

ЯДЕРНЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС

B. С. Гречишкін и Н. Е. Айнбіндер

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	597
II. Уровни энергии и частоты ЯСР	601
§ 1. Уровни энергии для спинов резонирующих ядер 1 или $3/2$	601
§ 2. Уровни энергии ЯСР для спина $5/2$	606
III. Относительные интенсивности линий ЯСР	607
§ 1. Относительные интенсивности зеемая-компонент в ЯКР	607
§ 2. Обобщенные уравнения ЯСР	608
§ 3. Относительные интенсивности линий ЯСР для спинов 1 или $3/2$	609
§ 4. Относительные интенсивности линий ЯСР для спина $5/2$	618
IV. Зависимость частот поглощения от температуры и теория ядерной спин-решеточной релаксации	619
V. Методика эксперимента	625
VI. Экспериментальные значения констант квадрупольного взаимодействия	627
Цитированная литература	635

I. ВВЕДЕНИЕ

Первые эксперименты по изучению ядерных квадрупольных взаимодействий в кристаллах были выполнены в 1950 г., когда Паунд¹ подробно изучил некоторые особенности расщепления линий ядерного магнитного резонанса за счет постоянных квадрупольного взаимодействия, а Демельт и Крюгер² наблюдали поглощение радиоволн в нулевом магнитном поле. Эти две основополагающие работы определили дальнейшее развитие исследований. Одно из возникших направлений относилось к случаю больших постоянных квадрупольного взаимодействия и слабых магнитных полей (так называемый ядерный квадрупольный резонанс), другое — к случаю сильных магнитных полей и малых квадрупольных связей (ядерный магнитный резонанс, расщепленный квадрупольными взаимодействиями). В течение почти 8 лет как развитие теории, так и экспериментальные работы относились к этим направлениям, причем были достигнуты существенные результаты, сделавшие эти методы новым видом структурного анализа монокристаллов. Как по ядерному квадрупольному резонансу (особенно в нулевом магнитном поле), так и по ядерному магнитному резонансу, расщепленному квадрупольными взаимодействиями, были опубликованы десятки и сотни работ. В случае ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) энергию магнитного взаимодействия с внешним магнитным полем H_0 можно считать возмущением по сравнению с квадрупольной энергией, поэтому, используя теорию возмущений, удается сравнительно легко вычислить уровни энергии, их зависимость от углов между направлением H_0 и главными осями тензора градиента электрического поля кристалла. Аналогично строится теория и для ядерного магнитного резонанса (ЯМР), однако в этом случае возмущением является

энергия квадрупольного взаимодействия. Подробное обсуждение всех вопросов, связанных с этими направлениями, можно найти в литературе. Так, например, ЯКР посвящены обзоры Гречишикина ³, Даса и Хана ⁴, Семина и Федина ⁵. Изучению квадрупольных эффектов в ЯМР посвящен обзор Коена и Райфа ⁶, кратко эти вопросы разбираются в книгах Эндрю ⁷ и Лёше ⁸.

Однако в 1958 г. ^{9,10} выполнены расчеты и проведены эксперименты для случая, когда квадрупольные и магнитные взаимодействия одного порядка. Можно ввести безразмерный параметр $R = 4\mu H_0/eQq_{zz}$, где eQq_{zz} — постоянная квадрупольной связи, μ — магнитный момент ядра. Очевидно, что для $R \ll 1$ и $R \gg 1$ осуществляется ЯКР и ЯМР соответственно. Случай $R \sim 1$ получил название ядерного спинового резонанса (ЯСР).

Учитывая, что эксперименты в слабых и сильных полях *) достаточно хорошо описаны в нашей литературе, мы коснемся их лишь кратко, сосредоточив основное внимание на промежуточных полях. Отметим, что в зарубежной литературе подобный обзор отсутствует, хотя в настоящее время теоретический и экспериментальный материал уже достаточно велик.

Чтобы сделать дальнейшее изложение более понятным, остановимся кратко на квадрупольных эффектах в ядерном магнитном резонансе и зееман-эффекте в ЯКР. Ядра со спином, большим $1/2$, могут обладать, кроме магнитного дипольного момента, еще и электрическим квадрупольным моментом, который является мерой отклонения формы ядра от сферической. Такие ядра, взаимодействуя с внутрикристаллическими электрическими полями, при наложении постоянного магнитного поля могут давать сложную картину спектра. Этот вопрос был впервые исследован в работе Паунда ¹. Паунд показал, что если градиент электрического поля обладает осевой симметрией, то резонансный спектр в монокристалле расщепляется за счет квадрупольных эффектов на $2J$ компонент, где J — спин ядра. Например, для резонанса ядра $\text{Na}^{23} (J=3/2)$ в монокристалле NaNO_3 наблюдался триплет в сильном магнитном поле, причем в NaNO_3 расщепление достигало десятков килогерц, что значительно большие диполь-дипольной ширины линии. Используя теорию возмущений первого порядка, легко получить следующее выражение для частот спектра:

$$\nu_{m \rightarrow m-1} = \nu_0 + \frac{3eQq_{zz}(2m-1)}{8J(2J-1)} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (1)$$

где m — магнитное квантовое число, $\nu_0 = \frac{\mu}{J} H_0$ — частота ЯМР при отсутствии квадрупольных эффектов, eQq_{zz} — постоянная квадрупольной связи, μ — магнитный момент ядра, J — спин ядра, θ — угол между осью симметрии электрического поля и направлением внешнего магнитного поля H_0 . Паунд измерял расщепление между центральной и боковой компонентами в зависимости от θ и нашел, что для $\text{NaNO}_3 \Delta\nu = 83,5 (3 \cos^2 \theta - 1)$ кгц. Отсюда $\frac{1}{4} eQq_{zz} = 83,5$ кгц.

Аналогичные исследования были проделаны и в Al_2O_3 для ядер $\text{A}^{27} (J=5/2)$. В этом случае наблюдалась 5 компонент спектра. При изменении θ центральная компонента спектра также смещалась, что было обусловлено эффектами второго порядка (расщепление составляло 25 % центральной частоты, и теория возмущений первого порядка уже несправедлива). Однако в работе Паунда рассматривался только случай аксиально симметричного градиента электрического поля, что сравнительно редко встречается на практике. Поэтому Волков построил теорию для более общего

*) Слабыми называются магнитные поля, когда $4\mu H_0 \ll eQq_{zz}$, соответственно — сильными, когда $4\mu H_0 \gg eQq_{zz}$.

случаю произвольной симметрии электрического поля¹¹. Метод Волкова позволяет определить направление главных осей градиента электрического поля относительно главных осей кристалла, измерить eQq_{zz} и $\eta = \frac{q_{xx}-q_{yy}}{q_{zz}}$ — параметр асимметрии, где q_{xx} , q_{yy} и q_{zz} — компоненты тензора градиента электрического поля кристалла. В этом методе в кристалле выбираются три произвольные взаимно перпендикулярные оси X , Y , Z . Пусть X имеет направляющие косинусы λ_i , $Y - \mu_i$, $Z - \nu_i$ по отношению к главным осям тензора градиента электрического поля. Из рассмотрения симметрии кристаллической решетки часто удается одну из главных осей тензора градиента электрического поля кристалла совместить с осью кристалла. Если H_0 направлять поочередно перпендикулярно осям X , Y или Z и каждый раз осуществлять вращение кристалла вокруг направления H_0 , то теория возмущения первого порядка дает для расщепления $2\Delta\nu$ между двумя компонентами спектра, обусловленными переходами $m \rightarrow m-1$ и $-(m-1) \rightarrow -m$, следующее выражение:

$$2\Delta\nu = A + B \cos 2\theta + C \sin \theta, \quad (2)$$

где для случая вращения кристалла вокруг оси x

$$\left. \begin{aligned} A_x &= 2k \left[\frac{1}{2} - \frac{3}{2} \lambda_3^2 + \frac{1}{2} \eta (\lambda_2^2 - \lambda_1^2) \right], \\ B_x &= 2k \left[\frac{3}{2} (\mu_3^2 - \nu_3^2) + \frac{1}{2} \eta (\mu_1^2 - \nu_1^2 - \mu_2^2 + \nu_2^2) \right], \\ C_x &= 2k [-3\mu_3\nu_3 + \eta (\mu_2\nu_2 - \mu_1\nu_1)], \\ k &= eQq_{zz} \left[\frac{3(2m-1)}{8J(2J-1)} \right], \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

m — самое большое магнитное квантовое число.

Можно показать, что

$$\left. \begin{aligned} A_x + A_y + A_z &= 0, & A_z - B_z &= A_x + B_x, \\ A_y - B_y &= A_z + B_z, & A_x - B_x &= A_y + B_y. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Выполнив все три вращения, легко получить все коэффициенты A , B и C . Отсюда, решая системы алгебраических уравнений (3), получим все структурные параметры.

Возможности этого метода были продемонстрированы на примере сподумена $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ¹¹.

Для случая резонанса ядра $\text{Li}^7(J=3/2)$ в этом кристалле было получено:

$$\begin{aligned} \eta &= 0,793, & |k| &= 18,9 \text{ кг} \cdot \text{с}, & eQq_{zz} &= 75,6 \text{ кг} \cdot \text{с}, \\ \lambda_1 &= -0,074, & \lambda_2 &= 0,997, & \lambda_3 &= 0,020, \\ \mu_1 &= 0,746, & \mu_2 &= 0,042, & \mu_3 &= 0,665, \\ \nu_1 &= 0,662; & \nu_2 &= 0,065; & \nu_3 &= -0,747, \end{aligned}$$

причем ось X совпадала с осью b моноклинного сподумена ($C_y = C_z = 0$), а направление, перпендикулярное осям b и c , взято за ось Z , тогда ось a лежала между Y и Z .

Расчеты возмущений высших порядков были проведены, кроме Волкова¹¹, еще и Берсоном¹³. Эти расчеты также получили экспериментальное подтверждение для резонанса $\text{Al}^{27}(J=5/2)$ в сподумене^{14,15}.

Метод Волкова в настоящее время получил наибольшее распространение, поскольку в этом методе частоты выражаются как функции угла вращения в декартовой системе координат.

В методе Итоха и сотрудников¹⁶ используются углы Эйлера. Этот метод более сложен, чем метод Волкова, не обладая перед последним преимуществами в точности определения постоянных. Практически метод Итоха был применен лишь для тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, резонанс $\text{Na}^{23}(J=3/2)$), тогда как метод Волкова, кроме сподумена, применялся и для других объектов, например для случая резонанса $\text{B}^{11}(J=3/2)$ в керните $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷, для Al^{27} в HBeAlSiO_5 ¹⁸ и т. д.

Наконец, Браун и Вильямс^{19, 20} анализировали спектр $\text{Be}^9(J=3/2)$ в берилле $\text{Be}_3\text{AlSi}_6\text{O}_{18}$. Однако их метод позволял получить результаты лишь для случая, когда магнитное поле H_0 параллельно главным осям.

Корнфельд и Леманов²¹ изучали интенсивность сателлитов в смешанных кристаллах $\text{NaNO}_3 - \text{AgNO}_3$ как функцию содержания AgNO_3 . Они показали применимость модели критической сферы (см., например,³) и определили ее радиус, который оказался равным 13 \AA^*). Таким образом, интенсивности сателлитов основной линии характеризуют степень порядка в кристалле, что можно использовать для изучения твердых растворов или пластически деформированных кристаллов²².

Леманов²³, например, изучал в кристаллах каменной соли влияние упругой деформации на линию поглощения Na^{23} и определил компоненты тензора, связывающего упругую деформацию решетки с градиентом электрического поля.

Мы не будем рассматривать здесь многочисленные результаты, полученные в сильных полях, поскольку их можно найти в другом месте⁶.

Остановимся теперь кратко на тех данных, которые были получены в слабых магнитных полях (ЯКР). Теория зееман-эффекта в ЯКР для случая $\eta=0$ была впервые разработана Берсоном¹³, который также пользовался методами теории возмущений. Дин²⁴ специально обсуждал случай спина $3/2$. Коен²⁵ произвел численные расчеты для спинов $5/2, 7/2, 9/2$.

Было получено следующее выражение для уровней энергии:

$$E_{\pm m} = E_{\pm m}(0) \pm \frac{\gamma h H_0}{2} [a_m^2 \cos^2 \theta + (b_m^2 + c_m^2 + 2b_m c_m \cos 2\varphi) \sin^2 \theta]^{1/2}, \quad (5)$$

где $E_{\pm m}(0)$ — значение энергии при $H_0 = 0$, γ — гиromагнитное отношение ядра, m — магнитное квантовое число,

$$\left. \begin{aligned} a_m &= 2m, \\ b_{1/2} &= J + \frac{1}{2}, \quad b_m = 0 \quad \left(\text{для } m > \frac{1}{2} \right), \\ c_{1/2} &= -c_{3/2} = -\left(J - \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) \frac{\eta}{6}, \\ c_m &= 0 \quad \left(\text{для } m > \frac{3}{2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Отсюда для частот переходов можно получить

$$\omega = \omega_Q (m_1 \xrightarrow{\leftarrow} m_2) \pm \frac{\gamma H_0}{2} ([m_1] \pm [m_2]), \quad (7)$$

где

$$[m] = [a_m^2 \cos^2 \theta + (b_m^2 + c_m^2 + 2b_m c_m \cos 2\varphi) \sin^2 \theta]^{1/2}. \quad (8)$$

Таким образом, для $J=3/2$ наблюдаются две пары линий. Одна из этих пар, с большим расщеплением ($\gamma H_0 ([m_1] + [m_2])$), называется β -парой,

^{*)} Критической сферой называется такой объем кристалла вокруг примеси, в котором резонирующие ядра испытывают воздействие примесного иона так, что их частоты смещаются за пределы резонансной линии.

а пара с меньшим расщеплением — α -парой. Из выражения (7) видно, что α -пара становится синглетом при $[m_1]=[m_2]$ (рис. 1). Для переходов $^1/2 \leftarrow ^3/2$ область нулевого расщепления зависит от углов θ и ϕ и образует конус вокруг оси Z . Угол отклонения H_0 от оси Z для нулевого расщепления имеет максимальное значение в XZ -плоскости и минимальное значение в плоскости YZ , где X, Y, Z — главные оси тензора градиента электрического поля. Поэтому, используя метод конуса нулевого расщепления²⁴, удается определить направления осей X, Y и Z . Знание же θ_0 в двух плоскостях ($\theta_0(\phi=0^\circ)$ и $\theta_0(\phi=90^\circ)$) позволяет вычислить параметр асимметрии

$$\eta = 3 \frac{\sin^2 \theta_0(0^\circ) - \sin^2 \theta_0(90^\circ)}{\sin^2 \theta_0(0^\circ) + \sin^2 \theta_0(90^\circ)}. \quad (9)$$

Соотношения (7)–(9) применялись для структурного анализа некоторых монокристаллов. Отметим, что ядерный спиновый резонанс в порошках обычно наблюдать не удается, так как там спектр размазан в широкой области.

В работах^{7–9} изучался зееман-эффект в ЯКР на Cl^{35} в монокристалле NaClO_3 , что позволило сделать структурные определения. Этим методом было изучено около 20 кристаллов. Более подробное обсуждение зееман-эффекта в ЯКР можно найти в⁴.

Таким образом, разработка теории в случае как сильных, так и слабых магнитных полей была связана с использованием теории возмущений. Если eQq_{zz} достаточно велико (например, для органических соединений хлора), то при современных возможностях (достижимые магнитные поля) не удается осуществить случай ЯМР, расщепленного квадрупольными взаимодействиями. В этом случае удобно использовать метод слабых магнитных полей. Однако для средних величин eQq_{zz} можно, изменения величину магнитного поля, плавно проследить переход ЯКР в ЯМР, и наоборот. Как будет показано ниже, в промежуточной области наблюдается ряд интересных явлений, например пересечение уровней энергии, что можно использовать для структурных определений.

В настоящем обзоре мы изложим в основном результаты для промежуточных магнитных полей, где теория возмущений уже не может быть использована, что в значительной степени усложняет задачу. Отметим, что область промежуточных полей очень кратко обсуждалась в^{3,4,6}.

II. УРОВНИ ЭНЕРГИИ И ЧАСТОТЫ ЯСР

§ 1. Уровни энергии для спинов резонирующих ядер 1 или $^3/2$

Рассмотрим некоторые теоретические результаты для промежуточных магнитных полей, когда теория возмущений не может быть использована. Если параметр асимметрии $\eta=0$, а магнитное поле лежит в плоскости XZ , то решение задачи не представляет особого труда²⁹. В случае произвольного η и произвольного направления H_0 по отношению к главным осям тензора градиента электрического поля вычисления значительно

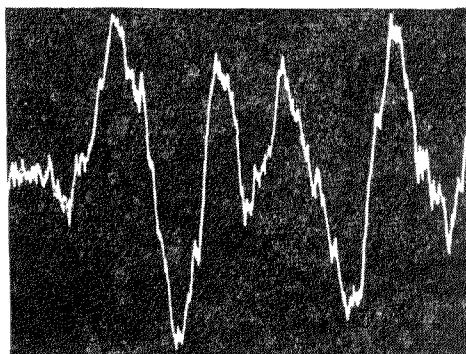


Рис. 1. Спектр ЯКР Cl^{35} в монокристалле β - n - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

усложняются³⁰. Мы не будем обсуждать методику получения спинового гамильтониана, поскольку она подробно описана в обзорах^{4, 6}, а приведем его вид, полученный в³⁰:

$$\mathcal{H} = \frac{eQq_{zz}}{4J(2J-1)} \left[(3I_z^2 - I^2) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] - g\beta H_0 \left(I_z \cos \theta + \frac{I_+ + I_-}{2} \sin \theta \cos \varphi + \frac{I_+ - I_-}{2j} \sin \theta \sin \varphi \right), \quad (10)$$

где I_z, I_+, I_- — операторы проекций механического момента ядра I , g — ядерный гиромагнитный фактор, β — ядерный магнетон, θ — угол между направлением H_0 и осью Z , φ — азимутальный угол.

Матричные элементы механического момента могут быть вычислены по формулам^{31, 32}

$$\left. \begin{aligned} (m | I_z | m) &= m, \\ (J, m | I^2 | J, m) &= J(J+1), \\ (J, m | I_{\pm}^2 | J, m \mp 2) &= [(J \pm m)(J \pm m - 1)(J \mp m + 1)(J \mp m + 2)]^{1/2}, \\ (J, m | I_{\pm} | J, m \mp 1) &= [(J \pm m)(J \pm m + 1)]^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Если $J=1$, то матрица гамильтониана (10) запишется в виде

$$eQq_{zz} \begin{pmatrix} a & b & c \\ b & d & e \\ e & c & f \end{pmatrix} \quad (12)$$

с элементами

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{1}{4} - \frac{R}{4} \cos \theta, & d &= \frac{1}{4} + \frac{R}{4} \cos \theta, \\ b &= \frac{\eta}{4}, & e &= -\frac{R}{4\sqrt{2}} (\sin \theta \cos \varphi - j \sin \theta \sin \varphi), \\ c &= -\frac{R}{4\sqrt{2}} (\sin \theta \cos \varphi + j \sin \theta \sin \varphi), & f &= -\frac{1}{2}, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где $R = 4\mu H_0/eQq_{zz}$, μ — магнитный момент ядра. Строки и столбцы матрицы (12) соответствуют значениям магнитного квантового числа $m=+1, -1, 0$. Параметр R может принимать значения от 0 до ∞ . Чтобы найти уровни энергии ЯСР, следует диагонализовать матрицу, т. е. решить определитель третьего порядка. Если использовать электронную вычислительную технику, то решение подобной задачи для конкретных объектов исследования не представляет труда. Однако в некоторых случаях задача может быть решена точно. Для спинов резонирующих ядер $J=1$ или $J=3/2$ это можно сделать, если магнитное поле параллельно одной из главных осей тензора градиента электрического поля X, Y или Z . Для спина $J=1$ можно получить³⁰:

1) Если $\theta=0, \varphi=0$, то решение секулярного уравнения записывается в виде

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \left(\frac{1}{4} \pm \frac{1}{4} \sqrt{\eta^2 + R^2} \right) eQq_{zz}, \\ \lambda_3 &= -\frac{1}{2} eQq_{zz}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

2) Аналогично для $\theta=\pi/2, \varphi=0$

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \left(-\frac{1-\eta}{8} \pm \frac{1}{8} \sqrt{(3+\eta)^2 + 4R^2} \right) eQq_{zz}, \\ \lambda_3 &= \left(\frac{1}{4} - \frac{\eta}{4} \right) eQq_{zz}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

3) При $\theta = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$ получим

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \left(-\frac{1+\eta}{8} \pm \frac{1}{8} \sqrt{(3-\eta)^2 + 4R^2} \right) eQq_{zz}, \\ \lambda_3 &= \left(\frac{1}{4} + \frac{\eta}{4} \right) eQq_{zz}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

В мочевине $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ $eQq_{zz} = 3,5 \text{ Мгц}$ для N^{14} ($J=1$) и $\eta = 0,324$ ^{30, 33}. Результаты численных расчетов для этого соединения приведены на рис. 2. Как будет ясно из дальнейшего изложения, в данном случае возможны переходы между любыми парами уровней. Частота $\nu_{3,1}$ увеличивается по мере возрастания R , а $\nu_{3,2}$ уменьшается (см. рис. 2, a). Это позволяет

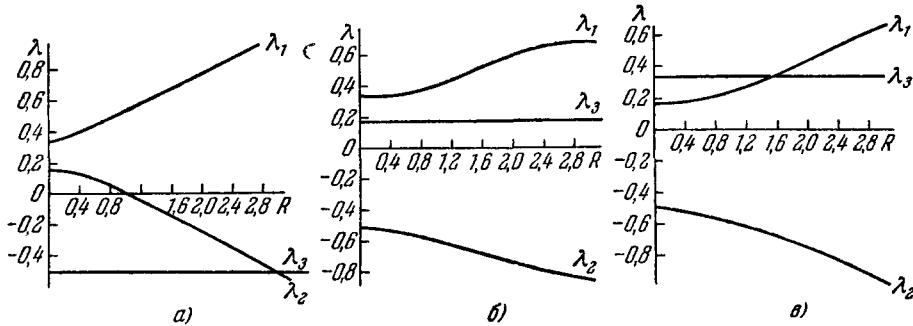


Рис. 2. Уровни энергии ЯСР в монокристалле мочевины (резонанс N^{14}).

$$a) \theta = 0, \varphi = 0; b) \theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = 0; c) \theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = \frac{\pi}{2}.$$

наблюдать явление совпадения частот $\nu_{3,1}$ и $\nu_{3,2}$ с частотой $\nu_{2,1}$, $\nu_{3,1} = \nu_{2,1}$ при $R = \sqrt{1-\eta^2}$ или при $H_0 = \frac{eQq_{zz}}{4\mu} \sqrt{1-\eta^2}$. Однако этот случай трудно изучить экспериментально. Более простой случай равенства $\nu_{3,1} = \nu_{2,1}$, который осуществляется при $R = \sqrt{9-\eta^2}$ (точка пересечения уровней) или при $H_0 = \frac{eQq_{zz}}{4\mu} \sqrt{9-\eta^2}$. При этом должна наблюдаться одиночная линия на частоте $\nu_{2,1} = \frac{3}{2} eQq_{zz}$ ($\sim 5,2 \text{ Мгц}$). Измерение частоты $\nu_{2,1}$ в этой точке позволяет измерить параметр асимметрии η и постоянную квадрупольной связи

$$\eta = \sqrt{9 - \left(\frac{6\mu H_0}{\nu_{2,1}} \right)^2}. \quad (17)$$

В мочевине при $H_0 = 450$ э одна из частот ядерного резонанса становится равной частоте резонанса протонов. Это уравнивание частот систем различных уровней должно привести к стимулированию спин-спинового взаимодействия протонов и ядер азота. Такая система аналогична двум радиотехническим контурам, которые настраиваются на одинаковую частоту. В этом случае следует ожидать «перекачки» энергии от одной системы ядерных спинов к другой. Поскольку время спин-решеточной релаксации ядер азота короче времени релаксации протонов (за счет квадрупольных эффектов), произойдет сокращение времени релаксации ядер водорода. Эти вопросы мы рассмотрим ниже. В случае $\theta = \pi/2, \varphi = \pi/2$ пересечение уровней λ_1 и λ_3 возникает в точке $R = \sqrt{2\eta^2 + 6\eta}$. Таким образом, положение точек пересечения однозначно определяется величиной параметра асимметрии, что можно использовать для определения этой величины. В последнем случае (рис. 2, c) пересечение уровней для мочевины

возникает в магнитном поле ~ 4170 э. При этом должен наблюдаться синглет на частоте $v=3,479$ MHz .

Если $J=3$, этот случай также представляет практический интерес (резонанс ядер B^{10}). При $H_0=0$ легко получить замкнутые формулы для произвольного параметра асимметрии:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= -\frac{1}{10} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{5}{3} \eta^2} \right), \\ \lambda_2 &= \frac{1-\eta}{20} - \sqrt{\frac{1}{150} (6 + 3\eta + \eta^2)}, \\ \lambda_3 &= \frac{1+\eta}{20} - \sqrt{\frac{1}{150} (6 - 3\eta + \eta^2)}, \\ \lambda_4 &= 0, \\ \lambda_5 &= -\frac{1}{10} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{5}{3} \eta^2} \right), \\ \lambda_6 &= \frac{1-\eta}{20} + \sqrt{\frac{1}{150} (6 + 3\eta + \eta^2)}, \\ \lambda_7 &= \frac{1+\eta}{20} + \sqrt{\frac{1}{150} (6 - 3\eta + \eta^2)}. \end{aligned} \right\} \quad (17a)$$

Здесь все уровни энергии выражены в единицах eQq_{zz} .

Если спин резонирующих ядер равен $3/2$, то матрица гамильтониана (10) записывается в виде

$$eQq_{zz} \begin{pmatrix} a & e & f & 0 \\ e & c & g & f \\ h & i & d & e \\ 0 & h & e & b \end{pmatrix} \quad (18)$$

с элементами

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{1}{4} - \frac{R}{4} \cos \theta, & f &= -\frac{R}{4\sqrt{3}} (\sin \theta \cos \varphi + j \sin \theta \sin \varphi), \\ b &= \frac{1}{4} + \frac{R}{4} \cos \theta, & g &= -\frac{R}{6} (\sin \theta \cos \varphi - j \sin \theta \sin \varphi), \\ c &= -\frac{1}{4} + \frac{R}{12} \cos \theta, & h &= -\frac{R}{4\sqrt{3}} (\sin \theta \cos \varphi - j \sin \theta \sin \varphi), \\ d &= -\frac{1}{4} - \frac{R}{12} \cos \theta, & i &= -\frac{R}{6} (\sin \theta \cos \varphi + j \sin \theta \sin \varphi), \\ e &= -\frac{\eta}{4\sqrt{3}}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Все строки и столбцы матрицы (18) соответствуют значениям магнитного квантового числа $m=+\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$. Диагонализация этой матрицы при $\theta=0, \varphi=0$ позволяет получить замкнутые формулы

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \left[\pm \sqrt{\left(\frac{R}{6} - \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{\eta^2}{48} - \frac{R}{12}} \right] eQq_{zz}, \\ \lambda_{3,4} &= \left[\pm \sqrt{\left(\frac{R}{6} + \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{\eta^2}{48} + \frac{R}{12}} \right] eQq_{zz}. \end{aligned} \right\} \quad (19')$$

Аналогично, если $\theta=\pi/2, \varphi=0$, получим

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \left[\pm \sqrt{\left(\frac{R}{12} + \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{(R-\eta)^2}{48} - \frac{R}{12}} \right] eQq_{zz}, \\ \lambda_{3,4} &= \left[\pm \sqrt{\left(\frac{R}{12} - \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{(R+\eta)^2}{48} + \frac{R}{12}} \right] eQq_{zz}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

При $\theta = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$ уровни энергии будут

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \left[\pm \sqrt{\left(\frac{R}{12} + \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{(R+\eta)^2}{48}} - \frac{R}{12} \right] eQq_{zz}, \\ \lambda_{3,4} &= \left[\pm \sqrt{\left(\frac{R}{12} - \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{(R-\eta)^2}{48}} + \frac{R}{12} \right] eQq_{zz}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Таким образом, в шести различных случаях удается найти точное решение задачи. Для резонанса Na^{23} в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $eQq_{zz} = 0,8 \text{ M}^2\text{G}$, $2,26 \text{ M}^2\text{G}$, $\eta = 0,334$ (для ЯСР представляет интерес лишь большее значение

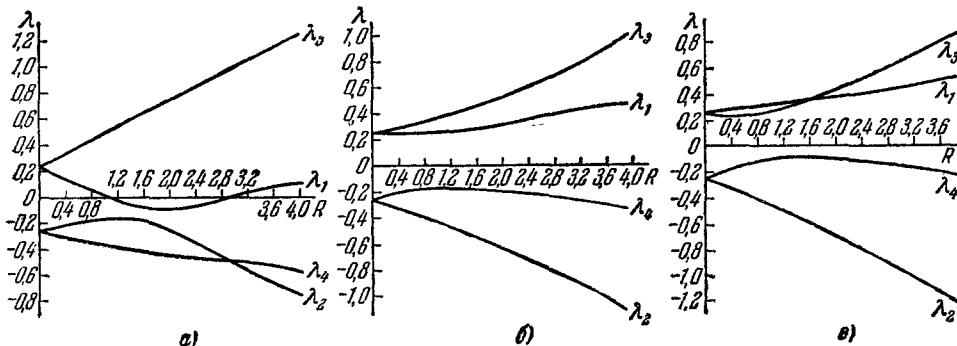


Рис. 3. Уровни энергии ЯСР в тиосульфате натрия (резонанс Na^{23}).

$$a) \theta = 0, \varphi = 0; \quad b) \theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = 0; \quad c) \theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = \frac{\pi}{2}.$$

квадрупольной связи; второе значение, приводящее к некоторому усложнению спектра, не учитывается). Здесь также в двух случаях наблюдается пересечение уровней энергии. При $\theta = 0$, $\varphi = 0$ пересечение происходит в точке $R = \sqrt{9 - \eta^2}$, а при $\theta = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$ — в точке $R = \sqrt{2\eta^2 + 6\eta}$ (рис. 3).

Измеряя частоты поглощения в точках пересечения уровней, можно определить η с хорошей степенью точности, поскольку имеется однозначная связь между $R(H_0)$ и параметром асимметрии. Отметим, что выражение для точек пересечения не зависит от величины ядерного спина.

Если $\sin^2 \theta = \frac{2}{3 - \eta \cos 2\varphi}$, то секулярное уравнение для собственных значений становится биквадратным, поэтому

$$\lambda_{1,2,3,4} = \pm eQq_{zz} \sqrt{\frac{1}{16} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) + \frac{5R^2}{144} \pm \frac{R}{72} \sqrt{4(R^2 + 3\eta^2) + 9(9 - \eta^2) \cos^2 \theta}}. \quad (21a)$$

В этом случае уровни энергии оказываются симметричными относительно оси абсцисс, что обусловливает равенство частот переходов $\nu_{2,1}$ и $\nu_{4,3}$, а также $\nu_{2,4}$ и $\nu_{1,3}$ для произвольного значения R . Этот случай представляет интерес для получения так называемых «отрицательных» температур, когда при наложении «поля накачки» насыщаются одновременно переходы $\nu_{2,1}$ и $\nu_{4,3}$, так что получается избыточная заселенность уровня λ_1 по сравнению с заселенностью уровня λ_4 . Частоты переходов $\nu_{2,1}$ и $\nu_{4,3}$ здесь одинаковы, поэтому насыщающее напряжение накладывается на частоте $\nu_n = \nu_{2,1} = \nu_{4,3}$.

В случае произвольных θ и φ уровни энергии легко построить для конкретных кристаллов. Отметим, что пересечение уровней возникает лишь при двух ориентациях H_0 , которые были указаны выше.

§ 2. Уровни энергии ЯСР для спина $5/2$

Первые численные расчеты спектра ЯСР для резонанса Al^{27} в $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ были выполнены в 34 . Расчеты выполнялись лишь для случая, когда $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{Z}$. В 9 эти вычисления были продолжены с использованием электронной

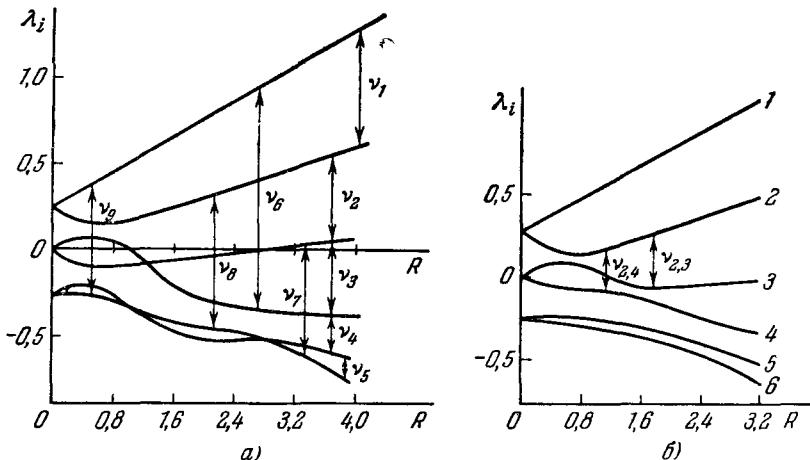


Рис. 4. Уровни энергии ЯСР в сподумене (резонанс Al^{27}).
а) $\theta = 0^\circ$, б) $\theta = 10^\circ$.

машины. Были протабулированы собственные значения гамильтониана для случая, когда магнитное поле лежит в плоскости XZ .

Расчет сводится к диагонализации следующей матрицы:

$$eQq_{zz} \begin{pmatrix} a & h & 0 & g & 0 & 0 \\ h & c & i & i & k & 0 \\ 0 & i & e & 0 & i & g \\ g & i & 0 & b & j & 0 \\ 0 & k & i & j & d & h \\ 0 & 0 & g & 0 & h & f \end{pmatrix}, \quad (22)$$

где строчки и столбцы соответствуют собственным векторам оператора I_z с $m = \frac{5}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}; \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{5}{2}$, а элементы матрицы следующие:

$$\left. \begin{array}{l} a = \frac{1}{4} - \frac{R}{4} \cos \theta, \quad g = -\frac{R}{4\sqrt{5}} \sin \theta, \\ b = -\frac{1}{20} - \frac{3R}{20} \cos \theta, \quad h = \frac{\eta}{4\sqrt{10}}, \\ c = -\frac{1}{5} - \frac{R}{20} \cos \theta, \quad i = -\frac{\sqrt{2}R}{10} \sin \theta, \\ d = -\frac{1}{5} + \frac{R}{20} \cos \theta, \quad j = \frac{3\eta}{20\sqrt{2}}, \\ e = -\frac{1}{20} + \frac{3R}{20} \cos \theta, \quad k = -\frac{3R}{20} \sin \theta, \\ f = \frac{1}{4} + \frac{R}{4} \cos \theta, \end{array} \right\} \quad (23)$$

Для сподумена $\eta = 0,93$, $eQq_{zz} = 2,95 \text{ Мег}$ (Al^{27}). При расчете θ изменялось от 0 до 90° через 10° ; R от 0 до $3,2$ с шагом $0,4$. На рис. 4 приведены уровни энергии для двух значений θ . Из рисунка видно, что при $\theta = 0^\circ$ также

наблюдаются точки пересечения уровней. Если же $\theta = 10^\circ$, то пересечения уровней нет. Приведенные выше матрицы позволяют сравнительно быстро вычислить уровни энергии для конкретных веществ путем приведения этих матриц к диагональному виду³⁵.

III. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИИ ЯСР

§ 1. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЗЕЕМАН-КОМПОНЕНТ В ЯКР

После открытия Крюгером³⁶ зееман-эффекта в ЯКР большое число исследований было выполнено по расщеплению энергетических уровней. Интенсивности в случае отсутствия аксиальной симметрии тензора градиента электрического поля ($\eta \neq 0$) только частично рассматривались

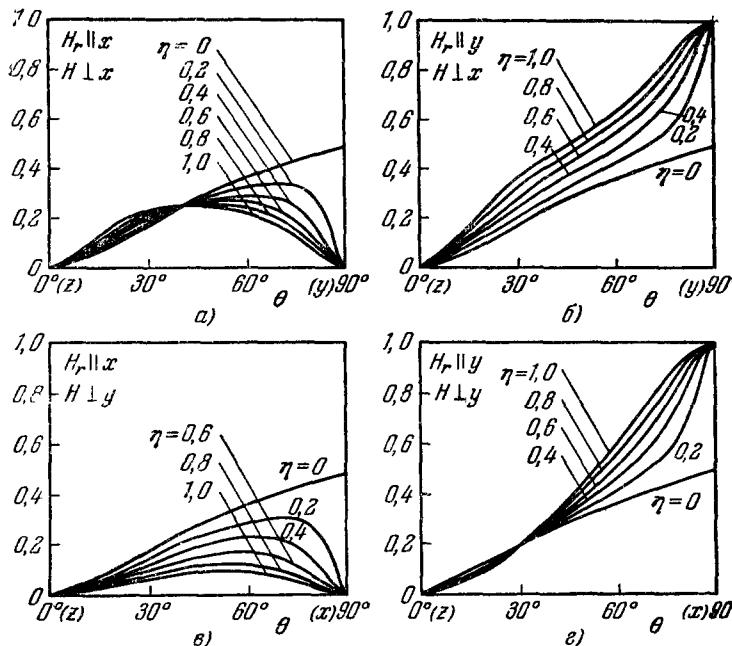


Рис. 5. Относительные интенсивности зееман-компонент спектра ЯКР для спина $J = 3/2$.

Дином²⁴, Коеном²⁵ и Тоямой³⁷. Такое положение обусловлено тем, что вычисления интенсивностей сильно усложнены по сравнению с вычислениями энергетических уровней.

Тояма³⁷ рассчитал относительные интенсивности зееман-спектра для произвольного полуцелого спина. С помощью теории возмущений до второго порядка включительно он получил довольно громоздкие выражения для относительной интенсивности линий, справедливые, однако, для произвольных углов вращения кристалла. В случае спина $J = 3/2$ полученные им выражения справедливы (в слабом поле H_0) для произвольного η (рис. 5). В остальных же случаях приведенные Тоямой соотношениягодны только тогда, когда параметр асимметрии η мал и сини невелик. В случае целого спина ($J = 1$) Тояма приводит только выражения для уровней энергии и интенсивностей перехода, не указывая, однако, расположения кристаллов, постоянного и переменного полей.

Вот эти выражения:

$$\text{уровни энергии: } \begin{cases} E_1 = -2A, \\ E_{2,3} = A \left[1 \pm \left(\eta^2 + \frac{\gamma^2 H^2}{A^2} \right)^{1/2} \right], \end{cases}$$

где $A = \frac{1}{4} eQq_{zz}$, γ — гиromагнитное отношение ядра;

$$\text{интенсивности переходов: } \begin{cases} \frac{1}{2} \left[1 \pm \left(1 + \frac{\gamma^2 H^2}{\eta^2 A^2} \right)^{-1/2} \right], \\ \left(1 + \frac{\gamma^2 H^2}{\eta^2 A^2} \right)^{-1}. \end{cases}$$

Эти выражения совпадают с полученными в ^{30, 38} (см. ниже) для частного случая направления внешнего постоянного магнитного поля H_0 по оси Z ($\theta=0, \varphi=0$) при ориентировке переменного поля H_r по осям X , Y и Z соответственно. Приводится также зависимость интенсивности для $J=1$

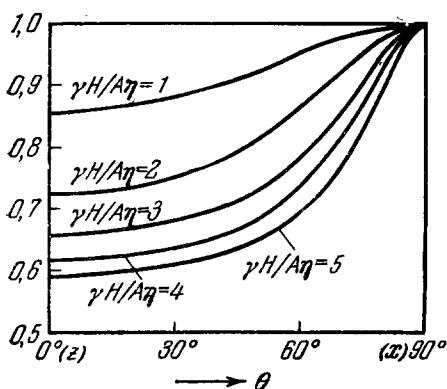


Рис. 6. Зависимость интенсивности перехода $v_{3,1}$ для $J = 1$ от направления постоянного магнитного поля и параметра $\gamma H / A \eta$.

стей ⁴⁰, в которых удается на основании решения уравнений Блоха ⁴¹⁻⁴³ объяснить очень наглядно целый ряд явлений.

Обобщение этих уравнений на случай ЯСР сделано в ⁹. Пусть имеются два уровня энергии E_1 и E_2 :

$$\mathcal{H}_0 \Psi_1 = E_1 \Psi_1, \quad \mathcal{H}_0 \Psi_2 = E_2 \Psi_2. \quad (24)$$

Оператор возмущения (воздействие радиочастотного поля) запишем в виде

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \hat{I} H, \quad (25)$$

где γ — гиromагнитное отношение ядра, \hat{I} — оператор механического момента ядра, H — зависящее от времени внешнее радиочастотное поле.

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} (\Psi_1^* | I_x | \Psi_2) &= (\Psi_2^* | I_x | \Psi_1) = P, \\ (\Psi_1^* | I_y | \Psi_2) &= -(\Psi_2^* | I_y | \Psi_1) = iS, \\ (\Psi_1^* | I_z | \Psi_2) &= (\Psi_2^* | I_z | \Psi_1) = T. \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (26)$$

Считаем, что решение зависящего от времени уравнения Шрёдингера

$$i\hbar \dot{\Psi} = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1) \Psi \quad (27)$$

от направления постоянного поля H_0 в плоскости XZ и от параметра $\frac{\gamma H}{A \eta} \equiv \frac{R}{\eta}$ в наших обозначениях. Эта зависимость показана на рис. 6. Переходим теперь к рассмотрению работ, в которых выполнены вычисления интенсивностей линий, справедливые для промежуточных магнитных полей.

§ 2. Обобщенные уравнения ЯСР

Макроскопические уравнения ядерного магнитного резонанса были впервые выведены Блохом ³⁹. Эти уравнения с достаточной степенью точности справедливы для жидкостей

и для растворов в ⁴⁴.

представляется в виде

$$\Psi = a\Psi_1 + b\Psi_2. \quad (28)$$

Подставляя (28) в (27), получим

$$\left. \begin{array}{l} \dot{a} = -\left(\frac{iE_1}{\hbar}\right)a - i\gamma(PH_x + TH_z + iSH_s)b, \\ \dot{b} = -\left(\frac{iE_2}{\hbar}\right)b - i\gamma(PH_x + TH_z - iSH_y)a. \end{array} \right\} \quad (29)$$

Математические ожидания операторов механического момента будут

$$\left. \begin{array}{l} \bar{I}_x(t) = P(a^*b + b^*a), \\ \bar{I}_y(t) = iS(a^*b - b^*a). \end{array} \right\} \quad (30)$$

Разность же заселенностей уровней определяется как $n = a^*a - b^*b$. Беря производные от $\bar{I}_x(t)$, $\bar{I}_y(t)$ и n и подставляя \dot{a} , \dot{b} из (29), получим

$$\left. \begin{array}{l} \dot{I}_x(t) = \left(\frac{P}{S}\right)\omega_0\bar{I}_y(t) - 2\gamma PSH_y n, \\ \dot{I}_y(t) = 2\gamma S(PH_x + PH_z)n - \left(\frac{S}{P}\right)\omega_0 I_x(t), \\ \dot{n} = 2\gamma \left[\left(\frac{S}{P}\right)H_y\bar{I}_x(t) - \frac{(PH_x + TH_z)}{S} \right] \bar{I}_y(t). \end{array} \right\} \quad (31)$$

Эти уравнения аналогичны уравнениям Блоха. Пусть радиочастотное поле задано в форме

$$\left. \begin{array}{l} H_x = 2H_1 \sin \theta_1 \cos \varphi_1 \cos \omega t, \\ H_y = 2H_1 \sin \theta_1 \sin \varphi_1 \cos \omega t, \\ H_z = 2H_1 \cos \theta_1 \cos \omega t, \end{array} \right\} \quad (32)$$

где θ_1 — угол между осью радиочастотной катушки и осью Z , φ_1 — азимутальный угол. Решая уравнения (31), можно получить, что поглощаемая мощность в однокатушечном методе будет пропорциональна

$$P_a \sim S^2 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \varphi_1 + (P \sin \theta_1 \cos \varphi_1 + T \cos \theta_1)^2. \quad (33)$$

Таким образом, решение обобщенных уравнений ЯСР можно использовать для оценок интенсивностей линий.

§ 3. Относительные интенсивности линий ЯСР для спинов 1 или $^{3/2}$

Расчеты интенсивностей линий поглощения для случая спинов резонирующих ядер 1 или $^{3/2}$ были выполнены в работе ³⁸.

Если известны собственные значения гамильтониана (10), то собственные функции вычисляются обычным методом ³¹. Рассмотрим вначале результаты для спина 1.

Для $\theta=0$, $\varphi=0$ (магнитное поле направлено вдоль главной оси Z тензора градиента электрического поля) после ряда вычислений можно получить

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_1 = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2, \\ \lambda_1 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4}\sqrt{R^2 + \eta^2}, \end{array} \right\} \quad (34)$$

Таблица I

Спин 1

Ориентация постоянного магнитного поля	Уровни энергии	Волновые функции	Ориентация радиочастотного поля	Переход	Относительная интенсивность перехода
$H_0 \parallel Z$	$\lambda_1 = \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{\eta^2 + R^2}}{4}$	$\Psi_1 = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$ $C_1 = \frac{\eta}{\sqrt{2(R^2 + \eta^2) + 2R\sqrt{R^2 + \eta^2}}}$ $C_2 = \frac{R + \sqrt{R^2 + \eta^2}}{\sqrt{2(R^2 + \eta^2) + 2R\sqrt{R^2 + \eta^2}}}$	$H_1 \parallel X$	$v_{3,1}$	$\frac{1}{2} + \frac{\eta}{2\sqrt{R^2 + \eta^2}}$
	$\lambda_2 = \frac{1}{4} - \frac{\sqrt{R^2 + \eta^2}}{4}$, $\lambda_2 = \lambda_3$ при $R = \sqrt{9 - \eta^2}$	$\Psi_2 = C'_1 \psi_1 + C'_2 \psi_2$ $C'_1 = \frac{\eta}{\sqrt{2(R^2 + \eta^2) - 2R\sqrt{R^2 + \eta^2}}}$ $C'_2 = \frac{R - \sqrt{R^2 + \eta^2}}{\sqrt{2(R^2 + \eta^2) - 2R\sqrt{R^2 + \eta^2}}}$		$v_{3,2}$	$\frac{1}{2} - \frac{\eta}{2\sqrt{R^2 + \eta^2}}$
	$\lambda_3 = -\frac{1}{2}$	$\Psi_3 = \psi_3$ $\Psi_1 = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + C_3 \psi_3$ $C_1 = C_2 = \frac{(3 + \eta) + \sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2}}{2\sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2 + (3 + \eta)\sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2}}}$ $C_3 = -\frac{\sqrt{2}R}{\sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2 + (3 + \eta)\sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2}}}$	$H_1 \parallel Y$	$v_{3,1}$	$\frac{1}{2} - \frac{\eta}{2\sqrt{R^2 + \eta^2}}$
$H_0 \parallel X$	$\lambda_1 = -\frac{1 - \eta}{8} + \frac{1}{8}\sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2}$	$\Psi_1 = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + C_3 \psi_3$ $C_1 = C_2 = \frac{(3 + \eta) + \sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2}}{2\sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2 + (3 + \eta)\sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2}}}$ $C_3 = -\frac{\sqrt{2}R}{\sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2 + (3 + \eta)\sqrt{(3 + \eta)^2 + 4R^2}}}$	$H_1 \parallel Z$	$v_{2,1}$	$\frac{\eta^2}{R^2 + \eta^2}$
				$v_{2,1}$	$\frac{(3 + \eta)^2}{(3 + \eta)^2 + 4R^2}$

$H_0 \parallel X$	$\lambda_2 = -\frac{1-\eta}{8} - \frac{1}{8}\sqrt{(3+\eta)^2+4R^2}$	$\Psi_2 = C'_1\psi_1 + C'_2\psi_2 + C'_3\psi_3$ $C'_1 = C'_2 = \frac{(3+\eta) - \sqrt{(3+\eta)^2+4R^2}}{2\sqrt{(3+\eta)^2+4R^2-(3+\eta)\sqrt{(3+\eta)^2+4R^2}}}$ $C'_3 = -\frac{\sqrt{2}R}{\sqrt{(3+\eta)^2+4R^2-(3+\eta)\sqrt{(3+\eta)^2+4R^2}}}$	$H_1 \parallel Y$	$\mathbf{v}_{2, 3}$	$\frac{2R^2}{(3+\eta)^2+4R^2-(3+\eta)\sqrt{(3+\eta)^2+4R^2}}$
	$\lambda_3 = \frac{1}{4} - \frac{\eta}{4}$	$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2$		$\mathbf{v}_{3, 1}$	$\frac{2R^2}{(3+\eta)^2+4R^2+(3+\eta)\sqrt{(3+\eta)^2+4R^2}}$
$H_0 \parallel Y$	$\lambda_1 = -\frac{1+\eta}{8} + \frac{1}{8}\sqrt{(3+\eta)^2+4R^2}$	$\Psi_1 = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + iC_3\psi_3$ $C_1 = -C_2 = -\frac{(3-\eta) + \sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}{2\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2+(3-\eta)\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}}$ $C_3 = -\frac{\sqrt{2}R}{\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2+(3-\eta)\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}}$	$H_1 \parallel Z$	$\mathbf{v}_{2, 3}$	$\frac{2R^2}{(3+\eta)^2+4R^2-(3+\eta)\sqrt{(3+\eta)^2+4R^2}}$
	$\lambda_2 = -\frac{1+\eta}{8} - \frac{1}{8}\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}$	$\Psi_2 = C'_1\psi_1 + C'_2\psi_2 + iC'_3\psi_3$ $C'_1 = -C'_2 = -\frac{(3-\eta) - \sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}{2\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2-(3-\eta)\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}}$ $C'_3 = -\frac{\sqrt{2}R}{\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2-(3-\eta)\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}}$		$\mathbf{v}_{2, 1}$	$\frac{2R^2}{(3-\eta)^2+4R^2-(3-\eta)\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}$
$H_0 \parallel Z$	$\lambda_3 = \frac{1}{4} + \frac{\eta}{4}$	$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2$	$H_1 \parallel X$	$\mathbf{v}_{2, 3}$	$\frac{2R^2}{(3-\eta)^2+4R^2-(3-\eta)\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}$
	$\lambda_1 = \lambda_3$ при $R = \sqrt{2\eta^2+6\eta}$			$\mathbf{v}_{1, 3}$	$\frac{2R^2}{(3-\eta)^2+4R^2+(3-\eta)\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}$
$H_1 \parallel Y$			$H_1 \parallel Y$	$\mathbf{v}_{2, 1}$	$\frac{(3-\eta)^2}{(3-\eta)^2+4R^2}$
				$\mathbf{v}_{2, 3}$	$\frac{2R^2}{(3-\eta)^2+4R^2+(3-\eta)\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}$
$H_1 \parallel Z$			$H_1 \parallel Z$	$\mathbf{v}_{1, 3}$	$\frac{2R^2}{(3-\eta)^2+4R^2-(3-\eta)\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}$
				$\mathbf{v}_{2, 3}$	$\frac{2R^2}{(3-\eta)^2+4R^2-(3-\eta)\sqrt{(3-\eta)^2+4R^2}}$

где

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\eta}{\sqrt{2(R^2+\eta^2)+2R\sqrt{R^2+\eta^2}}}, \\ C_2 &= \frac{R+\sqrt{R^2+\eta^2}}{\sqrt{2(R^2+\eta^2)+2R\sqrt{R^2+\eta^2}}}; \\ \Psi_2 &= C'_1 \psi_1 + C'_2 \psi_2, \\ \lambda_2 &= \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \sqrt{\eta^2 + R^2}, \end{aligned} \quad (35)$$

где

$$\begin{aligned} C'_1 &= \frac{\eta}{\sqrt{2(R^2+\eta^2)-2R\sqrt{R^2+\eta^2}}}, \\ C'_2 &= \frac{R-\sqrt{R^2+\eta^2}}{\sqrt{2(R^2+\eta^2)-2R\sqrt{R^2+\eta^2}}}; \\ \Psi_3 &= \psi_3, \quad \lambda_3 = -\frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (36)$$

Здесь Ψ_i — ортонормированные собственные функции невозмущенного гамильтониана, соответствующие собственным значениям λ_i , а ψ_i — ортонормированные собственные функции оператора I_z . Если ось радиочастотной катушки направлена вдоль оси X , то $\theta_1 = \pi/2$, $\varphi_1 = 0$ и поглощение пропорционально P .

Рассмотрим переход с уровня λ_3 на уровень λ_4 :

$$P_{3,4} = (0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (37)$$

Отсюда

$$P_{3,4}^2 = \frac{1}{2} + \frac{\eta}{2\sqrt{R^2+\eta^2}}. \quad (38)$$

Аналогично вычисляются вероятности переходов и для других случаев. Результаты расчетов, представленные в табл. I, могут применяться для любых монокристаллов. Численные расчеты для мочевины приведены на рис. 7. В случае a) приведены относительные интенсивности линий, которые возбуждаются, если $H_1 \perp H_0$, где H_1 — радиочастотное поле. Линии 1 и 6 возбуждаются, если $H_0 \parallel X$, а $H_1 \parallel Y$, где X , Y , Z — главные оси тензора градиента электрического поля. Линия 1 в этом случае соответствует переходу $v_{2,3}$, а линия 6 — переходу $v_{4,3}$. Линии 2 и 5 возбуждаются, если $H_0 \parallel Y$, а $H_1 \parallel X$, причем линия 2 соответствует переходу $v_{2,3}$, а линия 5 — переходу $v_{4,3}$. Если же $H_1 \parallel Z$, то линия 2 соответствует переходу $v_{4,3}$, а линия 5 — переходу $v_{2,3}$.

И наконец, линии 3 и 4 возбуждаются, если $H_0 \parallel Z$, а $H_1 \parallel X$ или $H_1 \parallel Y$. Если $H_1 \parallel X$, то линия 3 соответствует переходу $v_{3,2}$, а линия 4 — переходу $v_{4,3}$. Аналогично при $H_1 \parallel Y$ линия 3 относится к переходу $v_{3,2}$, а линия 4 — к переходу $v_{3,4}$.

В случае б) приведены результаты расчета для параллельных полей, когда $H_1 \parallel H_0$. При этом линия 1 возбуждается, если $H_0 \parallel X$, и соответ-

ствует переходу $v_{2,1}$. Аналогично при $H_0 \parallel Y$ возбуждается линия 2 (переход $v_{2,1}$) и при $H_0 \parallel Z$ — линия 3 (переход $v_{2,1}$).

Отметим, что без учета сверхтонкой структуры в спектре электронного парамагнитного резонанса гамильтониан (10) при соответствующей замене постоянных совпадет со спиновым гамильтонианом⁴⁴

$$\mathcal{H}_{\text{эл}} = \frac{D}{3} [3\hat{S}_z^2 - S(S+1)] + \frac{E}{2} (\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) - g_e \beta_e \bar{H} \bar{S}, \quad (39)$$

где D — константа спинового гамильтониана, описывающая расщепление уровней в нулевом магнитном поле H_0 при отсутствии ядерного взаимодействия, \hat{S} — оператор электронного спина, E — константа спинового

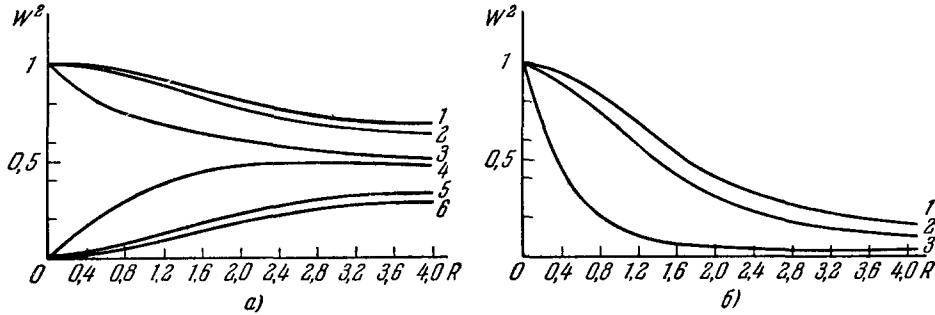


Рис. 7. Относительные интенсивности линий ЯСР в мочевине (резонанс ядра N¹⁴).
а) $H_1 \perp H_0$; б) $H_1 \parallel H_0$.

гамильтониана, определяющая отклонение в сторону меньшей симметрии от тригонального или тетрагонального кристаллического поля, g_e — гиромагнитный фактор электрона, β_e — магнетон Бора.

Если положить

$$D = \frac{3}{4} \frac{eQq_{zz}}{S(2S-1)} \quad \text{и} \quad E = \frac{eQq_{zz}}{4S(2S-1)} \eta,$$

то полученные формулы легко переписать для случая электронного парамагнитного резонанса. Вместо R следует просто подставить

$$R = \frac{3q_e \beta_e H_0}{D(2S-1)},$$

где S — эффективный электронный спин, вместо η следует использовать $\eta = 3E/D$. В этом случае уровни энергии электронного парамагнитного резонанса будут выражены в единицах $\frac{4}{3} DS(2S-1)$.

Результаты аналитических расчетов для спина $3/2$ приводятся в табл. II. Иллюстрациями к этой таблице являются рис. 8 — 10. На рис. 8 представлена зависимость интенсивностей линий ЯСР Na²³ в Na₂S₂O₃ · 5H₂O в зависимости от R , вычисленная для случая, когда постоянное магнитное поле ориентировано по оси Z , а ось радиочастотной катушки ориентируется по оси X , Y или Z (рис. 8, а, б, в соответственно). При $R = 1,5$ наблюдается сильная интерференция интенсивностей. В случае рис. 8, а интенсивность линии $v_{1,4}$ достигает в этой области максимальной величины, а интегральная интенсивность линии $v_{2,4}$ падает до нуля. В случае же рис. 8, б до нуля уменьшается интенсивность линии $v_{4,1}$, а линия $v_{2,4}$ имеет максимальную интенсивность. Интересен также случай параллельных полей $H_1 \parallel H_0 \parallel Z$ (см. рис. 8, в), где наблюдается острый максимум интенсивности перехода $v_{2,1}$ (происходит увеличение

Таблица II

Спин $\frac{3}{2}$

Ориентация постоянного магнитного поля	Уровни энергии	Волновые функции	Ориентация радиочастотного поля	Переход	Относительная интенсивность перехода
	$\lambda_1 = \sqrt{\left(\frac{R}{6} - \frac{1}{4}\right)^2 + \frac{\eta^2}{48}} - \frac{R}{12}$	$\Psi_1 = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$ $C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{b_-}{a_-}} \equiv a_-$ $C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{b_-}{a_-}} \equiv \beta_-$ $a_{\pm} = \sqrt{\left(\frac{R}{6} \pm \frac{1}{4}\right)^2 + \frac{\eta^2}{48}}$ $b_{\pm} = \left(\frac{R}{6} \pm \frac{1}{4}\right)$		$v_{1, 3}$ $v_{4, 1}$ $v_{2, 3}$ $v_{2, 4}$	$\left[\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_- + \beta_- \right) a_+ + \frac{\sqrt{3}}{2} \beta_- \beta_+ \right]^2$ $\left[\frac{\sqrt{3}}{2} \beta_+ a_- + \left(\beta_+ - \frac{\sqrt{3}}{2} a_+ \right) \beta_- \right]^2$ $\left[\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \beta_- - a_- \right) a_+ - \frac{\sqrt{3}}{2} a_- \beta_+ \right]^2$ $\left[\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \beta_- - a_- \right) \beta_+ + \frac{\sqrt{3}}{2} a_- a_+ \right]^2$
$H_0 \parallel Z$	$\lambda_2 = -\sqrt{\left(\frac{R}{6} - \frac{1}{4}\right)^2 + \frac{\eta^2}{48}} - \frac{R}{12}$ $\lambda_3 = \sqrt{\left(\frac{R}{6} + \frac{1}{4}\right)^2 + \frac{\eta^2}{48}} + \frac{R}{12}$ $\lambda_4 = -\sqrt{\left(\frac{R}{6} + \frac{1}{4}\right)^2 + \frac{\eta^2}{48}} + \frac{R}{12}$ $\lambda_2 = \lambda_4$ при $R = \sqrt{9 - \eta^2}$	$\Psi_2 = C'_1 \psi_1 + C'_2 \psi_2$ $C'_1 = C_2, \quad C'_2 = -C_1$ $\Psi_3 = C_3 \psi_3 + C_4 \psi_4$ $C_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{b_+}{a_+}} \equiv a_+$ $C_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{b_+}{a_+}} \equiv \beta_+$ $\Psi_4 = C'_3 \psi_3 + C'_4 \psi_4$ $C'_3 = C_4, \quad C'_4 = -C_3$	$H_1 \parallel X$	$v_{1, 3}$ $v_{4, 1}$ $v_{2, 3}$ $v_{2, 4}$	$\left[\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_- - \beta_- \right) a_+ + \frac{\sqrt{3}}{2} \beta_- \beta_+ \right]^2$ $\left[-\frac{\sqrt{3}}{2} \beta_+ a_- + \left(\beta_+ + \frac{\sqrt{3}}{2} a_+ \right) \beta_- \right]^2$ $\left[\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \beta_- + a_- \right) a_+ - \frac{\sqrt{3}}{2} a_- \beta_+ \right]^2$ $\left[\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \beta_- + a_- \right) \beta_+ + \frac{\sqrt{3}}{2} a_- a_+ \right]^2$
			$H_1 \parallel Y$	$v_{2, 3}$ $v_{2, 4}$	$\left[\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \beta_- + a_- \right) a_+ - \frac{\sqrt{3}}{2} a_- \beta_+ \right]^2$ $\left[\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \beta_- + a_- \right) \beta_+ + \frac{\sqrt{3}}{2} a_- a_+ \right]^2$
			$H_1 \parallel Z$	$v_{2, 1}$ $v_{4, 3}$	$4a_-^2 \beta_-^2$ $4a_+^2 \beta_+^2$

Продолжение табл. II

Ориентация постоянного магнитного поля	Уровни энергии	Волновые функции	Ориентация радиочастотного поля	Переход	Относительная интенсивность перехода
$H_0 \parallel X$	$\lambda_{1,2} = \pm \sqrt{\left(\frac{R+1}{12} + \frac{1}{4}\right)^2 + \frac{(R-\eta)^2}{48}} - \frac{R}{12}$	$\Psi_{1,2} = C_1^{(1,2)} \psi_1 + C_2^{(1,2)} \psi_2 + C_2^{(1,2)} \psi_3 + C_1^{(1,2)} \psi_4$	$H_1 \parallel X$	$v_{2,1}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(1)} C_1^{(2)} + 2 \left(C_2^{(1)} + \frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(1)} \right) C_2^{(2)} \right]^2$
		$C_1^{(1,2)} = \frac{R-\eta}{\sqrt{2 \left[(R-\eta)^2 + \left(\frac{1}{4} - \lambda_{1,2} \right)^2 \cdot 48 \right]}}$		$v_{4,3}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(3)} C_1^{(4)} + 2 C_2^{(4)} \left(C_2^{(3)} + \frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(3)} \right) \right]^2$
		$C_2^{(1,2)} = \frac{\left(\frac{1}{4} - \lambda_{1,2} \right) 4 \sqrt{3}}{\sqrt{2 \left[(R-\eta)^2 + \left(\frac{1}{4} - \lambda_{1,2} \right)^2 \cdot 48 \right]}}$		$v_{1,3}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(1)} C_1^{(3)} + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(1)} - C_2^{(1)} \right) C_2^{(3)} \right]^2$
				$v_{4,4}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(1)} C_1^{(4)} + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(1)} - C_2^{(1)} \right) C_2^{(4)} \right]^2$
	$\lambda_{3,4} = \pm \sqrt{\left(\frac{R-1}{12} - \frac{1}{4}\right)^2 + \frac{(R+\eta)^2}{48}} + \frac{R}{12}$	$\Psi_{3,4} = C_1^{(3,4)} \psi_1 + C_2^{(3,4)} \psi_2 - C_2^{(3,4)} \psi_3 - C_1^{(3,4)} \psi_4$	$H_1 \parallel Y$	$v_{2,3}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(2)} C_1^{(3)} + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(2)} - C_2^{(2)} \right) C_2^{(3)} \right]^2$
		$C_1^{(3,4)} = \frac{R+\eta}{\sqrt{2 \left[(R+\eta)^2 + \left(\frac{1}{4} - \lambda_{3,4} \right)^2 \cdot 48 \right]}}$		$v_{2,4}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(2)} C_1^{(4)} + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(2)} - C_2^{(2)} \right) C_2^{(4)} \right]^2$
		$C_2^{(3,4)} = - \frac{4 \sqrt{3} \left(\frac{1}{4} - \lambda_{3,4} \right)}{\sqrt{2 \left[(R+\eta)^2 + \left(\frac{1}{4} - \lambda_{3,4} \right)^2 \cdot 48 \right]}}$		$v_{1,3}$	$(3C_1^{(1)} C_1^{(3)} - C_2^{(1)} C_1^{(3)})^2$
				$v_{4,1}$	$(3C_1^{(1)} C_1^{(4)} - C_2^{(1)} C_2^{(4)})^2$
				$v_{2,3}$	$(3C_1^{(2)} C_1^{(3)} - C_2^{(2)} C_2^{(3)})^2$
				$v_{2,4}$	$(3C_1^{(2)} C_1^{(4)} - C_2^{(2)} C_2^{(4)})^2$

Продолжение табл. II

Ориентация постоянного магнитного поля	Уровни энергии	Волновые функции	Ориентация радиочастотного поля	Переход	Относительная интенсивность перехода
$H_0 \parallel Y$	$\lambda_{1,2} = \pm \sqrt{\left(\frac{R+1}{12} + \frac{1}{4}\right)^2 + \frac{(R+\eta)^2}{48}} - \frac{R}{12}$	$\Psi_{1,2} = C_1^{(1,2)}\psi_1 + C_2^{(1,2)}\psi_3 + jC_2^{(1,2)}\psi_3 + jC_1^{(1,2)}\psi_4$	$H_1 \parallel X$	$v_{1,3}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(1)} C_1^{(3)} + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(1)} + C_2^{(1)} \right) C_2^{(3)} \right]^2$
		$C_1^{(1,2)} = \frac{R+\eta}{\sqrt{2 \left[(R+\eta)^2 + \left(\frac{1}{4} - \lambda_{1,2} \right)^2 \cdot 48 \right]}}$		$v_{4,1}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(4)} C_1^{(1)} + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(4)} + C_2^{(4)} \right) C_2^{(1)} \right]^2$
		$C_2^{(1,2)} = - \frac{\left(\frac{1}{4} - \lambda_{1,2} \right) \cdot 4 \sqrt{3}}{\sqrt{2 \left[(R+\eta)^2 + \left(\frac{1}{4} - \lambda_{1,2} \right)^2 \cdot 48 \right]}}$		$v_{2,3}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(2)} C_1^{(3)} + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(2)} + C_2^{(2)} \right) C_2^{(3)} \right]^2$
				$v_{2,4}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(2)} C_1^{(4)} + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(2)} + C_2^{(2)} \right) C_2^{(4)} \right]^2$
	$\lambda_{3,4} = \pm \sqrt{\left(\frac{R-1}{12} - \frac{1}{4}\right)^2 + \frac{(R-\eta)^2}{48}} + \frac{R}{12}$ $\lambda_1 = \lambda_3 \text{ при } R = \sqrt{2\eta^2 + 6\eta}$	$\Psi_{3,4} = C_1^{(3,4)}\psi_1 + C_2^{(3,4)}\psi_2 - jC_2^{(3,4)}\psi_3 - jC_1^{(3,4)}\psi_4$	$H_1 \parallel Y$	$v_{2,1}$	$\left[-\sqrt{3} C_2^{(2)} C_1^{(1)} + 2 \left(C_2^{(2)} - \frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(2)} \right) C_2^{(1)} \right]^2$
		$C_1^{(3,4)} = \frac{R-\eta}{\sqrt{2 \left[(R-\eta)^2 + \left(\frac{1}{4} - \lambda_{3,4} \right)^2 \cdot 48 \right]}}$		$v_{4,3}$	$\left[\sqrt{3} C_2^{(4)} C_1^{(3)} + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} C_1^{(4)} - C_2^{(4)} \right) C_2^{(3)} \right]^2$
		$C_2^{(3,4)} = \frac{\left(\frac{1}{4} - \lambda_{3,4} \right) 4 \sqrt{3}}{\sqrt{2 \left[(R-\eta)^2 + \left(\frac{1}{4} - \lambda_{3,4} \right)^2 \cdot 48 \right]}}$		$v_{1,3}$	$(3C_1^{(1)} C_1^{(3)} - C_2^{(1)} C_2^{(3)})^2$
				$v_{4,1}$	$(3C_1^{(4)} C_1^{(1)} - C_2^{(4)} C_2^{(1)})^2$
				$v_{2,3}$	$(3C_1^{(2)} C_1^{(3)} - C_2^{(2)} C_2^{(3)})^2$
				$v_{2,4}$	$(3C_1^{(2)} C_1^{(4)} - C_2^{(2)} C_2^{(4)})^2$

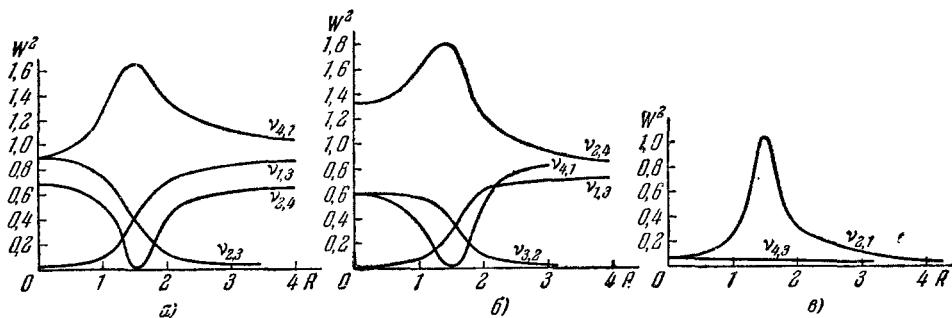


Рис. 8. Относительные интенсивности линий ЯСР в тиосульфате натрия (резонанс ядра Na^{23} , $H_0 \parallel Z$).
a) $H_1 \parallel X$; б) $H_1 \parallel Y$; в) $H_1 \parallel Z$.

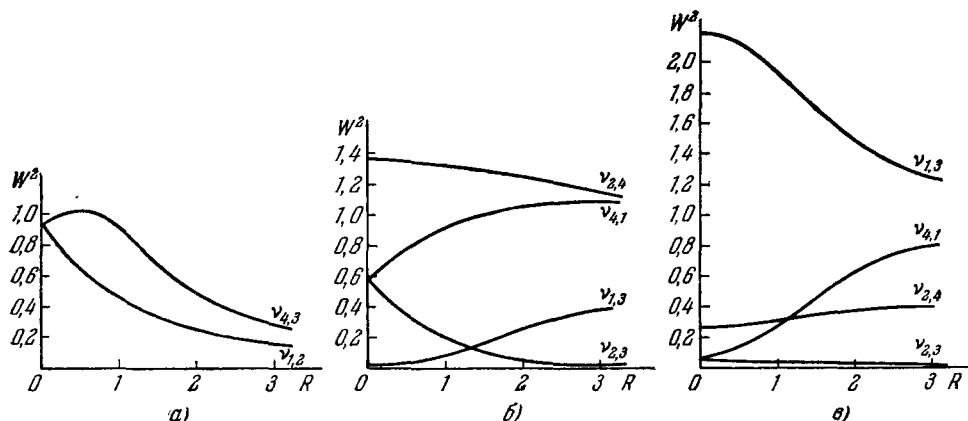


Рис. 9. Относительные интенсивности линий ЯСР в тиосульфате натрия ($H_0 \parallel X$).
a) $H_1 \parallel X$; б) $H_1 \parallel Y$; в) $H_1 \parallel Z$.

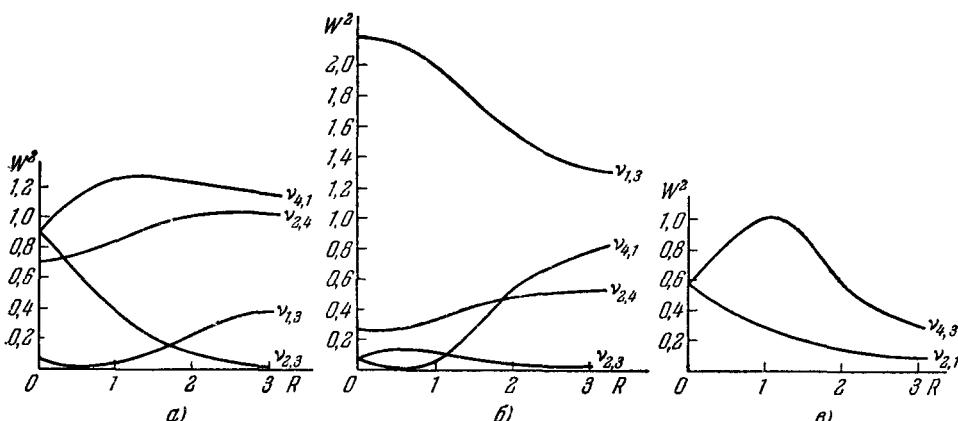


Рис. 10. Относительные интенсивности линий ЯСР в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($H_0 \parallel Y$).
a) $H_1 \parallel X$; б) $H_1 \parallel Z$; в) $H_1 \parallel Y$.

поглощения приблизительно в 30 раз). Эта особенность спектра проявляется в области «щели» между энергетическими уровнями, что может представлять интерес для акустического резонанса⁸¹. Положение максимума интенсивности перехода $v_{2,1}$ не зависит от величины η , и для любых веществ (спин $J = 3/2$) максимум возникает при $R = 3/2$. При этом

$$\frac{4\mu H_0}{eQg_{zz}} = \frac{3}{2},$$

и по значению поля H_0 , в котором имеет место максимум интенсивности, можно измерить константу квадрупольной связи. Ширина же максимума на половине интенсивности строго равна $\sqrt{3}\eta$. На рис. 9 представлена интенсивность линий в случае, когда постоянное магнитное поле параллельно оси X , а линейно поляризованное поле H_1 направлено по осям X , Y или Z (см. рис. 9, a , b , c соответственно). В случае, когда $H_0 \perp H_1$, также наблюдаются четыре перехода, а при $H_0 \parallel H_1$ отлична от нуля интенсивность двух других переходов.

Аналогичная ситуация имеет место, когда H_0 параллельно Y (рис. 10).

§ 4. Относительные интенсивности линий ЯСР для спина $5/2$

Относительные интенсивности линий ЯСР для спина $5/2$ в сподумене были вычислены в работе⁴⁵. Было рассмотрено два случая:

1) H_1 линейно поляризовано вдоль оси X для произвольного значения H_0 , направленного вдоль оси Z ;

2) H_1 линейно поляризовано вдоль произвольного направления по отношению к главным осям для случая $H_0 = 0$.

Линейно поляризованное поле H_1 может быть разложено на два поляризованных по кругу, вращающихся в противоположных направлениях³⁹. При достаточно больших значениях H_0 магнитные взаимодействия преобладают, а квадрупольное является лишь малым возмущением. Поэтому в этом случае будет эффективна лишь та компонента H_1 , которая вращается в направлении ларморовой прецессии ядер. В слабых же полях H_0 существенны обе поляризованные по кругу компоненты H_1 . Поэтому авторы⁴⁵ вычисляли удвоенные собственные значения операторов. Отметим, что это не принципиально, поскольку производится вычисление относительных интегральных интенсивностей линий. Результаты расчетов для сподумена приведены на рис. 11. Сильная интерференция интенсивностей переходов v_2 и v_3 наблюдается вблизи $R = 0,8$.

Аналогичные результаты для $H_0 = 0$ приводятся в табл. III.

Таблица III

Ориентация кристалла относительно H_1	Относительные интенсивности	W (1 $\leftarrow 2$)	W (2 $\leftarrow 3$)	W (1 $\leftarrow 3$)	Ориентация кристалла относительно H_1	Относительные интенсивности	W (1 $\leftarrow 2$)	W (2 $\leftarrow 3$)	W (1 $\leftarrow 3$)
$H_1 \parallel X$	P	7,2	7,5	0,33	$H_1 \parallel Z$	S	0,5	2,6	0,18
$H_1 \parallel Y$	Q	2,8	0,6	0,19	Поликристалл	$1/3$ ($P + Q + S$)	3,5	3,6	0,23

Здесь уровни пронумерованы в порядке возрастания их энергии, а соответствующие частоты переходов следующие:

$$\nu_2 = \nu_6 = 0,789 \text{ Мег} (W_{1 \leftarrow 2}),$$

$$\nu_4 = \nu_7 = 0,758 \text{ Мег} (W_{2 \leftarrow 3}),$$

$$\nu_8 = \nu_9 = 1,547 \text{ Мег} (W_{1 \leftarrow 3}).$$

Отметим, что уровни энергии при $H_0 = 0$ являются дважды вырожденными, поэтому при вычислении вероятности переходов учитываются как прямые, так и перекрестные переходы. Как видно из табл. III, интенсивности линий в монокристалле приблизительно в два раза больше, чем

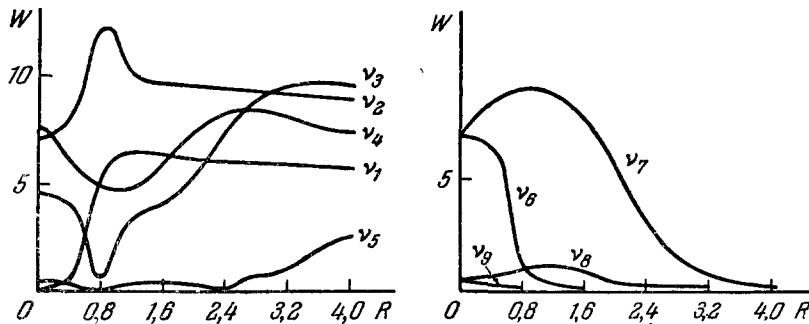


Рис. 11. Относительные интенсивности линий Al^{27} в сподумене.

в порошке ($H_0 = 0$). Численные расчеты для $J = 5/2$ в нулевом магнитном поле обычно не слишком сложны, кроме того, для этого случая составлены таблицы²⁵, позволяющие грубо оценивать интенсивности для различных значений параметра асимметрии. При увеличении η вероятность «запрещенного» перехода возрастает^{25, 46}.

IV. ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТ ПОГЛОЩЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕОРИЯ ЯДЕРНОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Первая теория зависимости постоянных квадрупольной связи от температуры была построена Байером⁵⁷, который учел вращательные качания ядер, приводящие к усреднению градиента электрического поля. Однако Байер учитывал лишь одну ось вращательных качаний молекул в кристалле. Скрипов⁵⁸ построил более общую теорию температурной зависимости частот ЯКР:

1) Поскольку Байер рассмотрел лишь один частный случай оси вращательных качаний OA , перпендикулярной оси симметрии электрического поля OX , были получены более общие формулы, пригодные при любом направлении OA , а также для случая участия молекулы одновременно в нескольких колебательных движениях.

2) Расчеты были распространены также на случай малых отклонений от осевой симметрии электрического поля вблизи ядра.

3) Был сделан приближенный расчет влияния ангармоничности вращательных качаний на величину температурного хода.

4) Показано, что акустические колебания вносят заметную долю в температурную зависимость частот квадрупольного резонанса, которая для поперечных волн приближенно может быть выражена формулой

$$\nu(T) - \nu_0 = -\frac{4\pi}{3} \frac{k^4}{\hbar^3} \nu_Q \frac{\theta_D^3}{\zeta C_f} TD \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^{\gamma}, \quad (40)$$

где v_0 — частота ЯКР при 0° К, v_Q — частота ЯКР при отсутствии решеточных колебаний, ρ — плотность кристалла, C_t — скорость поперечных акустических волн, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, θ_D — характеристическая температура Дебая, D — функция Дебая.

Из выражения (40) видно, что частота ЯКР уменьшается с повышением температуры. Это в основном справедливо для молекулярных кристаллов, однако для других соединений температурный коэффициент часто имеет обратный знак, т. е. частота резонанса увеличивается с повышением температуры. Теория Байера, не учитывающая объемных эффектов, не в состоянии объяснить положительный температурный коэффициент.

Учет объемных эффектов был произведен в работе ⁵⁹.

Примером положительного температурного коэффициента может служить взятая из ^{87a} зависимость постоянных квадрупольной связи ядер Al^{27} от температуры в четырех алюминиевых квасцах (рис. 12). Обычно в ядерном резонансе принято рассматривать два времени релаксации — поперечное и продольное. Поперечное время релаксации T_2 является мерой ширины линии, а продольное, или спин-решеточное, время релаксации T_1 характеризует скорость восстановления большиновского равновесия. Эти основные характеристики спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций имеют место и при наличии квадрупольного механизма релаксации.

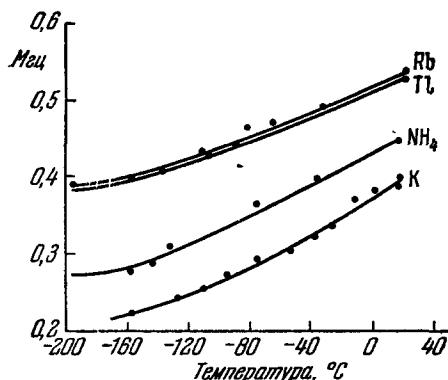


Рис. 12. Температурная зависимость ϵQ_{zz} ядер Al^{27} в монокристаллах $\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

где

$M = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}, \text{Rb}$.

Впервые доказательство действенности квадрупольного механизма релаксации в ряде кристаллов дал Паунд ¹. Сначала было показано качественно, что T_1 для резонанса J^{127} в KJ значительно меньше, чем T_1 для резонанса Na^{23} в NaNO_3 , которое, в свою очередь, гораздо меньше, чем T_1 для резонанса Li^{7} в LiNO_3 . Это обусловлено тем, что квадрупольный момент J^{127} значительно больше, чем Li^{7} , тогда как у Na^{23} он имеет промежуточную величину.

Следующим доказательством послужили эксперименты на кристалле NaBr . Спины Na^{23} , Br^{79} и Br^{81} равны $\frac{3}{2}$; магнитные моменты этих ядер почти одинаковы; следовательно, любой релаксационный механизм, обусловленный магнитным взаимодействием, должен давать почти совпадающие времена релаксации. Однако в действительности время релаксации для Na^{23} оказалось почти вдвое больше, чем для Br^{81} .

По нашим измерениям интенсивность сигнала ЯМР Na^{23} в этом кристалле приблизительно в 3 раза больше интенсивности сигнала Br^{81} . Поэтому изучение релаксационных процессов для Br^{81} представляет известную трудность. Как уже отмечалось, эти эксперименты проводились в сильных магнитных полях.

Теория ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации для спина $\frac{3}{2}$ в нулевом магнитном поле была построена Байером ⁵⁷. Байер учитывал влияние вращательных качаний на время T_1 . В работе ⁶⁰ формулы Байера были обобщены на случай спинов резонирующих ядер $\frac{1}{2}$ или $\frac{5}{2}$. Если измеряется время T_1 , то можно оценить порядок величины среднего времени жизни кванта вращательных качаний ^{61,62}.

Однако теория Байера не применима к ионным кристаллам, а также при наложении сильного магнитного поля. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации для ионных кристаллов была выяснена Ван-Кранендонком⁶³ и Чангом⁶⁴. В теории Ван-Кранендонка рассматривается случай ядер, релаксирующих путем взаимодействий ядерных квадрупольных моментов с зависящим от времени градиентом электрического поля. Эта временная зависимость возникает за счет тепловых решеточных колебаний в кристалле. Теория Ван-Кранендонка строится для ядер, находящихся в кристаллическом электрическом поле, имеющем кубическую симметрию. Поэтому она применима прямо лишь для случая сильных магнитных полей. Как сообщалось в одной из работ⁴, теория Чанга является более общей. Как в теории Ван-Кранендонка, так и в теории Чанга релаксационный процесс обусловлен двухфононными процессами (при $T > 1^{\circ}$ К). Оба автора использовали распределение Дебая для решеточных волн, что, по-видимому, справедливо лишь для ионных кристаллов.

Гамильтониан квадрупольного взаимодействия \mathcal{H}_Q зависит от расстояний между данным ядром и другими ионами, вносящими вклад в градиент электрического поля. Поэтому при наличии решеточных колебаний \mathcal{H}_Q можно представить как функцию малых смещений ионов в решетке:

$$\mathcal{H}_Q = \mathcal{H}_Q^{(0)} + \mathcal{H}_Q^{(1)} + \mathcal{H}_Q^{(2)} + \dots, \quad (41)$$

где $\mathcal{H}_Q^{(0)}$ не включает смещений ионов и представляет собой гамильтониан возмущения зееман-уровней во внешнем магнитном поле, $\mathcal{H}_Q^{(1)}$ включает лишь те смещения ионов, частоты колебаний которых лежат вблизи частоты ларморовой прецессии ядер ω_0 ; $\mathcal{H}_Q^{(2)}$, с другой стороны, включает смещения, разность частот которых дает ω_0 . $\mathcal{H}_Q^{(2)}$ относится к так называемому «непрямому» релаксационному процессу. Этот процесс обычно преобладает. Если использовать распределение Дебая с характеристической температурой θ для решеточных колебаний, то температурная зависимость времени ядерной спин-решеточной релаксации будет следующей:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\sim T^2 \left(a - \frac{b}{T^2} \right) & \text{для } T \gg \frac{1}{2} \theta, \\ \frac{1}{T_1} &\sim T^7 & \text{для } T \ll 0,02\theta, \end{aligned} \right| \quad (42)$$

где a и b — константы.

Некоторые экспериментальные данные по времени релаксации приведены в табл. IV, взятой из^{6, 65}.

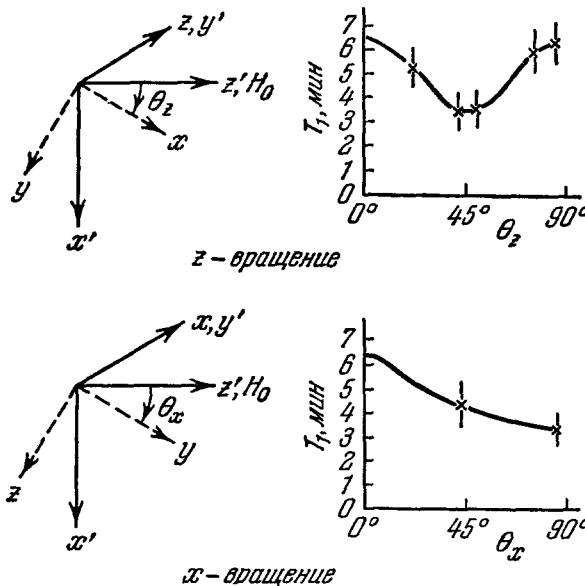


Рис. 13. Зависимость T_1 дейтонов от ориентации монокристалла KD_2PO_4 в магнитном поле.

Однако теоретические оценки абсолютных величин T_1 затруднены. Ван-Кранендонк рассматривал только вклад в градиент электрического поля за счет ближайших ионов. В этом случае он получил величину T_1 на 4 или 6 порядков больше, чем наблюдается экспериментально. Несколько лучшее согласие с экспериментом было получено в работах^{68, 69}.

Таблица IV

Кристалл	Ядро	T_1 , сек
LiBr	Br^{79}	0,028
AgBr	Br^{79}	0,016
TlBr	Br^{79}	0,26
KJ	J^{127}	0,039

В работе⁶⁸ Кондо и Ямашита учитывали влияние перекрывания атомных волновых функций соседних ионов в щелочно-галоидных кристаллах. Известно, что величина интеграла перекрывания зависит от расстояния между ионами. При наличии тепловых колебаний ионов в решетке будет происходить изменение степени перекрывания волновых функций. Кондо и Ямашита произвели вычисление отношения времен квадрупольной релаксации ядер металла и ядер галогена в одном и том же кристалле. Модель перекрывания позволила получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Учет перекрывания волновых функций в кристаллах позволил также получить удовлетворительные оценки химических сдвигов, т. е. разность частот резонанса для данного ядра в кристалле и в водном растворе того же соединения.

В работе⁶⁹ показано, что если выделить функцию зависимости T_1 спина ядра, то отношение времен T_1 квадрупольной релаксации двух изотопов с разными спинами будет равно

$$\frac{T_1(J_1)}{T_1(J_2)} = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)^2 \frac{f(J_1)}{f(J_2)}, \quad (43)$$

где Q_1 и Q_2 — квадрупольные моменты разных изотопов одного и того же ядра. Поскольку было установлено, что функция $f(J)$ имеет вид $\frac{2J+3}{J^2(2J-1)}$, проводилось сравнение с экспериментом. В частности, для кристалла RbCl было получено

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{Q(\text{Rb}^{85})}{Q(\text{Rb}^{87})} \right]^2 &= 4,28, & \frac{f(^5/2)}{f(^3/2)} &= 0,24, \\ \frac{T_1(\text{Rb}^{87})}{T_1(\text{Rb}^{85})} &= 1,027 \text{ (теор.)}, & \frac{T_1(\text{Rb}^{87})}{T_1(\text{Rb}^{85})} &= 1,23 \text{ (эксп.)}. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

В этой же работе приводятся данные по измерениям T_1 ядер J^{127} в кристалле KJ между 77 и 800° К. Экспериментальные точки лучше ложатся на теоретическую кривую $T_1 \sim T^{-2}$, полученную из рассмотрения двухфонового процесса релаксации, чем на кривую $T_1 \sim T^{-4}$, предсказываемую из рассмотрения четырехфонового процесса, предложенного Хуцишвили⁷⁰.

Недавно Хебел и Слихтер⁷¹ получили соотношение между временем релаксации и вероятностью релаксационного перехода

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{m, \mu} (E_m - E_{m+\mu})^2 W(m, m+\mu)}{\sum_m E_m^2}, \quad (45)$$

где $W(m, m+\mu)$ — вероятность перехода ядра из состояния m в состояние $m+\mu$, а E_m и $E_{m+\mu}$ — уровни энергии для этих состояний.

Если подставить вместо W выражение, полученное Ван-Кранендонком⁶³, то получается, что T_1 должно быть изотропным относительно вращения кристалла во внешнем магнитном поле. В работах⁶⁷ и⁷² это было

подтверждено экспериментально. В монокристалле InSb получено ⁶⁷ изотропное значение T_1 порядка $0,80 \pm 0,05$ сек. Для монокристаллов CsBr, CsJ и CsCl ⁷² получается приблизительно то же самое. Например, для CsBr получены следующие результаты: $T_1(\text{Cs}) = 1050 \pm 40$ сек и $T_1(\text{Br}) = 0,405 \pm 0,020$ сек.

С другой стороны, очевидно, что поскольку вероятность релаксационного перехода имеет сильную угловую зависимость, то и времена релаксации должны зависеть от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле. Возможно, что все дело в том, в каком внешнем магнитном поле (по величине) и на каких ядрах (порядок величины постоянной квадрупольной связи в данном веществе) проводятся такие эксперименты. Если опыты проводятся в сильных магнитных полях и на веществах с большими eQg_{zz} , то, действительно, вероятности переходов, а следовательно и времена релаксации, мало зависят от ориентации кристалла (см. рис. 7-11). Если же эксперименты проводились в промежуточных полях и на ядрах с небольшими eQg_{zz} , то должна наблюдаться анизотропия времени спин-решеточной релаксации T_1 . Действительно, такая анизотропия была обнаружена ¹⁰⁹. Серия работ ⁷³⁻⁷⁶ по спин-решеточной релаксации в несовершенных кубических и некубических кристаллах опубликована группой Эндрю.

В работе ⁷³ дан метод определения механизма спин-решеточной релаксации ядер. Еще Паунд ¹ показал, что если одну из линий спектра ЯМР насыщать сильным радиочастотным полем, то величины сигналов других линий в спектре заметно изменяются тогда, когда преобладающим механизмом релаксации является квадрупольный, и не изменяются, когда доминирующий механизм магнитный. Двухкатушечный метод различия двух механизмов не всегда удобен и пригоден, поэтому в работе ⁷³ показано, что такое распознавание может быть получено из изучения поведения линий при насыщении в однокатушечном методе. Составлялись кинетические уравнения для заселенностей уровней энергии ядер ($J > 1/2$), находящихся под воздействием сильного постоянного и радиочастотного магнитных полей. Для случая стационарного состояния решение системы кинетических уравнений получено в виде

$$N_m - N_{m'} = \frac{n_0}{1 + \chi_i p_i}, \quad (46)$$

где индекс i относится к разным возбуждаемым линиям спектра. Здесь N_m — заселенность уровня m , n_0 — разность заселенностей уровней при спин-решеточном равновесии, p_i пропорционально квадрату амплитуды радиочастотного поля, χ_i — постоянная.

Было установлено, что в случае магнитного механизма релаксации χ_i для всех переходов равно 1. В случае же квадрупольного механизма релаксации χ_i для разных переходов имеют разные значения, которые приводятся в табл. I в работе ⁷⁴.

Фактор насыщения $(1 + \chi_i p_i)^{-1}$ имеет также разное значение для различных линий спектра в случае квадрупольного механизма релаксации. Следовательно, для создания одинаковой степени насыщения разных линий потребуются разные уровни мощности радиочастотного поля. Этот метод и лег в основу определения механизма спин-решеточной релаксации в разных монокристаллах.

Приведем кратко результаты, полученные в ⁷⁴. Механизм спин-решеточной релаксации ядер Na^{23} в синтетических монокристаллах NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaClO_3 в магнитном поле 6040 э при комнатной температуре оказался квадрупольным. Найдено, что релаксация Li^{7} и Al^{27} в монокристаллах естественного минерала сподумена и релаксация Al^{27}

в кристалле минерала эвклиаза магнитная. Обнаружено также, что релаксация B^{11} в чистом синтетическом кристалле буры также магнитная.

Не удивительно, что в естественных монокристаллах механизм релаксации является магнитным, поскольку эти кристаллы содержат заметное количество парамагнитных примесей. Действительно, оценка времени спин-решеточной релаксации, обязанной этим примесям, по Хуцишвили⁷⁰ привела к значениям, соответствующим наличию такого количества примесей, которое совпадало с результатами анализа, проведенного другим независимым методом.

В работе⁷⁴ указывается, что эффективность квадрупольного механизма релаксации в ионных кристаллах определяется по порядку величины значением $Q^2(1-\gamma_\infty)^2$, где Q — квадрупольный момент ядра, а γ_∞ — фактор антиэкранирования*). Значение $Q^2(1-\gamma_\infty)^2$ в несколько сотен раз меньше у B^{11} , чем у Na^{23} , поэтому в кристалле буры преобладает магнитный механизм релаксации для ядер B^{11} .

Некоторые дополнительные сведения о ядерной спин-решеточной релаксации были получены методом ультразвукового насыщения уровней. Проктор и Робинсон^{77, 78} применяли ультразвуковое облучение на частоте ω_s кристалла $NaCl$, который был помещен в магнитное поле. Разность заселенностей между уровнями $m = 3/2$ и $m = -3/2$ ядер Na^{23} измерялась по амплитуде сигнала ядерной индукции, который следовал за коротким импульсом радиочастотного поля частоты ω_0 , равной ларморовой частоте прецессии ядер Na^{23} . Когда $\omega_s = 2\omega_0$, ультразвук возбуждал ядерные переходы и разность заселенностей уровней уменьшалась. Аналогичные эксперименты в нулевом магнитном поле в $NaClO_3$ были проведены Проктором и Танттилой⁷⁹, изучавшими прямой релаксационный процесс. Теория резонансного поглощения ультразвука парамагнетиками была впервые построена Альтшуллером⁸⁰⁻⁸². Это направление получило название акустического резонанса.

Следует отметить, что предсказание советскими учеными С. А. Альтшуллером и Е. К. Завойским этого явления сыграло решающую роль в его изучении. Расчет коэффициента парамагнитного поглощения звука аналогичен вычислениям времени парамагнитной решеточной релаксации при гелиевых температурах. Процесс же обмена энергией между спиновой системой и колебаниями решетки совершается в основном вплоть до гелиевых температур посредством процессов комбинационного рассеяния фононов. Однофононные процессы становятся существенными лишь при самых низких температурах.

Разработка метода акустического резонанса открыла новые возможности в изучении процессов спин-решеточной релаксации в кристаллах.

В работе⁸³ было введено понятие о перекрестной релаксации. Для точно эквидистантных уровней Больцмановское распределение по различным спиновым состояниям устанавливается за время порядка T_2 . Для неэквидистантных уровней ионы в разных состояниях приходят в равновесие с решеткой за время T_1 . Для приблизительно эквидистантных уровней, когда может возникать перекрывание резонансных линий, установление равновесия происходит в течение некоторого промежуточного времени, которое называется временем перекрестной релаксации $T_{2,1}$. Метод Бломбергена и сотрудников⁸³ состоял в учете недиагональных элементов оператора спин-спинового взаимодействия. Отметим, что в ЯСР при изменении R можно наблюдать несколько областей перекрестной релаксации, например вблизи точек пересечения уровней.

*) Фактор антиэкранирования γ_∞ учитывает искажение внутренних электронных оболочек атома за счет взаимодействия с квадрупольем ядра. Антиэкранирование увеличивает вклад в градиент электрического поля от зарядов соседних ионов.

V. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика эксперимента в ЯСР несколько отличается от применяемой в ядерном магнитном резонансе^{7, 8}. В ЯМР обычно частота генераторов-детекторов не перестраивается в широком диапазоне, поскольку резонансные условия там можно выполнить путем изменения постоянного магнитного поля.

В ЯСР при экспериментах в широком диапазоне магнитных полей необходимо перестраивать и частоту генераторов. В этом смысле аппаратура ЯСР близка к аппаратуре, применяемой в ЯКР³⁻⁵. Однако в ЯКР для наблюдения спектра необходима частотная модуляция (для поликристаллов можно использовать импульсную зееман-модуляцию^{47, 48}). В ЯСР применяют магнитную модуляцию, как это делается в ЯМР. Использование магнитной модуляции позволяет легко избежать всех трудностей, связанных с паразитной амплитудой модуляцией при девиации частоты генераторов-детекторов.

Поскольку линии ядерного спинового резонанса обычно слабы, для их регистрации применяется система записи спектра самописцем⁴⁹.

При этом используется фазовый детектор^{50, 51}. Блок-схемы подобных установок неоднократно описывались в литературе. Отметим только, что в ЯСР может применяться как метод поглощения⁵²⁻⁵⁴, так и метод ядерной индукции¹⁰. Робинсон¹⁰ отмечает, что метод ядерной индукции позволил получить лучшую чувствительность, чем метод поглощения. Схема установки Робинсона приводится на рис. 14а.

Если использовался метод радиочастотного мостика, то чувствительность получалась в 5 раз ниже. В связи с этим при измерениях применялся метод ядерной индукции. Генераторные катушки имели по 100 витков каждая и наматывались на каркас из плексигласа; индуктивность катушки была порядка 250 мкгн. Были приняты все меры, чтобы обе половины генераторной катушки сделать одинаковыми. Образец помещался в приемную катушку. Скрепленные катушки затем помещались в специальный экран из меди. Для модуляции магнитного поля применялось напряжение частоты 225 гц.

Поскольку эксперименты проводятся на сравнительно низких частотах, для получения достаточного отношения сигнал/шум приходится применять довольно большие монокристаллы. В работе¹⁰ использовались монокристаллы сподумена весом 5 и 10 г. С помощью специального устройства кристалл можно было поворачивать внутри приемной катушки. В работе⁵³ также применялись образцы объемом 2,8 см³, причем оптимальная амплитуда сигнала получалась при радиочастотном напряжении на катушке 2 в.

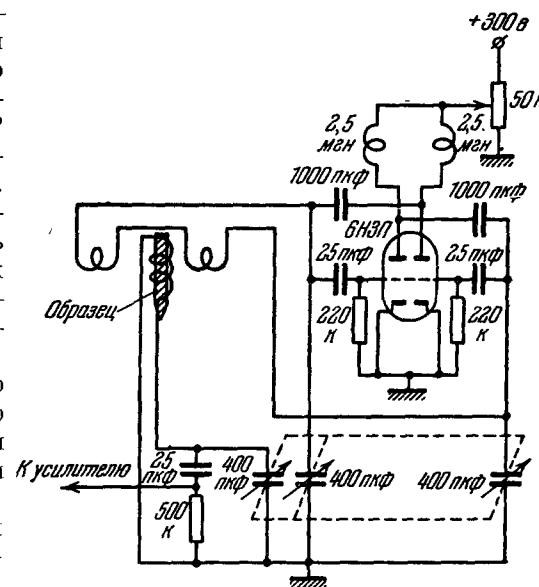


Рис. 14а. Схема для наблюдения ЯСР.

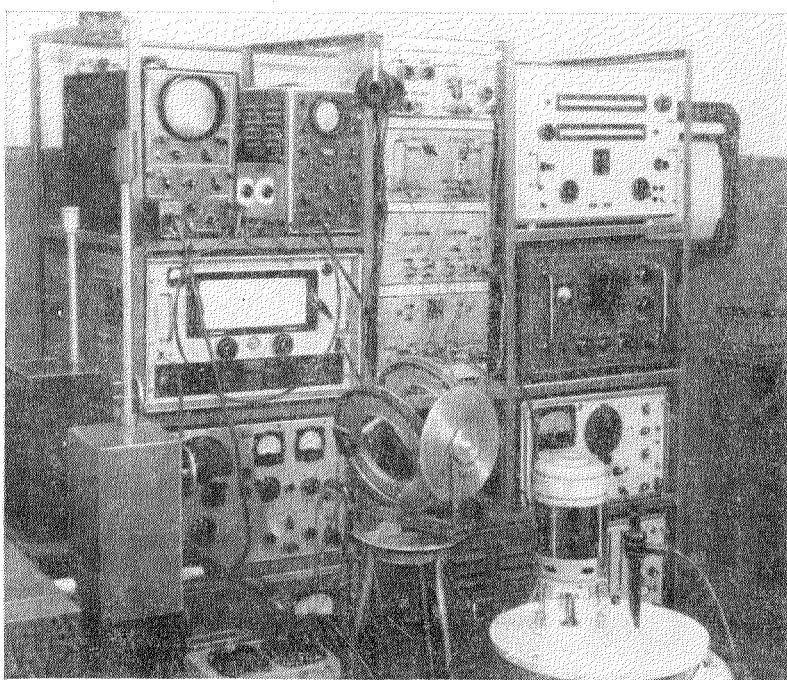


Рис. 14б. Аппаратура для наблюдения ЯКР.

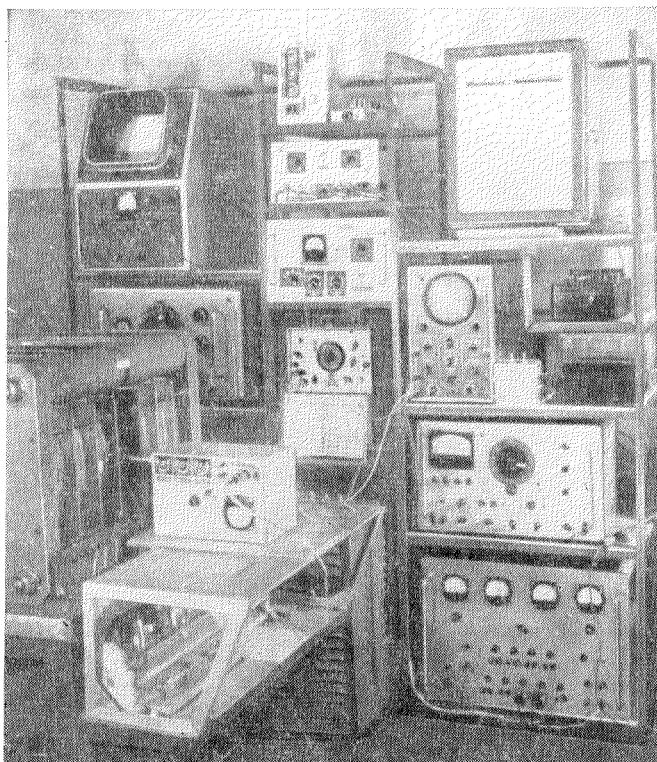


Рис. 14в. Аппаратура для наблюдения ЯСР.

Подробный теоретический анализ схемы генератора Франклина (рис. 15), применяемого в опытах по ЯСР, был выполнен И. М. Овчинниковым⁵⁵, показавшим, что схема этого генератора описывается дифференциальным уравнением 4-го порядка, а условие самовозбуждения незатухающих колебаний в нем имеет вид

$$\frac{2}{R_{a_2}C_0\bar{S}}(C_0 + C) \ll 1, \quad (47)$$

где C_0 — емкость связи между анодом и сеткой, C — емкость контура, \bar{S} — средняя крутизна ламповой характеристики, R_{a_2} — величина анодной нагрузки. К аппаратуре, применяемой в ЯСР, предъявляются высокие требования с точки зрения чувствительности. Достаточно сказать, что сигналы ЯСР N^{14} в $(CH_2)_6N_4$ (рис. 16, а) в нулевом магнитном поле⁵³ приблизительно в 40 раз слабее сигналов ЯМР на протонах в магнитном поле порядка 2000 э в том же соединении. В ЯСР очень существенно правильно выбрать уровень радиочастотного поля, так как от этого зависит получаемое отношение сигнал/шум. Для создания постоянного магнитного поля обычно используют электромагниты. Для этих целей достаточно сравнительно невысокая разрешающая сила установки (порядка 10^{-6}). Очень удобны вращающиеся магниты типа, описанного в работе⁵². Удобная конструкция зазора магнита описана

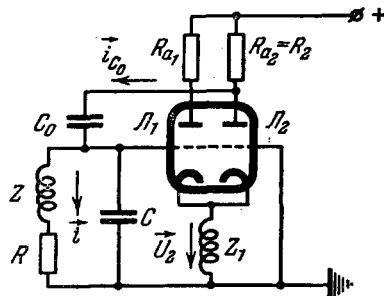


Рис. 15. Схема генератора Франклина.

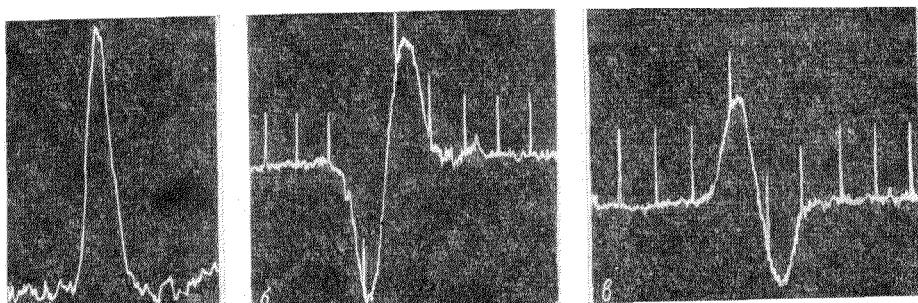


Рис. 16. а) Сигнал ЯСР N^{14} в уротропине; б) сигнал Na^{23} в $NaCl$; в) сигнал Na^{23} в NaJ .

в⁵⁶. Хотя в ЯСР теория формы линий еще не создана, изучение формы линий становится существенным вблизи точек пересечения уровней. Поэтому, как правило, для наблюдения сигналов не используются сверхрегенераторы.

Искажая форму линий, сверхрегенератор в этом диапазоне частот, по-видимому, не дает выигрыша в чувствительности.

VI. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *)

В табл. V приводятся экспериментальные значения констант квадрупольного взаимодействия и параметров асимметрии для ряда кристаллов. Сюда включены лишь вещества, в которых можно наблюдать ЯСР.

*) Основное внимание уделяется работам, опубликованным позже обзоров^{4,6} и не вошедшим в^{3,5}.

Таблица V

Ядро	Соединение	T, °К	Частота, Мгц	$e\zeta g_{zz'}$, Мгц	η	Литература и примечания
Al ²⁷	Al ₂ O ₃	293	3,742	2,393	0	1; переходы $\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$, $\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{5}{2}$
	AlBr ₃	296	3,017	13,57	0,747	88
		77	3,8326	13,858	0,7285	
			3,0319			
	LiAl(SiO ₃) ₂ (сподумен)	293		2,960	0,93	9, 10, 15
	BeAl ₂ O ₄ (хризоберилл)	293		2,850	0,94	85
	Be ₃ Al ₂ (SiO ₃) ₆ (берилл)	293		2,846	0,76	
	HBeAl(SiO ₅) ("эвклид")	293		3,093	0	19, 86
	NaAlSi ₃ O ₈ (альбит)	293		5,173	0,698	18
	MgAl ₂ O ₄ (шпинель)	293		3,37	0,634	127
B ¹¹	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	293		3,72	0	128
	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	293		0,400	0	87, 87a
	RbAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	293		0,447	0	87a
	TlAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	293		см. рис. 15		87a
	B	298	2,695		5,39	89, 90
	B ₂ O ₃	296		2,76	0	96
	B ₂ O ₃ ·3H ₂ O	296		2,56	0	95
	B ₄ C	296		0,2—0,7 1,3+0,1	0	97
				5,58	0	
	TiB ₂	296		0,360	0	98
B ¹¹	ZnB ₂	296		0,118	0	98
	BN	296		2,96	0	98
	Cl ₃ H ₃ B ₅ N ₃	296		0,80	0	98
	NaBF ₄	296		0,104	0	98
	KBF ₄	296		0,110— 0,220	0	98
	NH ₄ BF ₄	296		0,110— 0,220	0	98
	K ₃ B ₃ O ₆	296		0,95	0	98
	CaB ₂ O ₄	296		0,81	0	98
	BH ₃ CO	298	0,775	1,55	89, 91	
	B(CH ₃) ₃ I	83	2,4367	4,873		
B ¹⁰	B(CH ₃) ₃ I	83	1,5225 2,5378		89, 92; I и II отно- сятся к двум кри- сталлическим мо- дификациям, фазо- вый переход при 112° К	
B ¹¹	B(CH ₃) ₃ II	83	2,4845	4,969	89, 92	
B ¹⁰	B(CH ₃) ₃ II	83	1,5536 2,5890			
B ¹¹	B(C ₂ H ₅) ₃	83	2,5016	5,003	92, 93	
	B(C ₂ H ₅) ₃	83	1,5554 1,5740 2,6068		92, 93	
B ¹¹	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O (кернит)	293	1,286 1,287	0,645 0,588 2,563 2,567	0,54 0,60 0,163 0,116	17, 89
B ¹¹	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O (индерит)	293		0,355 0,517 2,546	0,51 0,76 0,066	94

Продолжение табл. V

Ядро	Соединение	T, °К	Частота, Мгц	$eQq_{zz'}$, Мгц	η	Литература и примечания
B ¹¹	CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ ·H ₂ O (колеманит)	293		0,436 0,309 2,541	0,487 0,825 0,059	95
Be ⁹	Be			0,048	0	Сегнетоэлектрик
	Be ₃ Al ₂ (SiO ₃) ₆ (берилл)	293		0,504	0,090	100
	BeAl ₂ O ₄ (хризоберилл)	293		0,480	0	101
Cs ¹³³	Cs ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	293		1,3		102
Cu ⁶³	Cu ₂ O	301	26,020	51,956		103
Cu ⁶⁵	Cu ₂ O	301	24,079	48,065	0,0012	105
Cu ⁶³	KCu(CN) ₂	289	33,479	65,322		
Cu ⁶⁵	KCu(CN) ₂	289	30,984	60,422		
Cu ⁶³	K ₃ [Cu(CN) ₂]	293		1,113	0	104
Cu ⁶⁵	K ₃ [Cu(CN) ₂]	293		1,030		
D ²	DCN			0,290	0	106
	DC ₂ Cl			0,175	0	106
	ND ₃			0,200	0	107
	Li ₂ SO ₄ ·D ₂ O	148		0,237	0,14	108
		293		0,123	0,80	
	KD ₂ PO ₄	293		0,1195	0,049	109; ферроэлектрик с температурой Кюри $T_C = 213^\circ$ К
K ³⁹	KClO ₃	293		1,058		111
K ⁴¹	KClO ₃	293		1,292		
Li ⁷	Li ₂			0,049		114, 115
	LiH			0,346		115
	LiOH	293	0,5265	0,410	0	112
	LiOH·H ₂ O	293	0,6392	~0,084	~0,3	112; знак ~ означает, что значения даны с точностью 10%
	LiNO ₃	293		0,0392	0	112
	LiNO ₃ ·3H ₂ O	293		0,0394	0	112
	Li ₂ IO ₃	293		0,0452	0	112
	Li ₂ PO ₃	293		~0,0916	~0,42	112
	Li ₂ TiO ₃	293		~0,0704	~0,29	112
	Li ₂ ZnO ₃	293		0,108	0	112
				0,0656	0	112
	Li ₂ CO ₃	293		0,060		1
	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	293		0,045	≠0	113
	LiAl(SiO ₃) ₂ (сподумен)	293		0,0757	0,79	15, 51, 101
Li ⁶	LiAl(SiO ₃) ₂	293		0,00218		116
N ¹⁴	NH ₃	77	2,6779	3,5705		117
	ND ₃	77	2,4231	3,2308		117
	(CH ₃) ₃ N	77	3,8954	5,1939		117
	(CH ₂) ₆ N ₄	77	3,4076	4,5435	0	47
	CO(NH ₂) ₂	77	2,347			
			2,9137	3,507	0,323	118
			2,674 } 1	3,910	0,264	118; 1, 2, 3 — три кристаллографически неэквивалентных положения атомов азота
			3,1902 } 1			
	p-(NH ₂)C ₆ H ₄	77	2,690 } 2			
			3,2109 } 2			
			2,694 } 3			
			3,2129 } 3			
	p-ClC ₆ H ₄ NH ₂	77	2,837			
			3,3382	4,117	0,243	118

Продолжение табл. V

Ядро	Соединение	T, °К	Частота, Мгц	$eQq_{zz'}$ Мгц	η	Литература и примечания
N ¹⁴	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ NH ₂	77	2,860 3,3417	4,435 3,8904	0,234 0	118 121
	HCN	195	2,9178	4,0183	0,0085	121
		77	3,0052 3,0223			
	ClCN	77	2,400 2,428	3,219	0,0437	119
	BrCN	77	2,5109 2,5203	3,3542	0,006	47, 119
	ICN	199	2,5424	3,4016	0	47
	CH ₃ CN, α -форма	77	2,7992 2,8078	3,7380	0,0046	120, 129
	CH ₃ CN, β -форма	77	2,7954 2,8108	3,7375	0,0082	120, 129
	C ₂ H ₅ CN	77	2,8121 2,8513	3,7756	0,0208	120, 121, 129
	CH ₂ (CN) ₂	77	2,8670 3,0154	3,9216	0,0757	120
	CCl ₃ CN	77	3,0337 3,0444	4,0521	0,0053	122
	4-C ₅ H ₄ N(CN)	77	2,9073 2,9353	3,8951	0,0144	122
Na ²³	2-C ₅ H ₄ N(CN)	77	2,8978 3,0396	3,9583	0,0716	122
	C ₆ H ₅ (CN)	77	2,8098 3,0183	3,8854	0,4073	122
	(CNCl) ₃	77	3,0445 3,0799	4,083 0,334	0,017 0	123
	NaNO ₃	293				1, 130; фазовый переход при 549°К
	NaClO ₃	299	0,3960	0,804	0	124
	NaBrO ₃	293		0,864	0	124
	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	293		2,258 0,830	0,334 0,409	16
	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	293		1,179	0,467	125
	NaBF ₄	296		1,09	0	98
	NaAlSi ₃ O ₈ (альбит)	293		2,62	0,25	127
Nb ⁹³	NaNO ₂	293		1,1003	0,4092	126
	KNbO ₃ I	298	3,648 1 3,030 2 2,527 3 2,085 4	2,3120	0,806	129, 131; I — орторомбическая структура кристалла, II — ромбоэдрическая; 1, 2, 3, 4 обозначают переходы $(\frac{9}{2}, \frac{7}{2})$, $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{4}{2}, \frac{7}{2})$, $(\frac{7}{2}, \frac{5}{2})$, $(\frac{5}{2}, \frac{1}{2})$ соответственно; 1', 2', 3' обозначают переходы $(\frac{9}{2}, \frac{7}{2})$, $(\frac{7}{2}, \frac{5}{2})$, $(\frac{5}{2}, \frac{3}{2})$ соответственно
Rb ⁸⁷	KNbO ₃ II	77	2,674 1' 2,004 2' 1,335 3' 0,68 ?			
	Rb ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	293		3,141	0,47	102

eQq_{zz} выбиралась такой, чтобы параметр $R = 4\mu H_0/eQq_{zz}$ был не слишком велик для практически достижимых магнитных полей (10–20 кэ). Обычно для этого достаточна eQq_{zz} порядка нескольких $M\text{гц}$. Для веществ же с большим магнитным моментом ядра (Nb^{93} , Cu^{63} , Cu^{65}) пригодными для ЯСР оказываются и вещества с постоянной квадрупольной связи порядка десятков $M\text{гц}$. Остановимся кратко на экспериментальных результатах, относящихся к приведенным в табл. V ядрам.

Здесь мы рассмотрим лишь вопросы, связанные с уровнями энергии ЯСР, поскольку знание констант квадрупольного взаимодействия является определяющим при анализе спектра и определении области частот и магнитных полей, в которой этот спектр следует искать.

1. $\text{Al}^{27}(J = 5/2, \mu_{27} = 3,6408 \mu_\text{n})$.

Впервые постоянные квадрупольной связи в соединениях Al были измерены Паундом¹ из квадрупольных расщеплений спектра ЯМР. Измерения велись как на порошке, так и на естественном кристалле корунда Al_2O_3 . В поле 2400 э спектр наблюдался вблизи 3 $M\text{гц}$. Производилось также вращение кристалла

с последующим измерением сдвига частот и относительных интенсивностей линий. Однако малое отношение сигнал/шум не позволило сделать заключения о характере зависимости интенсивностей от ориентации кристалла и величины магнитного поля. В настоящее время проводится^{15, 18–20} систематическое изучение таких минералов, как берилл, хризоберилл, сподумен, эвкалаз и др. В работе¹⁰ был подробно изучен резонанс Al^{27} , полученный на частоте 660 кгц при $\theta = 0^\circ$ (рис. 17, а) и на частоте 800 кгц при $\theta = 5^\circ$ (рис. 17, б). На рис. 17, в показано увеличение расщепления частот $\nu_{2,3}$ и $\nu_{2,4}$ на 800 кгц при увеличении угла θ от 0 до 5° . Уменьшение амплитуды сигналов в случае в) связано с тем, что амплитуда модуляции была взята меньше. В случаях а) и б) магнитное поле было

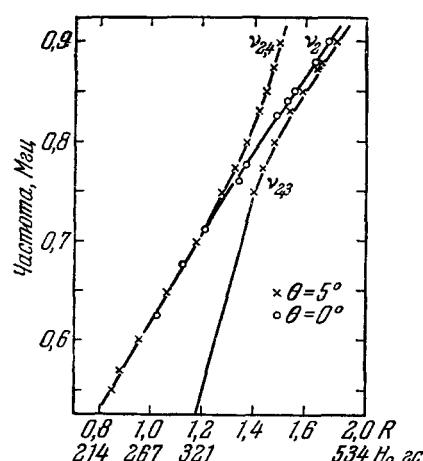


Рис. 18. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов для сподумена (резонанс ядра Al^{27}).

326 э, а в случае в) 369 э. На рис. 18 приведены экспериментальные и теоретические данные. Теоретические сплошные кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. ⁴⁵). Расхождение с теорией получено лишь для точки пересечения уровней. Для $R = 1,4$ тщательное изучение поведения линий показало, что наблюдается дублет, который не предсказывается теорией для $\theta = 0^\circ$. Согласно теории⁹ в этой точке должно быть пересечение уровней. Эксперимент же показывает, что в действительности такого пересечения нет (см. рис. 17, в). Автор

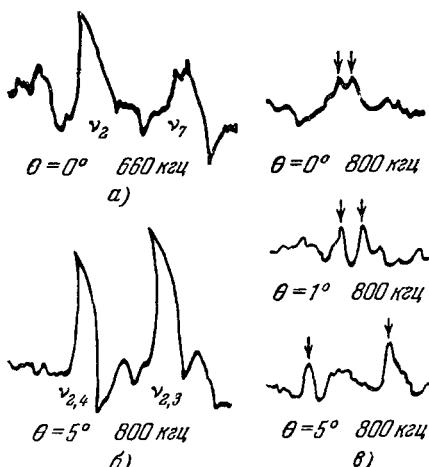


Рис. 17. Сигналы ЯСР Al^{27} в сподумене.

делает предположение, что данный факт может быть связан с наличием какого-то слабого взаимодействия (которое не было принято во внимание при расчете уровней), приводящего к появлению в гамильтониане недиагональных элементов. Такие недиагональные матричные элементы могут вызвать изменение характера смешивания волновых функций, так что уровни уже не смогут пересечься.

Возможно, что такими взаимодействиями являются перекрестные взаимодействия. Экспериментально же при $R = 1,4$ можно было всегда наблюдать дублет с расщеплением порядка 5 э. Этот дублет удавалось наблюдать непосредственно в предполагаемой точке пересечения уровней. Наблюдавшееся расщепление можно было бы объяснить тем, что ось Z и направление H_0 не совпадают, причем $\theta = 0,5^\circ$. Однако θ изменялся с шагом в $0,25^\circ$ и все равно не было найдено точки, в которой бы дублет переходил в синглет.

2. B^{10} ($J = 3$, $\mu^{10} = 1,8004$), B^{11} ($J = 3/2$, $\mu^{11} = 2,6886$). Петч с сотрудниками^{94, 95} изучал бораты (колеманит, индерит и др.). В работе⁹⁴ методом Волкова изучался резонанс в монокристалле индерита $Mg_2B_2O_{11} \times 15H_2O$. Измерения проводились в поле 7187 э при комнатной температуре. На основе изучения спектра, полученного при вращении кристалла поочередно вокруг трех взаимно перпендикулярных осей, сделан вывод, что в элементарной ячейке с шестью ядрами B^{11} имеется три неэквивалентных положения. Были определены константы квадрупольной связи и параметры асимметрии (см. табл. V), а также ориентация главных осей тензора градиента электрического поля для трех указанных положений ядер B^{11} . Проводится сравнение с данными, полученными⁹⁵ для колеманита $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$. Различные органические соединения бора имеют постоянные квадрупольной связи порядка 1—5 $Mg\text{c}$, т. е. пригодны для исследования в области ЯСР. Параметры асимметрии для них не приводятся в табл. V, поскольку они исследовались^{89, 93} без наложения постоянного магнитного поля.

Сильвер и Брей опубликовали^{96—99} серию работ по исследованию резонанса B^{11} в разных соединениях при комнатной температуре. В работе⁹⁶ исследовались примеси B_2O_3 в стеклах в магнитном поле 5250 э. Изучалась зависимость интенсивности линий B^{11} от концентрации этих примесей. Три неэквивалентных положения B^{11} в элементарной ячейке монокристалла CaB_4 обнаружены в работе⁹⁷. Была проделана оценка верхнего и нижнего пределов постоянной квадрупольной связи для двух положений B^{11} , а для третьего найдено значение $eQq_{zz} = 5,58 M\text{c}$. Параметры асимметрии оказались равными нулю.

3. Be^9 ($J = 3/2$, $\mu^9 = 1,1774$). Постоянная квадрупольной связи в металлическом бериллии оценена Найтом¹⁰⁰. Браун и Вильямс¹⁹ на примере кристалла берилла $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ разработали свой метод нахождения главных осей тензора градиента электрического поля, упомянутый выше. При температуре 300°К снимались спектры монокристалла берилла в поле 7800 э при вращении его вокруг главных осей. С большой точностью найдены значения постоянных квадрупольной связи и параметров асимметрии ядер Be^9 и Al^{27} .

4. Cs^{133} ($J = 5/2$, $\mu^{133} = 2,5771$). Оценка постоянной квадрупольной связи проводилась только для одного соединения, соли Туттона $Cs_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, в работе¹⁰².

5. Cu^{63} ($J = 3/2$, $\mu^{63} = 2,2262$), Cu^{65} ($J = 3/2$, $\mu^{65} = 2,3845$). Поскольку у ядер меди сравнительно большой магнитный момент, вещества даже с большими постоянными квадрупольной связи (десятки $M\text{c}$) оказываются подходящими для исследования в области ЯСР. Примером может служить исследование монокристаллов закиси меди Cu_2O , недавно прове-

денное Коксом и Вильямсом ¹⁰³. Более ранние измерения на порошке показали, что спектр лежит в области $26 \text{ M} \gamma$ для Cu^{63} и $24 \text{ M} \gamma$ для Cu^{65} . Работа же с монокристаллами дала возможность не только найти с большой точностью постоянные квадрупольной связи для двух изотопов (см. табл. V), но и определить направление главных осей тензора градиента электрического поля и оценить параметр асимметрии. Проводились также измерения интенсивностей линий для разных ориентаций кристалла. При изучении одноквантовых переходов в полях 500 и 3000 э оказалось, что эти линии в более высоких полях обычно слабее. С другой стороны, при возрастании H_0 происходило увеличение интенсивностей линий, относящихся к двухквантовым переходам. Поведение линий, относящихся к двухквантовым переходам, исследовалось в поле 2000 э в зависимости от угла θ . Эти линии пропадали в шумах при приближении θ к 0° . Спектр, наблюдаемый вблизи $\theta = 90^\circ$, имел несколько интересных особенностей. При приближении θ к 90° в поле 2000 э одноквантовые и двухквантовые линии совмещались в одну линию. Другой интересной особенностью было то, что интенсивности линий увеличивались быстрее, чем ожидалось при $\theta \rightarrow 90^\circ$.

6. $\text{D}^2 (J = 1, \mu^2 = 0,857348)$. В последнее время началось исследование ¹⁰⁷⁻¹¹⁰ квадрупольных взаимодействий ядер дейтерия. Особенno интересна в этом отношении работа ¹⁰⁹, выполненная на монокристалле KD_2PO_4 . Методом Волкова были определены параметры асимметрии и постоянная квадрупольной связи (см. табл. V). Не было замечено никаких изменений тензора градиента электрического поля с температурой при переходе через ферроэлектрическую точку Кюри. Ни постоянная квадрупольной связи, ни параметр асимметрии не изменились при этом.

7. $\text{K}^{39} (J = 3/2, \mu^{39} = 0,391)$, $\text{K}^{41} (J = 3/2, \mu^{41} = 0,215)$. Об определении постоянных квадрупольной связи ядер К в хлорате калия сообщают Каплан и Хан ¹¹¹.

8. $\text{Li}^6 (J = 1, \mu^6 = 0,82189)$, $\text{Li}^7 (J = 3/2, \mu^7 = 3,2559)$. Измерениями постоянных квадрупольной связи и параметров асимметрии Li^7 во многих соединениях занимались Хон и Брей ¹¹². Измерения проводились при комнатной температуре, и по величине расщепления линий в сильных магнитных полях измерялись eQq_{zz} и η .

Монокристалл сподумена $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ изучался группой Волкова ^{15, 51}. Оказалось, что ось Y тензора градиента электрического поля совпадает с кристаллографической осью b (монокристалл сподумена имеет моноклинную структуру). Другие две главные оси лежат в плоскости ac , и ось Z , лежащая между осями a и c , образует угол $48^\circ \pm 2^\circ$ с осью c кристалла.

9. $\text{N}^{14} (J = 1, \mu^{14} = 0,40365)$. Ядра азота являются наиболее удобными объектами исследования в области ЯСР, поскольку постоянные квадрупольной связи лежат в пределах $2\text{--}4 \text{ M} \gamma$. Хотя магнитный момент ядер N^{14} относительно мал, все же при таких значениях eQq_{zz} можно в практически достижимых полях получить $R \sim 1$.

Первые удачные эксперименты по ЯКР на азоте были проделаны Уоткинсом и Паундом ⁴⁷ еще в 1952 г. Мидори Минемацу ¹¹⁸ методом зееман-модуляции исследовала монокристаллы параброманилина, параклоранилина, парафенилендиамина и мочевины. Определенные ею постоянные квадрупольной связи и параметры асимметрии даны в табл. V. Были найдены также направления главных осей тензора градиента электрического поля в монокристалле $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. Группа Брея ¹¹⁰⁻¹²² проводит систематическое изучение резонансов азотсодержащих соединений. Изучение структур этих соединений проводится методом чисто квадрупольного резонанса.

Эксперименты по ЯСР на ядрах N^{14} еще не проводились, поэтому расчеты, проведенные в работах ^{30, 38}, окажутся полезными в этом отношении.

10. Na^{23} ($J = 3/2$, $\mu^{23} = 2,2171$). Первые измерения постоянной квадрупольной связи и параметра асимметрии были проведены Паундом ¹. В работе ¹⁶ метод Итоха использован для изучения структуры тиосульфата натрия. Обнаружены два неэквивалентных местоположения ядер Na^{23} и для каждого из них определены eQq_{zz} и η . В работах ^{30, 38} приводится подробный квантовомеханический расчет уровней энергии и относительных интенсивностей переходов в этом монокристалле (для наибольшей квадрупольной связи).

Недавно Вейс ¹²⁶ методом Волкова провел эксперименты на монокристалле $NaNO_2$. При комнатной температуре eQq_{zz} и η были определены с большой точностью.

Установлено, что главные оси тензора градиента электрического поля совпадают с орторомбическими осями кристалла. Направление максимального градиента поля (т. е. оси Z) оказалось параллельным оси c . Установлена связь между мозаичной структурой кристалла и шириной линии ядерного резонанса, когда изменяется угол между магнитным полем H_0 и главной осью тензора градиента электрического поля кристалла.

11. Nb^{93} ($J = 9/2$, $\mu^{93} = 6,166$). Коттс и Найт ¹²⁹ изучали ядерный резонанс Nb^{93} в монокристалле $KNbO_3$ в магнитных полях порядка 100–5000 э и в нулевом поле в области температур от 77 до 733° К. Обнаружены фазовые переходы по изменению квадрупольных расщеплений резонансных линий в сильных магнитных полях вблизи 223 и 493° К. Ниже температуры Кюри (703° К) $KNbO_3$ — ферроэлектрик с некубической структурой кристалла. Выше 703° К структура его становится кубической, и наблюдалась одна резонансная линия.

В нулевом поле при 293° К обнаружены четыре линии и оценены постоянные квадрупольной связи и параметр асимметрии. Значение постоянной квадрупольной связи согласуется с наличием сильного ковалентного характера химической связи Nb. С помощью зееман-эффекта в поле порядка 100 э произведена идентификация линий поглощения и определены направления главных осей тензора градиента электрического поля кристалла. В недавно опубликованной работе ¹³¹ измерения проводились в области температур от 4,2 до 693° К. Подробно обсуждалось изменение eQq_{zz} и η с температурой.

12. Rb^{87} ($J = 3/4$, $\mu^{87} = 2,7501$). Только в одном соединении (соли Туттона) были измерены ¹⁰² постоянная квадрупольной связи и параметр асимметрии.

Отметим в заключение, что в табл. V не включено большое количество соединений хлора, брома и йода, поскольку постоянные квадрупольной связи этих ядер слишком велики, и поэтому интересная область ЯСР не может быть получена в достижимых в настоящее время магнитных полях*). Кроме этого, эти данные можно найти в ⁵.

Метод ЯСР с успехом применяется для изучения монокристаллов. Ряд существенных результатов получен для минералов. Все это позволяет сделать вывод, что ЯСР является хорошим дополнением к классическим методам структурного анализа. Особая ценность спинового резонанса заключается в тех новых возможностях, которые он открывает. В частности, в промежуточных полях можно легко наблюдать явление кросс-релаксации. Поэтому, выравнивая частоты для раз-

*) Хотя сейчас и получают поля порядка 10⁶ э, однако для наблюдения ЯСР необходимо, чтобы такие поля получались в значительных объемах.

ных групп ядер, можно наблюдать такие сигналы, которые в обычных условиях оказываются слишком слабыми для экспериментального обнаружения, поскольку время T_1 очень велико. Отметим, что часто сократить T_1 другим способом не удается, поскольку парамагнитные примеси, приемлемые с этой целью, не образуют твердого раствора с заданным веществом. Это особенно характерно для ароматических соединений.

Интересные явления можно наблюдать в промежуточных полях в акустическом резонансе, поскольку вероятности переходов в этой области сильно зависят от поля, часто резонансным образом. Как уже отмечалось выше, ядерный спиновый резонанс является низкочастотной моделью электронного парамагнитного резонанса, поскольку спин-гамильтонианы одинаковы в обоих случаях. В связи с этим ряд явлений, связанных с разработкой методов управления релаксацией, легче изучить в ЯСР, чем в ЭПР (электронном парамагнитном резонансе), так как в области радиочастот проще построить широкодиапазонные генераторы. В связи с развитием квантовой радиофизики метод ЯСР представляется особенно перспективным, прежде всего из-за своей простоты. Возможность уточнения констант спин-гамильтонианов по точкам пересечения уровней энергии в промежуточных полях также представляет значительный интерес. Дальнейшее развитие этой перспективной методики позволит решить целый ряд проблем научного и прикладного характера.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. V. Pound, *Phys. Rev.* **79**, 685 (1950).
2. H. G. Dehmel, H. Krüger, *Naturwiss.* **37**, 111 (1950).
3. В. С. Гречишкян, УФН **69**, 189 (1959).
4. T. P. Das, E. L. Hahn, *Solid State Phys.*, Suppl. 1 (1958).
5. Э. И. Федин, Г. К. Семин, *ЖСХ* **1** (4), 464 (1960).
6. M. H. Cohen, F. Reif, *Solid State Phys.* **5**, 321 (1957).
7. Э. Эндрю, *Ядерный магнитный резонанс*, М., ИЛ, 1957.
8. A. Lösche, *Kerninduktion*, Brl., 1957.
9. M. Bloom, L. B. Robinson, G. M. Volkoff, *Canad. J. Phys.* **36**, 1280 (1958).
10. L. B. Robinson, *Canad. J. Phys.* **36**, 1295 (1958).
11. G. M. Volkoff, *Canad. J. Phys.* **31**, 820 (1953).
12. H. E. Petch, D. W. Smellie, G. M. Volkoff, *Phys. Rev.* **84**, 602 (1951).
13. R. Bersonn, *J. Chem. Phys.* **20**, 1505 (1952).
14. H. E. Petch, G. M. Volkoff, N. G. Granata, *Phys. Rev.* **88**, 1201 (1952).
15. H. E. Petch, N. G. Granata, G. M. Volkoff, *Canad. J. Phys.* **31**, 837 (1953).
16. J. Itoh, R. Kusaka, Y. Yamagata, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 209 (1954).
17. H. H. Waterman, G. M. Volkoff, *Canad. J. Phys.* **33**, 156 (1955).
18. R. G. Eades, *Canad. J. Phys.* **33**, 286 (1955).
19. L. C. Brown, D. Williams, *J. Chem. Phys.* **34**, 751 (1956).
20. L. C. Brown, D. Williams, *Phys. Rev.* **96**, 1110 (1954).
21. Б. Б. Леманов, М. И. Корнфельд, *ЖЭТФ* **39**, 53 (1960).
22. Б. Б. Леманов, М. И. Корнфельд, *ЖЭТФ* **39**, 262 (1960).
23. Б. Б. Леманов, *ЖЭТФ* **40**, 775 (1961).
24. C. Dean, *Phys. Rev.* **96**, 1053 (1954).
25. M. H. Cohen, *Phys. Rev.* **96**, 1278 (1954).
26. R. Livingston, *Science* **118**, 61 (1953).
27. Y. Ting, E. R. Manring, D. Williams, *Phys. Rev.* **96**, 408 (1954).
28. H. Zeldes, R. Livingston, *J. Chem. Phys.* **26**, 351 (1957).
29. P. M. Parker, *J. Chem. Phys.* **24**, 1096 (1956).
30. В. С. Гречишкян, Н. Е. Айнибидер, *ФТТ* **3** (6), 1821 (1961).
31. Г. Ландау, Е. Лифшиц, *Квантовая механика*, М., Гостехиздат, 1948.
32. T. C. Wang, *Phys. Rev.* **99**, 566 (1955).
33. T. Chiba, M. Toyama, J. Morigino, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 379 (1959).
34. G. Lamarche, G. M. Volkoff, *Canad. J. Phys.* **31**, 1010 (1953).
35. В. И. Смирнов, *Курс высшей математики*, т. 3, ч. 1. М., Гостехиздат, 1949.
36. Н. Krüger, *Z. Phys.* **130**, 371 (1951).
37. M. Toyama, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 1727 (1959).

38. В. С. Грешишкин, Н. Е. Айнбиндер, ФТТ 3 (10), 2981 (1961).
39. F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946).
40. П. М. Бородин, Диссертация (ЛГУ, 1955).
41. С. Д. Гвоздовер, А. А. Магазаник, ЖЭТФ 20, 705 (1950).
42. Н. С. Торгу, Phys. Rev. 76, 1059 (1949).
43. В. С. Грешишкин, ЖЭТФ 34, 902 (1958).
44. С. А. Альтшуллер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, М., Физматгиз, 1961.
45. G. M. Volkoff, G. Lamarche, Canad. J. Phys. 32, 493 (1954).
46. R. Braunstein, Phys. Rev. 107, 1195 (1957).
47. G. D. Watkins, R. V. Pound, Phys. Rev. 85, 1062 (1952).
48. В. С. Грешишкин, Вестник ЛГУ 22 (4), 19 (1959).
49. R. V. Pound, Progr. Nucl. Phys. 2, 21 (1952).
50. N. A. Schuster, Rev. Scien. Instr. 22, 254 (1951).
51. G. M. Volkoff, H. E. Petch, D. W. L. Smellie, Canad. J. Phys. 30, 270 (1952).
52. К. С. Александров, А. Г. Луидин, Г. И. Михайлов, в сб. «Парамагнитный резонанс», М., 1960.
53. В. С. Грешишкин, И. М. Овчинников, Вестник ЛГУ 22 (4), 126 (1960).
54. В. В. Леманов, ПТЭ, № 1, 126 (1961).
55. И. М. Овчинников, Дипломная работа (ЛГУ, 1960).
56. Н. М. Александров, В. В. Москалев, Вестник ЛГУ 16 (3), 14 (1958).
57. Н. Вауэр, Z. Phys. 130, 227 (1951).
58. Ф. И. Скрипов, в сб. «Материалы 10-го Совещания по спектроскопии», т. 1, 1957, стр. 76.
59. T. Kusnida, G. Benedek, N. Bloembergen, Phys. Rev. 104, 1364 (1956).
60. В. С. Грешишкин, ФТТ 3 (4), 1066 (1961).
61. В. С. Грешишкин, Ф. И. Скрипов, ДАН СССР 126, 1229 (1959).
62. В. С. Грешишкин, Изв. вузов (Физика), № 5, 11 (1961).
63. J. Van Kampendorn, Physica 20, 781 (1954).
64. C. E. Chang, Office of Sci. Res. Rep., Department Phys., Washington, 1955.
65. T. Kanda, J. Phys. Soc. Japan 10, 85 (1955).
66. K. Yosida, T. Moriya, J. Phys. Soc. Japan 11, 33 (1956).
67. T. P. Das, D. K. Roy, S. K. Ghosh, Roy. Phys. Rev. 104, 1568 (1956).
68. J. Kondo, J. Yamashita, J. Phys. Chem. Sol. 10, 245 (1959).
69. R. L. Michell, Phys. Rev. Letts. 4, 57 (1960).
70. Г. Р. Худишили, ЖЭТФ 31, 424 (1956).
71. L. C. Hebel, C. P. Slichter, Phys. Rev. 113, 1504 (1959).
72. N. Bloembergen, P. P. Sorokin, Phys. Rev. 110, 865 (1958).
73. E. R. Andrew, K. M. Swanson, Proc. Phys. Soc. B70, 476 (1957).
74. E. R. Andrew, K. M. Swanson, Proc. Phys. Soc. 75, 582 (1960).
75. E. R. Andrew, K. M. Swanson, B. R. Williams, Proc. Phys. Soc. 77, 36 (1961).
76. E. R. Andrew, D. P. Tunstall, Proc. Phys. Soc. 78, 1 (1961).
77. W. G. Proctor, W. A. Robinson, Phys. Rev. 102, 1183 (1956).
78. W. G. Proctor, W. A. Robinson, Phys. Rev. 104, 1344 (1956).
79. W. G. Proctor, W. H. Tanttila, Phys. Rev. 98, 1854 (1955).
80. С. А. Альтшуллер, ДАН СССР 85, 1235 (1952).
81. С. А. Альтшуллер, ЖЭТФ 28, 49 (1955).
82. С. А. Альтшуллер, ЖЭТФ 28, 38 (1955).
83. N. Bloembergen, S. Snarego, R. S. Pershan, J. O. Artman, Phys. Rev. 114, 445 (1959) (см. перевод в сб. «Квантовые парамагнитные усилители», М., ИЛ, 1961).
84. L. B. Robinson, Canad. J. Phys. 35, 1344 (1957).
85. J. H. Hockenberry, J. L. C. Brown, D. Williams, J. Chem. Phys. 28, 367 (1958).
86. H. Tutton, Rollin, Scymour, Phys. Rev. 83, 672 (1951).
87. W. G. Segleken, H. C. Torry, Phys. Rev. 98, 1537 (1955).
- 87a. R. Burnes, J. Chem. Phys. 32, 1586 (1960).
88. P. A. Casabellia, P. J. Bray, R. G. Barnes, J. Chem. Phys. 30, 1393 (1959).
89. T. P. Das, J. Chem. Phys. 27, 1 (1957).
90. G. Wessel, Phys. Rev. 92, 1581 (1953).
91. Gordy, Ring, Bury, Phys. Rev. 78, 512 (1950).
92. H. Denmelt, Z. Phys. 134, 642 (1953).
93. H. Denmelt, Z. Phys. 133, 528 (1952).
94. K. S. Pennington, H. E. Petch, J. Chem. Phys. 33, 329 (1960).

95. F. Halui, H. E. Petch, *Canad. J. Phys.* **38**, 515 (1960).
 96. A. H. Silver, P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **29**, 984 (1958).
 97. A. H. Silver, P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **31**, 247 (1959).
 98. A. H. Silver, P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **32**, 288 (1960).
 99. A. H. Silver, *J. Chem. Phys.* **32**, 959 (1960).
 100. N. Knight, *Phys. Rev.* **92**, 539 (1953).
 101. N. A. Schuster, G. E. Pake, *Phys. Rev.* **81**, 886 (1951).
 102. R. F. Kiddle, W. G. Proctor, *Phys. Rev.* **104**, 932 (1956).
 103. H. G. Cox, D. Williams, *J. Chem. Phys.* **32**, 633 (1960).
 104. G. Becker, *Z. Phys.* **130**, 171 (1951).
 105. H. Krüger, Y. Meyer-Berkhout, *Z. Phys.* **132**, 171 (1952).
 106. R. White, *J. Chem. Phys.* **23**, 253 (1954).
 107. G. Harrmann, *J. Chem. Phys.* **29**, 875 (1958).
 108. Katudat, Pound, *J. Chem. Phys.* **26**, 708 (1957).
 109. J. Björkstam, E. A. Uehling, *Phys. Rev.* **114**, 961 (1959).
 110. R. Berson, *J. Chem. Phys.* **32**, 85 (1960).
 111. P. Kaplan, E. L. Hahn, *Bull. Am. Phys. Soc.* **2**, 384 (1957).
 112. J. E. Hon, P. J. Bray, *Phys. Rev.* **110**, 624 (1958).
 113. Murakami, Hirakara, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 607 (1956).
 114. E. Harris, M. Melkanoff, *Phys. Rev.* **90**, 585 (1953).
 115. S. L. Kahalas, R. K. Nesbet, *Phys. Rev. Letts.* **6**, 549 (1961).
 116. N. G. Cranna, *Canad. J. Phys.* **31**, 1185 (1953).
 117. C. T. O'Konski, T. J. Floutt, *J. Chem. Phys.* **27**, 815 (1957).
 118. M. Minematsu, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 1030 (1959).
 119. P. A. Casabella, P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **28**, 1182 (1958).
 120. P. A. Casabella, P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **29**, 4105 (1958).
 121. P. A. Casabella, P. J. Bray, H. Negita, *J. Chem. Phys.* **32**, 314 (1960).
 122. H. Negita, P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **33**, 1876 (1960).
 123. S. Kojima, M. Minematsu, *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 355 (1960).
 124. J. Itoh, R. Kusaka, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 209 (1954).
 125. F. Halui, H. E. Petch, *Canad. J. Phys.* **34**, 1169 (1956).
 126. A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **152**, 536 (1960).
 127. E. Brun, S. Hofner, P. Hartmann, *Helv. Phys. Acta* **33**, 495 (1960).
 128. E. Brun, S. Hofner, P. Hartmann, *Helv. Phys. Acta* **33**, 496 (1960).
 129. R. M. Cotts, W. D. Knight, *Phys. Rev.* **96**, 1285 (1954).
 130. R. G. Eades, G. Hugers, E. R. Andrew, *Proc. Phys. Soc.* **71**, 1019 (1958).
 131. R. R. Hewitt, *Phys. Rev.* **121**, 45 (1961).

