

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

Открытие, исследования и применения магнитного резонанса

А.В. Кессених

Дается очерк истории формирования теоретических идей и экспериментальных методов магнитного резонанса, а также применений этих методов в современном естествознании, технике и медицине с учетом вклада отечественных исследователей. Приводится оценка некоторых перспективных направлений исследований и приложений магнитного резонанса.

PACS numbers: 01.65. + g, 76.30. – v, 76.60. – k, 76.70. – r

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200907c.0737

Содержание

1. Введение. Общая характеристика методов магнитного резонанса (737).
 2. Предыстория, открытие и исследования магнитных резонансов (742).
 - 2.1. Ранняя ("доспиновая" и "доядерная") предыстория.
 - 2.2. В погоне за ядерными магнитными моментами.
 - 2.3. Открытие электронного парамагнитного резонанса.
 - 2.4. На очереди снова ядерный магнитный резонанс.
 - 2.5. Первые годы магнитного резонанса.
 - 2.6. Формирование теории спектральных и релаксационных параметров.
 - 2.7. Формирование экспериментальных методов магнитного резонанса.
 - 2.8. История ядерного магнитного резонанса в твердом теле.
 - 2.9. Формирование методов двойных резонансов, динамической поляризации, многомерной спектроскопии.
 - 2.10. Магнитный резонанс и спин-регулируемые процессы.
 3. Актуальные направления исследований и применений магнитного резонанса в современном естествознании, медицине и технике (755).
 - 3.1. Некоторые проблемы физики магнитного резонанса.
 - 3.2. Новейшие применения "рутинных" методов магнитного резонанса.
 - 3.3. Магнитный резонанс в решении актуальных прикладных задач.
 - 3.4. Магнитная резонансная интроскопия в медицине.
 - 3.5. Методы магнитного резонанса и современное естествознание. Ядерный магнитный резонанс протеинов.
 - 3.6. Применение динамической поляризации ядер в биохимии.
 - 3.7. Магниторезонансная силовая микроскопия и предельная чувствительность магнитного резонанса.
 4. Заключение. Некоторые перспективы (759).
 5. Приложение (760).
- Список литературы (760).

Я до сих пор не утратил чувства удивления и восхищения тем, что это утонченное явление может осуществляться в самых обычных вещах, окружающих нас, открываясь только тому, кто его исследует. Я вспомнил, как в зиму наших первых экспериментов ...я посмотрел на снег новыми глазами. Снег лежал у моего порога, большие сугробы протонов, неслышно прецессирующих в магнитном поле Земли. Увидеть на миг удивительное богатство мира — вот награда за открытие. Но... мы как физики обязаны задать сами себе трезвый вопрос: что можем мы, исходя из этого, узнать нового о структуре материи?

Э. Пёрселл

(Нобелевская лекция по физике 1952 г.)

1. Введение. Общая характеристика методов магнитного резонанса

Предметом настоящей статьи является история открытия и исследований магнитного резонанса, некоторые современные достижения этих исследований и их вклад в науку и технику. Число Нобелевских премий по физике за исследования (открытия) в области магнитного спинового резонанса к 2003 г. сравнялось с числом Нобелевских премий по физике, химии и медицине за разработку и реализацию эффективных методик применения магнитного резонанса¹. Методы электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонансов (ЭПР и ЯМР), магнитной релаксации применяются в химии для исследования молекулярного и надмолекулярного строения вещества. Структура макроскопических объектов изучается методами магнитной томографии (магнитной резонансной интроскопии (МРИ)). Метод МРИ незаменим в современной медицине. Утвердился уникальный метод магниторезонансной силовой атомной спектроскопии.

Многие частицы (лептоны, включая электроны, и адроны, в том числе протоны и нейтроны, а также атомные ядра, свободные атомы и некоторые моле-

А.В. Кессених. Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН,
ул. Обручева 30а, корп. В, 117861 Москва, Российская Федерация
Тел./Факс (495) 938-60-24
E-mail: kessen@ihst.ru

Статья поступила 19 ноября 2008 г.,
после доработки 25 февраля 2009 г.

¹ Список лауреатов Нобелевских премий с указанием номинаций и отмеченных достижений см. в приложении.

кулы) обладают отличными от нуля собственными (спиновыми) моментами количества движения и магнитными моментами². Ниже мы часто будем именовать соответствующие частицы просто спинами или магнитными моментами (того или иного сорта). В единицах постоянной Планка $\hbar$ моменты количества движения частиц выражаются спиновым числом S или $I \geq 1/2$. Магнитные дипольные моменты этих частиц μ_S или μ_I выражаются как произведение спинового числа, $\hbar$ и размерного множителя — гиромагнитного отношения γ_S или γ_I . Таким образом,

$$\mu_S = \gamma_S \hbar S. \quad (1.1)$$

Число уровней (собственных состояний) для системы невзаимодействующих спинов S в магнитном поле $\mathbf{H}_0$ или внутренних полях в веществе равно $2S + 1$, так как столько значений принимает проекция спина на "ось квантования", параллельную, например, внешнему полю, $S \geq S_z \geq -S$. Переходы между уровнями, которые обычно сопровождаются изменением ориентации магнитного момента на $\Delta m = \Delta S_z = \pm 1$, обусловлены вращающейся с резонансной частотой $\omega_0 = \gamma_S H_0$ магнитной компонентой электромагнитного поля, перпендикулярной квантующему полю. Энергия каждого из таких уровней в явном виде не зависит от координат и импульсов частиц, носителей спина, а зависит только от спиновых координат (проекций спинов) и от параметров внешних или локальных взаимодействий (например, от величины магнитного поля). Это относится и к энергии спиновых систем, содержащих различные спины i, j , взаимодействующие между собой. Операторы энергии спин-систем, которые носят название спиновых гамильтонианов (спин-гамильтонианов), имеют следующий общий вид:

$$\hat{H}(S_{iz}, S_{iy}, S_{ix}; S_{jz}, S_{jy}, S_{jx}; \dots) = \sum \hat{W}_k(\mathbf{S}_i; \mathbf{S}_j; \dots). \quad (1.2)$$

Магнитный (парамагнитный, ферромагнитный и т.д.) резонанс представляет собой характерную зависимость энергии от частоты поглощения и излучения, связанную с изменением ориентации спинов при взаимодействии с магнитной компонентой³ переменного электромагнитного поля. Возникновение разности энергий спиновых подуровней (квантование) обусловлено взаимодействиями магнитных диполей электронных и ядерных спинов и (или) их же электрических квадрупольей⁴ с магнитными или электрическими полями. Различие в

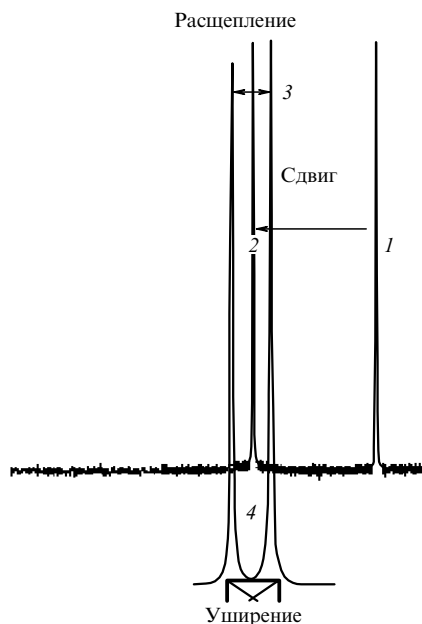


Рис. 1. Формирование спектра магнитного резонанса (условная схема). 1 — одиночная линия невзаимодействующих эквивалентных спинов; 2 — сдвиг линии за счёт взаимодействия с окружением (например, экранирования); 3 — расщепление линии (например, при взаимодействии со спином 1/2, имеющим две ориентации); 4 — уширение линий вследствие неоднородностей и переменных во времени взаимодействий.

энергиях спиновых подуровней приводит к различию в равновесной заселённости этих уровней ("поляризации") и к возникновению макроскопического парамагнитного момента, характеризуемого в пределе температурой резервуара (закон Кюри для парамагнетиков).

Резонанс наблюдается при развёртке частоты облучения вблизи резонансного значения или при эквивалентном развёртке фурье-анализе отклика системы на импульсное включение резонансной частоты. В результате регистрируется линия магнитного резонанса (рис. 1) или спектр магнитного резонанса, содержащий несколько линий. Относительное значение ширины линии $\delta\omega/\omega_0$ в большинстве парамагнитных резонансов является уникально низким⁵ (до 10^{-9}), а разрешение спектров парамагнитного резонанса — соответственно высоким. Это объясняется слабой связью спинов с "решёткой". В то же время параметры спин-гамильтониана определяются взаимодействиями спинов с окружением, так называемыми спектрально-структурными корреляциями, что позволяет различать линии спинов в очень схожих, но всё же различных положениях.

Экспериментатор подбирает условия магнитного резонанса, изменяя параметры поляризующего и возбуждающего поля, т.е. напряжённости (индукции), частоты (или фазы) колебаний во времени. Таким образом можно менять интенсивность, частоту и ширину линий того же сорта спинов в том же самом объекте, изменяя не сам объект, а лишь условия возбуждения магнитного резонанса (резонансы во вращающейся системе координат, вращение образца, двойные резонансы, импульсные

² Наличие "замороженных" в молекулярных или кристаллических полях орбитальных моментов в конденсированной среде влияет на значение магнитных моментов из-за спин-орбитальных взаимодействий.

³ Определение "магнитный резонанс", строго говоря, не относится к циклотронному, или так называемому диамагнитному, резонансу, при котором переходы между уровнями Ландау в магнитном поле происходят под действием электрической компоненты поля. Однако для измерения магнитных моментов и вообще для метрологии соотношение между частотами магнитного и циклотронного резонансов очень важно. Основанные на циклотронном резонансе аппараты типа гиротрона, в частности фирмы "Брукер Биоспин", служат для возбуждения и насыщения ЭПР на частотах порядка 10^{12} Гц (терагерц).

⁴ У частиц со спином $S > 0$ существуют магнитные диполи, с $S \geq 1$ — электрические квадрупольи, со спинами $S \geq 2$ — магнитные октупольи и т.д. Для ядерных спинов энергии взаимодействий октупольей и других высших моментов очень малы [1, гл. 1, с. 15–20].

⁵ Узость линий отчасти компенсирует низкую интегральную интенсивность сигнала (см. о чувствительности методов магнитного резонанса ниже в этом разделе и в разделе 3.7).

методы сужения линий и т.д.). Каждый спин в отдельности или некоторая комбинация связанных взаимодействием спинов (спиновая система или подсистема) служат зондом (системой зондов) в структуре вещества. Симметрия и тип спин-гамильтонианов определяются строением молекул или кристаллов, в структуру которых включены спины. Например, число линий или групп линий определяется числом неэквивалентных положений спинов. Если спины одинаковы, а их взаимодействием с окружением можно пренебречь, то в поле $\mathbf{H}_0$ остаётся так называемый зеемановский гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}} = -\mu_S \mathbf{H}_0 \quad (1.3)$$

и наблюдается одна линия магнитного резонанса на частоте резонанса $\omega_0 = \gamma H_0$ (химическая и магнитная эквивалентность спинов с гиромангнитным отношением γ (см. рис. 1, линия 1)⁶. Добавочные ("спектрообразующие") взаимодействия формируют спектр магнитного резонанса. Взаимодействие спинов с окружением (например, с электронными оболочками, электрическими и магнитными полями окружения) приводит к сдвигу частоты резонанса (линия 2 на рис. 1). Взаимодействие с другими спинами может также привести к расщеплению линий в спектре (линии 3 на рис. 1). Некоторые зависящие от времени взаимодействия определяют релаксационное уширение линий⁷ (см. линию 4 на рис. 1). Разные линии в спектре резонанса принадлежат неэквивалентным (относящимся к разным частицам или находящимся в разных окружениях) спинам. Состояниям, "живущим" слишком короткое время и переходящим друг в друга, в спектрах соответствует одна линия. "Включение" химического обмена или спиновой релаксации спина, взаимодействующего с наблюдаемым, может привести к обратному слиянию линий 3 на рис. 1 в одну линию.

Важнейшую роль в теории макроскопических проявлений магнитного резонанса играет теорема Лармора [8]. Эта теорема гласит, что поведение системы, обладающей механическим моментом L и магнитным моментом M в поле H , направленном вдоль оси z , эквивалентно

⁶ Частота резонанса (как и сила Лоренца, закон Био – Савара и т.п.) в современных учебных курсах (см. [2, гл. 7, п. 13, с. 264]) $\omega = \gamma B$ выражается через индукцию B . Тамм применяет B лишь в микроскопических уравнениях Максвелла [3, с. 428]. Ландау и Лифшиц [4, с. 150] указывают, что среднее значение напряжённости магнитного поля в микроскопическом рассуждении "принято называть индукцией B ", но в формулах для названных выше величин пользуются обозначением H . Вообще говоря, в ранних источниках (в статьях открывателей магнитного резонанса и др. до 1970-х годов, а во многих случаях и позднее) употребляется выражение $\omega = \gamma H$. Неразбериха в обозначениях, усилившаяся в процессе внедрения системы СИ (ср. обозначения B и H в двух частях переводного издания [5] 1972 г.), почти никем не обсуждалась. Лишь педантичный Х. Копферман [1, предисловие, с. 9, 10] со ссылкой на Г. Ми [6] и А. Зоммерфельда [7, предисловие, с. 11] указал, что в упомянутых формулах H и является обозначением индукции (*sic!*). Следуя этой "немецкой" или "магнитрезонансной" традиции, мы пользуемся гауссовой системой и формулами с H . В гауссовой системе единиц для вакуума индукция B в гауссах тождественно равна напряжённости H в эрстедах. Для характеристики магнитных полей спектрометров мы приводим, как это принято ныне, значения B в единицах СИ — теслах ($1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Гс}$).

⁷ Линии уширяются также в неоднородных системах (порошках, стёклах, кристаллах с дислокациями), где в разных частях образца параметры гамильтониана различны.

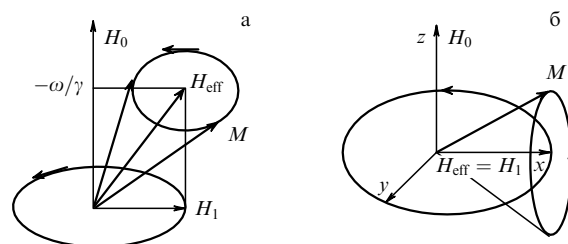


Рис. 2. Схема движения магнитного момента в поле H_0 по Лармору (уравнение (1.4) без учёта релаксационных членов): (а) общий случай — прецессия вокруг H_{eff} ; (б) случай точного резонанса — прецессия вокруг H_1 .

её поведению при $H = 0$ в системе отсчёта, равномерно вращающейся вокруг оси z с угловой (ларморовой) частотой $\omega_0 = \gamma H$, где $\gamma = M/L$ — гиромангнитное отношение. Как очевидное следствие закона сохранения импульса эта теорема справедлива и при описании микроскопических эффектов. Переход во вращающуюся относительно оси z систему координат эквивалентен включению поля $-\omega_0/\gamma$, направленного противоположно полю, действующему в лабораторной системе координат (рис. 2). Суть теоремы Лармора (гиромангнитного эффекта) с учётом также релаксационных эффектов хорошо выражает векторное уравнение, (уравнение Ф. Блоха [9]):

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}] - \frac{\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_0}{T_1} - \frac{\mathbf{M}_\perp}{T_2}, \quad (1.4)$$

где $\mathbf{M}_z$ — продольная (параллельная поляризующему полю), а $\mathbf{M}_\perp$ — поперечная (лежащая в одной плоскости с вращающейся компонентой переменного магнитного поля) компоненты вектора ядерной намагниченности, $\mathbf{M}_0$ — тепловое равновесное значение макроскопического магнитного момента. Параметры T_1 и T_2 — времена релаксации соответственно продольной (спин-решёточной, т.е. время установления спиновой температуры (см. ниже), равной температуре теплового резервуара) и поперечной (время разрушения когерентности прецессии спинов). Уравнение (1.4) удобно записать во вращающейся системе координат (ВСК). В присутствии вращающегося с некоторой частотой ω поля⁸ с амплитудой H_1 эффективное поле H_{eff} в ВСК (рис. 2а) выражается в виде

$$H_{\text{eff}} = \sqrt{\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + H_1^2}. \quad (1.5)$$

При точном резонансе $\omega = \gamma H$ во вращающейся системе z -компонента поля равна нулю (рис. 2б). Следовательно, в установившемся состоянии магнитный момент вращается в унисон с резонансным полем, прецессируя в то же время вокруг $\mathbf{H}_1$ с частотой γH_1 .

При включении резонансного поля с частотой ω на конечное время τ магнитный момент поворачивается на

⁸ Гармонически осциллирующее линейно поляризованное поле, которое используют на практике, является суммой двух вращающихся в противоположных направлениях полей. Это приводит к сдвигу частоты резонансного максимума (так называемый сдвиг Блоха – Зигерта [10] под действием поля "отрицательной частоты" $-\omega$). Впрочем, аналогичный сдвиг характерен также для любой линии в спектре электромагнитного поглощения при возбуждении линейно поляризованным полем.

Таблица. Некоторые взаимодействия спиновых систем в естественных и стандартных технических условиях

№	Тип взаимодействия	Примеры объектов	Энергия, МГц	Квантующее взаимодействие	Примечание
1	Взаимодействия "тонкой структуры" D (комбинация кристаллического поля ΔE и спин-орбитального взаимодействия λ типа $D \sim \lambda^2/\Delta E$ и т.п.)	Cr^{3+} в Al_2O_3	5723,5	$D[3S_z^2 - S(S-1)]$	"ЭПР в нулевом поле"
2	Квадрупольные взаимодействия ядерного спина в поле кристаллов eQq	Спины ядер ^{127}I в SbI_4 Переход $\nu_{(1/2 \leftrightarrow 3/2)}$ Переход $\nu_{(3/2 \leftrightarrow 5/2)}$	204,5 409,0	$eQq[3I_z^2 - I(I-1)]$	ЯКР (наблюдается для 80 и более стабильных изотопов с $I > 1/2$)
3	Взаимодействия с эффективными полями в ферромагнетике, зависящими от анизотропии, магнитного момента и размагничивающего фактора (K_1, M_0, N)	Спиновый электронный резонанс образца в отсутствие внешнего поля (естественный ФМР малого эллипсоида)	До 10000	$\gamma \left(\frac{2 K_1 }{M_0} + NM \right)$	Для частоты ФМР имеет место: $\frac{\gamma}{2\pi} \frac{2 K_1 }{M_0} < \nu < \frac{\gamma}{2\pi} \times$ $\times \left(\frac{2 K_1 }{M_0} + 4\pi M_0 \right)$
4	Спин-спиновое взаимодействие	Электрон в атоме водорода (по Ферми)	1420	$AIS = A(I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z)$	Сверхтонкое взаимодействие по Ферми
5	Взаимодействия с магнитным полем космических объектов	Свободные радикалы в поле: а) Земли, б) Юпитера	1,4 11,2–39,2	$\frac{\gamma}{2\pi} \mathbf{H}_0 \mathbf{S}$	Магнитный резонанс в поле космических тел
6	Взаимодействия с магнитным полем приборов (распространённые значения)	а) Спектрометр ЯМР на ^1H для химии, б) МР- ^1H -томограф для человека	300–600 10	$\frac{\gamma}{2\pi} \mathbf{H}_0 \mathbf{I}$	Магнитный резонанс в искусственно созданном магнитном поле

Общее замечание. Пересчёт с частоты ЭПР свободных радикалов на частоту ЯМР ^1H в том же поле требует деления на 658,5. Случаи 5 и 6 служат примерами магнитного резонанса в "сильном поле" или "стандартного" магнитного резонанса.

угол $\alpha = \gamma H_1 \tau$. То есть при удачном подборе параметров импульса ($\alpha = \pi/2$, 90°-ный импульс) можно "положить" магнитный момент в плоскость перпендикулярную полю H_0 , добившись максимального значения амплитуды сигнала "свободной индукции", наводимого свободно прецессирующим моментом в приёмной катушке (см. рис. 2а).

Анализ явлений магнитного резонанса во вращающейся системе координат важен для теории — этот анализ позволил предложить разнообразные и эффективные методики эксперимента (переход от сильного поля к слабому и обратно).

Магнитный резонанс или, точнее, магнитные резонансы в конденсированных средах легли в основу методов исследования систем спинов. Разнообразие и своеобразие магнитных резонансов определяется соотношением различных энергий взаимодействия спинов, а именно: с внешним полем ω_z , с локальными полями ω_{loc} , со спинами иного сорта ω_{IS} , а также между однотипными спинами ω_{SS} (энергии приведены в единицах частоты). Взаимодействие, намного превышающее по собственным значениям энергии все другие, служит квантующим (задающим собственные состояния системы) и поляризующим (определяющим заселённости состояний и тем самым значение суммарного магнитного момента⁹). Поляризация в тепловом равновесном состоя-

нии определяется болыцмановским соотношением заселённости уровней $\exp[-\omega \hbar S_z / (3kT_L)]$, а в неравновесных состояниях T_L заменяется так называемой спиновой (эффективной) температурой T_S . Для магнитных резонансов обычно характерен случай "высоких" температур: $\omega \hbar \ll kT_L$.

Схематичную картину классификации магнитных резонансов по типу главного, квантующего, взаимодействия мы представили в таблице, где отображены некоторые типы квантующих взаимодействий, приводящих к образованию системы уровней, переходы между которыми соответствуют различным вариантам магнитного резонанса. Из них ЭПР в нулевом поле [11] и ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) [12] возбуждаются в системах со спинами $S \geq 1$, а все другие резонансы — в системах с любыми ненулевыми значениями спина (о некоторых см. ниже).

В случае, когда квантующим служит зеемановское взаимодействие, в первом приближении (без учёта спин-спиновых и мультипольных взаимодействий) в магнитном резонансе наблюдается одна линия. Учёт слабых взаимодействий между спинами приводит к спектрам, аналогичным тем, которые представлены на рис. 1.

Представление о диапазонах магнитного резонанса в случае, когда квантующим служит зеемановское взаимодействие, даёт рис. 3, на котором в логарифмическом масштабе приведены зависимости частот магнитного резонанса $\nu = \omega/(2\pi) = \gamma H/(2\pi)$ от магнитного поля для трёх частиц с гиромагнитными отношениями, различаю-

⁹ Заселённости состояний, энергия которых зависит не от магнитных квантовых чисел m , а от их квадратов m^2 (ЯКР, ЭПР в нулевом поле), определяют не поляризацию, а выстраивание спинов.

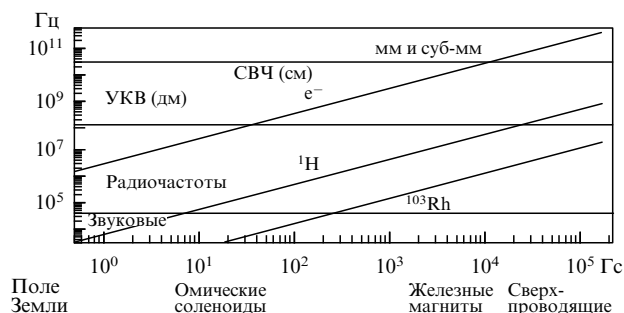


Рис. 3. Диапазоны парамагнитного резонанса во внешних магнитных полях. По оси абсцисс указаны возможные источники таких полей, по оси ординат — частота резонанса и соответствующие диапазоны электромагнитных волн. Масштабы — логарифмические. Приведены три зависимости: для свободного электрона (e^-), протона (^1H) и ядра изотопа родия (^{103}Rh).

щимися на два-три порядка: свободного электрона e^- , протона ^1H , ядра изотопа родия ^{103}Rh (в порядке убывания γ)¹⁰. Диаграмма сопровождается указаниями на соответствующие диапазоны радиочастот (длин волн) и источники магнитного поля.

На рисунке 4 мы приводим диаграмму частот и относительных значений чувствительности детекторов магнитного резонанса (см. ниже) при линиях с одинаковым уширением и одинаковым числе спинов данного сорта в образце. Приведены точки для "свободного" электрона e^- , протона ^1H и некоторых нуклидов. Широкий диапазон частот, в котором наблюдается магнитный резонанс, обуславливает разнообразие техники его эксперимента.

Вопрос о чувствительности (отношении сигнала к шуму — S/N) методов магнитного резонанса принципиален для оценки возможностей этих методов в различных приложениях. Мы вернёмся к этому вопросу ещё несколько раз и наиболее подробно рассмотрим его в разделе 3.7, где речь пойдёт о предельной чувстви-

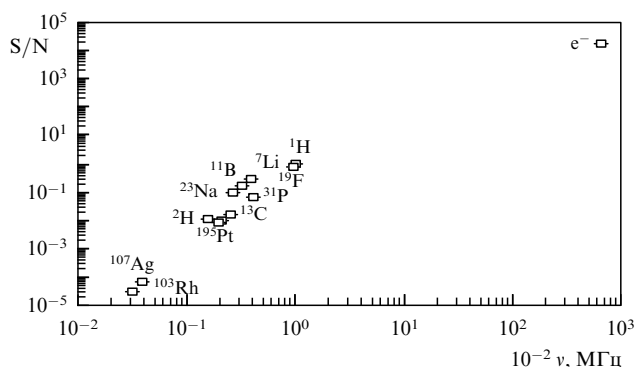


Рис. 4. Диаграмма относительных частот ν и чувствительностей (S/N) сигналов магнитного резонанса различных частиц (электрона и нуклидов) при одинаковых напряжённости магнитного поля (2,35 Тл) и числе спинов в образце.

¹⁰ Интерес представляет вопрос: будет ли когда-нибудь получен магнитный резонанс нейтрино, магнитный момент которого по современным оценкам не более $10^{-19}\mu_B$? Пока что отрицательный ответ на этот вопрос не вызывает сомнений.

тельности (детектировании сигнала от одиночного спина)¹¹.

Энергии квантующих (и тем более других) взаимодействий для подавляющего большинства спиновых систем ничтожны по сравнению с тепловой энергией при нормальных температурах. Гейзенберговское обменное взаимодействие между электронными спинами, энергия которого характеризуется температурой Кюри T_C (или температурой Нееля), достигающей 10^1 – 10^3 К, не влияет явно на частоту магнитного резонанса для ферромагнетиков и антиферромагнетиков. Для применений важны и "спектрообразующие" взаимодействия, определяющие как спектры магнитных резонансов, так и контуры спектральных линий, и взаимодействия, определяющие скорости релаксации спиновой системы, установления её равновесия с другими степенями свободы вещества, на чём подробнее мы остановимся в разделе 2 (о проблеме магнитной релаксации см. подробнее в [15]). Здесь мы лишь укажем, что "спектрообразующие" и обуславливающие релаксацию взаимодействия можно разделить на взаимодействия, обладающие следом (шпуром), равным нулю, такие как диполь-дипольные (ДДВ), электрические квадрупольные (ЭКВ) и спин-вращательные (СВВ), и взаимодействия, имеющие шпур, не равный нулю. К последним относятся, например, экранирование ядерного спина электронными оболочками или химический сдвиг (ХС) ЯМР, скалярные взаимодействия между спинами (сверхтонкие взаимодействия (СТВ) между электронными и ядерными спинами и косвенные спин-спиновые взаимодействия (КССВ)).

Взаимодействия первого типа обуславливают спектральную картину в жёстких системах (ДДВ и ЭКВ в твёрдом теле). Спин-вращательные взаимодействия становятся квантующими в изолированных молекулах в разрежённом газе (вращательная радиоспектроскопия (см., например, [16])). В системах с подвижными носителями спина такие взаимодействия обеспечивают механизмы спин-решёточной релаксации. Взаимодействия второго типа обуславливают как релаксацию, так и сдвиги и расщепления линий в подвижных системах (в твёрдых телах с подвижными молекулами, жидкостях, газах).

Исследование систем, содержащих несколько сортов спинов, проводится с помощью одновременного возбуждения резонансов на различных частотах, т.е. двойных и кратных резонансов. Это так называемые электронно-ядерные, ядерно-электронные, электрон-электронные и ядерно-ядерные двойные (магнитные и квадрупольно-магнитные) резонансы. Двойные оптически-магнитные резонансы (ДОМР), открытые А. Кастлером [17], связали оптические эффекты, открытые Зеemanом [18], и собственно парамагнитный (в том числе, и ядерный) резонанс.

¹¹ Значения S/N зависят не только от гиромангнитных отношений, но и от спиновых чисел I (см., например, оценки для индукционного метода в [13, гл. 3, п. 11, с. 87], [14]). Поэтому значения для изотопов лития, бора и натрия с $I = 3/2$ выпадают из линейной (в логарифмическом масштабе) зависимости от ν для спинов $1/2$. Уширение линий не учтено (принято одинаковым). Кроме того, S/N драматическим образом зависит от аппаратных методов наблюдения магнитного резонанса, из которых основными являются индукционный метод, метод СКВИД и метод механического детектирования (см. сравнение этих методов в разделе 3.7).

В перечисленных выше наименованиях двойных резонансов на первом месте указывается резонанс, который регистрируется контрольным полем, на втором — резонанс, который обычно возбуждается более сильным полем [11, 19]. Среди применений двойных резонансов — методы накачки и динамической поляризации ядер (ДПЯ) [20, 21].

Магнитные резонансы открыли перед современной физикой и смежными разделами естествознания возможность изучения самых различных объектов через изучение структуры и динамики спиновых систем.

2. Предыстория, открытие и исследования магнитных резонансов

2.1. Ранняя ("доспиновая" и "доядерная") предыстория

В 1996 г. сообщество исследователей магнитного резонанса отмечало столетие теоремы Лармора. Публикацию этой теоремы [8] можно считать началом предыстории магнитного резонанса. Джозеф Лармор (1857–1942) рассмотрел систему вращающихся с постоянной скоростью частиц, обладающих электрическими зарядами и массой, в магнитном поле. Система имеет и механический момент количества движения $\mathbf{L}$ и, как кольцо с электрическим током, магнитный дипольный момент $\mathbf{M}$ (см. рис. 2)¹². Гиромагнитное отношение $\gamma = M/L$ для электронов с зарядом e и массой m_e в гауссовой системе согласно Лармору выражается в виде

$$\gamma_e^L = \frac{e}{2m_e c}. \quad (2.1)$$

Движение такой гиромагнитной системы, рассмотренной Лармором, в магнитном поле представляет собой прецессию оси вращения (оси диполя) вокруг направления магнитного поля $\mathbf{H}$ с круговой (ларморовской) частотой $\omega_0 = \gamma H$ (рис. 2а). Формула (2.1) справедлива для орбитального момента электрона. Понятие прецессии магнитного момента, жёстко связанного с моментом количества движения, было распространено на открытый через 30 лет спин (собственный момент вращения) электрона. Значения гиромагнитного отношения и ларморовской частоты для спина электрона оказались вдвое большими:

$$\gamma_e^S = \frac{e}{mc} \quad (2.2)$$

(индексы L и S в (2.1) и (2.2) соответственно относятся к орбитальному и спиновому моментам).

И в солидных изданиях, и в лабораторном жаргоне звучат как привычные термины "ларморовская частота", "ларморовская прецессия".

Несколько ранее, в 1895 г., были опубликованы результаты первых систематических исследований парамагнетиков, выполненных П. Кюри. Эти результаты вошли в учение о магнетизме и магнитном резонансе под названием закона Кюри (Кюри–Вейсса), который гласит, что магнитный момент парамагнитного образца обратно пропорционален абсолютной темпера-

туре и линейно зависит от внешнего поляризуемого поля¹³.

Решающее влияние на будущее открытие магнитного резонанса оказало открытие эффекта Зеемана (расщепление линий оптического спектра в магнитном поле). Питер Зееман (1865–1943) в Лейденском университете (Голландия) в 1896 г. наблюдал расщепление спектральных линий дублета $D_{1,2}$ в парах натрия [18]. В 1897 г. наблюдаемое расщепление истолковал Х. Лоренц (1853–1928). Детальное изложение классической модели Лоренца "воздействия внешнего магнитного поля на электронные токи" сохранилось в известном учебнике Г.С. Ландсберга [22, с. 512–519].

Исследования эффекта Зеемана в первые десятилетия XX в. явились важным вкладом в основание квантовой теории и теории спина. В общем случае имеет место взаимодействие орбитального и спинового моментов электрона в атоме между собой и с внешним магнитным полем (аномальный, или сложный, эффект Зеемана). "Простой" эффект Зеемана оказался целиком обязанным спину. Модель Лармора–Зеемана–Лоренца подтвердила зависимость магнитных эффектов в спектрах от напряжённости поля и от параметра $e/(m_e c)$. Взаимодействие спинов с внешним магнитным полем получило название зеемановского взаимодействия.

"Молекулярные токи" Ампера, можно сказать, воплотились в электронных орбитах атома по Бору. В. Паули ввёл в 1920 г. понятие магнетона Бора [24, гл. 3, п. 3, с. 130]. Значение элементарного магнитного момента (для электрона, на нижней орбите атома водорода) равно

$$\mu_B = \gamma_e \hbar = 9 \times 10^{-20} \text{ эрг Гс}^{-1}, \quad (2.3)$$

где γ_e даётся формулой (2.1). Понятие магнетона в дальнейшем было распространено на магнитные моменты нуклонов и ядер. Так называемый ядерный магнетон равен

$$\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_p c}, \quad (2.4)$$

где масса протона $m_p \approx 1836 m_e$. Магнитный момент протона равен примерно $2,67 \mu_n$, а магнитный момент нейтрона также отличен от нуля (что, конечно, не согласуется с классической моделью Лармора) и равен примерно $-1,91 \mu_n$. Эти значения многократно уточнялись методами магнитного резонанса.

Важный вклад в формирование теоретического арсенала магнитного резонанса внесли работы 1919–1921 гг. [25] (а также более поздняя работа [26]) немецкого физика Альфреда Ланде (1888–1975). В этих работах введено понятие о взаимодействующих между собой магнитных моментах разной природы. При слабой связи между моментами (в сильных полях) каждый сорт магнитных моментов взаимодействует с магнитным полем независимо. В сильно связанной системе моментов (в слабом

¹² Модель Лармора перекликается с гипотезой Ампера 1820 г. о молекулярных токах.

¹³ Закон Кюри–Вейсса справедлив лишь при достаточно высоких температурах и его вид для случая произвольных температур получен уже позднее П. Ланжевеном, а в квантовом случае — П. Дебаем и Л. Бриллюэном. А. Кастлер [23, с. 9–15] считает вклад названных выше авторов принципиально важным в предыстории магнитного резонанса.

поле) имеется один эффективный магнитный момент, характеризуемый единым g -фактором, формулы для вычисления которого были даны в [25].

Для электрона, вводя g -фактор по (2.2), можно записать γ как

$$\gamma = g \frac{e}{2m_e c} = g \frac{\mu_B}{\hbar}, \quad (2.5)$$

а выражение для ларморовской частоты — как

$$\omega = \frac{g\mu_B H}{\hbar}. \quad (2.6)$$

Ларморовская частота в литературе по ЭПР обычно записывается через g -фактор, а в литературе по ЯМР — через гиромагнитное отношение. Для орбитального момента электрона $g = 1$. Для электронного спина при слабой спин-орбитальной связи $g \approx 2$.

В 1922 г. в экспериментальных исследованиях магнитных квантовых эффектов был достигнут ключевой результат. Немецкие физики О. Штерн (1888–1969) и В. Герлах (1889–1979) добились пространственного разделения пучка атомов (в первом опыте это были атомы серебра) в магнитном поле на два пучка с различными ориентациями магнитного момента [27]. Эта работа предвещала открытие спина электрона, равного $S = 1/2$, и, если заглянуть ещё дальше вперёд, предвещала также возможность получения системы с отрицательной температурой путём пространственной селекции состояния с более высокой энергией (впоследствии это было реализовано в водородном генераторе Н. Рэмси и др. в 1960 г.). Но работа [27], прежде всего, подсказала возможность магнитного резонанса, так как продемонстрировала существование состояний, различающихся только ориентациями магнитного момента. Эту возможность сразу отметили А. Эйнштейн и П. Эренфест [28]. Если есть два состояния с различными энергиями, то, значит, имеются и квантовые переходы между ними, спонтанные и индуцированные, поскольку "характерная для классической модели ларморовская прецессия не сопровождается изменением энергии моментов в магнитном поле" [28].

Отметим, что исследования гиромагнитных эффектов в ферромагнетиках (А. Эйнштейн и В. де Гааз) и дисперсии электромагнитных волн в ферромагнетиках (В.К. Аркадьев, Р. Лоярте) проводились до начала поисков магнитного резонанса и практически независимо от этих поисков¹⁴. Также до открытия магнитного резонанса, хотя значительно позднее, вышла работа Ландау и Лифшица [29], в выводах которой можно усмотреть макроскопический эффект ферромагнитного резонанса.

В течение 1920–1925 гг. "дозревала" идея спина. Интенсивно изучались А. Зоммерфельдом и др. спектры возбуждённых атомов, в том числе, в магнитном поле. А. Комптон высказывал идею о собственном магнитном

моменте электрона, исходя из данных эксперимента по рассеянию рентгеновских лучей, указывающих на то, что при намагничивании кристалла ферромагнетика никакой перестройки электронных орбит не происходит. Не без влияния работ В. Паули, Р. Кронига и др. (см. [24, гл. 3, п. 4, с. 147–151]) авторами идеи "вращающегося электрона" с магнитным моментом, равным магнетону Бора, и g -фактором, равным 2 (см. [32; 33, с. 374–381]), стали С. Гаудсмит (1902–1979) и Г. Уленбек (1900–1988). Напомним, что гипотезу о наличии спина у ядер в связи со сверхтонкой структурой оптических спектров ещё в 1924 г. выдвинул В. Паули [34].

Нерелятивистская теория спина была развита В. Паули, теория Дирака обосновала неизбежность существования спина у релятивистского электрона. Энрико Ферми, пользуясь уравнениями Дирака, создал теорию скалярных магнитных сверхтонких взаимодействий (СТВ) спинов (магнитных моментов) электрона S и ядра I и вычислил значение СТВ для основного состояния электрона в атоме водорода (см. [24, 35]). Это взаимодействие в литературе нередко называют ферми-взаимодействием ASI (оно же скалярное или контактное). Вскоре понятие спина заняло важнейшее место в физике микромира и конденсированного состояния.

2.2. В погоне за ядерными магнитными моментами

Порядок величины протонного магнитного момента к началу 1930-х годов был уже известен из опытов по теплоёмкости водорода при низких температурах, но точное значение магнитных моментов других ядер оставалось в области догадок. Отто Штерн вместе с Иммануэлем Эстерманом (1900–1973) и Отто Фришем (1904–1979) в 1933 г. опубликовали результаты опытов с пучками молекул (изотопомеров водорода: H_2 , HD , D_2) в вакууме и сортировкой этих частиц по энергиям взаимодействия с магнитным полем [36, 37], аналогичных опытам [27] с атомными пучками¹⁵. Опыты с молекулярными пучками частиц, магнитный момент которых целиком обусловлен ядерным парамагнетизмом, уже с 1934 г. производились также в Колумбийском университете США под руководством И. Раби (1898–1988). Теоретики Э. Ферми, Э. Сегре, А. Ланде, а также И.Е. Тамм и С.А. Альтшулер в 1933–1935 гг. обсуждали теорию формирования ядерных магнитных моментов.

В 1936 г. харьковские физики из Украинского физико-технического института (УФТИ) Б.Г. Лазарев (1906–2001) и Л.В. Шубников (1901–1938) измерили вклад протонов в намагниченность твёрдого водорода [38].

К.Я. Гортер (1907–1980) первым безуспешно попытался наблюдать ЯМР в твёрдом теле (алюмокалиевых квасцах и хлористом литии) по тепловому эффекту резонансного поглощения [39].

Лаборатория Раби стала первой в мире, зафиксировавшей возбуждаемый радиочастотным полем переход между состояниями в пространственно разделённых пучках [40]. В опытах Раби резонанс впервые был получен на ядрах изотопа Li^7 . Затем последовали другие наблюдения резонанса ядер Li^7 , Li^6 , K^{39} , Cl^{35} . В той же лаборатории были уточнены методами магнитного резонанса значения магнитных моментов H^1 и H^2 ,

¹⁴ Исключением служит инициированная догадкой [28] и не убедительная (ввиду отсутствия теории спина и теории квантовых переходов) попытка Я.Г. Дорфмана [30] объединить в общей квантовой парадигме описание результатов Штерна–Герлаха и Аркадьева–Лоярте. Анализ важных для формирования идеи спина экспериментальных работ по магнитомеханическому эффекту А. Эйнштейна и В. де Гааза (предвосхищённых О. Ричардсоном, а также С. Барнетом) дан в книге В.Я. Френкеля и Б.Е. Явелова [31, гл. 4].

¹⁵ Нобелевский комитет счёл (см. приложение), что именно О. Штерну с сотрудниками принадлежит честь открытия магнитного момента протона.

установлены значения электрического квадрупольного момента ядра дейтерия и значения зеемановских взаимодействий и скалярных (сверхтонких) взаимодействий неспаренного электрона в атомах щелочных металлов с их ядрами [41]. В последних работах впервые в атомных пучках наблюдался электронный парамагнитный резонанс с его сверхтонкой структурой, обусловленной взаимодействиями с ядерными спинами в разных ориентациях.

Парадоксально, что К. Гортер с сотрудниками после неудачи с ЯМР [39] не пытались наблюдать ЭПР. Они измеряли зависимость поглощения энергии переменного магнитного поля парамагнетиками от напряжённости постоянного поля в полях, слишком сильных (на частотах слишком низких) для наблюдения ЭПР. В 1942 г. Гортер и Л. Брур снова проводили поиски ЯМР, применяя чувствительный радиофизический метод обнаружения резонансного поглощения [42]. Это метод реакции генератора, один из вариантов которого Е.К. Завойский назвал методом "сеточного тока". И снова голландские физики потерпели неудачу из-за неудачного выбора объекта и неподходящих условий наблюдения. Они исследовали практически свободные от парамагнитных примесей кристаллы (LiCl и KF) и, кроме того, придерживаясь парадигмы лейденской школы, при низких (гелиевых) температурах. Однако образцы, которые они выбрали для исследования, отличаются максимально длительными временами релаксации. Релаксация ЯМР была бы более эффективной в электронных парамагнетиках и при более высоких температурах. Тогда как в диамагнитных соединениях, да ещё и при сверхнизких температурах, при воздействии резонансного поля наступает выравнивание заселённости спиновых состояний, что эквивалентно размагничиванию системы (эффект насыщения).

Ответ на вопрос, почему Гортер не пытался обнаружить ЭПР, очевидно, состоит в том, что линии ЭПР ожидалось слишком широкими. Доклад на Международной конференции 1969 г. [23, с. 15–25] содержит указание на этот факт. Гортер, впрочем, как и другие исследователи, не знал о том, что при достаточной концентрации спинов в единице объёма вещества может проявиться эффект обменного сужения линии резонанса. Этот эффект (сужение при обменном взаимодействии) Гортер вместе с Дж. Ван Флеком [43] рассмотрели уже после открытия ЭПР. Ван Флек [44] показал, что обменное взаимодействие не меняет второй момент контура спектральной линии, но уменьшает его четвертый момент, т.е. делает наблюдаемую линию более узкой. Условия, при которых наблюдение ЭПР на частоте порядка $\omega_{\text{ЭПР}}$ становится невозможным из-за уширения линии, могут быть записаны как неравенство

$$\delta\omega \gg \omega_{\text{ЭПР}} \approx \gamma_e H \quad (2.7)$$

(где $\delta\omega$ — ширина линии), которое для исследованных Гортером образцов перейдёт в противоположное, если одновременно повысить H и ω примерно в три раза. Или можно было просто взять образец с более узкой линией (как сделал Завойский).

Отметим, что к началу 1940-х годов, помимо упомянутых уже работ по парамагнитной релаксации и наблюдения ЭПР в атомных пучках, были выполнены важнейшие работы, которые вскоре составили фундамент

теории ЭПР соединений переходных элементов. Это работы Х. Бете, Х. Крамерса, Дж. Ван Флека и другие работы по теории действия окружения ("кристаллического поля") на парамагнитные ионы (см. ссылки, например, в монографии [11] — "библии" ЭПР), важнейшая работа Дж. Ван Флека о парамагнитной релаксации [45] и др.

Погоня за резонансом ядерных магнитных моментов в веществе была прервана мировой войной. Но открытие ЭПР в конденсированных средах произошло ещё до окончания войны.

2.3. Открытие электронного парамагнитного резонанса

Обстоятельства открытия ЭПР, сделанного в тяжёлых условиях Казани военного времени Е.К. Завойским, ставят это событие вне привычного ряда достижений физики XX в. Это происходило "во дни мытарств, во времена немислимого быта"¹⁶, когда всё восставало против исследователя. Но начнём сначала.

Завойский в труднейших условиях ослабленной кафедры физики Казанского государственного университета (КГУ) (см. об этом [46, с. 212–222]) стал опытным радиотехником и радиофизиком, а затем педагогом и организатором исследовательской работы. В начале 1940 г. на физическом факультете КГУ возник тройственный союз: умелый физик-экспериментатор — Евгений Константинович Завойский, талантливый и отлично подготовленный теоретик Семён Александрович Алтшулер и опытный физико-химик Борис Михайлович Козырев. Их целью был ЯМР. Завойский вёл поиск ядерного магнитного резонанса, но открыл электронный парамагнитный резонанс. (Казус Колумба, очень распространённый в истории научных открытий!)

Завойский планомерно выполнял эксперименты по обнаружению магнитных резонансов (см. [46, с. 12–17]). До мая 1941 г. на положительный результат, казалось, не было надежд. Но именно в это время начали проявляться сигналы (очевидно, ЯМР-протонов). Восстановленная усилиями И.И. Силкина, хранителя музея-лаборатории Е.К. Завойского, и описанная в статье [46, с. 114–118] установка (см. также [47]) позволяла спорадически наблюдать ЯМР. Препятствием на пути к воспроизводимому наблюдению ЯМР была неоднородность (вариация) значений поля $H_0 \pm \delta H$ в объёме образца, которая уширяла резонансную линию до значений $\delta\nu = \gamma\delta H/(2\pi)$. При сдвиге ампулы с образцом и при новом включении магнита изменения δH оказывались практически непредсказуемыми (размеры образца были одного порядка с размерами зазора магнита). Требовался другой магнит. Но... движение к открытию было прервано. Вот отрывок из записок Завойского [46, с. 224] об обстоятельствах прибытия в Казань с началом войны учреждений АН СССР и изучения специальной комиссией тематики КГУ. Этот отрывок местами напоминает ремарки драматурга к немой сцене и отрывочные реплики трагедии:

«Комиссия вошла в лаб. № 5 без стука в момент, когда я наблюдал ядерный магнитный резонанс, сидел за установкой и с помощью реостата изменял силу тока в электромагните Дюбуа... Комиссия пересекла луч света от гальванометра до шкалы и остановилась, не обращая внимания на мои жесты; она стояла полминуты и затем прозвучала фраза: "Здесь всё самодельное и не имеет

¹⁶ Из Б. Пастернака.

никакой научной ценности" (я, очевидно, подпадал тоже под это определение...). Я хотел, было, заговорить, но комиссия уже шла к двери. Всё... Мне было сказано: "Если вы завтра не вытряхнете всё из этой комнаты, то будут поставлены у двери часовые с приказом: не пускать вас в эту комнату". Разрушать установку я не мог... Но угроза была приведена в исполнение, комната разгромлена, оборудование выброшено за дверь, а... в комнате № 5 более полутора лет взвешивался и раздавался хлеб для сотрудников Академии».

Ушёл на фронт С.А. Альтшулер, уволился из КГУ Б.М. Козырев. Завойскому вменяли в обязанность участие в безуспешных работах над "прибором № 1". В 1942–1944 гг. Евгений Константинович неоднократно направлялся на хозяйственные работы. Он выполнял задания оборонных предприятий Казани, а с 1943 г. возобновил чтение курса общей физики. Но уже в 1943 г. Завойский вернулся к поискам магнитного резонанса. Заведующий кафедрой теоретической физики Я.И. Френкель предоставил Завойскому комнату на втором этаже физико-математического факультета КГУ (там ныне музей Е.К. Завойского).

Из лабораторных записок Е.К. Завойского [47] видно, что он намеревался изучить парамагнитную релаксацию как можно в более широком диапазоне условий и для различных образцов, среди которых были кристаллические соли переходных металлов 3d-группы, например $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \times (2+n)\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, и их растворы в воде, а также ферромагнетики (мелкодисперсные никель и железо). Замена магнита катушками Гельмгольца расширила диапазон поиска в сторону низких частот порядка 10^7 – 10^8 Гц.

Изменение условий эксперимента автоматически вывело Завойского на путь, облегчающий наблюдение ЭПР, который при той же частоте должен наблюдаться для свободного электрона в магнитном поле с напряжённостью примерно в 658,5 раз меньшей, чем напряжённость этого поля в случае магнитного резонанса протонов. Некоторые образцы обладали относительно узкими линиями ЭПР (см. выше об обменном сужении [23, с. 15–25], [44]). На кривых, отображавших зависимость сеточного тока от магнитного поля при постоянной частоте облучения, наблюдались пики в предполагаемой для ЭПР области, а изменение частоты приводило к ожидаемому сдвигу сигнала. Завойский получил моральную поддержку от Я.И. Френкеля¹⁷ и в июле 1944 г. представил в Физический институт АН СССР (ФИАН) докторскую диссертацию "Парамагнитная абсорбция в перпендикулярных и параллельных полях для солей, растворов и металлов". Истолкование довольно широких пиков поглощения в перпендикулярных полях как спинового резонанса вызвало недоверие экспертов из ФИАНА. Диссертация несколько месяцев не ставилась на защиту. Это побудило Завойского обратиться в другой авторитетный центр — в Институт физических проблем (ИФП).

С одобрения П.Л. Капицы А.И. Шальников (1905–1986) вызвался помочь Завойскому. В течение двух недель были собраны две установки. Сначала на частоте

порядка 10^2 МГц были воспроизведены первые казанские эксперименты [49, 50] Завойского. Затем в намного более сильном поле (с применением для генерации электромагнитных волн с частотой около 1000 МГц импортного клистрона) те же резонансные эффекты наблюдались ещё отчётливее. И наконец, на некоторых образцах опыты были воспроизведены при температурах жидкого водорода и жидкого гелия (см. [51, 52]).

Так взаимопомощь советских физиков позволила довести до логического завершения первый этап работ по открытию и исследованию электронного парамагнитного резонанса. 30 января 1945 г. диссертация Завойского была успешно защищена (см. отрывки из стенограммы в [47, с. 153–157] и в [53]).

2.4. На очереди снова ядерный магнитный резонанс

Прошло всего полгода после того, как отзвучали дружеские критические замечания и скромные дифирамбы на защите Е.К. Завойским докторской диссертации в ФИАНе. В США в двух лабораториях физики приступили к поискам ядерного магнитного резонанса в конденсированной среде. Американские физики после перерыва на участие в оборонных проектах¹⁸ вернулись в прекрасные лаборатории, имея к своим услугам широкий выбор оборудования и широкие возможности для сотрудничества с коллегами. Вспоминая о небольшом магните Дюбуа с поперечником зазора в несколько сантиметров в установке Завойского, заметим, что Э. Пёрселл, Х. Торри и Р. Паунд (физики из МТИ) использовали магнит с однородным полем, ранее применявшийся для исследований заряженных частиц в космических лучах, а Ф. Блох с соавторами применили магнит циклотрона [54, т. 1, с. 1–158]. Образцом для наблюдения протонного магнитного резонанса в лаборатории Пёрселла служил примерно 1 кг (объёмом порядка 1 дм³) парафина $((\text{CH}_2)_n)$. Образец помещали в резонатор, включённый в сбалансированную (мостовую) радиочастотную схему, и ожидали нарушения баланса при возбуждении магнитного резонанса за счёт изменения радиочастотной комплексной восприимчивости ядерных моментов в условиях резонанса. По совету И. Раби экспериментаторы выдержали образец в магните целую ночь, для того чтобы "намагнитить" протоны парафина (ожидалось, что время релаксации равно нескольким часам, если не суткам, фактически оказалось — несколькими минутами). Сначала сигнал не появился. Сказалась ошибка в градуировке магнита. Но когда ток установили на максимальное значение и начали постепенно его снижать, измерительный прибор вздрогнул... Это было первое в мире уверенное наблюдение ЯМР в веществе [55].

Блох в Стэнфорде реализовал с помощью своих коллег идею так называемой ядерной индукции, непосредственно подсказанную (как нам кажется) теоремой Лармора и уравнением электромагнитной индукции по Фарадею.

¹⁷ Френкель опубликовал формальную теорию уширения линий парамагнитного резонанса [48], однако отсутствие сравнения расчёта с данными опыта, обсуждения механизмов диссипации и каких-либо других содержательных выводов обесценили эту работу.

¹⁸ Согласно [54], один из авторов открытия ЯМР, Ф. Блох, некоторое время работал в Лос-Аламосе, но затем перешёл в RRL (Radio-location Research Laboratory) в Гарвард, где работал его коллега У. Хансен. Э. Пёрселл и его соавторы Г. Торри и Р. Паунд работали в Массачусеттском технологическом институте (МТИ), где и остались после войны. Блох и Хансен вернулись в сентябре 1945 г. в Стэнфорд (Калифорния), где к ним присоединился М. Паккард.

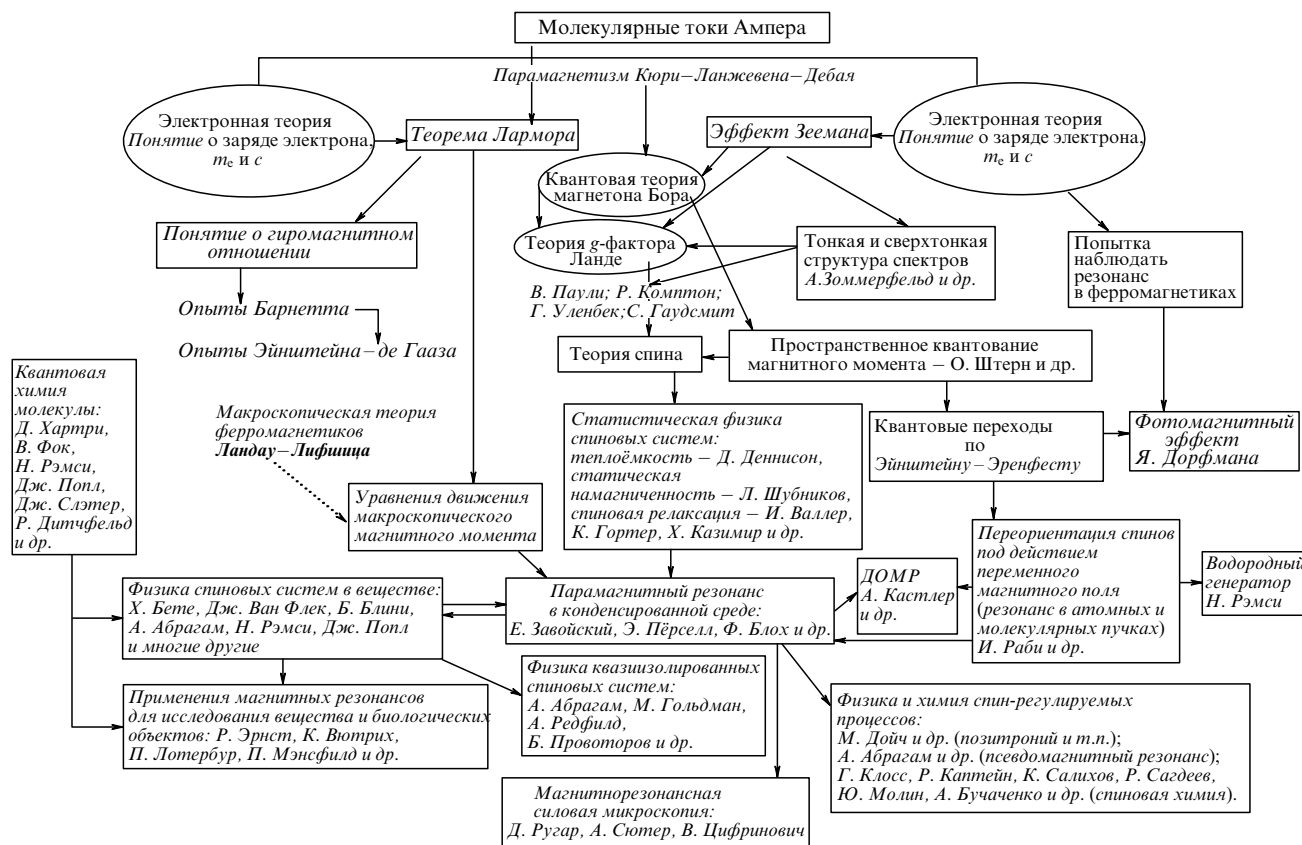


Рис. 5. Схема последовательного формирования идей, методов и применений магнитного резонанса.

Пусть в магнитном поле, направленном вдоль оси z , одна катушка с осью вдоль координаты x , воздействуя на ядерный момент, возбуждает прецессию магнитного момента. Тогда в другой катушке с осью, ориентированной по координате y , перпендикулярной оси первой катушки, прецессирующий ядерный магнитный момент, в свою очередь, наводит напряжение, которое можно зафиксировать, если минимизировать по амплитуде и специально отрегулировать по фазе прямую наводку с одной катушки на другую. Исследовали воду и водные растворы парамагнитных солей (катализаторов релаксации, как их называли на лабораторном жаргоне).

Выдающемуся теоретику Ф. Блоху, помимо идеи эксперимента (блоховские (скрещенные) катушки), принадлежит [56] наиболее известная модификация уравнений динамики макроскопического магнитного момента (2.4) — уравнения Блоха (1.4). Открытие ЯМР завершило базовую стадию формирования представлений и методов магнитного резонанса. Условную схему развития последних — от амперовских молекулярных токов, через теорию статической намагниченности, эффектов Лармора, Зеемана и Штерна, создание основ теории спиновых систем к опытам по резонансу в сплошных средах (о дальнейшем см. ниже) — мы представили на рис. 5.

2.5. Первые годы магнитного резонанса

Ссылки на Завойского звучали на одной из первых международных конференций по радиоспектроскопии у А. Кастлера, К. Гортнера и Б. Блини [57, с. 169–204], но сам Завойский в то время работал над советской атомной бомбой. Работы его продолжателей С.А. Альтшулера и

Б.М. Козырева были неоправданно засекречены. В [58] сообщается об отказе в поездке на конференцию в Амстердам академику А.А. Андронову, а также А.М. Прохорову и К.В. Владимирскому. У советских учёных к 1950 г. было с чем выступить в Амстердаме (см. [59–62]). Выступление Е.К. Завойского, имевшего 18 работ по ЭПР, позволило бы рассматривать его кандидатуру как равноправную кандидатурам Пёрселла и Блоха при номинации на Нобелевскую премию за открытие парамагнитного резонанса в конденсированных средах. Но, как известно, этого не произошло.

Развитие исследований магнитных резонансов постепенно встало на путь изучения взаимодействий спинов между собой и с веществом. В течение пяти лет после открытия ЯМР наблюдался ЯМР 83 изотопов многих элементов таблицы Менделеева [63]. За эти годы командой Блоха и командой Бломбергера–Пёрселла–Паунда (работа БПП [64]) установлены основные закономерности релаксационных процессов в жидкостях. Первым в СССР о наблюдении ЯМР в 1947 г. сообщил К.В. Владимирский [60]. Были открыты (У. Диккинсон, У. Проктор, Дж. Циммерман, Х. Готовский, Ч. Сликтер, Э. Эндрю и др.) эффекты экранирования ядерных моментов электронными оболочками и обусловленные ими эффекты химического сдвига (ХС) и скалярные косвенные спин-спиновые взаимодействия (КССВ), обусловленные взаимной поляризацией спинов ядер различных атомов одной и той же молекулы через общие молекулярные орбитали (см. ссылки в ранних монографиях [63, 65], нашем обзоре [66] и на сайте С. Сикоры [67]).

ЯМР всерьёз заинтересовал химиков, и по инициативе Дж. Шулеры, П. Арнольда и др. американская фирма "Varian" (Пало Альто, штат Калифорния, названная по имени Рассела и Сигурда Варианов) приступила к выпуску коммерческих спектрометров ЯМР. Квантово-химические теории ХС и КССВ, начало которых было положено Н. Рэмси и продолжено исследованиями Дж. Попла и Ф. Сантри и др. (см. ниже, а также ссылки в [66, 67]), положили начало ряду новых весьма эффективных направлений в теории строения молекул, которые сделали к настоящему времени возможной интерпретацию спектров ЯМР.

Получили развитие исследования ЭПР (см., например, [57, 68–74]). К исследованиям в области ЭПР самого Завойского присоединились первые работы зарубежных учёных, посвящённые изучению ЭПР в соединениях 3d-, 4f- и других серий переходных элементов системы Менделеева. Среди них — первая на Западе работа по ЭПР Р. Каммероу и Д. Холлидея (США) [68] и многочисленные работы британских исследователей из Оксфорда: Б. Блини, Р. Пенроуза [67, с. 542–561], А. Абрагама, М. Прайса [69] и др.

Работы Блини, Прайса и Абрагама сформировали подход эффективного спина с анизотропным g -фактором и "тонким" расщеплением¹⁹ [11, гл. 7, п. 15, с. 21–27]. Спин электрона, занимающего орбиту с ненулевым значением орбитального момента в ионах переходных металлов, испытывает заметное спин-орбитальное взаимодействие и, вообще говоря, образует единую энергетическую систему с орбиталями d- и f-оболочек электронов парамагнитного иона. Расстояния между магнитными подуровнями такой системы парамагнитных соединений переходных элементов ΔE могут быть как сравнимыми по величине с тепловой энергией $k_B T$, так и сильно отличаться от $k_B T$ по порядку величины (быть много больше её или много меньше). При $\Delta E \ll k_B T$ эффективный спин равен суммарному спину электронного состояния исследуемой молекулы. В противоположном случае высокие энергетические уровни с энергией $\Delta E \gg k_B T$ в экспериментальных условиях оказываются не заселёнными и мало влияют на поведение системы электронов в магнитном поле.

Таким образом, если число магнитных подуровней, лежащих в диапазоне порядка $k_B T$, равно N , то эффективный спин системы при температурах порядка T задаётся соотношением $S_{\text{eff}} = (N - 1)/2$, где указанные N состояний преобразуются одно в другое при операциях симметрии, соответствующих кристаллической решётке, в которой находится ион.

Понятие эффективного спина оказалось применимым и для так называемых некрамерсовых ионов, например

Ni^{2+} , у которых нижний уровень не вырожден по спину [11, т. I, с. 499–505]. Для одного и того же иона, но в разном окружении возможны системы с различными эффективными спинами, например: $S = 0$ и $S \neq 0$ (тот же Ni^{2+}). В спин-гамильтонианах для спинов, больших $1/2$, кроме зеемановских взаимодействий учтены взаимодействия, зависящие от чётных степеней магнитных квантовых чисел. При наличии сильного внешнего магнитного поля они служат "спектрообразующими". В электронном спин-гамильтониане при $S \geq 1$ возникают квадрупольные и другие члены, зависящие от высших степеней проекций спина $\hat{S}_{x,y,z}^{2n}$ [11, 71]²⁰.

ЭПР, открытый в соединениях переходных металлов, вскоре был обнаружен в парамагнитных системах иной природы. В 1949 г. впервые наблюдался ЭПР в кристаллах с радиационными повреждениями [72], в 1947–1950 гг. — резонанс молекул с ненасыщенными валентностями (свободных радикалов) [62, 73, 74]. В работе [74] наблюдался резонанс кристаллов стабильного свободного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), сигнал ЭПР которого благодаря обменному сужению настолько узок, что ДФПГ вошёл в практику ЭПР как эталон для настройки.

Развивались в конце 1940-х годов и позднее методы магнитного резонанса в упорядоченных магнитных фазах (антиферромагнитный и ферромагнитный резонансы (АФМР и ФМР)). Здесь "резонирует" макроскопический (классический) магнитный момент ансамбля электронных спинов, а не магнитные моменты отдельных атомов, как в парамагнетиках (см. [75, 76]). В 1947–1948 гг. независимо Е.К. Завойским и Дж. Гриффитсом был открыт ФМР²¹ [77, 78]. Характерные особенности (эффект усиления возбуждающего поля при переориентации намагниченности доменов) имеет ЯМР в ферромагнетиках [79], наблюденный значительно позднее [80].

В самом начале 1950-х годов были изучены эффекты АФМР (Э. Траунсон и др., Т. Окамура и другие исследователи). Переводы этих работ опубликованы в [75, с. 203–207]. Н. Паулис и Дж. Хардеман в 1952 г. подробно изучили ЯМР в антиферромагнетиках. Первые исследования АФМР в СССР выполнялись группой А.С. Боровика-Романова в 1950-е годы, а в 1960-х годах к исследованиям подключилась Л.А. Прозорова. В этих исследованиях были получены результаты, имеющие фундаментальное значение.

В 1949–1950 гг. была открыта модификация магнитного резонанса ядерных спинов в отсутствие внешнего магнитного поля — так называемый чисто квадрупольный ядерный резонанс (Х. Демельт, Х. Крюгер [81]). Свыше 90 стабильных и долгоживущих нуклидов (изотопов) обладают электрическими квадрупольными

¹⁹ Эпитет "тонкое" оправдан при сопоставлении данного расщепления с частотами в оптических спектрах. В спектрах же ЭПР эти расщепления часто не намного меньше (несколько сотен МГц для Mn^{2+}), иногда сопоставимы (в полях около 0,3 Тл и при частотах ЭПР порядка 10 ГГц для Cr^{3+} в Al_2O_3), а нередко много больше частот ЭПР в технически доступных магнитных полях (несколько сотен ГГц и несколько ТГц для многих парамагнитных ионов). Как и сдвиги g -факторов этот эффект обусловлен сочетанием эффектов кристаллического поля (расщепление орбитальных уровней) и спин-орбитальной связи. Эти взаимодействия определяются симметрией окружения парамагнитного иона, его электронным состоянием и соотношением энергии спин-орбитального взаимодействия и энергии расщепления уровней иона в кристаллическом поле [11].

²⁰ Среди первых монографий, излагавших теорию спин-гамильтониана ЭПР, была и отечественная монография С.А. Альтшулера и Б.М. Козырева *Электронный парамагнитный резонанс* [71]. Уже в первом издании содержалась богатейшая библиография, которая во втором издании достигла рекордно большого числа ссылок — 2499 (как указано в [66]).

²¹ Значительный вклад в исследования ФМР внесли на раннем этапе Ч. Киттель, У. Бозорт (США) и их сотрудники (см. [75, 76]). Внесла вклад в открытие АФМР группа К. Гортера и др. (Голландия). В СССР традицию исследования высокочастотной магнитной дисперсии в ферро- и ферромагнетиках, начало которой было положено В.К. Аркадьевым, продолжили Л.А. Фоменко, Г.В. Скоцкий и др. (см. ссылки в [66, 75, 76]).

моментами и их спины I испытывают электрические квадрупольные взаимодействия (ЭКВ) с окружением (неоднородным кристаллическим и молекулярным полем). В отсутствие магнитного поля ЯКР (в присутствии магнитного поля — ЯМР) таких нуклидов даёт до $2I + 1$ линий, однако в случае аксиальной симметрии окружения число линий уменьшается (вырождение). Открытие ЯКР различных нуклидов началось с изотопов $^{35,37}\text{Cl}$ [81], затем его исследование продолжилось на изотопах $^{79,81}\text{Br}$, ^{127}I (см. таблицу) и т.д. Спин-гамильтониан ядер с ЭКВ (ЯКР и ЯМР квадрупольных ядер) характеризуется наличием членов, зависящих от квадратов проекций спина (как и для ЭПР в нулевом поле или ЭПР в случае $S \geq 1$).

Описание прогресса исследований магнитного резонанса хотелось бы разбить на три подраздела: формирование теоретических представлений, экспериментальных методов и практических применений магнитного резонанса. Однако А. Абрагам в предисловии к "библии" ЯМР [13, предисловие, с. 8] заметил, что особенность этой области науки состоит в очень тесной связи теории и эксперимента и это "не оставляет места для теории, которая не может быть проверена экспериментом, или для эксперимента, не имеющего теоретической интерпретации". Разделы 2.6 и 2.7 мы посвятим самому общему очерку теоретических работ в области магнитного резонанса примерно с 1948 г. по 1978 г. и формированию в этот период экспериментальных методов магнитного резонанса. Но в заключение раздела 2 мы остановимся на обсуждении развития нескольких специальных и важных направлений.

2.6. Формирование теории спектральных и релаксационных параметров

Первыми шагами в теоретической интерпретации спектрально-структурных корреляций были подтверждение роли электронно-электронных корреляций в электронно-ядерных сверхтонких взаимодействиях и развитие теории эффективного спин-гамильтониана [68, с. 542–550], [70, 82]. Примерно в то же время появились основополагающие работы по теории спектров систем ядерных спинов с дипольными взаимодействиями (Дж. Пейк [83], Дж. Ван Флек [44] и др.). Затем появились первые работы по теории экранирования ядерных спинов электронными оболочками в молекулах, а также экранирования ядерного электрического квадрупольного момента электронными оболочками (Штернхаймер [84]). Автором первых работ по теории экранирования электронными оболочками зеемановского взаимодействия ядерных спинов (химического сдвига), пропорционального квантующему полю $-\sigma H_0$, и косвенных спин-спиновых взаимодействий J (КССВ²²) между ядрами был Н. Рэмси [85, 86].

Довольно быстро (уже в начале 1960-х годов) успехи экспериментов по ЯМР стимулировали развитие расчётных методов, позволивших в дальнейшем (см. раздел 3)

вычислять σ и J "из первых принципов". Методы основывались на дальнейшем развитии теории самосогласованного поля Хартри–Фока с учётом электрон-электронных корреляций и применением эффективных методов подбора атомных функций. Методы квантово-механического расчёта *ab initio* параметров спин-гамильтониана непрерывно совершенствовались с самого начала эры магнитного резонанса. Для ЯМР молекул алгоритмы, основанные на идеях теории самосогласованного поля Хартри–Фока, развивались Дж. Поплом (см., например, [87, 88]). Большой вклад в разработку оптимального базиса атомных волновых функций для решения подобных задач внесли труды Дж. Слэтера [89].

Значительное место в литературе по приложениям ЯМР одно время (1950–1960-е годы) занимали работы по приближённым расчётам сложных спектров ЯМР многоспиновых систем, широко отражённым в монографиях по ЯМР высокого разрешения (см. ссылки в [66, 67]). Постепенно, с возрастанием величины технически доступных поляризуемых полей эти проблемы потеряли актуальность.

В теории электронной спин-решёточной релаксации первые шаги были сделаны И. Валлером [90], Дж. Ван Флеком [34] и др. ещё до наблюдения магнитного резонанса в веществе. Оксфордская школа исследователей ЭПР также внесла вклад в теорию релаксации (см. [11, 67]). Процессы, обуславливающие эту релаксацию, связаны с тремя типами взаимодействий спинов с колебаниями решётки (спин-фононными взаимодействиями): прямым резонансным, двухфононным комбинационного рассеяния и двухфононным резонансным (Орбаха–Аминова) (см. в книге Александрова [15], а также в [11, 20]). С.А. Альтшулер был первым, кто указал на возможность взаимодействия спинов с внешними фононами (акустический парамагнитный резонанс (АПР)) [91]. Вскоре АПР был открыт на опыте [92].

Первые серьёзные работы по теории ядерной спин-решёточной релаксации связаны с именем Н. Бломбергена (см. работу БПП [64] о релаксации в жидкостях и работу [93] о релаксации в кристаллах). Принципиальным достижением первых шагов в теории релаксации ядерных спинов явилось объяснение роли, которую играют в релаксации ядерных спинов неспаренные электронные спины парамагнитных примесей. Бломбергену принадлежит также идея о передаче спинового возбуждения по кристаллу "центрам релаксации" (т.е. парамагнитным примесям) по механизму ДДВ. Такой процесс получил название спиновой диффузии. Одно из самых красивых приближений в теории этого процесса принадлежит грузинскому физiku Г.Р. Хуцишвили (см. его обзор [94]).

Механизмы релаксации настолько разнообразны, что мы не в силах перечислить здесь даже важнейшие ситуации (см., например, [11, 13, 15]). Можно было бы указать на принципиальную роль кроссрелаксации (см., например, [95]). Напомним не успевшую войти в [15] работу Хаббарда о спин-вращательной релаксации ядерных спинов [96], играющей заметную роль в газах и жидкостях для лёгких молекул и для тяжёлых ядер (начиная уже с ^{19}F).

Отдельным направлением в теории магнитного резонанса, связанным с теорией релаксации, являлось развитие представлений о спиновой температуре А. Абрагамом, А. Редфилдом, Б.Н. Провоторовым, М. Гольдма-

²² В работах по ЯМР высокого разрешения было принято сокращение КССВ как означающее "константа спин-спиновой взаимодействия". Мы же позволим себе понимать сокращение также как "косвенное спин-спиновое взаимодействие". Значение КССВ не изменяется с величиной квантующего поля ("константа"), но, главное, КССВ осуществляется только при наличии электронных связей между атомами, которым принадлежат ядра (т.е. "косвенно" в отличие от прямого диполь-дипольного взаимодействия).

ном [97–100], что особенно важно для анализа сложных систем с различными спинами в твёрдом теле.

Как наиболее часто цитируемые ранние работы в области теории формы линии мы упомянем работы Блоха и Вангснеса [101], Кубо и Томита [102], Андерсона и Вейсса [103], из более поздних — Цванцинга [104] и Мори [105].

2.7. Формирование экспериментальных методов магнитного резонанса

Развитие прикладных исследований магнитных резонансов определялось прогрессом в области экспериментальной техники. Методика реакции генератора (см., например, [42, 49, 50]) быстро исчерпала себя, так как связь между колебательными системами спинов и самого генератора ("затягивание") уширяет спектральные линии и снижает спектральное разрешение. В магнитном резонансе высокого разрешения возобладали балансные методы с развёрткой и модуляцией магнитного поля (или частоты). Наконец, в экспериментах с импульсным включением возбуждающего поля оказалась эффективной приёмная схема с одной катушкой. Эта катушка играет роль и передающей, и приёмной. Такая схема эксперимента по ЯМР с индукционной регистрацией показана на рис. 6.

В импульсном методе с последующим фурье-преобразованием эта схема окончательно утвердилась. Непосредственно воспринимается спектрометром затухающий сигнал свободной индукции (ССИ) (free induction decay, FID) или интерферограмма (сумма колебаний на разных частотах).

Дизайн экспериментов по ЭПР, наблюдаемого, как правило, на более высоких, чем ЯМР, частотах (см. рис. 4) с конца 1940-х годов опирался на волноводно-резонаторную технику (резонаторы с распределёнными параметрами) различных диапазонов сверхвысоких частот (СВЧ): 10 ГГц, 40 ГГц и т.д. В первое десятилетие изучения ЯМР Э. Ханом, П. Карром, Э. Пёрселлом [106, 107] и др. были разработаны методы спинового эха (восстановления когерентности сигналов от различных частей образца после затухания с помощью повторного

импульсного возбуждения) (см. [19, 64, 65]). Принцип "эха" получил существенное развитие на путях перехода от непрерывной методики возбуждения резонанса к импульсной [19, 108] и нашёл также некоторое применение в технике ЭПР [109].

В 1969 г. (с приоритетом от 1965 г.) сотрудникам фирмы "Varian" У. Андерсону и Р. Эрнсту (тогда молодому стажёру из Швейцарии) был выдан патент на импульсное возбуждение сложных широкодиапазонных спектров ЯМР высокого разрешения с последующим фурье-преобразованием [110]. Революционный характер этой модификации техники магнитного резонанса, заменившей последовательный спектральный анализ одно-временным анализом для всего диапазона $\Delta\Omega$, виден из высказывания выдающегося экспериментатора фирмы "Varian" Дж. Шулеры: «Рассел Вариян посмотрел на эти спектры (в которых 90 % диапазона было заполнено шумами и лишь редкие спектральные линии наблюдались на фоне этих шумов) и спросил: "А нельзя ли сделать так, чтобы основное время работы спектрометра уходило бы не на наблюдение шумов, а на наблюдение спектральных линий?" И он был прав...»²³.

Одновременное возбуждение всего спектра импульсом длительностью $1/\Delta\Omega$ заменило непрерывную развёртку в диапазоне $\Delta\Omega$. Это даёт выигрыш во времени эксперимента в $\Delta\Omega/\delta\omega$ раз без потери чувствительности, или в отношении сигнала к шуму в $\sqrt{n} = \Delta\Omega/\delta\omega$ раз, где $\delta\omega$ — средняя ширина линий в спектре, n — число повторных импульсов. Ныне понятие фурье-преобразования для неопитов ЯМР стало неотъемлемым от самого резонанса. Даже образовательные сайты по ЯМР начинаются портретом Ж.Б. Фурье, чья знаменитая теорема нашла понимание среди новых почитателей (химиков), ранее далёких от спектров и их анализа.

Важнейший фактор возрастания отношения сигнала к шуму — возрастание поляризуемого поля. Ведь при индукционной регистрации сигнала $S/N = \text{const } H^\alpha$, где $\alpha = (3/2 - 7/4)$ [13, с. 87], [14] (см. раздел 3.7). Но нужно ещё добиться того, чтобы аппаратурная ширина сигнала не увеличивалась с возрастанием напряжённости поля. Это требовало всё более точной коррекции пространственной неоднородности $H(x, y, z)$. Относительная разрешающая сила первого коммерческого спектрометра ЯМР "Varian" в 1956 г. составила около 10^8 , и это значение возросло с тех пор на порядок при увеличении рабочей частоты к концу XX в. в 20–30 раз (а чувствительности на три порядка).

В 1964–1972 гг. в технике ЯМР произошёл ещё один переворот, связанный с заменой магнитов с железным сердечником (поля до 2,35 Тл) сверхпроводящими соленоидными (поля от 4,7 Тл до 11,7 Тл, а впоследствии и выше). Возрастание напряжённости поля и частоты резонанса дало главный вклад в прогресс техники ЯМР, а также ЭПР. Этот прогресс обеспечил, кроме того, серьёзное упрощение вида сложных спектров²⁴ и исключение случайных перекрытий линий, что создало условия для применения двумерных методов считывания информации в многоспиновых системах (см. ниже). Охлажде-

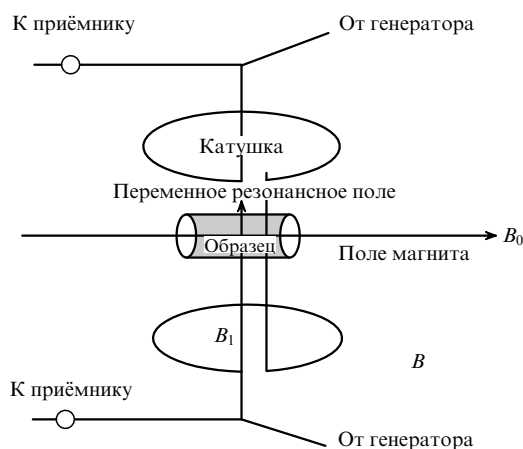


Рис. 6. Схема эксперимента ЯМР (индукционный метод) на метровых волнах (частоты порядка 10^2 МГц). Показаны образец, внешняя магнитная индукция B_0 , катушка возбуждающая и принимающая сигналы и её магнитная индукция B_1 , соединения с приёмником и генератором.

²³ Это было выступление Дж. Шулеры в Институте вирусологии АМН СССР на первой в СССР выставке приборов "Varian" летом 1967 г. (цитируется автором по памяти).

²⁴ Что можно показать, пользуясь теорией возмущений при расчёте собственных энергий спин-гамильтониана.

ние приёмного контура датчика жидким гелием (метод криодатчика) позволяет почти на порядок понизить уровень шумов и тем самым снова повысить S/N . Наконец, последние полтора-два десятилетия прогресса прошли ещё и под знаком вытеснения аналоговых устройств цифровыми.

Техника магнитного резонанса стала пользоваться значительным спросом с конца 1950-х годов благодаря разработкам пионера ЯМР-приборостроения фирмы "Varian" (США) и её успешного конкурента фирмы "Bruker SpectroSpin" (Германия, Швейцария), а также японской фирмы JEOL. Известный вклад в развитие ЯМР в странах СЭВ внесла чешская фирма "Тесла-Брно". На вооружении спектроскопии ЯМР находятся эмпирические корреляции спектр-структура и методы квантово-химического расчёта параметров спин-гамилтониана (см. раздел 3). Первые из корреляций структуры органических соединений с ХС протонов нашёл Дж. Шулер [111], а для редкого изотопа углерода ^{13}C их обнаружили К. Холм [112] и П. Лотербур [113].

Уже в первые десятилетия после открытия ЯМР появился динамический ЯМР, основанный на анализе функции формы линии для сложных (многоспиновых) спектров в присутствии обратимых химических превращений (см., например, [114]). Как и быстрая релаксация спина В, взаимодействие с которым определяет расщепление линии спина А, так и быстрая обратимая реакция между состояниями с разными спектрами ЯМР приводят к формированию совершенно нового спектра (грубо говоря, к уширению, а затем к слиянию линий в спектре). Вспомогательным методом в спектроскопии ЯМР высокого разрешения жидкостей стал метод лантаноидных сдвигающих реагентов [115]. Важным направлением исследований стали ЯМР и ЭПР мезофаз (жидких кристаллов и частично ориентированных в растворе молекул). Развернулись исследования эффектов изотопного замещения в ЯМР и ЭПР и др.

Успешно развивались методы с применением импульсов градиента поляризуемого поля для восстановления стандартных начальных условий [116], ведущих к разрушению когерентности за счёт быстрой диффузии в неоднородном магнитном поле, в дальнейшем послужившие основой для диффузно-упорядоченной спектроскопии (Diffusion Ordered Spectroscopy, DOSY).

Применение в ЯМР и ЭПР для регистрации магнитного потока, индуцируемого спиновой системой сверхпроводящих квантовых интерферометров (СКВИД) в сравнительно низких полях ($B \leq 0,6$ Тл), также позволяет повысить чувствительность при регистрации сигналов магнитного резонанса (см. подробнейший обзор [117]). Приёмные устройства, использующие СКВИД, получили распространение с конца 1970-х – начала 1980-х годов преимущественно для исследования ЯМР ^3He , ^{12}N и других ядер при низких и сверхнизких температурах.

Исследования спектров и релаксации ЭПР проводились на спектрометрах "Varian" и "Bruker SpectroSpin", а в СССР также на отечественном спектрометре РЭ-13, одном из наиболее удачных в эксплуатации советских приборов. Отметим ранние успехи ЭПР в подборе систем для мазеров, применявшихся в радиолокации космических тел [118]. Общая тенденция повышения поляризуемого поля была характерна и для ЭПР. Но в исследуемых ЭПР системах преобладает неоднородное

уширение (понятие о нём было введено Портисом [119]). Неоднородное уширение определяется, в частности, и разбросом g -факторов в образце, что делает наращивание H_0 в ЭПР не столь актуальным, как в ЯМР высокого разрешения. Зато повышение частоты ЭПР было актуально для всех систем с $S \geq 1$ и значительными величинами других параметров, влияющих на ЭПР в нулевом поле.

Проблемы формирования методов эксперимента (и теории) ФМР и АФМР отражены в монографиях Вонсовского [120, с. 886–899], М.И. Каганова, А.Г. Гуревича, а развитие ЯМР в ферромагнетиках описано в книге Турова и Петрова [79].

Развитие техники ЯКР с самого начала опиралось на метод импульсного возбуждения с фурье-преобразованием в сочетании со сканированием несущей частоты [12, 121].

2.8. История ядерного магнитного резонанса в твёрдом теле

Линии ЯМР в твёрдом теле шире линий ЯМР в жидкости на много порядков, и они нередко имеют структуру, подобную "пейковскому дублету" и т.п. [13, гл. 7, с. 203–246]. Причинами этого оказались анизотропные взаимодействия спинов (ДДВ и ЭКВ, отчасти ХС), которые в жидкости усредняются вследствие быстрого движения молекул. Коммутирующая с зеemanовским гамилтонианом (1.3) часть (секулярная) диполь-дипольных взаимодействий определяет ширину и контур спектральных линий ЯМР, в частности значение второго момента линий в жёстких структурах [44], а согласно теореме Фурье и затухание сигнала свободной индукции. Если объёмная плотность носителей спина значительна, то форма линии и ССИ обусловлены диполь-дипольными взаимодействиями²⁵. Секулярная часть оператора ДДВ между двумя спинами S и I имеет вид

$$\frac{\gamma_S \gamma_I \hbar^2}{r_{SI}^3} \left[S_z I_z + \frac{1}{4} \delta_{SI} (S_+ I_- + S_- I_+) \right] (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (2.8)$$

где используются операторы проекций спинов, например S_z , $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$, $\delta_{SI} = 1$ при $S = I$, $\delta_{SI} = 0$ при $S \neq I$, r_{SI} — расстояние между спинами S и I , θ — угол между спиновым вектором $\mathbf{r}_{SI}$ и направлением магнитного поля (осью z).

Зависимость ДДВ от ориентации межспиновых векторов относительно направления квантующего внешнего поля²⁶ z (см. формулу (2.8)) позволяет искусственным образом манипулировать вкладом секулярной части ДДВ в ширину линии. Уже в первые два десятилетия после открытия ЯМР были найдены три метода элиминирования ДДВ. Это, во-первых, вращение вокруг оси, направленной под "магическим" углом $\varphi_m = \arccos \sqrt{1/3}$ к оси z , что сводит к нулю дипольную ширину линии, если частота вращения $\omega_{\text{rot}} \gg \omega_{\text{dd}}$, где ω_{dd} — энергия ДДВ в единицах частоты [122]. Во-вторых, вращение "в

²⁵ Взаимодействия (ДДВ) для спинов ^1H , содержащихся в концентрации 10^{22} см^{-3} (полиэтилен), дают в спектре широких линий контур линии протонного магнитного резонанса (ПМР), обладающей среднеквадратичной шириной до 5×10^4 Гц. Лишь на 12 % меньше при некоторых ориентациях кристалла ширина линий ЯМР фтора в соединении CaF_2 , содержащего в той же концентрации ^{19}F .

²⁶ Формулы для квантового оператора ДДВ, аналогичные (2.8), использовались уже на рубеже 1930-х годов (например, [35, 90]).

спиновом пространстве" (см. [5, с. 67–84], [123]), т.е. магнитно-резонансное импульсное возбуждение прецессии попеременно вокруг разных осей (например, x , y , z), может привести к тому, что среднее значение $\theta = \varphi_m$ и ДДВ в первом приближении будет стремиться к нулю. Третий метод связан с элиминированием взаимодействий со спинами иной природы, т.е. с эффектом развязки при двойном резонансе (см. раздел 2.9). В дальнейшем были разработаны различные эффективные сочетания этих методов.

Для ядер с $I \geq 1$ на первый план вышли квадрупольные взаимодействия, которые расщепляют линии ЯМР в сравнительно сильных полях (когда ЭКВ всё же много меньше зеемановского взаимодействия). Кроме того, неидеальность структуры твёрдого тела (скажем, поликристаллическая структура) приводит к разбросу обусловленных ЭКВ вкладов в частоту ЯМР по образцу и к неоднородному уширению линий. Соответствующие исследования были выполнены уже в конце 1950-х годов (см. [124, р. 321–348]). Квантово-механическая теория возмущений при значении циклической ларморовской частоты $\nu_L = \gamma_I H_0 / (2\pi)$ и частоты ЯКР (в случае аксиальной симметрии), равной

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2hI(2I-1)},$$

где Q — квадрупольный момент ядра, q — градиент электрического поля на ядре, даёт для поправок к частоте ЯМР в первом порядке $\delta\nu^{(1)}$ выражение

$$\frac{\nu_Q}{4hI(2I-1)} (3\cos^2\theta - 1) \left[m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right], \quad (2.9)$$

где m — магнитное квантовое число, соответствующее верхнему уровню для перехода, θ — угол между осью тензора ЭКВ и направлением магнитного поля. Во втором порядке возмущений дополнительная поправка $\delta\nu^{(2)}$ описывалась выражением

$$\frac{\nu_Q^2}{3\nu_L} \left\{ \frac{3}{2} \cos^2\theta (1 - \cos^2\theta) \times \right. \\ \left. \times \left[3 - 4I(I-1) + \frac{3}{8} (1 - \cos^2\theta)^2 \left(2I(I-1) - \frac{3}{2} \right) \right] \right\}. \quad (2.10)$$

Вращение образца под "магическими углами" элиминирует также и ЭКВ. Поправка (2.9) стремится к нулю при вращении образца в целом под тем же углом, что и для элиминирования ДДВ, $\varphi_m = \arccos \sqrt{1/3}$. Поправка (2.10) стремится к нулю при $\varphi'_m = 90^\circ$.

Первые подходы к устранению и одновременно к определению ЭКВ в анизотропных образцах сочетали вращение образца и "вращение в спиновом пространстве", т.е. импульсное воздействие; одновременно могла применяться также и кроссполяризация протоны–углерод (см. ниже)²⁷. Методы одновременного механического вращения образца под двумя углами возникли

только в конце 1980-х годов [126]. Вращение образца согласно (2.10) эффективно во втором порядке лишь в высоких поляризуемых полях. Для многих нуклидов ЭКВ настолько высоки, что трудно добиться угловой частоты вращения, в достаточной мере превышающей $\delta\nu^{(1)}$ и $\delta\nu^{(2)}$ (более 2×10^4 Гц). Однако остаётся немало нуклидов, для которых иногда осуществимо устранение ЭКВ (например, ^{27}Al [127]). (Подробнее об ЯМР квадрупольных ядер см. в обзоре П. Мана [54, V. 6, pp. 3838–3848].)

Для химических применений важнейшим взаимодействием является химический сдвиг. Задача установления молекулярной структуры твёрдых фаз стала успешно решаться на рубеже 1960-х и 1970-х годов посредством определения и интерпретации набора ХС в этих фазах. ЭКВ и ДДВ между близкими (в молекуле) ядрами много больше разностей ХС (особенно ХС протонов). Поэтому задача сводится к элиминированию, хотя бы частичному, ДДВ и ЭКВ. Химический сдвиг также анизотропен, однако след тензора экранирования, определяющего ХС, не равен нулю, $\text{Sp}|\sigma| \neq 0$, в отличие от такового для тензоров ДДВ и ЭКВ, и вращением не может быть сведён к нулю, а стремится к значению $(1/3)\text{Sp}|\sigma|$ (см. [5, ч. 2, гл. 7, с. 477–489] (по Мерингу)). Благодаря усилиям многих исследователей (особо отметим школы Дж. Уо и А. Пайнса, У. Хеберлена и М. Меринга, Э. Липпмаа и А. Самосона, кстати, всегда тесно сотрудничавшие между собой) сформировалось важное для химии органических и неорганических полимеров, силикатов и других соединений направление ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле.

Манипуляция параметрами спин-гамильтониана (здесь речь может идти не только о ДДВ, но и о ЭКВ и ХС (см. выше)) — уникальная особенность магнитного резонанса, допускающего физически реальный перевод системы во вращающуюся систему координат (вспомним выражение (1.5)), где значение эффективного поля изменяется на несколько порядков.

Наиболее важным достижением "спиновой хореографии" являются методы спинового эха. Импульсные воздействия магнитного поля с резонансной частотой могут сначала задать, а затем (после затухания сигнала) восстановить когерентность прецессии квазиизолированных спиновых систем не только в неоднородном внешнем магнитном поле (спиновое эхо Хана [106]), но и в эффективных локальных полях спиновых систем, связанных ДДВ (магическое эхо У. Рима, А. Пайнса, Дж. Уо [128]). (Об этом см. особо в монографии Абрагама и Гольдмана [129, т. I, гл. 1].)

ДДВ между спинами, а также ЭКВ обуславливают так называемые запрещённые переходы, многоквантовые переходы и "многоквантовую когерентность" (см. [19, 108]), возбуждение и регистрация которых требует специальных процедур.

2.9. Формирование методов двойных резонансов, динамической поляризации, многомерной спектроскопии

Возможность широкого применения двойных резонансов осталась едва ли не эксклюзивной для магнитного резонанса, благодаря разнообразию носителей спинов и относительной узости линий. Это так называемые электрон-электронные, электронно-ядерные, ядерно-электронные и ядерно-ядерные двойные (магнитные и квадрупольные)

²⁷ Разнообразие импульсных последовательностей, целью которых служит извлечение различной информации о спиновых системах всякого рода настолько велико, что известный специалист по ЯМР Р. Фримен назвал эти методы магнитного резонанса "спиновой хореографией" [125].

польно-магнитные) резонансы (ДЭР, ДЭЯР, ДЯЭР, ДЯР). Двойные резонансы выявляют взаимодействия между спинами разного сорта или между спинами одного сорта, находящимися в разном окружении (отсюда — двумерная спектроскопия (см. ниже)), либо позволяют косвенно наблюдать резонанс того из них, для прямого наблюдения которого не хватает чувствительности или разрешающей способности "монорезонансного" метода. Двойные оптически-магнитные резонансы (ДОМР), впервые открытые в газах [17], ныне наблюдаются также в кристаллах.

В дальнейшем методы двойных резонансов стремительно развивались. В опытах Паунда по релаксации спинов с $I > 1/2$ [130] были продемонстрированы эффекты "накачки", впоследствии реализованной Н. Бломбергенем, А.М. Прохоровым и др. для мазеров (в том числе, и на парамагнитных системах) и лазеров.

В 1953 г. был открыт эффект Оверхаузера — первый из обнаруженных впоследствии многочисленных эффектов двойного ядерно-электронного резонанса и переноса поляризации от системы спинов S с большим γ_S к системе спинов I с меньшим по модулю γ_I (обычно от электронных спинов к ядерным), т.е. динамическая поляризация ядер (ДПЯ) при насыщении ЭПР [131, 132]. Вскоре А. Абрагам и И. Соломон [133] показали, что эффекты переноса поляризации возникают не только в металлах и не только в присутствии сверхтонких (скалярных) взаимодействий между S и I (как полагалось в [133]). Такие эффекты возможны и в случае быстропеременных ДДВ между различными спинами, а также между спинами одинаковой природы (или с близкими значениями γ). Коэффициент усиления магнитного момента M (поляризации) спинов I при насыщении резонанса спинов S выражается в виде

$$E_p = 1 + f \frac{\gamma_S}{\gamma_I}, \quad (2.11)$$

где $E_p = M/M_0$, M_0 — тепловое равновесное значение, фактор f зависит от вклада в скорость релаксации совместной переориентации S и I . Согласно (2.11) в благоприятных условиях поляризация и сигнал ЯМР могут возрасти в несколько сотен раз (до 660 при скалярном взаимодействии и до 330 раз при дипольном взаимодействии для ^1H). Ядерно-ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО) (Nuclear Overhauser Effect, NOE) между дипольно-связанными спинами одного сорта приводит согласно (2.11) к предельному значению $E_p = 1,5$, поскольку для ДДВ максимальное значение $f = 0,5$ [13, 133].

Примерно в те же годы были проведены первые опыты по двойному резонансу с целью упрощения и расшифровки спектров ЯМР высокого разрешения в жидкости. В. Ройден (фирма "Varian" [134]) впервые применила развязку спин-спинового взаимодействия для косвенного (по резонансу ^1H) определения частоты ЯМР ядра, не наблюдаемого в спектре (^{13}C) (ДЯР $^1\text{H} - \{^{13}\text{C}\}$).

Впервые двойной ядерно-ядерный резонанс между одинаковыми ядрами (гоморезонансная развязка и другие эффекты более слабого поля облучения в протонном магнитном резонансе $^1\text{H} - \{^1\text{H}\}$) применили Блум и Шулеры [135]. С 1960 г. во многих лабораториях мира изучался двойной резонанс ЯМР высокого разрешения многоспиновых систем со значительным числом неэквивалентных групп спинов. Одним из пионеров широкого

применения этих методов (слабого возмущения спектра, или тиклинга, частичной или полной развязки, "взбалтывания" КССВ согласно [13]) был Р. Фримен [136]. Среди применявших двойной ядерно-ядерный резонанс в ЯМР высокого разрешения ещё в 1960-х гг. были также Дж. Балдешвилер, Р. Кайзер, Д. Эллеман, Э. Липпмаа, В.Ф. Быстров и многие другие. Наиболее распространёнными уже к концу 1960-х годов стали ДЯР $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$ и $^1\text{H} - \{^1\text{H}\}$.

К 1990-м годам два типа методов двойного резонанса, основанных на насыщении и переносе поляризации (NOE), а также на локальных или тотальных возмущениях спектра высокого разрешения, где между прецессией различных спинов существует корреляция, обусловленная КССВ, и возможен перенос когерентности, были воплощены в методах двумерной спектроскопии ЯМР [19] (см. ниже).

Методы двойного резонанса позволили косвенно наблюдать резонанс того сорта спинов, для наблюдения которого не хватает чувствительности, разрешающей способности или других технических возможностей "монорезонансного" метода. Наиболее важным из таких методов оказался метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР, англ. — ENDOR) в ЭПР, впервые реализованный в работах Феера в примесных полупроводниках [137] и в диэлектриках [11, 138]. Косвенное наблюдение прохождения через линию магнитного резонанса спина I производится путём наблюдения изменений интенсивности сигнала спина S , относительная чувствительность которого (ср. с рис. 4) может быть намного больше, чем у I . Устанавливается сам факт наличия связи между спинами, значение её энергии и относительный знак этой энергии по сравнению с энергией других взаимодействий спинов.

Как указал в [108] Р. Эрнст, ссылаясь на сообщение бельгийского исследователя Ж. Джинера на конференции в Баско Поле (1971 г.), последний впервые предложил на базе двухимпульсных методов возбуждения сигналов ЯМР перейти к двумерной спектроскопии. Двумерное представление спектра многоспиновой системы становится возможным при наличии взаимодействий различных спинов (скажем, i, j) между собой. При этом развёртка частоты возбуждения в диапазоне частот $\Delta\omega_i$ одного из спинов заменяется пошаговым изменением временного интервала $T + k\tau$ между возбуждающими импульсами в серии опытов, $1 < k < n$. Таким образом, число экспериментальных точек становится пропорциональным отношению $\Delta\omega_i \Delta\omega_j / (\delta\omega \delta\omega_j)$, где $\delta\omega \approx 1/\tau$ — требуемая ширина линии спинового резонанса или величина обратная шагу времени τ между съёмом данных или времени задержки между импульсами. Для обработки данных требуется двойное фурье-преобразование.

Методы двумерной спектроскопии детально описаны в современной литературе, напомним лишь о роли первооткрывателей (см., например, одни из первых работ по двумерной гетероядерной корреляционной спектроскопии (hetero-COSY), гомоядерной корреляционной (homo-COSY) и гомоядерной обменной спектроскопии, основанной на ЯЭО (или NOE) (homo-NOESY) [139–141]). Типичные результаты таких экспериментов демонстрируются на рис. 7. Они соответствуют качественно картине двойного резонанса каждого из спинов, возбуждаемых в диапазоне $\Delta\omega_i$, с каждым из спинов, возбуждаемых в $\Delta\omega_j$.

Reagent, C-13, DRX 500, DMSO-d6
1H-13C HMBC-qs,
DRX 500

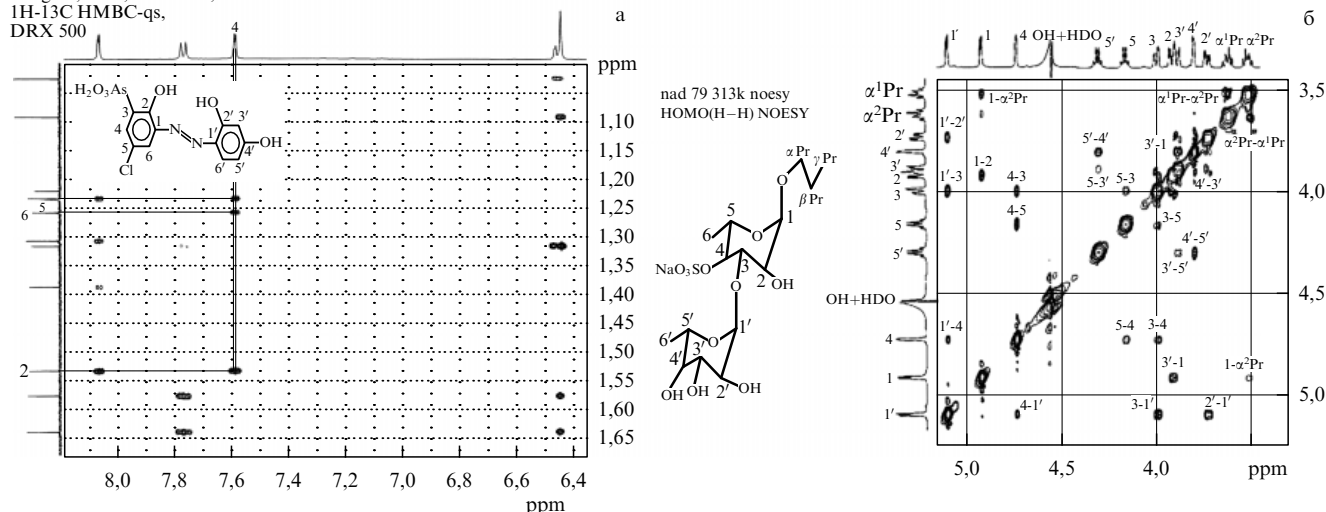


Рис. 7. (а) Спектр hetero-COSY ^{13}C – ^1H одного из азосоединений, указывающий на скалярные взаимодействия между ядрами ^{13}C и ^1H и тем самым позволяющий отнести линии в спектрах обоих нуклидов, по оси ординат — спектр ^{13}C , по оси абсцисс — спектр ^1H . (б) Спектр homo-NOESY ^1H – ^1H , указывающий, в частности, на взаимную пространственную близость ряда протонов в структуре дисахарида, по осям — те же спектры ^1H . Единица измерения по осям на рис. а и б — миллионная доля частоты (parts per million — ppm). Спектры получены в лаборатории ядерного магнитного резонанса Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН Ю.А. Стреленко (а) и А.С. Шашковым (б).

Эти диапазоны могут лежать совсем в разных областях частот (гетероядерные, рис. 7а) или, напротив, совпадать (гомоядерные, рис. 7б). Тем парам спинов, которые имеют между собой КССВ ($J_{ij} \neq 0$), соответствуют пики в двумерном спектре COSY (рис. 7а). Тем парам, которые испытывают перекрёстную релаксацию вследствие ДДВ, соответствуют пики в NOESY (рис. 7б). Эти методы в разнообразных модификациях получили широкое распространение к 1990-м годам.

В 1960–1970-х годах в связи с поисками объектов для поляризованных ядерных мишеней был достигнут значительный прогресс в исследовании поляризации ядер (ДПЯ) при насыщении ЭПР при низких температурах (температурах жидкого гелия) в твёрдых телах, в которых линии ЭПР уширены неоднородно, а важнейшую роль в тепловом контакте между различными спиновыми подсистемами играют ДДВ.

Абрагам и Проктор [142], а затем Иберсфельд и др. [143] показали возможность динамической поляризации ядерных спинов при насыщении запрещённых переходов ЭПР на частотах $\omega_S \pm \omega_I$ (спутников линии спинов с $\gamma_S \gg \gamma_I$), что получило название солид-эффект. При достаточной концентрации электронных спинов и значительных ширинах линии ЭПР, $\delta\omega_S \gg \omega_I$, солид-эффект как метод ДПЯ заменяется механизмом передачи энергии от постулированного в работах Провоторова [99] диполь-дипольного резервуара (ДДР) спинов S зеемановскому резервуару (ЯЗР) спинов I , т.е. теплового смешивания ДДР и ЯЗР при насыщении ЭПР [21, с. 73–86], [129, т. 2, с. 70–157]. Эти методы привели при удачном подборе объектов и условий к получению поляризации ядер, близкой к 100 % [146].

Основным механизмом элементарных актов, ведущих к ДПЯ при насыщении широких неоднородно уширенных линий ЭПР, признан эффект электрон-электрон-ядерной кроссрелаксации (ЭЭЯКР) [147] (см. раздел 3). Теорию действия ЭЭЯКР в условиях конкуренции с другими механизмами электронной кроссрелаксации и ядерно-электронной релаксации построить трудно, как показано в [21]. Но в термодинамическом рассмотрении механизма теплового смешивания для некоторых систем это и не обязательно (см. там же). И только недавно химики из МТИ "сконструировали" систему (замороженный раствор бирадикалов [148]), на которой эффект ЭЭЯКР удалось изучить "в чистоте".

Перенос поляризации от одного сорта спинов к другому (фактически, то же тепловое смешивание) широко используется в спектроскопии ЯМР жидкостей и твёрдых тел для повышения чувствительности при наблюдении ЯМР нуклидов с малыми γ_I . Дж. Уо назвал этот метод воздействия на ядерные моменты "спиновой алхимией"²⁹. Для наблюдения в твёрдом теле редких спинов I (как, например, в случае минорных изотопов ^{13}C , ^{29}Si , ^{43}Ca с естественным содержанием 1,1 %, 4,2 %, 0,135 % соответственно), да ещё и со сравнительно низкими γ_I в присутствии распространённых спинов со значительными γ_S , стали применять метод развязки I – $\{S\}$ при быстром вращении образца как целого под магическим углом, что создаёт условия для переноса поляризации по механизму, аналогичному ЯЭО в жидкости (см. [5]). Это сочетание кроссполяризации с быстрым вращением образца под углом φ_m к полю называют кроссполяризацией с вращением под магическим углом (КП ВМУ) (cross polarization – magic angle spinning,

²⁸ Исторический аспект вклада Б.Н. Провоторова и его последователей (В.А. Азаркина, М.И. Родак, А.Е. Мефёда и др.) см. в [144], а описание и оценки этого вклада А. Абрагамом и М. Гольдманом см., например, в [20, 100, 129]. Впрочем, первыми употребили термин "тепловое смешивание" Ландесман и Гольдман [145] при описании двойного ЯКР — ядерного магнитного резонанса ^{35}Cl – $\{^1\text{H}\}$.

²⁹ Известно условие Хартмана–Хана [149] для дважды вращающейся (с частотами ω_S и ω_I) системы координат $\gamma_S H_{S\text{left}} = \gamma_I H_{I\text{left}}$ (индекс 1 указывает на амплитуду вращающегося поля (ср. с формулой (1.5)). По Дж. Уо это — базовое соотношение "спиновой алхимии", при выполнении которого частоты ЯМР спинов разных элементов могут стать согласно формуле (1.5) равными между собой, что обеспечит тепловое смешивание.

CP-MAS), которая с 1980-х годов используется в коммерческих спектрометрах ЯМР для исследования твёрдых тел.

Двумерные методы регистрации корреляционных и динамических (обменных и релаксационных) связей между спинами ядер в твёрдом теле (чаще всего при воздействии многоимпульсных последовательностей, т.е. вращений в спиновом пространстве и (или) вращении образца) также получили заметное развитие [19, гл. 7, пп. 3, 4; гл. 8, пп. 5, 6, с. 462–476, 573–578; гл. 9, п. 10, 629–634]. Первые опыты по корреляционной спектроскопии в твёрдом теле реализованы в 1971–1983 гг. (см., например, [150]). Процедуры выявления в порошкообразном образце соотношений между ориентациями главных осей тензоров ДДВ, ЭКВ и ХС интересны и сложны [151]. Простейшая информация, доступная в двумерном представлении для спектроскопии типа NOESY, — это выделение в спектре линий отдельных молекул или отдельных звеньев в полимерах (соседние спины связаны ДДВ, что проявляется в виде кросспиков на 2М-изображении [152]). В этих направлениях работали школы Р. Эрнста, А. Пайнса и др. Уже в монографиях [5, 19] рассмотрено множество ситуаций, задач и адекватных им методов эксперимента и приведена обширнейшая библиография.

2.10. Магнитный резонанс и спин-регулируемые процессы

Расширение фронта исследований спиновых систем методами магнитного резонанса привело уже в 1950-х годах к доказательству того, что область применения магнитного резонанса не ограничивается исследованиями веществ, в которых спины играют пассивную роль зондов, воспринимающих информацию о процессах, происходящих в конденсированных средах. Применение магнитных резонансов может не только отражать ход подобного процесса, но и влиять на его направление (например, аннигиляция электрона и позитрона в позитронии [153]). Позднее стали известны другие процессы, само возникновение и результат которых зависит от ориентации спинов (реакция мюона и электрона в мюонии [154] и т.п. и, наконец, некоторые химические реакции (см. подробнее ниже)).

Эффективным методом регистрации спин-зависимых взаимодействий нейтронов с ядрами оказался так называемый псевдомангнитный резонанс, регистрируемый по изменению потока нейтронов при магнитном резонансе взаимодействующих с ними ядер [131, т. 2, гл. 7], [155].

На методах ДПЯ основан магниторезонансный способ получения спинового фазового перехода в квазиизолированной спиновой системе — магнитного упорядочения (ферромагнетизма и антиферромагнетизма атомных ядер, обусловленного их ДДВ). Способ опирается на насыщение ЭПР парамагнитных примесей (Абрагам с сотрудниками [131, т. 2, гл. 6], [156]), в результате чего достигается фантастически низкая спиновая температура — порядка 10^{-6} – 10^{-7} К, что соответствует температурам Кюри–Нееля для систем ядер с ДДВ³⁰.

Эффекты аномальной поляризации ядерных и электронных спинов в 1960-х годах были обнаружены в

некоторых химических реакциях при изучении их методами ЭПР и ЯМР (как говорится, "в ампуле спектрометра"). Некоторое время накапливались эмпирические данные, а затем в работах Каптейна и Оостерхофа [157], Клосса [158] и, наконец, Адриана [159] эффекты получили объяснение как результат спинового отбора при повторном столкновении образованных ранее в результате распада синглетных молекул радикальных пар. Некоторые трудности, с которыми встретилось объяснение эффектов поляризации в ходе многоступенчатых реакций с превращениями радикалов между образованием пары и столкновением радикалов, были преодолены в работе Ден Холландера [160].

Понимание механизма эволюции и отбора спиновых состояний в реакциях повлекло за собой открытие ряда интересных эффектов, например зависимости поляризации от магнитного поля [161] (Молин, Сагдеев, Салихов и др.), спинового изотопного эффекта [162] (Бучаченко и др.). Обнаружилась уникальная возможность регистрировать магнитный резонанс методом измерения выхода реакции (Resonance Yield Detection of Magnetic Resonance, RYDMR). Этот эффект на примере выхода фотолуминесценции при взаимодействии парамагнитных экситонов в ароматических углеводородах стал предметом исследований Е.Л. Франкевича и др. [163]. Появились методики изучения зависимости выхода реакций от напряжённости магнитного поля (Magnetic Affected Reaction Yield, MARY) (см., например, [164]).

Характерными спиновыми эффектами, способными определять направление химических реакций парамагнитных частиц (пар свободных радикалов, бирадикалов и т.п.), чаще всего служат эффекты синглет-триплетных переходов в паре радикалов под действием различных для каждого из радикалов-партнёров магнитных взаимодействий. При столкновении, например, синглетная пара радикалов образует стабильную молекулу, а триплетная вновь "разбегается". Такая спин-управляемая реакция может зависеть от ориентации ядерного или электронного спина, тогда в соответствующих продуктах реакции накапливаются "активные" и обедняются "пассивные" в отношении образования данного продукта состояния³¹. Это регистрируется методами соответственно ЯМР или ЭПР продуктов реакции (химически индуцированные ядерная (ХПЯ) и электронная (ХПЭ) поляризации) [65, 93, 165]. Монография [165] содержит обширную библиографию и изложение экспериментальных и теоретических основ спиновых и магнитных эффектов в химии. Эффекты ХПЯ-поляризации, ХПЭ-поляризации (или иначе ХИДПЯ — химически индуцированная динамическая поляризация ядер, и ХИДПЭ — химически индуцированная динамическая поляризация электронов), MARY, RYDMR и магниторезонансные методы наблюдения зависимости выхода реакции от изотопного состава входят в арсенал "спиновой химии". Концептуальный обзор её проблем дан А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевичем и Я.Б. Зельдовичем [166].

³⁰ Заметим, что температура порядка 10^{-6} К для макроскопического образца в целом в земных условиях практически недостижима ввиду наличия космического излучения и радиоактивного фона.

³¹ Состояние пары радикалов определяется не переходами под действием возмущений, а относительными фазами осциллирующих спиновых состояний пар взаимодействующих частиц за время между их столкновениями, когда обменное взаимодействие между спинами пары отключено (см. подробнее в [165]).

3. Актуальные направления исследований и применений магнитного резонанса в современном естествознании, медицине и технике

Прикладной уклон в развитии физики магнитного резонанса очевиден. В ресурсе Интернета ScienceDirect в общий список 2005 г. из 25 наиболее цитируемых за последний квартал текущего года научных статей по физике вошли и две статьи по применениям магнитного резонанса. Имеется несколько специализированных журналов³² по магнитному резонансу. Наш выбор актуальных направлений, разумеется, субъективен, но во многом совпадает с тематикой последних (2006–2008 гг.) конгрессов Euromag [167].

Все известные возможности для дальнейшего развития методов магнитного резонанса и их применений сегодня эффективно используются.

3.1. Некоторые проблемы физики магнитного резонанса

Исследования систем с ограниченным, но значительным числом спинов ($N_S = 10–100$), касающиеся проблем эргодичности и поиска грани между динамическими и статистическими задачами, имеют выход на проблемы квантового компьютеринга [168]. Важные выводы можно получить из исследований многоквантовой когерентности в таких системах (см., например, работу Э.Б. Фельдмана [169]). Интригует исследователей и грань между группой взаимодействующих спинов (обменным кластером или молекулярным магнитом) и ферромагнитным (антиферромагнитным) доменом (из известных нам см. работы [170, 171]). Развиваются исследования магнитного резонанса коллективных возбуждений многоспиновых низкоразмерных систем (спиновые жидкости) в зависимости от температуры и магнитного поля (см., в частности, работы В.Н. Глазкова, А.И. Смирнова и др., например, [172]).

Исследования спиновой диффузии, релаксации и контура спектральной линии в разупорядоченных спиновых системах проводятся, например, Ф.С. Джепаровым с сотрудниками [173]. Эти исследования касаются разнообразных эффектов, наблюдаемых в опытах по магнитному резонансу: перенос поляризации, искажение формы контура резонансной линии при возбуждении в узком частотном диапазоне ("выжигание дыры" в контуре линии), изменение формы этого контура на "крыльях" линии и т.д. Низкоразмерные системы, например линейные цепочки спинов, представляют тройкий интерес. Во-первых, здесь мы часто имеем дело с системами, доступными как для экспериментальных, так и для теоретических (вычислительных) исследований. Во-вторых, некото-

рые из них подходят, как указывается, например, в [174], для квантового компьютеринга. В-третьих, выявление методами магнитных резонансов низкоразмерных подсистем спинов может привести к важным заключениям об электронной структуре и природе таких свойств вещества, как проводимость, магнитные фазовые переходы и т.д.

Отметим, наконец, что, пожалуй, наиболее общая теория формы линии ЯМР и ЭПР, применимая в кристаллах, полимерах и жидкостях, разработана в школе Б.Н. Провоторова [175], но эта теория до сих пор не получила достаточной известности.

3.2. Новейшие применения "рутинных" методов магнитного резонанса в химии

Благодаря усовершенствованию методов эксперимента и теоретической интерпретации параметров спин-гамильтониана перед исследователями в области химии открылись новые горизонты. Примером служит определение структуры молекулы индивидуального химического вещества по спектрам ЯМР высокого разрешения. Производительность разработанных передовыми фирмами приборов с полем, превышающим 7 Тл, выросла до нескольких сотен спектров (нескольких сотен исследованных веществ) в сутки³³. При расшифровке спектра ЯМР подтверждается или опровергается предполагаемая структура основного вещества, идентифицируются трудно различимые с помощью других методов примеси.

Данные ЯМР включены в общие методологии корреляционного и логического анализа систем данных — от молекулярной массы до оптической активности и пр. (см., например, [176]). Спектр ЯМР высокого разрешения прямо указывает на наличие фрагментов структуры, содержащих ядра, резонанс которых наблюдается. ЯМР указывает на общий тип фрагмента и позволяет определить окружение этих фрагментов, в особенности содержащее магнитные ядра (диполь-дипольные и косвенные спин-спиновые взаимодействия) (см. рис. 7). Влияние фрагментов молекулы, не содержащих резонирующих ядер, отражается в спектре косвенно за счёт влияния на параметры спин-гамильтониана, например на магнитное экранирование ядер электронными оболочками, которое предсказывает результаты квантово-химических расчётов (химические сдвиги).

Создание продвинутых методов квантово-химического расчёта ХС и КССВ (GIAO DFT и CGST DFT³⁴) явилось большим достижением в применениях ЯМР для расшифровки молекулярных структур. Это позволило расчётным *ab-initio*-программам стать коммерческим продуктом. Установление сложных органических структур по спектрам ЯМР тем самым резко облегчилось. По ЯМР ¹³C и ¹H можно определять структуру многих

³² См. *Journal of Magnetic Resonance*, *Applied Magnetic Resonance*, *Magnetic Resonance in Chemistry*, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance*, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. Работы по магнитному резонансу печатаются также в *Journal of Biomolecular Magnetic Resonance* и др. Кроме того, издаются специализированные журналы по ЯМР-томографии (*Magnetic Resonance Imaging* и др.). Из журналов широкого химического, биохимического и физического профиля, публикующих работы по магнитному резонансу, упомянем *Analytical Chemistry*, *Angewandte Chemie*, *Chemical Physics Letters*, *Inorganic Chemistry*, *Journal of Molecular Biology*, *Известия РАН (серия физическая и химическая)*, *Успехи химии*, *УФН*.

³³ Фирма "Bruker" в 2002 г. сообщила о доступной производительности одного спектрометра ЯМР до 1400 спектров ¹H в сутки.

³⁴ Gauge Included Atomic Orbitals Density Functional Theory — метод калиброванных атомных орбиталей в теории функционала плотности. Continuous Set of Gauge Transformation — непрерывный ряд калибровочных преобразований. Методы являются развитием в новой технике (функционала плотности) методов расчёта *ab initio* по Хартри–Фоку, Поплу и Слэтеру с учётом межэлектронных корреляций. Успешно применяются для расчёта ХС ЯМР ядер ¹³C, ¹⁵N, ¹⁷O, ²⁹Si и др., включая и ядра переходных элементов, а также для расчёта параметров ЭПР (например, свободных радикалов). Современные подходы к проблеме отражены, в частности, в [177, 178].

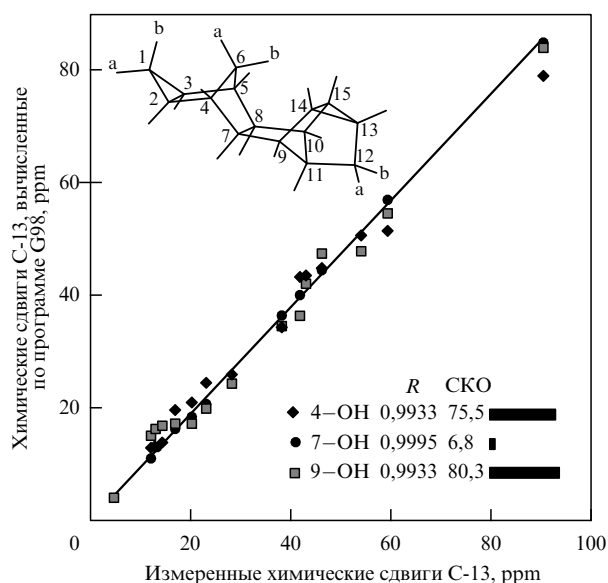


Рис. 8. Демонстрация возможностей одной из современных программ для *ab-initio*-расчётов ХС углерода-13 для установления строения сложной органической молекулы из класса тритерпенов (структура углеродного скелета показана в верхнем левом углу рисунка). Отнесения выполнены для трёх вариантов положения гидроксильного заместителя (отмечены соответствующими знаками в нижнем правом углу рисунка). Преимущество второго варианта с 7-ОН по максимуму коэффициента корреляции *R* и минимуму СКО — очевидно. (Предоставлено Ю.А. Стреленко (Институт органической химии РАН).)

(особенно структурно жёстких) органических соединений путём прямого сопоставления данных расчёта с экспериментальными результатами.

На рисунке 8, опубликованном в российском бюллетене *Новости ЯМР в письмах*³⁵ Ю.А. Стреленко, показана схема структуры, содержащей 15 атомов С, к одному из которых присоединен гидроксил (ОН), и средние квадратичные отклонения (СКО) данных эксперимента от результатов расчёта с помощью "первопринципной" программы G98 для трёх положений ОН. У структуры с ОН при 7-м углероде СКО на порядок меньше, чем у двух других. Это отнесение подтверждено независимыми экспериментами.

3.3. Магнитный резонанс

в решении актуальных прикладных задач

Эффективным применением метода ЯМР служит распознавание природного или технического источника этилового алкоголя, относительное содержание дейтерия в разных группах молекулы которого ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) определяется не только исходным растительным продуктом (свёкла, тростник, разные сорта винограда), но и местом произрастания этого продукта (см. [179]). Так называемые Н/Д-изотопные портреты сложных органических соединений позволяют исследовать механизмы биосинтеза этих соединений в природе. Сама возможность такого метода определяется успехами экспериментальной техники, поскольку естественное содержание изо-

топа ^2H в природных соединениях водорода в среднем составляет 0,012 % (его вариации, обусловленные изотопными эффектами, также порядка $\pm 0,01$ %), а относительная интенсивность сигнала ЯМР ^2H по сравнению с ЯМР ^1H равна $9,65 \times 10^{-3}$.

Другой пример — применение спектроскопии ЯМР метаболитов (мочи) для распознавания наследственных заболеваний (у младенцев) и токсикозов (у взрослых). Об успешном применении ЯМР в этих целях сообщали сотрудники фирмы "Bruker" и Центра магнитной спектроскопии и томографии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (ЦМСТ МГУ).

Некоторые применения ЭПР выглядят простыми и в то же время являются эффективными. Такова освоенная фирмой "Bruker" методика оценки возраста останков в археологии по концентрации радиационных дефектов в зубной эмали, определяющей интенсивность сигнала ЭПР, пропорциональную интегральной дозе космического и фонового излучения со времени образования эмали, контроль качества пива методом ЭПР и т.д.

К наиболее важным применениям магнитного резонанса относится разработка квантового компьютеринга (см., например, книгу К.А. Валиева и А.А. Кокина [174, с. 121–285]).

В исследованиях высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) применяются различные методы магнитного резонанса — ЭПР, ЯМР и ЯКР. Природа высокотемпературной сверхпроводимости смешанных оксидов 1, 2, 3 и других классов ВТСП ещё до конца не выяснена. Исследования ВТСП методами магнитного резонанса, которые проводятся как в сверхпроводящем, так и в обычном состоянии с целью изучения строения этих соединений, выявляют эквивалентные и неэквивалентные положения атомов, локализованные и делокализованные электронные спины и т.д. (см., например, [180–182]).

Для исследований фотохимических эффектов и фотосинтеза при облучении светом проводится наблюдение химической поляризации ядерных и электронных спинов методами ЯМР и ЭПР, что позволяет изучить механизмы фотохимических реакций и, в частности, подойти к выявлению деталей механизмов фотосинтеза (см., например, [183]). Это одно из важнейших направлений спиновой химии. Исследуются и другие фотохимические эффекты, например синглет-триплетные переходы и аннигиляция триплетных состояний. В настоящее время применяется времяразрешённая спектроскопия ЭПР, исследующая переходные процессы с малыми (микросекундными и иногда даже наносекундными) постоянными времени. Применяется и перенос неравновесной поляризации, индуцированной магнитным резонансом в фотопроцессах, и косвенные методы наблюдения магнитного резонанса (упомянутые выше RYDMR и MARY).

Подробнее коснемся четырёх наиболее перспективных современных применений магнитного резонанса.

3.4. Магнитная резонансная интроскопия в медицине

Совершенствование методов МРИ, начало которым положили работы 1970-х годов [184, 185], и их широкое освоение в практической медицине продолжается. Согласно заголовку Нобелевской лекции П. Лотербурга [186]: "Все исследования междисциплинальны — от магнитных моментов до молекул и человека". В мире

³⁵ Бюллетень *Новости ЯМР в письмах* издаётся Ассоциацией спектроскопистов ЯМР России (ныне в Казани) с 1990 г. Помещённый на его страницах материал имеет характер препринтов или частных сообщений.

работают несколько тысяч медицинских магниторезонансных (ЯМР) томографов, улучшаются разрешение, чувствительность, развиваются методы контрастирования изображения. Тенденцией последнего времени является переход к более высоким поляризующим полям для томографов — от 0,5 Тл до 4,0 Тл и даже до 7,0 Тл, что увеличивает чувствительность, сокращает время экспозиции и, как показал опыт, не представляет собой угрозы для здоровья пациентов. Повышение поляризующего поля позволяет получать всё больший объём информации о состоянии организма. Важным достижением методик МРИ является освоение способов практически полного элиминирования ЯМР-отклика на сигналы от "неинформативных" структур (например, элиминирование более медленно релаксирующих сигналов свободной воды и жировых тканей в головном мозге) при сохранении информации о функционально важных структурах. Эти методики основаны на манипулировании интенсивностями сигналов посредством импульсных резонансных воздействий и путём выбора момента наблюдения более быстро релаксирующего "полезного" сигнала, совпадающего по времени с прохождением маскирующих сигналов через нулевые значения в процессе релаксации [187, с. 58–94]. Арсенал технологий МРИ непрерывно расширяется. Этот метод стал незаменимым в клинической практике для диагностики патологий мягких тканей.

Типовой ЯМР-томограф собирает информацию о 15 саггитальных срезах (толщиной порядка 5 мм) головы взрослого человека. Каждый срез содержит информацию о 256×256 единицах объёма (так называемых пикселах или вокселах). Уже сам тот факт, даёт ли каждый из вокселей сигнал ЯМР ^1H или нет, содержит примерно 20 единиц информации (бит). Однако это лишь информация об объёме, занятом жизненно важными органами головного мозга; каждый из вокселей, содержащих изображение группы живых клеток, даёт сигнал, интенсивность которого зависит не только от динамики и структуры окружения протонов в организме, но и от условий возбуждения и регистрации сигналов ЯМР.

На рисунке 9 показана любезно предоставленная В.Н. Анисимовым (ЦМСТ МГУ) томограмма (срез) головного мозга практически здорового пациента.

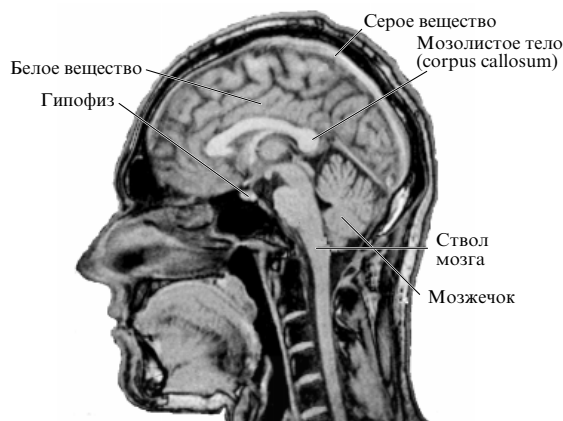


Рис. 9. Саггитальный срез магниторезонансного изображения головы практически здорового человека. Снято в Центре магнитной спектроскопии и томографии МГУ Н.В. Анисимовым.

Для удобства специалиста-врача, читающего томограмму мозга, интенсивность сигнала иногда кодируется в режиме "миллион цветов". Таким образом, указанный выше пакет томограмм содержит, по крайней мере, 40 бит информации. Не претендуя на корректную оценку "полезности" доступной информации, отметим, что её большой объём стал доступен только благодаря высокому пространственному разрешению и высокому отношению сигнала ЯМР к шуму. Ценным свойством ЯМР-томографии является возможность различными способами диверсифицировать сигналы от различных участков исследуемого объекта. Если обратиться к уравнениям Блоха (такое приближение пригодно для описания подобных экспериментов), то увидим, что интенсивность сигнала каждого вокселя i определяется: а) количеством спинов в данном объёме n_i , т.е. магнитным моментом объёма M_i ; б) временами продольной T_{1i} и поперечной T_{2i} релаксации магнитного момента преобладающей фазы (структуры) данного объёма.

Возможны специальные методы обработки объекта, а именно: а) внедрение в ткани "спинового зонда" — ксенона; б) внедрение влияющего на скорость релаксации (контрастирующего) парамагнитного реагента (например, соли гадолиния) и, наконец, в) упомянутое выше выделение в качестве наблюдаемых лишь части спинов объёма, имеющих либо определённые значения T_{1i} или T_{2i} , либо определённые значения ХС частоты ЯМР. Так называемая полезная информация становится поистине полезной, когда томограммы мозга и других органов рассматривает врач, специалист с большим практическим опытом, знающий многое о структуре, функциях и дисфункциях органов. Успешная интерпретация современных медицинских томограмм возможна как благодаря большому пути, пройденному биологией и клинической медициной, так и благодаря беспрецедентному возрастанию чувствительности, разрешающей силы (о чём было сказано выше) и многим методическим усовершенствованиям импульсного ЯМР.

3.5. Методы магнитного резонанса и современное естествознание.

Ядерный магнитный резонанс протеинов

Методы магнитного резонанса сыграли важную роль в постепенном решении одной из значимых и сложных проблем биохимии — исследовании строения и динамики белковых молекул (протеинов). Ядерный магнитный резонанс протеинов исследуют в водных растворах, образец содержит от 300 мкл до 600 мкл раствора с концентрацией 0,1–3 миллимоля протеина. Образец может быть как естественным, так и выделенным из биологической системы, содержащей рекомбинантную ДНК (РДНК), созданную с помощью геной инженерии³⁶. ЯМР протеинов, полученных из естественных источников, ограничивается использованием исключительно ПМР (ЯМР ^1H). Однако ЯМР мало распространенных в природе изотопов ^{13}C и ^{15}N даёт уникальную информацию о структуре и динамике протеиновой цепи.

Обогащённые ^{13}C и ^{15}N протеины, выделенные микроорганизмами с РДНК, открывают возможности проведения более информативных многомерных экспериментов. Изотопное обогащение производится посред-

³⁶ Нужные части ДНК высших организмов встроены в ДНК низших организмов, которые можно вырастить на искусственных средах.

ством выращивания бактериальной или грибковой культуры на питательной среде, содержащей нужный изотоп. Изотопно обогащенные соединения дороги, и для этой цели подбираются организмы, которые растут на "минимальных" средах, содержащих только один источник углерода-13, такой как глюкоза $C_6H_{12}O_6$ (чаще всего), изредка глицерин $C_3H_5(OH)_3$ или метанол CH_3OH или такие источники азота-15, как хлорид аммония NH_4Cl и сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$. Среди генномодифицируемых организмов — бактерии *Escherichia coli* (кишечная палочка) и дрожжевые грибки, например *Saccharomyces cerevisiae*. Такие генномодифицированные низшие организмы синтезируют протеины, характерные для высших организмов, допускают изотопное обогащение ферментов, протеинов и других биологически активных соединений высших организмов.

Методология ЯМР биополимеров проделала гигантский путь навстречу биологам и биохимикам. Разработаны не только двумерные (2D), но и трёхмерные и четырёхмерные³⁷ (3D и 4D) способы представления информации. Основные вехи этого пути, отражены в обзоре Л. Кая [188] и обзоре В.И. Польшакова в российском бюллетене *Новости ЯМР в письмах* (см. примечание 35). Эти вехи таковы.

1) Открыты закономерности изменения значений КССВ между ядрами в зависимости от углов между химическими связями (конфигурации полимерной цепи) — Р. Карплус, В.Ф. Быстров и др. (1950–1970-е годы).

2) Создана двумерная спектроскопия ЯМР — Р. Эрнст, Вютрих и др. (1970–1980-е годы).

3) Достигнуто разделение сигналов быстро и медленно диффундирующих молекул при воздействии импульсного градиента магнитного поля — Мак-Колл, Стейскал и др. [116], Р. Хёрд [189] и др. (1990-е годы).

4) Освоены измерение и расчёт остаточных ДДВ при ориентации молекул протеинов в лиотропных (ЖК) ориентированных средах для оценки взаимных ориентаций химических связей — Д. Престегард и др. [190] (1996 г.).

5) Получено селективное сужение линий в спектре ЯМР ядер с анизотропным химическим сдвигом и ДДВ при возрастании поляризуемого поля (в двумерной модификации TROSY³⁸) — К. Первушин, К. Вютрих и др. [191] (1997 г.).

6) Разработан способ измерения релаксации ядер дейтерия в боковых цепях полимера для оценки их подвижности — Л. Кай, В. Тугаринов [188] (2002 г.).

Первые два этапа позволяли на тогдашнем уровне чувствительности получать в растворе с применением ЯМР структуры аминокислотных цепочек с числом звеньев до 20–30. Прогресс в возможностях ЯМР для установления структуры протеинов, выражающийся в возрастании доступных для расшифровки размеров (числа аминокислотных звеньев) протеина, продемонстрирован в [188]. В 1980-е годы были доступны системы

с 73-мя аминокислотными звеньями (например, так называемый убикутин). В последние годы стала возможной расшифровка структуры аминокислотных цепей энзима malate synthase G (MSG) с 723-мя звеньями (В. Тугаринов, Л. Кай и др. [192]). Конечно, для определения структур кроме данных ЯМР привлекаются результаты расчётов методами молекулярной динамики и сопоставление данных для жидкости с рентгеноструктурными исследованиями в кристаллах (там, где они возможны).

Интеграция всех направлений и методов современного естествознания вряд ли может быть выражена более очевидно, чем в сравнительно новой научной дисциплине — протеомике, связанной с исследованием структуры и динамики протеинов.

3.6. Применение динамической поляризации ядер в биохимии

Среди новейших достижений методов магнитного резонанса следует отметить привлечение к биохимическим исследованиям динамической поляризации ядер (ДПЯ) с помощью насыщения ЭПР подмешанных в замороженный и охлаждённый до температуры 1,2 К раствор свободных радикалов, парамагнитных ионов или бирадикалов (ср. со [148], а также с разделом 2.9). Подробный и весьма изощрённый рецепт приготовления препарата с 25–40 %-ной поляризацией ядер ^{13}C и ^{15}N дан в работе [192]. Образец растворяется в кипящей воде и затем механически перемещается в спектрометр ЯМР высокого разрешения. Там, несмотря на 6–8-секундную задержку, сигналы ядер все ещё в 10^4 раз превышают термически равновесное значение.

Когда наша статья уже готовилась к сдаче в редакцию, вышел специальный номер журнала *Applied Magnetic Resonance* [193], целиком посвящённый теории и реализации на опыте этого удивительного метода. Например, циклическое размораживание (импульсом ИК-лазера) и замораживание образца сопровождается многократными актами ДПЯ при температуре паров жидкого азота и обычными съёмками двумерного ЯМР высокого разрешения в размороженном растворе.

3.7. Магниторезонансная силовая микроскопия и предельная чувствительность магнитного резонанса

Одним из современных методов магнитного резонанса служит магниторезонансная силовая микроскопия (MPCМ, англ. MRFM [194]). Первой попыткой применить механический метод регистрации гиромагнитного эффекта был опыт Эйнштейна–де Гааза, детально описанный в [31, гл. 4]. Вариант механической регистрации магнитного резонанса упомянут в [23, с. 14].

Принцип действия аппаратуры MPCМ заключается в регистрации отклонения закреплённого тонкого упругого рычага (кантилевера) с микромагнитом (размерами в несколько долей микрона) при его взаимодействии со спиновой системой локального участка исследуемого образца. Периодическое изменение продольного магнитного момента спиновой системы с собственной частотой колебаний механического микрорезонатора ν_{mr} вызывает колебания этого механического резонатора, закреплённого на одном конце кантилевера с упругостью k и эффективной массой m (рис. 10).

Собственная частота резонатора много меньше лармовой: $\nu_{mr} \approx 10^3 - 10^4$ Гц $\ll \nu_L \approx 10^8$ Гц (для ЯМР),

³⁷ Трёхмерный (четырёхмерный) дизайн представления данных ЯМР обеспечивается вариацией соответственно двух (трёх) отрезков времени между импульсами в сложном многоимпульсном эксперименте. Последнее измерение (частота наблюдаемого резонанса) всегда обеспечивается вариацией времени съёма данных в конце эксперимента. Третьей координатой может служить время "теплого контакта" между спинами разного сорта и т.п.

³⁸ TROSY — Transverse Relaxation Ordered Spectroscopy.

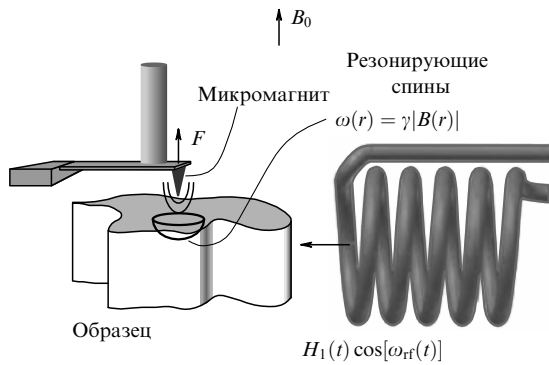


Рис. 10. Принципиальная схема действия магниторезонансного силового микроскопа. Изображены закреплённый рычаг с упругостью k и нагруженной массой m , микромагнит с градиентом индукции ∇B , резонансная катушка. (Из обзора [194].)

или ещё более высокой (ЭПР и ФМР). Принципиальное различие между МРСМ и индукционными методами магнитного резонанса заключается в том, что МРСМ регистрирует изменения продольной (а не поперечной) компоненты магнитного момента спинов. Высокое пространственное разрешение в методе МРСМ достигается благодаря высокой пространственной неоднородности поля микромагнита ($\nabla B \approx 10^6$ Тл м $^{-1}$), а высокая чувствительность — благодаря высокой добротности резонатора ($Q_{\text{mech}} \geq 10^5$) и применению лазерной интерферометрии для регистрации колебаний резонатора. Перемещение резонатора над поверхностью позволяет устройству выполнять функции магниторезонансного интроскопа, а сканирование и перестройка частоты возбуждения — функции магниторезонансного спектроскопа.

Теория МРСМ (см., например, [194, 195]), учитывающая достижения современной теории физического эксперимента [196], предсказывает возможность реализации предельной чувствительности, т.е. регистрации одиночного спина, в особенности при возбуждении ЭПР [194, 195]³⁹. Эти предсказания близки к осуществлению.

В связи с этим остановимся на сравнении чувствительности аппаратуры, основанной на трёх наиболее универсальных методах регистрации магнитного резонанса: индукционном [11, 14], СКВИД [117] и МРСМ [194]. Общее выражение для отношения сигнала к шуму для N_s спинов I с гиромагнитным отношением γ в поле H в этих методах имеет вид

$$\frac{S}{N} = N_s \frac{\hbar \gamma H \langle I^2 \rangle}{\sqrt{\delta\nu}} F_{\text{app}}, \quad (3.1)$$

где $\delta\nu$ — естественная ширина контура резонансной линии, F_{app} — аппаратная функция соответствующего метода. Сравнение аппаратных функций даёт:

— для МРСМ

$$F_{\text{app}} = |\nabla B| \sqrt{\frac{Q_{\text{mech}}}{4k_B T \sqrt{km}}}, \quad (3.2)$$

— для СКВИД

$$F_{\text{app}} = \sqrt{\frac{\eta V_s}{\mu_0 \varepsilon_{\text{SQ}}^e}}, \quad (3.3)$$

где $\varepsilon_{\text{SQ}}^e \sim 10^{-30}$ Дж Гц $^{-1}$ — энергетическая чувствительность квантового интерферометра,
— для индукционного метода

$$F_{\text{app}} = \sqrt{\frac{\mu_0 Q_{\text{EM}} \omega_0 \eta V_s}{2k_B T}} = \sqrt{\frac{\mu_0 Q_{\text{EM}} \gamma H \eta V_s}{2k_B T}}. \quad (3.4)$$

Здесь η — фактор заполнения рабочего объёма датчика V_s . Более высокие значения Q_{mech} по сравнению с Q_{EM} и отсутствие в формуле для МРСМ фактора $\eta < 1$ определяют явное преимущество в чувствительности метода МРСМ в широком диапазоне частот.

4. Заключение. Некоторые перспективы

Мы постарались показать общность исторических корней и методологических принципов различных направлений магнитного резонанса и их тесную связь с достижениями техники и естествознания в целом. От смутных догадок о природе магнетизма в конце XIX — начале XX вв. физика пришла к открытиям и теоретическим объяснениям спиновых эффектов, в том числе эффектов магнитного резонанса. Магнитный резонанс лёг в основу комплекса методов исследования физики спиновых систем и комплекса прикладных методов в самых различных областях. За более детальным ознакомлением с отдельными проблемами магнитного резонанса мы отсылаем читателя к цитированным выше статьям, обзорам и монографиям, а также к не цитированным нами многочисленным обзорным статьям в УФН.

Методы магнитного резонанса показали свою способность "вызывать" к тому моменту, когда в них возникает насущная необходимость. Их совершенствование продолжается, и пути этого совершенствования утвердились или намечаются. Напомним главнейшие из них.

Увеличение напряжённости (индукции) поляризующего поля для большинства методов остаётся перспективным направлением повышения чувствительности и разрешающей способности (информативности). Индукция сверхпроводящих соленоидов достигла величины порядка 25 Тл в ЯМР и порядка 30–40 Тл в ЭПР. В медицинской ЯМР-интроскопии повышение поля реализуется с осторожностью (пока до 7,5 Тл), принимая во внимание безопасность пациента. Ограничения на величину достигаемой индукции сверхпроводящего соленоида связаны главным образом с конечным значением критического магнитного поля для применяемого сверхпроводника и в какой-то мере с техническими решениями, обеспечивающими минимизацию поля рассеяния вне соленоида и неоднородности поля в объёме образца. Несомненно, что здесь имеются резервы роста. В то же время в сильных полях нужно учитывать ориентацию полем анизотропных диамагнитных и парамагнитных молекул, что влияет на измерения КССВ и ХС [197].

Вторая и главная перспектива развития методов магнитного резонанса — отработка процедур возбуждения и регистрации сигналов. Подбор специальных методов для каждого класса объектов и задач исследования, основанный на уникальной возможности экспериментальной манипуляции параметрами спинового гамильтониана ("спиновой хореографии" и "спиновой алхи-

³⁹ Готовится перевод книги [195] на русский язык.

мии"), всегда был основой новых успехов применения магнитных резонансов в спектроскопии и томографии. Это, чаще всего, подбор импульсных последовательностей для возбуждения сигналов свободной индукции поперечной компоненты магнитного момента. Применение и импульсное регулирование высоких градиентов поляризуемого поля, а также получение сигнала при модуляции продольной, а не поперечной компоненты магнитного момента (как в МРСМ) дают дополнительные возможности.

Укажем на принципиально известные, но практически далеко не исчерпавшие себя разнообразные методы усовершенствования аппаратуры. Это — применение криодатчиков и СКВИД, использование механических и оптических методов регистрации сигнала, повышение скорости вращения твердотельных образцов и, наконец, использование таких "многоходовых" методов подготовки и приготовления образца, как замораживание с добавкой свободных радикалов, ДПЯ при насыщении ЭПР и перенос поляризованных ядер после размораживания в спектрометр ЯМР высокого разрешения [193].

Новые возможности в исследованиях спин-регулируемых процессов также ожидаются в экстремально высоких или низких полях за счёт выбора объектов и оригинального дизайна экспериментов.

Имеется также ряд не до конца решённых проблем теории. Не нашла до сих пор широкого применения обобщённая теория формы линии для произвольных спиновых систем [175]. К числу важнейших перспектив молекулярной спектроскопии магнитного резонанса относится дальнейшее развитие квантово-механической теории параметров спин-гамильтониана (см., например, [178]). О том, насколько широки и разнообразны проблемы, которые могут быть решены с помощью магнитных резонансов, даёт представление приложение, в котором перечислены лауреаты Нобелевской премии за достижения в областях, связанных с магнитным резонансом.

Автор благодарен коллегам по исследованиям магнитного резонанса и истории физики за обсуждения, ценные советы и содействие в получении информации и иллюстративного материала.

5. Приложение

Лауреаты Нобелевских премий за достижения, связанные с магнитным резонансом

№	Номинация	Год	Отмеченные достижения (пояснение)	Персоналии
1	Физика	1902	За выдающиеся результаты, которые были получены в исследованиях влияния магнетизма на явления излучения (<i>Открытие эффекта Зеемана</i>)	П. Зееман, Х. Лоренц
2	Физика	1943	За вклад в развитие метода молекулярных пучков и открытие магнитного момента протонов (<i>Открытие пространственного квантования магнитного момента протона</i>)	О. Штерн
3	Физика	1944	За резонансный метод регистрации магнитных свойств атомных ядер (<i>Наблюдение ядерного магнитного резонанса в молекулярных пучках</i>)	И. Раби
4	Физика	1952	За развитие новых тонких методов измерения магнитных свойств ядер и связанные с этим открытия (<i>Наблюдение магнитного резонанса ядер в веществе</i>)	Ф. Блох, Э. Пёрселл
5	Физика	1966	За открытие и развитие оптических методов исследования радиочастотных резонансов в атоме (<i>За двойной оптический-парамагнитный резонанс</i>)	А. Кастлер
6	Физика	1977	За вклад в изучение магнитных и электрических свойств вещества	Дж. Ван Флек (с др.)
7	Физика	1989	За изобретение метода полевого разделения атомных осцилляторов и его применение в мазере и атомных часах (<i>Водородный генератор на сверхтонких уровнях атома</i>)	Н. Рэмси (совместно с др.)
8	Химия	1991	За вклад в развитие методологии спектроскопии ЯМР (<i>За методы импульсного возбуждения ЯМР для исследования химических соединений</i>)	Р. Эрнст
9	Химия	1998	За вклад в вычислительные методы квантовой химии молекул (<i>включая параметры спин-гамильтонианов</i>)	Дж. Попл (совместно с др.)
10	Химия	2002	За развитие ЯМР-спектроскопии для определения трёхмерной структуры биологических макромолекул в растворах (<i>Определение структур белковых молекул</i>)	К. Вютрих (совместно с др.)
11	Медицина	2003	За развитие методов магниторезонансной интроскопии	П. Лаутербур, П. Мэнсфилд

Список литературы

1. Kopfermann H *Kernmomente* 2te Aufl. (Frankfurt am Main: Akademische Verl.-Ges., 1956) [*Nuclear Moments* (New York: Academic Press, 1958); Копферман Г *Ядерные моменты* 2-е изд. (Пер. с нем. под ред. М. Е. Жаботинского) (М.: ИЛ, 1960)]
2. Purcell E M *Electricity and Magnetism* (Berkeley Physics Course, Vol. 2) (New York: McGraw-Hill, 1965) [Парселл Э *Электричество и магнетизм* (Берклевский курс физики, Т. 2, Пер. с англ. под ред. А. И. Шальникова, А. О. Вайсенберга) 2-е изд. (М.: Наука, 1975)]
3. Тамм И. Е. *Основы теории электричества* 6-е изд. (М.: ГИТТЛ, 1956) [Tamm I E *Fundamentals of the Theory of Electricity* (Moscow: Mir Publ., 1979)]
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Электродинамика сплошных сред* (М.: Физматгиз, 1959) [Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Pergamon Press, 1984)]
5. Haeberlen U *High Resolution NMR in Solids Selective Averaging* (New York: Academic Press, 1976); Mehring M *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids* (Berlin: Springer-Verlag, 1976) [Хеберлен У, Меринг М *ЯМР высокого разрешения в твёрдых телах* (Пер. с англ. под ред. Г. В. Скроцкого, Э. Т. Липпмаа) (М.: Мир, 1980)]

6. Mie G *Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus* (Stuttgart: Enke, 1910) [Ми Г *Курс электричества и магнетизма* (Пер. с нем. под ред. О Д Хвольсона) (Одесса: Mathesis, 1912, 1913)]
7. Sommerfeld A *Vorlesungen über theoretische Physik Bd. 3 Elektrodynamik* (Wiesbaden: Dieterich, 1948) [*Lectures on Theoretical Physics Vol. 3 Electrodynamics* (New York: Academic Press, 1952); Зоммерфельд А *Электродинамика* (Пер. с нем. под ред. С А Элькинда) (М.: ИЛ, 1958)]
8. Larmor J "The influence of a magnetic field on radiation frequency" *Proc. R. Soc. London* **60** 514 (1896)
9. Bloch F "Nuclear induction" *Phys. Rev.* **70** 460 (1946)
10. Bloch F, Siegert A "Magnetic resonance for nonrotating fields" *Phys. Rev.* **57** 522 (1940)
11. Abragam A, Bleaney B *Electron Paramagnetic Resonance of Transition* (Oxford: Clarendon Press, 1970) [Абрагам А, Блани Б *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов* (Пер. с англ. под ред. С А Альтшулера, Г В Скродского) Т. 2 (М.: Мир, 1972, 1973)]
12. Das T P, Hahn E L *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy* (Solid State Physics, Suppl. 1) (New York: Academic Press, 1958)
13. Abragam A *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford: Clarendon Press, 1961) [Абрагам А *Ядерный магнетизм* (Пер. с англ.) (М.: ИЛ, 1963)]
14. Hoult D I, Richards R E "The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment" *J. Magn. Reson.* **24** 71 (1976)
15. Александров И В *Теория магнитной релаксации* (М.: Наука, 1975)
16. Ingram D J E *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies* (London: Butterworths Sci. Publ., 1955) [Инграм Д *Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах* (Пер. с англ. под ред. Л.А. Блюменфельда) (М.: ИЛ, 1959)]
17. Kastler A "Quelques suggestions concernant la production optique et la détection optique d'une inégalité de population des niveaux de quantification spatiale des atomes. Application à l'expérience de Stern et Gerlach et à la résonance magnétique" *J. Phys. Rad.* **11** 255 (1950)
18. Zeeman P "On the influence of magnetism on the nature of the light emitted by a substance" *Philos. Mag.* **43** 226 (1897)
19. Ernst R R, Bodenhausen G, Wokaun A *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions* (Oxford: Clarendon Press, 1987) [Эрнст Р, Боденхаузен Дж, Вокаун А *ЯМР в одном и в двух измерениях* (Пер. с англ. под ред. К М Салихова) (М.: Мир, 1990)]
20. Jeffries C D *Dynamic Nuclear Orientation* (New York: Interscience Publ., 1963); Abragam A, Borghini M, in *Progress in Low Temperature Physics Vol. 4* (Ed. C Gorter) (Amsterdam: North-Holland, 1964) p. 384 [Джеффрис К *Динамическая ориентация ядер* (Пер. с англ. под ред. Г В Скродского) (М.: Мир, 1965), с приложением (с. 251–313); Абрагам А, Боргини М *Получение поляризованных ядерных мишеней методом динамической поляризации ядер* (Пер. с англ.)
21. Ацаркин В А *Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках* (М.: Наука, 1980)
22. Ландсберг Г С *Оптика* (Общий курс физики, Т. III) 3-е изд., перераб. (М.: Гостехиздат, 1952)
23. Ривкинд А И (Отв. ред.) *Парамагнитный резонанс. 1944–1969. Всесоюз. юбилейная конф. (Казань, 24–29 июня 1969 г.)* (М.: Наука, 1971) 304 с.
24. Jammer M *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* (New York: McGraw-Hill, 1966) [Джеммер М *Эволюция понятия квантовой механики* (Пер. с англ. под ред. Л И Пономарева) (М.: Наука, 1985)]
25. Landé A "Über den anomalen Zeemaneffekt" *Z. Phys.* **5** 231; **7** 398 (1921); "Termstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts" *Z. Phys.* **15** 189 (1923); **19** 112 (1923)
26. Landé A "Nuclear magnetic moments and their origin" *Phys. Rev.* **46** 477 (1934)
27. Gerlach W, Stern O "Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms" *Z. Phys.* **8** 110 (1922)
28. Einstein A, Ehrenfest P "Quantentheoretische Bemerkungen zum Experiment von Stern und Gerlach" *Z. Phys.* **11** 31 (1922)
29. Landau L D, Lifschitz E M "Zur Theorie der Dispersion der magnetische Permeabilität der ferromagnetische Körpern" *Phys. Z. Sowjetunion* **8** 158 (1935)
30. Dorfmann J "Einige Bemerkungen zur Kenntnis des Mechanismus magnetischer Erscheinungen" *Z. Phys.* **17** 98 (1923)
31. Френкель В Я, Явелов Б Е *Эйнштейн: Изобретения и эксперимент* 2-е изд. (М.: Наука, 1990)
32. Uhlenbeck G E, Goudsmit S "Spinning electrons and the structure of spectra" *Nature* **117** 264 (1926)
33. Pais A *The Genius of Science: A Portrait Gallery* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2000) [Пайс А *Гении науки* (Пер. с англ.) (М.: Ин-т компьютер. исслед., 2002)]
34. Pauli W "Zur Frage der theoretischen Deutung der Satelliten einiger Spektrallinien und ihrer Beeinflussung durch magnetische Felder" *Naturwissenschaften* **12** 741 (1924)
35. Fermi E "Über die magnetischen Momente der Atomkerne" *Z. Phys.* **60** 320 (1930)
36. Frisch R, Stern O "Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. I" *Z. Phys.* **85** 4 (1933)
37. Estermann I, Stern O "Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. II" *Z. Phys.* **85** 17 (1933)
38. Lasarew B G, Schubnikow L W "Das Magnetische Moment des Protons" *Phys. Z. Sowjetunion* **11** 445 (1937)
39. Gorter C J "Negative result of an attempt to detect nuclear magnetic spins" *Physica* **3** 995 (1936)
40. Rabi I I, Zacharias J R, Millman S, Kusch P "A new method of measuring nuclear magnetic moment" *Phys. Rev.* **53** 318 (1938)
41. Kusch P, Millman S, Rabi I I "The radiofrequency spectra of atoms hyperfine structure and Zeeman effect in the ground state of Li⁶, Li⁷, K³⁹ and K⁴¹" *Phys. Rev.* **57** 765 (1940)
42. Gorter C J, Broer L J F "Negative Result of an Attempt to observe nuclear magnetic resonance in solids" *Physica* **9** 591 (1942)
43. Gorter C J, van Vleck J H "The role of exchange interaction in paramagnetic absorption" *Phys. Rev.* **72** 1128 (1947)
44. Van Vleck J H "The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals" *Phys. Rev.* **74** 1168 (1948)
45. Van Vleck J H "Paramagnetic relaxation and the equilibrium of lattice oscillators" *Phys. Rev.* **59** 724 (1941)
46. Беляев С Т (Отв. ред.) *Чародей эксперимента: Сборник воспоминаний об академике Е.К. Завойском* (М.: Наука, 1994)
47. Силкин И И Евгений Константинович Завойский. *Документальная хроника научной и педагогической деятельности в Казанском университете* (Казань: Изд-во КГУ, 2002)
48. Френкель Я И "К теории релаксационных потерь, связанных с магнитным резонансом в твердых телах" *ЖЭТФ* **15** 409 (1945)
49. Zavoisky E K "Spin magnetic resonance in paramagnetics" *J. Phys. USSR* **9** 245 (1945)
50. Завойский Е К "Парамагнитная релаксация жидких растворов в перпендикулярных полях" *ЖЭТФ* **15** (7) 344 (1945)
51. Завойский Е К "Измерение магнитной восприимчивости парамагнетиков на дециметровых волнах" *ЖЭТФ* **17** (2) 155 (1947)
52. Zavoisky E K "Decimeter-wave measurements of the magnetic susceptibility of paramagnetic compounds" *J. Phys. USSR* **11** (2) 184 (1947)
53. Завойский В К *Минувшее* (Казань: Татполиграф, 1996)
54. Grant D M, Harris R K (Eds-in-Chief) *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance Vol. 1–8* (Chichester: John Wiley, 1996–2002)
55. Purcell E M, Torrey H C, Pound R V "Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid" *Phys. Rev.* **69** 37 (1946)
56. Bloch F, Hansen W W, Packard M "Nuclear induction" *Phys. Rev.* **69** 127 (1946)
57. "Proc. of Intern. conf. on spectroscopy at radiofrequencies, Amsterdam, September, 1950", *Physica* **17** (3–4) 169 (1951)
58. Блох А М *Советский Союз в интерьере Нобелевских премий* (СПб.: Гуманистика, 2001)
59. Альтшулер С А, Завойский Е К, Козырев Б М "К теории парамагнитной релаксации в перпендикулярных полях" *ЖЭТФ* **17** 1122 (1947)
60. Владимирский К В "О колебательных явлениях в парамагнетизме ядер" *ДАН СССР* **58** 1625 (1947)
61. Завойский Е К "Определение магнитных и механических моментов атомов в твердых телах" *ДАН СССР* **57** 887 (1947)
62. Козырев Б М, Салихов С Г "Парамагнитная релаксация в пентафенилциклопентадиениле" *ДАН СССР* **58** 1023 (1947)
63. Andrew E R *Nuclear Magnetic Resonance* (Cambridge: Univ. Press, 1955) [Эндрю Э *Ядерный магнитный резонанс* (Пер. с англ. под ред. В Н Лазукина) (М.: ИЛ, 1957)]
64. Bloembergen N, Purcell E M, Pound R V "Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption" *Phys. Rev.* **73** 679 (1948)

65. Lösche A *Kerninduktion* (Berlin: Deutscher Verl. der Wissenschaften, 1957) [Лёше А *Ядерная индукция* (Пер. с нем. под ред. П. М. Бородин) (М.: ИЛ, 1963)]
66. Кессених А В "К историографии и библиографии магнитного резонанса", в сб. *Исследования по истории физики и механики 2005* (М.: Наука, 2005) с. 217
67. Stanislaw Sykora, <http://www.ebyte.it/stanStanSykora.html>
68. Buggley D M S, Bleaney B, Griffiths J H S, Penrose R P, Plumptre B I "Paramagnetic resonance in salts of the iron group. A preliminary survey. I. Theoretical discussion" *Proc. Phys. Soc. London* **61** 450 (1948)
69. Cummerow R L, Halliday D "Paramagnetic losses in two manganoous salts" *Phys. Rev.* **70** 433 (1946)
70. Abragam A, Pryce M H I "Theoretical interpretation of copper fluorosilicate spectrum" *Proc. Phys. Soc. London* **63** 409 (1950)
71. Альтшулер С А, Козырев Б М *Электронный парамагнитный резонанс* (М.: Физматгиз, 1961) [Al'tshuler S A, Kozurev B M *Electron Paramagnetic Resonance* (New York: Academic Press, 1964); см. также: Альтшулер С А, Козырев Б М *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп* 2-е изд., перераб. (М.: Наука, 1972) (Библи. 2499 назв.)] [Al'tshuler S A, Kozurev B M *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Element* 2nd rev. ed. (New York: Wiley, 1974)]
72. Hutchison C A (Jr.) "Paramagnetic resonance absorption in crystals colored by irradiation" *Phys. Rev.* **75** 1769 (1949)
73. Holden A N, Kittel C, Merritt F R, Yager W A "Microwave resonance absorption in a paramagnetic organic compound" *Phys. Rev.* **75** 1614 (1949)
74. Holden A N, Kittel C, Merritt F R, Yager W A "Determination of g-values in paramagnetic organic compounds by microwave resonance" *Phys. Rev.* **77** 147 (1950)
75. Вонсовский С В (Ред.) *Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях*. Сб. статей (М.: ИЛ, 1952)
76. Вонсовский С В (Ред.) *Ферромагнитный резонанс. Явление резонансного поглощения высокочастотного электромагнитного поля в ферромагнитных веществах* (М.: Физматгиз, 1961) [Vonsovskii S V (Ed.) *Ferromagnetic Resonance; The Phenomenon of Resonant Absorption of a High-Frequency Magnetic Field in Ferromagnetic Substances* (Oxford: Pergamon Press, 1966)]
77. Griffiths J H E "Anomalous high-frequency resistance of ferromagnetic metals" *Nature* **158** 670 (1946)
78. Завойский Е К "Магнитоспиновый резонанс в ферромагнетиках на сантиметровых волнах" *ЖЭТФ* **17** 883 (1947)
79. Туров Е А, Петров М П *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках* (М.: Наука, 1969) [Turov E A, Petrov M P *Nuclear Magnetic Resonance in Ferro- and Antiferromagnetics* (Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1972)]
80. Gossard A C, Portis A M "Observation of nuclear resonance in a ferromagnet" *Phys. Rev. Lett.* **3** 164 (1959)
81. Brix P, Dehmelt H-G "Di photographische Wirkung mittelschneller Protonen. II. Mitteilung. Messungen an Ilford-Q-Platten" *Z. Phys* **126** 728 (1949); Dehmelt H-G, Krüger H "Kernquadrupolfrequenzen in festem Dichloräthylen" *Naturwissenschaften* **37** (5) 111 (1950); Dehmelt H-G "Kernquadrupolfrequenzen in kristallinen Jodverbindungen" *Naturwissenschaften* **37** 398 (1950); Bagguley D M S "Paramagnetic resonance in salts of the iron group — a preliminary survey: I. Theoretical discussion" *Proc. Phys. Soc.* **61** 542 (1948); "Paramagnetic resonance in salts of the iron group — a preliminary survey: II. Experimental results" *Proc. Phys. Soc.* **61** 551 (1948)
82. Stevens K W H "Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earths ions" *Proc. Phys. Soc. A* **65** Pt. 3. (387A) 209 (1952)
83. Pake G E "Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: Fine structure of the proton line" *J. Chem. Phys.* **16** 327 (1948)
84. Sternheimer R "On nuclear quadrupole moments" *Phys. Rev.* **80** 102 (1950); Sternheimer R "On nuclear quadrupole moments" *Phys. Rev.* **84** 244 (1951)
85. Ramsey N F "Magnetic shielding of nuclei in molecules" *Phys. Rev.* **78** 699 (1950)
86. Ramsay N F "Electron coupled interactions between nuclear spins in molecules" *Phys. Rev.* **91** 303 (1953)
87. Pople J A, McIver J W (Jr.), Ostlund N S "Self-consistent perturbation theory. II. Nuclear-spin coupling constants" *J. Chem. Phys.* **49** 2965 (1968)
88. Ditchfield R "Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. I. Gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts" *Mol. Phys.* **27** 789 (1974)
89. Slater J C *Quantum Theory of Molecules and Solids* Vol. 4 *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids* (New York: McGraw-Hill, 1974)
90. Waller I "Über die Magnetisierung von paramagnetischen Kristallen in Wechselfeldern" *Z. Phys.* **79** 370 (1932)
91. Альтшулер С А "Резонансное поглощение звука в парамагнетиках" *ДАН СССР* **85** 1253 (1952); "Резонансное поглощение ультразвука в парамагнитных солях" *ЖЭТФ* **28** 38 (1955) [Al'tshuler S A "Resonance adsorption of ultrasound in paramagnetic salts" *Sov. Phys. JETP* **1** 29 (1955)]; "К теории электронного и ядерного парамагнитного резонанса под влиянием ультразвука" *ЖЭТФ* **28** 49 (1955) [Al'tshuler S A "On the theory of electronic and nuclear paramagnetic resonance under the nuclear paramagnetic resonance under the action of ultrasound" *Sov. Phys. JETP* **1** 37 (1955)]
92. Proctor W G, Tanttala W H "Influence of ultrasonic energy on the relaxation of chlorine nuclei in sodium chlorate" *Phys. Rev.* **101** 1757 (1956); Kraus O, Tanttala W H "Nuclear magnetization in the presence of ultrasonic excitation" *Phys. Rev.* **109** 1052 (1958)
93. Bloembergen N "On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice" *Physica* **15** 386 (1949)
94. Хуцишвили Г Р "Спиновая диффузия" *УФН* **87** 211 (1965) [Khutsishvili G P "Spin diffusion" *Sov. Phys. Usp.* **8** 743 (1966)]
95. Bloembergen N, Shapiro S, Pershan P S, Artman J O "Cross-relaxation in spin systems" *Phys. Rev.* **114** 445 (1959)
96. Hubbard P S "Theory of nuclear magnetic relaxation by spin-rotational interactions in liquids" *Phys. Rev.* **131** 1155 (1963)
97. Abragam A, Proctor W G "Spin temperature" *Phys. Rev.* **109** 1441 (1958)
98. Redfield A G "On the Theory of Relaxation Processes" *IBM J. Res. Dev.* **1** (1) 19 (1957)
99. Провоторов Б Н "О магнитном резонансном насыщении в кристаллах" *ЖЭТФ* **41** 1582 (1961) [Provotorov B N "Magnetic resonance saturation in crystals" *Sov. Phys. JETP* **14** 1126 (1962)]; "Квантостатистическая теория перекрестной релаксации" *ЖЭТФ* **42** 882 (1962) ["A quantum-statistical theory of cross relaxation" *Sov. Phys. JETP* **15** 611 (1962)]
100. Goldman M *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids* (Oxford: Clarendon Press, 1970) [Гольдман М *Спиновая температура и ЯМР в твердых телах* (Пер. с англ. под ред. Г. В. Скоцкого) (М.: Мир, 1972)]
101. Wangness R K, Bloch F "The dynamical theory of nuclear induction" *Phys. Rev.* **89** 728 (1953)
102. Kubo R, Tomita K "A general theory of magnetic resonance absorption" *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 888 (1954)
103. Anderson P W, Weiss P R "Exchange narrowing in paramagnetic resonance" *Rev. Mod. Phys.* **25** 269 (1953)
104. Zwanzig R "Ensemble method in the theory of irreversibility" *J. Chem. Phys.* **33** 1338 (1960)
105. Mori H "Transport, collective motion, and Brownian motion" *Prog. Theor. Phys.* **33** 423 (1965)
106. Hahn E L "Spin echoes" *Phys. Rev.* **80** 580 (1950)
107. Carr H Y, Purcell E M "Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments" *Phys. Rev.* **94** 630 (1954)
108. Ernst R R "Nuclear magnetic resonance fourier transform spectroscopy (Nobel Lecture)" *Angewandte Chem. Int. Ed. English* **31** 805 (1993)
109. Салихов К М, Семенов А Г, Цветков Ю Д *Электронное спиновое эхо и его применение* (Новосибирск: Наука, 1976)
110. Anderson W, Ernst R "Impulse resonance spectrometer including a time averaging computer and a fourier analyzer" USA Patent No. 3,475,680, submitted May 26 1965 (1969)
111. Shoolery J N "Correlation of proton magnetic resonance chemical shifts with electronegativities of substituents" *J. Chem. Phys.* **21** 1899 (1953)
112. Holm C H "Observation of chemical shielding and spin coupling of ¹³C nuclei in various chemical compounds by nuclear magnetic resonance" *J. Chem. Phys.* **26** 707 (1957)
113. Lauterbur P C "¹³C nuclear magnetic resonance spectra" *J. Chem. Phys.* **26** 217 (1957)

114. Jackman L M, Cotton F A (Eds) *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (New York: Academic Press, 1975)
115. Слоним И Я, Булай А Х "Парамагнитные сдвигающие реактивы в ЯМР-спектроскопии" *Усп. химии* **42** 1976 (1973) [Slonim I Ya, Bulai A Kh "Paramagnetic shift reagents in nuclear magnetic resonance spectroscopy" *Russ. Chem. Rev.* **42** 904 (1973)]
116. Stejskal E O, Tanner J E "Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient" *J. Chem. Phys.* **42** 288 (1965)
117. Greenberg Ya S "Application of superconducting quantum interference devices to nuclear magnetic resonance" *Rev. Mod. Phys.* **70** 175 (1998)
118. Зверев Г М, Карлов Н В, Корниенко Л С, Маненков А А, Прохоров А М "Применение парамагнитных кристаллов в квантовой электронике" *УФН* **73** 61 (1962) [Zverev G M, Karlov N V, Kornienko L S, Manenkov A A, Ptokhorov A M "Application of paramagnetic crystals in quantum electronics" *Sov. Phys. Usp.* **5** 401 (1962)]
119. Portis A M "Electronic structure of F centers: saturation of the electron spin resonance" *Phys. Rev.* **91** 1071 (1953)
120. Вонсовский С В *Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримангнетиков* (М.: Наука, 1971) [Vonsovskii S V *Magnetism* (New York: J. Wiley, 1974)]
121. Сёмин Г К, Бабушкина Т А, Якобсон Г Г *Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии* (Л.: Химия, 1972) с. 164 [Semín G K, Babushkina T A, Yakobson G G *Nuclear Quadrupole Resonance in Chemistry* (New York: Wiley, 1975)]
122. Andrew E R, Bradbury A, Eades R G "Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation" *Nature* **183** 1802 (1959)
123. Waugh J S, Huber L M, Haeberlen U "Approach to high-resolution NMR in solids" *Phys. Rev. Lett.* **20** 180 (1968)
124. Cohen M H, Reif F "Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids", in *Solid State Physics* Vol. 5 (Ed. F Seitz) (New York: Academic Press, 1957)
125. Freeman R *Spin Choreography: Basic Steps in High Resolution NMR* (Oxford: Spektrum, 1997)
126. Samoson A, Pines A "Double rotor for solid-state NMR" *Rev. Sci. Instrum.* **60** 3239 (1989)
127. Lippmaa E, Samoson A, Mägi M "High-resolution ^{27}Al NMR of aluminosilicates" *J. Am. Chem. Soc.* **108** 1730 (1986)
128. Rhim W-K, Pines A, Waugh J S "Time-reversal experiments in dipolar-coupled spin systems" *Phys. Rev. B* **3** 684 (1971)
129. Abragam A, Goldman M *Nuclear Magnetism: Order and Disorder* (Oxford: Clarendon Press, 1982) [Абрагам А, Гольдман М *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок* (Пер. с англ. Г В Скроцкого) Т. 1, 2 (М.: Мир, 1984)]
130. Pound R V "Nuclear electric quadrupole interactions in crystals" *Phys. Rev.* **79** 685 (1950)
131. Overhauser A W "Polarization of nuclei in metals" *Phys. Rev.* **92** 411 (1953)
132. Carver T R, Slichter C P "Polarization of nuclear spins in metals" *Phys. Rev.* **92** 212 (1953)
133. Solomon I "Relaxation processes in a system of two spins" *Phys. Rev.* **99** 559 (1955)
134. Royden V "Measurement of the spin and gyromagnetic ratio of C^{13} by the collapse of spin-spin splitting" *Phys. Rev.* **96** 543 (1954)
135. Bloom A L, Shoolery J N "Effects of perturbing radiofrequency fields on nuclear spin coupling" *Phys. Rev.* **97** 1261 (1955)
136. Freeman R "Spin decoupling in high resolution proton magnetic resonance" *Mol. Phys.* **3** 435 (1960)
137. Feher G "Observation of nuclear magnetic resonances via the electron spin resonance line" *Phys. Rev.* **103** 834 (1956); Feher G "Electron spin resonance experiments on donors in silicon. I. Electronic structure of donors by the Electron nuclear double resonance technique" *Phys. Rev.* **114** 1219 (1959)
138. Lambe J, Laurant N, McIrvine E C, Terhune R W "Mechanisms of double resonance in solids" *Phys. Rev.* **122** 1161 (1961)
139. Müller L, Kumar A, Ernst R R "Two-dimensional carbon-13 NMR spectroscopy" *J. Chem. Phys.* **63** 5490 (1975)
140. Aue W P, Bartholdi E, Ernst R R "Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance" *J. Chem. Phys.* **64** 2229 (1976)
141. Jeener J, Meier B H, Bachmann P, Ernst R R "Investigation of exchange processes by two-dimensional NMR spectroscopy" *J. Chem. Phys.* **71** 4546 (1979)
142. Abragam A, Proctor W "Une nouvelle méthode de polarization dynamique des noyaux atomiques dans les solides" *C.R. Acad. Sci. Paris* **246** 2253 (1958)
143. Erb E, Motchane J-L, Uebbersfeld J "Sur une nouvelle méthode de polarization nucléaire dans les fluides adsorbés sur les charbons. Extension aux solides et en particulier aux substances organiques irradiées" *C.R. Acad. Sci. Paris* **246** 3050 (1958)
144. Кессених А В "ЭПР, ЯМР и теория конденсированного состояния магнитных диполей (опыт устной истории теории Провоторова)", в сб. *Научное сообщество физиков СССР. 1950–1960-е годы: документы, воспоминания, исследования* (Сост. и ред. В П Визгин, А В Кессених) Вып. 1 (СПб.: Изд-во Рус. Христиан. гуманитар. акад., 2005) с. 300
145. Goldman M, Landesman A "Dynamic polarization by thermal mixing between two spin systems" *Phys. Rev.* **132** 610 (1963)
146. Goldman M, Chapellier M, Chau V H, Abragam A "Principles of nuclear magnetic ordering" *Phys. Rev. B* **10** 226 (1974)
147. Кессених А В, Маненков А А, Пятницкий Г И "К объяснению экспериментальных данных по динамической поляризации в полиэтиленах" *ФТТ* **6** 827 (1964) [Kessenikh A V, Manenkov A A, Pyatnitskii G I *Sov. Phys. Solid State Phys.* **6** 641 (1964)]
148. Hu K-N, Yu H, Swager T M, Griffin R G "Dynamic nuclear polarization with biradicals" *J. Am. Chem. Soc.* **126** 10844 (2004)
149. Hartmann S R, Hahn E L "Nuclear double resonance in the rotating frame" *Phys. Rev.* **128** 2042 (1962)
150. Pines A, Gibby M G, Waugh J S "Proton-enhanced nuclear induction spectroscopy. A method for high resolution NMR of dilute spins in solids" *J. Chem. Phys.* **56** 1776 (1972)
151. Linder M, Höhener A, Ernst R R "Orientation of tensorial interactions determined from two-dimensional NMR powder spectra" *J. Chem. Phys.* **73** 4959 (1980)
152. Caravatti P, Neuenschwander P, Ernst R R "Characterization of heterogeneous polymer blends by two-dimensional proton spin diffusion spectroscopy" *Macromolecules* **18** 119 (1985)
153. Deutsch M, Brown S C "Zeeman effect and hyperfine splitting of positronium" *Phys. Rev.* **85** 1047 (1952)
154. Гуревич И И, Никольский Б А "Двухчастотная прецессия μ^+ -мезона в атоме мюония" *УФН* **119** 169 (1976) [Gurevich I I, Nikol'skii B A "Two-frequency precession of μ^+ mesons in muonium atoms" *Sov. Phys. Usp.* **19** 440 (1976)]
155. Показаньев В Г, Скроцкий Г В, Якуб Л И "Дипольное магнитное упорядочение в ядерных спин-системах" *УФН* **116** 485 (1975) [Pokazan'ev V G, Skrotskii G V, Yakub L I "Dipole magnetic ordering in nuclear spin-spin systems" *Sov. Phys. Usp.* **18** 533 (1975)]
156. Jacquinet J F, Wenckebach W Th, Chapellier M, Goldman M, Abragam A "Ferromagnetisme nucléaire" *C.R. Acad. Sci. Paris B* **278** 93 (1974)
157. Kaptein R, Oosterhoff L J "Chemically induced dynamic nuclear polarization III (anomalous multiplets of radical coupling and disproportionation products)" *Chem. Phys. Lett.* **4** 214 (1969)
158. Closs G L "Mechanism explaining nuclear spin polarizations in radical combination reactions" *J. Am. Chem. Soc.* **91** 4552 (1969)
159. Adrian F J "Role of diffusion-controlled reaction in chemically induced nuclear spin polarization" *J. Chem. Phys.* **53** 3374 (1970); "Theory of anomalous electron spin resonance spectra of free radicals in solution. Role of diffusion-controlled separation and reencounter of radical pairs" *J. Chem. Phys.* **54** 3918 (1971)
160. den Hollander J A "Radical pair substitution in chemically induced dynamic nuclear polarization. Co-operative effects" *Chem. Phys.* **10** 167 (1975)
161. Сагдеев Р З, Салихов К М, Лешина Т В, Камха М А, Шейн С М, Молин Ю Н "Влияние магнитного поля на радикальные реакции" *Письма в ЖЭТФ* **16** 599 (1972) [Sagdeev R Z, Salikhov K M, Leshina T V, Kamkha M A, Shein S M, Molin Yu N "Influence of magnetic field on radical reactions" *JETP Lett.* **16** 422 (1972)]
162. Бучаченко А Л и др. "Обогащение изотопов, индуцированное магнитными взаимодействиями в химических реакциях" *ДАН СССР* **228** 379 (1976)
163. Frankevich E L, Pristupa A I, Lesin V I "Magnetic resonance of short-lived triplet exciton pairs detected by fluorescence modulation at room temperature" *Chem. Phys. Lett.* **47** 304 (1977)
164. Kalneus E V, Stass D V, Molin Yu N "Typical applications of MARY spectroscopy: radical ions of substituted benzenes" *Appl. Magn. Reson.* **28** (3–4) 213 (2005)

165. Бучаченко А Л, Сагдеев Р З, Салихов К М *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях* (Новосибирск: Наука, 1978); Salikhov K M, Molin Yu N, Sagdeev R Z, Buchachenko A L *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions* (Amsterdam: Elsevier, 1984)
166. Зельдович Я Б, Бучаченко А Л, Франкевич Е Л "Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике" *УФН* **155** 3 (1988) [Zel'dovich Ya B, Buchachenko A L, Frankevich E L "Magnetic-spin effects in chemistry and molecular physics" *Sov. Phys. Usp.* **31** 385 (1988)]
167. EUROMAR-2008: European Magnetic Resonance Conf., July 6–11, 2008, St. Petersburg, Russia, http://www.euromar.org/St_Petersburg
168. Hughes C E "Spin counting" *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **45** 301 (2004)
169. Fel'dman E B, Rudavets M G "NMR line shapes of a gas of nuclear spin-1/2 molecules in fluctuating nano-containers" *Chem. Phys. Lett.* **396** 458 (2004)
170. Noginova N et al. "Magnetic resonance in nanoparticles: between ferro- and paramagnetism" *J. Phys. Condens. Matter* **19** (24) 246208 (2007)
171. del Barco E, Hernandez J M, Tejada J, Biskup N, Achey R, Rutel I, Dalal N, Brooks J "High-frequency resonant experiments in Fe₈ molecular clusters" *Phys. Rev. B* **62** 3018 (2000)
172. Glazkov V N et al. "Field-controlled phase the impurity-induced magnetic ordering in the spin-Peierls magnet CuGeO₃", *cond-mat/0404715*
173. Dzheparov F S "Spin dynamics in disordered solids" *J. Supercond. Novel Magn.* **20** (2) 161 (2007)
174. Валиев К А, Кокин А А *Квантовые компьютеры: надежды и реальность* (Ижевск: РХД, 2001)
175. Провоторов Б Н, Кулагина Т П, Карнаух Г Е "Кинетика магнитных диполей и единая теория спектров ЯМР в конденсированном веществе" *ЖЭТФ* **113** 967 (1998) [Provotorov B N, Kulagina T P, Karnaukh G E "Kinetics of magnetic dipoles and unified theory of NMR spectra in condensed matter" *JETP* **86** 527 (1998)]
176. Эляшберг М Е, Грибов Л А, Серов В В *Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ* (М.: Наука, 1980)
177. Helgaker T, Jaszunski M, Ruud K "Ab initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants" *Chem. Rev.* **99** 293 (1999); de Dios A C "Ab initio calculations of the NMR chemical shift" *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **29** 229 (1996)
178. Ruden T A, Helgaker T, Jaszunski M "The NMR indirect nuclear spin-spin coupling constants for some small rigid hydrocarbons: molecular equilibrium values and vibrational correction" *Chem. Phys.* **296** 53 (2004)
179. Martin M L, Martin G J "Deuterium NMR", in *The Study of Site Specific Natural Isotope Fractionation (SNIF-NMR)* (NMR: Basic Principles and Progress, Vol. 23, Eds P Diehl et al.) (Berlin: Springer-Verlag, 1990) p. 1
180. Еремин М В и др. "Электронный парамагнитный резонанс с $g_{\text{eff}} \sim 4,2$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,35}$. Модель цепочечных медно-кислородных фрагментов" *ЖЭТФ* **117** 411 (2000) [Eremim M V et al. "Electron spin resonance with $g_{\text{eff}} \approx 4.2$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,35}$. Model of chain copper-oxygen fragments" *JETP* **90** 363 (2000)]
181. Berthier C, Julien M H, Horvatic M, Berthier Y "NMR studies of the normal state of high temperature superconductors" *J. Phys. I France* **6** 2205 (1996)
182. Brinkmann D, Mali M "NMR-NQR studies of high-temperature superconductors", in *NMR: Basic I Principles and Progress* Vol. 31 (Eds P Diehl et al.) (Berlin: Springer-Verlag, 1994) p. 171
183. Salikhov K M, van der Est A, Stehlik D "The transient EPR spectra and spin dynamics of coupled three-spin systems in photosynthetic reaction centers" *Appl. Magn. Reson.* **16** 101 (1999)
184. Lauterbur P C "Image formation by induced local interaction: Examples employing nuclear magnetic resonance" *Nature* **242** 190 (1973)
185. Mansfield P "Multi-planar image formation using NMR spin echoes" *J. Phys. C.* **10** L55 (1977)
186. Лотербур П К "Вся наука междисциплинарна — от магнитных моментов до молекул и человека" (Нобелевская лекция по физиологии и медицине 2003 г., пер. с англ.) *УФН* **175** 1040 (2005); Lauterbur P C "All science is interdisciplinary — from magnetic moments to molecules to men" (Nobel Lecture for physiology or medicine 2003) *Biosci. Rep.* **24** 165 (2004)
187. Анисимов Н В, Пирогов Ю А, Губский Л В, Гладун В В *Управление контрастом и информационные технологии в магнитно-резонансной томографии* (М.: Изд-во Физ. фак-та МГУ, 2005)
188. Kay L E "NMR studies of protein structure and dynamics" *J. Magn. Reson.* **173** 193 (2005)
189. Hurd R E "Gradient-enhanced spectroscopy" *J. Magn. Reson.* **87** 422 (1990)
190. Tolman J R, Flanagan J M, Kennedy M A, Prestegard J H "Nuclear magnetic dipole interactions in field-oriented proteins: information for structure determination in solution" *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **92** 9279 (1995)
191. Pervushin K, Riek R, Wider G, Wüthrich K "Attenuated T_2 relaxation by mutual cancellation of dipole-dipole coupling and chemical shift anisotropy indicates an avenue to NMR structures of very long biological macromolecules in solution" *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94** 12366 (1997)
192. Ardenkjær-Larsen J H et al. "Increase in signal-to-noise ratio of > 10,000 times in liquid-state NMR" *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** 10158 (2003)
193. "Dynamic nuclear polarization: New experimental and methodology approaches and applications in physics, chemistry, biology and medicine: Special Issue" *Appl. Magn. Reson.* **34** (3–4) 213 (2008)
194. Suter A "The magnetic resonance force microscope" *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **45** 239 (2004)
195. Berman G, Borgonovi F, Gorshkov V N, Tsifrinovich V I *Magnetic Resonance Force Microscopy and a Single-Spin Measurement* (Singapore: World Scientific, 2006)
196. Braginsky V B, Khalili F Ya *Quantum Measurement* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1992)
197. Bastiaan E W, Mac Lean C "Molecular orientation", in *NMR at Very High Field* (NMR: Basic Principles and Progress, Vol. 25, Eds P Diehl et al.) (Berlin: Springer-Verlag, 1991) p. 17

Magnetic resonance: discovery, investigation and application

A.V. Kessenikh

*S.I. Vavilov Institute for History of Science and Technology, Russian Academy of Sciences,
ul. Obrucheva 30a, korp. B, 117861 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-495) 938-60 24
E-mail: kessen@ihst.ru*

The theoretical ideas behind and experimental techniques of magnetic resonance are historically reviewed internationally and within Russia, as are their application in sciences, engineering and medicine. Some promising applications and research directions are discussed.

PACS numbers: **01.65. + g, 76.30. – v, 76.60. – k, 76.70. – r**

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200907c.0737

Bibliography — 197 references

Received 19 November 2008, revised 25 February 2009

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (7) 737–764 (2009)

Physics–Uspekhi **52** (7) (2009)