

УДК 539.143.43

Эве ТАММЕТ

ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СПЕКТРАХ ЯМР ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ РЕЗОНАНСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ МЕХАНИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ И ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ПОЛЕЙ

(Представил Э. Липпмаа)

Введение

Исследование структуры твердого тела методом ЯМР обычно связано с измерением компонент тензора химического сдвига. При этом подавляется диполь-дипольное взаимодействие между одинаковыми или различными спинами.

Как уже отмечалось Дж. Уо [1], структурные особенности образца проявляются и в диполь-дипольных взаимодействиях, так как связь между структурой кристалла и величиной диполь-дипольного расщепления проста. Сложность здесь заключается в том, что спектр ЯМР в общем случае отражает дипольное взаимодействие очень многих спинов, учет которых теорией практически невозможен. Теоретическое рассмотрение возможно все-таки в частных случаях. Впервые это показал Дж. Е. Пейк на примере гипса [2], в котором ядерные магнитные моменты встречаются в виде пар. Он исследовал диполь-дипольное взаимодействие между одинаковыми ядрами и вычислил спектр монокристалла, а также порошка гипса.

Определение структуры из дипольного взаимодействия легче для спин-системы, состоящей из гетероядерных пар, так как гетероядерная система содержит N пар, а не $N(N-1)/2$, как в случае гомоядерной системы.

Одновременным использованием быстрого механического вращения твердого образца под магическим углом и высокочастотных полей можно селективно сохранить или восстановить влияние на эволюцию спин-системы отдельных взаимодействий даже в условиях высокого разрешения [3, 4].

При вращении под магическим углом анизотропные взаимодействия усредняются [5-7], в результате чего линии в спектре сужаются и теряется информация об анизотропии взаимодействий. Однако влияние непрерывного ВЧ-поля или импульсов [8, 9] обуславливает в спин-гамильтониане гармоническую зависимость спиновых координат от времени. При подходящем выборе параметров механического вращения и высокочастотных полей можно добиться синхронного изменения спиновых и пространственных координат и таким способом восстановить влияние анизотропных взаимодействий на спектры. При этом узкие линии, возникшие при вращении, расщепляются, позволяя определить величину диполь-дипольного взаимодействия. Надо отметить, что восстановление интересующего взаимодействия можно только при определенном соотношении между интенсивностью эффективного магнитного поля h_{ef} и частотой вращения ω_r , а именно $h_{ef} = n\omega_r$ (n — целые числа), напоминающие резонансные условия.

Влияние диполь-дипольного взаимодействия на спектр ЯМР высокого разрешения при одновременном применении быстрого вращения образца и ВЧ-полей было теоретически изучено в работе [10] на основе теории среднего гамильтониана [11], т. е. гамильтонианом нулевого порядка ($\bar{H} = \bar{H}^{(0)}$). Это приближение является хорошим в том случае, когда частота вращения образца намного больше частоты локальных полей. Рассматриваемая система состояла кроме редкого спина $S=1/2$, спектр которого изучался, и из большого количества распространенных спинов $I=1/2$. Расчеты проводились для двух вариантов эксперимента: с двумя ВЧ-полями, влияющими на спины I и S , и с одним ВЧ-полем, влияющим только на спины I .

Соответственно при резонансных условиях $h_{ef}^I + h_{ef}^S = n\omega_r$, $h_{ef}^I = n\omega_r$ были определены спектр и форма линии редкого спина $S=1/2$ в порошковом образце. Вычисленная форма линии близка к дублету Пейка, а расщепление линии зависит от величины константы дипольного взаимодействия и от конфигурации системы взаимодействующих ядер.

Такой же результат был позже получен в работе [12] для одного ВЧ-поля, влияющего на спины I . Там же был описан эксперимент с использованием специально изготовленного вещества с изолированными парами ядер ^{31}P — ^{15}N . Картина расщепления линий в виде дублета Пейка подтверждает результаты теории.

М. Алла (устное сообщение) исследовал зависимость ширины линии ядра ^{13}C от интенсивности развязывающего радиочастотного поля, влияющего на протоны (I -спины), причем образец вращался под магическим углом к оси z . Наблюдалось сильное и резкое (по сравнению с частотой вращения) резонансное уширение линии ЯМР ядер углерода при условии $h = n\omega_r$. Наиболее отчетливо эффект проявлялся для $n=1$ и $n=2$. Линию регистрировали при различных частотах вращения образца $\omega_r = 2, 3,3$ и 5 кГц. Интенсивность эффекта уменьшалась с увеличением частоты вращения. Ширины всех линий при $h = \omega_r$ больше, чем при $h = 2\omega_r$. Последний результат получен и теоретически.

Теоретические выкладки, ограничивающиеся теорией среднего гамильтониана в нулевом приближении не объясняют уменьшения ширины линии с увеличением частоты вращения. Тем более, что не всегда выполняется и условие $\omega_r > \omega_{\text{лок}}$.

Чтобы реально использовать диполь-дипольное взаимодействие для исследования структуры кристаллов или порошков, надо расширить круг веществ и не ограничиваться только веществом с изолированными спин-парамии. Отсюда вытекает необходимость учета дипольного взаимодействия и между одинаковыми спинами.

Целью настоящей работы является развитие теории на следующем приближении, где кроме дипольного взаимодействия между различными ядрами, учитывается и дипольное взаимодействие между одинаковыми ядрами. Данная задача достаточно сложна, особенно для многоспиновой системы.

Спектр спин-системы в случае нулевого приближения оператора \bar{H}

Изучаемая спин-система в виде монокристалла, содержащая кроме редкого спина $S=1/2$ большое число одинаковых спинов $I=1/2$, вращается с частотой ω_r в сильном постоянном магнитном поле H_0 , направленном вдоль оси z лабораторной системы координат (ЛК). Ось вращения образует с осью z магический угол θ_m . Одновременно с вращением образца на спин-систему действует ВЧ-поле с частотой ω_1 и амплитудой h , которое влияет только на спины I и направлено по оси x в ЛК.

Изменение состояния спин-системы подчиняется уравнению Лиувилля

$$\dot{\rho} = -i[H, \rho]. \quad (1)$$

Гамильтониан H является суммой членов, описывающих взаимодействия в спиновой системе.

Для преобразований гамильтониана как в координатном, так и спиновом пространстве использована та же методика, что и в [10].

Гамильтониан в ЛК получается:

$$H = -\sum_{k=1}^N \omega^I I_z^k - \omega^S S_z - H_{rf}^I + H_D^{IS}(t) + H_D^{II}(t), \quad (2)$$

где H_{rf}^I часть гамильтониана, описывающая высокочастотное поле

$$H_{rf}^I = 2\hbar \sum_k^N I_x^k \cos \omega_1 t. \quad (3)$$

Диполь-дипольные взаимодействия между различными и одинаковыми ядрами $H_D^{IS}(t)$ и $H_D^{II}(t)$ из-за вращения образца зависят от времени

$$H_D^{IS}(t) = \sum_{k=1}^N \sum_{n=-2}^2 a_k^n Z_k e^{-in\omega_1 t}, \quad (4)$$

где

$$a_k^{\pm 1} = \mp \frac{\sqrt{2} i}{4} \frac{\gamma^I \gamma^S \hbar}{r_k^3} \sin 2\theta_k e^{\pm i\varphi_k}, \quad (5)$$

$$a_k^{\pm 2} = \frac{1}{4} \frac{\gamma^I \gamma^S \hbar}{r_k^3} \sin^2 \theta_k e^{\pm 2i\varphi_k}, \quad (6)$$

θ_k, φ_k — сферические координаты радиус-вектора \mathbf{r}_k , соединяющего спин S со спином I^k . Спин S находится в начале координат.

$$Z_k = 3S_z I_z^k - \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}^k, \quad (7)$$

$$H_D^{II}(t) = \sum_{i < j}^N \sum_{n=-2}^2 a_{ij}^n Z_{ij} e^{-in\omega_1 t}, \quad (8)$$

$Z_{ij} = 3I_z^i I_z^j - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^j$, a_{ij} можно получить из выражений (5) и (6), если заменить индекс k на индексы ij .

После преобразований вращения в спиновом пространстве гамильтониан в уравнении Лиувилля (1) во вращающейся системе координат принимает вид

$$H_V(t) = H_{DV}^{IS}(t) + H_{DV}^{II}(t), \quad (9)$$

где

$$H_{DV}^{IS}(t) = -\sum_{k=1}^N \sum_{n=-2}^2 a_k^n e^{-in\omega_1 t} (I_+^k e^{-iht} + I_-^k e^{iht}) S_z, \quad (10)$$

$$H_{DV}^{II}(t) = \sum_{i < k}^N \sum_{n=-2}^2 a_{ik}^n e^{-in\omega_1 t} \left\{ -\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k + 3 \left[I_x^i I_x^k \cos^2 ht + \right. \right. \\ \left. \left. + I_y^i I_y^k \sin^2 ht + \frac{1}{2} \sin 2ht (I_x^i I_y^k + I_y^i I_x^k) \right] \right\}. \quad (11)$$

Выражение (11) получено в предположении точной настройки ВЧ-поля ($\omega^I = \omega_1$) и достаточно высоких частот по сравнению с частотами локальных полей $|h| > |h_{\text{лок}}|$. Кроме того, учтено, что $|\omega_1| \gg \gg |\omega_r|$ и $|\omega_1 - \omega^S| \gg \gg h$.

Представим оператор эволюции в уравнении Лиувилля через средний гамильтониан, выраженный с помощью разложения Магнуса:

$$\bar{H}_V = \bar{H}_V^{(0)} + \bar{H}_V^{(1)} + \dots, \quad (12)$$

где

$$\bar{H}_V^{(0)} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau H_V(t) dt, \quad (13)$$

$$\bar{H}_V^{(1)} = -\frac{i}{2\tau} \int_0^\tau dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [H_V(t_1), H_V(t_2)]. \quad (14)$$

Из выражений (10) и (11) видно, что гамильтониан является циклическим с $\tau = \frac{2\pi}{\omega_r}$ при условии $h = n\omega_r$.

Если интересует лишь сигнал от спина S , то в решении уравнения Лиувилля достаточно ограничиться частью матрицы плотности ρ_{0V}^S , характеризующей начальное состояние спина S . Тогда

$$\rho_{0V}^S(t) = e^{-i\bar{H}_V t} \rho_{0V}^S e^{-i\bar{H}_V t}. \quad (15)$$

Если ограничиться нулевым приближением в разложении Магнуса, то в уравнении (15) остается лишь член гетероядерного дипольного взаимодействия, так как $[\bar{H}_{DV}^{II(0)}, S_\alpha] = 0$. При интегрировании в формуле (13) получается эффективный гамильтониан только при условии $h = n\omega_r$.

Для $h = \omega_r$ ($n = \pm 1$) эффективный гамильтониан

$$\bar{H}_V^{(0)} = \frac{\sqrt{2}}{4} C_{IS} \sum_k \frac{\sin 2\theta_k}{r_k^3} (e^{i\varphi_k} I_-^k - e^{-i\varphi_k} I_+^k) S_z. \quad (16)$$

При $h = 2\omega_r$ ($n = \pm 2$)

$$\bar{H}_V^{(0)} = -\frac{1}{4} C_{IS} \sum_k \frac{\sin^2 \theta_k}{r_k^3} (e^{i2\varphi_k} I_-^k + e^{-i2\varphi_k} I_+^k) S_z, \quad (17)$$

$$C_{IS} = \gamma^I \gamma^S \hbar.$$

Формулы (16) и (17) совпадают с выражениями для эффективного гамильтониана в работах [10, 12].

Для исследуемой спин-системы найдены матричные элементы оператора плотности в базисе собственных функций \bar{H}_V ,

$$(\rho_V^S(t))_{mn} = e^{it\omega_{mn}} (\rho_{0V}^S)_{mn}, \quad (18)$$

где частота перехода

$$\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar} (\epsilon_{mm} - \epsilon_{nn}) \quad (19)$$

и ϵ — собственные значения оператора \bar{H}_V .

Если начальная поляризация S -ядер перпендикулярна \mathbf{H}_0 , то спектр ЯМР спина S содержит 2^N линии, расположенные симметрично относительно центра ω_0^S .

При условии $h = \omega_r$

$$\omega = \omega_0^S + \frac{1}{4} C_{IS} \sum_{k=1}^N \pm \frac{z_k^A}{r_k^3} \quad (20)$$

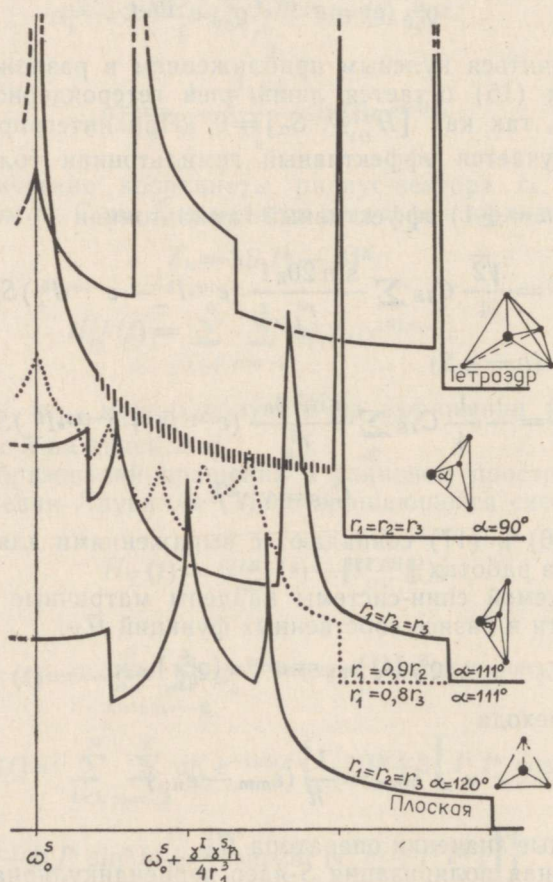
и для $h = 2\omega_r$

$$\omega = \omega_0^S + \frac{1}{4} C_{IS} \sum_{k=1}^N \pm \frac{\sin^2 \theta_k}{r_k^3} \quad (21)$$

При $k=1$ формулы (20) и (21) описывают частотный спектр спина S в изолированных парах, полученных в работах [10, 12].

Спектр ЯМР порошка является суперпозицией спектров всех составляющих его случайным образом ориентированных спин-систем.

На рисунке изображена зависимость спектра ЯМР порошка от параметров структуры кристалла. Вычисления производились на ЭВМ при условии $h = 2\omega_r$ и при определенных отношениях радиус-векторов для тетраэдра, образуемого S -спином и четырьмя I -спинами и для пирамиды с тремя I -спинами и S -спином на вершине. Спектры для трех I -спинов отличаются только углом на вершине пирамиды. Все эти спектры содержат два острых пика, причем отношения расстояния между пиками к ширине спектра сильно зависят от угла на вершине пирамиды. Измерение расстояния между пиками позволяет вычислить значение угла, определяющего пространственную структуру молекулы.



Теоретические формы линии спектра ЯМР спина $S=1/2$ в порошке в зависимости от параметров структуры кристалла.

Эффективный гамильтониан в первом приближении оператора \bar{H}

В разложении Магнуса первое приближение описывается формулой (14), где $H_V(t)$ является суммой (9) гетероядерного и гомоядерного дипольных взаимодействий. Вклад в матрицу плотности по формуле (15) получается от коммутаторов вида

$$[H_{DV}^{II}(t_2), H_{DV}^{IS}(t_1)] + [H_{DV}^{IS}(t_2), H_{DV}^{II}(t_1)]. \quad (22)$$

Эти коммутаторы в общем виде можно представить выражением

$$\sum_{i < j} \sum_{k=1}^N S_{ij}(t) S_k(t') [I_\alpha^i I_\gamma^j, I_\beta^k] S_z, \quad (23)$$

где

$$S_k(t) = \frac{1}{r_h^3} [\sin^2 \theta_k \cos 2(\varphi_k - \omega_r t) + \sqrt{2} \sin 2\theta_k \sin(\varphi_k - \omega_r t)]. \quad (24)$$

$S_{ij}(t)$ получается из $S_k(t)$ заменой индекса k на двойной индекс ij . Двойные интегралы в формуле (14) от коммутаторов достаточно просты, но их общее число составляет несколько сотен. Интегрирование на ЭВМ при помощи символического языка «REDUCE» приводит $\bar{H}_V^{(4)}$ при $h = \omega_r$ к выражению

$$\bar{H}_V^{(4)} = -\frac{C_{IS}C_{II}}{32\omega_r} \sum_{i < j}^N \left\{ I_z^i I_x^j F_{ij}^{ij} + I_x^i I_z^j F_{ij}^{ij} + I_z^i I_y^j R_{ij}^{ij} + I_y^i I_z^j R_{ij}^{ij} \right\} S_z \quad (25)$$

и при $h = 2\omega_r$ к выражению

$$\bar{H}_V^{(4)} = -\frac{C_{IS}C_{II}}{20\omega_r} \sum_{i < j}^N \left\{ I_z^i I_x^j L_{ij}^{ij} + I_x^i I_z^j L_{ij}^{ij} + I_z^i I_y^j M_{ij}^{ij} + I_y^i I_z^j M_{ij}^{ij} \right\} S_z, \quad (26)$$

где F, R, L, M — величины (см. Приложение), зависящие сложным образом от взаимного расположения спинов в кристалле.

Эффективный гамильтониан является суммой выражений (16), (25) и (17), (26) соответственно при условиях $h = \omega_r$ и $h = 2\omega_r$.

Диагонализация эффективного гамильтониана в этом приближении при неопределенном числе I -спинов в общем случае невозможна. Однако при умеренном числе спинов диагонализация гамильтониана и вычисление спектра и формы линии таким методом вполне осуществимы на ЭВМ.

Аналитически удалось диагонализировать эффективный гамильтониан в первом приближении и вычислить спектр S -спина в кристалле с одним S -спином и двумя спинами I . Этот спектр состоит из 4 линий равной интенсивности, расположенных симметрично относительно центра ω_0^S :

$$\omega_{I,II} = \pm 2V; \quad \omega_{III,IV} = \pm 2W.$$

Выражения для V и W даны в Приложении.

Интерпретация результатов в общем случае затруднительна.

Выражение для частоты перехода и связанной с ней ширины линии можно для наглядности представить в виде:

$$\omega \sim \omega_D^{IS} [f(\theta_i, \varphi_i) + G^2 F(\theta_i, \varphi_i, \theta_{ij}, \varphi_{ij}) \pm \pm (f'(\theta_i, \varphi_i) + G^2 F'(\theta_i, \varphi_i, \theta_{ij}, \varphi_{ij}) + G^4 F''(\theta_i, \varphi_i, \theta_{ij}, \varphi_{ij}))^{1/2}]^{1/2}, \quad (27)$$

где $G = \omega_D^{II}/\omega_r$, ω_D^{IS} и ω_D^{II} — константы дипольных взаимодействий, а функции $f(\theta_i, \varphi_i)$, $F(\theta_i, \varphi_i, \theta_{ij}, \varphi_{ij})$ характеризуют структуру кристалла.

Кроме зависимости спектра от предыдущих величин, в формуле (27) выражается и зависимость от частоты вращения образца ω_r . Влияние последнего сильно зависит от отношения ω_D^I/ω_r , которое в разных веществах может иметь разные величины.

Заключение

Одновременное применение высокочастотных полей и механического вращения образца восстанавливает влияние анизотропных взаимодействий на спектры ЯМР, информация о которых теряется в ходе магического вращения. Это восстановление можно осуществить только при определенных резонансных соотношениях между интенсивностью эффективного магнитного поля h и частотой вращения ω_r , а именно, $h = n\omega_r$.

Эффективный гамильтониан рассматриваемой спин-системы, состоящей из редкого спина $S=1/2$ и распространенных спинов $I=1/2$, содержит в нулевом приближении только член дипольного взаимодействия между гетероядрами.

Вычисленные спектры ЯМР редкого спина S в случае порошкового образца демонстрируют чувствительность формы спектра к изменениям структуры молекул.

Найденный эффективный гамильтониан в следующем приближении содержит, кроме члена дипольного взаимодействия между гетероядрами $I-S$ и член дипольного взаимодействия между гомоядрами $I-I$. Появляется также зависимость от скорости вращения образца, отсутствующая в явном виде в нулевом приближении.

Получены выражения для системы трех спинов, отражающие зависимость спектра от величин дипольных взаимодействий, от структуры молекул и от скорости вращения образца.

Формулы, выведенные на основе среднего гамильтониана как в нулевом, так и первом приближении показывают возможность использования дипольных взаимодействий для изучения структуры молекул.

По сравнению с ранее изученным нулевым приближением, переход к следующему приближению для эффективного гамильтониана позволяет расширить круг изучаемых веществ.

Автор выражает искреннюю благодарность Э. Кундла за многочисленные обсуждения и ценные советы и Т. Таммет за вычисления интегралов на ЭВМ при помощи символического языка «REDUCE».

ПРИЛОЖЕНИЕ

$$F_i^{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3 r_i^3} \{ 8m_{ij} [k_i \sin(\varphi_{ij} - 2\varphi_i) - 2m_i \cos(\varphi_{ij} + \varphi_i)] + \\ + k_{ij} [3m_i (\sin(2\varphi_{ij} + \varphi_i) + 8 \sin 2\varphi_{ij} \cos \varphi_i) - \\ - 8k_i (\cos 2(\varphi_{ij} - \varphi_i) + \sin 2\varphi_{ij} \sin 2\varphi_i)] \},$$

$$R_i^{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3 r_i^3} \{ 8m_{ij} [k_i \cos(\varphi_{ij} - 2\varphi_i) - 2m_i (\cos \varphi_{ij} \sin \varphi_i + \\ + \sin(\varphi_i - \varphi_{ij}))] + k_{ij} [8k_i (\cos 2\varphi_{ij} \sin 2\varphi_i + \\ + \sin 2(\varphi_i - \varphi_{ij})) - 9m_i \cos(2\varphi_{ij} + \varphi_i)] \},$$

$$L_i^{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3 r_i^3} \{ m_{ij} [10 m_i \cos (\varphi_{ij} + \varphi_i) + k_i (10 \cos \varphi_{ij} \sin 2\varphi_i + 4 \sin (\varphi_{ij} + 2\varphi_i))] + 5 k_{ij} k_i \cos 2(\varphi_{ij} + \varphi_i) \},$$

$$M_i^{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3 r_i^3} \{ m_{ij} [10 m_i \cos (\varphi_{ij} - \varphi_i) - 4 k_i (\cos (\varphi_{ij} - 2\varphi_i) + 3 \cos \varphi_{ij} \cos 2\varphi_i)] + k_{ij} 5 k_i (\sin 2(\varphi_{ij} - \varphi_i) + \sin 2\varphi_{ij} \cos 2\varphi_i) \}.$$

Здесь $m_i = \sqrt{2} \sin 2\theta_i$, $m_{ij} = \sqrt{2} \sin 2\theta_{ij}$,
 $k_i = \sin^2 \theta_i$, $k_{ij} = \sin^2 \theta_{ij}$.

Величина F_i^{ij} получается от F_i^{ij} заменяя $i \rightarrow j$ в выражении. Таким образом можно получить и R_j^{ij} , L_j^{ij} , M_j^{ij} от соответствующих величин.

$$V = \sqrt{\Sigma + \sqrt{\Gamma}},$$

$$W = \sqrt{\Sigma - \sqrt{\Gamma}}.$$

1) Для условия $h = \omega_r$

$$\Sigma = S + C^2 (\dot{f}_n + r),$$

$$S = \sum_{n=1}^2 S_n, \quad S_n = \frac{C_{IS}^2}{32} \frac{\sin^2 2\theta_n}{(r_n^3)^2}, \quad C^2 = \frac{C_{IS}^2 C_{II}^2}{2^{16} \cdot \omega_r^2},$$

$$f = \sum_{n=1}^2 F_n^2, \quad r = \sum_{n=1}^2 R_n^2, \quad F_n \equiv F_n^{nj} \text{ и т. д. для } R, L, M.$$

$$\Gamma = 4 \{ S_1 \cdot S_2 + C^2 [(g_1 F_2 - f_1 R_2)^2 + (f_2 R_1 - g_2 F_1)^2 + 2(g_1 R_2 + f_1 F_2)(g_2 R_1 + f_2 F_1)] + C^4 (F_2^2 + R_2^2)(F_1^2 + R_1^2) \},$$

$$g_n = \frac{\sqrt{2}}{8} C_{IS} \frac{\sin 2\theta_n \sin \varphi_n}{r_n^3},$$

$$f_n = \frac{\sqrt{2}}{8} C_{IS} \frac{\sin 2\theta_n \cos \varphi_n}{r_n^3}.$$

2) Для условия $h = 2\omega_r$

общая формула является такой как и для условия $h = \omega_r$, только

здесь $S_n = \frac{C_{IS}^2}{2^6} \frac{\sin^4 \theta_n}{r_n^3}$, $C^2 = \frac{C_{IS}^2 C_{II}^2}{2^{10} \cdot 5^2 \cdot \omega_r^2}$,

$$g_n = \frac{1}{8} C_{IS} \frac{\sin^2 \theta_n \cos 2\varphi_n}{r_n^3},$$

$$f_n = -\frac{1}{8} C_{IS} \frac{\sin^2 \theta_n \sin 2\varphi_n}{r_n^3},$$

в формуле для Γ нужно заменить F_n на L_n и R_n на M_n .

ЛИТЕРАТУРА

1. Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах. М., Мир, 1978.
2. Rake, G. E. // J. Chem. Phys., 1948, 16, 327.
3. Кундла Э. // Изв. АН ЭССР. Физ.-матем., 1978, 27, № 1, 63—72.
4. Алла М., Кундла Э., Липпмаа Э. // Письма в ЖЭТФ, 1978, 27, 208—211.
5. Andrew, E. R., Bradbury, A., Eades, R. G. // Nature (London), 1958, 182, 1659.
6. Lippmaa, E., Alla, M., Tuherm, T. // Proc. 19th Ampere Congress. Heidelberg, 1976, 113—118.
7. Maricq, M. M., Waugh, J. S. // J. Chem. Phys., 1979, 70, 3300—3315.
8. Redfield, A. G. // Phys. Rev., 1955, 98, 1787.
9. Кундла Э. // Изв. АН ЭССР. Физ.-матем., 1977, 26, № 4, 395—403.
10. Таммет Э. // ЖЭТФ, 1983, 84, 2206—2215; Таммет Э. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по магнитному резонансу в конденсированных средах. Казань, 1984, часть III, 7.
11. Haeberlen, U., Waugh, J. S. // Phys. Rev., 1968, 175, 453—467.
12. Oas, T. G., Griffin, R. G., Levitt, M. H. // J. Chem. Phys., 1988, 89, 692—695.

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию
21/VII 1989

Eve TAMMET

DIIPOLINTERAKTSIOON TAHKE KEHA TMR-SPEKTRIS PROOVI MEHAANILISE PÖORLEMISE JA SAMAAEGSELT MÕJUVATE KÕRGSAGEDUSVÄLJADE RESONANTSI KORRAL

On uuritud diipolinteraktsiooni mõju tahke keha TMR-spektritele resonantstingimustel $h = n\omega_r$, mis tekivad proovi mehaanilise pöörlemise ja raadiosagedusväljade koosmõjul. Uuritav spinnsüsteem koosneb harvadest $S=1/2$ tuumadest ja suurest hulgast $I=1/2$ tuumadest. Keskmise hamiltoniaani null-lähendil põhinev teooria võtab S -spinni spektri arvutamisel arvesse ainult I - S -spinnide vahelist diipolinteraktsiooni. Järgmises lähenduses esitatud efektiivne hamiltoniaan sõltub ka ühesuguste tuumade diipolinteraktsioonist ja proovi pöörlemise sagedusest. TMR-spektreid ja joone kuju võib kasutada diipolinteraktsiooni konstantide määramiseks ja tahke keha molekulide struktuuri uurimiseks.

Eve TAMMET

DIPOLAR INTERAKTION IN SOLID-STATE NMR SPECTRUM UNDER THE SIMULTANEOUS RESONANCE ACTION OF MECHANICAL ROTATION AND RADIOFREQUENCY FIELDS

The influence of magnetic dipole interaction in the high-resolution solid-state NMR spectra of a rare S -spin under the simultaneous action of mechanical rotation and radio-frequency fields for the resonance condition $h = n\omega_r$ is studied. The spin system contains rare spin $S=1/2$ and a large number of spins $I=1/2$. The effective Hamiltonian of the spin system with the zero-order average Hamiltonian theory contains only the term of dipole-dipole interaction between heteronuclear spins. The next higher-order average Hamiltonian depends on dipole interaction between heteronuclear and homonuclear spins and the spinning speed. The NMR spectrum and lineshape can be used to determine the constants of dipole interaction and to study the structure of molecules in solid-state.