

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Косвенные методы изучения ядерных квадрупольных взаимодействий в твердых телах

В.С. Гречишкин, А.А. Шпилевой

*Рассмотрены возможности косвенного детектирования сигналов ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) в твердых телах. Описаны методы двойного ядерного квадрупольного резонанса в различных модификациях. Выполнено сравнение возможностей различных экспериментальных методик. Рассмотрены особенности детектирования (ЯКР) на легких квадрупольных ядрах с целочисленным спином. Описана методика учета частотных сдвигов, возникающих под влиянием постоянного магнитного поля при использовании данных методик.*

PACS numbers: 76.60.-k, 76.60.Gv, 76.70.Fz

### Содержание

1. Введение (763).
  2. Метод ядерного квадрупольного резонанса (763).
  3. Особенности косвенного детектирования ЯКР (764).
  4. Методы двойного ядерного квадрупольного резонанса (766).
  5. Исследование легких квадрупольных ядер с целочисленными спинами методом ДЯКР (772).
  6. Заключение (775).
- Список литературы (776).

### 1. Введение

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) является одним из чувствительных методов исследования внутримолекулярной структуры вещества, его физико-химических свойств [1]. ЯКР широко используют при изучении природы химических связей, межмолекулярных соединений, внутренних движений, фазовых переходов, дефектов в кристаллах и т.д. [2, 3]. Получивший начало более сорока лет назад в работах Демельта и Крюгера [4] этот метод спектроскопии занял, благодаря расширению класса исследуемых соединений, одно из ведущих мест [5, 6]. Совершенствование элементной базы радиоэлектроники и включение в эксперимент компьютерной техники позволили распространить область применения метода на ряд новых научных и прикладных задач, решаемых в рамках других областей науки. К таким

задачам следует отнести поиск и идентификацию наркотических и взрывчатых веществ с помощью локального ЯКР [7, 8], дистанционный контроль багажа [9, 10] и т.д. Новую перспективу использования ЯКР открыла разработка различных способов косвенного изучения ядерных квадрупольных взаимодействий [11]. Появилась возможность регистрировать резонансные сигналы легких ядер  $^2\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  и т.д. при естественном содержании изотопа [12], что необходимо для тонкого химического анализа.

О важности исследований по данной тематике свидетельствует присуждение 12 Нобелевских премий специалистам по радиоспектроскопии, работы которых касались этого раздела физики. (Последняя премия присуждена в 1992 г. Р. Эрнсту.)

Несмотря на большое число обзоров по ЯКР (например, [13–15] и т.д.) в отечественной литературе данная проблема (в особенности косвенные методы квадрупольного резонанса) представлена, на наш взгляд, недостаточно полно. В связи с этим авторы предприняли попытку краткого обобщения основных из используемых непрямых методик ЯКР (двойные ЯКР-ЯКР и ЯМР-ЯКР), а также некоторых концепций из современного развития. Безусловно, наша статья не претендует на исчерпывающее рассмотрение вопроса: общий объем ЯКР-исследований чересчур велик. Однако мы надеемся, что информация, изложенная здесь, окажется полезной для специалистов в области радиоспектроскопии и студентов физических факультетов, проявляющих интерес к проблеме ядерного квадрупольного резонанса.

### 2. Метод ядерного квадрупольного резонанса

Ядерный квадрупольный резонанс наблюдается на ядрах со спиновым квантовым числом  $I \geq 1$ , которые помимо магнитного дипольного момента обладают электрическим квадрупольным моментом, характери-

В.С. Гречишкин, А.А. Шпилевой. Калининградский государственный университет, 236041 Калининградская обл., Невского 14, Россия  
Тел. (0112) 46-98-05  
Факс (0112) 46-58-13  
E-mail: uni@kalcniit.koenig.su

Статья поступила 22 декабря 1994 г.,  
после доработки 11 марта 1996 г.

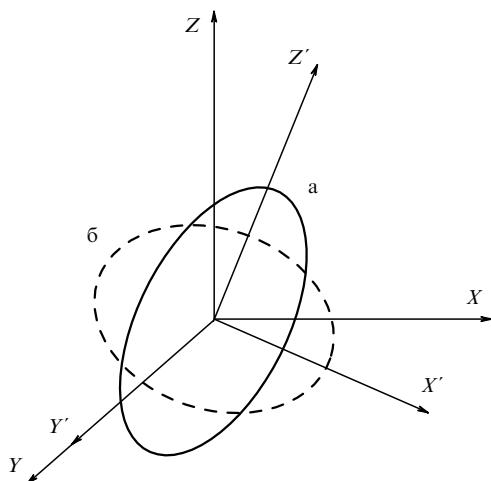


Рис. 1. Характерное отклонение формы атомного ядра от сферической.

зующим степень отклонения формы ядра от сферической. Различают два характерных случая "несферичности" ядер (рис. 1):

а) ядро вытянуто вдоль оси  $Z'$  системы координат ядерного спинового момента и имеет "сигаровидную" форму, что соответствует положительному значению квадрупольного момента;

б) ядро "сплюснуто" вдоль  $Z'$  и имеет отрицательный квадрупольный момент;

Поскольку проекция спина (магнитное квантовое число  $m$ ) может принимать  $2I+1$  значение, то существует  $2I+1$  различных квадрупольных моментов  $Q$ . В состоянии  $m=1$  величина квадрупольного момента будет наибольшей. Так как атомное ядро находится в неоднородном электростатическом поле электронной оболочки, то его "несферичность" определяет энергию взаимодействия ядерного квадрупольного момента с градиентом этого электростатического поля. Приведенный к своим главным осям он однозначно определяется двумя независимыми компонентами:  $q_{zz}$  и  $\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$  [2]. Здесь оси координат обозначены так, что для компонентов тензора справедливо неравенство  $|q_{xx}| < |q_{yy}| < |q_{zz}|$ . Величину  $q_{zz}$  принято называть градиентом электрического поля (ГЭП), а  $\eta$  — параметром асимметрии тензора ГЭП.

При нахождении собственных значений гамильтониана квадрупольных взаимодействий  $\hat{H}_Q$  выполняют диагонализацию соответствующей матрицы для спина  $I$  конкретного ядра. В частности, при  $I=1$  имеют место три уровня квадрупольной энергии:

$$E_{\pm} = \frac{1}{4} eQq_{zz}(1 \pm \eta), \quad E_0 = -\frac{1}{2} eQq_{zz}. \quad (1)$$

Переходы между такими энергетическими уровнями под воздействием на ядерную систему переменного магнитного поля наблюдаются в виде избирательного поглощения энергии радиочастотного облучения. Возбуждение квадрупольных переходов во внешнем радиочастотном поле получило название ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Значения параметра асимметрии ГЭП ограничены неравенством  $0 \leq \eta < 1$ . Случай  $\eta = 0$  соот-

ветствует вырождению уровней  $E_{\pm}$  (1), поэтому переход  $v_0$  между ними в ЯКР называют "запрещенным".

Определение параметров квадрупольного взаимодействия  $eQq_{zz}$  и  $\eta$  является основной экспериментальной задачей ЯКР. Интенсивность резонансных линий поглощения пропорциональна разности между количеством квантов, поглощенных при переходе с нижнего уровня  $m$  на верхний  $n$ , и числом квантов, испускаемых при обратном переходе. Поскольку скорость поглощения энергии изолированной спиновой системой отлична от нуля только при условии различия между соответствующими населенностями  $N_m$  и  $N_n$ , то непрерывное облучение, постепенно насыщая систему, неизбежно приведет к прекращению дальнейшего поглощения. В связи с этим в образце обычно предполагается наличие некоторой другой системы, которая может обмениваться энергией с исследуемыми ядрами посредством различных взаимодействий. В терминологии ЯКР такая система называется "решеткой". Она включает в себя все иные, кроме спиновых, степени свободы ядерного парамагнетика (колебательные, вращательные и др.). Процесс передачи энергии от спинов к решетке называется спин-решеточной релаксацией. Скорость релаксации является вторым главным фактором (первым можно считать амплитуду облучающего поля), который определяет интенсивность поглощения ЯКР.

Константа квадрупольной связи (ККС)  $eQq_{zz}$  и параметр  $\eta$ , вычисленные по значениям резонансных частот, однозначно описывают тензор ГЭП в области расположения исследуемого ядра.

В настоящее время основной объем ЯКР-исследований приходится на импульсные (нестационарные) методики. В них переменное магнитное поле резонансной частоты воздействует на образец в виде коротких интенсивных импульсов, после чего исследуются переходные процессы в спиновой системе. Эксперименты, основанные на таком импульсном возбуждении, составляют основу прямых методов ЯКР.

### 3. Особенности косвенного детектирования ЯКР

Отклонение формы атомных ядер от сферической обычно невелико и квадрупольные моменты имеют порядок величины до  $10^{-23}$  см<sup>2</sup>. Кроме того значение квадрупольного момента зависит от размеров ядра, так что величина  $eQ$  для легких ядер значительно меньше, чем для тяжелых, и их квадрупольные переходы, соответственно, расположены в более низкочастотной области. Это обстоятельство зачастую оказывается существенным, поскольку чувствительность прямых методов ЯКР уменьшается с частотой и уже при  $\nu \approx 1$  МГц наблюдение линий поглощения сопряжено со значительными трудностями. Именно поэтому исследование ряда изотопов легких ядер выходит за пределы возможностей прямого ЯКР. Вторым естественным ограничением может являться низкая концентрация квадрупольных ядер в изучаемом соединении. В том и другом случае чувствительность прямых методов оказывается недостаточной и необходимо использовать косвенные методики детектирования ЯКР.

Впервые такой способ увеличения чувствительности метода применили авторы [11] для обнаружения переходов <sup>23</sup>Na в монокристалле NaClO<sub>3</sub>. Не имея возможно-

сти непосредственно зарегистрировать слабые сигналы ЯКР исследуемых ядер, они подвергли импульсному возбуждению соседние ядра  $^{35}\text{Cl}$ , используя сильный сигнал спинового эха, полученный на них после действия  $180^\circ$ -импульса в качестве опорного. Поскольку в данном образце присутствуют две спиновые системы:  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{23}\text{Na}$  (обозначим их условно  $A$  и  $B$ ), связанные посредством диполь-дипольных взаимодействий, то резонансное поглощение энергии в одной из них неизбежно отражается на состоянии другой. Эффективность контакта зависит от величин гиромагнитных отношений и соотношения расстояний  $r_{AA}$  и  $r_{AB}$  между ядрами  $AA$  и  $AB$ , соответственно. Ввиду того, что в изучаемом монокристалле  $r_{AA} > r_{AB}$  затухание сигнала эха  $^{35}\text{Cl}$  будет определяться, в основном, взаимодействием систем  $A$  и  $B$ : непрерывное резонансное облучение  $\nu_B$  на частоте ЯКР  $^{23}\text{Na}$  вызывает усреднение гамильтониана взаимодействий  $\mathcal{H}_{AB}$  и уменьшает затухания спин-эха ядер  $A$ . Сигналом, свидетельствующим о поглощении энергии системой  $B$ , здесь служит разница в амплитудах  $A$ -эха с облучением  $\nu_B$  и без него.

Итак, на рассмотренном примере отчетливо видны необходимые условия осуществления эксперимента по двойному квадрупольному резонансу. А именно, образец должен содержать два сорта ядер:  $A$  (с сильным сигналом ядерного резонанса) и  $B$  (исследуемые); две эти спиновые системы должны быть связаны посредством диполь-дипольных взаимодействий. Методы двойного ЯКР различаются, главным образом, выбором определенной спиновой системы, обеспечивающей опорный сигнал, и способом энергетического обмена между спинами  $A$  и  $B$ . Применяемые сегодня двойные методики при всем своем многообразии допускают объяснение с помощью единой термодинамической аналогии. Две спиновые подсистемы  $A$  и  $B$ , содержащиеся в образце, можно рассматривать как два тепловых резервуара, связанные некоторым теплопроводящим стержнем. Один резервуар с большой теплоемкостью — аналог спинов  $A$ , другой резервуар с малой теплоемкостью — аналог спинов  $B$ . Если резервуар  $B$  нагревать при помощи резонансного радиочастотного поля, то выполнять непосредственное измерение его изменившейся температуры трудно: теплоемкость спиновой системы мала. Однако длительный нагрев  $B$ -системы при наличии высокой теплопроводности стержня приведет к значительному изменению температуры резервуара  $A$  с большой теплоемкостью. Это изменение можно измерить, причем увеличение температуры системы  $A$  будет служить косвенным свидетельством резонансного поглощения энергии системой  $B$ . Эффект проявляется тем значительнее, чем ниже начальная температура резервуара  $A$  и чем больше теплопроводность стержня. Таким образом, можно выделить три основных этапа эксперимента по двойному резонансу:

- 1) спиновая система  $A$  предварительно охлаждается;
- 2) спины  $B$  нагреваются (с помощью радиооблучения или иным путем) и осуществляется их контакт с  $A$ -спинами;

- 3) определяются изменения в системе  $A$ .

Для рассмотрения конкретных методик необходимо ввести основные теоретические концепции, используемые для описания физических процессов в двойном резонансе: вращающуюся систему координат и спиновую температуру.

Уравнение движения магнитного момента ядра в постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_0$  имеет вид

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0]. \quad (2)$$

Согласно этому уравнению магнитный момент  $\boldsymbol{\mu}$  прецессирует вокруг направления поля  $\mathbf{B}_0$  с угловой скоростью  $\gamma B_0 = \omega_0$  (ларморова частота). Если теперь перейти к системе координат  $X', Y', Z'$ , вращающейся с некоторой угловой скоростью относительно лабораторной системы  $X, Y, Z$ , то в новой системе координат  $d\boldsymbol{\mu}/dt = \gamma[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0] + [\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\mu}]$ . Обозначим  $\omega/\gamma = B'$  и  $B_0 - B' = B_{\text{эфф}}$  — эффективное поле. Тогда уравнение (2) во вращающейся системе координат (ВСК) будет выглядеть следующим образом:  $d\boldsymbol{\mu}/dt = \gamma[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_{\text{эфф}}]$ . Таким образом, магнитный момент в ВСК остается неизменным по величине и направлению.

Приложим перпендикулярно направлению  $\mathbf{B}_0$  радиочастотное магнитное поле  $\mathbf{B}_1 \cos \omega t$ . Его можно представить в виде суперпозиции двух равных полей, вращающихся с одинаковыми угловыми скоростями в противоположных направлениях. На резонансные условия оказывает влияние только поле, вращение которого совпадает с направлением ларморовой прецессии. В ВСК поле  $\mathbf{B}_1$  будет постоянным, а эффективное, соответственно, равно  $\mathbf{B}'_{\text{эфф}} = (\mathbf{B}_0 - \boldsymbol{\omega}/\gamma) + \mathbf{B}_1$ , следовательно,  $d\boldsymbol{\mu}/dt = \gamma[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}'_{\text{эфф}}]$ . Из последнего уравнения, в частности, видим, что магнитный момент ядра  $\boldsymbol{\mu}$  в ВСК прецессирует вокруг направления  $\mathbf{B}'_{\text{эфф}}$  с угловой скоростью  $\boldsymbol{\omega}' = \gamma \mathbf{B}'_{\text{эфф}}$ . Обозначим  $\theta$  угол между направлениями  $\mathbf{B}'_{\text{эфф}}$  и  $\mathbf{B}_0$ . Его значение определяется соотношением:  $\tan \theta = |\mathbf{B}_1|/|\mathbf{B}_0 - \boldsymbol{\omega}/\gamma|$ . Очевидно, что при  $\boldsymbol{\omega} = \omega_0$   $\theta = \pi/2$ , и уравнение (2) можно записать в виде

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_1]. \quad (3)$$

Это означает прецессию магнитного момента  $\boldsymbol{\mu}$  вокруг вектора  $\mathbf{B}_1$ . Таким образом, в классическом представлении значение ВСК состоит в том, что при  $\boldsymbol{\omega} \rightarrow \omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0$  влияние магнитного поля  $\mathbf{B}_0$  на магнитный момент ядра можно сделать сколь угодно малым.

Переходя к квантовомеханическому представлению в ЯКР, запишем гамильтониан квадрупольного взаимодействия спиновой системы при  $\mathbf{B}_0 = 0$  в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_Q + \hat{\mathcal{H}}_{\text{pr}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{DD}}. \quad (4)$$

Здесь  $\hat{\mathcal{H}}_Q$  — гамильтониан квадрупольных взаимодействий,  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{pr}}$  — гамильтониан взаимодействия с осциллирующим полем  $\mathbf{B}_1 \cos \omega t$ ,  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{DD}}$  — гамильтониан диполь-дипольных взаимодействий. Переход к ВСК осуществляется при помощи унитарного оператора

$$\hat{U} = \exp(i\hat{A}t), \quad \hat{A} = \frac{1}{2} \omega \hbar \sum_i \left[ (\hat{I}_z^i)^2 - \frac{1}{3} \hat{I}(\hat{I}+1) \right].$$

Преобразованный гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}' = \hat{U} \hat{\mathcal{H}} \hat{U}^* = & \frac{1}{2} \hbar (\omega_Q - \omega) \sum_i \left[ (\hat{I}_z^i)^2 - \frac{1}{3} \hat{I}(\hat{I}+1) \right] + \\ & + \hbar \omega_1 \hat{I}_x + \mathcal{H}'_{\text{DD}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\mathcal{H}'_{\text{DD}}$  — секулярная часть гамильтониана диполь-дипольных взаимодействий, коммутирующая с гамиль-

тонианом  $\hat{H}_Q$ . Такое преобразование, эффективно ослабляющее квадрупольное взаимодействие ядер и увеличивающее влияние членов  $\omega_I \hat{I}_x$  и  $\hat{H}_{DD}$  в ЯКР, называется переходом во вращающуюся систему координат, или представлением взаимодействий. Следует учесть, что в отличие от ЯМР эта процедура не соответствует реальному механическому вращению.

Концепция спиновой температуры была разработана в ЯМР применительно к двухуровневой спиновой системе, связанной посредством диполь-дипольных взаимодействий. Если такую систему поместить в постоянное магнитное поле  $B_0 \gg B_{\text{лок}}$ , где  $B_{\text{лок}}$  — локальные магнитные поля, создаваемые соседними ядрами, то можно приближенно считать интервалы между энергетическими уровнями у всех ядер системы одинаковыми. Если каким-либо образом нарушить энергетическое равновесие, то спиновая система будет возвращаться к своему равновесному состоянию с характерным временем  $T_2 \sim (\gamma B_{\text{лок}})^{-1}$ . Исходя из этого, для спиновой системы вводится особая величина  $\theta_S$ , характеризующая вероятность нахождения этой системы в состоянии с энергией  $E_i$  посредством функции распределения Больцмана:  $\exp[E_i/(k\theta_S)]$ . По аналогии с термодинамикой величина  $\theta_S$  получила название спиновой температуры. В реальных кристаллических телах каждая ядерная система имеет свою спиновую температуру, отличную от спиновой температуры решетки, и стремится к ней с постоянной времени  $T_1$ . Так как спин-спиновые взаимодействия обычно значительно сильнее спин-решеточных, то  $T_1 \gg T_2$  и спиновую систему можно считать временно изолированной от решетки (та и другая может иметь свое состояние равновесия со своей теплоемкостью и температурой).

Итак, рассмотрим двухуровневую спиновую систему, которая приведена в равновесное состояние в магнитном поле  $B_0$ . Если величину  $B_0$  уменьшить до  $B'_0$  за время меньше, чем  $T_1$ , то энтропия спиновой системы не изменится. Спиновая температура при этом понизится, так как энтропия является функцией отношения  $B_0/\theta_S$ . Новое значение спиновой температуры  $\theta_S = (B'_0/B_0) \theta_S$ . Если величина поля  $B'_0 \approx 10^{-3}$  Тл имеет порядок внутренних локальных полей, то спиновая температура  $\theta'_S$  на некоторое время может оказаться ниже температуры решетки  $\theta_L$ . В нулевом внешнем поле спиновая система приходит к состоянию равновесия с решеткой за время  $T_{1D}$ , которое всегда меньше времени  $T_1$  в больших магнитных полях (индекс D означает, что уровень магнитного поля соответствует величине внутренних полей, создаваемых дипольными моментами спинов). Такой процесс уменьшения спиновой температуры системы называется адиабатическим размагничиванием. Процесс этот полностью обратим: быстрое включение магнитного поля  $B_0$  позволяет вернуть систему в прежнее состояние. Адиабатическое размагничивание, как мы увидим ниже, играет очень важную роль в экспериментах по двойному резонансу.

#### 4. Методы двойного ядерного квадрупольного резонанса

Необходимо заметить, что методики двойного ЯКР возникли не в качестве замены прямых методов, а как их дополнение в тех случаях, когда возможности последних оказывались недостаточными. Развитие двойного

резонанса происходило исторически одновременно с усовершенствованием прямого импульсного ЯКР, а сами исследования зачастую выполнялись параллельно: один и тот же образец изучали как прямым методом, так и ДЯКР — для обеспечения полноты информации.

Итак, первый из методов двойного квадрупольного резонанса, использованный первоначально как частный случай наблюдения спектра  $^{23}\text{Na}$  в монокристаллическом хлорате [11] (см. выше), позже был усовершенствован Ханом с сотрудниками и получил название спин-эхо двойного резонанса (СЭДР) [16]. В качестве опорного в нем используется сильный сигнал, наблюдаемый с высоким отношением сигнал/шум обычно от ядер  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  или  $^{127}\text{I}$  [17]. Суть метода заключается в следующем. На образец, содержащий квадрупольные ядра двух сортов  $A$  и  $B$ , подаются три импульса (рис. 2):  $90^\circ$ – $180^\circ$ -импульсы с заполнением резонансной частотой  $A$  и одновременно со вторым импульсом первой пары еще один  $180^\circ$ -импульс, но уже с радиочастотным заполнением резонансной частотой ядер  $B$ . При совпадении второй частоты с  $\omega_B$  линии поглощения  $B$ -спинов амплитуда сигнала эхо, наблюдаемого на ядрах  $A$ , уменьшится по сравнению с обычной двухимпульсной программой, поскольку  $180^\circ$ -ный  $B$ -импульс инвертирует локальное дипольное магнитное поле и, тем самым, изменяет фазу прецессии ядер  $A$ . Это является свидетельством резонансного поглощения энергии системой  $B$ . Выигрыш в чувствительности по сравнению с непосредственным наблюдением ЯКР на ядрах  $B$  в данном случае выражается формулой [17]:

$$\frac{\Delta V_A}{V_B} = \frac{1}{e} \frac{\mu_A \omega_A \gamma_A^2 \langle \Delta \omega_{AB}^2 \rangle}{\mu_B \omega_B \gamma_B^2 \langle \Delta \omega_{AA}^2 \rangle}, \quad (6)$$

где  $\Delta V_A$  — уменьшение амплитуды эха ядер  $A$ ,  $V_B$  — амплитуда сигнала на ядрах  $B$ ,  $\mu_A$  и  $\mu_B$  — магнитные моменты ядер  $A$  и  $B$ ,  $\langle \Delta \omega_{AB}^2 \rangle$  — второй момент линии поглощения ядер  $A$  в результате их взаимодействия с ядрами  $B$ ;  $\langle \Delta \omega_{AA}^2 \rangle$  — второй момент ядер  $A$ . Как следует из формулы (6), чувствительность тем выше, чем сильнее различаются резонансные частоты  $A$  и  $B$ . Кроме того, ядра  $B$  должны иметь полупечный спин, или целый, но при  $\eta \approx 0$ . В противном случае их диполь-дипольная связь со спинами  $A$  будет слабой, а второй момент  $\langle \Delta \omega_{AB}^2 \rangle$ ,

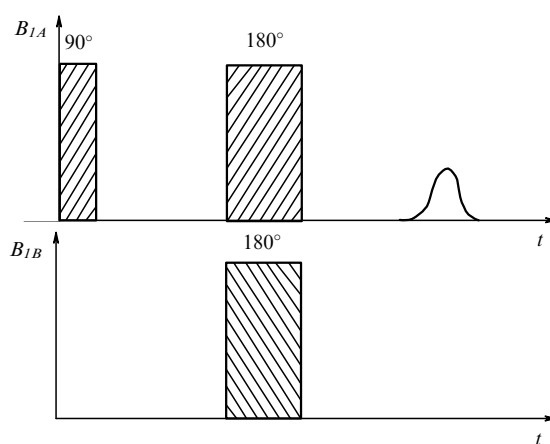


Рис. 2. Схема эксперимента по спин-эхо двойному резонансу.

входящий в числитель формулы (6), обратится в нуль в первом порядке теории возмущений. Это есть ни что иное, как проявление известного эффекта "гашения" диполь-дипольных взаимодействий между целыми и полужелыми спинами в твердых телах [18]. Связь между двумя ядерными системами при целочисленных спинах  $B$  для  $\eta > 0$  можно усилить путем наложения внешнего постоянного магнитного поля  $B_0$ . Однако у поликристаллических образцов это вызывает нежелательное уширение резонансных линий.

Разрешающая способность спин-эха двойного резонанса в основном определяется шириной линии поглощения ядер  $B$  и является высокой для монокристаллов. Область применения метода благодаря его хорошей чувствительности, которая ограничена только отношением сигнал/шум в системе  $A$ , распространяется на значительное число ядер с полужелым спином. В частности, наблюдался ЯКР на ядрах  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{87}\text{Rb}$  в различных хлоратах [16] и т.д. Возможно также исследование целочисленных спинов, в том числе и дейтерия при  $\eta \sim 0$ , т.е. для случая вырожденных энергетических уровней. Случай  $\eta > 0$ , имеющий основное практическое значение, к сожалению, выходит за рамки возможностей СЭДР, если только образец не является монокристаллом.

Альтернативное направление двойного резонанса представляет следующая методика, основанная на стационарном радиочастотном облучении исследуемого образца. Под названием стационарного двойного квадрупольного резонанса во вращающейся системе координат она первоначально использовалась для наблюдения ЯКР изотопов  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$  в хлоратах [19]. Основная особенность этой методики заключается в наложении на спиновую систему двух стационарных радиочастотных полей:  $B_{1A} \cos(\omega t)$ , частота которого  $\omega = \omega_A + \Delta\omega$  на величину расстройки  $\Delta\omega$  отличается от резонансной для ядер  $A$ , и  $B_{1B} \cos(\omega_B t)$  с частотой резонанса  $B$ -спинов. Поле  $B_{1A}$  обеспечивает установление в системе  $A$  равновесного значения ядерной намагниченности вдоль направления вектора эффективного поля. Поле  $B_{1B}$ , воздействуя на равновесную систему, вызывает тепловой обмен между  $A$ - и  $B$ -спинами при выполнении условия

$$\alpha_A \gamma_A \mathbf{B}_{1A} = \alpha_B \gamma_B \mathbf{B}_{1B}, \quad (7)$$

где  $\alpha = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)}$ . Так как продолжительность теплового контакта ограничена временем кросс-релаксации, то для непрерывного нагрева спинов  $A$  фазу облучения полем  $B_{1B}$  периодически изменяют на  $180^\circ$  [20]. При совпадении частоты  $\omega_B$  с одним из квадрупольных переходов  $B$ -ядер намагниченность системы  $A$  в ВСК уменьшается. Это уменьшение, наблюдаемое по изменению сигнала поглощения ЯКР от ядер  $A$ , и является свидетельством наступления резонанса.

Чувствительность двойного стационарного метода в сравнении с чувствительностью прямого импульсного ЯКР на  $A$ -ядрах определяется выражением

$$\sigma = \sigma_{\text{имп}} \frac{B_{1A}}{2\sqrt{B_{1A}^2 + B_{\text{лок}}^2}} \frac{T_{1A}}{T_{1A} + T_{AB}}, \quad (8)$$

где  $T_{AB}$  — время кросс-релаксации между системами  $A$  и  $B$ ;  $B_{\text{лок}}$  — суммарная индукция локальных магнитных

полей. Максимальное значение соответствует расстройке  $\Delta\omega = (B_{1A}^2 + B_{\text{лок}}^2)^{1/2}$ . Итак, чувствительность метода является достаточной для изучения значительного числа изотопов редких квадрупольных ядер [21, 22]. Существенным недостатком стационарного двойного резонанса является сложность реализации высокой стабильности и скорости переключения радиочастотных магнитных полей значительной мощности. Следует также отметить, что главное препятствие широкому применению двух рассмотренных нами методов заключается в ограниченности класса химических соединений, которые содержат в одном образце наряду с исследуемыми ядрами  $B$  вторую квадрупольную систему  $A$  с сильным резонансным сигналом. Поэтому основное внимание мы уделим описанию более распространенной разновидности ДЯКР — двойному ядерному магнитному — ядерному квадрупольному резонансу, в котором слабый квадрупольный сигнал системы  $B$  регистрируется по изменению сильного сигнала магнитных ядер (обычно протонов).

Методы двойного ЯМР–ЯКР принято подразделять в зависимости от условий, в которых происходит контакт между системами  $A$  и  $B$  [12, 13]. Исходя из этого различают:

- 1) ДЯКР в сильном магнитном поле (во вращающейся системе координат);
- 2) ДЯКР в нулевом магнитном поле (в лабораторной системе координат);
- 3) ДЯКР в слабом магнитном поле.

Указанные виды двойного резонанса в зависимости от конкретного механизма теплового контакта могут быть реализованы различными путями, которые мы и рассмотрим.

1. Двойной резонанс в сильном магнитном поле, разработанный Хартманом и Ханом [23], является старейшим из методов двойного ЯМР–ЯКР. Для осуществления экспериментального цикла спиновые системы  $A$  и  $B$  сначала поляризуют во внешнем постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_0$  и выдерживают там до установившегося равновесного значения намагниченности. Затем на образец воздействуют радиочастотным полем  $\mathbf{B}_{1A}$ , направление которого перпендикулярно  $\mathbf{B}_0$ , а частота совпадает с резонансной для ЯМР системы  $A$  в поле  $\mathbf{B}_0$ :  $\omega_A = \gamma_A \mathbf{B}_0$ . Время облучения  $\tau$  соответствует длительности  $90^\circ$ -импульса ( $\gamma_A B_{1A} \tau = \pi/2$ ). В системе координат, вращающейся вокруг направления  $B_0$  с угловой частотой  $\omega_A$ , вектор намагниченности  $A$ -спинов  $\mathbf{M}_A$  будет прецессировать относительно вектора эффективного поля  $\mathbf{B}_{\text{эфф}}$ . После окончания импульса фазу радиочастотного поля изменяют на  $\pi/2$  и  $\mathbf{M}_A$  оказывается параллельным полю  $\mathbf{B}_{1A}$ , которое препятствует распаду намагниченности  $A$ -спинов с постоянной времени спин-спинового взаимодействия  $T_{2A}$ . Такое явление получило название спин-локинга в ВСК. Для времен, меньших времени спин-решеточной релаксации  $T_{1A}$ , спиновая температура  $A$ -системы в ВСК  $\theta_A$  и лабораторной системе  $\theta_L$  связаны соотношением

$$\theta_A = \frac{\theta_L B_{1A}}{B_0}. \quad (9)$$

Ввиду того, что  $B_{1A} \ll B_0$ , температура  $\theta_A \ll \theta_L$  (т.е. при спин-локинге в ВСК спины  $A$  охлаждаются). После такого адиабатического размагничивания на образец накладывают второе радиочастотное поле  $\mathbf{B}_{1B}$  (рис. 3),

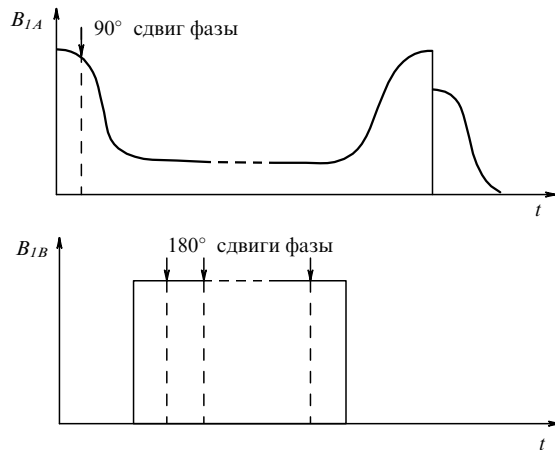


Рис. 3. Схема радиочастотного облучения образца в эксперименте по двойному резонансу во вращающейся системе координат.

перпендикулярное  $\mathbf{B}_0$ , которое обеспечивает тепловой контакт между системами  $A$  и  $B$ . Частота облучения соответствует расщеплению уровней квадрупольной системы:  $\Delta E_B = \hbar\omega_B$ . Используя уравнение для намагниченности спинов вдоль направления радиочастотного магнитного поля

$$M_B = \frac{CB_{1B}}{\theta_B}, \quad (10)$$

где  $C = \gamma_B \hbar I(I+1) N_B / (3k)$  — постоянная Кюри;  $I$  — спин ядра  $B$ ;  $N_B$  — число спинов  $B$  в образце;  $k$  — постоянная Больцмана, и, учитывая равенство нулю начальной намагниченности системы вдоль направления  $\mathbf{B}_{1B}$ , приходим к выводу, что спиновая температура  $\theta_B$  в ВСК бесконечно велика [12]. Амплитуда  $\mathbf{B}_{1B}$  вычисляется из приблизительного равенства расщеплений энергетических уровней систем  $A$  и  $B$  в ВСК по формуле (7). Последнее выражение называют условием Хартмана–Хана. Для обеспечения эффективной передачи энергии после выравнивания диполь-дипольными взаимодействиями спиновых температур обеих систем фазу поля  $\mathbf{B}_{1B}$  периодически изменяют на  $180^\circ$ . В результате спиновая температура  $\theta_B$  становится отрицательной, а система  $B$  — более "горячей" в сравнении с системой  $A$ . По окончании действия облучения радиочастотного импульса  $B_{1B}$  подачей второго  $90^\circ$ -импульса  $B_{1A}$  регистрируется затухание остаточной намагниченности системы. Спад свободной индукции позволяет получить информацию об изменении температуры  $A$ -спинов и наступлении резонанса квадрупольных ядер.

Таким образом, по сравнению с предыдущей методикой, эксперимент Хартмана и Хана отличается постоянным пребыванием образца в стационарном магнитном поле  $B_0$ , параметры которого влияют на "опорный" сигнал  $A$ -системы. Чувствительность метода определяется уравнением [13]:

$$\sigma = \frac{\sigma_A}{e} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{T_{1A}}{T_{AB}} \right) \right], \quad (11)$$

где  $\sigma_A$  — отношение сигнал/шум при детектировании ЯМР системы  $A$ ;  $T_{1A}$  — время спин-решеточной релакса-

ции системы  $A$  в ВСК;  $T_{AB}$  — время кросс-релаксации систем  $A$  и  $B$ ;  $e$  — заряд электрона. Из формулы (11) следует, что чувствительность ДЯКР во вращающейся системе координат не зависит от частоты ЯКР, а также (учитывая соотношение  $T_{1A}/T_{AB}$ ) на несколько порядков превосходит спин-эхо двойной резонанс. Разрешающая способность ограничена уширением линии вследствие взаимодействия систем  $A$  и  $B$  и равна  $\Delta\omega_B \approx (2 \div 10) \Delta\omega_A$ .

Возможности метода позволили использовать его для высокочувствительных исследований ЯКР на ядрах  $^2\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{43}\text{Ca}$  при естественном содержании изотопов [24–26, 13, 14]. Основным недостатком этой разновидности ДЯКР является необходимость использования монокристаллических образцов с большими временами спин-решеточной релаксации, поскольку эксперимент выполняется в постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_0$ .

2. Метод двойного ядерного резонанса в нулевом магнитном поле (в лабораторной системе координат), разработанный Редфилдом [27], Слашером и Ханом [28], послужил распространению методики "циклирования магнитного поля" Рамзея и Паунда [29] на ЯКР исследования. Стационарное магнитное поле  $\mathbf{B}_0$  в этом случае используют для адиабатического размагничивания спиновой системы  $A$  при его быстром уменьшении до уровня внутренних локальных полей образца  $B_{\text{лок}}$ . Сам процесс периодического изменения напряженности внешнего магнитного поля от стационарного значения  $B_0$  до  $B_{\text{лок}}$  в ходе эксперимента называется циклированием. Экспериментальный цикл, таким образом, состоит из следующей последовательности действий (рис. 4): образец выдерживают в поле  $B_0$  до установления равновесной

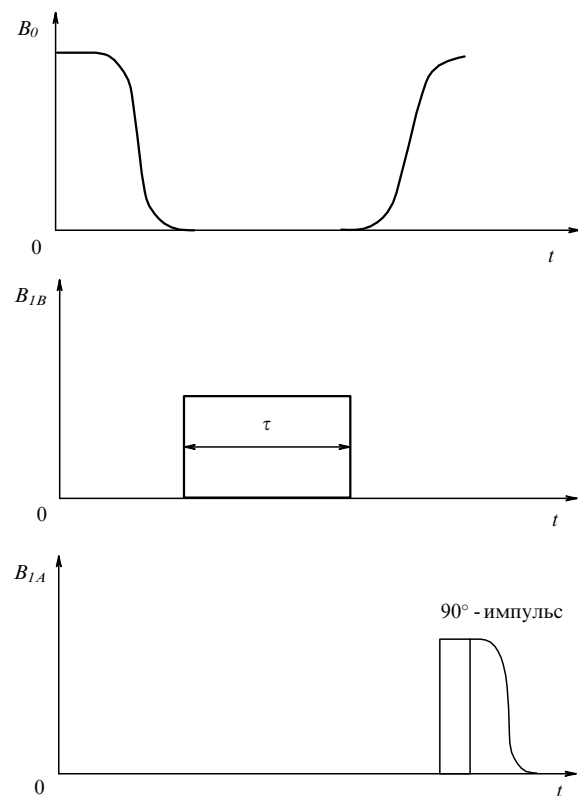


Рис. 4. Общая схема эксперимента по двойному резонансу в лабораторной системе координат ( $\tau$  — длительность радиочастотного облучения квадрупольной системы).

намагниченности системы  $A$ ; поле  $B_0$  адиабатически уменьшают путем его выключения (или механическим перемещением образца в область с нулевым полем), понижая тем самым спиновую температуру  $\theta_A$ ; облучают образец радиочастотным полем  $\mathbf{B}_{1B}$  и приводят системы  $A$  и  $B$  в тепловой контакт; снова накладывают поле  $\mathbf{B}_0$  и измеряют остаточную намагниченность  $A$ -спинов (обычно по сигналу индукции после  $90^\circ$ -импульса  $\mathbf{B}_{1A}$  на частоте ЯМР). Очевидно, что взаимодействие двух спиновых систем может происходить непосредственно при выполнении условия Хартмана–Хана. В таком случае роль  $B_{1A}$  будет играть  $B_{\text{лок}}$ . Однако для этого напряженность  $B_{1B}$  должна быть достаточно высокой (порядка  $10^{-2}$  Тл), что вызывает значительное уширение линий ЯКР. Поэтому в таком варианте метод обычно не применяется.

Контакт между системами  $A$  и  $B$  осуществляют путем теплового смешивания в нулевом внешнем магнитном поле [30];

за счет механизма солид-эффекта (ДРСЭ) [31];

облучением на частотах связанных мультиплетов (ДРСМ) [32].

Каждый из этих способов имеет свои особенности. В случае теплового смешивания радиочастотное поле  $\mathbf{B}_{1B}$  модулируют по частоте

$$\omega = \omega_B + \Delta\omega \cos(\Omega t) \quad (12)$$

или фазе (с частотой  $\alpha_A \gamma_A B_{1A}$  (7)). Здесь  $\Omega = (3\gamma_B^2 B_{1B} + \Delta)^{1/2}$ ,  $\Delta\omega = (\Delta\omega_{AB}^2)^{1/2}$ ,  $\Delta$  — неоднородное уширение линий ЯКР,  $B_A$  — обратная спиновая температура,  $\omega_B$  — частота одного из ЯКР-переходов. Под воздействием такого поля между системами  $A$  и  $B$  устанавливается контакт, называемый тепловым смешиванием. Если частота  $\omega_B$  совпадает с одним из ЯКР-переходов, то спиновая температура  $\theta_A$  существенно изменяется и по уменьшению сигнала индукции в поле  $\mathbf{B}_0$  можно судить о поглощении энергии  $B$ -спинами.

Поскольку контакт между системами  $A$  и  $B$  протекает непрерывно в течение всего времени облучения полем  $B_{1B}$ , чувствительность метода высока. При  $T_{1B} > T_{AB}$  и большой скорости спиновой диффузии она равна [33]

$$\sigma = \frac{\sigma_A}{e} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{T_{1D}}{T_{AB}}\right) \right]. \quad (13)$$

Это позволяет регистрировать низкочастотные переходы ЯКР таких ядер, как  $^{17}\text{O}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{97}\text{Mo}$  [34, 35] в естественном содержании. К сожалению, из числа объектов исследования методом выпадают ядра с целыми спинами ввиду гашения диполь-дипольных взаимодействий систем  $A$  и  $B$  в нулевом магнитном поле. К недостаткам теплового смешивания относится также необходимость облучения образца полем  $\mathbf{B}_{1B}$  большой напряженности при малых  $\gamma_B$ , которое уширяет линии ЯКР и может вызвать прямое протонное поглощение на частотах  $\omega < 0,5$  МГц.

Частично избежать указанных недостатков можно при использовании солид-эффекта [36]. Этот эффект проявляется в появлении дополнительных переходов на частотах  $\omega_B \pm \omega_A$ , где  $\omega_B$  и  $\omega_A$  — резонансные частоты систем  $A$  и  $B$ . Такие одновременные переходы в квадрупольной и магнитной системах, индуцированные диполь-дипольными взаимодействиями в образце обес-

печивают интенсивный энергетический обмен вплоть до полного разрушения намагниченности  $A$ -спинов. Вероятность солид-перехода

$$W = \frac{\omega_{1B}^2}{\Delta\omega_A} \frac{4\Delta\omega_{AB}^2}{\omega_A^2}, \quad (14)$$

где  $\omega_{1B} = \gamma_B B_{1B}$  пропорциональна  $B_{1B}^2$ . В связи с этим эффективный тепловой контакт систем  $A$  и  $B$  обеспечивают путем выбора оптимальной величины облучающего поля  $B_{1B}$  [37]. С квантовомеханической точки зрения причина возникновения солид-эффекта заключается в смешивании энергетических состояний спинов под влиянием диполь-дипольного взаимодействия между  $A$ - и  $B$ -системами. Возможность возбуждения солид-переходов зависит от соотношения времен релаксации в конкретном образце. В частности, должны выполняться неравенства  $\omega_+ T_{1D} \gg 1$  и  $\omega_+ T_{1B} \ll 1$ , где  $\omega_+ = \omega_B + \omega_A$ . Последние выражения можно считать условиями солид-эффекта. Дополнительные переходы проявляются в спектрах двойного резонанса в виде характерной мультиплетной структуры линий ЯКР и могут вызывать их значительное уширение. В общем случае разрешающая способность метода определяется шириной протонного резонанса  $\simeq \Delta\omega_A \gg \Delta\omega_B$ .

Основным достоинством ДРСЭ является высокая чувствительность, превосходящая чувствительность прямого метода в  $(N_A \gamma_A)/(N_B \gamma_B)$  раз. При этом возможно изучение ядер как с полуцелым, так и с целым спином [38] (например, азот  $^{14}\text{N}$  в поликристаллических образцах [39, 40]). В то же время зависимость чувствительности от эффекта гашения диполь-дипольных взаимодействий не позволяет достичь ее расчетного значения для целочисленных спинов в нулевом магнитном поле. Обычно облучение полем  $\mathbf{B}_{1B}$  проводят в слабом вспомогательном поле  $B_0 \simeq 10 \div 50$  Гс, что вызывает дополнительное уширение линий ЯКР. Кроме того, методом ДРСЭ нельзя исследовать образцы с большим временем  $T_{1B}$  [41] и ядра, квадрупольные переходы которых расположены ниже 200 кГц в области прямого протонного поглощения.

В двойном резонансе со связанными мультиплетами [42] используется одновременное облучение образца на двух частотах в нулевом магнитном поле. Расстройка  $\omega_{2B} - \omega_{1B}$  имеет порядок  $\Delta\omega_{AB}$  протонов, которые находятся в непосредственной близости от ядер  $B$  и образуют с ними дипольные мультиплеты. Радиочастотное поле  $\mathbf{B}_1$  насыщает квадрупольную систему на одной из частот ЯКР, а поле  $\mathbf{B}_2$  обеспечивает интенсивный тепловой контакт между системами  $A$  и  $B$ . Воздействие на частотах  $\omega_{1B}$  и  $\omega_{2B} = \omega_{1B} + \omega_A$  вызывает уменьшение обратной температуры  $\beta_A$  от ее начального значения  $\beta_{\text{лок}} = \beta_0 B_0 / \beta_{\text{лок}}$ , что делает данное явление эквивалентным солид-эффекту на частоте  $\omega_+$  при постоянном облучении квадрупольных ядер. Чувствительность метода может вычисляться по формуле (13), где

$$T_{AB}^{-1} \simeq \frac{N_B}{N_A} \frac{\omega_{1D}}{\Delta\omega} \left( \frac{\Delta\omega_D}{\Delta\omega_A} \right)^2, \quad (15)$$

$N_B, N_A$  — число соответствующих ядер в образце,  $\Delta\omega_D$  — разность частот в дипольном мультиплете. Использование двухчастотного насыщения позволяет облучать образец более слабыми, чем в случае теплового смешивания.

вания полями без снижения общей чувствительности. Это дает возможность исследовать поликристаллические образцы с низким естественным содержанием изотопа [42], в том числе на ядрах  $^{17}\text{O}$  [43]. Разрешающая способность ДРСМ определяется величиной  $\Delta\omega_D$  и сравнима с разрешением методики солид-эффекта.

Помимо рассмотренных случаев в нулевом внешнем магнитном поле на частотах  $\omega_{1B} \leq 200$  кГц взаимодействие систем  $A$  и  $B$  может происходить за счет механизма непрерывного теплового контакта [44]. Природа этого явления достаточно проста: прямые диполь-дипольные взаимодействия могут вызывать поглощение энергии системой  $A$  в широкой полосе частот, и любая пара квадрупольных уровней, отстоящих друг от друга на соответствующую величину, может непрерывно обмениваться энергией с протонами во время фазы облучения. Интенсивность непрерывного теплового контакта зависит от степени перекрытия спектров поглощения ядер  $A$  и  $B$  в нулевом поле [45]. Метод, основанный на таком эффекте, может использоваться при детектировании низкочастотных переходов легких ядер (см. следующий раздел).

3. Двойной резонанс в слабом магнитном поле является наиболее универсальным из методов ДЯКР ввиду эффективности исследования как полущелых, так и целочисленных спинов. В отличие от описанных выше методик, чувствительность которых уменьшается для ядер с целыми спинами в нулевых внешних полях, данный способ использует увеличение связи систем  $A$  и  $B$  в некотором промежуточном поле  $B'_0 \gg B_{\text{лок}}$ , в то время как радиочастотное облучение квадрупольной системы производится при отсутствии  $B'_0$  во избежание уширения линий  $\omega_B$  и снижения разрешающей способности [13]. В процессе адиабатического размагничивания, осуществляемого с помощью циклирования магнитного поля  $B_0$ , при некотором его значении наступает момент, когда зеемановское расщепление протонной системы становится равным одной из квадрупольных частот  $\omega'_B$ :  $B'_0 = \omega'_B/\gamma_A$ . Выравнивание энергетических уровней двух систем вызывает их тепловой обмен за счет переходов "спин-флип", индуцированных диполь-дипольными взаимодействиями. Аналогичный контакт повторяется при включении поля  $B_0$ . Метод, использующий в своей основе такой процесс взаимодействия квадрупольной и магнитной систем образца, называется двойным резонансом с пересечением уровней (ДРПУ) [46]. Кросс-релаксация происходит при выполнении условия связи  $\omega_A \simeq \omega'_B$  в течение времени  $\tau_{\text{кр}}$ . Поскольку скорость адиабатического переключения магнитного поля  $B_0$  должна удовлетворять выражению  $dB_0/dt \ll \gamma_A B_{\text{лок}}$ , то предельное значение  $\tau_{\text{кр}}$  ограничено фактором  $\Delta\omega_A/\omega_{A0}$ , где  $\omega_{A0} = \gamma_A B_0$ . Возможна также кратная кросс-релаксация при  $n\omega'_B \simeq m\omega'_A$ , где  $n, m$  — целые числа, но вероятность такого процесса значительно меньше. При  $n = m = 1$  получаем  $\tau_{\text{кр}} \simeq \Delta t(\Delta\omega_A/\omega_{A0})$ , где  $\Delta t$  — время уменьшения  $\omega_{A0}$  до  $\omega_D = \gamma_A B_{\text{лок}}$ . Пересечение уровней вызывает выравнивание спиновых температур систем  $A$  и  $B$ . При этом часть намагниченности спинов  $A$  передается более "горячим" спинам  $B$ , в результате чего квадрупольная система обычно охлаждается. Затем в нулевом внешнем поле на образец воздействуют радиочастотным облучением  $B_{1B}$  и, если его частота совпадает с резонансной  $\omega_B$  одного из переходов  $B$ -системы, то населенности уровней в ней выравниваются и спины  $B$

нагреваются. При возвращении образца в поле  $B_0$  пересечение уровней происходит в обратном порядке. Нагретая система  $B$  отдает часть энергии  $A$ -спинам, уменьшая их поляризацию и вызывая дополнительный нагрев. Если частота облучения не соответствует резонансу  $\omega_B$ , то состояние  $B$ -системы не изменится так же, как и обратная спиновая температура  $\beta_A$ . Результирующая  $\beta_A$  определяется в поле  $B_0$  по амплитуде сигнала индукции после подачи  $90^\circ$ -импульса на частоте  $\omega_{A0}$ .

При больших временах релаксации  $T_{1A}$ ,  $T_{1B}$  процесс пересечения уровней можно повторять многократно за один цикл перестройки частоты  $\omega_B$  [13]. Для этого промежуточное магнитное поле  $B'_0$  накладывается в виде меандра с частотой около 10 Гц так, чтобы выполнялось условие  $\omega_0 \simeq \gamma_A(B_0'^2 + B_{\text{лок}}^2)^{1/2}$ , а облучение полем  $B_{1B}$  производится в полях  $B_{\text{лок}}$  (рис. 5). Чувствительность метода определяется выражением  $\sigma_B = \sigma_A(\Delta M/M_0)$  ( $\Delta M$  — изменение остаточной протонной намагниченности в конце экспериментального цикла из-за насыщения квадрупольного перехода) и обычно на два-три порядка превосходит чувствительность прямого ЯКР. Преимуществом ДРПУ является, в частности, то, что его чувствительность почти не изменяется с уменьшением детектируемой частоты вплоть до очень низких значений. Это позволяет использовать данный метод для исследования легких ядер с малыми квадрупольными моментами. Фактически величина  $\sigma_B$  зависит от значений  $T_{1B}$ ,  $T_{1D}$ ,  $N_B/N_A$  [26, 13] и в данном случае максимальна при  $T_{1B} \gg \tau_{\text{обл}}$ ,  $T_{1D} \ll \tau_{\text{обл}}$  и минимальна при  $T_{1B} \ll \tau_{\text{обл}}$ , где  $\tau_{\text{обл}}$  — время радиочастотного облучения квадрупольной системы в локальных полях. Рассматривая механизм ДРПУ, мы полагали, что кросс-релаксация происходит только во время изменения  $B_0$ , однако для целых спинов, например  $I = 1$ , при малом параметре асимметрии возможен случай, когда  $\omega_0 \lesssim \gamma_A B_{\text{лок}}$  в течение всего времени  $\tau_{\text{обл}}$ . При этом метод естественным образом перейдет в метод двойного резонанса с непрерывным тепловым контактом [45].

Интенсивности детектируемых линий спектра в значительной степени определяются соотношениями населенностей уровней  $B$ -системы. Однако при наложении на образец магнитного поля квадрупольные частоты начи-

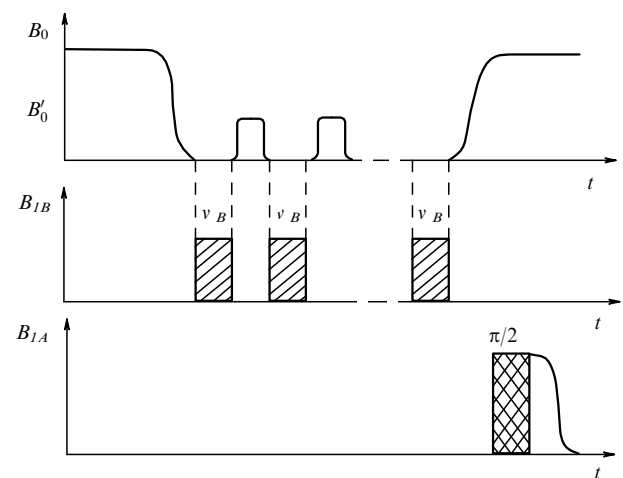


Рис. 5. Схема экспериментального цикла при многократном пересечении уровней.



нают от него зависеть, и при определенных значениях  $B'_{0i}$  происходит пересечение уровней ЯКР между собой. Перепутывание уровней ЯКР вызывает нарушение порядка пересечений с магнитными уровнями системы  $A$  и, следовательно, перераспределение интенсивностей линий в спектре. Последнее обстоятельство особенно заметно сказывается в многоуровневых системах и является одним из недостатков метода. Вторым недостатком можно считать низкую чувствительность при изучении ядер с целочисленным спином, не имеющих непосредственной связи с протонами.

Впрочем, преимущества метода гораздо более существенны, чем его недостатки. Благодаря своей универсальности ДРПУ используется для изучения как полупроводников, так и целых спинов в поликристаллических образцах, содержащих ядра  $^2\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$  [47–50] и т.д. с высокой чувствительностью и разрешающей способностью (последняя определяется шириной линии  $\Delta\omega_B$  при малых уровнях радиочастотного облучения в нулевом внешнем магнитном поле).

Таковы основные разновидности двойного ЯМР-ЯКР. Помимо рассмотренных нами, используются некоторые другие методы косвенного детектирования ядерного квадрупольного резонанса. К их числу относятся двойной резонанс с селективными импульсами (ДРСИ) [51], предназначенный для записи низкочастотных спектров ЯКР [52–54]; метод кросс-релаксационной спектроскопии [55], обеспечивающий высокую чувствительность при характерном времени  $T_{1A} \gg T_{1B}$  и использованный при регистрации сигналов ЯКР от ядер  $^{137}\text{Ba}$  [56],  $^{35}\text{Cl}$  [57],  $^{14}\text{N}$  [58] и т.д. Следует отметить, что наибольшей чувствительностью обладает спин-эхо двойной резонанс, а максимальной разрешающей способностью (сравнимой с прямыми методами ЯКР) — техники ДРПУ и ДРСИ.

Выбор экспериментальной методики двойного резонанса осуществляют на основе информации о параметрах исследуемых ядер и характеристиках конкретного образца. Оптимальные условия эксперимента находят с учетом длительностей времен спин-решеточной релаксации  $T_{1B}$ ,  $T_{1A}$  и  $T_1$  квадрупольной и протонной систем, соответственно. Время  $T_{1A}$  сложным образом зависит от температуры, поэтому обычно выполняют предварительное исследование на предмет его минимизации для сокращения длительности цикла  $t_{\text{ц}}$ . Оптимальным считается соотношение  $t_{\text{ц}} \gtrsim T_{1A}$ . Вместе с тем время спин-решеточной релаксации в нулевом внешнем магнитном поле  $T_{1D}$  на выбранной рабочей температуре не должно быть чересчур малым. Если  $T_{1D} \lesssim \Delta t$  — времени переключения магнитного поля  $B_0$  при адиабатическом размагничивании, то ДЯКР невозможен. Соотношение времен  $T_{1B}$  и  $T_{1D}$  определяет механизм взаимодействия систем  $A$  и  $B$ . Зачастую имеет место суперпозиция нескольких эффектов. Можно выделить следующие характерные случаи:

- 1)  $T_{1B} \ll T_1$  — преобладает солид-эффект или тепловое смешивание;
- 2)  $T_{1B} \gg T_1$  — протонная система поляризуется за счет пересечения уровней (ДРПУ преобладает, разрешение в спектре максимальное);
- 3)  $T_{1B} \sim T_1$  — контакт происходит посредством суперпозиции эффектов ДРСЭ и ДРПУ.

Измерение времени  $T_{1A}$  обычно выполняют методом насыщения. Для этого определяют временной интервал  $t$

между  $90^\circ$ -импульсами последовательности ЯМР-облучения, при котором намагниченность образца  $M = 0,63 M_0$ , где  $M_0$  — стационарное значение намагниченности. Время  $T_{1A}$  находят из соотношения [13]:

$$M = M_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1A}}\right) \right]. \quad (16)$$

Значение  $T_{1D}$  можно определить на основе зависимости амплитуды  $M$  от времени  $\tau'$  пребывания образца в нулевом поле без облучения:

$$T_{1D} = \frac{\tau'_2 - \tau'_1}{\ln(M_1/M_2)}. \quad (17)$$

Точность последнего измерения невысока ( $\sim 20\%$ ) из-за влияния на намагниченность эффекта пересечения уровней, поэтому результат может использоваться как оценочный.

Релаксация квадрупольной системы в общем виде характеризуется несколькими временами  $T_{1B}$  [2], причем у целочисленных и полупроводников спинов имеют место  $2I$  и  $I - 1/2$  времен релаксации, соответственно. Способы измерения  $T_{1B}$  на основе прямого ЯКР для большинства легких ядер применить не удастся из-за малого отношения сигнал/шум. В связи с этим при выборе условий эксперимента по ДЯКР используется метод измерения на основе адиабатического размагничивания [59], применявшийся первоначально для определения времен релаксации на ядрах азота  $^{14}\text{N}$  [60]. Образец адиабатически размагничивают, после чего выдерживают в нулевом внешнем поле в течение времени  $\tau_i$  и облучают считывающим  $90^\circ$ -импульсом на частоте резонанса квадрупольной системы. Время спин-решеточной релаксации находят из соотношения:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1B}}\right) + I_\infty, \quad (18)$$

где  $I$ ,  $I_0$ ,  $I_\infty$  — амплитуды сигнала индукции при  $\tau = \tau_i$ ;  $\tau = 0$  и  $\tau_\infty$ , соответственно. Такой метод применялся авторами, в частности, при определении  $T_{1B}$  ядер  $^2\text{H}$  в поликристаллических образцах. Погрешность измерения составляла  $\sim 10\%$ . Сигналы от ядер  $^6\text{Li}$  в аналогичных условиях зарегистрировать не удалось ввиду малого отношения сигнал/шум.

Одним из перспективных направлений в расширении возможностей ДЯКР является соединение его с различными двухчастотными методами [15]. На примере ядер азота  $^{14}\text{N}$  показано [61], что для увеличения интенсивности детектируемой линии  $\nu_-$  следует провести одно-временное насыщение на частоте  $\nu_0$ . И наоборот, интенсивность линии  $\nu_0$  повышается при одновременном насыщении перехода  $\nu_-$ . Таким способом удастся повысить чувствительность ДЯКР в 4 раза. В то же время дополнительное облучение образца на частоте  $\nu_+$  одного из неэквивалентных положений ядра в кристалле приводит к тому, что все остальные линии спектра ЯКР данного положения детектируются с ослабленным уровнем. Интенсивность сигналов других неэквивалентных положений при этом не изменяется. Последнее свойство не влияет на чувствительность метода, однако может применяться для отнесения резонансных линий к неэквивалентному положению ядра в сложных спектрах ЯКР [62].

## 5. Исследование легких квадрупольных ядер с целочисленными спинами методом ДЯКР

Из восьмидесяти восьми квадрупольных ядер всего семь имеют целочисленный спин. Из них наиболее полно методами ДЯКР исследованы  $^{14}\text{N}$  и  $^{10}\text{B}$  [14, 63, 15] ввиду их широкого распространения в промышленно важных химических соединениях. Существенную сложность для метода составляет изучение ядер  $^2\text{H}$  и  $^6\text{Li}$  с малыми значениями тензора ГЭП и низкой естественной концентрацией (0,015 % и 7,2 %, соответственно). Сигналы ЯКР этих ядер чрезвычайно слабы, что не позволяет детектировать линии поглощения прямым методом даже при большом числе накоплений. Помимо влияния эффекта гашения диполь-дипольных взаимодействий трудность исследования вызвана расположением спектральных линий дейтерия и лития в области прямого протонного поглощения ( $\leq 200$  кГц). В то же время такие эксперименты могут служить уникальным инструментом исследования электронной структуры молекул. В частности, ГЭП дейтерия, окруженного оболочкой из единственного 1S-электрона, возбужденные состояния которого обладают высокой энергией, существенно зависят от изменения электронной плотности на соседних атомах молекулы. Это позволяет использовать его в качестве чувствительного индикатора изменения электронной плотности молекул, присутствия водородной связи и так далее.

Разработан ряд способов повышения чувствительности основных методик ДЯКР при регистрации слабых сигналов целочисленных спинов [15, 44, 50, 61]. В частности, двойной резонанс с пересечением уровней можно сделать более эффективным для изучения ядер с целым спином, не имеющих непосредственной связи с протонами, если использовать вспомогательное "селективное" поле [64]. При этом образец во время выключения — включения  $B_0$  в течение интервала  $\Delta t \simeq (3 \div 5) T_{AB}$  выдерживается в постоянном магнитном поле  $B'_0 = \omega_B / \gamma_A$ , напряженность которого соответствует условию энергетического обмена систем  $A$  и  $B$  и перестраивается вместе с частотой облучения квадрупольных ядер. Термин "селективное" здесь означает избирательность воздействия поля  $B_0$  на спиновую систему. Продление контакта систем  $A$  и  $B$  при совпадении  $\omega_B$  с частотой одного из квадрупольных переходов позволяет существенно повысить интенсивность принимаемого сигнала ЯКР. Технически данная методика может быть реализована с помощью дополнительного соленоида, внутри которого проходит образец во время механического перемещения из поля  $B_0$  в нулевое [64]. Единственная сложность заключается в необходимости высокочастотной синхронной перестройки поля  $B'_0$  в каждом экспериментальном цикле.

Тем не менее использование селективного поля не устраняет недостатков метода при исследовании сверхлегких ядер с низким естественным содержанием. Чувствительность ДРПУ ограничена порядком отношения числа резонирующих спинов в  $A$ - и  $B$ -системах образца. Количество "спин-флип" переходов за время фазы облучения квадрупольных ядер не может превышать полного числа  $B$ -спинов и ограничивается степенью поляризации системы  $B$  во время намагничивания протонов. До момента выравнивания энергетических уровней ядра  $B$  могут воспринять только фиксированное число "спин-

флип" переходов. Поэтому уже при содержании квадрупольных ядер  $< 10\%$  общего числа протонов в образце детектирование спектров ЯКР методом пересечения уровней становится неэффективным. Реализовать преимущества двойного резонанса с солид-эффектом при исследовании  $^2\text{H}$  и  $^6\text{Li}$  в большинстве случаев также не удастся ввиду больших времен спин-решеточной релаксации системы  $B$ -спинов.

Хорошие результаты в данном случае показывает методика двойного резонанса с непрерывным тепловым контактом [45, 65]. Она позволяет сделать энергетический обмен между системами спинов  $A$  и  $B$  максимально продолжительным — вплоть до полного разрушения поляризации. Интенсивность поглощения энергии радиочастотного поля системой диполей, связанных магнитными диполь-дипольными взаимодействиями, в нулевом внешнем поле равна

$$I = hv \frac{hv}{k\theta_S} f(v) B_1^2, \quad (19)$$

где  $\nu$  — частота облучения,  $B_1$  — амплитуда облучающего магнитного поля,  $hv$  — поступающая в систему энергия;  $hv/(k\theta_S)$  — относительная вероятность поглощения;  $f(v)$  — матричный элемент функции распределения. Если на образец наложено слабое магнитное поле  $B'_0$ , то функция  $f(v)$  имеет максимумы на частотах:  $0$ ;  $(\gamma_A/(2\pi)) B'_0$ ;  $2(\gamma_A/(2\pi)) B'_0$ ;  $3(\gamma_A/(2\pi)) B'_0$  и т.д. Обычно при малой величине поля  $B'_0 < B_{\text{лок}}$  отдельные максимумы  $f(v)$  не разрешаются и наблюдается одна уширенная в высокочастотную область линия. В качестве примера на рис. 6 показаны снятые авторами спектры протонного поглощения дипольного резервуара в дистиллированной воде (а) и кристаллогидрате  $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{D}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  (б) при 120 К. Форма линии поглощения приближенно аппроксимируется функцией  $v^2 \exp(-v^2/(2\Delta^2))$ , где  $\Delta = 45$  кГц (а) и  $\Delta = 40$  кГц (б).

Для обеспечения непрерывного теплового контакта необходимо создать условия, при которых высокочастотная часть функции  $f(v)$  в области квадрупольных переходов имела бы достаточную величину для установления связи между системами  $A$  и  $B$  и в то же время была мала для преобладания прямого протонного поглощения. Один из способов создания таких условий заключается в предварительном облучении образца вспомогательным магнитным полем  $B_{1A}$  с частотой 50 Гц в нулевом статическом поле  $B_0 = 0$  и в последующем насыщении одного из квадрупольных переходов полем  $B_{1B}$  (рис. 7а) [13]. Несмотря на выигрыш в чувствительности (1,5  $\div$  3,5 раза) при таком предварительном нагревании  $A$ -спинов способ не обеспечивает преимуществ, необходимых для исследования ядер  $^2\text{H}$  и  $^6\text{Li}$  при низких концентрациях.

Более высокую чувствительность удастся получить при использовании слабого постоянного магнитного поля  $B'_0$ , которое накладывается на образец в промежутках между импульсами облучения квадрупольной системы  $B_{1B}$  [65]. Поле  $B'_0$  модулируется синусоидальными полуволнами звуковой частоты ( $\sim 20$  Гц). Радиочастотное поле  $B_{1B}$  действует в противофазе, при отсутствии  $B_0$ , так что спины  $B$  попеременно нагреваются и приводятся в контакт с протонами (рис. 7б). Величину  $B'_0$  варьируют в пределах  $(0 \div 20) \times 10^{-4}$  Тл, чтобы обеспечить интенсивный обмен энергией. Возможности такой

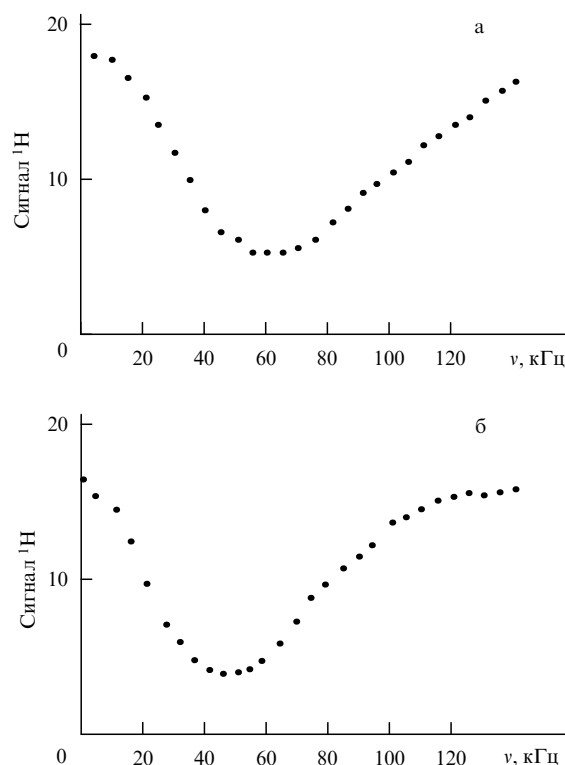


Рис. 6. Участок спектра протонного поглощения обычного гексагонального льда (а) и кристаллогидрата  $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{D}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  (б) при 120 К.

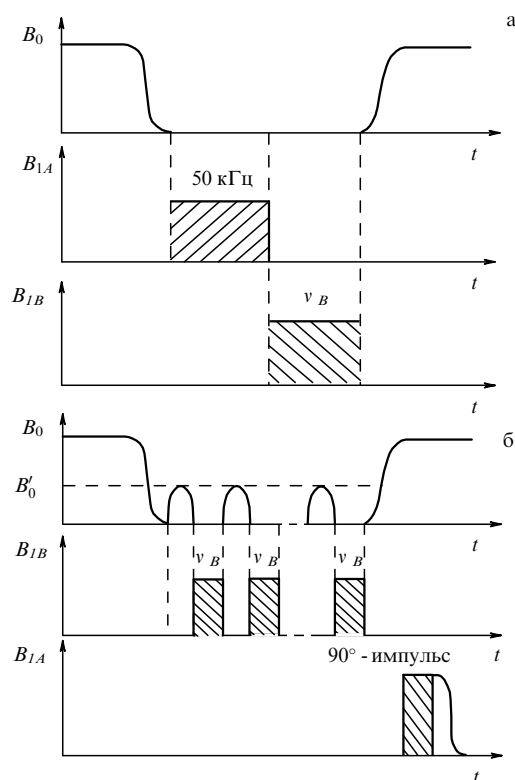


Рис. 7. Схемы экспериментов, улучшающие тепловой контакт между системами А и В при двойном резонансе в лабораторной системе с использованием низкочастотного облучающего (а) и постоянного магнитного (б) полей.

методики позволяют выполнять исследования на большом числе соединений, содержащих  $^2\text{H}$  в естественной концентрации [65]. Основным недостатком данного способа является ограничение максимальной интенсивности радиочастотного облучения квадрупольных ядер. В большинстве случаев необходимый уровень поля не может быть использован, поскольку уже при  $B_{1B} \gtrsim 3 \times 10^{-6}$  Тл существенно проявляется прямое протонное поглощение. На рис. 8а показан спектр  $^2\text{H}$ , полученный авторами в замороженной до 120 К воде при содержании 0,5%  $\text{D}_2\text{O}$  с помощью рассмотренной методики. Картина линий искажена прямым протонным поглощением. Переход на частоте  $\nu_0$  не наблюдается.

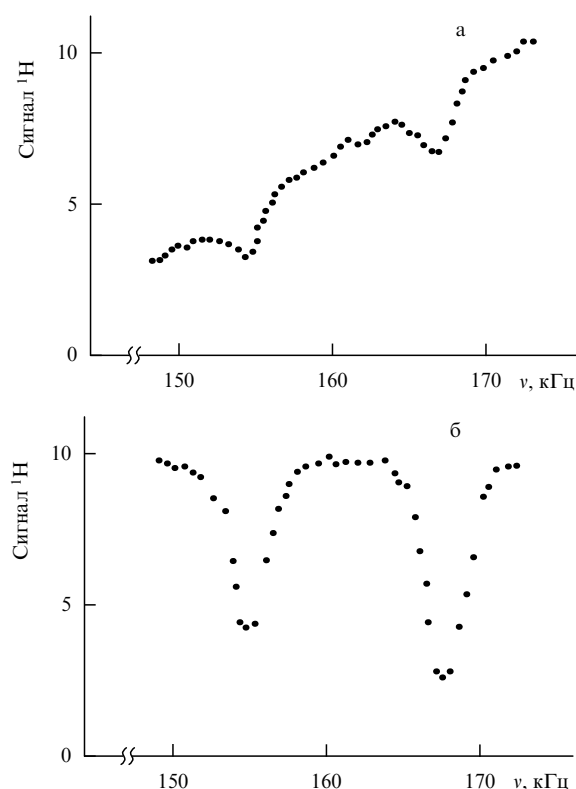


Рис. 8. Спектры ЯКР дейтерия в образце гексагонального льда при содержании 0,5 %  $^2\text{D}$ , зарегистрированные по стандартной методике двойного резонанса с непрерывным тепловым контактом (а) и с использованием предложенного нами метода (б).  $T = 120$  К.

С целью устранения последнего недостатка авторы предлагают другую методику, которая позволяет более полно реализовать преимущества механизма непрерывной связи. Для этого статическое поле  $B_0$ , модулируемое прямоугольными импульсами звуковой частоты, чередуется с импульсами постоянного магнитного поля  $B'$ , направленного перпендикулярно  $B_0$  (т.е. параллельно оси радиочастотной катушки  $B_{1B}$ ) (рис. 9). Поле  $B'$ , накладываемое во время облучения квадрупольных ядер, за счет воздействия на протонную систему устраняет прямое протонное поглощение в случае большого  $B_{1B}$ . Очевидно, что  $B'$  для каждого перехода должно иметь оптимальное значение, при превышении которого чувствительность метода не растет ввиду уширения спектральной линии, а при занижении — прямое про-

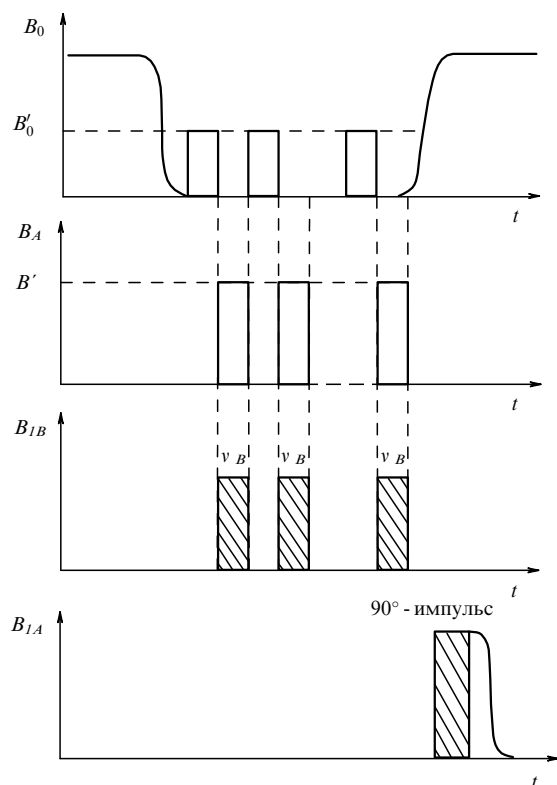


Рис. 9. Схема эксперимента для регистрации ДЯКР целочисленных спинов в низкочастотной области.

тонное поглощение препятствует регистрации сигналов. Это значение  $B'$  может определяться путем исследования на экстремум функциональной зависимости вида:

$$F(B') = \frac{(W_B + W'_B) W_B^{-1}}{(W_A + W'_A) W_A^{-1}}, \quad (20)$$

где  $W_B$  и  $W'_B$  — вероятности переходов в квадрупольной системе,  $W_A$  и  $W'_A$  — вероятности прямого протонного поглощения в нулевом внешнем поле и в поле  $B$ , соответственно [66]. Максимальное значение  $F(B')$  соответствует оптимальному  $B'$ . При уменьшении  $B'$  до нуля значение  $F(B')$  стремится к единице. Формула (20) может применяться для различных квадрупольных ядер вне зависимости от спина  $I$ , причем знаменатель ее правой части в общем случае определяется выражением  $1 + \cos(\arctg B'/B_{\text{лок}})$ . Величина в числителе с достаточной точностью может быть вычислена по теории возмущений, поскольку магнитная часть гамильтониана в нашем случае мала ( $\gamma_B B' \ll eQq_{zz}$ ).

В частности, для спина  $I = 1$  при малом параметре асимметрии ( $\eta < 0,1$ ) частоты переходов приближенно равны [67]:

$$\begin{aligned} \nu_{1,2} &\simeq 3K + (\eta^2 K^2 + D^2 \cos^2 \theta)^{1/2}, \\ \nu_{1,3} &\simeq 3K - (\eta^2 K^2 + D^2 \cos^2 \theta)^{1/2}, \end{aligned} \quad (21)$$

где  $K = eQq_{zz}$ ,  $D = \gamma_B B'$  — множитель, характеризующий степень воздействия постоянного магнитного поля,  $\theta$  — полярный угол сферической системы координат. Соответствующие вероятности переходов в коллинеарных

полях ( $B_{1B} \parallel B'$ ) получаем в виде

$$W'_{B1,2} \simeq W_{B1,3} \simeq D_1^2 \frac{(\eta^2 K^2 + D^2 \cos^2 \theta)^{1/2}}{D^2 \cos \theta}, \quad (22)$$

где  $D_1 = \gamma_B B_{1B}$ . Результат (22) вычислен нами с учетом усреднения по возможным направлениям вектора  $B'$  в системе координат главных осей тензора ГЭП и справедлив для поликристаллических образцов. Если  $\eta > 0,1$ , то вероятности переходов равны:

$$\begin{aligned} W'_{B1,2} &\simeq \frac{1}{2} D_1^2 \frac{\eta K(9 - \eta^2)}{9D^2(1 - \eta) \cos \theta}, \\ W_{B1,3} &\simeq \frac{1}{2} D_1^2 \frac{\eta K(9 - \eta^2)}{9D^2(1 + \eta) \cos \theta}. \end{aligned} \quad (23)$$

Нетрудно показать, что резонансное поглощение в спиновой системе, не возмущенной полем  $B$ , в порошке характеризуется вероятностями  $W_{B1,2} \sim W_{B1,3} \sim D_1^2/3$ . Таким образом, все компоненты формулы (20) определены.

Применение последнего метода позволяет повысить чувствительность детектирования ядер с целочисленным спином в низкочастотной ( $\leq 200$  кГц) области более чем в 100 раз по сравнению с ДРПУ. При этом становится возможным также наблюдение "запрещенных" переходов  $\nu_0$ , расположенных в области максимума протонного поглощения. На рисунке 8б для сравнения показан спектр  $^2\text{H}$  в обогащенном дейтерием гексагональном льде (0,5 %  $\text{D}_2\text{O}$ ), снятый нами с использованием последней методики. Длительность экспериментального цикла 180 с, время нахождения образца во вспомогательных полях 6 с, амплитуда  $B_{1B} = 5 \times 10^{-6}$  Тл. Аналогичным способом записан спектр комплекса  $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{D}_2\text{O} \cdot \times 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  с водородной связью (рис. 10). Наблюдение переходов  $\nu_0$  позволило выполнить однозначное отнесение линий к четырем неэквивалентным положениям дейтерия в молекуле.

В качестве соединения, содержащего  $^6\text{Li}$  в естественной концентрации, мы использовали образец фосфорнокислого лития  $\text{LiH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Линии поглощения, полученные после десяти накоплений, изображены на рис. 11б.

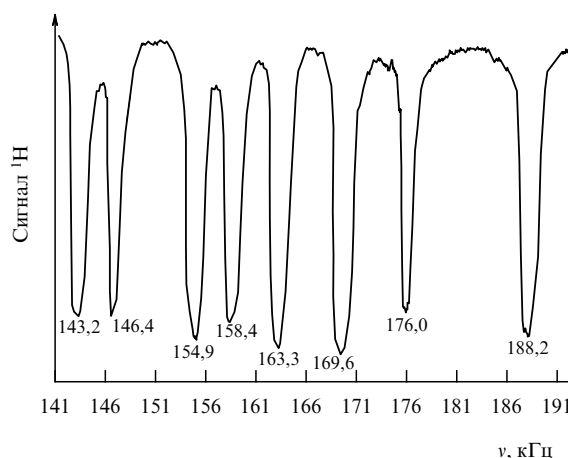


Рис. 10. Спектр ЯКР  $^2\text{D}$  комплекса  $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{D}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , снятый по схеме рис. 9 при  $T = 120$  К. Продолжительность цикла 130 с, время нахождения образца в нулевом поле 8 с; амплитуда  $B_{1B} = 10^{-5}$  Тл.

На рисунке 11а показан тот же самый участок спектра  ${}^6\text{Li}$ , записанный с обычной методикой ДРПУ при прочих равных условиях. Результат наглядно подтверждает возможности метода в увеличении эффективности детектирования сигналов ДЯКР ядер с целочисленным спином в низкочастотной области.

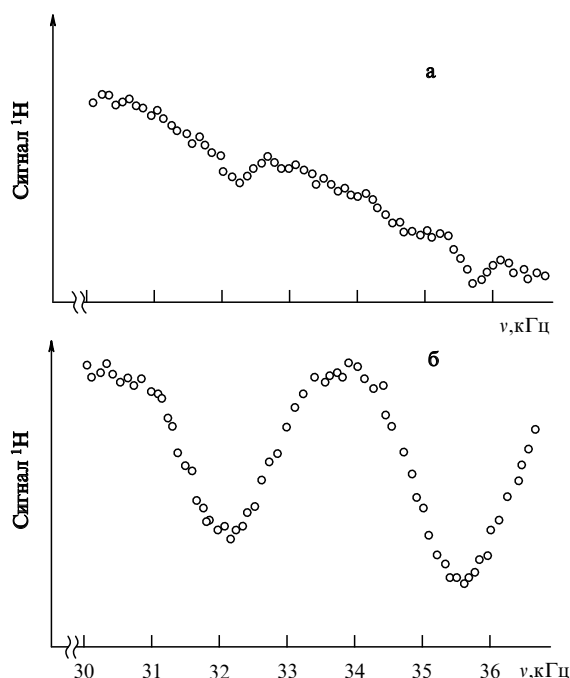


Рис. 11. Спектры ДЯКР  ${}^6\text{Li}$  в образце  $\text{LiH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученные методом ДРПУ (а) и при помощи предложенной нами методики (б). Продолжительность цикла 90 с, время выдержки в нулевом поле 4 с, амплитуда  $B_{1B} = 5 \times 10^{-6}$  Тл.

Сдвиги по частоте, возникающие из-за воздействия статических магнитных полей, могут учитываться как по формулам теории возмущений, так и численными методами. В последнем случае для конкретного ядерного спина выполняется решение секулярного уравнения. Поскольку учет эффекта Зеемана в поликристаллах требует усреднения по углам  $\theta$  и  $\varphi$  сферической системы координат, то с целью упрощения задачи мы выполнили аналитическую диагонализацию матриц спинового гамильтониана для  $I = 2; 3$ . Коэффициенты полученных полиномов соответственно пятой и седьмой степеней достаточно громоздки и приводятся в [66]. Дальнейшее решение уравнений такого вида по стандартной программе не составляет труда.

Одной из наиболее важных (для прикладных проблем) задач является совершенствование методов наблюдения ЯКР на ядрах азота  ${}^{14}\text{N}$ . Успешные работы российских ученых [15, 7] позволили достичь существенных успехов в данной области. В частности, в ходе комплексных исследований по локальному ЯКР [7] и прямому импульсному методу с большой катушкой были развиты методы обнаружения и дистанционного контроля наличия взрывчатых веществ [9, 10]. Впервые был изучен ЯКР во взрывчатых веществах (ВВ) тетриле и тэне. Проведен выбор оптимальных частот для дистанционных экспериментов (например, частоты  $\omega = 5192$  кГц в гексогене). В результате стало возмож-

ным дистанционное обнаружение методом ЯКР ВВ в противотанковых минах и пластиковой взрывчатке.

В настоящее время ведется разработка методик по ЯКР-обнаружению наркотических препаратов. Значительный успех в этой тематике достигнут американскими специалистами. Так, фирма "Квантум магнетик" (США) наладила серийный выпуск приборов для контроля замороженных рыбопродуктов с объемом облучающей катушки 170 л. В России аналогичные исследования сталкиваются со значительными финансовыми затруднениями.

Слабый уровень сигналов  ${}^{14}\text{N}$  в большинстве ВВ и наркотических препаратов вызывает необходимость использования для поиска линий поглощения и определения спектральных характеристик косвенных методов ядерного резонанса. В данном случае удовлетворительные результаты позволяют получить различные методики ДЯКР и кросс-релаксационной спектроскопии. В частности, авторы методом ДЯКР с дополнительными магнитными полями наблюдали спектры  ${}^{14}\text{N}$  в кокаине (при комнатной температуре) и в кодеин-фосфате:  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4 - eQq_{zz} = 5081$  кГц,  $\eta = 0,04$ ;  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \times \text{H}_3\text{PO}_4 - eQq_{zz} = 1207$  кГц,  $\eta = 0,35$ . Аналогичным способом удалось также исследовать сложные смеси типа "гашиш" и "опий". Это позволило выработать ряд рекомендаций по проблеме дистанционного обнаружения наркотиков.

Вполне очевидно, что дальнейшее развитие косвенных методик ядерного резонанса позволит еще более расширить границы применения ЯКР в актуальных прикладных задачах.

## 6. Заключение

В рамках данной статьи мы рассмотрели основные разновидности косвенного метода изучения ядерных квадрупольных взаимодействий в твердых телах. Главное внимание было уделено сравнению возможностей используемых методик и задачам их усовершенствования. Как показывают многочисленные исследования, методы двойного ЯКР остаются одним из перспективных направлений исследования, несмотря на широкое распространение техники ЯМР высокого разрешения. Во многих случаях данные методы выступают в качестве уникального инструмента, позволяющего выполнять тонкий химический анализ сложных технологических смесей, осуществлять поиск и идентификацию наркотических и взрывчатых соединений, исследовать внутримолекулярную структуру синтезируемых фармацевтических препаратов и т.п. Возможности двойного ЯКР еще до конца не реализованы. Внедрение в эксперимент последних радиоэлектронных разработок, построение новых и модернизация уже имеющихся установок ДЯКР, безусловно, позволяет расширить границы применения метода.

Одним из перспективных направлений является проведение экспериментов, совмещающих циклирование магнитного поля и двухчастотное возбуждение спиновых систем. Использование методики кросс-релаксационной спектроскопии также дает возможность значительно пополнить информацию, полученную ранее в ЯКР-исследованиях. Помимо этого важное значение имеют непрерывное обобщение и систематизация опытных результатов, которые осуществляются путем фор-

мирования мобильных банков данных [68, 69], объединяющих основную оперативную информацию по проводимым исследованиям. Широкие возможности методов двойного ядерного квадрупольного резонанса заведомо оправдывают затраты и сложности, связанные с организацией экспериментов такого рода.

## Список литературы

- Гречишкин В С *УФН* **69** 189 (1959)
- Гречишкин В С *Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах* (М.: Наука, 1973)
- Семин Г К, Бабушкина Т А, Якобсон Г Г *Применение ЯКР в химии* (М.: Химия, 1972)
- Dehmelt H-G, Krüger H *Naturwiss* **37** 111 (1950)
- Гречишкин В С, Айнбиндер Н Е *УФН* **80** 597 (1963)
- Гречишкин В С, Айнбиндер Н Е *УФН* **91** 4 (1967)
- Гречишкин В С, Синявский Н Я *УФН* **10** 96 (1993)
- Hirschfeld T, Klainer S M *J. Mol. Struct.* **58** 63 (1980)
- Grechishkin V S *Appl. Phys. A* **55** 505 (1992)
- Grechishkin V S *Appl. Phys. A* **58** 63 (1994)
- Herzog B, Hahn E L *Phys. Rev.* **103** 148 (1956)
- Анферов В П, Гречишкин В С, Гречишкина С В *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **42** (10) 2164 (1978)
- Edmonds D T *Phys. Reports* **29** (4) 233 (1977)
- Porte A L *Ann. Rep. Prog. Chem.* **80** 149 (1983)
- Анферов В П, Гречишкин В С, Синявский Н Я *Ядерный спиновый резонанс: Новые методы* (Л.: ЛГУ, 1990)
- Emshwiller M, Hahn E L, Kaplan D *Physics* **39** (3) 218 (1990)
- Кирчанов В С, Дресвянкин Б В, Гречишкин В С *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **42** (10) 2173 (1978)
- Leppelmeier G W, Hahn E L *Phys. Rev.* **141** 724 (1966)
- Jones E P, Hartmann S R *Phys. Rev. Lett.* **22** 867 (1969)
- Jones E P, Hartmann S R *Phys. Rev. B* **6** 757 (1972)
- Ramachandran R, Marasimhan P T *J. Mol. Struct.* **III** 36 (1983)
- Coldburg W, Lee M *Phys. Rev. Lett.* **7** 321 (1963)
- Hartmann S R, Hahn E L *Phys. Rev.* **128** 2042 (1962)
- Walstedt R E, Mc Arthur D A, Hahn E L *Phys. Lett.* **15** 7 (1965)
- Ragle J L, Sherk K L *J. Chem. Phys.* **50** 3553 (1969)
- Blinc R, in *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance* (2) (London: Heyden, 1975) p. 71
- Redfield A G *Phys. Rev.* **130** 589 (1963)
- Slusher R E, Hahn E L *Phys. Rev. Lett.* **12** 246 (1964)
- Ramsey N F, Pound R V *Phys. Rev.* **81** 278 (1951)
- Goldman M, Landesman A *Phys. Rev.* **132** 610 (1963)
- Seliger J et al. *Phys. State Sol.* **25** 422 (1974)
- Brosnan S G P, Edmonds D T *J. Magn. Res.* **45** 440 (1981)
- Blech H E, Redfield A G *J. Chem. Physica.* **55** 4505 (1971)
- Poplett I S F, Smith J A S *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2** 761 (1981)
- Poplett I S F, Smith J A S *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2** 1155 (1982)
- Анферова С В, Гречишкин В С, Синявский Н Я *Изв. вузов. Сер. Физика* (1) 48 (1985)
- Гольдман М К *Спиновая температура и ЯМР в твердых телах* (М.: Мир, 1972)
- Анферова С В, Гречишкин В С *ЖФХ* **57** 2544 (1983)
- Анферова С В, Гречишкин В С, Мозжухин Г В *ЖСХ* **27** 146 (1986)
- Edmonds D T, Hunt H J, Mackay A L *J. Magn. Res.* **9** 66 (1973)
- Белеcki А и др. *Приборы для научных исследований* (3) 39 (1986)
- Smith J A S *J. Mol. Struct.* **58** 1 (1980)
- Maragalit J, Shporer M *J. Magn. Res.* **43** 340 (1981)
- Grechishkin V S, Anferov V P, Sinjavsky N Ja, in *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance* (5) (London: Heyden, 1983) p. 1
- Edmonds D T, Mailer J P G *J. Magn. Res.* **26** 93 (1977)
- Koo Y C, Hahn E L *Bull. Amer. Soc.* **13** (3) 32 (1968)
- Day R O, Hadipour N L, Ragle J L *J. Magn. Res.* **67** 466 (1986)
- Yukio H, Keiter E A, Broun T J *J. Magn. Res.* **67** 202 (1986)
- Kunwar A L, Gutowsky H S, Oldfield E J *J. Magn. Res.* **58** 359 (1984)
- Seliger J, Zagar V, Blinc R J *J. Magn. Res. A* **106** 214 (1994)
- Millar J M et al. *J. Chem. Phys.* **38** 105 (1985)
- Kreis R, Suter D, Ernst R R *Phys. Lett.* **118** 160 (1985)
- Zax D B et al. *J. Chem. Phys.* **83** 302 (1985)
- Zax D B et al. *Nature* **312** 37 (1984)
- Goldman M C *Seanc. Acad. Sci. (Paris)* (246) 1058 (1958)
- Me Grath I W, Silvidi A A *J. Chem. Phys.* **36** 1496 (1962)
- Nakamura S, Enokiya H *J. Phys. Soc. Japan.* **18** 183 (1963)
- Bavin P M G, Stephenson D, Smith J A S *Z. Naturforsch* **41a** 195 (1986)
- Anferov V P et al. *J. Mol. Struct.* **83** 89 (1982)
- Анферов В П и др. *Изв. вузов. Сер. физика* (7) 88 (1987)
- Grechishkin V S, Anferov V P, in *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance* (4) (London: Heyden, 1980) p. 71
- Гречишкин В С, Михальков В М *ЖФХ* **59** 24 (1985)
- Сафин И А, Осокин Д Я *Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота* (М.: Наука, 1977)
- Анферов В П, Старовойтова О В *ЖФХ* **67** 225 (1989)
- Edmonds D T, Mailer J P G *J. Magn. Res.* **29** 213 (1978)
- Анферов В П, Шпилевой А А *Деп. в ВИНТИ* 1993, № 824–В93
- Negita H *J. Chem. Physica.* **44** 1734 (1966)
- Chihara H *The NQR-News Letter* (2) 1 (1993)
- Гречишкин В С *Изв. вузов. Сер. физика* (5) 121 (1993)

## Indirect methods for the study of nuclear quadrupole interactions in solids

V. S. Grechishkin, A. A. Shpilevoi

Kaliningrad State University, 236041 Kaliningrad region, ul. Nevskogo, 14, Russia

Tel. (0112) 46-98-05

Fax (0112) 46-58-13

E-mail: uni@kalcnit.koenig.su

Possibilities of indirect detecting of NQR (nuclear quadrupole resonance) signals in solids are considered. Various modifications of the double NQR method are described. Capabilities of various experimental techniques are compared, and characteristic features of NQR on light integer-spin nuclei are considered. A method for taking account of the frequency shifts due to the static magnetic field is described.

PACS numbers: 76.60.–k, 76.60.Gv, 76.70.Fz

Bibliography — 69 references

Received 22 December 1994, revised 11 March 1996