Октябрь 1993 г. Том 163, № 10

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЛОКАЛЬНЫЙ ЯКР В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В.С. Гречишкин, Н.Я. Синявский

(Калининградский государственный университет)

(*Статья поступила 3.06.92 г., после доработки 9.04.93 г.*)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение (95).
2. Оптимальные условия наблюдения локального ЯКР (96).
3. Методы выделения сигналов из шумов (100). 3.1. Быстрое фурье-преобразование. 3.2. Корреляционная спектроскопия. 3.3. Фурье-эхо-спектроскопия. 3.4. Метод максимальной энтропии в ЯКР. 3.5. Приемные и передающие антенны.
4. Двумерная двухчастотная ЯКР-спектроскопия в локальном режиме (108).
5. ЯКР во взрывчатых веществах (117).
6. Заключение (118).
Список литературы (118).

1. Введение. Успешное дистанционное наблюдение сигналов ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) твердых тел делает метод локального ЯКР перспективным для применения в медицине (обнаружение камней в почках), в сельском хозяйстве (контроль распределения удобрений в полях), контроля за технологическими процессами на производстве, поиска и обнаружения скрытых закладок взрывчатых веществ (мин) в почве, в стенах, в багаже, обнаружения и идентификации наркотиков, поиска полезных ископаемых и т.п.

Условия наблюдения локального ЯКР при использовании нестационарных методов наблюдения существенно отличаются от ЯКР в катушке датчика. Однако отсутствие до настоящего времени теории локального ЯКР, экспериментальных исследований по оптимизации дистанционного наблюдения ЯКР не позволяли приступить к разработке соответствующего оборудования для разнообразных практических применений.

Локальный ЯКР близок к методам ЯМР-интроскопии, объединяющих различные способы пространственной локализации и картирования сигналов ЯМР от неоднородных объектов. В последние годы ЯМР-интроскопия находит успешное применение в физиологической химии, в клинической практике, где важнейшими достоинствами являются безвредность, неразрушающий характер, чувствительность сигнала ЯМР к состоянию живой ткани.

В отличие от ЯМР локальный ЯКР не требует создания в исследуемом объекте участка с однородным постоянным магнитным полем. С другой стороны, из-за низких интенсивностей сигналов ЯКР и необходимости работы с твердыми телами, вряд ли реальным является получение ЯКР-изображений, сейчас можно говорить лишь о получении ЯКР-сигнала от относительно большой области образца, расположенной вне датчика ЯКР-спектрометра.

В литературе обсуждались возможности использования ядерного квадрупольного резонанса для анализа веществ, находящихся на небольших расстояниях от аппаратуры. Имеются в виду случаи, когда вещество удалено от исследовательской аппаратуры неметаллическими непрозрачными материалами: мины, взрывчатые вещества и наркотики в багаже, технологический контроль производства твердых веществ, поиск полезных ископаемых и т.д. ЯКР, как известно, позволяет выделить неэквивалентные положения ядер, дает узкие линии в спектрах, позволяет однозначно идентифицировать химическое соединение.

Для решения задачи локального ЯКР необходимо развить научно обоснованные, надежные и однозначные методы дистанционного определения основных параметров ЯКР твердого тела для широкого круга условий наблюдения.

Метод локального ЯКР предусматривает получение сигнала от образца, который удален от регистрирующего устройства спектрометра. Это требует развития теории дистанционного возбуждения ЯКР передающей системой спектрометра, а также регистра-

© В.С. Гречишкин, Н.Я. Синявский 1993

ции сигнала приемной антенной устройства в ближней зоне.

Одним из наиболее существенных недостатков метода ЯКР [1—6, 49] для дистанционного исследования веществ является низкая чувствительность, особенно в низкочастотном диапазоне, так что часто проблемой является нахождение сигналов образцов, помещенных в катушку спектрометра.

Для осуществления дистанционного ЯКР необходимо существенное увеличение чувствительности спектрометра, которое возможно достичь за счет:

— уменьшения уровня шума, наводок и т.д. за счет применения временных селекторов, избирательных приемных катушек;

— оптимизация времени накопления за счет использования импульсных последовательностей, автоматизации измерений;

— использования техники фурье-спектроскопии, компьютерной обработки экспериментальных результатов, применения корреляционной спектроскопии.

Для исследования возможности локального ЯКР для получения ЯКР-изображений необходимо теоретически и экспериментально проанализировать различные методы интроскопии ядерного магнитного резонанса для случая, когда отсутствует сильное поляризующее магнитное поле и наблюдается чистый ядерный квадрупольный резонанс.

Повышение информативности локального ядерного квадрупольного резонанса можно достичь с помощью двумерной двухчастотной ЯКР-спектроскопии, позволяющей регистрировать запрещенные переходы, идентифицировать неэквивалентные положения ядер в кристалле, исследовать динамические процессы в твердых телах.

Для увеличения чувствительности при регистрации низкочастотных спектров ЯКР возможно применение методов кросс-релаксационной спектроскопии.

2. Оптимальные условия наблюдения локального ЯКР. Возбуждение прецессии ядер ^{14}N в ядерном квадрупольном резонансе, когда образец находится вне колебательного контура (локальный ЯКР) [7—9], имеет свои особенности. Поскольку размеры образца $l < \lambda$, где λ — длина волны поглощения, то сопротивление излучения $R_{\text{изл}}$ такого образца мало, поэтому обнаружить его переизлучение за пределами ближней зоны затруднительно. В ближней же зоне интенсивность излучения образца падает как $1/r^3$ [10], где r — расстояние между образцом и приемной антенной. С другой стороны, излучающая (возбуждающая образец) антенна может содержать ферритовые стержни, что сокращает ее эффективную длину до 1 м, при длине волны поглощения 60 м. Таким образом, для возбуждающей антенны возможна работа в промежуточной области (зависимость интенсивности поля возбуждения $1/r^2$), если выполняется условие в пределах образца:

$$\gamma B_1 t_w = \pi/2, \tag{2.1}$$

где γ — гиромагнитное отношение ядер азота, B_1 — амплитуда радиочастотного поля в импульсе, t_w — длительность импульса. Условие (2.1) при мощности в импульсе 5 кВт можно выполнить на расстоянии до нескольких метров от возбуждающей антенны.

Попытка наблюдения ЯКР ^{14}N на нитрогруппах в октогене и гексогене с помощью прямого импульсного метода ЯКР, пригодного для локального детектирования, не увенчалась успехом. Таким образом, обнаружение закладок взрывчатых веществ (ВВ) в грунте, стенах и т.д. возможно с помощью ЯКР для октогена, гексогена и тэна только по циклическому азоту. Естественно, что спектры ЯКР нитрогрупп резко расширили бы число ВВ, которые могут быть обнаружены с помощью данного метода. При этом спектр ЯКР (в том числе и в закрытом объеме — сумка, письмо, чемодан) позволяет однозначно идентифицировать ВВ или их смесь.

Метод двойного ЯКР с односторонним доступом к образцу (грунт, стена) пока трудно осуществим, поэтому спектры ЯКР тротила, а также спектры ЯКР NO_2-групп гексогена и октогена имеют значение для установок контроля в аэропортах, тогда как спектры ЯКР циклического азота в гексогене и октогене позволяют обнаруживать ВВ при одностороннем доступе, т.е. с помощью поверхностной радиочастотной катушки.

Рассмотрим образование сигнала ЯКР от образца — взрывчатого вещества мины. Для этого представим образец в виде диска высотой h и радиусом R, что по форме наиболее близко к форме противотанковой мины. Радиочастотный импульс резонансной частоты наводит в образце ядерную намагниченность M, величина которой описывается соотношением:

$$M = M_0 e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t. \tag{2.2}$$

Магнитное поле, создаваемое образцом, будет эквивалентно полю, которое создается током контура и проводящей ленты шириной h. Величины тока должны быть равны

$$I = M_0 h e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t. \tag{2.3}$$

Магнитная индукция поля, создаваемая током I вдоль оси z по закону Био—Савара будет равна

$$B_z = \frac{20\pi I R}{(R^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{20\pi M_0 e^{-t/T_2} R^2 h}{(R^2 + z^2)^{3/2}}. \tag{2.4}$$

Поскольку объем образца $V_{об} = \pi R^2 h$, то

$$B_z = \frac{20M_0 e^{-t/T_2} V_{об}}{(R^2 + z^2)^{3/2}}. \quad (2.5)$$

Определим теперь зависимость расстояния z обнаружения образца от его объема. Считаем, что детектирование ЯКР, т.е. обнаружение, происходит при $B_z \geq B_{кр}$. Нас интересует случай, когда $B_z = B_{zкр}$. В этом случае, пользуясь выражением (2.5), получим следующую зависимость для z:

$$z = \left[\left(\frac{20M_0 e^{-t/T_2} V_{об}}{B_{z\,кр}}\right)^{2/3} \frac{V_{об}}{\pi h}\right]^{1/2}. \quad (2.6)$$

Если радиус образца мал по сравнению с расстоянием z, на котором наблюдается сигнал ЯКР, то это выражение можно преобразовать к более простому виду

$$z \approx \left(\frac{20M_0 e^{-t/T_2} V_{об}}{B_{z\,кр}}\right)^{1/3}. \quad (2.7)$$

Величина

$$k = \frac{20M_0 e^{-t/T_2}}{B_{z\,кр}}$$

является постоянной для данного образца, поэтому

$$z \approx k V_{об}^{1/3}. \quad (2.8)$$

Таким образом, рост объема образца не приводит к росту расстояния его обнаружения по линейному закону.

В качестве объекта исследования мы использовали $(CH_2)_6N_4$, в котором сигнал ЯКР ^{14}N наблюдается при комнатной температуре на частоте 3306 кГц.

Приемная антенна содержала четыре ферритовых стержня 400 НМ диаметром d = 8 мм, длиной 138 мм с катушками $L_1 = L_2 = L_3 = L_4$, содержащими по 20 витков и соединенных параллельно. Стержни с катушками помещены в дюралюминиевый экран, снабженный разрезами, как показано на рис. 1. Факт наблюдения сигнала ЯКР ^{14}N контролировался наложением слабого магнитного поля, что приводило к исчезновению сигнала. Использовался дискообразный образец $(CH_2)_6N_4$ весом в 50 г. Переизлучение от образца было обнаружено на расстоянии до 17 см от образца без использования накопления сигнала. Накопление сигнала (с/ш $\approx n^{1/2}$, где n — число накоплений) позволяет увеличить это расстояние в 2—3 раза. В качестве передающей антенны использовалась спиральная катушка диаметром 200 мм, изготовленная на фольгированном стеклотекстолите.

Учитывая, что возбуждающая антенна позволяет облучать значительные объемы (1 ×1 × 0,35 м^3), то обнаруженный эффект может быть использован для

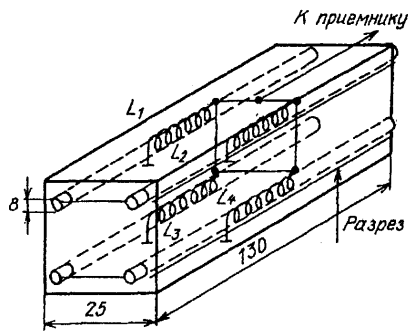

Рис. 1. Приемная антенна

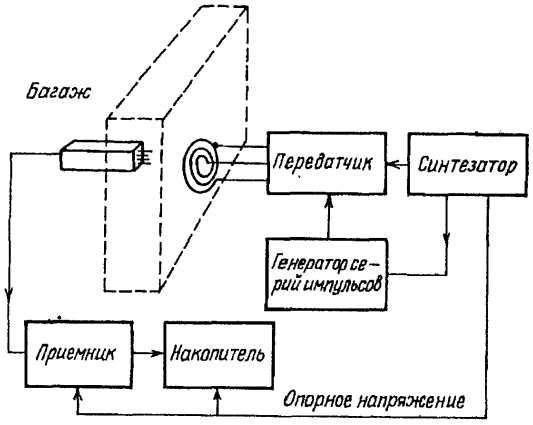

Рис. 2. Блок-схема устройства контроля багажа

контроля багажа на взрывчатые вещества и наркотики (гексоген, октоген, тетрил, гексотол, ПВВ-4, синтекс, героин, кокаин), так как данный метод не боится присутствия металла и отличается высокой избирательностью по частоте ЯКР. Такое устройство предназначено для проверки писем, посылок, портфелей, чемоданов, обнаружения мин на основе гексогена в багаже, почве и стенах. Его блок-схема изображена на рис. 2. Для ВВ и наркотиков имеются характерные частоты ЯКР, что позволяет идентифицировать их с вероятностью достоверного обнаружения 0,97. Наличие влаги, продуктов питания, бытовой химии, кожи, дерева, пластмасс и т.д. не приводит к ложным срабатываниям устройства. Минимальная масса по гексогену (частота ЯКР 5192 кГц) и октогену (частота ЯКР 5300 кГц) составила 10 граммов, время обнаружения не более 10 с, диапазон рабочих температур от −30 до +40 °С, масса устройства 70 кГ. Устройство может применяться в аэропортах, таможнях для контроля багажа.

В качестве ЯКР-детектора ВВ и наркотиков можно применить несколько методов: локальный ЯКР, кроссрелаксационный метод и двойной ЯКР-резонанс [11—14]. Метод локального ЯКР, описанный в статье [14], перспективен для обнаружения гексотола (80 % — тринитротуол + 20 % — гексоген) в

бескорпусных противотанковых минах (ПТМ) и багаже по сигналам ЯКР ^{14}N на частоте 5192 кГц [15]. Раздельное детектирование на ферритовые антенны при прохождении радиоимпульсов через багаж возможно до 35 см. Возможны также измерения для октогена и тетрила.

ЯКР-характеристики ТНТ таковы, что для локального ЯКР этот образец бесперспективен, но его сигналы легко детектируются в ДЯКР и КР—ЯКР [16]. Правда, эти методы чувствительны к присутствию металла.

Обычно в качестве задающего генератора в локальном ЯКР мы применяем синтезатор частот со стабильностью 10^{-8}, выносную головку с кабелями длиной 3 м, в которой находится оконечный каскад мощного передатчика (1 кВт), предусилитель приемника. Диаметр спиральной поверхностной катушки, протравленной в фольгированном гетинаксе, 25 см, диаметр металлического цилиндрического экрана — 40 см. Снизу экран закрыт тефлоновой крышкой, расстояние катушки от Земли — 2 см. Поиск мины проводится путем передвижения головки по поверхности Земли. Накопление в импульсной серии с расстройкой выполняется на цифровом накопителе. Вес устройства вместе с источниками питания 50 кГ.

Метод кроссрелаксации с применением U-образного магнита расширяет возможности ЯКР-детектора. Для анализа ЯКР методом кроссрелаксации ^{14}N и ^{1}H была разработана компьютерная программа для ПЭВМ "Компан". При этом предполагалось проведение усреднения по порошку в зависимости от углов θ и φ. Обычно использовалось 12 960 усреднений. В таблицах приведены частоты ЯКР ^{14}N ν_+, ν_- для четырех ВВ. Переход на частоте ν_- (между нижним и средним уровнями) почти не зависит от постоянного магнитного поля B_0, тогда как переход на частоте ν_+ (между нижним и верхним уровнями) очень сильно увеличивается с ростом B_0. Частота $\nu_0 = \nu_+ - \nu_-$ тоже зависит от B_0. Поэтому обнаружение ПТМ этим методом, с помощью U-образного магнита лучше всего вести по линиям ν_-. На основе такого метода возможно создание универсального ЯКР-детектора ПТМ по спектрам нитрогрупп. Для малых параметров асимметрии η ν_- уменьшается с ростом B_0.

Квадрупольный гамильтониан в магнитном поле B_0 имеет вид

$$H = \frac{eQq_{zz}}{4J(2J-1)}\left[3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\right] - \\ - \gamma\beta B_0\left(I_z\cos\theta + \frac{I_+ + I_-}{2}\sin\theta\cdot\cos\varphi + \\ + \frac{I_+ - I_-}{2j}\sin\theta\cdot\sin\varphi\right), \qquad (2.9)$$

где I — спин ядра; η — параметр асимметрии; θ и φ — полярный и азимутальный угол B_0 в системе X, Y, Z тензора ГЭП; I_z, I, I_+, I_- — спиновые операторы.

Решение этого гамильтониана для порошков в случае переходов ν_+, ν_- и ν_0 приведено в табл. I—IV. Проводилось и 6480 усреднений по углам θ и φ, что обеспечивало точность до 0,11 %. Подробное описание программ, а также их тексты даны в работе [17]. Для ускорения расчетов применялся язык "квик-бейсик 2.0". Физика процессов в подобных системах описана в работах [9, 18—22].

Таблица I. Октоген (T = 77 K)

η	eQq_{zz}, кГц	B_0, Гс	ν_+, кГц	ν_-, кГц
0,497	5457	0	5063,0	3623
		1108,3	5144,7	3542
		2216,6	5389,6	3542
		3325,0	5471,0	3542
		4433,2	5634,5	3461
		5542,1	5961,0	3461
		6650,4	6287,8	3461
		7758,8	6532,8	3461
		8867,6	6941,0	3461
0,516	6027	0	5300,0	3737,0
		1224,0	5383,7	3653,9
		2448,2	5552,3	3653,9
		3672,2	5720,1	3653,9
		4896,3	5804,2	3653,9
		6119,8	6140,7	3653,9
		7345,1	6477,2	3653,9
		8569,1	6813,7	3653,9
		9793,9	7066,0	3653,9
0,42	840	0	720,0	540
		194,0	724,4	527
		341,2	754,0	515
		511,8	777,2	515
		682,4	788,8	515
		852,9	835,2	515
		1023,7	881,6	515
		1194,3	939,6	515
		1365,0	974,4	515
0,48	806	0	720,0	490
		163,7	742,4	490
		327,4	765,6	490
		491,0	777,2	490
		654,8	812,0	479
		818,4	846,8	479
		982,2	893,2	479
		1146,0	982,0	479
		1309,8	974,4	479

Важным достижением явилось создание спинового локатора для контроля багажа с раздельным возбуждением и детектированием сигналов, что позволило увеличить размеры контролируемых объектов до 100 × 100 × 35 см^3. Возбуждение сигналов ЯКР осуществлялось с помощью поверхностных катушек, а детектирование с другой стороны багажа на U-образные ферритовые антенны с РЧ катушками, заключенными в экран. Использовалась 4-канальная система, аналогичная системе поиска мин в процессе движения носителя со скоростью 7 км/ч. В

Таблица II. Гексоген (T = 77 K)

η	eQq_{zz}, кГц	B_0, Гс	ν_+, кГц	ν_-, кГц
0,608	5674	0	5180,0	3394
		1152,3	5260,4	3394
		2304,8	5422,3	3394
		3457,1	5665,1	3394
		4609,6	5746,0	3394
		5761,3	6069,8	3394
		6914,9	6312,5	3394
		8067,3	6636,2	3394
		9220,2	6879,0	3394
0,638	5779	0	5256	3413
		1173,7	5336,8	3413
		2347,4	5498,5	3413
		3521,1	5660,2	3413
		4694,9	5741,0	3413
		5868,0	6064,5	3413
		7042,9	6307,0	3413
		8216,6	6630,5	3413
		9390,9	6873,1	3413
0,614	5887	0	5319,0	3511
		1195,6	5570,4	3511
		2391,2	5739,2	3511
		3586,9	5908,0	3511
		4782,6	5992,4	3511
		5977,7	6330,0	3511
		7174,5	6583,2	3511
		8370,1	6920,8	3511
		9566,4	7174,0	3511
0,42	700	0	600,0	450,0
		142,1	619,3	440,2
		284,3	629,2	430,3
		426,5	648,6	430,3
		568,7	658,2	430,3
		710,8	697,0	430,3
		853,1	735,7	430.3
		995,2	784,0	430,3
		1137,5	813,0	430,3

последнем случае возможно лишь одностороннее детектирование.

Чувствительность нейтронного метода при детектировании ВВ в 40 раз ниже, чем ЯКР. Кроме того, присутствие кожи может в нейтронном методе приводить к ложным срабатываниям. ЯКР детектирует ВВ и наркотик по частотам, что позволяет достичь высокой вероятности достоверного обнаружения (D = 0,97). Это было подтверждено в экспериментах с противотанковыми минами TS-2,5, TS-6 и ТМ-2П на основе гексотола. Можно сделать вывод, что ЯКР является на сегодняшний день наилучшим методом обнаружения ПТМ без металлического корпуса.

Конкретное описание квадрупольных детекторов противотанковых мин можно найти в работах [13—29]. Такие детекторы были успешно испытаны нами впервые в мире. В США на ПТМ был получен, согласно данным А. Гарровея, отрицательный результат (Морская исследовательская лаборатория, Вашингтон). Детали работы с веществами можно найти в работах [30—37]. В работах [30, 33, 37] дана методика отнесения линий ЯКР в ВВ к определенным химическим положениям в молекуле.

Таблица III. Тротил (T = 77 K)

η	eQq_{zz}, кГц	B_0, Гс	ν_+, кГц	ν_-, кГц
0,1396	1107	0	869,0	792,0
		224,8	914,5	775,0
		449,7	961,0	759,5
		674,5	992,0	744,0
		899,3	1038,5	744,0
		1124,0	1100,5	728,5
		1349,1	1162,5	728,5
		1573,9	1240,0	728,5
		1798,9	1286,5	697,5
0,1654	1131	0	895,0	801
		229,6	960,2	784
		459,4	1024,4	784
		689,1	1040,1	768
		918,8	1072,5	752
		1148,4	1152,2	752
		1378,3	1200,3	752
		1608,0	1280,1	752
		1837,8	1344,5	736
0,1640	1083	0	857,0	767
		219,8	918,4	750
		439,9	948,6	735
		659,9	994,5	720
		879,8	1025,1	720
		1099,7	1101,6	705
		1319,9	1162,8	705
		1539,8	1215,0	705
		1759,9	1300,5	705
0,1978	1095	0	875,0	767,0
		222,2	900,4	767,0
		444,8	930,1	766,0
		667,1	975,2	734,4
		889,6	1005,6	734,4
		1111,9	1080,2	734,4
		1334,5	1155,7	719,1
		1556,9	1200,1	719,1
		1779,3	1275,2	719,1
0,2490	1061	0	861,0	729,0
		215,3	917,6	729,0
		431,0	932,4	729,0
		646,4	962,0	700,3
		861,9	1006,4	700,3
		1077,3	1065,6	700,3
		1293,0	1124,8	700,3
		1508,5	1184,0	700,3
		1724,1	1243,0	700,3
0,2929	1078	0	888,0	730,0
		218,8	930,4	730,0
		437,9	945,2	730,0
		656,8	975,6	699,0
		875,8	1005,2	699,0
		1094,6	1080,3	699,0
		1313,8	1125,6	699,0
		1532,7	1200,1	699,0
		1751,8	1260,1	699,0

В настоящее время найдены новые пути повышения чувствительности ЯКР-детекторов ПТМ и способов контроля багажа. Большое число испытаний проведено с ПВВ-4. Контрольные цифры получены именно на этом типе ВВ (80 % — гексоген и 20 % — нефтепродукты) при использовании спиральной поверхностной катушки.

Таблица IV. ТЭН (T = 110 К)

η	eQq_{zz}, кГц	B_0, Гс	ν_+, кГц	ν_-, кГц
0,34	1426	0	1470,0	1170,0
		289,5	1519,1	1170,0
		579,2	1568,2	1170,0
		868,9	1617,5	1097,0
		1158,5	1666,0	1097,0
		1448,0	1764,4	1097,0
		1737,9	1837,5	1097,0
		2027,5	1960,0	1097,0
		2317,3	2058,0	1097,0
0,27	1586	0	1300,0	1080,0
		322,0	1366,4	1058,4
		644,2	1411,2	1015,2
		966,3	1456,0	1015,2
		1288,5	1523,2	1015,2
		1610,4	1612,8	993,6
		1932,9	1702,4	993,6
		2255,0	1792,0	993,6
		2577,25	1881,6	993,6

3. Методы выделения сигналов из шумов. Одной из существенных проблем локальной спектроскопии ЯКР и спектроскопии ЯКР ^{14}N в частности является плохое отношение сигнал/шум (с/ш). Цифровое накопление с помощью многоканальных анализаторов, как правило, ограничено стабильностью спектрометра, особенно при больших временах спин-решеточной релаксации образца. Для повышения отношения сигнал/шум используются различные методы такие, как понижение температуры образца, сопровождаемое повышением сигнала при $T_н$ = 4,2 К в 72 раза, охлаждение предусилителя, применение цифровых фильтров. В локальном ЯКР эти методы или не подходят принципиально или трудно реализуются технически. Повышение выигрыша в единицу времени, т.е. повышение отношения с/ш при минимальном искажении регистрируемой кривой и без ухудшения разрешения спектра, может быть получено и применением дифференциальной техники в радиоспектроскопии [38], когда сигнал/шум и шум регистрируются отдельно.

Все дальнейшие шаги обработки сигнала ЯКР проводятся компьютером:

— формирование разности (при дифференциальной технике) одновременно с детектированием и подавлением низкочастотных помех в области сигнала;

— коррекция нулевой линии;

— аподизация, подавление высших частот;

— фурье-преобразование;

— определение релаксационных констант экспоненциально спадающих кривых;

— отнесение резонансных линий ЯКР к различным неэквивалентным положениям в сложных спектрах и т.д. [53, 54].

3.1. Быстрое фурье-преобразование. Локальный ЯМР предполагает наличие в области образца сильного однородного магнитного поля. В отличие от ЯМР [39] локальный ЯКР не нуждается в создании сильного магнитного поля, которое весьма трудно "вытолкнуть" за пределы зазора U-образного магнита, что резко ограничивает возможности локального ЯМР. Но, с другой стороны, детектирование ЯКР легких ядер с помощью односторонней катушки связано с очень низкими уровнями сигналов. Чтобы увеличить интенсивность сигналов в работах [14, 40] детектирование локального ЯКР производится от достаточно больших по объему образцов, однако далеко не всегда можно использовать такой способ выделения сигнала из шумов.

Нами исследовано быстрое фурье-преобразование в локальном ЯКР как одного из этапов метода фильтрации сигнала на фоне шумов и повышения достоверности идентификации типа вещества [32].

Фурье-преобразование позволяет значительно сокращать время записи спектров в импульсной спектроскопии. В ЯКР резонансные линии лежат в очень широком диапазоне от килогерц до сотен мега-

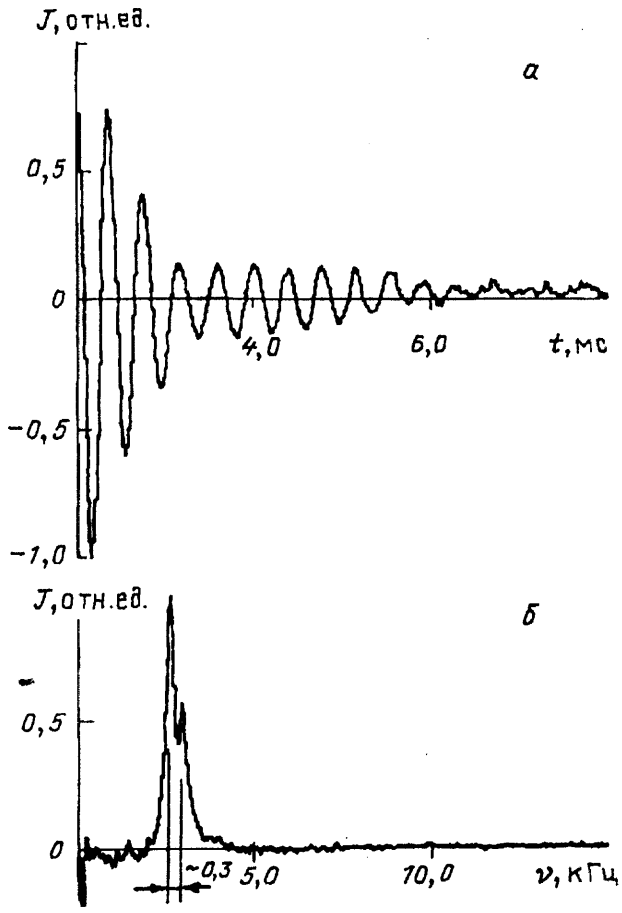

Рис. 3. Расщепление линии ЯКР ^{14}N в $C_6H_{12}N_4$. *а* — Индукция после одиночного импульса. *б* — Спектр после фурье-преобразования

герц, а ширина линий достигает сотен килогерц. Для того чтобы использовать фурье-преобразование в полосе порядка ста килогерц, необходимо использовать быстродействующие накопители с интервалом дискретизации порядка 1 мкс. Для получения правильной формы линии целесообразно использовать также квадратурное детектирование.

В эксперименте мы использовали дискообразный образец $(CH_2)_6N_4$, расстояние от которого до плоской катушки датчика можно было варьировать.

На рис. 3 приведен сигнал ЯКР ^{14}N на частоте 3305 кГц при комнатной температуре и его фурье-преобразование, когда образец находился внутри обычной соленоидальной катушки. Длительность радиочастотного импульса $t_w = 60$ мкс, число накоплений $N = 1024$, расстояние между измерительными импульсами $t_u = 20$ мкс. Хорошо видно расщепление сигнала за счет дипольного магнитного поля групп CH_2.

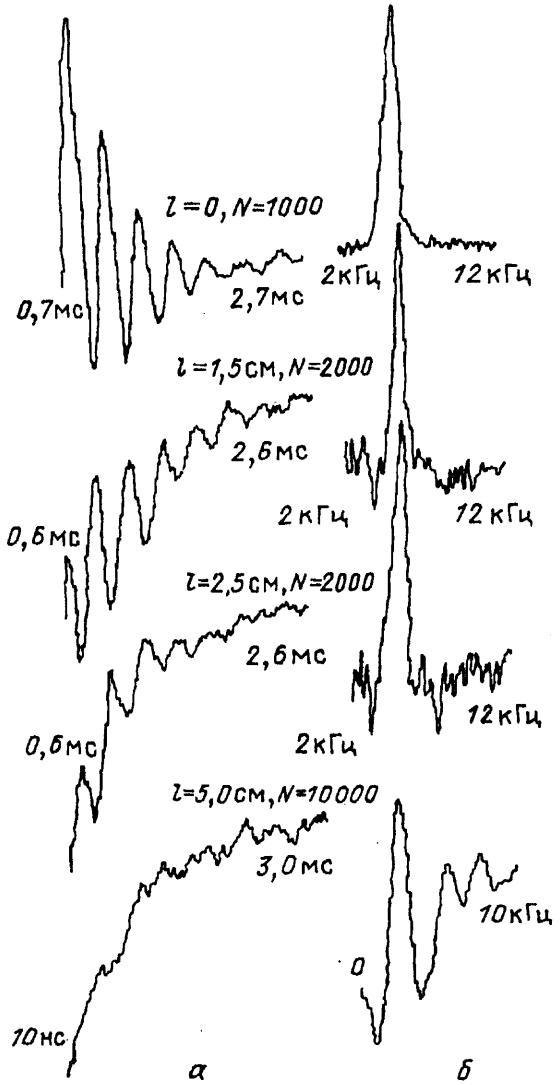

Рис. 4. Уменьшение интенсивности сигнала ЯКР ^{14}N в уротропине при одностороннем детектировании от расстояния. *а* — Временная зависимость. *б* — Спектр

Для "повышения" разрешения сигнал индукции после возбуждающего импульса регистрировался с задержкой 2,0 мс. (Хорошие результаты дает также умножение сигнала перед фурье-преобразованием на $\exp[(t/T_2) - \alpha t^2]$.)

На рис. 4 приведены сигналы ЯКР ^{14}N в том же образце, но полученные уже методом поверхностной катушки, когда образец находился на разных расстояниях (l) от катушки. Зависимости получены при различном числе накоплений N. Последний сигнал ($l = 5$ см) записывался при меньшей расстройке и перед фурье-преобразованием умножался на $\exp(-t/32)$ для уменьшения уровня шума. Видно, что при этом разрешающая сила падает, но применение быстрого фурье-преобразования позволяет легко идентифицировать вещество и повышает отношение сигнал/шум, поэтому применение быстрого фурье-преобразования в локальном ЯКР с аппаратным вводом данных через интерфейс в персональную ЭВМ ДВК-3 вполне оправдано, хотя это при использовании предварительного накопления сигнала на АИ-4096 увеличивает время поиска сигнала.

3.2. Корреляционная спектроскопия. Функция корреляции широко применяется в физике — в основном для ускоренной идентификации сигналов, маскируемых шумами. Автокорреляционную функцию обычно используют для анализа степени корреляции случайных процессов.

Автокорреляция (АК) может использоваться для обработки данных локальной ЯКР-спектроскопии, в [34] приводятся примеры, демонстрирующие полезность этой техники.

Сигнал индукции на выходе приемного устройства спектрометра ЯКР после воздействия радиочастотного (РЧ) импульса для случая одной резонансной линии можно представить в виде

$$S(t) = S_0 \exp\left(-\frac{t^2}{2T_2^{*2}}\right) \cos \Delta\omega t, \qquad (3.1)$$

где $\Delta\omega$ — расстройка спектрометра относительно резонансной линии, имеющей гауссову форму, T_2^* — параметр ширины линии.

Спектральная плотность сигнала индукции $S(t)$ будет иметь вид

$$S(\omega) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} S_0 T_2^* \exp\left[-\frac{T_2^{*2}}{2}(\omega - \Delta\omega)^2\right]. \qquad (3.2)$$

Вычисление автокорреляционной функции от сигнала (3.1) приводит к выражению

$$C_{SS}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t)S(t-\tau)\mathrm{d}t =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2} S_0^2 T_2^* \exp\left(-\frac{\tau^2}{4T_2^{*2}}\right) \cos \Delta\omega\tau. \qquad (3.3)$$

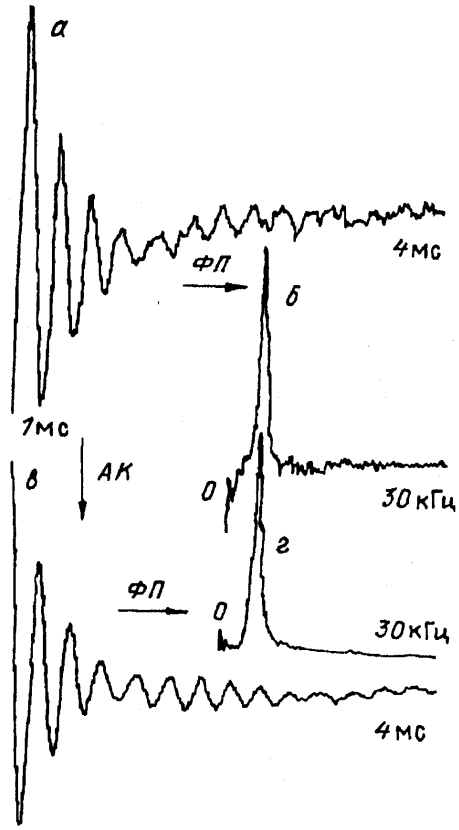

Рис. 5. Применение автокорреляции для повышения отношения сигнал/шум в ЯКР ^{14}N

Прямое преобразование Фурье (ПФ) корреляционной функции $C_{SS}(\tau)$ дает спектральную плотность энергии

$$S^2(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{SS}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau =$$

$$= \frac{\pi}{2} T_2^{*2} S_0^2 \exp\left[-T_2^{*2}(\omega - \Delta\omega)^2\right]. \qquad (3.4)$$

Для обработки сигналов ЯКР ^{14}N нами использовалась техника и прикладные программы, описанные в [41] и дополненные программой вычисления функции корреляции. Рис. 5,*а* иллюстрирует запись сигнала свободной индукции (ССИ) после одиночного РЧ импульса от ядер азота в $C_6H_{12}N_4$ при одностороннем детектировании с помощью поверхностной катушки. Измерения велись при комнатной температуре, регистрировалось 300 точек ССИ с интервалом дискретизации t_u = 10 мкс. Спектр данного сигнала, полученный фурье-преобразованием ССИ, изображен на рис. 5,*б*. Автокорреляционная функция ССИ представлена на рис. 5,*в*, а ее фурье-образ — на рис. 5,*г*.

Хорошо видно уменьшение уровня шумов и улучшение разрешения спектра (рис. 5,*г*), полученного из автокорреляционной функции ССИ. Вследствие ограниченного времени окна, в котором регистрируется ССИ, случайные шумы в ССИ приводят к неравномерному шумовому распределению в спектральной плотности энергии, амплитуда шума убывает с повышением частоты. Для случая синусоидального сигнала увеличение отношения сигнал/шум по амплитуде, достигаемое за счет вычисления автокорреляции, равно [42]

$$G = \left(\frac{2BT}{2 + R^{-1}}\right)^{1/2}, \qquad (3.5)$$

где B — ширина полосы сигнала, T — время интегрирования, R — отношение сигнал/шум (по мощности) на входе.

В работе [43] для нахождения автокорреляционного спектра ЯМР используется фурье-преобразование от "мощности ССИ", равной

$$P(t) = S(t)S^*(t), \qquad (3.6)$$

где $S(t)$ — комплексный ССИ. Метод, описанный в данной работе, относится к технике фурье-разностной спектроскопии ЯМР, развитой Эрнстом [44]. Основное достоинство этого метода — независимость ЯМР-спектра от изменений магнитного поля и частоты спектрометра. Данная методика применена нами для нахождения автокорреляционного спектра ЯКР ^{14}N в $C_6H_{12}N_4$. Отсутствие квадратурного детектора позволяет нам регистрировать только действительную часть комплексного ССИ (рис. 6,*а*). Мнимую часть ССИ (рис. 6,*б*) мы вычисляли либо прямо, используя преобразование Гильберта (ПГ), что занимает достаточно большое время на ПЭВМ, либо используя sin- и cos-фурье-преобразования, как в работе [43], Автокорреляционный спектр (рис. 6,*е*) мы получали также либо прямо из сигналов б и г, либо как фурье-преобразование от предварительно рассчитанной "мощности ССИ" (2.6) (рис. 6,*д*), что быстрее.

Наличие расщепления линии ЯКР ^{14}N (рис. 6,*г*) приводит к появлению линии с частотой $\Delta\nu$ в автокорреляционном спектре. Линия с частотой ν_0 в автокорреляционном спектре вызвана несовершенством экспериментальной регистрации ССИ, где при длительном накоплении появляется "провал" нулевой линии, вызванной перегрузкой приемного устройства после РЧ импульса. Это приводит к искажению "мощности ССИ" (рис. 6,*д*) и появлению ν_0 в автокорреляционном спектре.

Вычисление автокорреляционной функции ССИ. таким образом, с успехом можно использовать для выделения сигналов ЯКР из шума. Полезным для этой же цели может быть и вычисление автокорреляционного спектра, но фурье-разностная спектроскопия ЯКР при регистрации одиночной линии приме-

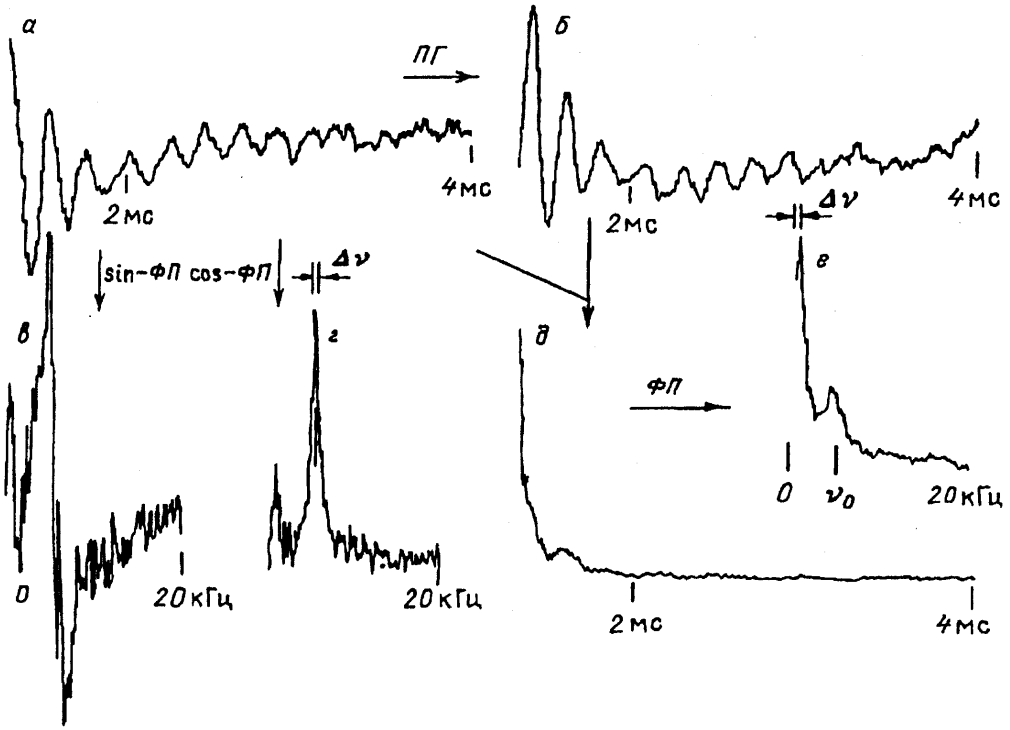

Рис. 6. Вычисление автокорреляционного спектра ЯКР

нения иметь не может, а при регистрации мультиплетных спектров ЯКР может усложнить задачу идентификации линий, так как из-за симметричных свойств автокорреляционного спектра фиксируется только величина сдвига частоты, а не ее знак.

3.3. Фурье-эхо-спектроскопия. Хорошо известно, что затухание сигнала спинового эха в ЯКР практически не зависит от неоднородного уширения линии, а определяется лишь однородным уширением, что позволяет при анализе огибающих спин-эха существенно повысить разрешающую силу метода [45].

Регистрация сигнала огибающей спинового эха в течение более длинного времени спин-решеточной релаксации T_2, чем время спада свободной индукции T_2^*, позволит быстрее накапливать сигнал ЯКР в локальном режиме, а следовательно, производить выделение сигналов из шумов.

С другой стороны, анализ "медленных биений" в огибающей спинового эха при изменении интервала времени τ между 90°- и 180°-импульсами часто затруднен, если имеется несколько частот биений.

Такие задачи в ЯКР-эхе возникают при изучении косвенных спин-спиновых взаимодействий между ядрами, при воздействии на спин-эхо магнитных и электрических полей, при изучении диполь-дипольных взаимодействий между сближенными ядрами. Гораздо большая информативность метода ЯКР может быть получена, если от огибающей спинового эха делать быстрое преобразование Фурье [3]. При этом эффективно сужается линия ЯКР, и можно наблюдать эффекты высокого разрешения в твердых телах. Однако такая возможность до сих пор не была реализована.

Для демонстрации возможностей разработанного нами [8, 46] метода фурье-эха спектроскопии приведем ряд примеров. На рис. 7 приведена огибающая спинового эха ядер ^{127}I в кристаллическом I_2 при 77 К для перехода $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ на частоте 333,94 МГц. В этом кристалле проявляются косвенные спин-спиновые взаимодействия между ядрами иода. Из временной картины частоты расщепления линии за счет спин-спиновых взаимодействий определить весьма трудно. На рис. 7,*б* приведен результат фурье-преобразования от огибающей (рис. 7,*а*), из которого находим частоты "медленных биений" 9,1; 16,9; 22,1;

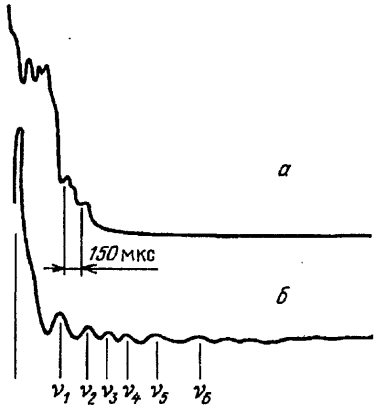

Рис. 7. Огибающая сигнала спинового эха от ядер ^{127}I в I_2 (*а*) и ее фурье-преобразование (*б*)

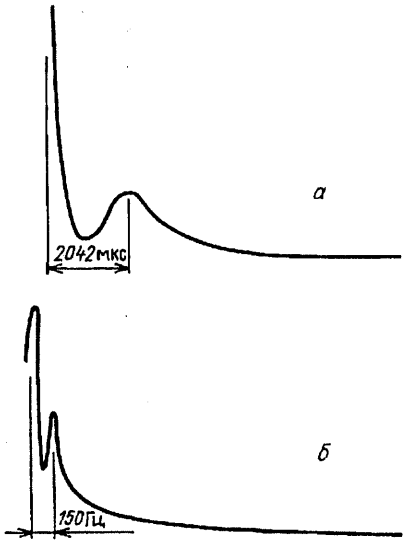

Рис. 8. "Медленные биения" огибающей спин-эха ядер ^{35}Cl в $KClO_3$ (*а*) и расщепление линии ЯКР в земном магнитном поле (*б*)

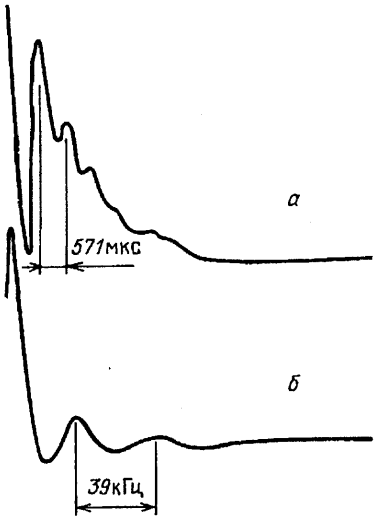

Рис. 9. Временная (*а*) и частотная (*б*) зависимости огибающей спинового эха в $KClO_3$ во внешнем магнитном поле 1,4 Гс

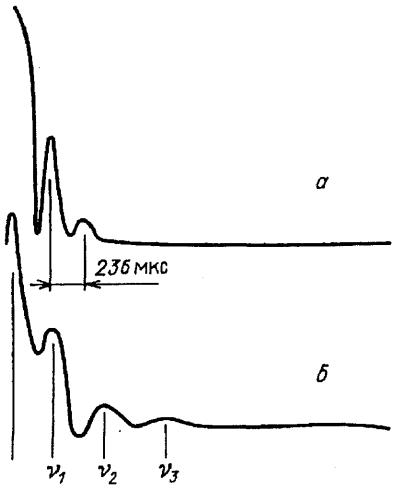

Рис. 10. Биения огибающей эха ядер ^{209}Bi в $BiCl_3$ в импульсном электрическом поле 6,3 кВ/см (*а*) и их спектр (*б*)

27,3; 36,4; 48,1 кГц, что соответствует теоретическому расчету [47]. Таким образом, быстрое фурье-преобразование впервые позволило выявить все возможные частоты "медленных биений". При этом уточнены и константы косвенного спин-спинового взаимодействия J и K; на точность их измерений сильно влияет время нечувствительности приемника.

Для ядер ^{79}Br в Br_2 при 77 К с помощью фурье-преобразования огибающей выявлено четыре частоты "медленных биений" 4,5; 7; 9 и 13 кГц, что отличается от результата, полученного ранее из анализа временной картины [48] и сказывается на величинах констант J и K. Для Br_2 J = 10,4 кГц, K = 1,1 кГц; для I_2 J = 28 кГц; K = 1,1 кГц.

В работе [48] на основании неполного определения частот из временной картины и соответственно неправильного их отнесения для Br_2 получено J = 7 кГц; K = 2 кГц; а для I_2 — J = 14 кГц; K = 3,5 кГц, что существенно отличается от результатов данной работы. В [48] для I_2 приведено четыре частоты медленных биений, а для Br_2 — две, т.е. часть частот оказалась пропущенной.

На рис. 8 приведена картина огибающей спин-эха ядер в $KClO_3$ при 300 К на частоте 28,1 МГц. "Медленные биения" в данном случае есть результат воздействия земного магнитного поля. Они видны в силу очень узкой линии ЯКР в $KClO_3$. На рис. 8,*б* представлен результат фурье-преобразования огибающей эха. Земное магнитное поле расщепляет линию ЯКР ^{35}Cl в $KClO_3$ на 150 Гц, что невозможно установить с помощью стационарного метода ЯКР.

Разработанный нами метод был проверен на анализе форм линий ЯКР в электрических и магнитных полях. На рис. 9 приведена картина "медленных биений" в $KClO_3$ во внешнем магнитном поле 1,4 Гс (*а*) и фурье-образ (*б*) этой функции. Видно, что линия ЯКР в магнитном поле имеет несколько частот перегибов (в данном случае две). Согласно [49] при наложении магнитного поля расстояние между двумя горбами в форме линии ЯКР порошка для $I = 3/2$ равно $2\nu_L\eta$, где ν_L — ларморова частота ядер ^{35}Cl в магнитном поле B_0; η — параметр асимметрии. Зная точное значение поля B_0, можно определить параметр асимметрии для спина 3/2, что нельзя сделать другим методом. Оценка дает η = 0,2 для $KClO_3$.

На рис. 10 приведена картина "медленных биений" в импульсном электрическом поле 6,3 кВ/см на ядрах ^{209}Bi в $BiCl_3$. Фурье-образ (*б*) этой функции показывает сложную форму, содержащую три частоты "медленных биений". Из фурье-преобразования при 77 К для перехода 7/2 → 9/2 ядер Bi в $BiCl_3$ при E = 6,3 кВ/см получено три частоты "медленных биений" 4,2; 12,6 и 21 кГц, тогда как в работе [48] на

основании анализа временной зависимости учитывается лишь одна частота. Такая сложная форма линии ЯКР в порошке во внешнем электрическом поле ранее не учитывалась [48], а предполагалась идеализированная форма с одной частотой "медленных биений", что не позволяло объяснить наличие неравноотстоящих нулей "медленных биений".

При наложении электрического поля форма линии ЯКР определяется сверткой функции формы линии ЯКР в нулевом поле $g(\omega)$ и функцией $\eta_E(\omega)$, выражающей форму монокристаллической линии в электрическом поле E [50]:

$$I_E(\omega') = \int\limits_{\omega' - \Delta\omega_E}^{\omega' + \Delta\omega_E} \eta_E(\omega) g(\omega', \omega) \mathrm{d}\omega. \qquad (3.7)$$

Согласно теореме Планшереля фурье-преобразование (3.7), т.е. свертки, равно произведению фурье-преобразований от сомножителей свертки. $F[\eta_E(\omega)]$ в случае наложения импульсного электрического поля модулирует огибающую спинового эха после двухимпульсного возбуждения. Для случая порошка и $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}_1$ эта огибающая меняется по закону [51]

$$F[\eta_E(\omega)] \sim \frac{2}{\tau}\left\{[1 - (\Delta\omega_E\tau)^{-2}] \times \right.$$
$$\left. \times \sin(\Delta\omega_E\tau) + \frac{\cos(\Delta\omega_E\tau)}{\Delta\omega_E\tau}\right\}. \qquad (3.8)$$

По экспериментальным данным обычно определяется фактор формы линии ЯКР в поле "B" и сдвиг частоты ЯКР с использованием формулы для нулей биений эха

$$\frac{\Delta\omega_E\tau}{1 - B(\Delta\omega_E\tau)^2} = \mathrm{tg}(\Delta\omega_E\tau). \qquad (3.9)$$

Точность определения сдвига частоты можно существенно повысить, используя фурье-преобразование от огибающей спинового эха. Если, например, биения огибающей спинового эха в соединении GeI_4 на ядрах ^{127}I ($1/2 \rightleftarrows 3/2$, $\nu_Q = 225{,}088$ МГц, $E = 15$ кВ/см) [52], изображенные на рис. 11,*а*, регистрировать синхронным детектором, то они будут иметь вид рис. 11,*б*. Здесь же на рис. 11,*в* для сравнения представлена теоретическая кривая (2) с $\Delta\nu_E = 15$ кГц. На рис. 11,*г* и *д* представлены фурье-преобразования от кривых *б* и *в*, соответственно, взятых от 4096 точек ($\Delta\tau = 0{,}5$ мкс).

Форма линии ЯКР при параметре асимметрии $\eta \neq 0$ в магнитном и электрическом полях похожи друг на друга, что нужно учитывать при создании теории "медленных биений" в порошкообразных образцах.

На рис. 12 показано фурье-преобразование (*б*) от огибающей спин-эха ядер ^{75}As в $AsBr_3$. Здесь выявлено расщепление линий мышьяка за счет прямых диполь-дипольных взаимодействий с ядрами брома.

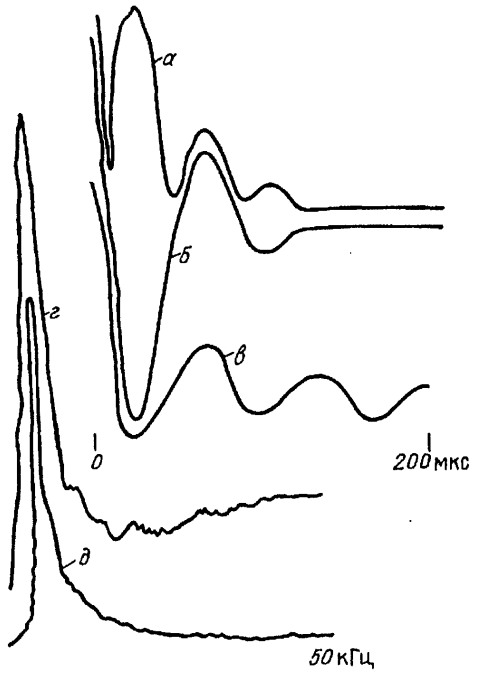

Рис. 11. Фурье-эхо-спектр ЯКР ^{127}I в GeI_4 в электрическом поле

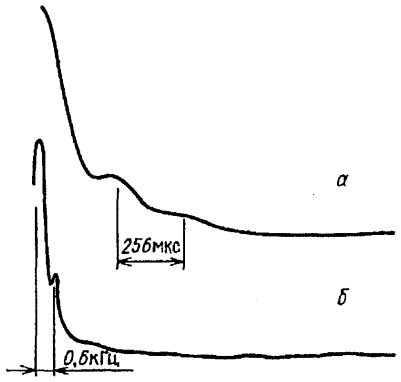

Рис. 12. Спад амплитуды спин-эха (*а*) и расщепление линий ЯКР мышьяка ^{75}As в $AsBr_3$ за счет гетеронуклеарных диполь-дипольных взаимодействий (*б*)

Данные исследования показывают, что работа во временной области с "медленными биениями" в огибающих спинового эха ЯКР позволяет выявить многие особенности явления, которые привели к некорректному анализу результатов [48]. В частности, теоретические вычисления огибающей спин-эхо в импульсном электрическом поле с одной частотой "медленных биений" [48] не подтверждаются экспериментом, что указывает на неверно выполненное усреднение в порошкообразном образце, а также на не совсем корректный метод вычислений Даса и Сахи, пригодный лишь для нулевых расстроек. Огибающая спинового эха, регистрируемая изменением интервала времени между 90°- и 180°-импульсами,

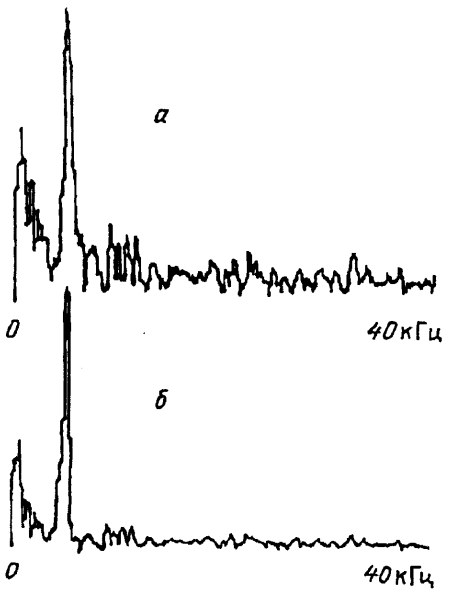

Рис. 13. Применение ММЭ при локальном наблюдении ЯКР ^{14}N

аналогична спаду намагниченности, регистрируемой в многоимпульсном эксперименте Карра—Перселла.

Разработанный метод фурье-эха-спектроскопии в ЯКР позволил получить более надежные экспериментальные результаты по сравнению с анализом кривых во временной области. Кроме этого, использование фурье-эхо-спектроскопии позволяет оптимизировать время накопления для повышения отношения сигнал/шум.

3.4. Метод максимальной энтропии в ЯКР. В спектральном анализе для обнаружения сигналов с заданными параметрами на фоне шумов используется метод максимальной энтропии (ММЭ) и его разновидности. В последние годы эти методы начали использоваться для уменьшения уровня шума и увеличения разрешения при анализе спектров ЯМР [55], электронного спинового резонанса [56], ЯКР [57]. По сравнению с обычным ЯМР с дискретным преобразованием Фурье ММЭ позволяет повысить чувствительность и при реконструкции двумерных ЯМР-спектров [58]. Для одновременного улучшения разрешения и подавления шумов в сигналах ЯМР ММЭ используется в комбинации с методом деконволюции (обратной свертки) с некоторой, например, лоренцевой линией [59,60].

Спектроскопия ЯКР имеет свои особенности, связанные не только с аппаратурными различиями, но и с диапазоном частот шириной спектральных линий, интенсивностью сигналов. Следуя работе [61], мы ищем [57] спектр, используя "кембриджский" алгоритм, детально описанный в [62]. Этот алгоритм ММЭ состоит в селектировании возможных пробных спектров на наибольшую энтропию H и минимальное среднеквадратичное статистическое отклонение χ^2 действительных данных M_t от пробных данных $\overline{M}_t$, которые наблюдаются для гипотетического спектра $\overline{n}_\nu$. Экспериментальные данные M_t представляют собой спад сигнала свободной индукции и вводятся в ЭВМ со спектрометра ЯКР ^{14}N. Нормальная работа алгоритма предполагает правильную фазировку экспериментальных данных.

Данные $\overline{M}_t$ находятся как обратное Фурье-преобразование от пробного спектра $\overline{n}_\nu$. Конечный результат не зависит от начала итераций, т.е. исходного пробного спектра.

Поскольку энтропия H является нелинейной функцией, то программа реализует итерационный процесс, при котором должно быть неоднократное изменение пробного спектра $\overline{n}_\nu \to \overline{n}_\nu + \delta n_\nu$. Изменение пробного спектра

$$\delta n_\nu = u\frac{\partial\chi^2}{\partial\overline{n}_\nu} + v\frac{\partial H}{\partial\overline{n}_\nu} \tag{3.10}$$

идет в сторону уменьшения χ^2 и увеличения H; здесь u и v — коэффициенты, а

$$\frac{\partial H}{\partial\overline{n}_\nu} \sim \mathrm{const} - \ln\overline{n}_\nu. \tag{3.11}$$

При использовании обратного фурье-преобразования пробные данные $\overline{n}_\nu$ переводятся из частотной: области во временную:

$$\overline{M}_t = \exp(-kt) \times \sum_{\nu=0}^{N-1} \overline{n}_\nu \exp(-2\pi i\nu t N^{-1}). \tag{3.12}$$

Они воспроизводят процесс измерений. Градиент $\partial\chi^2/\partial\overline{n}_\nu$ находится как фурье-преобразование от величины

$$\frac{\partial\chi^2}{\partial\overline{M}_t^*} = 2(\overline{M}_t - M_t)\sigma_t^{-2}. \tag{3.13}$$

Оба преобразования Фурье берутся от функции, предварительно умноженной на $\exp(-kt)$ для устойчивости численной процедуры.

Итерация заканчивается при $\chi^2 \approx N$ (число точек спектра) и при параллельности $\nabla\chi^2$ и ∇H. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью подпрограммы "ММЭ", разработанной в дополнение к программе обработки данных ЯКР, описанной в [41]. Рис. 13 иллюстрирует эффективность ММЭ для обработки сигналов локального ЯКР: *а* — спектр ЯКР ^{14}N от $C_6H_{12}N_4$ при одностороннем детектировании с помощью поверхностной катушки, *б* — тот же спектр после 10 итераций ММЭ. Число обрабатываемых точек в данном случае равно 512.

Использование ММЭ показало, что это эффективный математический метод обработки сигналов ЯКР, увеличивающий отношение сигнал/шум. Это важно, так как количество накоплений сигнала с помощью многоканального накопителя ограничено стабильностью спектрометра и временем эксперимента. Естественно, ММЭ может использоваться лишь для сигналов, где отношение сигнал/шум больше единицы.

3.5. Приемные и передающие антенны. В простейшем случае для локального ЯКР может быть использована плоская круглая поверхностная катушка, которая является одновременно и передающей, и приемной и помещается над областью расположения образца. Из-за неоднородности ВЧ поля такой катушки она принимает ЯКР-сигнал от участка образца, ограниченного окружностью катушки и в глубь объема образца на глубину, примерно равную ее радиусу от центра катушки. Мы рассчитали профиль чувствительности такой катушки радиусом R для плоскости, лежащей параллельно плоскости катушки на различном расстоянии l. Этот профиль представлен на рис. 14. Чувствительность отложена по вертикали. Сторона основания куба, в который вписан профиль, равна $2R$, а его центр совпадает с центром катушки. Метод поверхностной катушки нами был реализован при помощи стандартного импульсного ЯКР-спектрометра [63] после несложной модификации датчика. Для повышения чувствительности с увеличением расстояния до образца целесообразно увеличить диаметр плоской катушки, что приводит к трудностям, связанным с изготовлением и настройкой больших ВЧ катушек, а также защитой их от помех.

В спектрометре можно приемную и передающую катушки выполнить раздельными. Двухкатушечная схема уменьшает прямое попадание сигнала в приемник во время облучающего ВЧ импульса, однако здесь следует иметь в виду, что в некоторых случаях при взаимноортогональном расположении приемной и передающей катушек сигнал ЯКР наблюдаться не может.

Для исследования образцов на расстоянии от датчика ЯКР применяют катушки в виде двух соленоидов с противоположными направлениями токов [64] или с применением ферритовых сердечников [65], что позволяет увеличить радиочастотное поле и улучшить его однородность в месте расположения образца.

Для "выталкивания" радиочастотного поля за пределы катушки могут быть использованы встречные катушки. Полученные в [66] результаты позволяют сделать вывод, что встречные катушки имеют более высокую однородность поля B_1 и лучшую пространственную избирательность, чем обычные высокочастотные катушки. Встречные катушки могут использоваться и в качестве возбуждающих, и в качестве приемных. При использовании одной катушки ее размеры должны быть выбраны так, чтобы детектирующие свойства преобладали над возбуждающими [14]. С увеличением размеров поверхностной катушки повышается однородность поля, когда катушка используется как облучающая и возрастает ее чувствительность, когда она используется в качестве приемной, при этом понижаются требования к мощности спектрометра и уменьшается резонансная частота рабочего контура. Применение дистанционных катушек с высокой добротностью ставит в качестве главной задачу уменьшения восстановления системы после действия облучающего импульса. К сожалению, в ЯКР низкочастотных ядер, таких как ^{14}N, приходится иметь дело не только с малой интенсивностью сигналов, длинными временами T_1, но и слишком короткими T_2^*

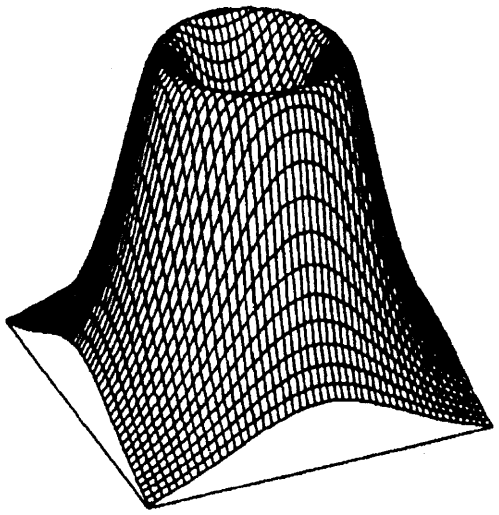

Рис. 14. Расчетный профиль чувствительности круглой поверхностной катушки

Если ось z направлена перпендикулярно плоскости облучающего кольца из его центра, B_z — индукция магнитного поля по оси z, R — радиус облучающего кольца, I — ток в кольце, то оптимальное соотношение между R и z определяется как $R = \sqrt{2}z$. Увеличение однородности магнитного поля вдоль оси z может быть достигнуто путем увеличения диаметра облучающей катушки. Зависимость B_z/I от z для одновитковой катушки приведена на рис. 15. Из рисунка видно, что для $R \sim 15$ см падение уровня поля B_z с увеличением расстояния z вплоть до 16 см происходит всего в два раза. Таким образом, оптимальным

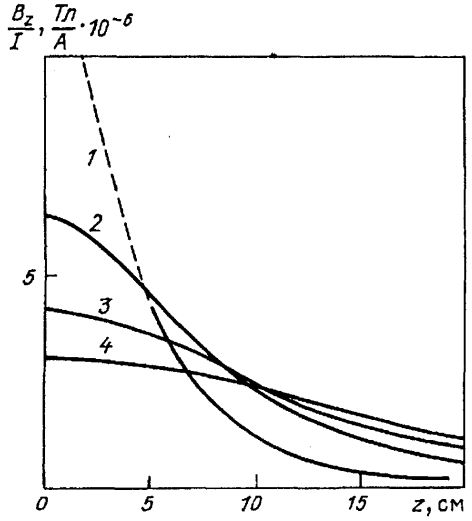

Рис. 15. Зависимость величины B_z/I от z при различных размерах одновитковой катушки: *1* — $R = 5$ см, *2* — $R = 10$ см, *3* — $R = 15$ см, *4* — $R = 20$ см

расстоянием z для детектирования ЯКР будет расстояние порядка величины радиуса поверхностной катушки облучения.

Предположим, что выполнение условия 90°-градусности импульсов (2.1) путем повышения мощности импульсного передатчика по тем или иным причинам неприемлемо (допустимые мощности в импульсе не могут превышать 2—4 кВт). Требования к мощности импульсов можно существенно ослабить применением оптимальной расстройки несущей РЧ импульсов.

Максимальная амплитуда сигнала индукции, наводимого в катушке после действия радиочастотного импульса, при условии однородности радиочастотного поля B_1 определяется для порошка [67] величиной

$$\langle \bar{I}_t \rangle_{B_1} = \frac{N\hbar\omega_Q}{3kT}\,\frac{\sin P - P\cos P}{P^2}, \qquad (3.14)$$

где $P = 2\gamma B_1 t_w$. Тогда условие 90°-градусности радиочастотного импульса будет таким:

$$2\gamma B_1 t_w \approx 0{,}66\pi. \qquad (3.15)$$

Для плоской катушки датчика и относительно большого размера образца, как в нашем случае, однородность поля B_1 отсутствует и говорить об условии 90°-градусности в общепринятом понятии не имеет смысла. Первоначально с ростом длительности радиочастотного импульса амплитуда сигнала индукции растет, затем остается практически неизменной по мере того, как условие 90°-градусности перестает выполняться для одного элемента объема образца, оно начинает выполняться для другого элемента объема.

Для одностороннего детектирования использовались два варианта плоских приемо-передающих катушек. Первая представляла собой плоскую катушку, намотанную литцендратом: внутренний диаметр намотки 50 мм, наружный 100 мм. Вторая — плоская спиральная катушка, выполненная печатным способом на фольгированном стеклотекстолите диаметром 200 мм. Следует отметить необходимость хорошего экранирования рабочей катушки, так как в рабочем диапазоне много помех и чем больше радиус рабочей катушки, тем труднее от них избавиться.

Таким образом, очевидно, что при сравнительно небольших мощностях облучающего генератора удается наблюдать сигналы ЯКР ^{14}N на значительном удалении от облучающей поверхностно катушки, которая одновременно используется и как катушка приемного контура.

Перспективы развития локального ЯКР связаны с развитием техники, которая позволила бы существенно увеличить чувствительность спектрометра.

4. Двумерная двухчастотная ЯКР-спектроскопия в локальном режиме. Основной задачей локального ЯКР является дистанционное обнаружение соединений, в которых все остальные параметры уже известны в отличие от обычного (не локального) ЯКР, который используется как инструмент исследования вещества на молекулярном уровне. Вместе с тем, имеется ряд задач, где параметры ЯКР необходимо определить, используя только локальный режим (неразрушающий контроль биологических объектов, измерения в агрессивной, опасной для жизни среде и т.д.). Кроме этого, прежде чем поставить задачу локального обнаружения взрывчатых веществ, наркотиков, необходимо определить основные, наиболее характерные параметры ЯКР этих веществ. В связи с этим считаем необходимым остановиться на новом методе, эффективность использования которого сохраняется при переходе к локальному режиму детектирования ЯКР.

Прогресс спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса во многом обязан развитию импульсных методов. Среди них важное место занимает двухчастотный метод [6], позволяющий получать дополнительную информацию о нелинейных свойствах спин-системы.

В работе [9] нами впервые было отмечено, что двухчастотные методы, основанные на ЯКР, эквивалентны двумерному частотному эксперименту ЯМР. При этом недиагональные сигналы двумерного спектра, указывающие на наличие переноса намагниченности между разными состояниями, эквивалентны дополнительным сигналам двухчастотного квадрупольного эха.

В настоящее время хорошо развита двумерная (2М)-спектроскопия в ЯМР высокого разрешения в

сильном поле [68]. Это двумерная корреляционная спектроскопия (COSY), где два спектра коррелируют друг с другом на основе связей, или другие случаи, где обменные или кроссрелаксационные переходы ведут к кросспикам в 2М-спектре ЯМР.

Метод 2М-спектроскопии с успехом применен к ЯМР и ЯКР в нулевом поле [69, 70], однако техника циклирования поля и косвенное детектирование существенно усложняют аппаратуру и удлиняют время эксперимента, кроме этого, позволяет работать только в низкочастотной области (ниже 1 МГц).

Нами была установлена связь между моментами появления двухчастотных сигналов в программе "квадрат" и координатами кросспиков 2М-спектра ЯКР, экспериментально реализована двумерная спектроскопия ЯКР для прямого метода детектирования. Подобный подход к получению двумерных спектров ЯКР развит впервые. Достоинством данного метода является прежде всего резкое расширение числа исследуемых соединений — особенно в области высоких частот ЯКР.

Чувствительность 2М-экспериментов не может быть выше чувствительности 1М-экспериментов, однако часто нужно провести очень большое число одномерных экспериментов, чтобы получить ту же информацию, т.е. информативность двумерного эксперимента в единицу времени много выше даже при невысокой чувствительности. Двухчастотные методы ЯКР, в частности метод двухчастотного спинового эха, развиты в 1967 г. [3]. Фактически это были первые двумерные эксперименты импульсного типа в радиоспектроскопии, выполненные раньше, чем в ЯМР [68—70]. Правда, в ЯКР применение компьютерной техники сделано позже. По-видимому, этим объясняется тот факт, что первые двумерные эксперименты приписываются Джинеру [68]. В спектрах двухчастотного спинового эха [3] уже содержалась вся информация (квантовые биения, отнесение линий), которые можно получить из компьютерных двумерных спектров ЯКР.

Использование компьютерной техники в двухчастотном методе позволило получить двумерные изображения спектров ЯКР.

Повышение тактовой частоты до 53 МГц в современных персональных компьютерах (в ПЭВМ "Компан" тактовая частота 12 МГц) позволяет существенно сократить время накопления сигналов в локальном ЯКР и двумерной спектроскопии.

Типичный двумерный эксперимент состоит из четырех частей: подготовки, эволюции, смешивания и детектирования [71]. Во время подготовки создается когерентное неравновесное состояние системы спинов. В период эволюции спин—система развивается под действием эффективного гамильтониана, который при необходимости изменяется посредством включения—выключения резонанса, гомо-гетероядерной развязки, магического угла вращения и т.д. При смешивании происходит перенос намагниченности, который и характеризует исследуемую систему. На этапе детектирования фиксируется намагниченность путем регистрации сигнала $S(t_1, t_2)$, где t_1 — длительность периода эволюции, t_2 — время наблюдения сигнала при детектировании.

Функция $S(t_1, t_2)$ подвергается затем двумерному комплексному преобразованию Фурье и превращается в двумерный спектр, который применяется для изучения веществ со сложным спектром систем, в которых происходят процессы сложного обмена.

В ЯМР сильного поля 2М-техника за счет корреляции различных порошкообразных спектров позволяет иногда создать характеристическую и интерпретируемую модель.

В принципе, для реализации в локальном ЯКР годится вся методика, развитая для двумерных экспериментов в ЯМР высокого разрешения [68], позволяющая обменные или кроссрелаксационные процессы исследовать с помощью кросспиков. Однако такое представление в ЯМР для твердого тела не интересно, так как ЯМР спектр порошка в сильном поле не содержит никакой дополнительной информации. Первые экспериментальные двумерные спектры ЯМР и ЯКР в нулевом поле (не локальные) для дейтерированных систем были опубликованы в [69], для случая возбуждения низкочастотными импульсами поля в [70]. Двумерная спектроскопия ЯМР и ЯКР ($I = 1$) в нулевом поле [69] оказалась удобной для анализа сложных спектров. Однако несмотря на то, что техника с цитированием поля [6] привлекает резким повышением чувствительности спектров ЯКР ^{14}N и ^{2}H в диапазоне ниже 1 МГц, двумерная спектроскопия в нулевом поле требует очень больших затрат времени в эксперименте, так как за один цикл изменения поля регистрируется всего одна точка двумерной функции $S(t_1, t_2)$, которая, кроме этого, может требовать накопления. А самое главное, эта техника практически не реализуема для локального ЯКР.

Если в обычном (прямом) импульсном методе детектирования зарегистрировать двумерную функцию отклика системы $S(\tau, t')$ после двух радиочастотных импульсов, то фурье-преобразование позволит получить двумерный спектр $S(\omega_1, \omega_2)$ в том числе и в локальном режиме; здесь τ — задержка между импульсами, t' — текущее время, отсчитываемое от момента подачи второго импульса.

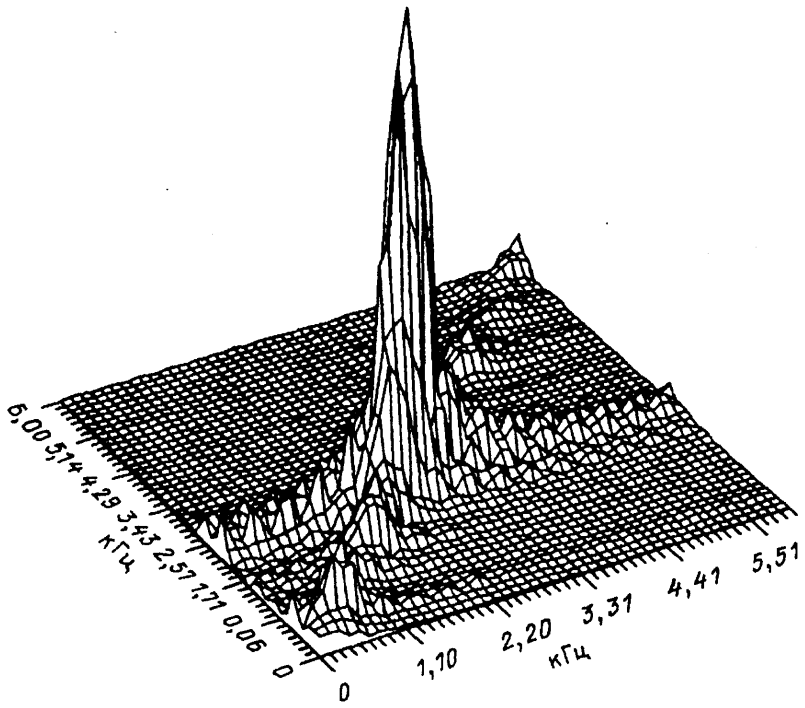

Рис. 16. Двумерный спектр ЯКР ^{14}N от мочевины

Рис. 16 иллюстрирует экспериментальный двумерный спектр ЯКР ^{14}N, полученный нами таким образом при 77 K от $CO(NH_2)_2$ на частоте ν_+ = 2917,7 кГц [72] (по осям отложена расстройка относительно данной частоты). Соответствующий одномерный спектр представлен рис. 17. Функция $S(\tau, t')$ регистрировалась в эксперименте массивом 128 × 128 точек. На топограмме этого спектра хорошо видна асимметрия двумерной спектральной линии, вызванная различием во временах релаксации T_2^* и T_2 в данном соединении. Экспериментально регистрируемая огибающая сигнала индукции в ЯКР имеет отклонение от гауссовой формы, не имеет цилиндрической симметрии относительно начала координат $t_1 = t_2 = 0$. В результате двумерный пик чистого поглощения также не имеет цилиндрической симметрии и сопровождается "звездообразным эффектом". Этот эффект в ряде случаев можно убрать лоренц-гауссовым 2М-преобразованием [68].

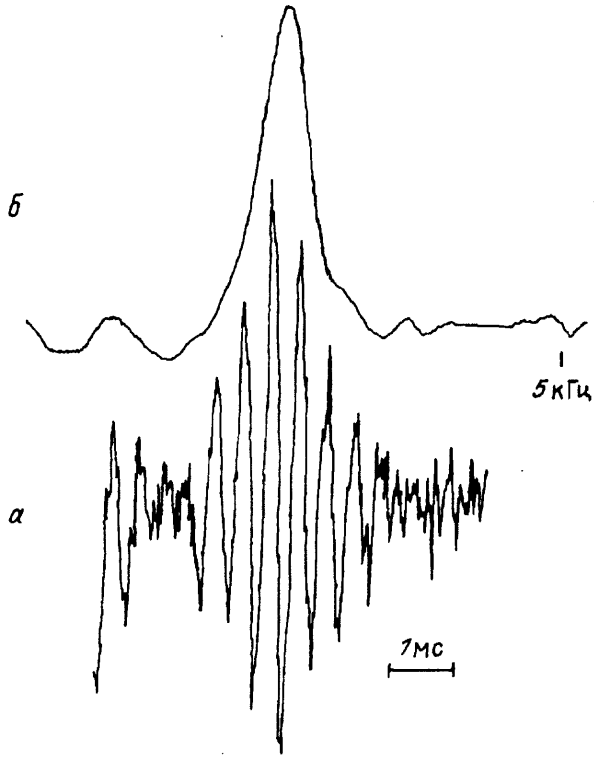

Рис. 17. Сигнал эха в мочевине на частоте ν_+ = 2911 кГц при 77 K, t_w = 50 мкс, t'_w = 100 мкс, $t_ц$ = 20 мкс (*а*) и ФП от половины эха (*б*) при использовании 4096 точек сигнала

Традиционно в радиоспектроскопии для спектрального анализа отклика спиновых систем используется преобразование Фурье. В других областях, в голографии например, в последнее время для обработки информации с успехом начали использовать преобразование Хартли [73], обладающее преимуществами при обработке больших последовательностей вещественных одномерных и двумерных данных. В отличие от преобразования Фурье, отображающего вещественные функции в комплексную область и несимметричного по *i* ПХ осуществляет прямое и обратное преобразование только в вещественной области и обладает упомянутой симметрией. Обработка вещественных данных не требует операции с комплексными величинами, поэтому алгоритм ПХ требует примерно в два раза меньше машинного времени, чем ПФ.

Дискретное преобразование Хартли (ДПХ)

$$H(\nu) = N^{-1} \sum_{\tau=0}^{N-1} f(\tau) \cos (2\pi\nu\tau N^{-1}) \quad (4.1)$$

позволяет получить спектр мощности без использования комплексной плоскости, непосредственно из $H(\nu)$ с помощью соотношения

$$P(\nu) = (H(\nu))^2 + (H(N-\nu))^2. \quad (4.2)$$

Обработка ДПХ двумерных цифровых изображений также оказывается выигрышной перед ДПФ. Учитывая вышесказанное, для получения двумерных спектров мощности в ЯКР наряду с двумерным ДПФ мы использовали двумерное ДПХ:

$$H(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{N_1 N_2} \times \sum_{\tau_1=0}^{N_1-1} \sum_{\tau_2=0}^{N_2-1} f(\tau_1, \tau_2) \cos [(2\pi\nu_1\tau_1 N_1^{-1}) + (2\pi\nu_2\tau_2 N_2^{-1})]. \quad (4.3)$$

Представляя 2М-спектры в виде абсолютного значения 4,3 (квадратный корень из спектра мощности) , мы здесь избавляемся от необходимости выполнять фазовую коррекцию. Правда, 2М-спектр в моде абсолютного значения имеет гораздо худшее разрешение по сравнению с модой чистого поглощения, поэтому для спектров, имеющих близко расположенные пики с противоположными фазами, мы его не использовали.

Известный способ получения 2М-спектров ЯМР в спектроскопии ЯКР [68] имеет следующие недостатки. Наличие неэквидистантной системы уровней энергии в случае ЯКР ведет к тому, что никаким смешиванием в известном способе не удается перенести намагниченность за счет возбуждения запрещенных переходов для систем со спином $I = 1$, 5/2, 7/2 и т.д. В результате даже при перестройке рабочей частоты ЯКР-фурье-спектрометра, для того чтобы охватить всю область возможного расположения линий спектра, двумерный ЯКР-спектр не будет содержать кросспиков, показывающих, какие линии спектра относятся к одному и тому же ядру. Таким образом, при известном способе получения 2М-спектров ЯКР теряется существенная часть информации об исследуемой системе.

Кроме этого, перестройка частоты ЯКР-фурье-спектрометра для регистрации всего спектра ЯКР требует каждый раз нового измерения $S(t_1, t_2)$ и расчета $S(\omega_1, \omega_2)$, что существенно удлиняет время получения 2М-спектра.

Мы предложили способ повышения информативности и уменьшения времени получения 2М-спектров ЯКР путем регистрации и обработки двухчастотных сигналов спинового эха на соседних переходах [74].

Поставленная цель достигается тем, что в известном способе получения 2М-спектров, заключающемся в регистрации поперечной намагниченности после этапов подготовки, эволюции и смешивания в виде двумерной функции текущего времени и времени эволюции и последующим двумерным фурье-преобразованием, регистрируется суммарная намагниченность, относящаяся к смежным переходам одного и того же ядра после создания когерентных неравновесных состояний и смешивания с помощью двухчастотной импульсной программы. Этот способ отличается от известного тем, что во время периода подготовки спин-системы и периода смешивания используются по два одновременно действующих радиочастотных импульса с частотами заполнения, близкими к частотам смежных переходов исследуемого сорта ядер. Регистрация изменяющейся намагниченности ведется не одним приемным устройством, настроенным на одну частоту, а двумя настроенными на две рабочие частоты, детектирование идет двумя синхронными детекторами.

Для спинового квантового числа $I = 5/2$ в случае нулевого параметра асимметрии тензора градиента электрического поля кристалла $\eta = 0$ переход $\pm 1/2 \rightarrow \pm 5/2$ имеет нулевую вероятность перехода и его нельзя обнаружить [3].

Мы возбудили переходы $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ в CdI_2 на ядрах ^{127}I (14,7 МГц) и $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$ (29,4 МГц) двумя парами импульсов, длительностью t_w и t'_w, разделенными интервалом времени τ (программа "квадрат" [9]).

Отклики спин-систем на частотах ω_1 и ω_2 после вторых импульсов $S_1(\tau, t)$ и $S_2(\tau, t)$ вводились в ПЭВМ "Компан", суммировались и от этой функции осуществлялось двумерное комплексное преобразование Фурье; здесь t — текущее время, отсчитываемое от начала второго импульса. Двумерный спектр $S(\omega_1, \omega_2)$ строился и печатался на принтере с помощью программы "Surfer".

На приведенном на рис. 18 спектре ЯКР ^{127}I в CdI_2 наряду с переходами на частотах ω_1 (14,7 МГц) и ω_2 (29,4 МГц) на главной диагонали виден переход на частоте ω_3 (44,1 МГц), который в одночастотном варианте возбуждения отсутствует. Кроме того, видны кросспики с координатами (14,7; 29,4) МГц, (29,4; 14,7) МГц, в том числе соответствующие запрещенному переходу: (14,7; 44,1) МГц и (29,4; 44,1) МГц [21,75].

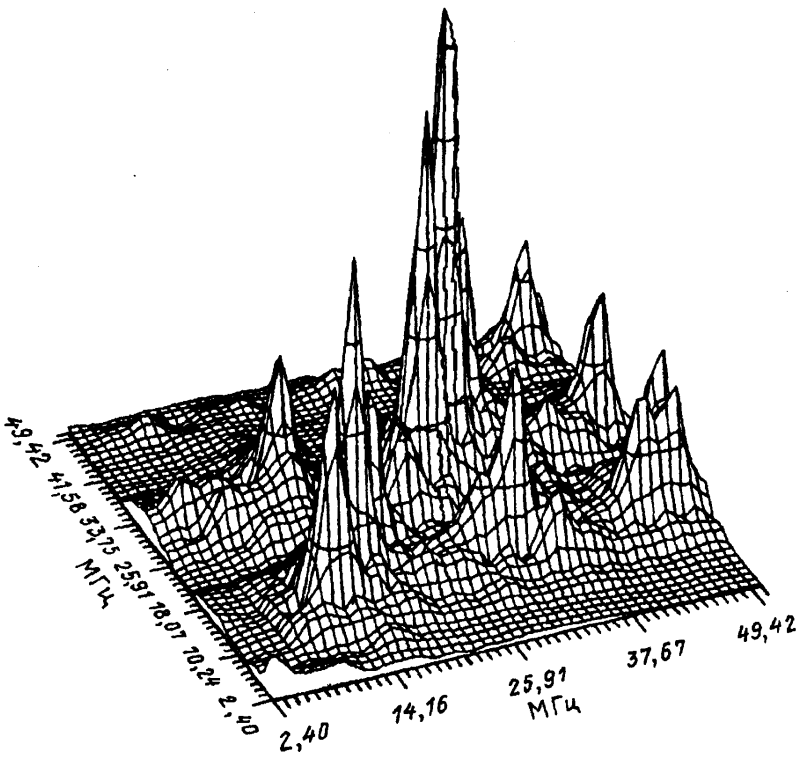

Рис. 18. Двумерный спектр ЯКР ^{127}I в CdI_2

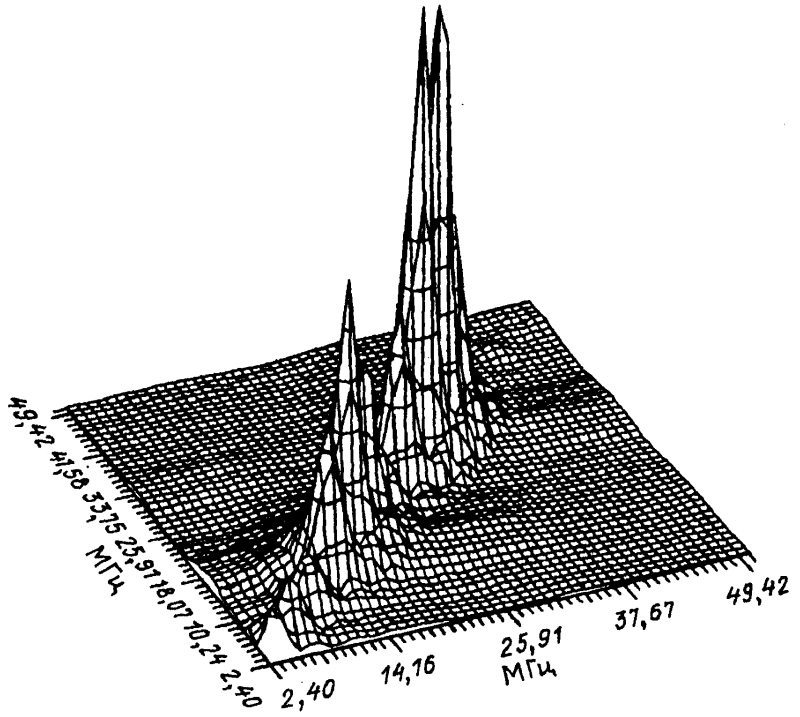

Рис. 19. 2М-спектр ЯКР ^{127}I в CdI_2, полученный традиционным способом

Рис. 19 иллюстрирует двумерный спектр ЯКР ^{127}I в CdI_2 при $T = 298$ K, полученный одночастотным способом [74].

Предлагаемый способ получения 2М-спектров ЯКР может быть реализован на любом двухчастотном импульсном спектрометре ЯКР с фурье-преобразованием.

Блок-схема установки для получения двумерных двухчастотных спектров ЯКР прямым методом представлена на рис. 20. Импульсный когерентный спек-

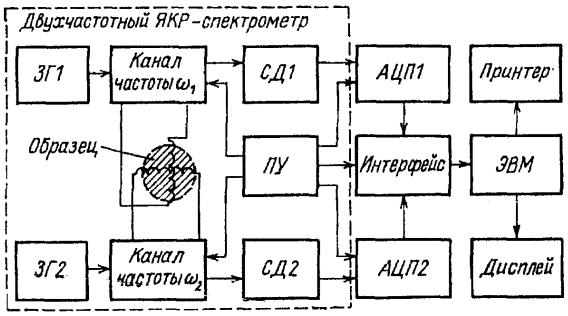

Рис. 20. Блок-схема двумерного двухчастотного ЯКР-спектрометра

трометр ЯКР имеет два независимых канала для возбуждения и регистрации сигналов двухчастотного спинового эха. Рабочие частоты дают задающие генераторы 3Г1 и 3Г2 (синтезаторы частот Ч6/31). Вырабатывает серии импульсов и управляет работой всего спектрометра программирующее устройство ПУ. Сигналы на частотах ω_1 и ω_2 соседних переходов регистрируются приемниками, и после детектирования синхронными детекторами СД1 и СД2 преобразуются в цифровые коды аналого-цифровыми преобразователями АЦП1 и АЦП2. Сигналы двухчастотного спинового эха от обеих переходов, являющиеся временными откликами образца на двухчастотное возбуждение по программе "квадрат", например, поступают в оперативную память микроЭВМ через устройство сопряжения. За один такт измерения фиксируется одна строка двумерной функции $S(\tau, t)$, соответствующая данному τ. ПУ меняет задержку τ между импульсами с необходимым шагом, позволяя зарегистрировать всю матрицу $S(\tau, t)$.

Рассмотрим теперь возбуждение двухчастотного спинового эха для ядер ^{14}N. Моменты появления сигналов двухчастотного эха для ядер ^{14}N по программе "квадрат" [76] приведены в табл. V. Фурье-преобразование от функции $S(\tau, t)$, где τ — интервал времени между импульсами, позволяет получить двумерный спектр ЯКР. Из табл. V видно, что кросспики двумерных спектров эквивалентны моментам появления сигналов в двухчастотном методе.

В одномерном спектре ЯКР ^{14}N, если он содержит более одной-двух линий, неизбежно встает задача соотнесения мультиплетов и идентификации связанных переходов. Эту и другую, более детальную, информацию о спиновой системе позволит получить двумерная (2М) спектроскопия ЯКР.

Нами [76] была установлена связь между моментами появления сигналов двухчастотного спинового эха для программы "квадрат" ($I = 1$) и координатами 2М-спектра ЯКР. Рассчитаем комплексные интенсивности пиков 2М-спектров, амплитуды переноса когерентностей и установим соответствия между

Таблица V

Возбуждаемые частоты	Несущая частота	Моменты появления сигналов двухчастотного эха	Координаты на двумерном спектре
ν_+, ν_-	ν_+	0	$\nu_+, 0$
		τ	ν_+, ν_+
		2τ	$\nu_+, 2\nu_+$
		$2\tau - \frac{\nu_-}{\nu_+}\tau$	$\nu_+, \nu_+ + \nu_0$
		$\tau + \frac{\nu_-}{\nu_+}\tau$	$\nu_+, \nu_+ + \nu_-$
	ν_-	0	$\nu_-, 0$
		τ	ν_-, ν_-
		2τ	$\nu_-, 2\nu_-$
		$\tau + \frac{\nu_+}{\nu_-}\tau$	$\nu_-, \nu_- + \nu_+$
		$\frac{\nu_+}{\nu_-}\tau$	ν_-, ν_+
ν_+, ν_0	ν_+	0	$\nu_+, 0$
		τ	ν_+, ν_+
		$2\tau - \frac{\nu_-}{\nu_+}\tau$	$\nu_+, \nu_+ + \nu_0$
		$\tau + \frac{\nu_-}{\nu_+}\tau$	$\nu_+, \nu_+ + \nu_-$
		2τ	$\nu_+, 2\nu_+$
	ν_0	0	$\nu_0, 0$
		τ	ν_0, ν_0
		2τ	$\nu_0, 2\nu_0$
		$\frac{\nu_+}{\nu_0}\tau$	ν_0, ν_+
		$\tau + \frac{\nu_+}{\nu_0}\tau$	$\nu_0, \nu_0 + \nu_+$
ν_-, ν_0	ν_-	0	$\nu_-, 0$
		τ	ν_-, ν_-
		$\frac{\nu_+}{\nu_-}\tau$	ν_-, ν_+
		2τ	$\nu_-, 2\nu_-$
		$\tau + \frac{\nu_+}{\nu_-}\tau$	$\nu_-, \nu_- + \nu_+$
	ν_0	0	$\nu_0, 0$
		τ	ν_0, ν_0
		2τ	$\nu_0, 2\nu_0$
		$\frac{\nu_+}{\nu_0}\tau$	ν_0, ν_+
		$\tau + \frac{\nu_+}{\nu_0}\tau$	$\nu_0, \nu_0 + \nu_+$

2М-спектрами ЯКР и различными программами двухчастотного возбуждения. Особый интерес представляет симметрия 2М-спектров.

Реакция спиновой системы после воздействия импульсов подготовки и смешивания по программе "квадрат" будет описываться матрицей плотности

$$\rho(\tau, t) = S(\tau, t)\rho_0 S^{-1}(\tau, t), \tag{4.4}$$

где

$$S(\tau, t) = \exp(-iH_Q t)\exp(-iH_1^{(M)}t_w') \times$$
$$\times \exp(-iH_Q\tau)\exp(-iH_1^{(P)}t_w),$$

t отсчитывается от начала второго импульса, индексами "P" и "M" отмечены гамильтонианы взаимодействия с радиочастотным полем на стадиях подготовки и смешивания соответственно.

Суммарный сигнал на этапе детектирования можно представить без учета ширины линий в виде [68]

$$G(\tau, t) = \sum_{m,n} \exp(i\omega_m^{(d)}t) \times$$
$$\times Z_{\mp\omega_m\omega_n} \exp(\mp i\omega_n^{(e)}\tau), \tag{4.5}$$

где $Z_{\mp\omega_m\omega_n}$ определяет интенсивность и фазу пика с координатами $[\omega_m^{(d)}, \mp\omega_n^{(e)}]$. Индексы "d" и "e" обозначают частоты, относящиеся к периодам детектирования и эволюции. Мы рассмотрим случаи эхо- и антиэхо-сигналов на двумерном спектре (N- и P-пики) [68]; при этом очевидно, что когерентности, возбуждаемые на этапе подготовки, дают вклад только в антиэхо-сигналы (P-пики).

Комплексная амплитуда когерентностей после этапа приготовления для программы "квадрат" может быть получена в виде матричных элементов

$$P_{\omega_n} = \frac{\hbar N}{3kT}\begin{pmatrix} i\cos\varphi\cdot\sin\alpha\cdot[\sin^2\varphi\omega_0 + \\ +\cos\alpha(\cos^2\varphi\omega_+ + \sin^2\varphi\omega_-)] \\ \sin\varphi\cdot\sin\alpha\cdot[\cos^2\varphi(1-\cos\alpha)\omega_0 - \\ -\cos\alpha\omega_-] \\ i\sin\varphi\cdot\cos\varphi\cdot(1-\cos\varphi)\times \\ \times[\sin^2\varphi(1-\cos\alpha)\omega_0 + \omega_- + \omega_+\cos\alpha] \end{pmatrix}\begin{matrix}\omega_+\\ \omega_-\\ \omega_0\end{matrix}, \tag{4.6}$$

где $\alpha = \gamma B_1 \sin\theta t_w$, $n = +, -, 0$.

Комплексная амплитуда переноса когерентности с перехода с частотой ω_n напереходсчастотой– ω_m в процессе смешивания для этой же программы будет определяться матричными элементами

$$P_{-\omega_m\omega_n} = \begin{pmatrix} \cos^2\varphi\cdot\sin^2\alpha' & i\sin\varphi\cdot\cos\varphi\cdot\sin^2\alpha' & -\omega_0 \\ i\sin\varphi\cdot\cos\varphi\cdot\sin^2\alpha' & -\sin^2\varphi\cdot\sin^2\alpha' & -\sin\varphi\cdot\cos^2\varphi\cdot\sin\alpha'(1-\cos\alpha') \\ \sin\varphi\cdot\cos^2\varphi\cdot\sin\alpha'\times & -i\sin^2\varphi\cdot\cos\varphi\cdot\sin\alpha'\times & -i\sin^2\varphi\cdot\cos\varphi\cdot\sin\alpha'(1-\cos\alpha') \\ \times(1-\cos\alpha') & \times(1-\cos\alpha') & -\sin^2\varphi\cdot\cos^2\varphi(1-\cos\alpha')^2 \end{pmatrix}\begin{matrix}\omega_+\\ \omega_-\\ \omega_0\end{matrix}; \tag{4.7}$$

здесь $\alpha' = \gamma B_1 \sin\theta t_w$; $m, n = +, -, 0$.

Матричные элементы оператора наблюдаемой величины можно записать в виде:

$$I_{\omega_m} = (\sin\theta\cdot\cos\varphi, -i\sin\theta\cdot\sin\varphi, \cos\theta). \tag{4.8}$$

Тогда комплексные амплитуды сигналов двухчастотного спинового эха и N-пиков 2М-спектра ЯКР будут равны произведению матричных элементов:

$$Z_{-\omega_m\omega_n} = I_{\omega_n} R_{-\omega_m\omega_n} P_{\omega_n}. \tag{4.9}$$

В более простых случаях, когда подготовка и смешивание системы осуществляется одиночным РЧ импульсом на частоте ω_+ или ω_- комплексные амплитуды когерентностей будут равны соответственно

$$P_{\omega_n} = \frac{\hbar N\omega_+}{3kT}\begin{pmatrix} -i\sin\alpha\cdot\cos\alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}\begin{matrix}\omega_+\\ \omega_-\\ \omega_0\end{matrix}, \tag{4.10}$$

где $\alpha = \gamma B_1 \sin\theta\cdot\cos\varphi t_w$,

$$P_{\omega_n} = \frac{\hbar N\omega_-}{3kT}\begin{pmatrix} 0 \\ -\sin\alpha\cdot\cos\alpha \\ 0 \end{pmatrix}\begin{matrix}\omega_+\\ \omega_-\\ \omega_0\end{matrix}, \tag{4.11}$$

где $\alpha = \gamma B_1 \sin\theta\cdot\sin\varphi t_w$.

Комплексные амплитуды переноса когерентностей будут соответственно равны

$$R_{-\omega_m\omega_n} = \begin{pmatrix} \sin^2\alpha' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\sin\alpha' \\ 0 & -i\sin\alpha' & 0 \end{pmatrix}\begin{matrix}\omega_+\\ \omega_-\\ \omega_0\end{matrix}, \tag{4.12}$$

где $\alpha' = \gamma B_1 \sin\theta\cdot\cos\varphi t_w'$, и

$$R_{-\omega_m\omega_n} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i\sin^2\alpha' & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{matrix}\omega_+\\ \omega_-\\ \omega_0\end{matrix}, \tag{4.13}$$

где $\alpha' = \gamma B_1 \sin\theta\cdot\sin\varphi t_w'$

Комплексные амплитуды P-пиков 2М-спектра ЯКР также определяются произведением (4.9), но величины переноса когерентностей здесь будут другими. Так, для двухчастотного смешивания (ω_+ и

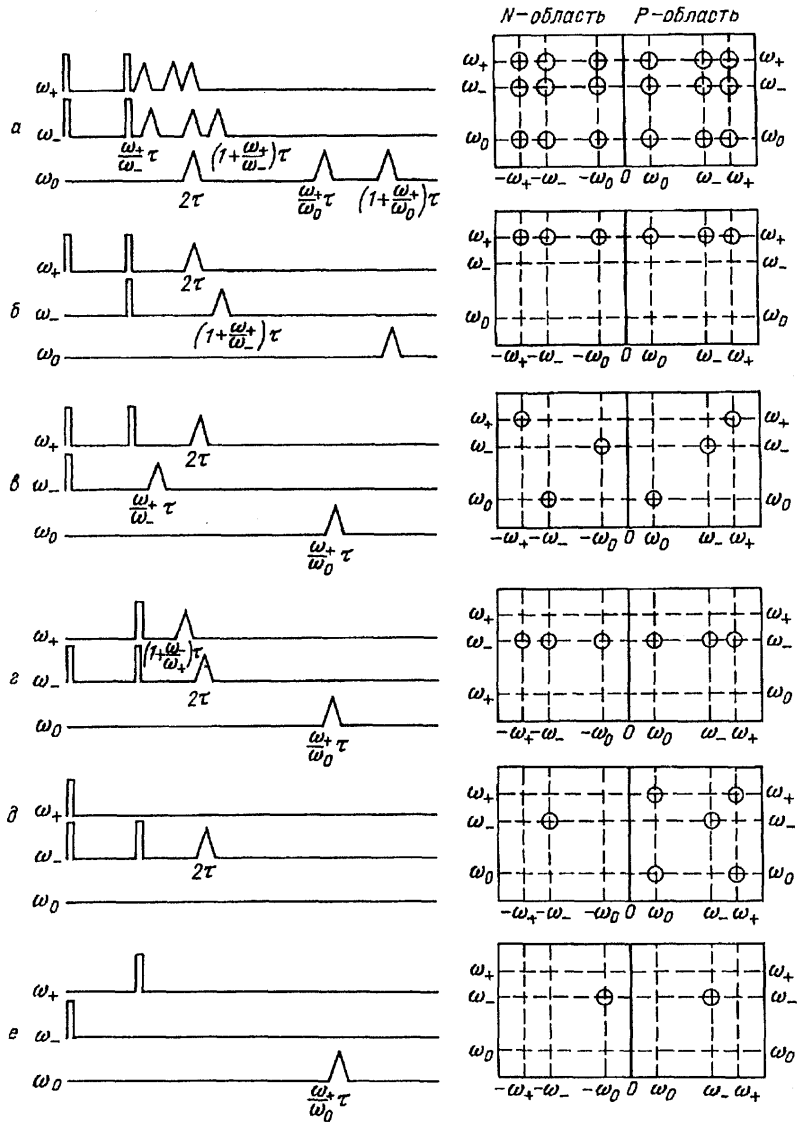

Рис. 21. Двухчастотные программы и 2М-спектры ЯКР ($I = 1$)

ω_-) по программе “квадрат” имеем

$$R_{\omega_m\omega_n} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \omega_+ & \omega_- & \omega_0 \end{array} \\ \left(\begin{array}{ccc} \cos\alpha'\cdot(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi\cdot\cos\alpha') & i\sin\varphi\cdot\cos\varphi\cdot\cos\alpha'\times(1-\cos\alpha') & -\sin\varphi\cdot\sin\alpha'(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi\cdot\cos\alpha') \\ -i\sin\varphi\cdot\cos\varphi\cdot\cos\alpha'\times(1-\cos\alpha') & \cos\alpha'\cdot(\cos^2\varphi + \sin^2\varphi\cdot\cos\alpha') & i\sin^2\varphi\cdot\cos\varphi\cdot\sin\alpha'\times(1-\cos\alpha') \\ \sin\varphi\cdot\sin\alpha'(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi\cdot\cos\alpha') & i\sin^2\varphi\cdot\cos\varphi\cdot\sin\alpha'\times(1-\cos\alpha') & (\cos^2\varphi + \sin^2\varphi\cdot\cos\alpha')\times(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi\cdot\cos\alpha') \end{array}\right) \end{array} \begin{array}{c} \omega_+ \\ \omega_- \\ \omega_0 \end{array}, \qquad (4.14)$$

а для одиночного смешивающего импульса на частоте ω_+ или ω_- имеем соответственно:

$$R^{(+)}_{\omega_m\omega_n} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \omega_+ & \omega_- & \omega_0 \end{array} \\ \begin{pmatrix} \cos^2\alpha' & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha' & 0 \\ 0 & 0 & \cos\alpha' \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} \omega_+ \\ \omega_- \\ \omega_0 \end{array}, \qquad (4.15)$$

$$R^{(-)}_{\omega_m\omega_n} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \omega_+ & \omega_- & \omega_0 \end{array} \\ \begin{pmatrix} \cos\alpha' & 0 & -\sin\alpha' \\ 0 & \cos^2\alpha' & 0 \\ \sin\alpha' & 0 & \cos\alpha' \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} \omega_+ \\ \omega_- \\ \omega_0 \end{array}. \qquad (4.16)$$

Сигналы двухчастотного спинового эха, N- и P-пики 2М-спектра ЯКР ^{14}N для различных программ иллюстрирует рис. 21. Диагональные и кросспики на рисунке показаны для простоты в моде абсолютного

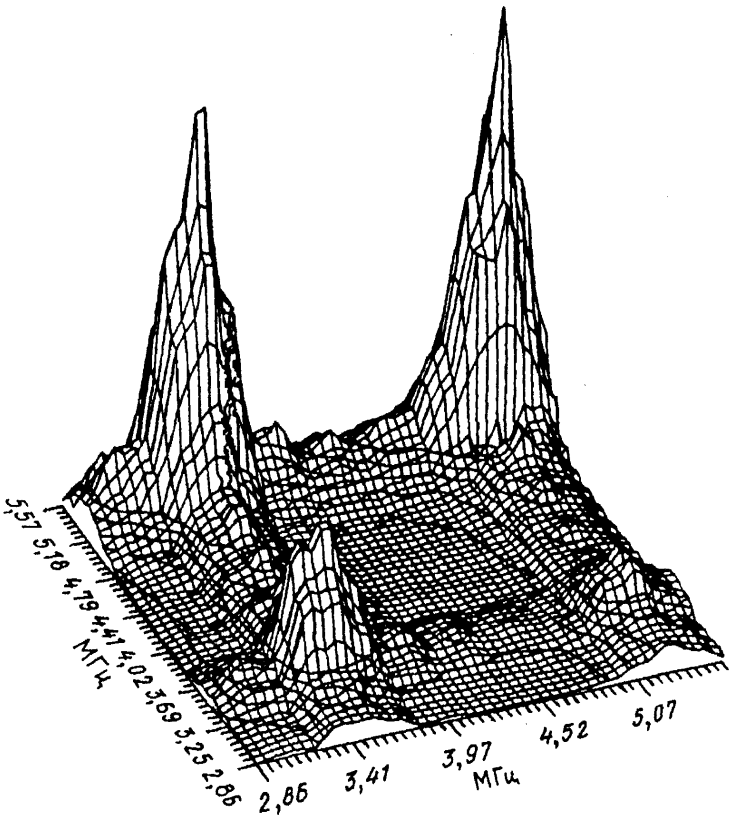

Рис. 22. Двумерный ЯКР-спектр $C_3H_6N_6O_6$

значения, хотя реально при переносе когерентности они имеют различную фазу, зависящую как от длительности приготавливающих, так и смешивающих импульсов. То же самое можно сказать об амплитудах пиков 2М-спектров, которые для простоты изображены одинаковыми. Кроме этого, неоднородность внутренних электрических полей на резонансных ядрах приводит к растягиванию сигнала, определяемому фактором ширины $1/T_2^*$ вдоль "гребня" в 2М-спектре, проходящего через начало координат, что также не отражено на рисунке. Механизмы релаксации спиновой системы будут определять форму линий 2М-спектра ЯКР, как и закон спада эха, в том числе солидэха, например, с учетом диполь-дипольного взаимодействия двух сортов спинов.

Таким образом, получены амплитуды и фазы линий 2М-спектров ЯКР, регистрируемых с использованием различных двухчастотных программ возбуждения. Это позволит оптимально ставить эксперименты с использованием двухчастотной 2М-спектроскопии ЯКР ^{14}N для установления корреляции переходов связанных спиновых систем путем переноса когерентности с одного перехода на другой в процессе смешивания.

На рис. 22 представлен двумерный спектр ЯКР ^{14}N в $C_3H_6N_6O_6$. Диагональное сечение спектра соответствует одномерному спектру (линии ν_+ и ν_-). Из-за крупного масштаба и в основных пиках, и в кросспиках не разрешается близко расположенный триплет линий, относящийся к трем неэквивалентным положениям азота. Интенсивности кросспиков зависят от длительностей возбуждающих импульсов. Двумерные спектры ЯКР ^{14}N в высокочастотной области получены в данной работе впервые с помощью специальной программы для ПЭВМ "Компан".

Двумерный спектр, полученный аналогичным образом из отклика ЯКР-системы на двухчастотное возбуждение по программе "квадрат" [6], будет полностью эквивалентен спектру с кросспиками, обсуждаемому выше. И, наоборот, зная положения и интенсивности кросспиков в двумерном спектре, можно определить моменты появления и интенсивности двухчастотных сигналов в программе "квадрат".

Таким образом, применение двухчастотного метода в двумерной спектроскопии ЯКР открывает новые возможности для повышения информативности, *а* переход к двумерным спектрам позволил предложить новый способ отнесения линий ЯКР к определенным неэквивалентным положениям ядер азота в кристалле.

Появление на двумерном спектре запрещенных переходов вызвано смешиванием квантовых состоя-

ний при двухчастотном возбуждении. Как основные сигналы, так и кросспики двумерного спектра имеют интенсивности и фазы, определяемые длительностями и начальными фазами возбуждающих импульсов. Возбуждение запрещенного перехода и наличие кросспиков в случае нескольких неэквивалентных положений исследуемых ядер в образце позволит однозначно идентифицировать линии ЯКР. Таким образом, впервые показано, что в двумерных спектрах ЯКР можно наблюдать запрещенные переходы.

Использование предложенного способа получения двумерных ЯКР-спектров обеспечивает по сравнению с существующими следующие преимущества:

1. Существенное повышение информативности двумерных ЯКР-спектров за счет появления кросспиков, относящихся к одному ядру и запрещенным переходам.

2. Увеличение скорости получения 2М-спектров за счет одновременной регистрации двухчастотных сигналов на смежных переходах.

3. Резкое расширение числа исследуемых соединений, особенно в области высоких частот.

Основные трудности для локальной 2М-спектроскопии связаны с низким уровнем сигналов дистанционного ЯКР и плохим разрешением линий. В то же время 2М-режим может быть с успехом использован для отнесения линий ЯКР при изучении взрывчатых веществ.

5. ЯКР во взрывчатых веществах. Наблюдению ЯКР ^{14}N в нитросоединениях посвящен ряд работ [77, 14, 39]. При этом измерены в основном параметры спектров ЯКР для циклического азота, и лишь в малом числе соединений — спектры ЯКР нитрогрупп. для которых характерна малая интенсивность линий, лежащих в диапазоне частот 0,5—1 МГц.

В настоящей работе использован метод двойного ЯКР [5, 6], а также прямой импульсный метод с накоплением [9]. Результаты эксперимента приведены в табл. VI, на основании измерений частот ν_+ и ν_- вычислены константы квадрупольного взаимодействия eQq_{zz} и параметры асимметрии η. Данные по температурной зависимости частот ЯКР некоторых взрывчатых веществ можно найти в [12].

Эксперимент показал, что детектирование сигналов ЯКР в режиме локального ЯКР [9] возможно при комнатной температуре на расстояниях 20—25 см от образца весом более 10 г лишь на частотах 5192 кГц в $N_3(CH_2)_3\cdot(NO_2)_3$ и 5300 кГц в $N_4(CH_2)_4(NO_2)_4$. Остальные линии слишком слабы для дистанционного обнаружения их.

Между тем линии ЯКР ^{14}N для циклического азота в октогене при 298 К наблюдаются на частотах 5300; 5063; 3737 и 3623 кГц, а в гексогене (наиболее сильные линии) 5192 и 3410 кГц. Эти линии легко обнаруживаются в смесях этих ВВ с тротилом, и с помощью поверхностной катушки по ним можно обнаруживать под грунтом (до 10 см) противотанковые мины на основе гексотола.

Таблица VI

Вещество	ν_+, кГц	ν_-, кГц	eQq_{zz}, кГц	η	Температура, метод
Тротил	869	792	1107	0,1396	77 К
	895	801	1131	0,1654	Прямой метод
	857	767	1083	0,1640	и ДЯКР
	875	767	1095	0,1978	
	861	729	1061	0,2490	
	888	730	1078	0,2929	
Гексоген	5118	3394	5674	0,608	77 К
	5256	3413	5779	0,638	Прямой метод
	5319	3511	5887	0,614	
	600	450	700	0,420	110 К ДЯКР
Октоген	5063	3623	5457	0,497	300 К
	5300	3737	6027	0,516	Прямой метод
	720	540	840	0,42	
	720	490	806	0,48	110 К ДЯКР
ТЭН	1470	1170	1426	0,34	110 К
	1300	1080	1586	0,27	ДЯКР

Время обнаружения мины с вероятностью обнаружения $D = 0{,}97$ и вероятностью ложного срабатывания $F = 0{,}03$ на площади 1 м^2 составляет 10 с, при использовании многоканального устройства возможна установка макета на бронетранспортер, который при $n = 4$ может двигаться со скоростью 7,6 км/ч, обеспечивая 100 %-обнаружение противотанковых мин в колеях движения.

С другой стороны, частоты циклического азота в октогене и гексогене, хотя и удобны для обнаружения ПТМ, однако противник может осуществлять искусственное подавление сигналов ЯКР от мин с помощью импульсных радиочастотных помех.

В этом случае можно перейти к спектрам ЯКР ^{14}N нитрогрупп, которые впервые были нами получены с помощью метода двойного ядерного квадрупольного резонанса ^{1}H – ^{14}N с селективным магнитным полем. Спектральные параметры ЯКР-константа квадрупольного взаимодействия eQq_{zz} и параметр асимметрии η вычислялись нами по формулам [9]:

$$eQq_{zz} = \frac{2}{3}(\nu_+ + \nu_-),$$
$$\eta = 3(\nu_+ - \nu_-)(\nu_+ + \nu_-)^{-1}. \qquad (5.1)$$

Метод ЯКР позволяет измерять в химических соединениях константу квадрупольного взаимодействия eQq_{zz} и параметр асимметрии тензора градиента электрического поля кристалла η [3]. Параметр асимметрии η в отличие от eQq_{zz} сильно зависит от

степени двоесвязности химической связи ρ, так как

$$\eta = \frac{3(N_x - N_y)}{2N_z - N_x - N_y}, \qquad (5.2)$$

где N_x, N_y, N_z — населенности P_x, P_y, P_z-орбиталей. Для спинового квантового числа $I = 1$ (^{14}N):

$$\rho = \frac{2}{3}\left|\frac{eQq_{zz}}{eQq_0}\right|\eta, \qquad (5.3)$$

где $eQq_0 = 8400$ кГц — константа квадрупольного взаимодействия для атома азота в расчете на один несбалансированный P-электрон. При этом

$$\rho = 2\sum_i c_i^2, \qquad (5.4)$$

где c_i — ортонормированные коэффициенты в разложении волновых функций для атома i; суммирование проводится по незаполненным орбиталям.

Расчеты ρ для трех нитросоединений выполнялись методом Гофмана МО ЛКАО на ПЭВМ "Компан" с параметрами гетероатомов, приведенными в табл. VII.

Таблица VII

K_{A-B}	h
$K_{C-C} = 1$ $K_{C-N} = 0{,}41$ $K_{N-N} = 0{,}82$ $K_{C-CH_3} = 1$	$h_C = 0$ $h_N = 2—2{,}4$ $h_{\ddot{N}} = 1{,}3—1{,}5$ $h_{CH_3} = -0{,}5$

В табл. VIII приведены экспериментальные и теоретические значения ρ для трех нитросоединений.

Таблица VIII

Соединение	eQq_{zz}, кГц	η	$\rho_{эксп}$	$\rho_{теор}$
1. $N_4(CH_2)_4(NO_2)_4$	5742	0,5065	0,2308	0,2316
Циклический азот: NO_2	823	0,450	0,0294	0,0293
2. $C_6H_3(NO_2)_3CH_3$	1107	0,1563	0,0137	0,0137
	1078	0,2465	0,0210	0,0223
3. $N_3(CH_2)_3(NO_2)_3$	5780	0,620	0,2844	0,2865
Циклический азот: NO_2	700	0,420	0,0233	0,0267

С помощью программы регрессионного анализа была изучена связь $\rho_{теор}$ и η для разных видов регрессии. Были получены следующие результаты:

линейная регрессия:

$$\eta = 1{,}09316\rho + 0{,}2887419, \qquad (5.5)$$

коэффициент корреляции $R = 0{,}789882$;

геометрическая регрессия:

$$\eta = 0{,}9301297\,\rho^{0{,}3143765}, \qquad (5.6)$$

$R = 0{,}7918453$;

экспоненциальная регрессия:

$$\eta = 0{,}2701423 \cdot 18{,}26075^{\rho}, \qquad (5.7)$$

$R = 0{,}695412$.

Таким образом, формула (5.5) может использоваться для теоретических предсказаний параметра асимметрии η в нитросоединениях по расчетным значениям степени двоесвязности химических связей азота ρ.

6. Заключение. Полученные практические результаты показывают, что с помощью ЯКР можно за секунды детектировать спектры образцов, находящихся на небольших расстояниях от измерительной катушки. Это позволяет метод ЯКР направить на решение ряда проблем, которые не могут быть решены другими методами. В [78] нами разработано и изготовлено устройство локального ЯКР и показано, что максимальный сигнал локального ЯКР для соответствующих расстояний можно достичь, оптимизируя среднюю мощность $\langle B_1 \rangle$ РЧ импульса, действующего с расстройкой $\Delta\omega$. Для определения глубины залегания и местонахождения разработан способ, основанный на нахождении расстройки в сильной нерезонансной многоимпульсной последовательности. Теоретически получены выражения для интенсивностей сигнала ЯКР ^{14}N для монокристалла и порошка, исследована зависимость интенсивности сигнала ЯКР ^{14}N в уротропине и гексогене от расстояния между образцом и поверхностной катушкой. Применение фурье-преобразования в локальном ЯКР ^{14}N позволило значительно сократить время записи спектров импульсным спектрометром.

Предложен метод повышения чувствительности локального ЯКР ^{14}N за счет двухчастотного воздействия на спиновую систему и наложения на образец слабого магнитного поля.

Исследованию возможностей поиска взрывчатых веществ в скрытых закладках по ядерному квадрупольному резонансу на ядрах азота посвящены также работы [24, 27, 79—83].

Численные методы в спектроскопии ЯКР, применяемые нами, описаны в работах [57, 34]. Предложенный нами метод двухчастотной 2М-спектроскопии ЯКР позволил наблюдать запрещенный переход, а также выполнять соотнесения линий к одному неэквивалентному положению в сложных спектрах с помощью кросспиков [82]. Дальнейшее развитие локальных методов ЯКР приведет к созданию реальных приборов контроля [84].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Das T.P., Hahn E.L* Muclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. — Solid State Physics. Suppl. 1. 1958.
2. *Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г.* Применение ЯКР в химии. Л., 1972.

3. *Гречшикин В.С.* Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973.
4. *Сафин И.А., Осокин Д.Я.* Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота. М.: Наука, 1977.
5. *Grechislikin V.S., Anferov V.P.* — Adv. Nucl. Quadrupole Resonance. 1980. V.4. P.71—113.
6. *Grechishkin V.S., Anferov V.P., Sinjavsky N.Ja.* — Adv. Nucl. Quadrupole Resonance. 1983. V.5. P.I—51.
7. *Grechislikin V.S.* Zs. Naturforsch. 1990, **45a:** 3—4, 559—564.
8. *Grecliislikin V.S.* Tajan, P.R. China. 1990. P.15.
9. *Анферов В.П., Гречишкин В.С., Синявский Н.Я.* Ядерный спиновый резонанс. Новые методы. Л., Изд-во ЛГУ, 1990. С. 164.
10. *Кинг Р., Мимно Г., Уинг А.* Передающие линии, антенны и волноводы. М., Госэнергоиздат, 1948.
11. *Marino R.A.* J. Mol. Str. 1983, No. 111, 323—328.
12. *Karpowicz R.J., Brill T.B.* J. Phys. Chem. 1983, No. 87, 2100—2112.
13. *Анферова С.В., Гречшикин В.С., Анферов В.П.* ТЭХ. 1985, № 2, 237—240.
14. *Hirschfeld T., Klainer S.M. 3.* Mol. State, 1980, No. 58, 63—77.
15. *Гречшикин В.С., Мозжухин Г.В.* Изв. вузов. Физика, 1991, №2, 118—119.
16. *Гречшикин В.С., Бодня А.В.* А.с. № 314658, 1990.
17. *Гречшикин В.С., Рудаков Т.Н.* Деп. ВИНИТИ, № 3480—В90. 33с.
18. *Гречшикин В.С.* ЖСХ. 1991, №4, 171—173.
19. *Гречшикин В.С., Кутаева И.Р.* Изв. вузов, Физика. 1991, № 8, 121—122.
20. *Гречшикин В.С.* Изв. вузов, Физика, 1991, № 8, 119.
21. *Гречшикин В.С., Синявский Н.Я.* Изв. вузов. Физика. 1991, № 8, 73—75.
22. *Гречшикин В.С.* Изв. вузов. Физика. 1991, № 9, 126—127.
23. *Гречшикин В.С., Рудаков Т.Н., Анферов В.П., Калютик А.И., Чурсин Г.Н.* А.с. № 265282, 1987.
24. *Гречшикин В.С., Анферов В.П., Калютик А.И., Чурсин Г.Н., Ситников Н.М.* Оборонная техника. 1986, № 7, 16—20.
25. *Гречшикин В.С., Анферов В.П., Беляков А.В.* А.с. № 242163, 1987; А.с. № 227392, 1985.
26. *Гречшикин В.С., Рудаков Т.Н., Ганопольский В.Б.* А.с. № 274627, 1988.
27. *Анферов В,П., Гречшикин В.С., Мозжухин Г.В., Синявский Н.Я.* А.с. № 278728, 1988.
28. *Гречшикин В.С., Мозжухин Г.В., Бодня А.В.* Деп. ВИНИТИ. № 4791-В88. 35 с.
29. *Гречшикин В.С., Шпилевой А.А., Синявский Н.Я.* Деп. ВИНИТИ. № 433-В89.
30. *Гречшикин В.С., Гречшикина Р.В., Старовойтова О.В.* ЖФХ. 1989. 58: 3, 770—772.
31. *Гречшикин В. С., Шпилевой А.А., Мозжухин Г.В.* Деп. ВИНИТИ. № 4194-В89.
32. *Гречшикин В.С., Синявский Н.Я., Алексеенко Г.П.* Изв. вузов. Физика. 1990, № 1, 117—119.
33. *Гречшикин В.С., Златогорский М.Л.,* ЖСХ. 1990, № 6,135—136.
34. *Синявский Н.Я., Гречшикин В.С.* Изв. вузов. Физика. 1991, № 1, 123—125.
35. *Рудаков Т.Н., Гречшикин В.С., Беляков А.В.* А.с. № 303327, 1990.
36. *Гречшикин В.С., Старовойтова О.В.* ФТТ. 1990,32: 6,1601 — 1605.
37. *Гречшикин В. С., Шпилевой А.А., Рудаков Т.Н.* Деп. ВИНИТИ, № 5226-В90.
38. *Dohler T., Dohler H.* — Arbeitstagung "Moderne Methoden und Ergebnisse der Festkorper-NMR-Spektroskopie. 29. Mov. — 3 Dez. Eisenach-Warlburg, 1982. S. 18
39. *De Los Santos A., Rollwitz W.L, King J.D.* Bull. Am. Phys. Soc. 1984, № 29, 72.
40. *Bodnja A.V., Grechislikin V.S., Moshukhin G.V., Rudakov T.N.* IXth AMPERE Summer School, Sept. 20—26. Novosibirsk, 1987. P.312.
41. *Синявский Н.Я., Гречшикин В.С.* Деп. ВИНИТИ 12.07.88. № 5578-В88.
42. Макс *Ж.* Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. М., Мир, 1983.
43. *Roth K.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1987, **83:** 8, 1427—1437.
44. *Ernst R.R.* J. Magn. Reson. 1971, **4,** 280.
45. *Гречшикин В.С., Гущин С.И., Шишкин В.А.* Письма ЖЭТФ. 1968, **7:2,** 58—60.
46. *Гречшикин В.С., Синявский Н.Я.* Изв. вузов. Физика. 1989, № 11,122—124.
47. *Гречшикин В.С., Айнбиндер Н.Е., Гущин С.И., Шишкин В.А.* ЖЭТФ. 1968, **55,** 787—791.
48. *Ainbinder N.E., Shaposhnikov J.G.* Adv. in NQR. London, Heyden, 1978. V. 3. P. 67—130.
49. *Lucken E.A.* Nuclear Quadrupole Coupling Constants. New York: Academic Press, 1969.
50. *Dixon R.W., Bloembergen N.* J. Chem. Phys. 1964, **41:** 6, 1739—1747.
51. *Семин Г.К., Петухов С.А., Бурбелло В.М., Егоров В.А., Богуславский А.А.* Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981, **45:** 3, 528—532.
52. *Петухов С.А.* Диссертация канд. физ.-мат. наук. Пермь, 1985. С. 155.
53. *Анферов В.П., Белоглазое Г.С., Сурков В.Н.* Изв. вузов. Физика. 1985. № 0, 26; Деп. ВИНИТИ 15.07.87. № 6229.
54. *Анферов В.П., Киваева Л.С., Сурков В.Н.* Деп. ВИНИТИ. № 5068-838, 1989.
55. *Sibisi S., Stilling J., Brereton G., Lane E.D., Staunton J.* Nature. 1984, **311:**5985, 446—447.
56. *Jackson R.A.* J. Magn. Res. 1987. **75:** 1, 174—178.
57. *Синявский Н.Я.* Изв. вузов. Физика. 1990, № 12, 91—92.
58. *Lane E.D., Mayer M.R., Skilling J., Staunton J.* J. Magn. Res. 1986, **68:1,** 14—29.
59. *Ni F., Levy G.C., Scheraga H.A.* J. Magn. Res. 1986, **66,** 385—390.
60. *Delsuc M.A., Levy G.C.* J. Magn. 1988, **76:2,** 306—315.
61. *Lane E.D., Skilling J., Staunton J., Sibisi S., Brereton R.G.* J. Magn. Res. 1985, **62,** 437—452.
62. *Skilling J., Bryan R.K.* Mon. Not. RAS. 1984, **211,** 111 — 124,
63. *Синявский Н.Я.* Ядерный квадрупольный резонанс. Межвуз. сб. Калининград: КГУ, 1976. Вып. 1. С.13—16.
64. *Engle J.L* J. Magn. Res. 1980, **37:** 3, 547—550.
65. *Assink R.A., Fukushima E., Gibson A.A.V., Rath A.R., Roeder S.B.W.* J. Magn. Res. 1986, **60:1,** 176—181.
66. *Rath A.R., Roeder S.B.W., Fokusima E.* Rev. Sci Instrum. 1985, **56:** 3, 402—410.
67. *Vega S.* J. Chem. Phys. 1974, 61: 3, 1093—1100.
68. *Эрнст Р., Боденхаузен Д., Вокаун А.* ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990.
69. *Thayer A.M., Millar J.M., Pines A.* Chem. Phys. Lett. 1986, **129:** 1, 55—58.
70. *Kreis R.* Dissertation. Zurich: Technischen Hochschule, 1989.
71. *Бакс Э.* Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости. Новосибирск: Наука, 1989.
72. *Синявский Н.Я.* Изв. вузов. Физика. 1991, № 5, 113—115.
73. *Брейсуэлл Р.* Преобразование Хартли. М.: Мир, 1990.
74. *Синявский Н.Я., Гречшикин В.С.* Заявка на а.с. № 490488/25 от 21.01.91, МКИ 01 24/00 (положит, реш. от 25.11.91).
75. *Гречшикин В.С., Синявский Н.Я.* ФТТ. 1991, **33:** 6, 1875—1876.
76. *Синявский Н.Я., Гречшикин В.С.* Деп. ВИНИТИ 13.12.90, № 6221-В90. 28 с.
77. *Klainer S.M., Hirschfeld T.V., Marino R.A.* Fourier Transform Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. Fourier, Hadamard and Hilbert Trans forms. 1982.
78. *Бодня А.В., Гречшикин В.С., Мозжухин Г.В.* Деп. ВИНИТИ, № 4791-В88, 33с.
79. *Анферов В.П., Кузнецов В.Г., Синявский Н.Я.* А.с. № 305856 от 01.12.89.
80. *Гречшикин В.С., Синявский Н.Я., Мозжухин Г.В.* Изв. вузов. Физика. 1992, № 7, 61—64.
81. *Grechislikin V. S.* Appl. Phys. 1992, A55, 505—507.
82. *Grechislikin V.S., Sinjavsky N.Ja.* Zs. Maturforsch. 1992, **47a,** 430—438.
83. *Гречшикин В.С., Гречшикина Р.В.* Изв. вузов. Физика. 1992, № 10, 125—126.
84. *Гречшикин В.С. и др.* Изв. вузов. Физика. 1993, № 5, 121.