и изменению спектра ЯМР.

Для поликристалла в этом случае отношение вторых моментов S_2^p (см. раздел 17) для реориентирующихся молекул S_2^p и для жесткой решетки $S_2^{жс}$ равно [98]

$$S_2^p/S_2^{жс} = (3 \cos^2 \alpha - 1)/4. \quad (16.8)$$

16.2. Спектры ЯМР и диффузия атомов и молекул в кристаллах

В соответствии с теорией БПП усреднение локальных магнитных полей при диффузии атомов сквозь решетку кристалла должно приводить к резкому сужению линии ЯМР, если скорость диффузии достаточно велика [8, 37]. Действительно, такое поведение спектров при диффузии наблюдалось во многих металлах, гидридах металлов и неметаллических твердых телах.

Значительный интерес представляет количественное описание влияния диффузии молекул на спектры ЯМР твердых тел, которое мы рассмотрим на примере диффузии молекул воды в кристаллах. Хорошо известно, что спектры молекул кристаллизационной воды в жесткой решетке

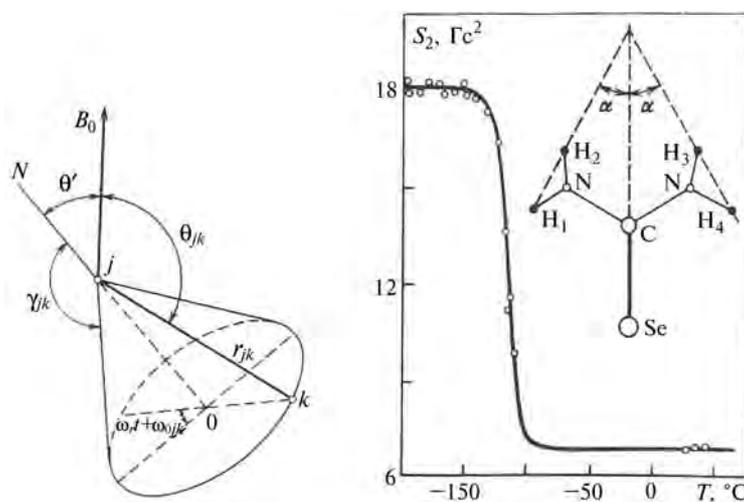


Рис. 10. Температурная зависимость второго момента для селеномочевины

представляют собой дублеты с максимальным расстоянием между компонентами около 21 Гс (см. раздел 13.1). Однако в некоторых кристаллах, содержащих молекулы воды, регистрируются спектры в виде одиночного дублета, расстояние между компонентами которого также зависит от ориентации кристалла в магнитном поле, но угловая зависимость расщепления часто не отображается формулой, подобной (13.4 а). Кроме того, ΔB_{\max} никогда не достигает значения 21 Гс, а лежит в пределах $\Delta B_{\max} \approx (1 \div 10)$ Гс, причем эта величина различна для разных кристаллов. Такие спектры наблюдались, в частности, Яно [99], Дюкро [100] и др. Наличие подобных спектров можно объяснить, исходя из модели диффузии молекул воды по решетке кристалла [101]. При этом экспериментальное изучение спектров ЯМР дает уникальную информацию о молекулярной диффузии в кристаллах. Рассмотрим кристалл с регулярной структурой, содержащий молекулы H_2O . В таком кристалле можно ожидать, по аналогии с атомными вакансиями по Шоттки, наличия молекулярных вакансий, т.е. узлов, не занятых молекулами H_2O . Равновесная концентрация n вакансий определяется соотношением

$$n = N_B / N \approx \exp(-\Delta E_B / kT), \quad (16.9)$$

где N_B – число вакансий в кристалле, N – полное число молекул и ΔE_B – энергия образования вакансии. Для молекул H_2O имеем $\Delta E_B \sim 20$ кДж/моль. Это дает при комнатной температуре $n \sim 10^{-4}$. Вычисленное по обычным формулам [102] среднее время жизни вакансии в данном узле составляет $\sim 10^{-8}$ с (при $T = 300$ К). Отсюда, с учетом (16.9), следует, что при комнатной температуре за 1 с каждая молекула H_2O в среднем 10^4 раз изменит свое место локализации. В соответствии с теорией БПП [37] это приведет к динамическому сужению спектра ЯМР. Ясно, что изменение ΔE_B может сместить эту температуру в ту или иную сторону.

В каждом из последовательно занимаемых в процессе диффузии узлов молекула должна быть ориентирована характерным для данного узла образом – так, например, чтобы могли быть образованы водородные связи наибольшей силы. Иными словами, молекула при диффузии пробегает дискретный набор встречающихся для нее в решетке возможных положений и ориентаций. Если время перехода из одного узла в другой много меньше времени жизни молекулы в каждом узле, что обычно имеет место, то усреднение по времени локального поля будет сводиться просто к среднему значению $\langle b \rangle$ для ансамбля молекул в соответствии с их положениями и ориентациями p - p -векторов в жесткой решетке кристалла. В работах [101, 103, 104] показано, что поскольку дипольное взаимодействие зависит от рассто-

яния между ядрами как $1/r^3$, то вид спектра определяется главным образом внутримолекулярным взаимодействием протонов в молекуле воды, а межмолекулярное взаимодействие в основном влияет на ширину компонент спектра.

В общем случае движение молекул воды, участвующих в диффузии, можно представить как совокупность параллельных переносов между фиксированными в решетке узлами и поворотов из одной фиксированной ориентации в одном узле к другой фиксированной ориентации в другом узле. Параллельный перенос p - p векторов не меняет локального поля b (см. (13.2), так как при этом не меняются углы θ , поэтому следует учитывать лишь повороты. Если p - p -вектор молекул воды в процессе диффузии принимает i допустимых по структуре положений, каждое из которых характеризуется относительным весом p_i , так что $\sum p_i = 1$, то при этом среднее значение внутримолекулярной части локального поля будет равно

$$\langle b^{\text{внутр}} \rangle = \sum_i p_i b_i = \pm \frac{3}{2} \mu r^{-3} \sum_i p_i (3 \cos^2 \theta_{jk}^i - 1). \quad (16.10)$$

Таким образом, вычисление спектра ЯМР при наличии диффузии сводится к расчету влияния совокупности возможных поворотов молекулы на $\langle b \rangle$.

При достаточно низкой температуре, когда диффузия идет слишком медленно для того, чтобы имело место усреднение по времени локальных полей, каждое из допустимых положений молекулы H_2O дает в соответствии с (13.2) свой дублет, и их относительные интенсивности и угловые зависимости могут быть легко определены экспериментально.

Более детальное рассмотрение молекулярной диффузии, а также экспериментальные результаты для различных кристаллов приведены в работах [101, 104] и книге С.П. Габуды и А.Г. Лундина [103]. Удобные расчетные формулы на основе тензорного представления дипольного взаимодействия приведены в [105].

17. Метод моментов

Если магнитные ядра в твердых телах расположены произвольным образом, не имеет смысла производить расчет формы спектра, так как его детали все равно не разрешаются в эксперименте из-за уширения отдельных компонент вследствие воздействия следующих за ближайшими соседями ядер. Можно, однако, получить полезную структурную информацию, не прибегая к анализу формы линии. Как показал Ван-Флек [106], существуют количественные характеристики, связывающие экспериментально наблюдаемые спектры ЯМР твердых тел с расположением ядер в образце. Такими характеристиками являются моменты спектров. Если описать нормированную форму линии, как и раньше, с помощью функции $g(b)$,

то n -й момент спектра, который мы будем обозначать S_n , определяется выражением

$$S_n = \int_{-\infty}^{\infty} b^n g(b) db, \quad (17.1)$$

где b – локальное поле [см. (9.2 и 13.2)]. Поскольку спектр ЯМР, уширенный диполь-дипольным ядерным взаимодействием, является симметричным относительно поля $B_{\text{орез}}$, все нечетные моменты спектра обращаются в нуль ($b = 0$).

Ван-Флек [106] получил выражения, связывающие второй и четвертый моменты спектров ЯМР с взаимным расположением ядер в кристалле.

В структурных приложениях метода ЯМР в основном используется формула второго момента, и лишь сравнительно редко также и выражения для более высоких моментов [107–110]. Формула Ван-Флека для S_2 может быть записана в виде [106, 111]

$$S_2 = \frac{3}{4} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_k r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 + \frac{1}{3} \hbar^2 \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_f I_f (I_f + 1) \gamma_f^2 \sum_{k_f} (3 \cos^2 \theta_{jk_f} - 1)^2 r_{jk_f}^{-6}. \quad (17.2)$$

В этом выражении индексы j и k относятся к ядрам, на которых наблюдается резонанс, индекс f нумерует другие разновидности ядер, а индекс k_f обозначает номер ядра внутри каждой разновидности; m – число структурно неэквивалентных ядер в элементарной ячейке кристалла, I , I_f , γ , γ_f – спины и гиромагнитные отношения соответствующих ядер; величины r и θ имеют тот же смысл, что и в формуле (13.2).

Для поликристаллического образца второй момент будет равен среднему для вторых моментов изотропно распределенных кристаллов; поэтому, проводя усреднение выражения (17.2) по углам θ_{jk} и θ_{jk_f} , найдем

$$S_2 = \frac{3}{5} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_k r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \frac{1}{m} \hbar^2 \sum_{j=1}^m \sum_f I_f (I_f + 1) \gamma_f^2 \sum_{k_f} r_{jk_f}^{-6}. \quad (17.3)$$

Записав спектр ЯМР поликристаллического образца и вычислив его второй момент по формуле (17.1), мы получаем возможность сравнить его с величиной S_2 , вычисленной по формуле (17.2) для конкретного расположения ядер. Разумеется, существует неограниченное число вариантов расположения ядер, соответствующих экспериментально наблюдаемому второму моменту. Тем не менее, метод вторых моментов даже в таком виде весьма полезен в качестве простого метода, контролирующего правильность тех или иных моделей, например постулированных или

определенных с помощью дифракционных методов. Действительно, если вычисленный по формуле (17.3) второй момент существенно отличается от экспериментального, это однозначно свидетельствует о некорректности исходной модели.

Значительно больше возможностей для получения структурной информации получается при использовании угловых зависимостей вторых моментов. МакКолл и Хэмминг [111] построили компактную математическую теорию для этого случая, введя систему координатных осей x , y , z , жестко связанную с решеткой кристалла.

Задача об определении числа независимых параметров N с помощью анализа ориентационной зависимости второго момента спектров ЯМР монокристалла в магнитном поле была решена с помощью тензорного представления этой зависимости в [109, 112]. Полученные результаты приведены в табл. 1, в которой приведены также числа независимых параметров для ориентационной зависимости четвертого момента $S_4(\theta, \phi)$. Таким образом, например, для триклинной системы $N(S_2) = 15$, поэтому располагая начало координат в месте локализации одного из ядер, можно определить взаимное расположение шести ядер в элементарной ячейке кристалла (по 3 координаты на каждое из остающихся пяти ядер).

Таблица 1. Количество линейно независимых параметров N , описывающих зависимости $S_2(\theta, \phi)$ и $S_4(\theta, \phi)$

Кристаллографическая система	Группа Лауэ	$N(S_2)$	$N(S_4)$
Триклинная	$\bar{1}$	15	45
Моноклинная	$2/m$	9	25
Ромбическая	mmm	6	15
Тригональная	$\bar{3}$	5	15
	$\bar{3}m$	4	10
Тетрагональная	$4/m$	5	13
	$4/mmm$	4	9
Гексагональная	$6/m$	3	9
	$6/mmm$	3	7
Кубическая	$m\bar{3}$	2	5
	$m\bar{3}m$	2	4

Решение задачи об определении координат ядер с максимальной точностью при минимальных затратах труда было получено в [112, 113] с использованием теории оптимального планирования эксперимента [112–116]. Приведенные в работе [109] экспериментальные результаты по определению координат легких ядер в кристаллах показывают, что полученная точность их локализации сравнима с нейтронографической. Это дает основание рассматривать ЯМР в качестве независимого физического метода определения взаимного расположения легких ядер в кристаллах. При этом в ряде случаев ЯМР позволяет получить такую информацию, которая не может быть получена с помощью дифракционных методов.

Так, например, рентгенография определяет координаты центров тяжести электронных оболочек атомов, которые для легких атомов могут значительно отличаться от координат ядер. Колебания ядер в кристаллах по-разному проявляются в ЯМР и нейтронографии, что, с одной стороны, приводит иногда к заметным отличиям в определении координат двумя методами, а с другой – дает уникальную возможность изучения этих колебаний.

18. Подавление гетероядерного дипольного взаимодействия с протонами в твердых телах (развязка от протонов)

В органических твердых телах редкие спины, такие как ^{13}C , подвержены сильному взаимодействию с более распространенными ядрами, обычно протонами. Это взаимодействие приводит к сильному уширению линий магнитного резонанса. Для сужения линий и повышения разрешения спектров ЯМР используют методы подавления гетероядерного дипольного взаимодействия. Эти методы имеют прямую аналогию с гетероядерным развязыванием в ЯМР жидкостей, однако если в последнем случае главным взаимодействием, приводящим к уширению линий ЯМР, является косвенное диполь-дипольное взаимодействие, то для твердого тела в роли основного гетероядерного взаимодействия выступает прямое диполь-дипольное взаимодействие.

Самым простейшим методом развязывания от протонов, как и для случая жидкости, является непрерывное облучение образца на частоте ЯМР протонов. Однако прямое гетероядерное дипольное взаимодействие на несколько порядков сильнее косвенного в одном и том же соединении (десятки килогерц и сотни герц соответственно). Как результат, для полного подавления необходимо применять радиочастотные поля значительной мощности. Обычно подавляющее облучение должно быть задействовано на протяжении всего времени детектирования сигнала, что составляет порядка нескольких миллисекунд. Применение столь длительных и мощных импульсов является одной из главных технических проблем ЯМР в твердом теле, так как слишком длительное развязывание может привести к перегреву и выходу из строя датчика ЯМР.

Принцип действия непрерывного развязывания основан на стимулировании быстрого перехода облучаемых спинов (обычно протонов) с одного уровня на другой. Как следствие, гетероядерное диполь-дипольное взаимодействие непрерывно меняет свой знак, что приводит к его усреднению до нуля [117].

Для повышения эффективности подавления гетероядерного дипольного взаимодействия, также как и для случая жидкости, был предложен

ряд многоимпульсных методов. Однако методы, используемые в ЯМР жидкости, неприменимы для ЯМР твердого тела из-за различной величины гетероядерного взаимодействия, интерференции между гомо- и гетероядерным связыванием, а также интерференции с компонентами спектра при вращении образца под магическим углом.

Предложенные в последние годы многоимпульсные методы [118–121] позволяют достичь существенного улучшения разрешения спектров редких ядер.

Теоретическое обоснование методов подавления дипольного взаимодействия с протонами в условиях ВМУ может быть получено с помощью теории среднего гамильтониана [121–124] либо теории Флоке [125]. Следует отметить, что описание многоимпульсных методов развязки от протонов представляет собой довольно сложную задачу, поскольку требует рассмотрения системы протонов, связанных между собой посредством гомоядерного дипольного взаимодействия.

В общих чертах признается, что любая из этих многоимпульсных последовательностей, помимо подавления гетероядерного дипольного взаимодействия, также оказывает влияние на член гамильтониана, ответственный за гомоядерное межпротонное «флип-флоп» взаимодействие. Это явление приводит к улучшению разрешения в спектрах редких ядер и получило название «саморазвязывания».

В заключение отметим, что метод, предложенный Стеджскалом, Шэффером и Уо [85], в котором используются кросс-поляризация для повышения чувствительности и методы ВМУ для подавления взаимодействия с протонами с целью повышения разрешения, стал, по сути, основным методом получения спектров высокого разрешения редких ядер в твердых телах.

19. Фазовые переходы в твердых телах

ЯМР уже давно зарекомендовал себя в качестве метода, который с успехом применялся для исследования фазовых переходов в кристаллах. Прежде всего, поскольку ширина спектра (и его второй момент) зависят от взаимного расположения ядер, то их смещение при фазовом переходе может привести к изменению спектра. Такое изменение, вызванное смещением протонов, наблюдалось, например, при сегнетоэлектрических фазовых переходах [126–128]. Другая возможность связана с наблюдением резонанса на ядрах, обладающих квадрупольным моментом. Поскольку Тензор Градиента Электрического Поля (ГЭП) на ядре определяется положением ядра в кристалле и симметрией его окружения, то изменения ГЭП при фазовом переходе существенно влияют на спектр ЯМР. Вследствие этого резонанс на ядрах со спи-

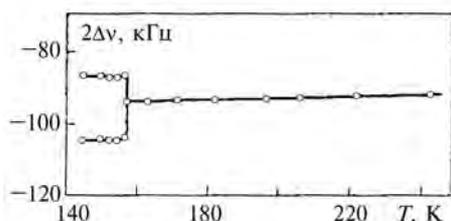


Рис. 11. Фазовый переход в KD_2AsO_4 , регистрируемый по квадрупольным спутникам ЯМР 2H

ном $I > 1/2$ является чувствительным инструментом фиксации и исследования фазовых переходов, неоднократно применявшимся на практике.

При этом очевидно, что вследствие изменения симметрии при переходе могут скачком меняться константа квадрупольной связи, параметр асимметрии и число компонент в спектре (рис. 11). Примеры подобных изменений приводятся в [129–131].

Хорошо фиксируются фазовые переходы, связанные с плавлением. Здесь ЯМР во многих случаях не имеет конкурентов, так как позволяет наблюдать появление жидкой фазы в тончайших капиллярах, микроскопических внутренних областях, тонких адсорбированных слоях и т.п.

При фазовых переходах в твердых телах может меняться электронная конфигурация резонирующих атомов, что должно приводить к изменению химического сдвига, т.е. к изменению и (или) повороту тензора магнитного экранирования. На рис. 12, взятом из работы [132], отчетливо видны изменения тензора экранирования ядер ^{77}Se при фазовом переходе в сегнетоэлектрическом триглицинселенате $(NH_3CH_2COO)_3H_2SeO_4$.

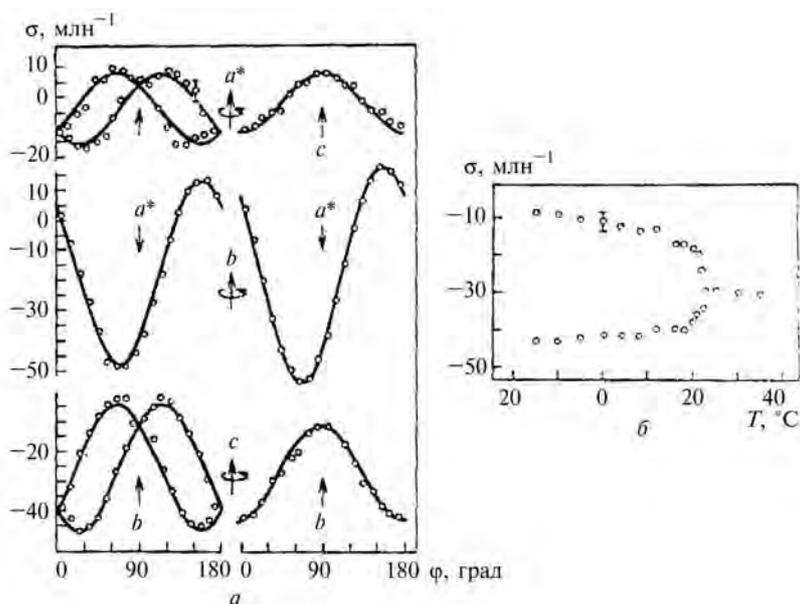


Рис. 12. Химические сдвиги компонент спектра ЯМР ^{77}Se при вращении монокристалла триглицинселената вокруг различных осей (а) и зависимость расщепления компонент от температуры (б). Слева – температура ниже точки Кюри – $22^\circ C$, справа – выше $22^\circ C$

Другие примеры использования резонанса ^{77}Se , 1H и 2H для изучения фазовых переходов в твердых телах и структуры и свойств соединений селена приведены в работах группы А.Г. Лундина [132–138]. Отметим, что селену и различным его соединениям в настоящее время уделяется большое внимание [139–141], так как в микродозах он используется во многих лекарственных препаратах, витаминах и биологически активных соединениях для улучшения функционирования различных систем организма человека и животных. С другой стороны, соединения селена – селениты и селенаты – в больших дозах очень токсичны. В то же время эти соединения достаточно устойчивы на воздухе, но хорошо растворяются в воде, вследствие чего получили значительное распространение в природе.

В недавней работе Габуды, Козловой и Лундина [142] методом ЯМР 1H исследовано строение подрешетки гостей в природном цеолите шабазите $Ca_2[Al_4Si_8O_{24}] \cdot nH_2O$ при широких пределах вариации содержания молекул цеолитной воды $1,5 \leq n \leq 12,8$. Показано, что при $n < 1,8$ молекулы воды принимают участие только в кольцевой диффузии вблизи ионов Ca^{2+} , локализованных в шестерных алюмосиликатных кольцах структуры, а при $n > 1,8$ наблюдается трансляционная диффузия H_2O . Изменение характера подвижности связывается с выходом части обменных катионов Ca^{2+} из ионных ловушек и с формированием аквакатионов $[Ca(OH_2)_x]^{2+}$ в объеме цеолитовых полостей. Бимодальный характер локализации молекул воды и ионов Ca^{2+} имеет место в пределах изменения содержания воды от $n \approx 2$ до $n \approx 8,5$. При $n_1 = 8,55$ обнаружен *концентрационный фазовый переход*,

связанный с упорядочением структуры гостевой подсистемы в виде аквакомплексов $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$. Аналогичный переход при $n_2 = 10,25$ связан с формированием комплексов $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$. Определены потенциальные барьеры для диффузии молекул воды в шабазитах с различной концентрацией воды: $U(n = 6,5) = 25 \pm 4$ и $U(n = 9,4) \approx U(n = 12,0) = 32 \pm 4$ кДж/моль.

20. ЯМР растворов неорганических солей

Свойства водных и спиртовых растворов неорганических солей изучены с помощью ЯМР различных ядер В.И. Зориным, А.Г. Лундиным и сотрудниками [143–153]. Различные характеристики растворов изучались в жидком состоянии в широком интервале температур. Кроме того, была разработана методика исследований при низких температурах, что позволило изучать растворы в стеклообразном и кристаллическом состояниях и в состоянии метастабильной жидкости, а также переходы между этими состояниями. Известно, что практически любую жидкость можно перевести в стеклообразное состояние, обеспечив достаточную скорость охлаждения. В работе [152] исследовались парамагнитные растворы хлорида никеля и диамагнитные – хлорида алюминия. Стекла получали, опуская ампулу с раствором на 10–15 секунд в жидкий азот. Визуально застеклованные растворы были прозрачны, в отличие от поликристаллических образцов, получаемых при медленном охлаждении тех же растворов. При медленном нагревании застеклованных образцов можно было наблюдать при температурах ~ 170 К резкое изменение ширины спектра ЯМР ^1H (в десятки раз!), при переходе раствора из состояния «жесткой решетки» в жидкое (метастабильное) состояние.

В [143–145, 147, 148] методом протонной ЯМР-релаксации исследованы процессы комплексообразования в растворах различных парамагнитных солей, содержащих двухвалентные ионы кобальта, никеля, меди и марганца, в присутствии апротонных диамагнитных анионов Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} . Полученные результаты позволили оценить состав ближних сфер гидратации парамагнитных ионов и влияние диамагнитных катионов на состав гидратных оболочек и скорость ЯМР-релаксации в растворах.

В [154] проведено ЯМР-исследование растворов парамагнитных солей в жидком, переохлажденном и застеклованном состояниях. Определены энергии активации вращательной подвижности и времена релаксации аквакомплексов, а также средние расстояния между парамагнитным ионом и ближайшим протоном для шести парамагнитных ионов, включая Pr^{3+} , Ce^{3+} и Sm^{3+} .

В работе [147] предложена методика исследования структурных и динамических параметров систем с гидрофобной гидратацией в состоянии

низкотемпературного стекла. С помощью этой методики исследованы водные растворы этилового спирта в присутствии хлорида лития и определен ряд структурных и динамических параметров этой системы.

А.Г. Лундин с сотр. изучили с помощью ЯМР ^{17}O скорость протонного обмена в сольватах щелочных металлов в воде и метиловом спирте [149]. Во многих работах [155–157] сейчас конструктивно используются понятия положительной и отрицательной гидратации. Ярко выраженная положительная гидратация, при которой подвижность молекул воды в первой сфере гидратной оболочки ионов уменьшается по сравнению с их подвижностью в свободной воде, проявляется для однозарядных ионов лишь для Li^+ и F^- . С другой стороны, отрицательная гидратация с противоположным влиянием на подвижность молекул воды для однозарядных катионов в наибольшей степени проявляется у Cs^+ .

ЯМР ^{17}O является уникальным методом прямого наблюдения протонного обмена между молекулами растворителя. В то же время проведенные эксперименты [149] показали, что в магнитном поле 4,7 Тл вполне можно регистрировать спектры ЯМР ^{17}O в различных растворах при естественном содержании изотопа ^{17}O и ограниченном количестве образца.

Изученные концентрационные и температурные зависимости скорости протонного обмена для однозарядных ионов в водных и метанольных растворах и их дейтерированных аналогах показали, что протонный обмен в растворах с ионами Li^+ существенно более затруднен по сравнению с растворами, содержащими ионы Cs^+ .

Скорости протонного обмена по данным ЯМР ^{14}N и ^1H изучены также в водных растворах хлорида аммония с добавлением соляной кислоты [150]. Использование ЯМР ^{14}N в этом исследовании оказалось предпочтительнее ЯМР ^{15}N . Особенно интересные результаты о скорости обмена протонов иона $(\text{NH}_4)^+$ получены при изотопном замещении $^1\text{H}-^2\text{H}$.

21. «Магическое эхо». Обращение времени в спиновых системах

В монографии Дж. Уо [49] достаточно подробно рассмотрены вопросы, обозначенные в заголовке этого раздела. Впервые на возможность «обращения времени» в спиновых системах обратили внимание Шмидель и Шнайдер [158]. Было показано, что если определенным образом слегка варьировать интервалы τ в последовательности WHH-4 (рис. 5), то средний гамилтониан в нулевом порядке уже не будет равен нулю, а определяется выражением $\bar{H}_d^0 = \frac{\delta}{\tau} H_d^y$. При этом коэффициент δ/τ может быть равен нулю, а может быть

отрицательным. Варьируя δ , можно изменять этот коэффициент от 1 до $-1/2$. Эффективный гамильтониан соответственно меняется в интервале

$$H_d^y \leftrightarrow 0 \leftrightarrow -1/2 H_d^y. \quad (21.1)$$

Группой Дж. Уо в [49, 69] показано, что можно получить подобный интервал изменения среднего гамильтониана и другими, более простыми способами. При этом можно наблюдать процесс затухания ССП, который существенно отличается от рассмотренного выше. При среднем гамильтониане $-1/2 H_d^y$ он происходит вдвое медленнее и *обращен во времени!* Что же мы можем наблюдать в эксперименте? После $\pi/2$ -импульса происходит обычный спад ССП, затем при наложении импульсной последовательности с гамильтонианом $-1/2 H_d^y$ процесс пойдет в обратном направлении относительно времени $t = 0$ (рис. 13).

После прекращения импульсной последовательности система будет снова развиваться в прямом направлении и возникнет спонтанное «магическое эхо», так как система в это время развивается *самопроизвольно*, не подвергаясь никакому внешнему воздействию.

Такой результат является довольно удивительным. Спиновая система является термодинамическим объектом и хорошо описывается различными термодинамическими параметрами – температурой, энтропией и др. Любой процесс релаксации термодинамической системы к равновесию сопровождается увеличением энтропии и необратим. По-видимому, основным механиз-

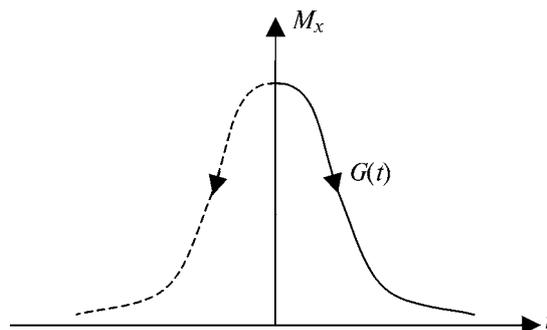


Рис. 13. Зависимость поперечной намагниченности образца M_x от времени t

мом этой релаксации является спиновая диффузия. Но любая диффузия необратима во времени, т.е. замена t на $-t$ не приводит к изменению направления процесса. Поэтому механизм возникновения «магического эха» совершенно непонятен. Впрочем, попытки его объяснения рассмотрены в [10, 49, 159, 160]. Абрагам и Гольдман [159] пишут, что «магические импульсные последовательности» обладают «сверхъестественным свойством обращать эффективный знак гамильтониана, что эквивалентно обратному ходу времени». Не анализируя физический смысл возникновения «магического эха», авторы [159] лишь отмечают, что это явление не противоречит гипотезе спиновой температуры.

Отметим в заключение, что магическое эхо используется для получения специфической информации во многих экспериментальных методиках [96, 160].

Литература

1. Bloch F. *Phys. Rev.* **70** 460 (1946).
2. Bloch F., Hansen W., Packard M. *Phys. Rev.* **69** 127 (1946).
3. Bloch F., Hansen W., Packard M. *Phys. Rev.* **70** 474 (1946).
4. Purcell E.M., Torrey H.C., Pound R.V. *Phys. Rev.* **69** 37 (1946).
5. Попл Д., Шнейдер В., Бернштейн Г. *Спектры ЯМР высокого разрешения* (М: ИЛ, 1962).
6. Эмсли Д., Финей Д., Сатклифф Ф. *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения* (М: Мир, 1968).
7. Бхакка Н., Уильяме Д. (М: Мир, 1966).
8. Абрагам А. *Ядерный магнетизм* (М: ИЛ, 1963).
9. Ostroff S., Waugh J.S. *Phys. Rev. Lett.* **16** 1097 (1966).
10. Mansfield P., Ware D. *Phys. Lett.* **22** 133 (1966).
11. Brown S.P., Spiess H.W. *Chem. Rev.* **101** 4125 (2001).
12. Smith M.E., van Eck E.R.H. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **34** 159 (1999).
13. Laws D.D., Bitter H. – M. L., Jerschow A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** 3096 (2002).
14. Eckert H. *Curr. Opin. in Solid State & Mater. Sci.* **1** 465 (1996).
15. Эндрю Э. *Ядерный магнитный резонанс* (М: ИЛ, 1957).
16. Сликтер Ч. *Основы теории магнитного резонанса* (М: Мир, 1981).
17. Ландау Л.Д., Лифшиц У.М. *Механика* (М: Физматгиз, 1958).
18. Лундин А.Г., Федин Э.И. *ЯМР-спектроскопия* (М: Наука, 1986).

19. Hahn E.I. *Phys. Rev.* **80** 580 (1950).
20. Carr H., Purcell E.M. *Phys. Rev.* **94** 630 (1954).
21. Lowe I.J., Norberg R.S. *Phys. Rev.* **107** 46 (1957).
22. Хеберлен У., Меринг М. *ЯМР высокого разрешения в твердых телах* (М: Мир, 1960).
23. Cadars S., Lesage A., Hedin N., Chmelka B.F., Emsley L.J. *Phys. Chem. B* **110** 16982 (2006).
24. Fayon F., Roiland C., Emsley L., Massiot D.J. *Magn. Reson.* **179** 49 (2006).
25. Lai W.C., McLean N., Verhoeven M.A., Gansmüller A., Antonioli G.C., Carravetta M., Duma L., Bovee-Geurts P.H. M., Johannessen O.G., Groot H.J. M. d., Lugtenburg J., Emsley L., Brown S.P., Brown R.C. D., Grip W.J. d., Levitt M.H. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3878 (2006).
26. Brown S.P., Emsley L.J. *Magn. Reson.* **171** 43 (2004).
27. Elena B., Lesage A., Steuernagel S., Emsley L.J. *Am. Chem. Soc.* **127** 17296 (2005).
28. Керрингтон Н., Мак-Лечлан Э. *Магнитный резонанс и его применение в химии* (М: Мир, 1970).
29. Hodgkinson P., Emsley L. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance* **36** 201 (2000).
30. Eden M. *Concepts in Magnetic Resonance A* **17A** 117 (2003).
31. Eden M. *Concepts in Magnetic Resonance A* **18A** 1 (2003).
32. Eden M. *Concepts in Magnetic Resonance A* **18A** 24 (2003).
33. Bak M., Rasmussen J.T., Nielsen N.C.J. *Magn. Reson.* **147** 296 (2000).
34. Veshtort M., Griffin R.G. *J. Magn. Reson.* **178** 248 (2006).
35. Fano U. *Rev. Mod. Phys.* **29** 74 (1957).
36. Kaplan J., Fraenkel G. *NMR of chemically exchanging systems* (N. Y.: Academic Press, 1980).
37. Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V. *Phys. Rev.* **73** 679 (1948).
38. Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G. *Nature* **182** 1659 (1958).
39. Lowe I.J. *Phys. Rev. Lett.* **2** 285 (1959).
40. Andrew E.R. *Phil. Trans. R. Soc. London* **299A** 505 (1981).
41. Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G. *Arch. Sci.* **11** 223 (1958).
42. Andrew E.R. *Progress in NMR Spectroscopy* (N. Y.: Pergamon Press, 1971).
43. Lee M., Goldburg W.I. *Phys. Rev.* **140A** 1261 (1965).
44. Waugh J.S., Wang C.H., L.H. Huber, Vold J.J. *Chem. Phys.* **48** 662 (1968).
45. Waugh J.S., Huber I., U. Haeberlen *Phys. Rev. Lett.* **20** 180 (1968).
46. U. Haeberlen, Waugh J.S. *Phys. Rev.* **175** 453 (1968).
47. U. Haeberlen, Waugh J.S. *Phys. Rev.* **185** 420 (1969).
48. Mansfield P. *Progress in NMR Spectroscopy* (N. Y.: Pergamon Press, 1971).
49. Уо Д. *Новые методы ЯМР в твердых телах* (М.: Мир, 1978).
50. Pake G.J. *Chem. Phys.* **16** 327 (1948).
51. Haeberlen U., Waugh J.S. *Phys. Rev.* **175** 453 (1968).
52. Mehring M., Waugh J.S. *Phys. Rev. B* **5** 3459 (1972).
53. Pines A., Waugh J.S. *J. Magn. Reson.* **8** 354 (1972).
54. Mehring M., Pines A., Rhim W.K., Waugh J.S. *J. Chem. Phys.* **54** 3239 (1971).
55. Muller R., Willsch R.J. *Magn. Reson.* **21** 135 (1976).
56. Pettig M., Fenzke D., Schnabel B. *Hochfrequenzspectrometer und Anwendung* (Leipzig, 1975).
57. Rhim W.K., Elleman D.D., Vaughan R.W.J. *Chem. Phys.* **59** 3740 (1973).
58. Burum D.P., Rhim W.K. *J. Chem. Phys.* **41** 944 (1979).
59. Griffin R.G., Ellet J.D., Mebring M.J. *Chem. Phys.* **57** 2147 (1972).
60. Achlama A.M., Kohlschutter U., Haeberlen U.J. *Chem. Phys.* **7** 287 (1975).
61. Vinogradov E., Madhu P.K., Vega S. *Top. Curr. Chem.* **246** 33 (2004).
62. Mansfield P. *Phys. Lett. A* **32** 485 (1970).
63. Mansfield P.J. *Phys. C* **4** 1444 (1971).
64. Bielecki A., Kolbert A.C., Levitt M.H. *Chem. Phys. Lett.* **155** 341 (1989).
65. Bielecki A., Kolbert A.C., Groot H.J. M. d., Griffin R.G., Levitt M.H. *Adv. Magn. Reson.* **14** 111 (1990).
66. Vinogradov E., Madhu P.H., Vega S. *Chem. Phys. Lett.* **314** 443 (1999).

67. Vinogradov E., Madhu P.K., Vega S. *Chem. Phys. Lett.* **329** 207 (2000).
68. Vinogradov E., Madhu P.K., Vega S. *J. Chem. Phys.* **115** 8983 (2001).
69. Rhim W., Pines A., Waugh J. *Phys. Rev.* **B3** 684 (1971).
70. Takegoshi K., McDowell C.A. *Chem. Phys. Lett.* **116** 100 (1985).
71. Buszko M.L., Bronnimann C.E., Maciel G.E.J. *Magn. Reson.* **A103** 183 (1993).
72. Hohwy M., Nielsen N.C.J. *Chem. Phys.* **106** 7571 (1997).
73. Hohwy M., Bower P.V., Jakobsen H.J., Nielsen N.C. *Chem. Phys. Lett.* **273** 297 (1997).
74. Vega A.J.J. *Magn. Reson.* **170** 22 (2004).
75. Bosman L., Madhu P.K., Vega S., Vinogradov E.J. *Magn. Reson.* **169** 39 (2004).
76. Sakellariou D., Lesage A., Hodgkinson P., Emsley L. *Chem. Phys. Lett.* **319** 253 (2000).
77. Elena B., Paeppe G. d., Emsley L. *Chem. Phys. Lett.* **398** 532 (2004).
78. Lesage A., Sakellariou D., Hediger S., Elйна B., Charmont P., Steuernagel S., Emsley L.J. *Magn. Reson.* **163** 105 (2003).
79. Burum D.P. *Concepts in Magnetic Resonance A* **2** 213 (1990).
80. Madhu P.K., Zhao X., Levitt M.H. *Chem. Phys. Lett.* **346** 142 (2001).
81. Pines A., Gibby M., Waugh J.S.J. *Chem. Phys.* **59** 569 (1973).
82. Mehring M. *High Resolution NMR in Solids*. (Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag, 1983).
83. Hartmann S.R., Hahn E.L. *Phys. Rev.* **128** 2042 (1962).
84. Pines A., Gibby M., Waugh J.S.J. *Chem. Phys.* **56** 1776 (1972).
85. Stejskal E.O., Schaeffer J., Waugh J.S.J. *Magn. Reson.* **28** 105 (1977).
86. Jeener J. *AMPERE Int. Sum. School. Basko Polje, Yugoslavia* (1971).
87. Alla M., Lippmaa E. *Chem. Phys. Lett.* **37** 260 (1976).
88. Hester R., Ackerman J., Neff B., Waugh J.S. *Phys. Rev. Lett.* **36** 1081 (1976).
89. Waugh J.S. *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **73** 1394 (1976).
90. Stoll M., Vega A., Vaughan R.W.J. *Chem. Phys.* **65** 4093 (1976).
91. Rybaczewski W.S., Neff B., Waugh J.S., Sherfinski J.S.J. *Chem. Phys.* **67** 1231 (1977).
92. Aue W.P., Bartoldi E., Ernst R.R.J. *Chem. Phys.* **64** 2225 (1976).
93. Ernst R.R., Aue W.P., Bachman P. *Proc. XX Congr. AMPERE.* 15 (1978).
94. Linder M., Hohener A., P.4959 R. R. E. J. C. P. I. V.J. *Chem. Phys.* **73** 4959 (1960).
95. Haerberlen U. *Magn. Reson. Rev.* **10** 81 (1985).
96. Эрнст Р., Боденхаузен Д., Вокаун А. (М: Мир, 1990).
97. Gutowsky H., Pake G.J. *Chem. Phys.* **18** 162 (1950).
98. Лундин А.Г., Габуда С.П. *ДАН СССР* **178** 641 (1968).
99. Yano S.J. *Phys. Soc. Japan* **14** 942 (1952).
100. Ducros P. *Bull. Soc. franc mineral et cryst.* **83** 85 (1960).
101. Габуда С.П., Лундин А.Г. *ЖЭТФ* **55** 1066 (1968).
102. Жданов Г.И. *Физика твердого тела* (М.: Физматгиз, 1963).
103. Габуда С.П., Лундин А.Г. *Внутренняя подвижность в твердых телах* (Новосибирск: Наука, 1986).
104. Лундин А.Г., Габуда С.П. *ФТТ* **10** 2516 (1968).
105. Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П. *ФТТ* **11** 2247 (1969).
106. Van Vleck J.H. *Phys. Rev.* **74** 1168 (1948).
107. Engelsberg M., Lowe I. *Phys. Rev.* **B10** 882 (1974).
108. Lowe I.J., Vollmers K.W., Punkkinen M. *Proc. 1-st Spec. Coll. AMPERE, Krakow* 70 (1973).
109. Лундин А.Г., Сергеев Н.А., Фалалеев О.В. в *Проблемы магнитного резонанса* (ред. А.М. Прохоров) (М.: Наука, 1978).
110. Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Лундин А.Г. в *Магнитный резонанс* (ред. А.Г. Лундин) (Красноярск: ИФ СО РАН, 1977).
111. McCall D.V., Hamming R.W. *Acta Cryst.* **12** 81 (1959).
112. Фалалеев О.В., Сергеев Н.А., Лундин А.Г. *Кристаллография* **19** 560 (1974).
113. Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Лундин А.Г. *Кристаллография* **23** 974 (1978).

114. Kiefer J., Wolfowitz J. *Canad. J. Math.* **12** 363 (1960).
115. Федоров В.В. *Теория оптимального эксперимента* (М.: Наука, 1971).
116. Худсон Д. *Статистика для физиков* (М.: Мир, 1970).
117. Hodgkinson P. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc* **46** 197 (2005).
118. Bennett A.E., Rienstra C.M., Auger M., Lakshmi K.V., Griffin R.G.J. *Chem. Phys.* **103** 6951 (1995).
119. Detken A., Hardy E.H., Ernst M., Meier B.H. *Chem. Phys. Lett.* **356** 298 (2002).
120. Fung B.M., Khitrin A.K., Ermolaev K.J. *Magn. Reson.* **142** 97 (2000).
121. Paere G.D., Elena B., Emsley L.J. *Chem. Phys.* **121** 3165 (2004).
122. Ernst M., Samoson A., Meier B.H.J. *Magn. Reson.* **163** 332 (2003).
123. Carravetta M., Eden M., Zhao X., Brinkmann A., Levitt M.H. *Chem. Phys. Lett.* **321** 205 (2000).
124. Ernst M., Bush S., Kolbert A.C., Pines A.J. *Chem. Phys.* **105** 3387 (1996).
125. Ernst M., Geen H., Meier B.H. *Solid-State Nuc. Magn. Reson.* **29** 2 (2006).
126. Bline R., M. Pintar *J. Chem. Phys.* **35** 1140 (1960).
127. Леше А. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **21** 1064 (1957).
128. Гаврилова-Подольская Г.В., Афанасьев М.Л., Юдин А.Л., Лундин А.Г. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **31** 1108.
129. Bjorkstam J.L. в *Adv. Mag. Res.* (ред. J.S. Waugh) (N. Y.: Academic Press, 1973).
130. Блинц Р., Жекш Б. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики* (М.: Мир, 1975).
131. Cotts R., Knight W. *Phys. Rev.* **96** 1285 (1960).
132. Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Сорокин А.В., Лундин А.Г. *ФТТ* **22** 232 (1980).
133. Суховский А.А., Кригер А.И., Москвич Ю.Н., Лундин А.Г. *ФТТ* **22** 914 (1980).
134. Лундин А.Г., Москвич Ю.Н., Суховский А.А. *Письма в ЖЭТФ* **27** 623 (1978).
135. Лундин А.Г., Москвич Ю.Н., Суховский А.А. *Крист.* **23** 1076 (1978).
136. Krieger A.I., Lundin A.G., Moskvich Y.N., Sukhovskii A.A. *Phys. stat. sol. (a)* **58** K81 (1980).
137. Nasluzova O.I., Vinogradova I.S., Lundin A.G., Zhidkov L.L. *Solid State Sciences* **6** 1381 (2004).
138. Виноградова И.С., Жидков Л.Л., Наслузова О.И., Лундин А.Г. *Кристаллография* **33** 1174 (1988).
139. Robinson M.F. в *Clinical, biochemical, and nutritional aspects of trace elements* (ред. A.S. Prasad) (N. Y.: Alan R. Liss, 1982).
140. Arsenyan P., Shestakova I. *Eur. J. Pharmacology* **465** 229 (2003).
141. Verma V.P. *Termochim. Acta* **327** 63 (1999).
142. Габуда С.П., Козлова С.Г., Лундин А.Г. *ЖФХ* **79** 412 (2005).
143. Зорин В.Е., Лундин А.Г., Финкельштейн В.А. *ЖФХ* **72** 1409 (1998).
144. Зорин В.Е., Лундин А.Г., Финкельштейн В.А. *ЖФХ* **73** 1411 (1999).
145. Zorin V.E., Lundin A.G. *J. Mol. Liquids* **91** 199 (2001).
146. Зорин В.Е., Лундин А.Г. *ЖФХ* **76** 1780 (2002).
147. Зорин В.Е., Лундин А.Г. *ЖФХ* **76** 1784 (2002).
148. Баландинский А.В., Зорин В.Е., Лундин А.Г. *ЖФХ* **78** 291 (2004).
149. Кожура А.С., Лундин А.Г., Фалалеев О.В. *ЖФХ* **78** 2284 (2004).
150. Кондрасенко А.А., Лундин А.Г. *Изв. вуз. Хим. и хим. технол.* **48** 58 (2005).
151. Lundin A.G., Kondrasenko A.A. *Intern. Symposium and Summer School NMRSCM 2005, St. Petersburg, Book of Abstracts* 46 (2005).
152. Финкельштейн В.А., Исаев И.Д., Лундин А.Г. *ДАН СССР* **299** 877 (1988).
153. Исаев И.Д., Лундин А.Г., Финкельштейн В.А. *Известия вузов. Химия и хим. технол.* **34** 123 (1991).
154. Лундин А.Г., Кожура А.С., Чичиков С.А. *Изв. вуз. Хим. и хим. технол.* **48** 63 (2005).
155. Самойлов О.Я. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (М: АН СССР).
156. Hertz H.G., Versmold H., Yoon C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87** 577 (1983).
157. Виноградов Е.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н. *Изв. АН. Сер. хим.* 1186 (2003).
158. Schmiedel V., Schneider H. *Phys. Lett.* **A30** 298 (1969).
159. Абрагам А., Гольдман М. *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок* (М: Мир, 1984).
160. Cho H., Ladd T.D. *Phys. Rev. B.* **72** 054427 (2005).