

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС****В. С. Гречишкин****1. ВВЕДЕНИЕ**

Ядерный квадрупольный резонанс (в дальнейшем кратко ЯКР) является одной из областей радиоспектроскопии, широкое развитие которой началось лишь в послевоенные годы. Он наиболее близко примыкает к ядерному магнитному резонансу (ЯМР) с точки зрения сущности явления и методики наблюдения. В данном обзоре мы не будем останавливаться на подробном описании явления ЯМР, отсылая читателя к превосходной книге А. Лёше¹³⁵, содержащей наиболее полные сведения по затрагиваемому вопросу. Несмотря на то, что явление ЯКР было открыто Демельтом и Крюгером уже около девяти лет назад^{69,79} в мировой литературе не появлялось работ, ставящих своей задачей обобщение накопленного теоретического и экспериментального материала. Краткие обзоры Демельта^{79,80} и Орвилл-Томаса¹³⁹ посвящены лишь отдельным областям проблемы. Кроме того, последний обзор, написанный неспециалистом, содержит ряд ошибок, особенно при описании экспериментальных методов наблюдения явления. В связи с этим мы поставили своей задачей систематизировать накопленный материал, а также отразить исследования, которые ведутся в настоящее время в Советском Союзе в области ЯКР.

Сущность явления ЯКР заключается в следующем. Ядерный квадрупольный момент—это некоторая величина, характеризующая отклонение формы ядра от сферической. Значительное количество ядер периодической системы обладает квадрупольными моментами. В кристаллах под влиянием взаимодействия ядерного квадрупольного момента с электрическим полем электронных оболочек молекул возникает ориентация ядерных спинов в определенном направлении. Если перпендикулярно данному направлению наложить радиочастотное поле, частота которого равна частоте переходов между уровнями, то можно наблюдать поглощение радиочастотной мощности. В настоящее время ЯКР имеет обширную область применения. Он используется для выяснения структуры кристаллов, определения квадрупольных моментов ядер, исследования типов и степени гибридизации ковалентных связей, выяснения неэквивалентности положения резонирующих ядер в кристаллической решетке, определения средних величин частот вращательных качаний, моментов инерции молекулярных групп, наличия их вращения и т. д. Кроме чисто химических и структурных приложений, ЯКР используется в технике низких температур. За последние годы с помощью данной методики удалось создать вторичный стандарт температуры²². Одно из технических применений

ЯКР было предложено нами¹⁰¹, а именно стабилизация слабых магнитных полей по величине сигнала.

Уже в ранних экспериментах с молекулярными пучками квадрупольный момент был обнаружен у нечетно-нечетных ядер. Впоследствии методика молекулярных пучков применялась для измерения величин квадрупольных связей в некоторых простейших соединениях. В ЯМР также удавалось наблюдать расщепление линий, обусловленное квадрупольными взаимодействиями^{104, 115, 134}. Однако все эти исследования позволяли наблюдать квадрупольное расщепление как малый эффект на фоне большей величины, поэтому точность определения квадрупольных связей была невелика. В связи с этим и возникла потребность обнаружения переходов непосредственно между уровнями квадрупольной энергии без наложения внешнего магнитного поля (часто ЯКР называют поэтому чисто квадрупольным резонансом). Чисто квадрупольный спектр дихлорэтилена был обнаружен Демельтом и Крюгером в 1950 г. Следует отметить также неудачную попытку Паунда¹⁴⁰, который в силу неправильного выбора объекта исследования вынужден был приблизительно в то же время опубликовать отрицательный результат. Работы немецких ученых положили начало развитию новой области радиоспектроскопии.

Как уже было отмечено выше, наличие уровней квадрупольной энергии в кристаллах связано с взаимодействием квадрупольного момента ядер данного типа со статическим электрическим полем кристаллической решетки. Из общих соображений следует, что в основном невырожденном состоянии ядро не может иметь электрического мультипольного момента нечетного порядка. В силу этого дипольный момент у ядер не обнаруживается, а квадрупольным моментом могут обладать ядра со спином бóльшим половины. Квадрупольный момент может быть выражен в долях эксцентриситеты эллипсоида. Вытянутое вдоль направления спина ядро имеет положительный, а сжатое—отрицательный квадрупольный момент. Обычно скалярный квадрупольный момент принято определять как

$$eQ = \langle \rho (3z^2 - r^2) \rangle_{\text{ср}}, \quad (1)$$

где ρ —плотность заряда в ядре, z и r —координаты элемента заряда. Усреднение в данном выражении выполняется для всех ядер в состоянии $m = J$, где m —магнитное квантовое число.

При расчете уровней квадрупольной энергии принято выделять два случая. Наиболее простым из них является случай аксиальной симметрии градиента электрического поля^{69, 79, 140}. Энергия взаимодействия ядерных и электронных зарядов может быть записана в классическом виде:

$$W_Q = \int \rho V d\tau, \quad (2)$$

где V —потенциал, создаваемый электронной оболочкой в точке ядра. Разлагая потенциал в ряд Тейлора, после ряда преобразований можно получить:

$$W_Q = \frac{eQq_{zz}}{4J(2J-1)} [3m^2 - J(J+1)], \quad (3)$$

где eQq_{zz} —величина квадрупольной связи, J —спин ядра, m —магнитное квантовое число. Выражение (3) справедливо лишь для случая $q_{xx} = q_{yy}$, где q_{xx} , q_{yy} , q_{zz} —компоненты градиента электрического поля кристалла. В работе¹⁷¹ расчет уровней квадрупольной энергии для случая аксиальной симметрии электрического поля был произведен на

основе квантовых представлений. Полученное решение совпало с классическим выражением.

В кристаллах средний градиент поля постоянен во времени и приблизительно одинаков для всех ядер образца; поэтому можно наблюдать спектр, соответствующий переходам данного типа ядер между уровнями квадрупольной энергии. В принципе ЯКР может наблюдаться и в жидкостях¹⁵² при наличии анизотропного движения (жидкие кристаллы), однако, по-видимому, линия ЯКР будет там слишком широкой, так что ее трудно обнаружить в шумах усилителя.

Выражение (3) позволяет оценить частоту квадрупольного резонанса, учитывая, что правило отбора имеет вид $\Delta m = \pm 1$.

На рис. 1 представлены уровни квадрупольной энергии для спинов $3/2$ и $5/2$, а также соответствующие переходы. В случае спина $5/2$ наблюдается две частоты перехода.

В работах^{24, 125, 171} рассматривался случай, когда предположение об аксиальной симметрии градиента электрического поля не имеет места. Обычно для характеристики степени отклонения градиента от аксиальной симметрии вводится параметр асимметрии

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}}. \quad (4)$$

В данном случае

$$\left. \begin{aligned} q_{xx} &= \left(-\frac{1}{2} + \frac{\eta}{2} \right) q_{zz}, \\ q_{yy} &= \left(-\frac{1}{2} - \frac{\eta}{2} \right) q_{zz}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Энергия квадрупольного взаимодействия может быть записана в форме гамильтониана:

$$H = \frac{eQq_{zz}}{4J(2J-1)} \left[(3I_z^2 - I^2) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right], \quad (6)$$

где I — оператор ядерного спина, $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$. Учитывая, что параметр асимметрии обычно значительно меньше единицы, можно трактовать второй член в гамильтониане как возмущение. Задача вычисления уровней квадрупольной энергии в данном случае эквивалентна задаче асимметричного волчка во вращательных спектрах¹⁷¹. Так как невозмущенный оператор обладает двухкратным вырождением, то приходится составлять секулярное уравнение. В общем случае для полуполого спина секулярное уравнение $2J+1$ степени может быть разбито на два идентичных уравнения степени $J+1/2$. Для $J=3/2$ могут быть получены замкнутые формулы

$$\left. \begin{aligned} W_{m=\pm\frac{1}{2}} &= -\frac{1}{4} eQq_{zz} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^{1/2}, \\ W_{m=\pm\frac{3}{2}} &= \frac{1}{4} eQq_{zz} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Для $J = 5/2$

$$\left. \begin{aligned} W_{m=\pm \frac{1}{2}} &= -\frac{1}{5} eQq_{zz} \left(1 + \frac{4}{9} \eta^2 - \frac{172}{729} \eta^4 + \frac{153221}{59049} \eta^6 \right), \\ W_{m=\pm \frac{3}{2}} &= -\frac{1}{20} eQq_{zz} \left(1 - \frac{3}{2} \eta^2 - \frac{23}{24} \eta^4 - \frac{449}{432} \eta^6 \right), \\ W_{m=\pm \frac{5}{2}} &= \frac{1}{4} eQq_{zz} \left(1 + \frac{1}{18} \eta^2 + \frac{17}{5832} \eta^4 - \frac{143}{944784} \eta^6 \right). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Аналогично для спина $J = 7/2$ можно приближенно получить

$$\left. \begin{aligned} W_{m=\pm \frac{1}{2}} &= -\frac{5}{28} eQq_{zz} \left(1 + \frac{5}{6} \eta^2 - \frac{311}{216} \eta^4 \right), \\ W_{m=\pm \frac{3}{2}} &= -\frac{3}{28} eQq_{zz} \left(1 - \frac{31}{30} \eta^2 + \frac{21967}{9000} \eta^4 \right), \\ W_{m=\pm \frac{5}{2}} &= \frac{1}{28} eQq_{zz} \left(1 + \frac{5}{6} \eta^2 + \frac{25}{216} \eta^4 \right), \\ W_{m=\pm \frac{7}{2}} &= \frac{7}{28} eQq_{zz} \left(1 + \frac{1}{30} \eta^2 + \frac{29}{27000} \eta^4 \right). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Приведенные формулы позволяют рассчитать частоту поглощения по известной величине квадрупольной связи и параметру асимметрии. Однако вычисление величины квадрупольной связи связано с расчетами многоэлектронных систем; поэтому экспериментальное измерение данной величины представляет большой теоретический и практический интерес.

В последнее время¹³⁶ на основе квантовомеханических уравнений для средних величин удалось получить макроскопические уравнения движения средних значений компонент тензора квадрупольного момента, аналогичные уравнениям Блоха в магнитном резонансе^{27, 97}. Решение макроскопических уравнений квадрупольного резонанса позволяет выяснить целый ряд интересных особенностей данного явления.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ НАБЛЮДЕНИЯ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

В силу того, что коэффициенты поглощения в ядерном квадрупольном резонансе малы и сигналы легко могут быть потеряны в шумах усилителя, к аппаратуре, применяемой для наблюдения явления, предъявляются высокие требования с точки зрения чувствительности. Наиболее интенсивные сигналы ЯКР значительно слабее сигналов ЯМР от протонов воды. Кроме высокой чувствительности, спектрограф должен иметь широкий диапазон изменения частоты, давать малые искажения формы линии. Последнее требование менее жестко в силу того, что изучение формы линий ЯКР имеет второстепенное значение.

Практически часто используются регенераторы и суперрегенераторы^{2, 32, 45, 47, 71, 118, 123, 147}. На рис. 2 представлена блок-схема радиоспектроскопа, использовавшегося нами⁹⁹. Образец в виде порошка или монокристалла помещается в катушку контура автодинного детектора с частотной модуляцией. При свипировании области резонанса можно наблюдать модуляцию радиочастотного напряжения сигналом квадрупольного резонанса. После детектирования и усиления по низкой частоте сигнал ЯКР может быть записан на ленте самописца или наблюдаться непосредственно на экране осциллографа. На рис. 3 представлена осцилло-

грамма сигнала, наблюдавшегося нами в хлорате бария при комнатной температуре вблизи 29,6 мГц. Образец помещался в хорошо экранированную катушку контура автодинного детектора, частота которого модули-

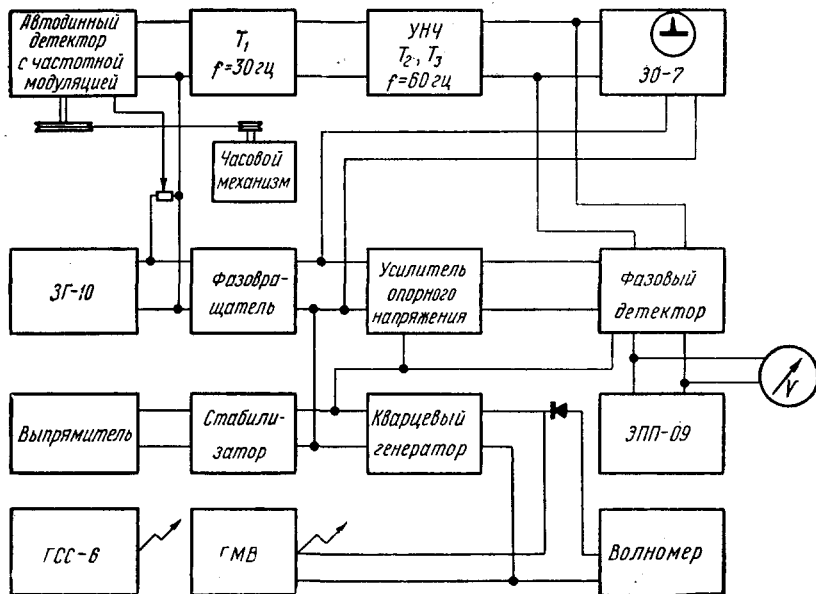


Рис. 2. Блок-схема установки для наблюдения ЯКР.

ровалась с помощью вибрирующего конденсатора РВ-1. В качестве автодинного детектора мы применяли суперрегенератор с самогашением, схема которого представлена на рис. 4. Данная схема является видоизменением регенеративной схемы Гопкинса¹¹³, параметры которой изменены так, чтобы можно было получить режим самогашения, в который схема переводится регулировкой величины обратной связи в катодной цепи. С помощью данной схемы мы получили исключительно высокую чувствительность. При записи на самописце наблюдалась мультиплетная структура сигналов ЯКР, обусловленная спектром суперрегенератора (рис. 5).

В суперрегенеративном спектрометре используют обычный генератор, колебания в котором периодически гасятся с помощью напряжения гашения. В зарубежной литературе описано применение суперрегенератора с внешним гашением^{79, 118}. Длительность гашения примерно раз в десять больше, чем постоянная времени спада колебаний в контуре, так что колебания уменьшаются до милливольт или меньше прежде, чем начнется снова генерация. Наилучшие результаты с суперрегенерацией получены при частоте гашения

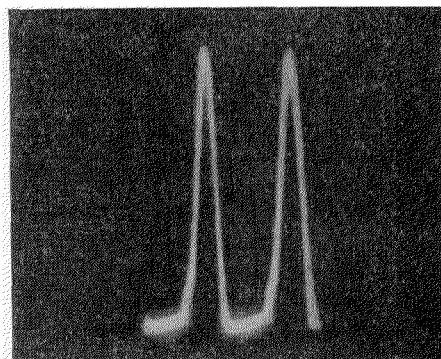


Рис. 3. Сигнал ЯКР в хлорате бария при комнатной температуре. Два пика появляются в силу того, что вибрирующий конденсатор изменяет частоту генератора так, что условие резонанса выполняется дважды за период модуляции.

модуляции:

$$S_2^* = S_2^0 + \frac{v_m^2}{4}, \quad (10)$$

где S_2^* — второй момент линии поглощения, наблюдаемый на опыте, S_2^0 — истинный второй момент, v_m — амплитуда частотной модуляции. Формула (10) получена в предположении, что перед фазовым детектором включается узкополосный усилитель, выделяющий первую гармонику сигнала, а амплитуда модуляции значительно меньше ширины линии. Под вторым моментом линии поглощения понимается следующая интегральная характеристика контура линии:

$$S_2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} v^2 q(v) dv}{\int_{-\infty}^{\infty} q(v) dv}. \quad (11)$$

Если контур линии наблюдается экспериментально, то ее второй момент может быть вычислен методом численного интегрирования.

При выделении второй гармоники сигнала будет записываться вторая производная линии поглощения. В этом случае с помощью фильтра, настроенного на первую гармонику, можно сильно ослабить паразитную амплитудную модуляцию. Однако необходимо удвоение частоты опорного напряжения, подаваемого на фазовый детектор. Разлагая форм-фактор в ряд Тейлора и выделяя коэффициент при второй гармонике, можно получить

$$S_2^* = S_2^0 + \frac{v_m^2}{6}. \quad (12)$$

Таким образом, при записи второй производной искажения за счет конечной амплитуды модуляции получаются даже меньшими, чем при записи первой производной. Если выделять третью гармонику, то отпадет необходимость в использовании удвоителя частоты опорного напряжения. Искажающая функция в данном случае имеет вид

$$S_2^* = S_2^0 + \frac{v_m^2}{8}. \quad (13)$$

Мы не будем останавливаться на описании принципа действия фазового детектора, известного из литературы, а ограничимся лишь приведением получившей широкое распространение схемы Шустера¹⁴⁹, которая представлена на рис. 6. Схема использует высокое внутреннее сопротивление пентода для обеспечения независимости тока в выходной цепи от действия ключующей лампы, которая подключает ток в выходной цепи к одному из двух нагрузочных сопротивлений синхронно с контрольным напряжением рабочей частоты.

Интересный способ наблюдения явления ЯКР был предложен Паундом и Ваткинсом¹⁷⁶, которые применяли магнитное поле в форме прямоугольных импульсов. Если использован поликристаллический образец, то в период импульса линия ЯКР уширена и не наблюдается. Наблюдение линии возможно лишь в промежутке между импульсами. Таким образом, возникает модуляция линии поглощения по интенсивности с частотой следования импульсов магнитного поля. На рис. 7 представлена запись сигнала ЯКР, полученная нами с помощью метода зееман-модуляции. Следует отметить, что применение суперрегенератора с самогашением позволяет обнаружить сигнал ЯКР без всякой

второго порядка малости, перепишем формулу (16) в виде

$$U_{\text{вых}}(t') = q'(t') - \int_0^{\infty} q''(t' - \psi) e^{-\frac{\psi}{\tau}} d\psi. \quad (17)$$

Отсюда, учитывая, что интегралы от нечетных функций в симметричных пределах равны нулю, получим выражение для второго момента

$$S_2^* = S_2^0 + 2(v\tau)^2, \quad (18)$$

где S_2^* — второй момент линии, наблюдаемый на опыте, S_2^0 — истинный второй момент, τ — постоянная времени детектора, v — скорость прохождения через область резонанса. Легко показать, что выходное напряжение после RC -цепи в случае зееман-модуляции описывается формулой

$$U_{\text{вых}}(t') = q(t') - \int_0^{\infty} q'(t' - \psi) e^{-\frac{\psi}{\tau}} d\psi. \quad (19)$$

После ряда несложных преобразований, аналогичных проделанным выше, получим

$$S_2^* = S_2^0 + 2(v\tau)^2. \quad (20)$$

Таким образом, искажения за счет постоянной времени фазового детектора в случае частотной и зееман-модуляции одинаковы. В силу того, что при зееман-модуляции отсутствуют искажения, определяемые формулами (11) или (12) и (13), эта методика наблюдения явления более приемлема с точки зрения воспроизведения формы, чем с использованием частотной модуляции. Необходимо отметить, что возникающая асимметрия линии приводит к смещению начала отсчета. Формулы (18) и (20) выведены по отношению к несмещенному началу отсчета, в силу чего при введении поправок следует учитывать данное обстоятельство.

Кроме указанного, зееман-модуляция обладает и другим существенным преимуществом. При использовании частотной модуляции мы вынуждены брать амплитуду модуляции меньше ширины линии, что приводит к потере в интенсивности. Используя же зееман-модуляцию, при тех же условиях можно получить лучшее отношение сигнал—шум.

3. ФОРМА ЛИНИЙ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Исследование формы линий ЯКР значительно сложнее, чем ЯМР. Даже учет диполь-дипольных взаимодействий ядер приводит к большим трудностям, ибо оси конусов прецессии ориентированы по направлениям химических связей. Можно указать на такие причины уширения линий ЯКР:

1. Прямые магнитные диполь-дипольные взаимодействия между ядрами.
2. Уширение, связанное со временем спин-решеточной релаксации.
3. Наличие механических напряжений в кристаллах.
4. Уширение, вызываемое присутствием парамагнитных ионов.
5. Наличие магнитного поля Земли в случае поликристаллического образца.

Такое обилие причин уширения затрудняет исследование контуров линий ЯКР.

В настоящее время делаются попытки теоретических расчетов формы линий^{1, 9, 12}. Часто строгий расчет полезно сочетать с чисто качественными заключениями, так как иногда излишняя громоздкость теоретических выкладок осложняет анализ результатов.

В работе¹ делается предположение, что резонирующие ядра имеют спин 1 или $3/2$, а градиент электрического поля обладает аксиальной симметрией. Теория позволяет рассчитать только некоторые интегральные характеристики контура линии (моменты), обладающие свойством аддитивности, т. е. уширение от разных причин приводит к суммированию соответствующих моментов.

Рассматривается уширение в результате магнитных взаимодействий резонирующих ядер (*A*), а также уширение от взаимодействий со всеми другими ядрами в образце (*B*). Гамильтониан, описывающий взаимодействия в спиновой системе, дается в виде

$$H = q^2 \beta^2 \sum_{j>k} r_{jk}^{-3} \{ (J_j J_k) - 3 r_{jk}^{-2} (J_j r_{jk}) (J_k r_{jk}) \}, \quad (21)$$

где r_{jk} — расстояние между ядром j и ядром k , q — гиромангнитный фактор, β — ядерный магнетон, J_j — оператор спина ядра j , J_k — оператор спина ядра k . Данный гамильтониан позволяет вычислить второй момент, обусловленный диполь-дипольными взаимодействиями резонирующих ядер.

Для $J_A = 3/2$

$$h^2 \langle (\Delta \nu)^2 \rangle_{\text{ср}} = \frac{1}{96} q_A^4 \beta^4 \sum_k r_{jk}^{-6} [207(1 - 3\gamma_{jk}^2) + 1512\gamma_{ik}^2(1 - \gamma_{jk}^2) + 459(1 - \gamma_{jk}^2)^2 - 108(1 - 3\gamma_{jk}^2) \times (\alpha_{jk} - \beta_{jk})], \quad (22)$$

где α_{jk} , β_{jk} , γ_{jk} — направляющие косинусы, определяющие положение линий r_{jk} .

Для $J = 1$

$$h^2 \langle (\Delta \nu)^2 \rangle_{\text{ср}} = \frac{1}{4} \sum_k q^4 \beta^4 r_{jk}^{-6} \{ 5(1 - 3\gamma_{jk}^2)^2 + 9(1 - \gamma_{jk}^2)^2 - 2(1 - 3\gamma_{jk}^2)(\alpha_{jk}^2 - \beta_{jk}^2) \}. \quad (23)$$

В случае простой кубической решетки данные выражения принимают более простой вид:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для } J = 1 \quad h^2 \langle (\Delta \nu^2) \rangle_{\text{ср}} = 28,4 \beta^4 q^4 d^{-6}, \\ \text{для } J = \frac{3}{2} \quad h^2 \langle (\Delta \nu^2) \rangle_{\text{ср}} = 60 q^4 \beta^4 d^{-6}, \end{array} \right\} \quad (24)$$

где d — размер элементарной ячейки кристалла.

Второй момент, обусловленный взаимодействиями с нерезонирующими магнитными ядрами, вычислен для спина $J_B = 1/2$:

$$h^2 \langle (\Delta \nu)^2 \rangle_{\text{ср}} = \frac{1}{3} q_A^2 q_B^2 \beta^4 J_B (J_B + 1) \sum_k r_{jk} \times [(1 + FG)(1 - 3\gamma_{jk}^2)^2 + 9(G + 2F)\gamma_{jk}^2 \times (1 - \gamma_{jk}^2) + 9FG(1 - \gamma_{jk}^2)], \quad (25)$$

где $F = 0$ для $J_A = 1$, $F = 1/2$ для $J_A = 3/2$.

Если квадрупольная связь отсутствует, то $G = 1$; при наличии квадрупольной связи $G = 0$ для целого спина и $G = \frac{3}{8} \frac{2J_B + 1}{J_B(J_B + 1)}$ для полуцелого.

Полная ширина линий ЯКР, обусловленная прямыми магнитными взаимодействиями между ядрами, получается в результате суммирования соответствующих вторых моментов. Изучение формы линий позволяет судить о подвижности ядер, о строении кристаллических структур. Влияние частичного вращения на ширину линии ЯКР отмечалось в работе⁸. Если отношение периода квадрупольной прецессии ко времени жизни заданной ориентации меньше единицы, то частичное вращение не меняет положения линии, но уширяет ее. Данное уширение приблизительно обратно пропорционально времени жизни заданной ориентации. Например, в CHCl_3 линии ЯКР исчезали при -183°C . Это можно отнести к возникновению вращения, так как при нагревании интенсивность линии ЯКР уменьшалась, а уширение происходило таким образом, что площадь под кривой оставалась практически неизменной. Если бы уменьшение интенсивности было связано с возникновением новой фазы, то оставалась бы неизменной ширина.

Обычно ширина линий ЯКР бывает порядка нескольких кГц , относительная ширина $-10^{-2} \div 10^{-5}$. Наличие в образце протонов, а также парамагнитных ионов приводит к значительному уширению линий, поэтому желательно применение очищенных образцов. Механические напряжения в кристаллах вызывают различие локальных квадрупольных частот для отдельных областей образца, что также приводит к значительному уширению линий ЯКР. Учет данного уширения представляет большую трудность.

Влияние внешних магнитных полей на ширину линий ЯКР рассматривалось нами в работе¹⁰¹. При наложении на монокристаллический образец внешнего магнитного поля уровни ядерной квадрупольной энергии в первом приближении описываются следующим выражением:

$$E_Q = \frac{eQq_{zz}}{4J(2J-1)} [3m^2 - J(J+1)] \pm \gamma \hbar m H_0 \cos \theta, \quad (26)$$

где θ — угол между направлением квадрупольной поляризации и внешним магнитным полем, H_0 — величина внешнего магнитного поля. Из данного выражения видно, что магнитное поле снимает $\pm m$ -вырождение и вызывает расщепление каждого уровня. Величина этого симметричного расщепления будет

$$\nu' = \pm \frac{\gamma}{4\pi} H_0 \cos \theta. \quad (27)$$

При использовании поликристаллических образцов вероятность того, что расщепление от отдельного монокристаллика попадет в интервал ν' , $\nu' + d\nu'$, характеризует спектральную плотность распределения расщеплений, а следовательно, и контур линии поглощения при учете лишь этой причины уширения. Считая, что при хаотическом распределении направлений квадрупольной связи вероятность найти ориентацию в некотором телесном угле пропорциональна данному углу, получим для интенсивности линии

$$\chi'' = \pm \frac{4\pi^2}{\gamma H_0}. \quad (28)$$

Таким образом, мы получили прямоугольную форму линии, интенсивность которой обратно пропорциональна величине магнитного поля, а ее ширина прямо пропорциональна; площадь же под кривой остается неизменной. Данный расчет позволяет ввести поправку на магнитное поле Земли.

В ЯКР рассматривается два времени релаксации — поперечное и продольное. Поперечное время релаксации является мерой ширины линии, а продольное или спин-решеточное время релаксации характеризует скорость восстановления бальмановского равновесия в системе. Доминирующим релаксационным механизмом в случае ЯКР является квадрупольное взаимодействие^{140, 166}. Электрические поля в кристаллах велики, поэтому колебания решетки вызывают появление временных частей в градиенте электрического поля. Данное обстоятельство позволяет разложить градиент в интеграл Фурье и определить величину спектральной плотности на частоте резонанса. Теория квадрупольной релаксации была разработана Байером²⁰. Им было получено выражение, определяющее основной вклад во время спин-решеточной релаксации:

$$T_1|_{\Delta m_z=2} = \frac{16}{3} \frac{(\pi \theta \nu_l)^2}{(h \nu_Q)^2 \tau_a} \times \frac{(e^x - 1)^2}{\frac{2(\operatorname{ch} x - 1)}{1 + 4\pi^2 \nu^2 \tau_a^2 (e^x - 1)^2} + \frac{2 \operatorname{ch} x - 1}{1 + 4\pi^2 \nu^2 \tau_a^2}}, \quad (29)$$

где T_1 — время спин-решеточной релаксации, ν_Q — частота квадрупольного резонанса при температуре абсолютного нуля, τ_a — среднее время жизни колебательного кванта, θ — момент инерции, ν_l — средняя частота вращательных качаний. Из данного выражения видно, что измерение времени спин-решеточной релаксации в принципе позволяет оценить среднее время жизни кванта вращательных качаний. Мы измерили T_1 в хлорате калия при комнатной температуре⁹⁸. Для измерения применялась методика, аналогичная использовавшейся нами в ЯМР⁹⁶. После обработки кривых насыщения было получено $T_1 = 0,04$ сек. Оценка по теории Байера приводит к двум значениям τ_a : $0,5 \cdot 10^{-11}$ сек или $7 \cdot 10^{-6}$ сек. Второе значение представляется слишком большим; для сравнения можно, например, указать, что оценка среднего времени жизни кванта трансляционных колебаний (фонона) из коэффициентов теплопроводности дает порядок 10^{-11} сек при комнатной температуре. Значение $\tau_a = 0,5 \cdot 10^{-11}$ сек обуславливает среднюю естественную ширину соответствующих линий комбинационного рассеяния порядка $2 - 6$ см⁻¹ (экспериментально наблюдается ширина 10 см⁻¹). Аналогичная оценка по литературным данным по временам релаксации^{63, 179} и колебательным частотам^{124, 180} для парадихлорбензола дала $\tau_a = 10^{-10}$ сек при комнатной температуре и $9 \cdot 10^{-11}$ сек при температуре жидкого азота, что приводит к ширине линии комбинационного рассеяния порядка $0,3$ см⁻¹.

Интересная аномалия была обнаружена в уротропине¹⁷⁶, в котором наблюдалось увеличение времени спин-решеточной релаксации в 65 раз при изменении температуры от 0° С до -196° С.

Для вычисления интенсивности линии ЯКР необходимо знание соответствующей вероятности переходов:

$$W_{m \leftarrow m'} = \frac{8\pi^2}{3\hbar^2} |(m|M|m')|^2 \varrho_\nu, \quad (30)$$

где M — оператор магнитного момента, ϱ_ν — спектральная плотность. Матричные элементы магнитного момента связаны с матричными элементами спина простым соотношением:

$$|(m|M|m')|^2 = \left(\frac{\mu^2}{J^2}\right) |(m|J|m')|^2. \quad (31)$$

Учитывая, что $J_x = J_y$, получим

$$|(m|M|m')|^2 = \frac{\mu^2}{2J^2} (J(J+1) - mm'). \quad (32)$$

Если радиочастотное поле задано в форме $H_1 = H_{10} \sin 2\pi\nu't$, то $\int_0^\infty q_\nu d\nu = H_{10}^2/8\pi$. Предполагаем, что спектральная плотность пропорциональна форм-фактору

$$q_\nu = \alpha q(\nu). \quad (33)$$

Учитывая условие нормировки, получим

$$q_\nu = \left(\frac{H_{10}^2}{8\pi} \right) q(\nu). \quad (34)$$

Знание вероятности переходов позволяет вычислить мнимую часть магнитной проницаемости, которой пропорциональна амплитуда сигнала:

$$\chi'' = \frac{2N_0\mu^2 (J(J+1) - m(m\pm 1))}{3kTJ^2(2J+1)} \frac{\nu}{\Delta\nu}, \quad (35)$$

где N_0 — число резонирующих ядер в 1 см^3 , μ — магнитный момент, ν — резонансная частота, $\Delta\nu$ — ширина линии. Данное выражение справедливо при отсутствии эффекта насыщения, наблюдающегося при больших амплитудах радиочастотного поля. В силу того, что χ'' пропорционально коэффициенту поглощения, интенсивности сигналов ЯКР измеряют в см^{-1} . Обычно интенсивности бывают порядка 10^{-10} см^{-1} . Таким образом, изучение формы линий, их интенсивностей, а также изучение релаксационных процессов тесно связаны между собой.

Наибольший интерес представляет изучение ширин линий ЯКР различных изотопов в одном и том же соединении. В работе⁹⁸ была изучена ширина линий ЯКР Cl^{35} и Cl^{37} в хлоратах бария, натрия и калия. Наблюдавшиеся амплитуды сигналов хорошо объяснялись естественной распространенностью изотопов хлора. Амплитуда радиочастотного поля выбиралась достаточно малой, чтобы избежать дополнительного уширения, которое в четыре раза превосходит соответствующее уширение в ядерном магнитном резонансе. В изученных хлоратах отношение ширин линий изотопов хлора приблизительно совпадало с отношением их магнитных моментов, что указывает на то обстоятельство, что ширина линий в данных соединениях определяется в основном диполь-дипольными взаимодействиями ядер. В такого рода соединениях, используя формулы Абрагама и Камба¹, можно оценить величину межъядерных расстояний. В работе¹¹⁸ аналогичные исследования производились в броматах; было показано, что ширина линий там также определяется в основном магнитными диполь-дипольными взаимодействиями ядер, так как $\Delta\nu(\text{Br}^{79})/\Delta\nu(\text{Br}^{81}) = 0,94$, а отношение их магнитных моментов 0,92. Вклад спин-решеточной релаксации в ширину линии не превышал 0,1 кГц при средней ширине 4 кГц.

4. ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТЫ КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Как форма, так и положение линий ЯКР зависят от характера внутрикристаллических полей; поэтому изучение чисто квадрупольных спектров позволяет делать заключения о структуре кристалла. При изменении температуры происходит смещение и изменение ширины линий. Уширение линии при изменении температуры, как правило, является следствием натяжений и зависит от приготовления и истории образца. Частота ЯКР является функцией термодинамического состояния твердого тела. Если зависимостью от давления практически часто

можно пренебречь, то температурный ход изменения частоты ЯКР достаточно резко выражен, имея один порядок величины с изменениями колебательных частот кристаллической решетки. Уже в ранних экспериментах по наблюдению ЯКР исследовалась зависимость частоты от температуры в дихлорэтилене⁶⁹. В дальнейшем теория температурной зависимости была разработана Байером²⁰, который учел вращательные качания ядер, приводящие к усреднению градиента электрического поля. Теория Байера была обобщена и конкретизирована в работах^{126, 161, 171}, где производился учет и других видов колебаний кристаллической решетки. Таким образом, исследование температурной зависимости частот ЯКР позволяет сделать заключение о характере решеточных колебаний. Частоты решеточных колебаний могут быть определены и путем наблюдения спектров комбинационного рассеяния. Однако для получения таких спектров обычно требуются достаточно однородные монокристаллы, тогда как для наблюдения ЯКР можно использовать порошкообразные образцы. Метод ЯКР, конечно, не может конкурировать с комбинационными спектрами малых частот в отношении объема получаемой информации, поскольку он позволяет оценить лишь среднюю величину решеточных частот. Однако он применим и в тех случаях, когда метод комбинационных спектров не дает результатов (для интенсивно окрашенных образцов или при неактивности колебательных частот решетки в этом виде спектров).

Наличие решеточных колебаний, как было отмечено выше, приводит к усреднению градиента электрического поля. Если $\xi_i^0 \cos \omega_i t$ — нормальная координата решетки, то резонансная частота соответствующего спинового перехода может быть записана как

$$\nu = \nu_0 \left[1 - \frac{3}{4} \sum_i (\xi_i^0)^2 A_i \right]. \quad (36)$$

Здесь A_i обозначает $A_i = \alpha_i - \frac{2}{3} \delta_{ii}$, где α_i и δ_{ij} — коэффициенты в следующих выражениях:

$$\begin{aligned} \theta &= \sum_i \alpha_i \xi_i + \dots, \\ q &= q_0 \left(1 + \sum_i \beta_i \xi_i + \sum_{ij} \delta_{ij} \xi_i \xi_j + \dots \right). \end{aligned} \quad (37)$$

Приравниваем энергию колебательного движения к средней энергии соответствующего гармонического осциллятора, т. е.

$$\frac{1}{2} \omega_i^2 (\xi_i^0)^2 = \hbar \omega_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1} \right). \quad (38)$$

Отсюда следует, что соотношение между частотой ЯКР и температурой будет

$$\nu = \nu_0 \left[1 - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{\omega_i^2} \hbar \omega_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right) - 1} \right) \right], \quad (39)$$

где ω_i — собственная частота i -го колебания решетки, а

$$\nu_0 = \frac{e Q q_0 \frac{3}{2} (2m_z - 1)}{2J(2J - 1)}.$$

Данная формула учитывает волны Дебая и межмолекулярные колебания.

Для волн Дебая член в сумме (39) имеет вид

$$-\frac{3}{2} \left(\frac{\bar{A}}{\langle m_a c^2 \rangle_{\text{ср}}} \right) 9kT \left(\frac{T^3}{T_D^3} \right) \int_0^{\frac{T_D}{T}} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x^3 dx, \quad (40)$$

где \bar{A} — постоянная, m_a и c — атомная масса и скорость распространения акустических волн в кристалле, T_D — характеристическая температура Дебая.

Если эксперименты не проводятся при слишком низких температурах, то можно разбить решеточные колебания на низкочастотные и высокочастотные в зависимости от того, больше они или меньше, чем $\omega_M = kT_M/\hbar$, где T_M — низшая температура, использованная в эксперименте. Для температур, превосходящих температуру Дебая, акустические волны Дебая можно отнести к низкочастотным. Тогда уравнение (39) можно переписать в виде

$$\nu = \nu_0 \left\{ 1 - \frac{3}{2} kT \sum_1^M \frac{A_i}{\omega_i^2} - \frac{\hbar^2}{8kT} \sum_1^M A_i + \Omega(T) \right\}, \quad (41)$$

где

$$\Omega(T) = -\frac{3}{2} \sum_{i=M+1}^N \frac{A_i}{\omega_i^2} \hbar \omega_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right); \quad (42)$$

$\Omega(T)$ представляет собой вклад высокочастотных колебаний в ν . Благодаря присутствию фактора $1/\omega_i$ в членах суммы высокочастотные члены вносят значительно меньше, чем низкочастотные, и ими поэтому часто можно пренебрегать. Если мы предполагаем, что $\Omega(T) = 0$, то можно написать уравнение (41) в виде

$$\nu = \left(a + b'T + \frac{c'}{T} \right) = a \left(1 + bT + \frac{c}{T} \right), \quad (43)$$

где $a = \nu_0 = \frac{eQq_0}{2J(2J-1)} \left(3m_z - \frac{3}{2} \right)$, $b = -\frac{3}{2} kM \left\langle \frac{A}{\omega^2} \right\rangle_{\text{ср}}$, $c = -\frac{\hbar^2}{8k} M \langle A \rangle_{\text{ср}}$. Эти уравнения являются основными в анализе температурной зависимости частоты ЯКР. Они же могут объяснить и зависимость от давления. Величина a прямо пропорциональна q_0 — статической величине главного значения тензора градиента электрического поля. Величина b не может быть так просто интерпретирована в случае молекулярных или дебаевских решеточных колебаний, так как A_i не имеет простого описания в общем случае. Однако для некоторых типов колебаний (движение оси q вокруг перпендикулярной оси) A_i^{-1} есть момент инерции относительно оси колебаний. Следует подчеркнуть, что a , b и c являются также и функциями объема. Поэтому наблюдение температурного изменения ν требует знания и объемного изменения частоты. Рассмотрим, например, идеальную ионную решетку. Предположим, что все межатомные расстояния изменяются, как $V^{1/3}$, где V — объем кристалла. В данном случае q_0 будет пропорционально V , а параметр асимметрии неизменен. С другой стороны, q_0 в молекулярном кристалле не зависит от объема. Однако известно, что величина квадрупольной связи в молекулярной решетке на 10% меньше, чем в свободной молекуле. Сжатие молекулярного кристалла увеличивает гибридизацию межмолекулярных связей путем связывания соседних молекул, что и является

причиной уменьшения q_0 с уменьшением объема. Большинство твердых тел, конечно, обнаруживает промежуточное поведение между этими предельными случаями.

При наличии двух вращательных качаний вокруг взаимно перпендикулярных осей температурный коэффициент определяется выражением

$$\frac{1}{\nu_0} \left(\frac{d\nu}{dT} \right) = \frac{3k}{8\pi^2} \left[\frac{e^{\frac{h\nu_a}{kT}}}{I_x \nu_a^2} + \frac{e^{\frac{h\nu_b}{kT}}}{I_y \nu_b^2} \right], \quad (44)$$

где ν_a и ν_b — частоты вращательных качаний, I_x и I_y — моменты инерции относительно осей, перпендикулярных направлению квадрупольной связи. Данное уравнение показывает, что величина температурного коэффициента уменьшается при увеличении частоты вращательных качаний. Данное обстоятельство использовалось в⁹⁹ для оценки величины частот вращательных качаний в хлоратах с одновалентным и двухвалентным металлом.

Зависимость частоты ЯКР от температуры исследовалась в ряде работ^{46, 63, 64, 66, 72, 84, 99, 126, 162, 171}. Высказывались предположения, что данная зависимость может быть использована для измерения низких температур с высокой степенью точности, так как измерение температуры сводится к измерению частоты ЯКР. В настоящее время такой термометр построен²². Свойства термометра основаны на зависимости от температуры частоты ЯКР Cl^{35} в поликристаллическом KClO_3 . Термометр позволяет измерять температуры в интервале от 10°K до 300°K . Точность измерения температуры $\pm 0,002^\circ$ при 273°K и $\pm 0,004^\circ$ при 77°K . В качестве образца использовался химически чистый хлорат калия, что позволило наблюдать очень узкие линии поглощения. Градуировка термометра была выполнена по первичным температурным стандартам. Ядерный квадрупольный термометр обладает следующими свойствами:

- 1) высокая чувствительность при определении абсолютных значений температуры;
- 2) простота и точность настройки;
- 3) отсутствие температурного гистерезиса;
- 4) возможность измерения температур в широком интервале. Подобные установки, несомненно, могут широко использоваться на практике.

В⁶⁶ исследована температурная зависимость квадрупольной связи хлора в твердых производных бензола. Для ортодихлорбензола наблюдались разрывы непрерывности кривых зависимости частоты ЯКР от температуры, являющиеся следствием фазовых переходов. В^{21, 126} изучена зависимость частоты квадрупольного резонанса от давления. Давление изменялось от 1 до 104 атмосфер. Установлено изменение частоты с повышением давления.

В некоторых соединениях⁷⁰ был обнаружен температурный коэффициент обратного знака, т. е. частота ЯКР увеличивалась с повышением температуры. Теория Байера, не учитывавшая объемных эффектов, не в состоянии объяснить положительный температурный коэффициент. Правда, иногда положительный температурный коэффициент обусловлен наличием побочных валентностей. В этом случае можно придумать объяснение, не противоречащее теории Байера. Но в большинстве случаев явление обуславливается все же ярко выраженными объемными эффектами, которые компенсируют байеровский член в температурной зависимости.

5. ЗЕЕМАН-ЭФФЕКТ В КВАДРУПОЛЬНОМ РЕЗОНАНСЕ

Зееман-эффект в ЯКР возникает при наложении на образец небольшого магнитного поля, которое вызывает расщепление, меньше, чем расстояние между уровнями чисто квадрупольной энергии.

Если данное расщепление превосходит чисто квадрупольное расщепление, то наблюдается ЯМР, расщепленный квадрупольными взаимодействиями. Исследования ЯКР в монокристаллах при одновременном наложении слабого магнитного поля представляют значительный интерес для структурной химии, так как при этом могут быть сделаны далеко идущие заключения о кристаллической структуре.

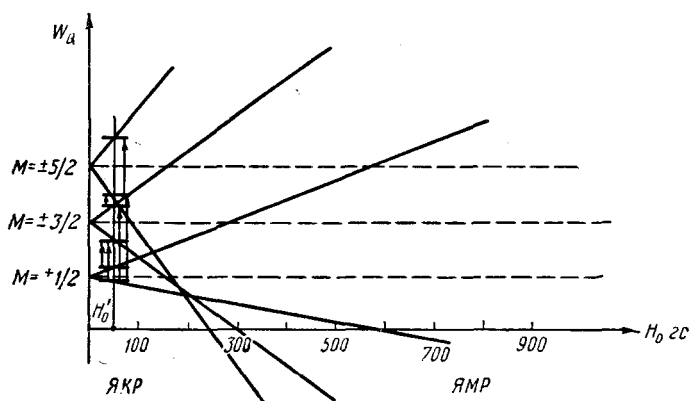


Рис. 8. Уровни квадрупольной энергии при наложении магнитного поля.

Исследования зееман-эффекта ЯКР производились в большом количестве работ 23, 24, 53, 65, 67, 125, 133, 137, 154, 155, 156, 157, 163–165.

В простейшем случае теория явления может быть построена без затруднений. Для изолированного квадрупольного ядра следует написать

$$W_Q = -\frac{\mu H_0 m}{J} + \frac{eQq_{zz} [3m^2 - J(J+1)]}{4J(2J-1)}, \quad (45)$$

где μ — магнитный момент ядра, H_0 — величина внешнего магнитного поля, m — магнитное квантовое число, J — спин ядра, eQq_{zz} — величина квадрупольной связи в единицах частоты.

Эта формула остается справедливой, если магнитное поле направлено вдоль оси симметрии градиента электрического поля, а радиочастотное поле амплитуды $2H_{10}$ перпендикулярно к H_0 . На рис. 8 изображены уровни квадрупольной энергии, расщепленные магнитным взаимодействием. При наложении магнитного поля возникает постоянная добавка $-\frac{\mu H_0}{J} m$. Для $m = \pm 1/2$ она будет $\mp \mu H_0/J$, а для $m = \pm 3/2$ она равна $\mp 3\mu H_0/2J$ и т. д., в силу чего мы имеем линейное возрастание добавки с увеличением величины магнитного поля.

В ЯКР для наблюдения зеемановского расщепления применяются небольшие поля порядка 100 гаусс, снимающие двухкратное вырождение уровней квадрупольной энергии и приводящие к возникновению компонент спектра, симметричных относительно нулевого уровня. В 134, 169, 170 рассмотрен вопрос о переходе ЯКР в ЯМР. На рис. 8 видно, что в области больших магнитных полей мы имеем ЯМР, расщепленный

квадрупольными взаимодействиями, тогда как по мере уменьшения магнитного поля происходит переход в область чисто квадрупольных спектров.

В работах ^{24, 67} рассматривался более сложный случай, когда параметр асимметрии отличен от нуля. Расчет проводился с использованием теории возмущений, и была построена теория зеемановского расщепления чисто квадрупольных уровней для полуцелого спина в форме, которая может быть применена для любого градиента электрического поля.

Изучение расщепления линий ЯКР в магнитном поле позволяет определить параметр асимметрии для спина $3/2$, что имеет большое практическое значение, учитывая, что другими методами он определен быть не может. В данном случае расщепление оказывается зависящим от ориентации магнитного поля по отношению к главной оси градиента электрического поля кристалла. Естественно, что такая методика требует применения монокристаллических образцов; в поликристаллах мы будем наблюдать лишь уширение линий ЯКР, ибо там монокристаллики ориентированы совершенно хаотически.

Анализ линий ЯКР, расщепленных магнитным взаимодействием, в монокристаллах для выбранного направления магнитного поля позволяет определить ориентацию главных осей градиента электрического поля вблизи резонирующих ядер, что делает возможным получение необходимых сведений о структуре.

Теоретическая разработка данных вопросов была связана с значительными вычислительными трудностями. При малых отклонениях от цилиндрической симметрии, как уже было отмечено выше, применялась теория возмущений. В случае параметра асимметрии, равного нулю, нулевое расщепление наблюдается, когда магнитное поле направлено под углом 90° по отношению к оси градиента электрического поля. Если же параметр асимметрии отличен от нуля, то величина угла между магнитным полем и главной осью градиента электрического поля кристалла зависит от азимутального угла. Наибольшее значение угла для нулевого расщепления наблюдается, когда магнитное поле расположено в плоскости xz (θ_x), наименьшее — в плоскости yz (θ_y). Поэтому техника снятия зависимости расщепления линий ЯКР от углов позволяет определить направление главных осей градиента электрического поля, а также и кристаллографических осей. Подобная методика дает возможность находить наибольший и наименьший угол для нулевого расщепления (θ_y и θ_x), что позволяет вычислить параметр асимметрии для спина $3/2$ по формуле

$$\eta = \frac{3(\sin^2 \theta_x - \sin^2 \theta_y)}{\sin^2 \theta_x + \sin^2 \theta_y}. \quad (46)$$

Иногда параметр асимметрии удается определить и методом ЯМР, расщепленного квадрупольным взаимодействием. Так, в ¹¹⁵ наблюдался ЯМР Na^{23} в монокристалле $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. По величине расщепления и зависимости от угла поворота кристалла по отношению к внешнему магнитному полю был определен параметр асимметрии, оказавшийся в данном случае равным 0,334.

Однако подобные исследования могут быть проведены лишь при малых величинах квадрупольной связи, так как при больших значениях потребовалось бы применение огромных магнитных полей.

Методика чисто квадрупольного резонанса позволяет локализовать положение протонов в кристаллах, хотя квадрупольный резонанс от протонов, безусловно, невозможен. При наличии протонов в образце имеет место дополнительное дублетное расщепление каждой линии квадрупольного резонанса в случае наложения на образец небольшого магнитного поля. В работе ¹³³ наблюдалось смещение всех зеемановских компонент

квадрупольного спектра, линейное по отношению к увеличению магнитного поля от 21 до 160 эс, в то время как дублетное расщепление, обусловленное взаимодействием с протонами, оставалось постоянным.

Это расщепление наблюдалось при всех углах поворота кристалла, исключая 90° , в силу того, что протон создает в точке, где находится квадрупольное ядро, локальное магнитное поле

$$H_{\text{лок}} = \frac{\mu}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (47)$$

обращающееся в нуль при определенных значениях θ . Следовательно, в этом случае локальное поле протонов является причиной внутреннего зееман-эффекта. Наблюдение данного явления позволило локализовать положение протонов в подистой кислоте HIO_3 ¹³³. Результаты структурного анализа монокристалла HIO_3 методом ЯКР сравнивались с данными, полученными из дифракции лучей Рентгена и дифракции нейтронов. Было определено расстояние I—H, оказавшееся равным $2,33 \pm 0,02$ Å, а также определено положение группы IO_3 . В настоящее время наблюдение зеемановского расщепления линий ЯКР широко используется при исследовании структур кристаллов.

Следует отметить, что изучение расщеплений линий ЯКР в магнитном поле явилось новым методом структурного анализа, который в ряде случаев может дать весьма ценные результаты и дополнить сведения о структуре, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа, нейтронографии и ядерного магнитного резонанса. Большая простота экспериментальной установки и быстрота получения и обработки результатов делают метод ЯКР особенно ценным, учитывая, что точность определения межъядерных расстояний не уступает при данном методе точности, достигаемой при использовании вышеупомянутых методик.

6. ПРИМЕНЕНИЕ КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ГРАДИЕНТОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В КРИСТАЛЛАХ

При изложении основных теоретических вопросов мы уже частично упоминали о ряде работ, в которых производились исследования, представляющие интерес для химиков и кристаллографов. Здесь мы остановимся более подробно на результатах основных экспериментов.

Ядерный квадрупольный резонанс— это, по сути дела, единственный метод, позволяющий изучить распределение потенциала электрических зарядов в кристаллических твердых телах, по той причине, что квадрупольные ядра являются теми пробными зарядами, которые дают возможность измерить этот потенциал.

Учитывая, что незначительные структурные и химические изменения объекта исследования приводят к огромным сдвигам частоты ЯКР по сравнению с ЯМР, трудно переоценить значение данного метода для химии. Эта область исследования пока еще находится лишь в начальной стадии своего развития, но уже полученные результаты представляют большой интерес. Первые работы по квадрупольному резонансу^{2, 3, 4, 11, 16, 19, 23, 33, 34, 48, 55, 72, 74, 76, 77, 78, 109, 128, 129, 143, 145} были направлены главным образом на точные измерения величин квадрупольных связей в ряде веществ. В настоящее время методом ЯКР получены сведения о большом числе ядер: Cl^{35} , Cl^{37} , Br^{79} , Br^{81} , I^{127} , Sb^{121} , Sb^{123} , As^{75} , Cu^{63} , Cu^{65} , N^{14} , B^{10} , B^{11} и т. д. Наиболее полные сведения о частотах содержатся в¹³². В таблице приведены данные по частотам поглощения^{73, 138, 171} в наиболее подробно исследованных объектах. Данные вещества удобно использовать при налаживании установки для наблюдения ЯКР. В настоящее

время методом ЯКР исследовано уже несколько сотен соединений хлора, сурьмы, иода, меди, брома и азота. Методика ЯКР позволяет измерять величину квадрупольной связи eQq_{zz} , зависящей от ядерных и молекулярных свойств исследуемого объекта. Если у ядра имеется один электрон, то он создает в точке, где находится ядро, потенциал

$$V = \frac{e}{r}, \quad (48)$$

где e —заряд электрона, r —расстояние от электрона до центра ядра. Тогда

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{e(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3}. \quad (49)$$

Для вычисления градиента электрического поля молекулы нужно данное выражение усреднить по орбите электронов:

$$q_i = \frac{e \int \psi_i \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right) \psi_i^* d\tau}{\int \psi_i \psi_i^* d\tau}, \quad (50)$$

где ψ_i —атомные волновые функции. Теоретический расчет представляет значительные трудности. Он может быть произведен лишь при ряде упрощающих предположений:

- 1) в расчет принимаются только электроны на валентных оболочках, так как заполненные оболочки сферически симметричны;
- 2) s -электроны не влияют на величину q ;
- 3) если все три p -орбиты атома равномерно заполнены, то их суммарный эффект равен нулю;
- 4) при наличии несбалансированных p -электронов на валентных оболочках можно пренебречь влиянием всех остальных электронов.

Если удастся оценить величину q_{zz} , то знание квадрупольной связи позволяет вычислить квадрупольный момент ядра. Вычисление q_{zz} для некоторых случаев производилось в ¹⁵, ²⁶, ⁴⁴, ^{158–160}. Когда квадрупольный момент определен уже другим методом, знание величины квадрупольной связи позволяет решить обратную задачу, т. е. вычислить величину градиента электрического поля кристалла. Возникновение новых химических связей оказывает значительное влияние на величину градиента электрического поля молекулы. Измерение величин квадрупольных связей и параметров асимметрии позволяет определить характер химической связи. ЯКР в настоящее время используется для изучения степени ионности связей, для изучения типов и степеней гибридизации. Частичный характер ионности ковалентных связей изменяет распределение зарядов между атомами и оказывает косвенное влияние вследствие изменений величины экранирования ядра. s -орбиты характеризуются отсутствием квадрупольной связи, в то время как p -орбита обладает максимальным значением квадрупольной связи. Допустим, что N_x , N_y , N_z —соответствующее количество электронов на каждой из трех p -орбит. Тогда количество несбалансированных p -электронов будет

$$U_p = \frac{N_x + N_y}{2} - N_z. \quad (51)$$

Отсюда

$$q_{zz} = U_p q_0, \quad (52)$$

где q_0 —доля, вносимая одним несбалансированным p -электроном. Количество несбалансированных p -электронов может быть подсчитано при ряде упрощающих предположений. Пусть галогидный атом образует

Таблица

Вещество	Изотоп	Температура, °C	Частота резонанса в Мгц	Сигнал/шум	Ширина линии в кГц
p-C ₆ H ₄ Cl ₂	Cl ³⁵	27,4	34,23324±0,00025	15	1,43
	Cl ³⁷		26,97952±0,00025	5	1,40
	Cl ³⁵	16,9	34,29402±0,00025	12	1,38
	Cl ³⁷		27,02771±0,00025	4	1,23
	Cl ³⁵	0,3	34,34609±0,00025	12	
	Cl ³⁷		27,06887±0,00025	4	
	Cl ³⁵	-195	34,77540±0,00025	19	
	Cl ³⁷		27,40811±0,00025	4	2,74
	Cl ³⁵	25,5	19,17496±0,00050	10	2,28
	Cl ³⁷		15,11125±0,00025	3	
	Cl ³⁵	0,6	19,19916±0,00050	10	2,92
	Cl ³⁷		15,13058±0,00025	3	
	Cl ³⁵	-195	19,30468±0,00050	12	3,56
	Cl ³⁷		15,21522±0,00025	4	
SbCl ₃	Cl ³⁵	25,5	20,40739±0,00050	4	
	Cl ³⁷		16,08146±0,00025	1,5	
	Cl ³⁵	0,6	20,47433±0,00050	4	
	Cl ³⁷		16,13457±0,00025	1,5	
	Cl ³⁵	-195	20,90767±0,00050	4	
	Cl ³⁷		16,47790±0,00025	2	
	Sb ¹²¹	31,07	58,07831	5	5,18
			112,49849	3	8,07
	Sb ¹²³		37,33261	5	5,32
		0,8	67,72563	3	
			58,37421	5	7,08
			112,87532	3	5,53
		23,8	37,62624	5	6,13
	Sb ¹²³		67,92500	3	
	Cl ³⁵		29,92864±0,00050	9	0,57
NaClO ₃	Cl ³⁷	0,4	23,58894±0,00025	3	0,52
	Cl ³⁵		30,02468±0,00050	15	1,35
	Cl ³⁷	-195	23,66998±0,00025	4	1,13
	Cl ³⁵		30,63017±0,00025	20	1,87
	Cl ³⁷	-195	24,14228±0,00025	4	1,07
	Cl ³⁵		34,02341±0,00025	8	5,44
CH ₃ Cl C ₂ H ₂ Cl ₂	Cl ³⁷	-195	26,81552±0,00025	2	
	Cl ³⁵		35,9862±0,0008	8	2,6
	Cl ³⁷	31,04	28,3646±0,0008	2	
	Sb ¹²¹		48,35638	5	9,23
			95,87212	5	14,00
	Sb ¹²³		29,84304	3	11,15
			58,05708	3	

Продолжение

Вещество	Изотоп	Темпе- рату- ра. °C	Частота резонанса в Мгц	Сиг- нал/шум	Ширина линии в кгц	
SbBr ₃	Sb ¹²¹	0,4	48,65959	5	14,32	
			96,44099	5	10,14	
	Sb ¹²³		30,04807	3	12,29	
			58,39938	3	11,53	
			44,33480	3	9,89	
Sb ₂ S ₃	Sb ¹²¹	30,75	88,66300	3		
			Sb ¹²³	26,91568	3	
	53,81785			2		
	Sb ¹²¹			44,80731	5	11,16
			89,60674	3		
	Sb ¹²³		0,2	27,20256	3	
				54,39268	2	

одинарную связь, дополняющую его количество электронов до полной восьмерки. Если связь образована лишь с помощью *p*-орбит и не имеет ионного характера, то $N_x = N_y = 2$, $N_z = 1$ и $U_p = 1$. В молекуле хлора $U_p = 0,99$, что указывает на *p*-характер связи практически без ионного оттенка. Значение квадрупольной связи на один несбалансированный *p*-электрон было измерено Джакерино и Кингом¹³⁹:

$$eQq_0 = -109,74 \text{ Мгц.}$$

Допустим, что α — процентное содержание *S*-связи, а β — вес связи ионного типа. Тогда

$$U_p = (1 - \beta)(1 - \alpha). \quad (53)$$

Таким образом, увеличение степени ионности и *S*-характера связи приводит к уменьшению частоты квадрупольного резонанса, поэтому измерение квадрупольных связей в молекулярных кристаллах позволяет судить о степени участия отдельных структур.

Исследованию характера связей посвящено большое количество работ^{51, 61, 94, 95, 100, 117, 119, 130, 129, 137, 144, 151, 168}. В¹³⁷ производилось изучение типа гибридизации связей хлора в ряде соединений. Измерялся параметр асимметрии и частота поглощения. Наблюдаемые квадрупольные частоты экстраполировались к нулевой температуре для уменьшения влияния колебаний решетки. Учитывая, что

$$\left. \begin{aligned} eQq_{zz} &= -\left(\frac{\alpha}{2} - \beta\right) eQq_0, \\ eQq_{yy} &= -\left(\frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{2}\right) eQq_0, \\ eQq_{xx} &= \left(\alpha - \frac{\beta}{2}\right) eQq_0, \\ \eta &= \frac{\beta}{2\alpha - \beta}, \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

удалось выяснить характер участия отдельных простейших структур в образовании связей. В работе¹⁰² был изучен ЯКР в пяти хлоратах. Строгая интерпретация наблюдаемых частот ЯКР, как уже отмечалось,

является затруднительной, так как вычисление градиента электрического поля связано с расчетами многоэлектронных систем при неизвестном типе и степени гибридизации связей. Учитывая, что величина квадрупольной связи в хлоратах значительно меньше $109,74 \text{ Мгц}$, можно было сделать вывод о частичной ионности и S -гибридизации связей хлора; d -гибридизация, как правило, не играет существенной роли. Был произведен учет влияния формы пирамиды ClO_3^- на частоту ЯКР в хлоратах. Действительно, хлор образует три связи с атомами кислорода. Вычислим градиент электрического поля, приходящийся на одну связь. Для простоты будем считать, что параметр асимметрии равен нулю, т. е. выберем тензор связи в виде

$$q_{z'z'} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (55)$$

Учитывая изменение тензора при повороте оси z' , получим средний градиент поля от трех связей вдоль оси симметрии пирамиды ClO_3^- :

$$q_{zz} = \frac{3}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) q_{z'z'}, \quad (56)$$

где θ — угол между направлением $\text{Cl}-\text{O}$ и осью симметрии пирамиды, $q_{z'z'}$ — градиент электрического поля, приходящийся на одну связь. Формула (56) позволила вычислить по наблюдаемой частоте поглощения величину градиента электрического поля, вносимого отдельной связью. Необходимо отметить, что фактор $\frac{3}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$ при $\theta = 54^\circ 44'$ обращается в нуль; в силу аналогичной причины ЯКР в перхлоратах может наблюдаться только при очень низких частотах. В хлорате натрия расстояние атома хлора от плоскости O_3 равно $0,48 \text{ \AA}$, а среднее расстояние $\text{Cl}-\text{O}$ $1,48 \text{ \AA}$, отсюда $q_{zz} = -1,02 q_{z'z'}$. В хлорате калия расстояние атома хлора от плоскости O_3 равно $0,50 \text{ \AA}$ и среднее расстояние $\text{Cl}-\text{O}$ $1,48 \text{ \AA}$. Поэтому $q_{zz} = -0,99 q_{z'z'}$.

Таким образом градиент электрического поля в хлоратах является отрицательной величиной. Если не учитывать изменения $q_{z'z'}$, то для отношения частот в хлоратах натрия и калия получалось значение, близкое к экспериментально наблюдаемому, а именно $1,03$. Аналогичный расчет для хлората бария привел к $q_{zz} = -1,00 q_{z'z'}$. Учитывая указанное, можно было сделать вывод, что основной вклад в градиент электрического поля вблизи ядер хлора в хлоратах вносится ближайшим окружением.

Принимая во внимание, что градиенты электрического поля пирамиды и отдельной связи близки друг к другу, можно было оценить количество несбалансированных p -электронов, приходящихся на связь, прямо из исходных данных. Учет воздействия более удаленных атомов приводил к значительным трудностям.

Если ЯКР изучается в одном и том же соединении на разных изотопах, то можно определить с большой степенью точности отношение их квадрупольных моментов. Так, в 131 было измерено отношение квадрупольных моментов изотопов иода по данным ЯКР в SnI_4 :

$$\frac{eQ(I^{129})}{eQ(I^{127})} = 0,7011213 \pm 0,00015.$$

В работах^{29, 75} произведено измерение отношения квадрупольных моментов изотопов галлия:

$$\frac{eQ(\text{Ga}^{69})}{eQ(\text{Ga}^{71})} = 1,5867 \pm 0,0004.$$

Аналогичные измерения проделаны для изотопов хлора¹²⁷, изотопов меди⁹⁹, изотопов сурьмы¹⁷¹ и т. д.

Значительное число исследований посвящено влиянию химизма на частоту квадрупольного резонанса. Ливингстон¹³⁰ изучал ЯКР в хлор-производных метана. Была обнаружена тонкая структура линий ЯКР, обусловленная неэквивалентным положением ядер в кристаллической решетке. В этом случае квадрупольная связь (равная удвоенному значению частоты) вычислялась как среднее значение нескольких величин. При исследовании температурной зависимости во всех случаях наблюдалось возрастание частоты с понижением температуры. Постепенная замена атомов водорода на хлор в метане приводила к плавному увеличению квадрупольной связи приблизительно на 4,5 Мгц на один атом хлора. Аналогично полная замена атомов водорода на F в CH_3Cl , CH_2Cl_2 и CHCl_3 приводит к увеличению связи в среднем на 2,9 Мгц. При замене водорода на галоген связь хлор-углерод становится менее ионной по своему характеру в силу поляризации электроотрицательным галогеном, что и приводит к возрастанию частоты ЯКР. В работе³⁵ изучен резонанс Cl^{35} в пяти хлорбензолах с различным числом атомов хлора. Установлено, что частота резонанса увеличивается пропорционально увеличению числа ядер хлора в молекуле. Подобные же исследования производились для иода в ряде иодо-замещенных метанов¹⁰⁹. В большом количестве работ удавалось наблюдать тонкую структуру ЯКР, обусловленную неэквивалентными положениями резонирующих ядер в кристаллической решетке^{3, 4, 17, 31, 34, 39, 62, 74, 84, 111, 130, 173, 174, 178}. В некоторых случаях (например, в треххлористой сурьме) появление тонкой структуры, по-видимому, не может быть объяснено неэквивалентностью положения атомов хлора в кристаллической решетке. Ряд работ^{65, 168} посвящен изучению сопряженности и двоевязности связей.

Значительный интерес представляет также изучение влияния примесей на градиент электрического поля в кристаллах. В^{68, 179} изучались твердые растворы парадихлорбензола в ряде изоморфных соединений. Было установлено, что интенсивность линии ЯКР уменьшается при увеличении количества примеси, как

$$A = A_0 \exp(-NC), \quad (57)$$

где C — молярная концентрация примеси, N — характеристическое число, представляющее собой количество резонирующих ядер, взаимодействующих с одной молекулой примеси. Определение характеристических чисел для разных соединений позволило сделать заключение об объеме, занимаемом молекулой примеси в кристалле. В работе¹⁷⁹ изучался твердый раствор парадихлорбензола в парадибромбензоле. Для наблюдения явления ЯКР применялась нестационарная методика^{29, 30, 43, 56, 57, 107, 110}, когда радиочастотное поле наложено на образец в форме импульсов и наблюдается явление спинового эха. Было установлено, что время спин-решеточной релаксации не зависит от состава образца. Однако T_2^* уменьшается очень быстро от $3,1 \cdot 10^{-4}$ в чистом парадихлорбензоле до $0,15 \cdot 10^{-4}$ сек в образце с 20 молярными процентами парадибромбензола. Таким образом, основным эффектом является уширение линии поглощения за счет возникновения нарушений в электрическом градиенте вблизи ядер хлора.

Мы также изучали твердые растворы сурьмы в бензоле и хлористом калии. Образцы SbCl_3 запаивались в вакууме в пробирки с отро-стками, содержащими определенные количества примеси, вводившиеся затем в образец. Смесь треххлористой сурьмы с KCl или C_6H_6 расплав-лялись феном или в специальной печи. Были исследованы твердые растворы с KCl до 22%, а с C_6H_6 — до 8%. Установлено, что бензолу соответствует большее характеристическое число.

Проведенное выше краткое рассмотрение основных приложений квадрупольного резонанса показывает, что данная методика представ-ляет значительный интерес для химика, занимающегося вопросами обра-зования химических связей. Учитывая незначительные материальные затраты, требующиеся для налаживания аппаратуры, можно сказать, что методика ЯКР может быть практически освоена в каждой лабо-ратории. Широкий круг вопросов, которые могут быть разрешены с помощью ядерного квадрупольного резонанса, делает этот метод весьма перспективным. Поэтому дальнейшее развитие исследований в данном направлении, несомненно, позволит разрешить ряд проблем, связанных с теорией твердого тела.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Abragam A., Kambe K., Phys. Rev. **91**, 894 (1953).
2. Allen H. C., J. Phys. Chem. **57**, № 5, 501 (1953).
3. Allen H. C., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 6074 (1952).
4. Allen H. C., Bull. Amer. Phys. Soc. **27**, № 3, 51 (1952).
5. Andrew E. R., Phys. Rev. **91**, 425 (1953).
6. Andrew E. R., Nuclear Magnetic resonance, Cambridge, 1955.
7. Ayant Y., Compt. rend. **236**, 198 (1953).
8. Ayant Y., Buyle-Bodin M., Lurcat F., Compt. rend. **237**, 1511 (1953).
9. Ayant Y., Compt. rend. **233**, 949 (1951).
10. Ayant Y., Compt. rend. **236**, 1553 (1953).
11. Ayant Y., Buyle-Bodin M., Compt. rend. **236**, 800 (1953).
12. Ayant Y., Ann. de Phys. **10**, 487 (1955).
13. Ayant Y., J. phys. et radium **17**, 338 (1956).
14. Bak B., Hansen-Nygaard L., Zeits. f. Elektrochem. **61**, 895 (1957).
15. Bassompierre A., Discuss. Faraday Soc., № 13, 260 (1955).
16. Bassompierre A., Compt. rend. **236**, 799 (1953).
17. Barnes R. G., Hultsch R. A., Phys. Rev. Lettrs. **1**, № 7, 227 (1958).
18. Barnes R. G., Smith W. V., Phys. Rev. **93**, 95 (1954).
19. Barnes R. G., Miller O. B., Woaten F. O., J. Chem. Phys. **22**, 946 (1954).
20. Bayer H. Zeits. f. Phys. **130**, 227 (1951).
21. Benedek, Blombergen, Kushida, Bull. Am. Phys. Soc. **1**, 11 (1956).
22. Benedek G. B., Kushida T., Rev. Sci. Instr. **28**, 92 (1957).
23. Beneit H., Buyle-Bodin M., Compt. rend. **238**, 671 (1954).
24. Bersohn R., J. Chem. Phys. **20**, 1505 (1952).
25. Bersohn R., Bull. Amer. Phys. Soc. **1**, № 4, 2181 (1956).
26. Bersohn R., J. Chem. Phys. **29**, № 2, 326 (1958).
27. Bloch F., Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
28. Bloom M., Gutowsky M. S., McCall D. W., Powles I. G., Phys. Rev. **93**, 920 (1954).
29. Bloom M., Phys. Rev. **94**, 1396 (1954).
30. Bloom M., Norberg R. E., Phys. Rev. **93**, 638 (1954).
31. Bray P. J., Ring, J. Chem. Phys. **21**, 2226 (1953).
32. Bray P. J., Phys. Rev. **94**, 767 (1954).
33. Bray P. J., J. Chem. Phys. **22**, 950 (1954).
34. Bray P. J., Esteva D., J. Chem. Phys. **22**, 570 (1954).
35. Bray P. J., Bersohn R., J. Chem. Phys. **25**, 813 (1956).
37. Bray P. J., Keefe G., Barnes R. G., Bull. Am. Phys. Soc. **1**, 11 (1956).
38. Bray P. J., Keefe G. O., Barnes R. G., J. Chem. Phys. **25**, 792 (1956).
39. Bray P. J., Saul Moskowitz, Hooper H. O., Barnes R. G., Segel S. L., J. Chem. Phys. **28**, № 1, 99 (1958).
40. Braunstein R., Phys. Rev. **107**, 1195 (1957).

41. Brown L., Parker P. M., Phys. Rev. 100, 1764 (1955).
42. Brown L. C., Williams D., Phys. Rev. 95, 1110 (1954).
43. Buchta I. C., Gutowsky H. S., Woessner D. E., Rev. Sci. Instr. 29, 55 (1958).
44. Burns G., Bull. Amer. Phys. Soc. 3, № 2, 147 (1958).
45. Buyle-Bodin M., Onde Electr. 35, 485 (1955).
46. Buyle-Bodin M., Arch. Sci. 10, 280 (1957).
47. Buyle-Bodin M., Ann. de Phys. 10, 533 (1955).
48. Buyle-Bodin M., Dautreppe D., Compt. rend. 233, 1101 (1951).
49. Casabella P. A., Bray P. J., Bull. Amer. Phys. Soc. 1, № 1, 215 (1956).
50. Casabella P. A., Bray P. J., Bull. Amer. Phys. Soc. 3, № 1, 21 (1958).
51. Casabella P. A., Bray P. J., J. Chem. Phys. 28, 1182 (1958).
52. Casabella P. A., Bray P. J., Bull. Amer. Phys. Soc. 2, 225 (1957).
53. Cohen M. H., Phys. Rev. 96, 1278 (1954).
54. Cornwell C. D., Yamasaki R. S., J. Chem. Phys. 27, 1060 (1957).
55. Cotts R. M., Knight W. D., Phys. Rev. 96, 1285 (1954).
56. Das T. P., Roy D. K., Proc. Roy. Soc. A231, 244 (1955).
57. Das T. P., Saha A. K., Phys. Rev. 98, 516 (1955).
58. Das T. P., Bersohn R., Phys. Rev. 102, 733 (1956).
59. Das T. P., Roy D. K., Ghosh Roy S. K., Phys. Rev. 104, 1568 (1956).
60. Das T. P., J. Chem. Phys. 27, 1 (1957).
61. Dailey B. P., Discuss. Faraday Soc. 19, 255 (1955).
62. Dailey B. P., J. Phys. Chem. 57, 490 (1953).
63. Dautreppe D., Dreyfus B., Soutif M., Compt. rend. 238, 2309 (1954).
64. Dautreppe D., Onde Electr. 35, 487 (1955).
65. Dean C., Bull. Amer. Phys. Soc. 27, 32 (1952).
66. Dean C., Pound R. V., J. Chem. Phys. 20, 195 (1952).
67. Dean C., Phys. Rev. 96, 1053 (1954).
68. Dean C., Lindstrand E., J. Chem. Phys. 24, 1114 (1956).
69. Dehmelt H. G., Krüger H., Naturwiss. 37, 111 (1950).
70. Dehmelt H. G., Naturwiss. 37, 398 (1950).
71. Dehmelt H. G., Zeits. f. Phys. 130, 356 (1951).
72. Dehmelt H. G., Krüger H., Zeits. f. Phys. 129, 401 (1951).
73. Dehmelt H. G., Krüger H., Zeits. f. Phys. 130, 385 (1951).
74. Dehmelt H. G., J. Chem. Phys. 21, 380 (1953).
75. Dehmelt H. G., Phys. Rev. 92, 1240 (1953).
76. Dehmelt H. G., Zeits. f. Phys. 134, 642 (1953).
77. Dehmelt H. G., Phys. Rev. 91, 313 (1953).
78. Dehmelt H. G., Robinsohn H. G., Gordy W., Phys. Rev. 93, 480 (1954).
79. Dehmelt H. G., Amer. J. Phys. 22, 110 (1954).
80. Dehmelt H. G., Discuss. Faraday Soc. 19, 263 (1955).
81. Depireux J., Duchesne J., Nature 181, 759 (1958).
82. Dreyfus B., Dautreppe D., Compt. rend. 243, 1517 (1956).
83. Dreyfus B., Dautreppe D., Arch. Sci. 10, 285 (1957).
84. Duchesne J., Monfils A., J. Chem. Phys. 22, 562 (1954).
85. Duchesne J., Monfils A., Depireux J., Compt. rend. 243, 144 (1956).
86. Duchesne J., Monfils A., Depireux J., Compt. rend. 243, 256 (1956).
87. Duchesne J., Monfils A., Garson J., Physica 9, 816 (1956).
88. Duchesne J., J. Chem. Phys. 25, 368 (1956).
89. Emshwiller M., Hahn E. L., Bull. Am. Phys. Soc. 3, 318 (1958).
90. Федин Э. И., Вестник АН СССР 7, 79 (1958).
91. Федин Э. И., Семин Г. К., Радиотехника и электроника 4, 127 (1959).
92. Ферми Э., Молекулы и кристаллы, ИЛ, М., 1947.
93. Foley H. M., Sternheimer R. M., Tyscke D., Phys. Rev. 93, 734 (1954).
94. Goldstein J. H., Livingston R., J. Chem. Phys. 19, 1013 (1951).
95. Gordy W., J. Chem. Phys. 19, 972 (1951).
96. Гречишкин В. С., ЖЭТФ, 35, 364 (1958).
97. Гречишкин В. С., ЖЭТФ, 34, 902 (1958); Soviet Physics 34 (7), 625 (1958).
98. Гречишкин В. С., ЖЭТФ 36 (2) (1959).
99. Гречишкин В. С., ПТЭ 2, 31 (1959).
100. Гречишкин В. С., Вестник ЛГУ, 10, 14 (1959).
101. Гречишкин В. С., Вестник ЛГУ 16 (1959).
102. Гречишкин В. С., ЖЭТФ (в печати).
103. Gutowsky H. S., Woessner D. E., Phys. Rev. Letters 1, 6 (1958).
104. Gutowsky H. S., Williams G. A., Phys. Rev. 105, 464 (1957).
105. Grosf G. M., Buck P., Lichten W., Rabi I. I., Phys. Rev. Letters 1, 214 (1958).

106. Hagiwara S., Kato K., Abe Y., Minematsu M., J. Phys. Chem. 12, 1166 (1957).
107. Hahn E. L., Herzog B., Phys. Rev. 93, 639 (1954).
108. Hamlen R. P., Koski W. S., J. Chem. Phys. 25, 360 (1956).
109. Hatten J., Rollin B. V., Trans. Farad. Soc. 50, 358 (1954).
110. Herzog B., Hahn E. L., Phys. Rev. 103, 148 (1956).
111. Hisao N., Sumio S., J. Chem. Phys. 27, 602 (1957).
112. Hon J. F., Bray P. J., Phys. Rev. 110, 624 (1958).
113. Hopkins N. J., Rev. Sci. Instr. 20, 401 (1949).
114. Yoshitaka K., Thujimura A., Imaeda J., J. Chem. Phys. 27, 603 (1957).
115. Itoh I., Kusaka R., Imaeda J., J. Phys. Soc. Japan 9, 209 (1954).
116. Itoh I., Kusaka R., J. Phys. Soc. Japan 9, 434 (1954).
117. Itoh I., Kambe K., J. Phys. Soc. Japan 12, 763 (1957).
118. Koi J., J. Phys. Soc. Japan 12, 49 (1957).
119. Kojima S., Ogawa S., Hagiwara S., Abe Y., Minematsu M., J. Phys. Soc. Japan 11, 964 (1956).
120. Kojima S., Ogawa M., Minematsu M., Tanaka M., J. Phys. Soc. Japan 13, 446 (1958).
121. Knight W. D., Hewitt R. R., Pomerantz M., Phys. Rev. 104, 271 (1956).
122. Kopfermann H., Physica 17, 386 (1951).
123. Kopfermann H., Kernmomente, 1956.
124. Коршунов А. В., ДАН 74, 386 (1951).
125. Krüger H., Zeits. f. Phys. 130, 371 (1951).
126. Kushida T., Benedek G. B., Bloembergen N., Phys. Rev. 104, 1364 (1956).
127. Livingston R., Phys. Rev. 82, 289 (1951) (A).
128. Livingston R., Phys. Rev. 82, 289 (1951) (B).
129. Livingston R., J. Chem. Phys. 19, 803 (1951).
130. Livingston R., J. Phys. Chem. 57, 496 (1953).
131. Livingston R., Zeldes H., Phys. Rev. 90, 609 (1953).
132. Livingston R., Zeldes H., Table of Eigenvalues for Pure Quadrupole Spectra, Report ORNL-1913, Oak Ridge National Laboratory, July 13 (1955).
133. Livingston R., Zeldes H., J. Chem. Phys. 26, 351 (1957).
134. Lamarche C., Volkoff G. M., Canad. J. Phys. 31, 1010 (1953).
135. Lösche A., Kerninduction, Berlin, 1957.
136. Lurcat F., J. phys. et radium 19, 713 (1958).
137. Meal H., J. Chem. Phys. 24, 1011 (1956).
138. Ogawa S., J. Phys. Soc. Japan 12, 1105 (1957).
139. Орвилл-Томас У., Успехи химии 6, 731 (1958); Quart. Revs. 11, 162 (1957).
140. Pound R. V., Phys. Rev. 79, 685 (1950).
141. Powell R. S., Lichtenstein R. M., Bull. Am. Phys. Soc. 3, 144 (1958).
142. Proctor W. G., Tanttila W. H., Phys. Rev. 98, 1854 (1955).
143. Robinsohn H. G., Dehmelt H. G., Gordy W., Phys. Rev. 89, 1305 (1953).
144. Robinsohn H. G., Dehmelt H. G., Gordy W., J. Phys. Chem. 22, 511 (1954).
145. Robinsohn H. G., Phys. Rev. 100, 1731 (1955).
147. Robinsohn H. G., Rev. Sci. Instr. 27, 163 (1956).
148. Robinsohn H. G., Canad. J. Phys. 35, 1344 (1957).
149. Schuster N., Rev. Sci. Instr. 22, 254 (1951).
150. Segel S. L., Lutz B. L., Phys. Rev. 98, 1183 (1955).
151. Segel S. L., Barnes R. G., Bray P. J., J. Chem. Phys. 25, 1286 (1956).
152. Seiden J., J. Phys. et radium 17, 876 (1956).
153. Shimomura K., Kushida T., Inoue N., Imaeda J., J. Chem. Phys. 22, 350 (1954).
154. Shimomura K., J. Chem. Phys. 25, 1298 (1956).
155. Shimomura K., J. Phys. Soc. Japan 12, № 6, 657 (1957).
156. Shimomura K., J. Phys. Soc. Japan 12, № 12, 1386 (1957).
157. Shimomura K., J. Phys. Soc. Japan 12, № 6, 652 (1957).
158. Sternheimer R., Phys. Rev. 80, 102 (1950).
159. Sternheimer R., Foley H., Phys. Rev. 92, 1460 (1953).
160. Sternheimer R., Foley H., Phys. Rev., 102, № 3, 731 (1956).
161. Скрипов Ф. И., Материалы 10 Совещания по спектроскопии, Львов, 1956.
162. Tatsuzaki I., Yokozawa Y., J. Phys. Soc. Japan, 12, 802 (1957).
163. Terman F. W., Scott T. A., Bull. Amer. Phys. Soc., 3, № 1, 23 (1958).
164. Ting Yu, Manning E., Williams D., Phys. Rev. 92, 1581 (1953).
165. Tsukada K., J. Phys. Soc. Japan 11, № 9, 956 (1956).

166. Van Kranendonk I., *Physica* **20**, 781 (1954).
 167. Van Wageningen, De Boer J., *Physica* **18**, 369 (1952).
 168. Venkateswarlu P., Iaseja T. S., *Proc. Ind. Acad. Sci.* **A44**, № 2, 72 (1956).
 169. Volkoff G. M., *Canad. J. Phys.* **31**, 820 (1953).
 170. Volkoff G. M., Lamarche G., *Canad. J. Phys.* **32**, 493 (1954).
 171. Wang T., *Phys. Rev.* **99**, 566 (1955).
 172. Weber M. J., Hahn E. L., *Bull. Amer. Phys. Soc.* **3**, 324 (1958).
 173. Weatherly T. L., Davidson E. H., Williams Q., *J. Chem. Phys.* **21**, 761 (1953).
 174. Weatherly T. L., Williams Q., *J. Chem. Phys.* **21**, 2073 (1953).
 175. Weatherly T. L., Williams Q., *J. Chem. Phys.* **22**, 958 (1954).
 176. Watkins G. D., Pound R. V., *Phys. Rev.* **85**, 1062 (1952).
 177. Веселов М. Г., *Элементарная квантовая теория атомов и молекул*, Гостехиздат, М. 1955.
 178. Williams Q., Weatherly T., *J. Chem. Phys.* **22**, 572 (1954).
 179. Woessner D. E., Gutowsky H. S., *J. Chem. Phys.* **27**, 1072 (1957).
 180. Вукс М. Ф., *ЖЭТФ* **7**, № 2, 270 (1937).
-