

## ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Ядерный магнитный резонанс в конденсированных средах

А.Г. Лундин, В.Е. Зорин

*В обзоре представлены фундаментальные идеи и принципы метода ЯМР. Рассмотрены возможности применения ЯМР для исследования структуры и свойств твердых тел и жидкостей, а также современное состояние и проблемы этого метода.*

PACS numbers: 76.60. – k, 82.56. – b, 87.61. – c

DOI: 10.3367/UFNr.0177.200710c.1107

## Содержание

1. Введение (1107).
2. Элементарное условие резонанса (1108).
3. Магнитные свойства ядер (1109).
4. Поглощение энергии и спин-решеточная релаксация (1109).
5. Система спинов в постоянном и переменном магнитных полях (1110).
6. Уравнения Блоха (1110).
7. Спектры ЯМР жидкостей и твердых тел. Связь времен релаксации с шириной линии (1111).
8. Импульсные методы (1111).
9. Связь импульсных и непрерывных методов наблюдения ЯМР. Фурье-спектроскопия (1112).
10. Квантово-механическое описание основных явлений ЯМР (1113).
11. Матрица плотности и ее применение к расчету спектров ЯМР (1114).
12. Молекулярная подвижность и спектры ЯМР (1115).
13. Методы получения спектров высокого разрешения ЯМР в твердом теле (1115).
  - 13.1. Вращение образца под "магическим" углом. 13.2. Импульсное преобразование спектра.
14. ЯМР редких спинов (1118).
15. Двумерная фурье-спектроскопия (1118).
16. Многоквантовая ЯМР-спектроскопия (1120).
17. Молекулярная подвижность в твердых телах. Подвижность в кристаллах и спектры ЯМР (1122).
  - 17.1. Реориентации вокруг различных осей. 17.2. Спектры ЯМР и диффузия атомов и молекул в кристаллах.
18. Метод моментов (1124).
19. Подавление гетероядерного дипольного взаимодействия с протонами в твердых телах (развязка от протонов) (1125).

20. Методы восстановления анизотропных взаимодействий в условиях ВМУ (1125).
  21. Методы компьютерного моделирования спектров ЯМР (1126).
  22. Фазовые переходы в твердых телах (1127).
  23. ЯМР растворов неорганических солей (1128).
  24. "Магическое эхо". Обращение времени в спиновых системах (1129).
  25. Форма линии ЯМР и спектров других корреляционных функций в диамагнитных кристаллах с жесткой решеткой (1129).
  26. Заключение (1130).
- Список литературы (1130).

## 1. Введение

В 1946 г. 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 физике<sup>1</sup>. 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 20 лет развитие методов ЯМР применительно к твердым телам шло значительно медленнее по сравнению с жидкостями.

<sup>1</sup> 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 Лаутербург и Питер Мэнсфилд "за их открытия в области ядерной магнитной томографии".

А.Г. Лундин, Сибирский государственный технологический университет, 660049 Красноярск, просп. Мира 82, Российская Федерация  
Тел. (391) 227-39-25. Факс (391) 266-03-90  
E-mail: arlund@rol.ru

В.Е. Зорин, Durham University, University Science Laboratories, South Road, Durham, DH13LE, United Kingdom  
E-mail: vadim.zorin@durham.ac.uk

Статья поступила 6 декабря 2006 г., после доработки 21 мая 2007 г.

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-метод 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, разработана 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 полностью 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, и это направление будет освещаться в обзоре более подробно.

Для лучшего понимания основных идей и принципов ЯМР, по возможности, дается их объяснение со ссылкой 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 конце рассматриваются современное состояние и проблемы ЯМР. В обзоре акцент сделан на представлении 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  $\boldsymbol{\mu}$ , причем векторы  $\mathbf{J}$  и  $\boldsymbol{\mu}$  можно считать параллельными, поэтому запишем

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

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение. В квантовой механике оператор  $\mathbf{J}$  связан с оператором спина  $\mathbf{I}$  соотношением

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

Здесь  $\hbar = h/2\pi$  — 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  $\boldsymbol{\mu}$  обладает энергией  $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ , которая называется зеемановской. Соответствующий гамильтониан

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

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

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

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

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

Разность энергий  $\Delta E$  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  $\nu$ , кванты энергии которого совпадают с  $\Delta E$ , т.е.

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

( $\omega$  — угловая частота), то это поле будет вызывать резонансные переходы между уровнями. В соответствии

с квантово-механическими правилами отбора переходы возможны только между соседними уровнями, т.е. при  $\Delta m = \pm 1$ , и в этом случае согласно (2.8) резонансная частота

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

Резонансная частота, измеренная в герцах, определяется как

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}. \quad (2.10)$$

Удобно выражать величину  $\gamma/2\pi$  в МГц Тл<sup>-1</sup>. Для протонов  $\gamma/2\pi = 42,58$  МГц Тл<sup>-1</sup>, 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 <sup>12</sup>C, <sup>16</sup>O, <sup>32</sup>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, <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F ( $I = 1/2$ ); <sup>7</sup>Li, <sup>23</sup>Na ( $I = 3/2$ ); <sup>17</sup>O, <sup>27</sup>Al ( $I = 5/2$ ). Наконец, у ядер с нечетным числом протонов и нечетным числом нейтронов спин равен целому числу: <sup>2</sup>H, <sup>14</sup>N ( $I = 1$ ); <sup>10</sup>B ( $I = 3$ ); <sup>50</sup>V ( $I = 6$ ).

Однако несмотря на отсутствие спина у четно-четных ядер, ЯМР удается наблюдать практически у всех элементов периодической системы. Так, резонанс углерода обычно наблюдается с помощью изотопа <sup>13</sup>C, кислорода <sup>17</sup>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,  $T$  — 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  $\gamma$  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 осуществляться 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. Однако 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

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

где  $n_0$  — значение  $n$  при  $t = 0$ ,  $P$  — вероятность перехода между соседними уровнями под воздействием переменного поля. Отсюда видно, что под воздействием переменного поля с течением времени  $n$  стремится к нулю и поглощение энергии прекращается — 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 ориентированы и ВЧ-поле отсутствует, то при включении постоянного магнитного поля за счет взаимодействия спинов с решеткой устанавливается больцмановская разность населенностей

$$n = n_0 = \frac{N\gamma\hbar B_0}{kT}. \quad (4.4)$$

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

$$n = n_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]. \quad (4.5)$$

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

$$n = \frac{n_0}{1 + 2PT_1}. \quad (4.6)$$

Формула (4.6) позволяет легко проанализировать различные ситуации в зависимости от  $P$ , пропорционального, как хорошо известно из элементарной квантовой теории, 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:

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

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 удастся изложить гораздо проще и нагляднее. Известно, что в механике изменение момента импульса должно равняться моменту действующих сил [17]. Применительно к спину с моментом  $\mathbf{J} = \hbar\mathbf{I} = \boldsymbol{\mu}/\gamma$ , находящемуся в постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_0$ , это дает

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

или

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

Распишем это уравнение в проекциях по осям

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

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

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

Это дифференциальное уравнение свободных колебаний с частотой  $\omega_0 = \gamma B_0$ . С учетом, что  $d\mu_z/dt = 0$  (т.е.  $\mu_z = \text{const}$ ), отсюда следует, что проекция  $\boldsymbol{\mu}$  на плоскость  $xu$  остается постоянной по величине и вращается против часовой стрелки при положительном  $\gamma$  с так называемой ларморовой 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  $B_0$ ,

$$\mathbf{B}_1 = iB_1 \cos \omega t - jB_1 \sin \omega t. \quad (5.5)$$

При этом суммарное поле равно

$$\mathbf{B} = B_1 (i \cos \omega t - j \sin \omega t) + k B_0, \quad (5.6)$$

где  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  — орты координатных осей. Для выяснения поведения вектора суммарного магнитного момента  $\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$  удобно пользоваться системой координат, вращающейся с частотой  $\omega$  вокруг оси  $z$  в ту же сторону, что и  $\mathbf{B}_1(t)$ . Во вращающейся системе координат (ВСК) вектор  $\mathbf{B}_1$  будет находиться в состоянии покоя.

Если направить ось  $x$  вращающейся системы координат вдоль  $\mathbf{B}_1$ , то, как показано, например, в [18], можно найти

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \left[ \boldsymbol{\mu}, \gamma \left\{ \left( B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i} \right\} \right] = \gamma [\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}_{\text{эф}}]. \quad (5.7)$$

Здесь  $\mathbf{B}_{\text{эф}} = \mathbf{k} (B_0 - \omega/\gamma) + \mathbf{i} B_1$ .

Из сравнения (5.7) с выражением (5.2) видно, что в ВСК магнитный момент движется так, как если бы на него действовало эффективное магнитное поле  $\mathbf{B}_{\text{эф}}$ , т.е.

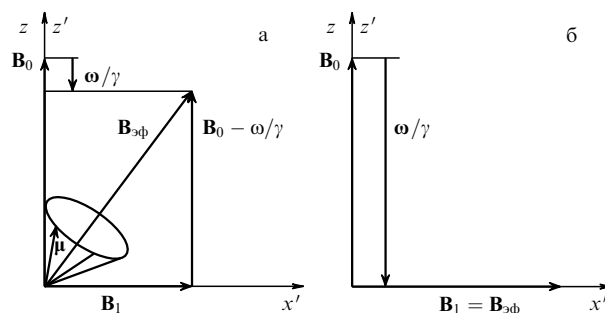


Рис. 1. Движение спина в постоянном и переменном магнитных полях: (а)  $\omega \neq \gamma B_0$ , (б)  $\omega = \gamma B_0$ .

прецессирует вокруг  $\mathbf{B}_{\text{эф}}$  с угловой частотой  $\omega_{\text{эф}} = \gamma \mathbf{B}_{\text{эф}}$  (рис. 1а). Если частота переменного поля равна ларморовой частоте, то, поскольку вектор  $\boldsymbol{\omega}$  антипараллелен  $\mathbf{B}_0$  (рис. 1б),  $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}_0$  и  $\mathbf{B}_{\text{эф}} = iB_1$ , поэтому при точном резонансе магнитный момент  $\boldsymbol{\mu}$  прецессирует вокруг оси  $x'$  ВСК с частотой  $\omega_1 = \gamma B_1$ . Эта частота обычно много меньше  $\omega_0 = \gamma B_0$ , поскольку  $B_1$  порядка единиц гаусс, тогда как  $B_0 \sim 10^5$  Гс.

Для суммарного магнитного момента образца  $\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$ , содержащего большое число спинов, при действии только постоянного поля  $\mathbf{B}_0$ , 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  $M_x = M_y = M_{\perp} = 0$ . 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  $\mathbf{M}$ . Если каким-либо образом, например путем включения поля  $\mathbf{B}_1$ , вывести  $\mathbf{M}$  из равновесного состояния, то после выключения  $\mathbf{B}_1$ , как предположил Блох, равновесное значение  $M_z$  будет устанавливаться по закону

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (6.1)$$

где  $M_0$  — равновесное значение намагниченности. Однако 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 "поперечное время релаксации". Тогда соответствующие дифференциальные выражения запишутся в виде

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

Учтя кроме релаксационных членов (6.1), (6.2) движение магнитного момента под действием поля  $\mathbf{B}_{\text{эф}}$ , можно представить уравнение Блоха в ВСК как

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)' = \gamma[\mu\mathbf{B}_{\text{эф}}] - \frac{iM'_x + jM'_y}{T_2} + \mathbf{k} \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (6.3)$$

Решения этого уравнения для отдельных компонент вектора  $\mathbf{M}$  можно найти в [1] и других работах [8, 18]. В лабораторной системе координат компоненты  $M'_x$  и  $M'_y$  вращаются вокруг оси  $z$  с угловой частотой  $\omega$ . Поэтому, если установить приемную катушку в плоскости  $x'y'$ , то в ней будет наводиться ЭДС. Отметим, что для характеристики поглощения часто пользуются нормированной 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  $r \sim 0,1$  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

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

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  $\sim 2 \times 10^{-6}$  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

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

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

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{\Delta t} = \frac{1}{T_1}. \quad (7.2)$$

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 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

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{T_2}. \quad (7.3)$$

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

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

## 8. Импульсные методы

В 1950 г. Хан [19] впервые наблюдал сигнал "спинового эха" после импульсного воздействия радиочастотным полем на образец. Современные импульсные ЯМР-методы получили большое распространение. Как показано 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  $t_n$ , то вектор момента повернется на угол  $\theta = \omega_1 t_n = \gamma\mathbf{B}_1 t_n$  (рис. 2). Если длительность импульса выбрать из условия  $\theta = \omega_1 t_n = \pi$ , т.е.  $t_n = \pi/\gamma\mathbf{B}_1$ , то после его окончания момент  $\mathbf{M}$  будет ориентирован антипараллельно приложенному внешнему полю  $\mathbf{B}_0$ . Такой импульс называется 180-градусным, или  $\pi$ -импульсом. После воздействия  $\pi/2$ -импульса, направленного по оси  $x'$ , магнитный момент ориентируется параллельно оси  $y'$ . В этом случае сразу после выключения  $\mathbf{B}_1$  магнитный момент будет покоиться в

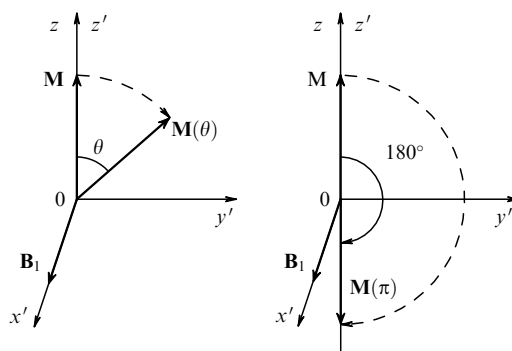


Рис. 2. Движение магнитного момента  $\mathbf{M}$  при импульсном воздействии радиочастотного поля.

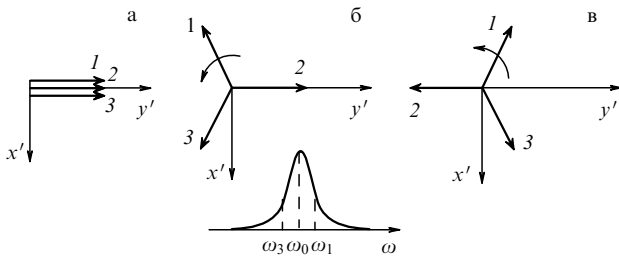


Рис. 3. Схема формирования спинового эха: (а) после  $\pi/2$ -импульса, (б) спустя некоторое время, (в) после  $\pi$ -импульса.

ВСК. Следовательно, в ЛСК он будет прецессировать с угловой частотой  $\omega_0 = -\gamma \mathbf{B}_0$ , сохраняя ориентацию, перпендикулярную  $\mathbf{B}_0$ . Если образец находится в катушке, ось которой лежит в плоскости  $xu$ , то в ней наводится ЭДС. Если бы все спины были независимы и прецессировали с одной частотой, то эта ЭДС оставалась бы постоянной, однако вследствие взаимодействия с окружением различные спины имеют разные частоты. Распределение спинов по частоте имеет, вообще говоря, форму резонансной линии, например, подобную приведенной на рис. 3б. В соответствии с этим происходит "расфазировка" спинов в плоскости  $xu$  и сигнал спадает до нуля. Этот процесс может быть описан экспонентой  $M_{\perp} = M_0 \exp(-t/T_2)$ .

Рассмотрим процесс образования спинового эха. После приложения  $\pi/2$ -импульса суммарный вектор  $\mathbf{M}$ , который считаем для иллюстрации процесса состоящим из трех спинов, направлен по оси  $y'$  ВСК. По прошествии времени порядка нескольких  $T_2$  произойдет их расфазировка в плоскости  $x'y'$  (рис. 3а, б). Пусть спин 2 прецессирует с ларморовой частотой  $\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0$ , а спины 1 и 3 — с частотами  $\omega_1 > \omega_0 > \omega_3$ . Если теперь через время  $\tau$  подать  $\pi$ -импульс, то это приведет к повороту каждого из векторов на  $180^\circ$  вокруг оси  $x'$ . В результате, как видно из рис. 3в, 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  $2\tau$  от начала цикла, давая сигнал эха, как это показано на рис. 3б.

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

Отметим, что поскольку после 180-градусного импульса ядерная намагниченность антипараллельна  $\mathbf{B}_0$ ,

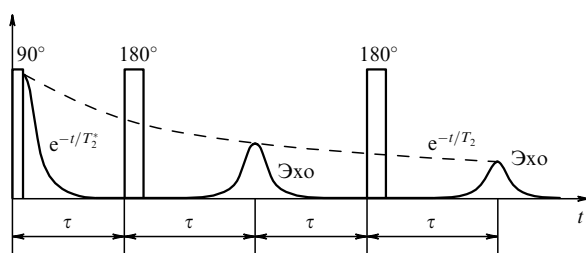


Рис. 4. Последовательность Карра – Парселла формирования спинового эха.

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 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

$$M_{\perp}(t) = M_0 \exp(i\omega_0 t). \tag{9.1}$$

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

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

Если сделать  $\pi/2$ -импульс достаточно коротким, выбрав большое поле  $\mathbf{B}_1$  таким, что

$$\gamma B_1 = \omega_1 \gg \Delta\omega, \tag{9.3}$$

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

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

где

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

— фурье-преобразование функции формы линии  $g(\omega)$ . Функция  $G(t)$ , которая иногда называется также функцией релаксации, полностью характеризует спад сигнала свободной прецессии  $M_{\perp}(t)$  после  $\pi/2$ -импульса. Обрат-

ное преобразование Фурье позволяет найти функцию формы линии  $g(\omega)$  по известному (из эксперимента) ССП:

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

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

## 10. Квантово-механическое описание основных явлений ЯМР

До сих пор при рассмотрении различных аспектов ЯМР, за исключением изложенного в разделе 2, использовалось классическое описание явления. Однако, как показано, например, в [16], полученные с помощью классического описания результаты фактически совпадают с результатами, полученными на основании строгих квантово-механических расчетов.

В простейшем случае невзаимодействующих спинов не представляет труда найти собственные значения квантово-механического гамильтониана, определяющие уровни энергетического спектра системы. В реальных случаях этот гамильтониан помимо членов, ответственных за взаимодействие спинов с магнитным полем (постоянным и переменным), т.е. за зеемановское взаимодействие, 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  $H_{\text{дн}}$  и гетероядерного  $H_{\text{дг}}$  взаимодействий.

Ядра, имеющие спин  $I > 1/2$ , обладают квадрупольным моментом, взаимодействующим с градиентом электрического поля в месте локализации этого ядра. Оператор энергии этого взаимодействия  $H_{\text{кв}}$  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  $H_{\sigma} = \gamma \hbar \sum_j \sigma_j \mathbf{I}_{zj}$ , где  $\sigma_j$  — константа экранирования. Ядерные магнитные моменты могут взаимодействовать не непосредственно, а косвенным образом, поляризуя электронные оболочки атомов и передавая эту поляризацию соседним ядрам. Такое косвенное спин-спиновое взаимодействие, называемое также скалярным, описывается членом вида  $H_j = \sum_{ij} \mathbf{J}_{ij} \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j$ , где  $\mathbf{J}_{ij}$  — 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, основным гамильтониан реальной системы, находящейся под действием постоянного и переменного магнитных полей, можно записать в виде

$$H = H_Z + H_d + H_{\text{кв}} + H_{\text{пр}}, \quad (10.1)$$

где  $H_{\text{пр}}$  — прочие члены взаимодействия.

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

$$H = H_Z + H_{\text{внут}}, \quad (10.2)$$

где  $H_{\text{внут}}$  — 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  $H_{\text{внут}}$  могут быть представлены в тензорном виде, поскольку все перечисленные взаимодействия носят анизотропный характер. В жидкости вследствие быстрого движения молекул взаимодействия  $H_d$  и  $H_{\text{кв}}$  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 накопленных экспериментальных данных, полученных с помощью ЯМР-спектроскопии жидкостей, принесли и продолжают приносить очень большую пользу в различных областях химии, биологии, медицины. Но в последние 20–25 лет произошел 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 и тем самым лучше наблюдать другие, несущие ценную информацию об исследуемых системах. Так, эффективное подавление гомоядерного дипольного взаимодействия с протонами дает возможность наблюдать косвенное диполь-дипольное взаимодействие, например, между ядрами углерода  $^{13}\text{C}$ , 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 учебников [16, 28], прекрасной монографии Эрнста, Боденхаузена и Вокауна [29] и других монографиях [5, 6, 8].

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 численные методы расчета спектров. Более подробно эффективные численные методики применительно к ЯМР твердого тела рассмотрены в ряде недавних публикаций [30–36].

## 11. Матрица плотности и ее применение к расчету спектров ЯМР

Сигнал ЯМР обычно регистрируется с помощью катушки, ось которой перпендикулярна  $\mathbf{B}_0$  и лежит в плоскости  $xy$  лабораторной системы координат (ЛСК). Наводимая в катушке ЭДС равна скорости изменения полного магнитного потока  $\Phi$  через катушку. Поскольку  $\Phi$  пропорционален ядерной намагниченности  $\mathbf{M}_x$ , изменяющейся по закону  $\mathbf{M}_x = \mathbf{M}_{x0} \sin \omega t$ , то без учета фазы возникающая ЭДС

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

где  $k$  и  $k'$  — постоянные.

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

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

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  $n$ ,

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

Как видно из (11.2), 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 (11.2) в виде

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

где  $\rho_{mn}$  — матричные элементы статистического оператора  $\rho$ , 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, 37]. Изменение  $\rho$  во времени определяется уравнением фон Неймана

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

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

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

где  $\text{Sp}$  — след матрицы, равный сумме ее диагональных элементов. Решение уравнения (11.6) записывается в виде

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

где  $\rho(0)$  — матрица плотности при  $t = 0$ , а  $U = \exp[-(i/\hbar) Ht]$ .

Для зависящих от времени матричных элементов показано [16, 37], 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):

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) = \frac{\exp(-H/kT)}{\text{Sp}[\exp(-H/kT)]}, \quad (11.9)$$

где  $Z$  — статистическая сумма:

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \quad (11.10)$$

Теперь можно рассчитать сигнал после импульсного воздействия на вещество. Пусть импульс длительностью  $t_n$  с частотой  $\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0$  воздействует на спиновую систему, обладающую диполь-дипольным взаимодействием с гамильтонианом  $H_d$ . Тогда гамильтониан задачи

$$H = H_Z + H_d + \mathbf{H}_1(t), \quad (11.11)$$

где  $H_1(t) = \gamma \mathbf{B}_1 \hbar \mathbf{I}_x \cos \omega t$ . 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  $t_n = (\pi/2) \gamma B_1$  (большое  $B_1$ ), то в полном гамильтониане можно пренебречь членами, которые не коммутируют с  $H_Z$  или с  $H_1(t)$ . Это эквивалентно предположению, что вследствие малой длительности импульса его спектр намного шире разброса ларморовых частот за счет диполь-дипольного взаимодействия. Таким образом, в течение действия импульса 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  $\alpha$  — угол поворота намагниченности под действием импульса:  $\alpha = \gamma \mathbf{B}_1 t_{\text{п}}$ . При  $\alpha = \pi/2$  после окончания действия импульса  $\rho(t) = -I_y$ , т.е. действие импульса сводится просто к повороту намагниченности в плоскости  $xу$ .

После прекращения импульса гамильтониан уже не зависит от времени, что сильно упрощает вычисления эволюции матрицы плотности. Например, если на систему, находящуюся первоначально в равновесном состоянии с матрицей плотности  $\rho(0)$ , произведено воздействие двумя импульсами с интервалом  $\tau$  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  $xу$

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

найдем сигнал в приемной катушке

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

Можно отметить, что подробное описание применения формализма матрицы плотности для расчета спектров ЯМР при химическом обмене рассмотрено в книге Дж. Каплана и Г. Френкеля [38].

## 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 них ЯМР-метод, несомненно, занимает важное 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 герц). Поэтому не случайно, что появление ЯМР-метода 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 Бломбергера, Парселла и Паунда (БПП) [39]. 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 увеличивается, что приводит к возрастанию для молекулы вероятности преодолеть потенциальный барьер и перейти в другое равновесное положение путем поворота на некоторый угол (реориентационное движение) или трансляции (диффузионное движение). В большинстве случаев такой процесс можно описать одним временем корреляции  $\tau_C$ , характеризующим среднее время жизни молекулы в данном состоянии. Число молекул, обладающих достаточной энергией для преодоления потенциального барьера  $V_0$ , растет с температурой и обычно  $\tau_C$  меняется как

$$\tau_C = \tau_0 \exp \left( \frac{V_0}{kT} \right), \quad (12.1)$$

где  $\tau_0$  — постоянная; можно ввести также корреляционную частоту движения в соответствии с условием

$$2\pi\nu_C \tau_C = 1. \quad (12.2)$$

Тогда

$$\nu_C = \nu_0 \exp \left( - \frac{V_0}{kT} \right), \quad (12.3)$$

где

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

Как показано в [39], при достаточно высокой скорости движения:

$$\nu_C \geq \Delta\nu \quad (\tau_C \leq T_2), \quad (12.5)$$

где  $\Delta\nu = \gamma \Delta B_0 / 2\pi$  — ширина линии для жесткой решетки, 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

Первые спектры высокого разрешения в твердом теле за счет усреднения диполь-дипольного взаимодействия

были получены Эндрю [40] и Лоу [41], применившими макроскопическое вращение образца под "магическим" углом (ВМУ) [18,42].

Если система спинов испытывает слабые, по сравнению с зеemanовским, взаимодействия, то ее спектр лежит в окрестности ларморовой частоты  $\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0$ . Структура такого спектра зависит от гамильтониана  $H$  системы, а его ширину можно оценить, выразив его "величину", обозначаемую  $\|H\|$ , в единицах частоты. Если  $H$  меняется с периодом  $\tau = 1/\nu$ , то меняется и структура спектра. Тогда при выполнении условия быстрого движения, аналогичного (12.5),  $\tau < T_2$  или  $\nu > \Delta\nu$ , спектр может быть описан не зависящим от времени средним гамильтонианом  $\langle H \rangle$ . В общем случае  $\|\langle H \rangle\| < \|H\|$ , 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 маскирует более слабые эффекты, например химический сдвиг и скалярное спин-спиновое взаимодействие. В связи с этим уже сравнительно давно разрабатывались различные ЯМР-методы сужения линий, обеспечивающие возможность получения "высокого разрешения" в твердых телах. Среди таких методов можно назвать быстрое вращение образца под "магическим" углом [41, 43, 44], методы эксперимента Ли – Гольдбурга [45] и предложенные Уо и Мэнсфилдом методы импульсного сужения линий в твердых телах [46–50]. 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 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, 51]

$$H_d^0 = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \sum_{j>k} \mathbf{r}_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) (\mathbf{I}_j \mathbf{I}_k - 3 I_{zj} I_{zk}), \quad (13.1)$$

где  $\mathbf{r}_{jk}$  — вектор, соединяющий ядра (спины)  $j$  и  $k$ ,  $\theta_{jk}$  — угол между векторами  $\mathbf{r}_{jk}$  и  $\mathbf{B}_0$ ,  $\mathbf{I}_j$ ,  $\mathbf{I}_k$ ,  $I_{zj}$ ,  $I_{zk}$  — 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 [52]. Спектр такой системы записывается как

$$\mathbf{B}_{0\text{рез}} = \mathbf{B}_0 \pm \mathbf{b}_{\text{лок}} = \mathbf{B}_0 \pm \frac{3}{2} \mu r_{12}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{12} - 1), \quad (13.2)$$

где  $\mathbf{B}_0$  — резонансное значение поля для изолированных ядер, индексы 1, 2 нумеруют ядра пары,  $\theta_{12}$  — угол между направлением магнитного поля  $\mathbf{B}_0$  и междуядерным вектором  $\mathbf{r}_{12}$ .

Как видно из формулы (13.2), спектр двухспиновой системы представляет собой дублет, компоненты которого расположены симметрично относительно значения  $\mathbf{B}_0$ , а расстояние между ними

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

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

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

и для молекул воды в кристаллогидратах оно равно примерно 21 Гс.

В экспериментах с вращением образца под "магическим углом"  $\theta_{jk}$ , который соответствует 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 взаимодействий 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 особо значимо при исследовании поликристаллических и аморфных образцов [42].

### 13.2. Импульсное преобразование спектра

Используя импульсные методы при воздействии на ориентацию спинов, можно усреднить выражение во вторых скобках в (13.1) [46–49]. 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

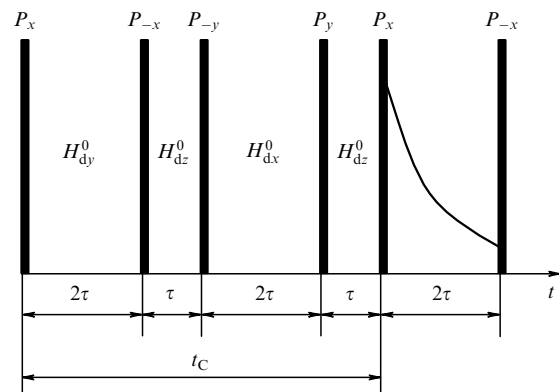


Рис. 5. Схема четырехимпульсного цикла WHN-4 для сужения линий в твердом теле.

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  $\mathbf{B}_0$ . Затем спины импульсом  $P_{-y}$  поворачиваются параллельно оси  $x'$ , а импульсом  $P_y$  вновь возвращаются к ориентации вдоль оси  $z$ . Этот цикл, длительность которого  $t_C$ , периодически повторяется.

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

$$\langle H_d^0 \rangle = \frac{1}{3} (H_{dx}^0 + H_{dy}^0 + H_{dz}^0). \quad (13.4)$$

Отсюда следует, что средний гамильтониан  $\langle H_d^0 \rangle$  за время цикла обращается в нуль. Как показано в [53], химический сдвиг при этом остается, уменьшаясь по величине в  $\sqrt{3}$  раз.

Кроме того, для осуществления цикла требуется большая мощность и высокая однородность РЧ-поля. Для устранения этих и других недостатков цикла WHN-4 были предложены десятки вариантов различных последовательностей [10, 50, 51, 54–60], позволяющих получить спектры высокого разрешения твердых тел. В частности, методом импульсного сужения получено много данных о химических сдвигах в спектрах твердых тел, которые приведены в работах [61, 62], а также в монографиях Меринга и Хеберлена [22].

Импульсная последовательность WHN-4 явилась родоначальником целого ряда новых методик [63]. 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, используя импульсные последовательности, в которых базовый четырехимпульсный блок WHN-4 повторяется с общим сдвигом фазы, можно решить эту проблему [22, 53, 59, 60, 64, 65]. Более сложные импульсные последовательности позволяют усреднить до нуля и поправки более высоких порядков.

Другой способ усреднения гомоядерного дипольного взаимодействия был предложен Ли и Гольдбургом [45]. В этом случае подавление достигается применением внерезонансного облучения образца мощным радиочастотным полем. Для достижения полного подавления сдвиг частоты от резонанса и величина радиочастотного поля должны быть связаны соотношением

$$\frac{\omega_1}{\Delta\omega_0} = \tan \theta_M = \sqrt{2}. \quad (13.7)$$

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 позволяет усреднить до нуля первую поправку к среднему дипольному гамильтониану. Для преодоления этой трудности был предложен модифицированный эксперимент Ли – Гольдбурга с переключением частоты [66, 67]. 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  $\tau_n$  выбрана так, чтобы вектор намагниченности совершал полный оборот вокруг наклоненного эффективного поля:

$$\tau_n = \frac{2\pi}{\omega_{\text{эф}}}, \quad (13.8)$$

где

$$\omega_{\text{эф}} = \sqrt{\omega_1^2 + \Delta\omega^2} \quad (13.9)$$

— 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 [68–70].

Третий тип методик импульсного подавления гомоядерного взаимодействия основан на импульсной последовательности "магического эха" (см. раздел 25). В работе Рима и др. [71] показано, что применение специально сконструированной импульсной последовательности может обратить временную эволюцию когерентного спинового 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 чувствительна к величине и однородности радиочастотного поля. В дальнейшем она была развита и доработана в [72–75]. В литературе эти методы иногда называют методами, основанными на последовательности "сэндвича" магического эха. Достоинством этого типа импульсного сужения, к которому относятся последовательности TREV-8 [72] и MSHOT-3 [74, 75], 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, 76, 77]. 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 [78], либо напрямую экспериментальный спектр ЯМР [79].

Следует сказать, что часто импульсное сужение используется совместно с вращением под "магическим" углом. Если частота ВМУ много меньше частоты РЧ-поля, то ВМУ не ухудшает эффективности импульсного сужения [80]. 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) [81] 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 [82].

#### 14. ЯМР редких спинов

Другим важнейшим "прорывом фронта", открывшим новые области в ЯМР твердого тела, явились разработанные Уо и Пайнсом [83] в начале семидесятых годов методы получения спектров высокого разрешения редких изотопов, что дало возможность проводить исследования ЯМР в твердом теле практически всех элементов периодической системы. Многочисленные эксперименты, выполненные этим методом, достаточно подробно отражены в монографиях [18, 22, 84] 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  $^1\text{H}$ , а в качестве редких —  $^{13}\text{C}$ .

Ясно, что если мы хотим наблюдать ЯМР редких спинов, то 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 пространственными спинами **I**, имеющими обычно большое гиромангнитное отношение. Это дипольное уширение может быть устранено, если сильно облучить распространенные спины на резонансной частоте  $\omega_I = \gamma_I B_0$ . Проблема чувствительности решается, в принципе, путем использования идеи Хартмана и Хана [85] о возможности приведения в "тепловой контакт" спинов **I** и **S** в ВСК при выполнении условия

$$\gamma_I B_{I1} = \gamma_S B_{IS}. \quad (14.1)$$

Сейчас известно много способов практической реализации изложенных выше принципов для наблюдения резонанса редких спинов. Подробный их разбор приве-

ден в превосходной обзорной статье Пайнса, Гибби и Уо [83].

Не вдаваясь в детали, изложим здесь лишь один из этих способов, предложенный авторами [83] в работе [86], 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

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

где  $C_I$  — постоянная Кюри, а  $T_L$  — температура решетки. Затем подается серия импульсов, ориентирующих спины **I** в ВСК по направлению  $B_{I1}$ . 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

$$M_I^{(0)} = \frac{C_I B_{I1}}{T_\gamma}, \quad (14.3)$$

где  $T_\gamma$  — температура в ВСК. Из (14.2) и (14.3) имеем

$$\frac{T_\gamma}{T_L} = \frac{B_1}{B_0}. \quad (14.4)$$

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  $B_{IS}$ , 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  $B_{IS}$ . 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  $B_{IS}$  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 СПП 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 [87].

#### 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. [88], однако практическое воплощение применительно к твер-

дым телам она нашла лишь в 1976 г., когда одновременно появились работы трех независимых групп — Липпмаа [89], Уо [90, 91] и Вега – Вогана [92].

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 <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H, химический сдвиг на ядрах углерода может маскироваться диполь-дипольным взаимодействием <sup>13</sup>C–<sup>1</sup>H так, что в обычном одномерном представлении углеродный спектр является принципиально неразрешимым. 2М-спектроскопия позволяет разделить химический сдвиг и дипольное взаимодействие и разнести их по разным осям. Наглядный пример такого разделения представлен на взятом за основу из работы [93] модифицированном нами рис. 6. В верхней части этого рисунка представлен обычный одномерный спектр (являющийся проекцией двумерного спектра на ось  $\nu_2$ ). Видно, что в одномерном спектре диполь-дипольное взаимодействие протонов с углеродом в метиленовой группе CH<sub>2</sub> проявляется лишь в некотором уширении соответствующей линии. В то же время в двумерном спектре, вдоль оси  $\nu_1$  четко выделяется гетероядерное дипольное взаимодействие <sup>13</sup>C–<sup>1</sup>H с двумя неэквивалентными в данной ориентации монокристалла атомами водорода. Как видно из рисунка, ядра <sup>13</sup>C других групп, в которых нет близлежащих протонов, представлены, как и в одномерном спектре, одиночными линиями, химический сдвиг которых определяется их положением на оси  $\nu_2$ .

Приведенный пример достаточно наглядно демонстрирует преимущества двумерной фурье-спектроскопии, хотя, конечно, он далеко не исчерпывает возможностей конкретных модификаций метода, позволяющих

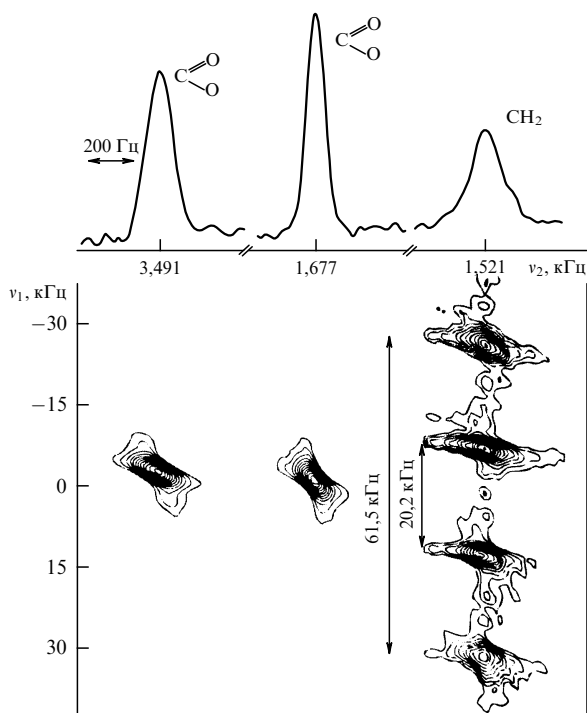


Рис. 6. Двумерный спектр ЯМР <sup>13</sup>C в монокристалле CH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>COOH.

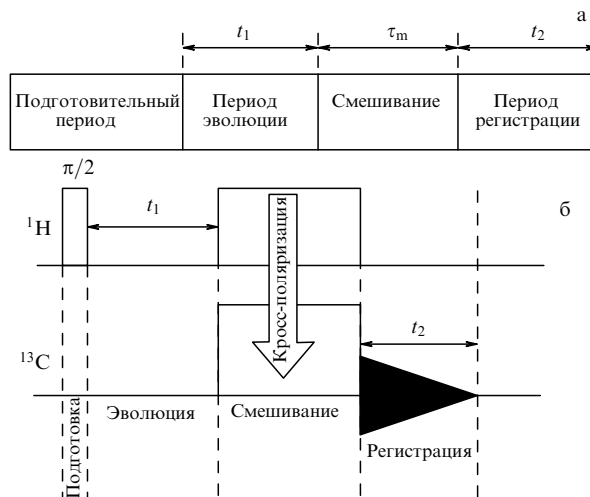


Рис. 7. (а) Общая схема получения двумерных спектров ЯМР; (б) схема 2М-эксперимента WISE.

разделять различные взаимодействия в твердых телах. Все варианты использования 2М-спектроскопии укладываются, однако, в некоторые общие рамки [94]. Блок-схема экспериментов для получения двумерных спектров представлена на рис. 7а. Весь эксперимент можно разделить на четыре периода: 1-й — подготовки, 2-й — эволюции, 3-й — смешивания, 4-й — регистрации; 1-й, 2-й 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-м периоде отличным от  $H_1$  гамильтонианом  $H_2$ , ведется в течение времени  $t_2$ . Если регистрировать ядерную 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

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

В 1978 г. Эрнст с соавторами [95] представил "блок-схему", позволяющую конструировать различные варианты двумерной фурье-спектроскопии на основе программных блоков, соответствующих различным периодам общей схемы (см. рис. 7).

Для иллюстрации сказанного приведем пример получения 2М-спектров в эксперименте WISE [96]. Этот

эксперимент позволяет связать спектр редких ядер (например,  $^{13}\text{C}$ ), записанный в первом измерении, со спектром протонов, записанным во втором измерении 2М-спектра. В основе схемы WISE лежит метод кросс-поляризации редких спинов (рис. 7б). Для получения корреляционного спектра между начальным  $\pi/2$ -импульсом, который, по сути, представляет собой период подготовки, и периодом спинового лока вводится период эволюции  $t_1$ . На протяжении этого периода протонная намагниченность свободно прецессирует в плоскости  $xy$  вращающейся системы координат под действием гама-лантиониана протонного химического сдвига.

Таким образом, для протонного спина  $I$  с химическим сдвигом  $\omega$ , под действием спинового лока оказывается компонента, пропорциональная  $\cos \omega t_1$ . Если период кросс-поляризации достаточно короток, то каждый сигнал в спектре редких спинов возникает за счет наиболее близких протонов и каждый индивидуальный сигнал в спектре редких спинов также пропорционален  $\cos \omega_i t_1$ , где  $\omega_i$  — химический сдвиг ближайших протонов. Таким образом, серия одномерных спектров с различными длительностями периода эволюции  $t_1$  содержит также информацию о химических сдвигах ближайших протонов, ответственных за процесс кросс-поляризации.

Однако для использования двумерной фурье-спектроскопии эта информация недостаточна, так как не позволяет разделить вклад от протонов с химическим сдвигом, равным по величине, но обратным по знаку. Схожая проблема в одномерной ЯМР-спектроскопии решается с помощью применения квадратурного детектирования, когда один из каналов приемника записывает сигнал, пропорциональный "косинусовой" части, а второй, сдвинутый на  $90^\circ$  по фазе, "синусовую" часть сигнала. В двумерной ЯМР-спектроскопии получить обе части комплексного сигнала одновременно не представляется возможным. Существует несколько методов преодоления этой проблемы. Например, в методе Стейтса [97] для каждого значения времени эволюции  $t_1$  записывают не один, а два спектра. Для второго спектра начальный  $\pi/2$ -импульс сдвинут по фазе на  $90^\circ$ , формируя сигнал, пропорциональный  $\sin \omega_i t_1$ . В ходе обработки сигнала ЯМР эти две компоненты "смешиваются", образуя комплексный сигнал, необходимый для фурье-преобразования во втором измерении. Кроме метода Стейтса также используют метод пропорционального времени инкремента фазы (time proportional phase increment, TPPI), смешанный метод States-TPPI или метод эха-антиэха [97].

Возможности 2М-спектроскопии при исследовании поликристаллических образцов и возникающие при использовании этого метода проблемы рассмотрены в работе [98]. В ней, в частности, приведены примеры разделения тензоров химического сдвига и диполь-дипольного взаимодействия и определения их параметров в твердом теле. На рисунке 8 представлен спектр ЯМР поликристаллического бензола на частоте 25 МГц при температуре  $T = 148$  К. Схема эксперимента была выбрана так, что по одной оси ( $\omega_2$ ) воспроизводился только химический сдвиг, а по второй — химический сдвиг вместе с уменьшенным в  $1/\sqrt{3}$  раз диполь-дипольным взаимодействием. Другие примеры применения метода двумерной ЯМР-спектроскопии рассмотрены в работах [18, 29, 84, 99] и статьях [11, 13, 14].

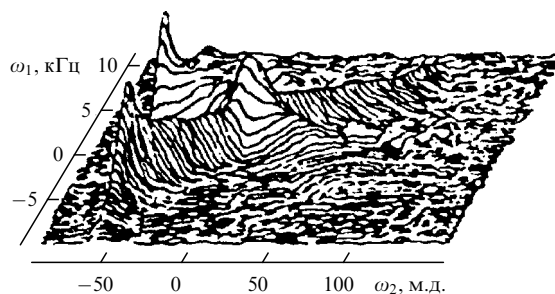


Рис. 8. Двумерный спектр твердого поликристаллического бензола.

## 16. Многоквантовая ЯМР-спектроскопия

Как известно, в ЯМР обычно используются переходы между соседними уровнями спина в магнитном поле, определяемые правилами отбора  $\Delta m = \pm 1$ . В оптике, а также в ЯМР и ЭПР в низких полях  $m$  часто не является "хорошим квантовым числом" и тогда из-за смешивания состояний становятся возможными переходы с  $\Delta m = \pm 2$ . Однако это все же одноквантовые переходы и их следует отличать от истинно двух- и многоквантовых процессов, связанных с реальным поглощением спиновой системой  $n$  квантов при переходах  $\Delta m = n$ .

Не будем здесь подробно останавливаться также на двухквантовой спектроскопии трехуровневых систем со спином  $I = 1$ , например дейтронов или азота  $^{14}\text{N}$ , позволяющей получать спектры твердых тел при наличии сильного квадрупольного уширения, поскольку эти вопросы достаточно подробно освещены в статьях [29, 100–102] и монографиях [18, 29, 84].

Рассмотрим многоуровневую систему, возникающую в группе  $N$  сильно взаимодействующих спинов  $I = 1/2$ , например протонов в бензоле  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $N = 6$ ) в сильном магнитном поле  $B_0$ . Если учитывать только внутримолекулярное взаимодействие, то  $z$ -компонента суммарного спина может принимать одно из  $N + 1$  значений, соответствующих магнитным квантовым числам  $M = \sum m_i$ , лежащим в пределах  $-N/2 \leq M \leq +N/2$  (рис. 9). Для любого данного  $M$  для невзаимодействующих спинов имеется вырождение уровней. Взаимодействие внутри группы спинов, которое в сильном поле много меньше зеемановского, снимает вырождение (см. рис. 9), но при этом  $M$  остается хорошим квантовым числом, т.е. уровни с разным  $M$  отстоят достаточно далеко друг от друга. В такой системе возможны многоквантовые переходы, например  $n = N$ -квантовый переход между крайними уровнями с  $\Delta M = N$ , который дает единственную линию на частоте  $\omega = \omega_0 + n\Delta\omega - \sum \sigma_j \omega_0$  [103, 104]. Из этого выражения видно, что резонанс при  $n$ -квантовом переходе сдвинут относительно  $\omega_0$  на  $n\Delta\omega$  относительно ларморовой частоты и сумму химических сдвигов  $\sigma_j \omega_0$ . Поскольку диполь-дипольное взаимодействие билинейно, оно не меняется при одновременном перевороте всех спинов и не влияет на частоту перехода, т.е.  $N$ -квантовая ЯМР-спектроскопия является спектроскопией высокого разрешения в твердых телах. Пайнс и его сотрудники [103–106] обратили внимание, что диполь-дипольное взаимодействие оказывает влияние также на другие переходы и что  $(N - 1)$ - и  $(N - 2)$ -квантовые переходы могут быть использованы при этом для исследования структуры и подвижности в твердых телах. На рисунке 10а приведены  $n$ -квантовые спектры ( $n = 0, 1, 2$ ,

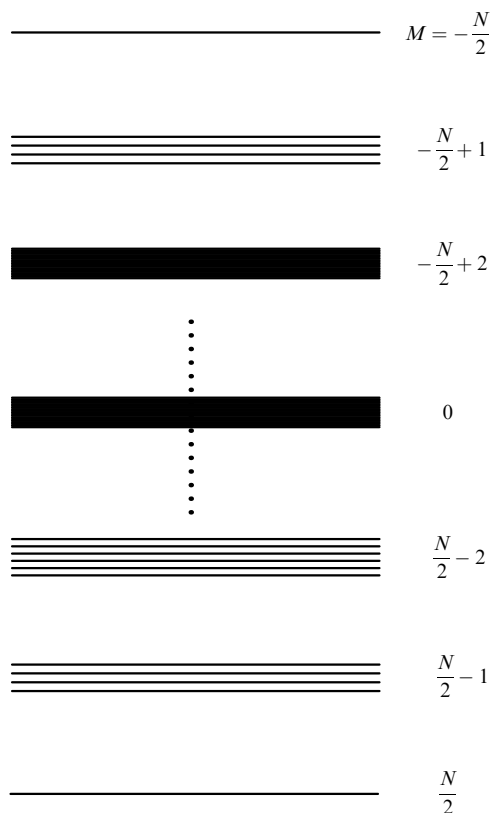


Рис. 9. Схема уровней энергии в группе сильно взаимодействующих спинов.

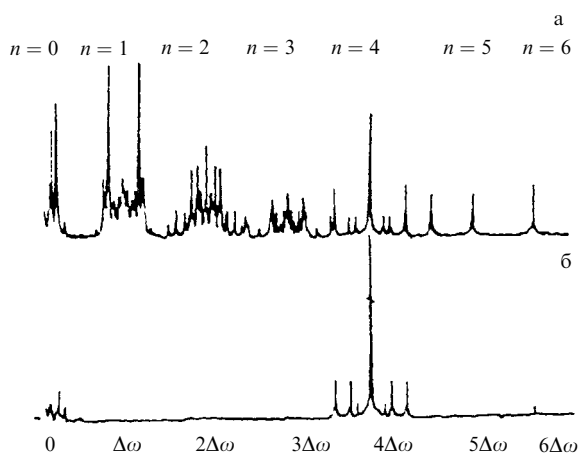


Рис. 10. Многоквантовый спектр бензола в жидком кристалле (а) и селективно выделенный 4-квантовый спектр (б).

3, 4, 5, 6) бензола в жидком кристалле [105]. В такой системе имеется  $N$  уровней с  $M = \pm(N/2 - 1)$  и  $N(N - 1)/2$  уровней с  $M = \pm(N/2 - 2)$ . С учетом дипольного взаимодействия  $(N - 1)$ -квантовый спектр должен иметь 6 пар линий  $(-N/2 + 1) \leftrightarrow N/2$ ;  $(N/2 - 1) \leftrightarrow -N/2$  (см. рис. 9), т.е. в случае бензола ( $N - 1 = 5$ ) шесть пар линий. Однако в бензоле все 6 протонов эквивалентны, поэтому, как видно из рис. 10а, мы имеем всего одну пару линий. Таким образом, число пар линий в  $(N - 1)$ -квантовом спектре равно числу неэквивалентных положений спина в системе. Для  $(N - 2)$ -квантового спектра число линий в бензоле должно составлять [105]  $N(N - 1) = 30$ . Однако вследствие симметрии молекулы

мы видим (рис. 10а) всего три линии, соответствующие парному диполь-дипольному взаимодействию протонов в орто-, мета- и параположениях.

Существует много различных способов возбуждения "когерентных состояний" всех уровней в многоуровневой системе, при которых возможно наблюдение многоквантовых переходов. Простейший способ получения таких когерентных состояний — воздействие на систему двух  $\pi/2$ -импульсов, разделенных промежутком времени  $\tau$  [84, 106, 107].

Однако такую когерентную прецессию невозможно непосредственно наблюдать [107]. Для регистрации многоквантовых переходов спустя время эволюция  $t_1$  после второго  $\pi/2$ -импульса подается третий 90-градусный импульс и через время  $t_2$  считывается намагниченность. Для получения полного спектра необходимо варьировать  $t_1$  при постоянных  $\tau$  и  $t_2$ , и, кроме того, варьировать также набор значений  $\tau, t_2$ .

В [108, 109] рассмотрен вопрос о том, как выделить из всех возможных  $n$ -квантовых переходов специфический переход с данным  $n$ . Однако при использовании предложенной в этих работах системы такого наблюдения значительно снижаются интенсивности сигналов для переходов с большими  $n$ . Пайнс с сотрудниками [103 - 106] обсудили и экспериментально продемонстрировали возможность селективного выделения данного  $n$ -квантового перехода с высокой интенсивностью. На рисунке 10б из работы [105] видно, что селективно выделенный 4-квантовый переход в этом случае даже превосходит по интенсивности соответствующий одно-квантовый.

Вначале многоквантовая спектроскопия с  $n > 2$  применялась главным образом для расшифровки сложных спектров в жидкостях, для анализа "изолированных" спиновых групп, связанных с молекулами, ориентированными в жидких кристаллах, и др. При исследовании твердых тел имели дело лишь с двухквантовой спектроскопией [18, 84]. Позднее для этих целей стали использоваться и переходы более высоких порядков [110 - 112].

В работе Пайнса и др. [112] рассмотрена динамика спиновых систем в твердых телах и получены интересные сведения о временной корреляции между процессами, определяющимися ССП за счет обычных одноквантовых переходов, и нарастанием многоспиновой когерентности высоких порядков. С помощью многоквантовых спектров различных протонсодержащих твердых тел экспериментально прослежено развитие во времени индуцированных дипольным взаимодействием многоспиновых корреляций. На примере дейтерированного, за исключением метильных групп, 1,8-диметилнафталина показано, что многоквантовая спектроскопия изолированных спиновых кластеров позволяет оценить количество спинов в группе. Авторы [112] считают, что применение развитой ими методики может быть весьма плодотворным в различных областях физики и химии и особенно для исследования молекул, изолированных в твердотельных матрицах и адсорбированных на поверхности твердых тел.

Метод многоквантовой ЯМР-спектроскопии в комбинации с вращением под "магическим" углом (англ. аббревиатура — MQMAS) получил широкое распространение для получения спектров ЯМР высокого разрешения от квадрупольных ядер с полуцелым спином [12, 113, 114].

Здесь лишь кратко изложено существо метода без детального описания теории и многочисленных экспериментальных способов возбуждения многоквантовой когерентности. Эти вопросы подробно рассмотрены в прекрасной монографии [29], где им посвящены полторы больших главы.

### 17. 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.

##### 17.1. Реориентации вокруг различных осей

Гутовский и Пейк [115] рассмотрели реориентационное движение системы из двух ядер вокруг некоторой оси (рис. 11). На рисунке  $\mathbf{r}_{jk}$  — вектор, соединяющий ядра  $j$  и  $k$  (этот вектор расположен под углом  $\theta_{jk}$  к направлению магнитного поля  $\mathbf{B}_0$ );  $0N$  — ось реориентации, которая образует угол  $\theta'$  с  $\mathbf{B}_0$  и угол  $\gamma_{jk}$  — с вектором  $\mathbf{r}_{jk}$ . Показано, что при этих условиях реориентация с достаточно большой частотой для случая, когда ось  $0N$  является осью третьего или более высокого порядков, эквивалентна свободному вращению вектора  $\mathbf{r}_{jk}$  вокруг этой оси. При этом оказалось, что спектр, как и для жесткой решетки, состоит из двух линий, но расстояние между ними теперь определяется формулой

$$\Delta B = \frac{3}{2} \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta' - 1) (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1). \quad (17.1)$$

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

$$\Delta B = \frac{3}{2} \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta' - 1), \quad (17.2)$$

спектр состоит из двух линий, максимальное расстояние между которыми равно половине этого расстояния для жесткой системы (см. (13.3a)). Если  $\theta'$  является "магиче-

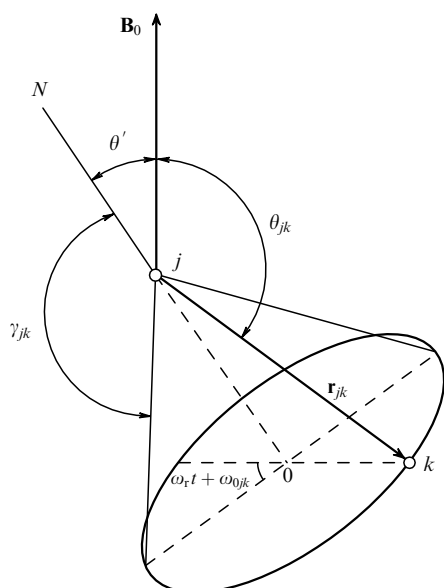


Рис. 11. Схема реориентации ядер вокруг фиксированной оси.

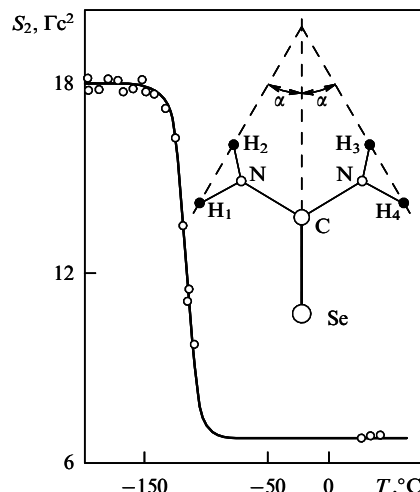


Рис. 12. Температурная зависимость второго момента для селеномочевины.

ским" углом, т.е. таким, что  $3 \cos^2 \theta' - 1 = 0$ , 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 рассмотрено в работе [116]. В молекуле селеномочевины  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ , все атомы которой лежат в одной плоскости, имеется ось второго порядка (рис. 12), проходящая через атомы SeC. Межпротонные векторы  $\text{H}_1 - \text{H}_2$  и  $\text{H}_3 - \text{H}_4$  составляют с этой осью углы  $\alpha$  (около  $30^\circ$ ). Рассмотрим для наглядности случай, когда магнитное поле  $\mathbf{B}_0$  в начальный момент направлено вдоль вектора  $\text{H}_1 - \text{H}_2$ . Тогда для этой пары локальные поля равны

$$b_{1,2} = \pm \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 0^\circ - 1) = \pm 3 \mu r^{-3}, \quad (17.3)$$

а для пары  $\text{H}_3 - \text{H}_4$

$$b_{3,4} = \pm \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 60^\circ - 1) \approx \mp \frac{3}{8} \mu r^{-3}. \quad (17.4)$$

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

$$\Delta B_1 = 2b_{1,2} = 6 \mu r^{-3} \quad \text{и} \quad \Delta B_2 = 2b_{3,4} = \frac{3}{4} \mu r^{-3}. \quad (17.5)$$

С повышением температуры частота реориентации  $v_c$  молекулы  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$  на угол  $180^\circ$  вокруг оси второго порядка в соответствии с (12.5) увеличивается. Если она становится больше, 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:

$$\langle b \rangle = \frac{b_{1,2} + b_{3,4}}{2} = \left( \pm 3 \mu r^{-3} \mp \frac{3}{8} \mu r^{-3} \right) \frac{1}{2} = \pm \frac{21}{16} \mu r^{-3}. \quad (17.6)$$



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

$$\Delta B = 2\langle b \rangle = \frac{21}{8} \mu r^{-3}. \quad (17.7)$$

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  $S_2$  (см. раздел 18) для реориентирующихся молекул  $S_2^p$  и для жесткой решетки  $S_2^k$  равно [116]

$$\frac{S_2^p}{S_2^k} = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{4}. \quad (17.8)$$

На рисунке 12 приведен график температурной зависимости для селеномочевины, с помощью которой, пользуясь формулой (17.8), можно найти, что угол  $\alpha \approx 30^\circ$ .

## 17.2. 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, 39]. 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 здесь рассмотрим на примере диффузии молекул воды в кристаллах. Хорошо известно, что спектры молекул кристаллизационной воды в жесткой решетке 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 (13.3а). Кроме того,  $\Delta B_{\max}$  никогда не достигает значения 21 Гс, а лежит в пределах  $\Delta B_{\max} \approx 1 - 10$  Гс, причем эта величина различна для разных кристаллов. Такие спектры наблюдали, в частности, Яно [117], Дюкро [118] и др. Наличие подобных спектров можно объяснить, исходя из модели диффузии молекул воды по решетке кристалла [119]. 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

$$n = \frac{N_B}{N} \approx \exp\left(-\frac{\Delta E_B}{kT}\right), \quad (17.9)$$

где  $N_B$  — число вакансий в кристалле,  $N$  — полное число молекул и  $\Delta E_B$  — энергия образования вакансии. Для молекул  $H_2O$  имеем  $\Delta E_B \sim 20$  кДж моль $^{-1}$ . Это дает при

комнатной температуре  $n \sim 10^{-4}$ . Вычисленное по обычным формулам [120] среднее время жизни вакансии в данном узле составляет  $\sim 10^{-8}$  с (при  $T = 300$  К). Отсюда с учетом (17.9) 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 [39] это приведет к динамическому сужению спектра ЯМР. Ясно, что изменение  $\Delta E_B$  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 [119, 121, 122] показано, что поскольку дипольное взаимодействие зависит от расстояния 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  $\theta$ , 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  $\sum_i p_i = 1$ , то при этом среднее значение внутримолекулярной части локального поля

$$\langle b^{\text{внут}} \rangle = \sum_i p_i b_i = \pm \frac{3}{2} \mu r^{-3} \sum_i p_i (3 \cos^2 \theta_{jk}^i - 1). \quad (17.10)$$

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 детально молекулярная диффузия, а также экспериментальные результаты для различных кристаллов обсуждаются в работах [119, 122] и книге С.П. Габуды и А.Г. Лундина [121]. Удобные расчетные формулы на основе тензорного представления дипольного взаимодействия приведены в [123].

## 18. 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 [124], 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 обозначим  $S_n$ , определяется выражением

$$S_n = \int_{-\infty}^{\infty} b^n g(b) db, \quad (18.1)$$

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

Ван-Флек [124] получил выражения, связывающие второй и четвертый моменты спектров ЯМР со взаимным расположением ядер в кристалле.

В структурных приложениях метода ЯМР в основном используется формула второго момента и сравнительно редко применяются выражения для более высоких моментов [125–128]. Формула Ван-Флека для  $S_2$  может быть записана в виде [124, 129]

$$S_2 = \frac{3}{4} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_k r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 + \frac{1}{3} \hbar^2 \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_f I_f(I_f+1) \gamma_f^2 \sum_{k_f} (3 \cos^2 \theta_{jk_f} - 1)^2 r_{jk_f}^{-6}. \quad (18.2)$$

В этом выражении индексы  $j$  и  $k$  относятся к ядрам, на которых наблюдается резонанс, индексом  $f$  нумеруются другие разновидности ядер, а индекс  $k_f$  обозначает номер ядра внутри каждой разновидности;  $m$  — число структурно неэквивалентных ядер в элементарной ячейке кристалла,  $I$ ,  $I_f$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_f$  — спины и гиромангнитные отношения соответствующих ядер; величины  $r$  и  $\theta$  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 (18.2) по углам  $\theta_{jk}$  и  $\theta_{jk_f}$ , находим

$$S_2 = \frac{3}{5} I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_k r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \frac{1}{m} \hbar^2 \sum_{j=1}^m \sum_f I_f(I_f+1) \gamma_f^2 \sum_{k_f} r_{jk_f}^{-6}. \quad (18.3)$$

Записав спектр ЯМР поликристаллического образца и вычислив его второй момент по формуле (18.1), получим возможность сравнить его с величиной  $S_2$ ,

вычисленной по формуле (18.3) 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 (18.3) второй момент существенно отличается от экспериментального, это однозначно свидетельствует о некорректности исходной модели.

Значительно больший объем структурной информации получается при использовании угловых зависимостей вторых моментов. МакКолл и Хэмминг [129] 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 [127, 130]. В таблице приведены полученные результаты, а также числа независимых параметров для ориентационной зависимости четвертого момента  $S_4(\theta, \varphi)$ . 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 три координаты на каждое из остающихся пяти ядер).

Решение задачи об определении координат ядер с максимальной точностью при минимальных затратах труда получено в [130, 131] с использованием теории оптимального планирования эксперимента в работах [130–134]. Приведенные в работе [127] экспериментальные результаты по определению координат легких ядер в кристаллах показывают, что достигнута 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 извлечь 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 отли-

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

Кристаллографическая система	Группа Лауэ	$N(S_2)$	$N(S_4)$
Триклинная	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

чаться 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.

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

В органических твердых телах редкие ядра, такие как  $^{13}\text{C}$ , сильно взаимодействуют 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. Такие 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.

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 — одна 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 [135].

Для повышения эффективности подавления гетероядерного дипольного взаимодействия, так же 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 [136–139] позволяют достичь существенного улучшения разрешения спектров редких ядер.

Теоретически обосновать методы подавления дипольного взаимодействия с протонами в условиях ВМУ можно с помощью теории среднего гамильтониана [139–142] либо теории Флоке [143]. 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 признаемся, что любая из этих многоимпульсных последовательностей, помимо подавления гетероядерного дипольного взаимодействия, оказывает также влияние на член гамильтониана, ответственный за гомоядерное межпротонное флип-флоп взаимодействие. Это явление приводит к улучшению разрешения в спектрах редких ядер и получило название "саморазвязывание".

В заключение отметим, что метод, предложенный Стеджскалом, Шэффером и Уо [87], 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.

### 20. Методы восстановления анизотропных взаимодействий в условиях ВМУ

Вращение под "магическим" углом эффективно подавляет анизотропные взаимодействия в твердом теле. Это приводит к повышению разрешения спектров ЯМР и, как следствие, к увеличению объема и качества информации об исследуемой системе. Однако анизотропные взаимодействия несут весьма ценную информацию о различных характеристиках образца. Для надежного определения этих взаимодействий предпочтительно, с одной стороны, чтобы качество спектров ЯМР, полученное в методе ВМУ, не изменилось значительно, а с другой — различные виды анизотропных взаимодействий оказывали существенное влияние на спектр. Кроме того, повторное введение анизотропных взаимодействий должно происходить высоко селективно, чтобы разделить эффекты от разных форм взаимодействий. Например, крайне желательно иметь эксперимент, в котором можно было бы наблюдать диполь-дипольное взаимодействие между различными группами атомов, имеющих разрешенные пики в спектре ВМУ ЯМР, исключив при этом влияние, например, анизотропии химического сдвига или квадрупольного взаимодействия. Следует признать, что за последние годы в этой области имеется значительный прогресс.

Одним из наиболее популярных методов восстановления гетероядерного дипольного взаимодействия стал метод двойного резонанса вращательного эха (rotational-echo double-resonance, REDOR) [144]. Он используется для измерения гетероядерного взаимодействия в случае изолированных пар спинов.

Гетероядерный гамильтониан для изолированной пары спинов I–S в условиях ВМУ может быть представлен в виде [22]

$$H_{IS}(t) = -\frac{1}{2} b_{IS} \left\{ \sin^2 \beta \cos 2(\gamma + \omega_r t) - \sqrt{2} \sin 2\beta \cos(\gamma + \omega_r t) \right\} 2I_z S_z,$$

где

$$b_{IS} = -\left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{IS}^3}$$

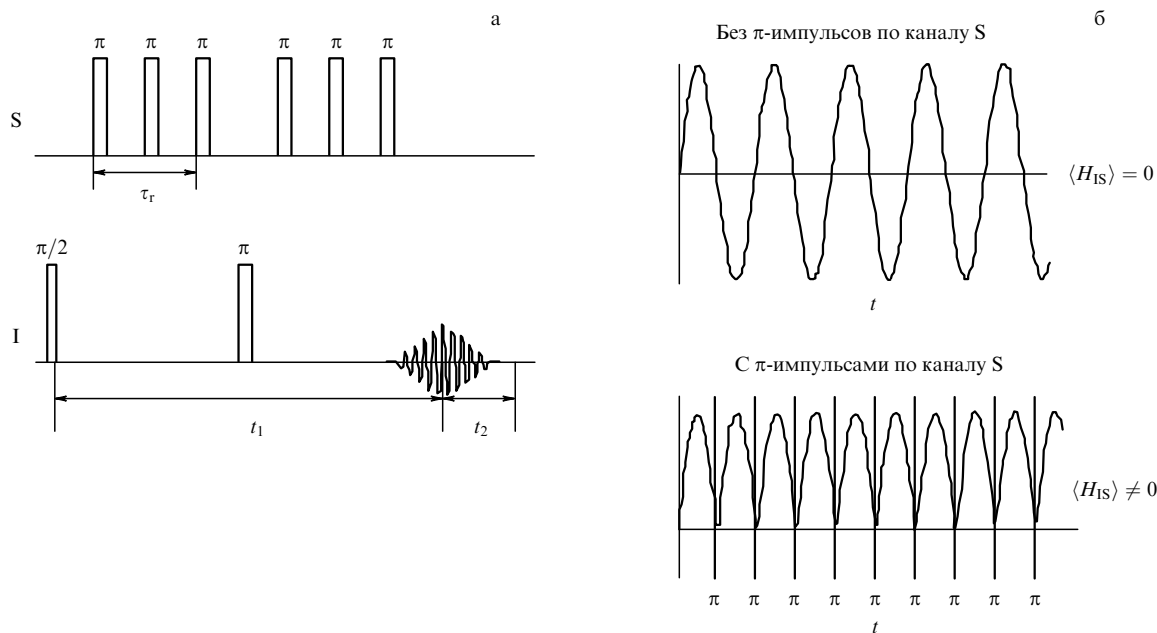


Рис. 13. Эксперимент REDOR: (а) импульсная последовательность; (б) принцип действия.

— константа диполь-дипольного взаимодействия. Углы Эйлера  $\beta$  и  $\gamma$  описывают положение межъядерного вектора  $I-S$  в системе координат, сопряженной с ротором, вращающимся под "магическим" углом. Если вращение происходит с большой скоростью, то величина, заключенная в фигурные скобки, усредняется до нуля и  $\langle H \rangle = 0$ .

Если же применять  $\pi$ -импульс для одного из спинов через интервал, равный половине цикла вращения, как показано на рис. 13, то в этом случае спиновый член  $I_z S_z$  меняет свой знак. Таким образом, сигнал спина  $I$  в момент детектирования зависит от величины гамильтониана  $H_{IS}$ . Нежелательный вклад от гамильтониана химического сдвига перефокусируют, используя спиновое эхо Хана.

Использование метода REDOR для системы более двух спинов становится проблематичным. Однако в последнее время предложены модификации метода, позволяющие получать ценную информацию о диполь-дипольном взаимодействии и для таких систем [145–148].

Кроме метода REDOR существует целый ряд других подобных методик. Например, кросс-поляризация в условиях ВМУ также приводит к восстановлению диполь-дипольного взаимодействия и может быть использована для измерения его величины [149].

Существуют также методы, позволяющие измерять селективно гомоядерное дипольное взаимодействие [150–157], анизотропию химического сдвига [158–160] и т.д.

Левитом и др. был предложен довольно интересный класс последовательностей, в которых используется разница в поведении гамильтонианов различных взаимодействий по отношению к операциям симметрии [141, 161, 162]. С использованием этого свойства получены целые семейства импульсных последовательностей как для селективного подавления, так и для восстановления взаимодействий в твердых телах в условиях ВМУ.

## 21. Методы компьютерного моделирования спектров ЯМР

Компьютеризированный расчет спектров ЯМР основан на принципах, описанных в предыдущем разделе. Для компьютерного моделирования все спиновые операторы должны быть представлены в матричной форме. Обычно эти матрицы записываются в системе собственных функций оператора  $I_z$  или, как ее еще называют, в зеемановской системе, в которой ось квантования направлена вдоль магнитного поля  $\mathbf{B}_0$ .

Используя матричную форму спиновых операторов, можно сконструировать гамильтониан и матрицу плотности спиновой системы, необходимые для решения уравнения фон Неймана (11.6).

Большинство взаимодействий в твердом теле носит анизотропный характер, и поэтому гамильтониан спиновой системы должен быть представлен в тензорном виде. Для этих целей, как правило, гамильтониан каждого взаимодействия  $\lambda$  преобразуют, используя неприводимые сферические тензоры:

$$H_\lambda = \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^\lambda T_{l,m},$$

где  $R_{l,-m}^\lambda$  — пространственная компонента взаимодействия  $\lambda$ ,  $T_{l,m}$  — спиновый оператор. Преимущество подобного представления заключается в простоте описания вращений как спиновой, так и пространственной части гамильтониана.

В большинстве современных ЯМР-экспериментов гамильтониан системы зависит от времени. Например, ВМУ непрерывно изменяет пространственную часть гамильтонианов для анизотропных видов взаимодействия. С другой стороны, применение многоимпульсных последовательностей приводит к тому, что во время воздействия РЧ-поля к внутреннему гамильтониану необходимо добавлять гамильтониан взаимодействия с

РЧ-полем (см. уравнения (11.12), (11.14)). Для компьютерного моделирования гамильтониана, зависящего от времени, все время эксперимента разбивается на малые интервалы, в течение которых гамильтониан считается постоянным. Для нахождения матрицы плотности в момент времени  $t$  используют уравнение (11.14). Сигнал свободной прецессии может быть получен по уравнению (11.16). В случае квадратурного детектирования оператор намагниченности пропорционален повышающему оператору:

$$M_{x,y} \propto F_{\pm} = F_x + iF_y,$$

где  $F_q = \sum_i I_{iq}$ ,  $i$  — номер спина в спиновой системе.

Для порошкообразных образцов компьютерное моделирование должно быть повторено много раз для различных ориентаций спиновой системы по отношению к магнитному полю. Результирующий сигнал свободной прецессии представляет собой сумму ССП, полученных от разных ориентаций.

Численное моделирование спектров ЯМР, в особенности больших систем или сложных импульсных последовательностей, требует существенных затрат компьютерных мощностей. Поэтому большие усилия были направлены на оптимизацию алгоритмов таких вычислений.

Например, использование специальных алгоритмов позволяет сократить число ориентаций спиновой системы при вычислении спектров порошков [163–167]. При расчете спектра ЯМР порошкообразного образца в условиях ВМУ усреднение кристаллических ориентаций по одному из эйлеровых углов может быть скомбинировано с расчетами, проводимыми для различных моментов времени при вращении образца под "магическим" углом [168]. Блок-диагональная [32] или разреженная [36] структура матриц, участвующих в расчете, могут быть применены для ускорения расчета экспоненциальных операторов в уравнении (11.7). Если геометрия модельной спиновой системы обладает трансляционной симметрией, то гамильтониан и матрицу плотности можно привести к блок-диагональному виду [169]. Это открывает возможность для расчетов систем с довольно большим числом спинов (15–16), используя обычные настольные компьютеры. Подобные модельные системы способны качественно воспроизвести особенности ЯМР распространенных ядер, таких как  $^1\text{H}$  [170, 171], что считается одной из наиболее сложных задач в теории ЯМР.

Конкретные реализации описанных алгоритмов воплощены в ряде программ и компьютерных пакетов [30, 31, 36, 172, 173].

## 22. Фазовые переходы в твердых телах

ЯМР уже давно зарекомендовал себя как метод, успешно применяемый для исследования фазовых переходов в кристаллах. Прежде всего, поскольку ширина спектра (и его второй момент) зависит 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 [174–176]. Другая возможность связана с наблюдением резонанса на ядрах, обладающих квадрупольным моментом. Поскольку тензор градиента электрического поля (ГЭП) на

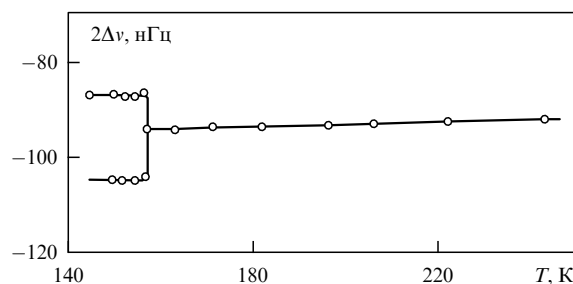


Рис. 14. Фазовый переход в  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$ , регистрируемый по квадрупольным спутникам ЯМР  $^2\text{H}$ .

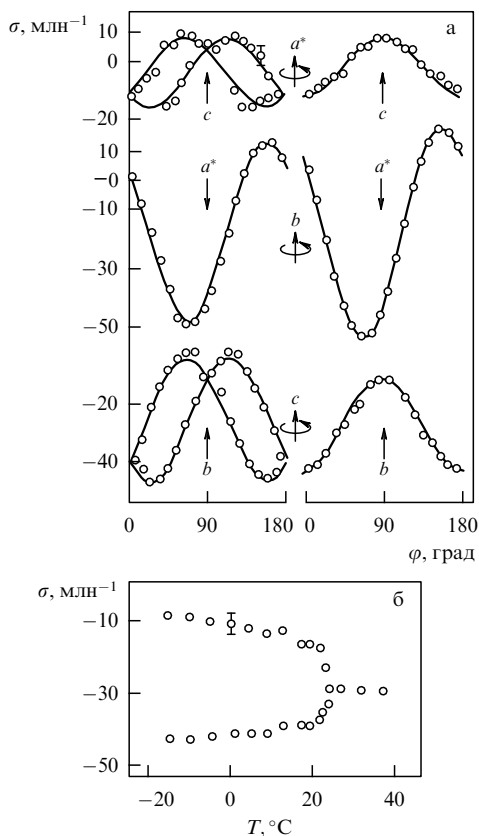
ядре определяется положением ядра в кристалле и симметрией его окружения, то изменения ГЭП при фазовом переходе существенно влияют на спектр ЯМР. Вследствие этого резонанс на ядрах со спином  $I > 1/2$  является чувствительным инструментом фиксации и исследования фазовых переходов, неоднократно применявшимся 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. 14). Примеры подобных изменений приводятся в [177–179].

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 рисунке 15, взятом из работы [180], отчетливо видны изменения тензора экранирования ядер  $^{77}\text{Se}$  при фазовом переходе в сегнетоэлектрическом триглицинселенате  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3\text{H}_2\text{SeO}_4$ .

Другие примеры использования резонанса  $^{77}\text{Se}$ ,  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  для изучения фазовых переходов в твердых телах и структуры и свойств соединений селена приведены в работах группы А.Г. Лундина [180–186]. Отметим, что селену и различным его соединениям в настоящее время уделяется большое внимание [187–189], так как в микродозах он используется во многих лекарственных препаратах, витаминах и биологически активных соединениях для улучшения функционирования различных систем организма человека и животных. Вместе с тем 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 [190] методом ЯМР  $^1\text{H}$  исследовано строение подрешетки "гостей" в природном цеолите шабазите  $\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]n\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Ca}^{2+}$ , локализованных в шестерных алюмосиликатных кольцах структуры, а при  $n > 1,8$  наблюдается трансляционная диффузия  $\text{H}_2\text{O}$ . Изменение характера подвиж-



**Рис. 15.** Химические сдвиги компонент спектра ЯМР  $^{77}\text{Se}$  при вращении монокристалла триглицинселената вокруг различных осей (а) и зависимость расщепления компонент от температуры (б). Слева — температура ниже точки Кюри —  $22^\circ\text{C}$ , справа выше  $22^\circ\text{C}$ .

ности связывается с выходом части обменных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  из ионных ловушек и с формированием аквакатионов  $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_x]^{2+}$  в объеме цеолитовых полостей. Бимодальный характер локализации молекул воды и ионов  $\text{Ca}^{2+}$  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:  $U(n=6,5) = 25 \pm 4$  кДж моль $^{-1}$ ,  $U(n=9,4) \approx U(n=12,0) = 32 \pm 4$  кДж моль $^{-1}$ .

### 23. 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 [191–201]. Различные характеристики растворов в жидком состоянии исследовались 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 [200] исследовались парамагнитные растворы хлорида никеля и диамагнитные растворы хлорида алюминия. Стекла получали, опуская ампулу с раствором на 10–15 с 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  $\sim 170$  К резкое изменение ширины спектра ЯМР  $^1\text{H}$  (в десятки раз!) при переходе раствора из состояния "жесткой решетки" в жидкое (метастабильное) состояние.

В [191–193, 195, 196] 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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . 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 [202] 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  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ .

В работе [195] 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 сотрудниками изучили с помощью ЯМР  $^{17}\text{O}$  скорость протонного обмена в сольватах щелочных металлов в воде и метилолом спирте [197]. Во многих работах [203–205] сейчас конструктивно используется понятие 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 в случае однозарядных ионов лишь для  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$ . Отрицательная гидратация с противоположным влиянием на подвижность молекул воды для однозарядных катионов в наибольшей степени проявляется у  $\text{Cs}^+$ .

ЯМР  $^{17}\text{O}$  — уникальный метод прямого наблюдения протонного обмена между молекулами растворителя. В то же время проведенные эксперименты [197] показали, что в магнитном поле 4,7 Тл вполне можно регистрировать спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$  в различных растворах при естественном содержании изотопа  $^{17}\text{O}$  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  $\text{Li}^+$  существенно затруднен по сравнению с растворами, содержащими ионы  $\text{Cs}^+$ .

Скорости протонного обмена по данным ЯМР  $^{14}\text{N}$  и  $^1\text{H}$  изучены также в водных растворах хлорида аммония с

добавлением соляной кислоты [198]. Использование ЯМР  $^{14}\text{N}$  в этом исследовании оказалось предпочтительнее ЯМР  $^{15}\text{N}$ . Особенно интересные результаты о скорости обмена протонов иона  $(\text{NH}_4)^+$  получены при изотопном замещении  $^1\text{H} \rightarrow ^2\text{H}$ .

## 24. "Магическое эхо".

### Обращение времени в спиновых системах

В монографии Дж.Уо [51] достаточно подробно рассмотрены вопросы, обозначенные в заголовке этого раздела. Впервые возможность "обращения времени" в спиновых системах отметили Шмидель и Шнайдер [206]. Было показано, что если определенным образом слегка варьировать интервалы  $\tau$  в последовательности WHH-4 (см. рис. 5), то средний гамильтониан в нулевом порядке уже не равен нулю, а определяется выражением

$$\bar{H}^0_d = \frac{\delta}{\tau} H_d^y.$$

При этом коэффициент  $\delta/\tau$  может быть равен нулю, а может быть отрицательным. Варьируя  $\delta$ , можно изменять этот коэффициент от 1 до  $-1/2$ . Эффективный гамильтониан соответственно меняется в интервале

$$H_d^y \leftrightarrow 0 \leftrightarrow -\frac{1}{2} H_d^y.$$

Группой Дж.Уо в [51, 71] 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 можно 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 момента времени  $t = 0$  (рис. 16). 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 довольно удивителен. Спиновая система является термодинамическим объектом и хорошо описывается различными термодинамическими параметрами, — температурой, энтропией и др. Любый процесс релаксации термодинамической системы к рав-

новесию сопровождается увеличением энтропии и необратим. По-видимому, основным механизмом 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, 51, 207, 208]. Абрагам и Гольдман [207] 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 [207] 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 [29, 208].

## 25. Форма линии ЯМР и спектров других корреляционных функций в диамагнитных кристаллах с жесткой решеткой

Форма линии ЯМР в диамагнитных кристаллах с жесткой решеткой привлекает внимание многих исследователей со времени первых экспериментов и до настоящих дней. Вызывало удивление, что она не описывается функцией Гаусса, а соответствующий временной отклик (спад свободной прецессии) оказывается колебательным. При этом проблема формы линии, как всякая проблема многих тел, не имеет простого теоретического решения.

Абрагам [8] показал, что удовлетворительным описанием ССП является свертка прямоугольника с функцией Гаусса:

$$F(t) = \exp\left(-\frac{a^2 t^2}{2}\right) \frac{\sin bt}{bt}. \quad (25.1)$$

Такой характер ССП наблюдается в  $\text{CaF}_2$  и других кристаллах [209]. Согласно последним более точным измерениям Энгельсберга и Лоу [210] в ССП нули оказываются неэквидистантными, а затухание на больших временах описывается простой экспонентой.

По предложению Лундина и Провоторова [211] осциллирующие функции в (25.1) или описанные в [210] связываются с ближней окрестностью выделенного спина, а затухающая часть — с дальними спинами. Эта модель получила дальнейшее развитие в работах [209, 212–215].

На сегодняшний день наиболее успешно при расчете формы линии ЯМР и спектров других корреляционных функций применяется приближение самосогласованного флуктуирующего поля (СФП) [216–223]. Описание динамики спинов в локальном поле, изменение которого во времени описывается случайным процессом, восходит к работам Андерсона – Кубо [8, 224]. К решению проблемы формы линии ЯМР в жестких решетках такой подход применил Провоторов с соавторами [225, 226]. В этих работах характеристики случайного процесса определялись физическими соображениями, тогда как самосогласованные уравнения для спиновых временных корреляционных функций [227–230] получались другими методами. Нелинейные интегральные уравнения, выведенные в приближении СФП, позволили найти временные корр-

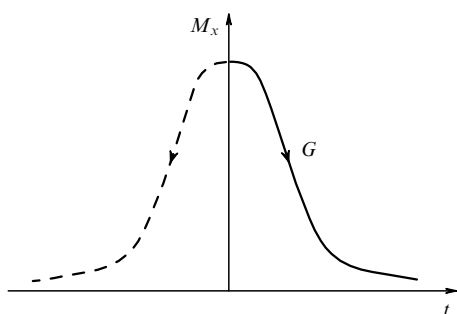


Рис. 16. Зависимость поперечной намагниченности образца  $M_x$  от времени  $t$ .

ляционные функции и их спектры и получить численные результаты, описывающие многочисленные эксперименты в гомо- [218–220] и гетероядерных системах [221–223] и форму крыльев спектров. Правильное описание крыльев представляет особый интерес при интерпретации процессов установления равновесия в спиновых системах, состоящих из сильно различающихся резонансными частотами подсистем (резервуаров) и для правильного экспериментального определения моментов спектров ЯМР (см. раздел 18).

## 26. Заключение

В статье изложены фундаментальные физические основы и описаны важнейшие области применения метода ядерного магнитного резонанса в физике и химии. Приведен обзор наиболее значительных выполненных исследований и приложений ЯМР для изучения структуры, динамики и других свойств твердых тел и жидкостей.

Рассмотрены основные экспериментальные методики применения ЯМР для исследования свойств конденсированных систем, в том числе ЯМР-релаксация, метод моментов, высокое разрешение в твердом теле, резонанс редких изотопов, вращение образцов под "магическим" углом, двумерная и многоквантовая фурье-спектроскопия и другие варианты метода. ЯМР охарактеризован как один из важнейших методов изучения состава вещества, его молекулярного и кристаллического строения, внутренней подвижности атомов и молекул в твердых телах и жидкостях.

Кроме рассмотрения наиболее значительных работ зарубежных и российских авторов, значительное внимание уделено описанию результатов исследований, выполненных авторами настоящего обзора. В частности, показано, что метод моментов, в сочетании с методикой оптимального эксперимента, позволяет определять координаты взаимного расположения легких ядер в кристаллах с точностью, сравнимой с их определением с помощью нейтронографии. Поскольку это два независимых физических метода, сравнение полученных результатов позволяет выявить ряд тонких различий в определении межъядерных расстояний, колебаний ядер около положений равновесия и др.

При исследовании фазовых переходов в твердых телах установлен механизм спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках семейства ферроцианида калия; показано, что в цеолите шабазите при определенной концентрации адсорбированной воды происходит структурный фазовый переход; на примере соединений селена продемонстрирована возможность точного определения температуры перехода по изменениям химического сдвига компонент спектра.

В заключение отметим, что написание обзора, в котором бы уместилось и подробное описание физических основ ядерного магнитного резонанса и в то же время были бы упомянуты все существующие практические методики, является невыполнимой задачей. К тому же метод ЯМР находится в настоящее время на стадии активного развития: ежегодно в мировой научной литературе появляются многие сотни работ как с разработками, направленными на усовершенствование ЯМР методологии, так и с практическими применениями ЯМР для исследований в области физики, химии, меди-

цины, биологии. Поэтому мы практически оставили без внимания такие области ЯМР, как ЯМР высокого разрешения в жидкости, исследования в области медицины и биологии и ЯМР-томографию. На сегодняшний день ЯМР в жидкости является одним из наиболее информативных методов в химии. То же можно сказать и о применении ЯМР-исследований в биологии. ЯМР-томография получила в последнее время чрезвычайно широкое применение в медицине. Очевидно, что перечисленные технологии являются, по существу, отдельными отраслями науки заслуживают отдельного описания.

Следует также указать, что зачастую метод ЯМР оказывается весьма полезным в абсолютной области исследований. Так, явление ЯМР активно рассматривается как основа будущих квантовых компьютеров, которые призваны произвести революцию в области компьютерных технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 06-02-07008 и 06-03-32297.

## Список литературы

1. Bloch F *Phys. Rev.* **70** 460 (1946)
2. Bloch F, Hansen W W, Packard M *Phys. Rev.* **69** 127 (1946)
3. Bloch F, Hansen W 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 Дж, Шнейдер В, Бернштейн Г *Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения* (М.: ИЛ, 1962)
6. Эмсли Дж, Финей Дж, Сатклиф Л *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения* (М.: Мир, 1968)
7. Бхакка Н С, Уильямс Д Г *Применение ЯМР в органической химии* (М.: Мир, 1966)
8. Абрагам А *Ядерный магнетизм* (М.: ИЛ, 1963)
9. Ostroff E D, 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 *Current Opin. Solid State Mater. Sci.* **1** 465 (1996)
15. Эндрю Э Р *Ядерный магнитный резонанс* (М.: ИЛ, 1957)
16. Сликтер Ч П *Основы теории магнитного резонанса* 2-е изд. (М.: Мир, 1981)
17. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика* (М.: Физматгиз, 1958)
18. Лундин А Г, Федин Э И *ЯМР-спектроскопия* (М.: Наука, 1986)
19. Hahn E L *Phys. Rev.* **80** 580 (1950)
20. Carr H Y, Purcell E M *Phys. Rev.* **94** 630 (1954)
21. Lowe I J, Norberg R E *Phys. Rev.* **107** 46 (1957)
22. Хеберлен У, Меринг М *ЯМР высокого разрешения в твердых телах* (М.: Мир, 1980)
23. Cadars S et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 16982 (2006)
24. Fayon F et al. *J. Magn. Reson.* **179** 49 (2006)
25. Lai W C et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3878 (2006)
26. Brown S P, Emsley L J *Magn. Reson.* **171** 43 (2004)
27. Elena B et al. *J. Am. Chem. Soc.* **127** 17296 (2005)
28. Керрингтон А, Мак-Лечлан Э *Магнитный резонанс и его применение в химии* (М.: Мир, 1970)
29. Эрнст Р Р, Боденхаузен Дж, Вокаун А *ЯМР в одном и двух измерениях* (М.: Мир, 1990)
30. Smith S A et al. *J. Magn. Reson. A* **106** 75 (1994)
31. Bak M, Rasmussen J T, Nielsen N C J *Magn. Reson.* **147** 296 (2000)
32. Hodgkinson P, Emsley L *Prog. Nucl. Magn. Reson.* **36** 201 (2000)
33. Edén M *Concepts Magn. Reson. A* **17A** 117 (2003)
34. Edén M *Concepts Magn. Reson. A* **18A** 1 (2003)
35. Edén M *Concepts Magn. Reson. A* **18A** 24 (2003)
36. Veshtort M, Griffin R G J *Magn. Reson.* **178** 248 (2006)
37. Fano U *Rev. Mod. Phys.* **29** 74 (1957)
38. Kaplan J I, Fraenkel G *NMR of Chemically Exchanging Systems* (New York: Academic Press, 1980)
39. Bloembergen N, Purcell E M, Pound R V *Phys. Rev.* **73** 679 (1948)



40. Andrew E R, Bradbury A, Eades R G *Nature* **182** 1659 (1958)
41. Lowe I J *Phys. Rev. Lett.* **2** 285 (1959)
42. Andrew E R *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **299** 505 (1981)
43. Andrew E R, Bradbury A, Eades R G *Arch. Sci.* **11** 223 (1958)
44. Andrew E R, in *Progress in NMR Spectroscopy* Vol. 8 (New York: Pergamon Press, 1971)
45. Lee M, Goldberg W I *Phys. Rev.* **140** A1261 (1965)
46. Waugh J S et al. *J. Chem. Phys.* **48** 662 (1968)
47. Waugh J S, Huber L M, Haeberlen U *Phys. Rev. Lett.* **20** 180 (1968)
48. Ellett J, Haeberlen U, Waugh J J. *Am. Chem. Soc.* **92** 411 (1970)
49. Haeberlen U, Waugh J S *Phys. Rev.* **185** 420 (1969)
50. Mansfield P, in *Progress in NMR Spectroscopy* Vol. 8 (New York: Pergamon Press, 1971)
51. Уо Дж *Новые методы ЯМР в твердых телах* (М.: Мир, 1978)
52. Pake G E *J. Chem. Phys.* **16** 327 (1948)
53. Haeberlen U, Waugh J S *Phys. Rev.* **175** 453 (1968)
54. Mehring M, Waugh J S *Phys. Rev. B* **5** 3459 (1972)
55. Pines A, Waugh J S *J. Magn. Reson.* **8** 354 (1972)
56. Mehring M et al. *J. Chem. Phys.* **54** 3239 (1971)
57. Müller R, Willsch R J. *Magn. Reson.* **21** 135 (1976)
58. Pettig M, Fenzke D, Schnabel B *Hochfrequenzspectrometer und Anwendung* (Leipzig: Akad. Wissenschaft, 1975)
59. Rhim W-K, Elleman D D, Vaughan R W *J. Chem. Phys.* **59** 3740 (1973)
60. Burum D P, Rhim W K *J. Chem. Phys.* **71** 944 (1979)
61. Griffin R G et al. *J. Chem. Phys.* **57** 2147 (1972)
62. Achlama A M, Kohlschütter U, Haeberlen U *Chem. Phys.* **7** 287 (1975)
63. Vinogradov E, Madhu P K, Vega S, in *New Techniques in Solid-State NMR* (Topics in Current Chemistry, Vol. 246, Ed. J Klinowski) (Berlin: Springer, 2004) p. 33
64. Mansfield P *Phys. Lett. A* **32** 485 (1970)
65. Mansfield P *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4** 1444 (1971)
66. Bielecki A, Kolbert A C, Levitt M H *Chem. Phys. Lett.* **155** 341 (1989)
67. Bielecki A et al. *Adv. Magn. Reson.* **14** 111 (1990)
68. Vinogradov E, Madhu P K, Vega S *Chem. Phys. Lett.* **314** 443 (1999)
69. Vinogradov E, Madhu P K, Vega S *Chem. Phys. Lett.* **329** 207 (2000)
70. Vinogradov E, Madhu P K, Vega S *J. Chem. Phys.* **115** 8983 (2001)
71. Rhim W-K, Pines A, Waugh J S *Phys. Rev. B* **3** 684 (1971)
72. Takegoshi K, McDowell C A *Chem. Phys. Lett.* **116** 100 (1985)
73. Buszko M L, Bronnimann C E, Maciel G E *J. Magn. Reson.* **A 103** 183 (1993)
74. Hohwy M, Nielsen N C *J. Chem. Phys.* **106** 7571 (1997)
75. Hohwy M et al. *Chem. Phys. Lett.* **273** 297 (1997)
76. Vega A J *J. Magn. Reson.* **170** 22 (2004)
77. Bosman L et al. *J. Magn. Reson.* **169** 39 (2004)
78. Sakellariou D et al. *Chem. Phys. Lett.* **319** 253 (2000)
79. Elena B, Paëpe G, Emsley L *Chem. Phys. Lett.* **398** 532 (2004)
80. Lesage A et al. *J. Magn. Reson.* **163** 105 (2003)
81. Burum D P *Concepts Magn. Reson.* **A 2** 213 (1990)
82. Madhu P K, Zhao X, Levitt M H *Chem. Phys. Lett.* **346** 142 (2001)
83. Pines A, Gibby M G, Waugh J S *J. Chem. Phys.* **59** 569 (1973)
84. Mehring M *Principles of High-Resolution NMR in Solids* 2nd ed. (Berlin: Springer-Verlag, 1983)
85. Hartmann S R, Hahn E L *Phys. Rev.* **128** 2042 (1962)
86. Pines A, Gibby M, Waugh J S *J. Chem. Phys.* **56** 1776 (1972)
87. Stejskal E O, Schaefer J, Waugh J S *J. Magn. Reson.* **28** 105 (1977)
88. Jeener J, in *Pulsed Magnetic and Optical Resonance. Proc. of the Ampère Intern. Summer School II, Baško Polje, Yugoslavia, 2–13 September 1971* (Ed. R Blinc) (Ljubljana: Univ., "Jožet Stefan" Inst., 1972)
89. Alla M, Lippmaa E *Chem. Phys. Lett.* **37** 260 (1976)
90. Hester R K et al. *Phys. Rev. Lett.* **36** 1081 (1976)
91. Waugh J S *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **73** 1394 (1976)
92. Stoll M E, Vega A J, Vaughan R W *J. Chem. Phys.* **65** 4093 (1976)
93. Rybaczewski E F et al. *J. Chem. Phys.* **67** 1231 (1977)
94. Aue W P, Bartholdi E, Ernst R R *J. Chem. Phys.* **64** 2229 (1976)
95. Ernst R R, Aue W P, Bachman P, in *Proc. of the XXth Congress AMPERE, Tallinn, 1978* (Eds E Kundla, E Lippmaa, T Saluvere) (Berlin: Springer-Verlag, 1979)
96. Schmidt-Rohr K, Spiess H W *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (London: Academic Press, 1994)
97. Keeler J *Understanding NMR Spectroscopy* (Chichester: Wiley, 2005)
98. Linder M, Höhener A, Ernst R R *J. Chem. Phys.* **73** 4959 (1980)
99. Haeberlen U *Magn. Reson. Rev.* **10** 81 (1985)
100. Pines A et al., in *Proc. of the AMPERE Intern. Summer School, Pula, Yugoslavia* (1976) p. 127
101. Brunner P, Reinhold M, Ernst R R *J. Chem. Phys.* **73** 1086 (1980)
102. Reinhold M, Brunner P, Ernst R R *J. Chem. Phys.* **74** 184 (1981)
103. Warren W S, Weitekamp D P, Pines A *J. Magn. Reson.* **40** 581 (1980)
104. Warren W S, Weitekamp D P, Pines A *J. Chem. Phys.* **73** 2084 (1980)
105. Warren W S et al. *Phys. Rev. Lett.* **43** 1791 (1979)
106. Drobny G, Pines A *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **299** 585 (1981)
107. Bodenhausen G *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **14** 137 (1980)
108. Wokaun A, Ernst R R *Chem. Phys. Lett.* **52** 407 (1977)
109. Drobny G, Pines A *Chem. Symp.* **13** 49 (1979)
110. Yen Y-S, Pines A *J. Chem. Phys.* **78** 3579 (1983)
111. Sørensen O W, Levitt M H, Ernst R R *J. Magn. Reson.* **55** 104 (1983)
112. Baum J et al. *J. Chem. Phys.* **83** 2015 (1985)
113. Medek A, Harwood J S, Frydman L *J. Am. Chem. Soc.* **117** 12779 (1995)
114. Kentgens A P M *Geoderma* **80** 271 (1997)
115. Gutowsky H S, Pake G E *J. Chem. Phys.* **18** 162 (1950)
116. Лундин А Г, Габуда С П *ДАН СССР* **178** 641 (1968)
117. Yano S *J. Phys. Soc. Jpn.* **14** 942 (1959)
118. Ducros P *Bull. Soc. Frans Mineral Cryst.* **83** 85 (1960)
119. Габуда С П, Лундин А Г *ЖЭТФ* **55** 1066 (1968)
120. Жданов Г С *Физика твердого тела* (М.: Физматгиз, 1963)
121. Габуда С П, Лундин А Г *Внутренняя подвижность в твердом теле* (Новосибирск: Наука, 1986)
122. Лундин А Г, Габуда С П *ФТТ* **10** 2516 (1968)
123. Сергеев Н А, Фалалеев О В, Габуда С П *ФТТ* **11** 2247 (1969)
124. Van Vleck J H *Phys. Rev.* **74** 1168 (1948)
125. Engelsberg M, Lowe I J *Phys. Rev. B* **10** 822 (1974)
126. Lowe I J, Vollmers K W, Punkkinen M, in *Proc. of the 1st Specialized Colloque Ampere, Krakow, Poland, 1973* (Ed. J Hennel) (Krakow: Inst. of Nucl. Phys., 1973)
127. Лундин А Г, Сергеев Н А, Фалалеев О В, в кн. *Проблемы магнитного резонанса* (Гл. ред. А М Прохорова) (М.: Наука, 1978) с. 226
128. Сергеев Н А, Фалалеев О В, Лундин А Г, в кн. *Магнитный резонанс* (Под ред. А Г Лундина) (Красноярск: Инст. физики СО АН СССР, 1977) с. 226
129. McCall D W, Hamming R W *Acta Cryst.* **12** 81 (1959)
130. Фалалеев О В, Сергеев Н А, Лундин А Г *Кристаллография* **19** 560 (1974)
131. Сергеев Н А, Фалалеев О В, Лундин А Г *Кристаллография* **23** 974 (1978)
132. Kiefer J, Wolfowitz J *Can. J. Math.* **12** 363 (1960)
133. Федоров В В *Теория оптимального эксперимента* (М.: Наука, 1971)
134. Худсон Д *Статистика для физиков* 2-е изд. (М.: Мир, 1970)
135. Hodgkinson P *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **46** 197 (2005)
136. Bennett A E et al. *J. Chem. Phys.* **103** 6951 (1995)
137. Detken A et al. *Chem. Phys. Lett.* **356** 298 (2002)
138. Fung B M, Khitrin A K, Ermolaev K J. *Magn. Reson.* **142** 97 (2000)
139. Paëpe G D, Eléna B, Emsley L *J. Chem. Phys.* **121** 3165 (2004)
140. Ernst M, Samoson A, Meier B H *J. Magn. Reson.* **163** 332 (2003)
141. Carravetta M et al. *Chem. Phys. Lett.* **321** 205 (2000)
142. Ernst M et al. *J. Chem. Phys.* **105** 3387 (1996)
143. Ernst M, Geen H, Meier B H *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **29** 2 (2006)
144. Gullion T, Schaefer J J. *Magn. Reson.* **81** 196 (1989)
145. Gullion T, Pennington C H *Chem. Phys. Lett.* **290** 88 (1998)
146. Chan J C C *Chem. Phys. Lett.* **335** 289 (2001)
147. Bertmer M, Eckert H *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **15** 139 (1999)
148. Magusin P C M M et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 22767 (2005)
149. Ladizhansky V, Vega S *J. Chem. Phys.* **112** 7158 (2000)
150. Tycko R, Dabbagh G *Chem. Phys. Lett.* **173** 461 (1990)
151. Raleigh D P, Levitt M H, Griffin R G *Chem. Phys. Lett.* **146** 71 (1988)
152. Kiihne S et al. *J. Phys. A* **102** 2274 (1998)
153. Sun B-Q et al. *J. Chem. Phys.* **102** 702 (1995)

154. Feike M et al. *J. Magn. Reson. A* **122** 214 (1996)  
 155. Bennett A E et al. *J. Chem. Phys.* **96** 8624 (1992)  
 156. Hohwy M et al. *J. Chem. Phys.* **108** 2686 (1998)  
 157. Nielsen N C et al. *J. Chem. Phys.* **101** 1805 (1994)  
 158. Dixon W T J. *J. Chem. Phys.* **77** 1800 (1982)  
 159. De Lacroix S F et al. *J. Magn. Reson.* **97** 435 (1992)  
 160. Shao L, Crockford C, Titman J J J. *J. Magn. Reson.* **178** 155 (2006)  
 161. Edén M, Levitt M H J. *J. Chem. Phys.* **111** 1511 (1999)  
 162. Brinkmann A, Edén M, Levitt M H J. *J. Chem. Phys.* **112** 8539 (2000)  
 163. Zaremba S K *Ann. Mat. Pura Appl.* **73** 293 (1966)  
 164. Conroy H J. *J. Chem. Phys.* **47** 5307 (1967)  
 165. Cheng V B, Suzukawa H H (Jr.), Wolfsberg M J. *J. Chem. Phys.* **59** 3992 (1973)  
 166. Bak M, Nielsen N C J. *J. Magn. Reson.* **125** 132 (1997)  
 167. Karney C F F J. *Mol. Graph. Model.* **25** 593 (2007)  
 168. Hohwy M et al. *J. Magn. Reson.* **136** 6 (1999)  
 169. Hodgkinson P, Sakellariou D, Emsley L. *J. Chem. Phys. Lett.* **326** 515 (2000)  
 170. Zorin V E, Brown S P, Hodgkinson P. *J. Chem. Phys.* **125** 293 (2006)  
 171. Zorin V E, Brown S P, Hodgkinson P. *J. Chem. Phys.* **125** 144508 (2006)  
 172. Hodgkinson P "pNMRsim: a general simulation program for large problems in solid-state NMR" <http://www.dur.ac.uk/paul.hodgkinson/pNMRsim>  
 173. Blanton W B J. *J. Magn. Reson.* **162** 269 (2003)  
 174. Blinc R, Pintar M J. *J. Chem. Phys.* **35** 1140 (1961)  
 175. Леше А *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **21** 1064 (1957)  
 176. Гаврилова-Подольская Г В и др. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **31** 1108 (1967)  
 177. Bjorkstam J L, in *Advances Magnetic Resonance* (Ed. J S Waugh) (New York: Academic Press, 1973)  
 178. Блинц Р, Жекш Б *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики: Динамика решетки* (М.: Мир, 1975)  
 179. Cotts R M, Knight W D. *Phys. Rev.* **96** 1285 (1954)  
 180. Москвич Ю Н и др. *ФТТ* **22** 232 (1980)  
 181. Суховский А А и др. *ФТТ* **22** 914 (1980)  
 182. Лундин А Г, Москвич Ю Н, Суховский А А *Письма в ЖЭТФ* **27** 623 (1978)  
 183. Лундин А Г, Москвич Ю Н, Суховский А А *Кристаллография* **23** 1076 (1978)  
 184. Krieger A I et al. *Phys. Status Solidi A* **58** K81 (1980)  
 185. Nasluzova O I et al. *Solid State Sci.* **6** 1381 (2004)  
 186. Виноградова И С и др. *Кристаллография* **33** 1174 (1988)  
 187. Robinson M F, in *Clinical, Biochemical, and Nutritional Aspects of Trace Elements* (Current Topics in Nutrition and Disease, Vol. 6; Ed. A S Prasad) (New York: A.R. Liss, 1982)  
 188. Arsenyan P et al. *Eur. J. Pharmacology* **465** 229 (2003)  
 189. Verma V P. *Termochim. Acta* **327** 63 (1999)  
 190. Габуда С П, Козлова С Г, Лундин А Г *ЖФХ* **79** 412 (2005)  
 191. Зорин В Е, Лундин А Г, Финкельштейн В А *ЖФХ* **72** 1409 (1998)  
 192. Зорин В Е, Лундин А Г, Финкельштейн В А *ЖФХ* **73** 1411 (1999)  
 193. Zorin V E, Lundin A G. *J. Mol. Liquids* **91** 199 (2001)  
 194. Зорин В Е, Лундин А Г *ЖФХ* **76** 1780 (2002)  
 195. Зорин В Е, Лундин А Г *ЖФХ* **76** 1784 (2002)  
 196. Баландинский А В, Зорин В Е, Лундин А Г *ЖФХ* **78** 291 (2004)  
 197. Кожура А С, Лундин А Г, Фалалеев О В *ЖФХ* **78** 2284 (2004)  
 198. Кондрасенко А А, Лундин А Г *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* **48** (8) 58 (2005)  
 199. Lundin A G et al., in *Intern. Symp. and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter", 2nd Meeting "NMR in Life Sciences", St. Petersburg, Russia, 11–15 July 2005 Book of Abstracts* (Eds V S Kasperovich, A V Komolkin) (St. Petersburg, 2005) p. 46  
 200. Финкельштейн В А, Исаев И Д, Лундин А Г *ДАН СССР* **299** 877 (1988)  
 201. Исаев И Д, Лундин А Г, Финкельштейн В А *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* **34** 123 (1991)  
 202. Лундин А Г, Кожура А С, Чичиков С А *Изв. вуз. Химия и хим. технол.* **48** (8) 63 (2005)  
 203. Самойлов О Я *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (М.: Изд-во АН СССР, 1957)  
 204. Hertz H G, Versmolde H, Yoon C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87** 577 (1983)  
 205. Виноградов Е В, Смирнов П Р, Тростин В Н *Изв. РАН. Сер. хим.* (6) 1186 (2003)  
 206. Schneider H, Schmiedel H. *Phys. Lett. A* **30** 298 (1969)  
 207. Абрагам А, Гольдман М *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок* (М.: Мир, 1984)  
 208. Cho H et al. *Phys. Rev. B* **72** 054427 (2005)  
 209. Федин Э И *Журн. структ. хим.* **27** 60 (1986)  
 210. Engelsberg M, Lowe I J. *Phys. Rev. B* **10** 822 (1974)  
 211. Лундин А А, Провоторов Б Н *ЖЭТФ* **70** 2201 (1976)  
 212. Лундин А А, Макаренко А В *ЖЭТФ* **87** 999 (1984)  
 213. Лундин А А, Макаренко А В *ЖЭТФ* **102** 352 (1992)  
 214. Лундин А А, Макаренко А В *ФТТ* **29** 1229 (1987)  
 215. Лундин А А *ЖЭТФ* **110** 1378 (1996)  
 216. Зобов В Е *ТМФ* **77** 426 (1988)  
 217. Зобов В Е *ТМФ* **84** 111 (1990)  
 218. Lundin A A, Makarenko A V, Zobov V E. *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 10131 (1990)  
 219. Зобов В Е и др. *ЖЭТФ* **115** 285 (1999)  
 220. Зобов В Е, Попов М А *ЖЭТФ* **124** 89 (2003)  
 221. Зобов В Е, Лундин А А *ЖЭТФ* **106** 1097 (1994)  
 222. Зобов В Е, Лундин А А, Родионова О Е *ЖЭТФ* **120** 619 (2001)  
 223. Зобов В Е, Попов М А *ЖЭТФ* **127** 877 (2005)  
 224. Anderson P W, Weiss P R. *Rev. Mod. Phys.* **25** 269 (1953)  
 225. Карнаух Г Е и др. *ЖЭТФ* **91** 2229 (1986)  
 226. Провоторов Б Н, Кулагина Т П, Карнаух Г Е *ЖЭТФ* **114** 967 (1998)  
 227. Blume M, Hubbard J. *Phys. Rev. B* **1** 3815 (1970)  
 228. Résibois P, De Leener M. *Phys. Rev.* **152** 305 (1966)  
 229. Borckmans P, Walgraef D. *Physica* **35** 80 (1967)  
 230. Borckmans P, Walgraef D. *Phys. Rev.* **167** 282 (1968)

### Nuclear magnetic resonance in condensed matter

#### A.G. Lundin

Siberian State Technological University,  
 prosp. Mira 82, Krasnoyarsk, Russian Federation  
 Tel. (7-391) 227-39 25. Fax (7-391) 266-03 90  
 E-mail: arlund@rol.ru

#### V.E. Zorin

Durham University, University Science Laboratories,  
 South Road, Durham, DH13LE, United Kingdom  
 E-mail: vadim.zorin@durham.ac.uk

The basic ideas and principles of condensed-matter nuclear magnetic resonance are reviewed for the reader with a background in quantum mechanics. The potential of the method for studying the structure and properties of liquids and solids is examined. The state of the art of the method and its associated problems are discussed.

PACS numbers: **76.60.-k**, **82.56.-b**, **87.61.-c**  
 Bibliography — 230 references  
*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **177** (10) 1107–1132 (2007)

DOI: 10.3367/UFNr.0177.200710c.1107  
 Received 6 December 2006, revised 21 May 2007  
*Physics – Uspekhi* **50** (10) (2007)