

и гауссову форму [4—6]. Теория позволяет из анализа формы и угл. зависимости (угол между полем H_0 и кристаллографич. направлениями) спектра ЯМР монокристалла определять расстояние между парамагн. ядрами, углы между их валентными связями, характер окружающих атомов и др.

Плавление кристалла сопровождается сужением спектральных линий ЯМР за счёт теплового движения, усредняющего магн. взаимодействия ядер, и их диффузионного перемешивания. Сужение спектральных линий заметно проявляется, когда частота перескоков парамагн. атома $\sim 10^4$ Гц. Метод ЯМР применяется для исследования диффузионной подвижности атомов в суперионных проводниках или твёрдых электролитах [5].

На времена релаксации, ширину и форму линий ЯМР оказывает влияние взаимодействие электрич. квадрупольного момента ядра (при $I > 1/2$), характеризующего несферичность ядер, с локальным электрич. полем в кристалле. Квадрупольное взаимодействие может дать расщепление магн. подуровней ядер, по величине сравнимое и даже превосходящее расщепление в магн. поле. В частности, почти все элементы в соединениях $A^{III}B^V$ имеют большие величины ядерных спинов I и их ядра обладают значит. квадрупольными моментами. Особенно заметно проявление ядерных квадрупольных эффектов при взаимодействии с заряж. примесями или дефектами в полупроводниках.

Влияние электронов. В сильнолегированных полупроводниках могут проявляться эффекты ЯМР, характерные для металлов, в частности сдвиг резонансных частот (сдвиг Найта). Этот сдвиг обусловлен тем, что во внеш. поле H_0 электроны проводимости создают в месте расположения ядра пост. магн. поле, смещающее резонансную частоту ω_0 (обычно увеличивающее её по сравнению с полупроводником, имеющим малую концентрацию свободных носителей заряда).

Экранирующее действие электронной оболочки атома также приводит к сдвигу резонансной частоты (хим. сдвиг). Магн. поле H_0 индуцирует в электронной оболочке атома электронные токи, создающие дополнит. поле на ядрах, противоположное внеш. полю. Этот сдвиг пропорционален H_0 и составляет 10^{-3} – 10^{-6} от H_0 . Хим. сдвиг меньше сдвига Найта, а его знак противоположен. Хим. сдвиг зависит от структуры электронных оболочек и от характера хим. связей, что позволяет по величине сдвига судить о структуре молекул или примесных комплексов.

С учётом перечисленных факторов гамилтониан системы парамагн. ядер в твёрдом теле может быть представлен в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_\sigma + \mathcal{H}_K.$$

Здесь \mathcal{H}_H — оператор взаимодействия с магн. полем (земановский член), \mathcal{H}_d — гамилтониан спиновых (диполь-дипольных) взаимодействий, \mathcal{H}_Q — гамилтониан квадрупольных взаимодействий, \mathcal{H}_σ — хим. сдвиг, \mathcal{H}_K — сдвиг Найта.

Экспериментальные методы. ЯМР наблюдают, изменяя либо H_0 (стационарный метод), что технически удобнее, либо частоту перем. поля (импульсный метод). Для наблюдения ЯМР стационарным методом необходимо создать магн. поле высокой степени однородности, величину к-рого H_0 можно плавно изменять. Образец помещается в индукц. катушку между полюсами магнита. Катушка используется и для возбуждения радиочастотного поля H_1 , и для регистрации изменений сопротивления перем. току, к-рые происходят в момент резонанса [схема Парселла (Пёрселла)]. По схеме Блоха перпендикулярно катушке с образцом располагается отд. катушка приёмного устройства. Скорость прохождения через резонанс в стационарном методе выбирается меньше скорости релаксац. процессов. При резонансе в катушке возникает радиочастотный индукц. сигнал, содержащий различающиеся по фазе на 90° составляющие, пропорциональные дисперсии и поглощению эл.-магн. энергии (т. н. сигнал дисперсии и сигнал поглощения). Обычно регистрируют сигнал по-

глощения, что позволяет улучшить разрешение близлежащих линий спектра. Для обнаружения слабых сигналов используются мостовые схемы и синхронное детектирование на частоте модуляции поля H_0 с последующим усилением. Сигнал регистрируется самописцем или осциллографом.

Стационарные методы ЯМР относительно просты и надёжны, им свойственна ясность, однозначность интерпретации результатов. Однако при исследовании широких линий ЯМР в твёрдых телах большую информацию о механизмах ядерных взаимодействий можно получить с помощью импульсных (нестационарных) методов с использованием фурье-преобразований. Применение этих методов ЯМР обусловлено возможностью усреднения нек-рых взаимодействий и сужением широких линий, хотя нек-рые взаимодействия можно усреднить, не пользуясь импульсным режимом, напр. за счёт усреднения движений ядер в координатном пространстве. Гамильтониан диполь-дипольного спинового взаимодействия содержит множитель $(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})$, где θ — угол между направлением H_0 и радиусом-вектором, соединяющим спины ядер I . Обращение в 0 этого множителя происходит при угле $\theta_{ij} = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54^\circ 44'$, поэтому быстрое вращение образца (до 10^5 об/мин) под углом θ усредняет часть гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия в монокристалле и приводит к сужению спектральной линии.

Усреднение спиновых взаимодействий при использовании импульсного метода ЯМР происходит за счёт «взбалтывания» спинов ядер, практически не смещающихся из узлов неподвижного кристалла. Применение последовательности импульсов радиочастотного поля H_1 с длительностью, меньшей времени спин-спиновой релаксации τ_2 , позволяет осуществить селективное усреднение нек-рых взаимодействий и исследовать хим. сдвиг и характер межатомных связей в кристаллах [6].

Методы ЯМР широко используются в органич. химии для изучения структуры и состава хим. соединений, а также при исследовании динамики и механизмов нек-рых хим. реакций. Спектры узких линий ЯМР характеризуются хим. сдвигами групп линий, их структурой (числом линий в группе) и интенсивностью поглощения, пропорциональной концентрации исследуемых атомов в определённом окружении. Т. о., по спектрам ЯМР можно определить вид и расположение атомов, окружающих парамагн. ядро, электронную структуру и характер внутримолекулярных взаимодействий. Парамагн. ядро водорода, входящего в разл. органич. молекулы, обладает наиб. величиной магн. момента по сравнению с др. ядрами и является удобным объектом для наблюдения ЯМР (протонный магн. резонанс, ПМР). Величины хим. сдвигов узких линий ПМР в разл. комплексах и соединениях позволяют получить, напр., сведения о характере водородных связей. Для органич. соединений существуют таблицы и диаграммы хим. сдвигов водорода в разл. молекулах [3]. Наряду с протонами в качестве парамагн. зондов в хим. соединениях могут использоваться ядра ^{19}F , ^{14}N , ^{15}N , ^{31}P , ^{13}C , ^{29}Si .

В твёрдых телах из-за отсутствия усреднения спин-спиновых взаимодействий наблюдаются широкие линии ЯМР. При исследовании ЯМР в металлах по величине сдвига Найта можно определить магн. восприимчивость χ_s и электронную плотность на исследуемом ядре. Сдвиги Найта исследовались также в жидких металлах (с узкими линиями ЯМР) и сверхпроводниках I и II рода.

В ионных кристаллах диэлектриков с малым числом свободных электронов может проявиться хим. сдвиг спектральной линии ЯМР. Однако из-за большой ширины спектральной линии в стационарных методах ЯМР хим. сдвиги определяются с трудом и для их исследования обычно используется импульсная методика ЯМР.

Применение ЯМР в исследованиях полупроводников [7]. Измерение зависимости времени спин-решёточной релаксации на ядрах ^{29}Si — изотопа кремния с отличным от 0 спином — от концентрации электронов и дырок в полу-