

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Новые физические технологии: обнаружение взрывчатых и наркотических веществ методом ядерного квадрупольного резонанса

В.С. Гречишкин, Н.Я. Синявский

Рассмотрены возможности детектирования сигналов ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) во взрывчатых веществах и в наркотиках. Описаны методы прямого и косвенного детектирования ЯКР для обнаружения веществ. Выполнено сравнение возможностей различных экспериментальных методик.

PACS numbers: 76.60.-k, 76.60.Gv, 76.70.Fz, 81.70.-q

Содержание

1. Введение (413).
2. Детектирование взрывчатых и наркотических веществ методом ЯКР (414).
2.1. Исследование спектральных параметров ЯКР во взрывчатых веществах. 2.2. Локальный ЯКР и обнаружение пластиковых мин. 2.3. ЯКР в кокаине, гидрохлориде кокаина, героине и кодеине. Метод ЯКР с большой катушкой.
3. Двойной ЯКР-ЯМР-резонанс кодеин-фосфата, опиия, гашиша (422).
4. Кросс-релаксационная спектроскопия взрывчатых веществ (424).
5. Регистрация взрывчатых и наркотических веществ с помощью SQUID-детектора (425).
6. Заключение (426).

Список литературы (426).

1. Введение

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) [1–5] — область радиоспектроскопии, обладающая особыми возможностями для аналитического обнаружения химических веществ в твердой фазе: безвредность, неразрушающий количественный контроль, способность анализа неоднородных смесей в больших объемах, экспресс-анализ без предварительной подготовки образцов, не требует внешнего магнитного поля, относительно не дорогостоящий. Серьезное ограничение широкого распространения ЯКР — необходимость иметь достаточное количество образца для детектирования (еди-

ницы и десятки грамм). Кроме того, часто непрактично использовать прямой метод детектирования для поиска неизвестных частот, так как это обычно отнимает много времени.

Стабильный изотоп азота ^{14}N имеет естественное распространение 93,6 %, ядерный спин $I = 1$ с соответствующим ядерным электрическим квадрупольным моментом и ЯКР переходы в области частот 0–6 МГц. Частота линий ЯКР зависит, главным образом, от распределения электронов в связях, окружающих атом азота, т.е. от тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядре. Электрический квадрупольный момент взаимодействует с градиентом электрического поля, имеющим асимметрию (параметр η), обусловленную локальной электронной средой, окружающей атом. Константа квадрупольного взаимодействия eQq_{zz} и параметр асимметрии η тензора ГЭП содержат структурную информацию об этой среде. Для ядер со спином $I = 1$ в общем случае имеют место три частоты переходов ν_+ , ν_- и ν_0 между квадрупольными уровнями энергии. ЯКР ядер со спином $I = 3/2$, таких как ^{35}Cl , например, в нулевом магнитном поле имеет только один переход с частотой ν_0 , и обычный ЯКР-эксперимент не позволяет определить величины eQq_{zz} и η . Изотоп ^{35}Cl больше подходит для решения задачи обнаружения веществ методом ЯКР, так как имеет большее естественное распространение (75,4 %) и больший ядерный момент, чем ^{37}Cl .

Взрывчатые и наркотические вещества в подавляющем большинстве содержат в себе атомы азота или хлора, что дает заманчивую возможность их обнаружения с помощью метода ЯКР. И хотя частоты ЯКР ^{14}N , ^{35}Cl и ^{37}Cl лежат в низкочастотном диапазоне, что приводит к низкой чувствительности метода, ЯКР уже становится серьезным конкурентом другим методам.

Интерес к возможностям ЯКР по обнаружению взрывчатых веществ возник в 60-х годах во время войны во Вьетнаме. Первоначально спектральные параметры ЯКР в некоторых взрывчатых веществах определялись

В.С. Гречишкин, Н.Я. Синявский. 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 19 ноября 1996 г.,
после доработки 12 декабря 1996 г.

из измерения формы линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Несмотря на заинтересованность многих правительств и ведомств в решении проблемы обнаружения этих веществ первые попытки использовать метод ЯКР были в значительной степени неудачными. Первый успех сопутствовал Р. Марино, которому удалось стационарным методом ЯКР с помощью генератора Робинсона обнаружить резонансы ^{14}N от циклического азота в гексогене. Выполняя заказ военного ведомства, группа Ф. Брея измерила резонансные частоты в ряде других взрывчатых веществ [6, 7]. Результаты этих исследований по понятным причинам публиковались очень скудно. К концу 70-х годов Р. Марино, используя методики импульсных последовательностей спин-локинг эхо (SLSE) и сильных нерезонансных импульсов (SORC) для накопления сигналов ЯКР ^{14}N , измерил частоты в различных кристаллографических формах тротила [8].

С 1970 г. начала развиваться также методика обнаружения взрывчатых веществ для контроля авиабагажа методом кросс-релаксационной спектроскопии ядер ^{14}N и ^1H . Интерес к проблеме обнаружения взрывчатых и наркотических веществ стимулировало возрастающее число террористических актов с большим количеством жертв и проблема борьбы с контрабандой наркотиков.

В Англии разрабатывалась программа поиска взрывчатых веществ в небольших почтовых отправлениях, основанная на использовании двойного ЯКР–ЯМР-резонанса с циклированием поля, предложенного Д. Эдмонсом.

В нашей стране работы по созданию устройств для детектирования взрывчатых веществ методом ЯКР начались в 1978 г. в группе профессора В.С. Гречишкина в Калининграде и Новосибирске. Исследование взрывчатого вещества ($\text{ГМТА} \cdot \text{HNO}_3$) методом ЯКР впервые было выполнено в работе [9]. Первой работой по наркотикам является [10], где методом ЯКР был исследован никотин. В этой научной лаборатории развивались исследования в области двойного ЯКР (ДЯКР), кросс-релаксации, прямого импульсного метода с большой катушкой [11, 12]. Успешно продвигающаяся работа по обнаружению противотанковых мин и взрывчатых веществ в почтовых отправлениях была заморожена после прекращения финансирования с окончанием войны в Афганистане.

В начале 90-х годов в США А. Гарровой с сотрудниками начинает работать над созданием ЯКР-сканера для просмотра больших объемов при контроле багажа, что требует мощности радиочастотного излучения в несколько сотен киловатт для создания 90° -ных импульсов [13].

Работы по исследованию возможностей ЯКР-сканера в 1990 г. начаты и в Японии группой Т. Маруцуми [14]. Интерес к проблеме проявляется также в Польше и Китае.

2. Детектирование взрывчатых и наркотических веществ методом ЯКР

2.1. Исследование спектральных параметров ЯКР во взрывчатых веществах

В состав четырех основных взрывчатых веществ: тротила, гексогена, октогена и ТЭНа входят NO_2 -группы. В настоящее время ЯКР ^{14}N на нитрогруппах NO_2 иссле-

дованы лишь в нескольких органических соединениях [6, 15]. В отличие от нитритов щелочных металлов NaNO_2 , KNO_2 , CsNO_2 , содержащих ион NO_2 и sp^2 -орбиталь атома азота, занятую неподеленной парой электронов [16], в органических нитросоединениях группа NO_2 образует σ -связь $\text{N}-\text{C}$ с помощью орбитали. Это приводит к резкому снижению константы квадрупольной связи и частот ЯКР ^{14}N . При этом катастрофически снижается чувствительность прямого метода детектирования, повышается влияние помех из эфира, так как диапазон частот ЯКР ^{14}N от NO_2 -групп в органических соединениях попадает в диапазон средневолновых радиовещательных станций.

Детектирование ЯКР-спектров ^{14}N веществ, содержащих связи $\text{N}-\text{C}$, в последние годы стало весьма важным из-за прямой связи этого класса веществ с наркотиками и взрывчатыми веществами [16].

Наибольший интерес с точки зрения возможности поиска взрывчатых веществ по NO_2 -группам, представляет прямой импульсный метод детектирования ЯКР ^{14}N с фурье-преобразованием временных откликов для получения спектра. К настоящему времени спектры ЯКР ^{14}N от нитрогрупп тротила получены с помощью техники прямого детектирования в [15, 17] при температурах 77 К и 16°C [17]. На частотах NO_2 -групп тротила ($T = 77\text{ K}$) опробована техника спектроскопии ЯКР с фурье-преобразованием [8]. Все исследования велись на чистых образцах либо моноклинной, либо орторомбической формы. Эти и некоторые другие спектры NO_2 -групп приведены на рис. 1. Данные по исследованию промышленных образцов тротила методом двойного ЯКР–ЯМР-резонанса при температуре 120 К приведены в [18, 19]. Там же указаны спектры ДЯКР ^{14}N от NO_2 -групп гексогена и октогена при $T = 120\text{ K}$. Из-за большой ширины линий ДЯКР и падения чувствительности метода за счет отсутствия прямой связи атомов азота с атомами водорода в NO_2 -группах, спектры ДЯКР позволяют определить лишь области, где имеются ЯКР ^{14}N без разрешения близко расположенных линий.

Спектр двойного ЯКР–ЯМР-резонанса образца тринитротолуола из немецкого снаряда 1944 г. при температуре 293 К приведен на рис. 2. Анализ спектра с помощью компьютерного банка данных ЯКР показал, что это — технологическая смесь и линии 260, 940 и 1200 кГц относятся к $p\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ — летучему веществу, дающему желтую окраску образцу, а линии 350, 490 и 1200 кГц — к буре.

Хорошее разрешение линий возможно лишь при использовании методики прямого детектирования. Техника двойного резонанса существенно улучшена [22–24] за счет методики селективного магнитного поля, что резко повысило чувствительность метода при отсутствии прямых связей протон–ядро азота. Это позволило в дальнейшем использовать технику селективного магнитного поля для предварительного поиска ЯКР-спектров азота от NO_2 -групп.

Как уже отмечалось, исследование сигналов ЯКР на ядрах азота нитрогрупп и идентификация линий этих соединений представляет сложную задачу в связи с тем, что сигналы от NO_2 -групп очень слабы.

Несмотря на интенсивное развитие ЯКР азота в последнее десятилетие, имеются лишь единичные свидетельства успешного наблюдения сигналов от нитрогрупп. Ситуация осложняется при наличии в образце

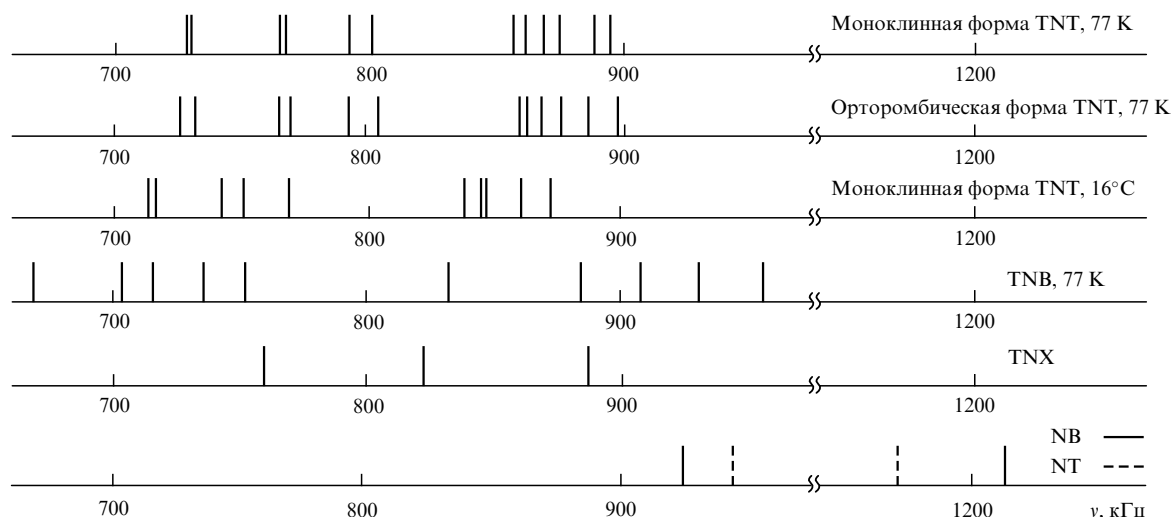


Рис. 1. Спектры ЯКР ^{14}N нитрогрупп в тринитротолуоле (TNT), тринитробензоле (TNB), тринитрогексане (TNX), нитробензоле (NB) и нитротолуоле (NT) [20, 21].

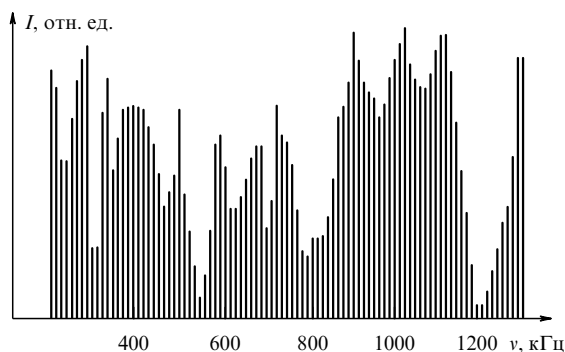


Рис. 2. Спектр ДЯКР ^{14}N - ^1H тротила с примесями.

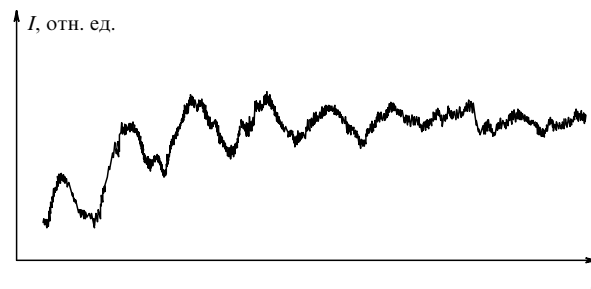


Рис. 3. Сигнал ЯКР ^{14}N в $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ от линии $\nu_0 = 1687,3$ кГц при $T = 300$ К, $T_{\text{повт}} = 4$ мс, $t_w = 90$ мкс, число накоплений $N = 600$, горизонтальный размер записи 2 мс.

различных химически неэквивалентных ядер и кристаллографической неэквивалентности молекул, которая приводит к мультиплетности линий [25–27].

Для исключения из спектра NO_2 -групп линий ν_0 циклического азота в гексоне и проверки чувствительности спектрометра для прямого детектирования ЯКР ^{14}N в низкочастотном диапазоне, были измерены параметры этих линий. Результаты измерений показали, что интенсивность линий ν_0 в этом соединении не хуже, чем интенсивности соответствующих линий ν_- . Частоты всех трех линий ЯКР ^{14}N от циклического азота при температуре 300 К составили: $\nu_0^{(1,2)} = 1780,6 \pm 0,2$ кГц и $\nu_0^{(3)} = 1687,3 \pm 0,2$ кГц. Запись сигнала свободной индукции на частоте $\nu_0 = 1687,3$ кГц приведена на рис. 3. Фактор ширины линии и время спин-решеточной релаксации составили соответственно: $T^{*(1,2)} = 1,1 \pm 0,1$ мс, $T^{*(3)} = 1,7 \pm 0,1$ мс и $T^{(1,2)} = 6 \pm 9$ мс, $T^{(3)} = 3 \pm 9$ мс (интенсивности сигналов индукции измеряли при наличии расстройки частоты $\Delta\nu \sim 4$ кГц). Ширина первой линии $\nu_0^{(1,2)}$ больше, так как она состоит из двух неразрешенных (при данной температуре) линий. Экспериментальная зависимость интенсивностей сигналов от периода повторения радиочастотных импульсов $T_{\text{повт}}$ представлена на рис. 4.

Наблюдение линий ЯКР ^{14}N от NO_2 -групп в тротиле прямым импульсным методом при температуре

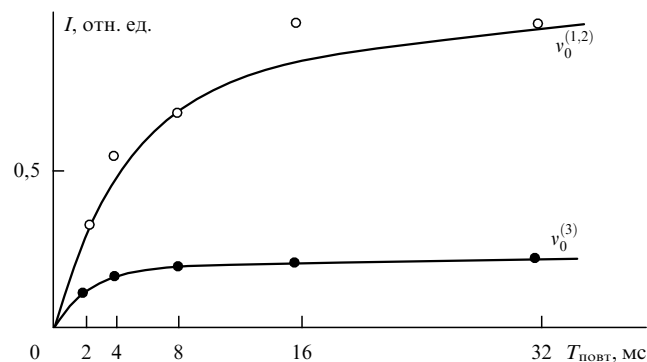


Рис. 4. Зависимость интенсивности сигналов $\nu_0^{(1,2)}$ и $\nu_0^{(3)}$ от $T_{\text{повт}}$.

$T = 77$ К существенных затруднений не вызывает. Но при комнатной температуре, несмотря на длительное накопление сигнала от промышленного образца довольно большого объема (тротиловой шашки), наблюдать сигналы не удалось. Причиной этого является, по-видимому, движение NO_2 -групп (температура плавления промышленного тротила всего $80\text{--}85^\circ\text{C}$), что приводит к сильному уширению линий ЯКР. В промышленном образце присутствуют, кроме различных кристалли-

ческих модификаций тротила, еще и продукты, из которых он синтезируется, что ведет к существенному уменьшению интенсивности сигнала.

В случае, когда нитрогруппа связана с протонами сильными водородными связями, ее сигнал можно наблюдать методом ДЯКР, поскольку этот метод обладает высокой чувствительностью в низкочастотном диапазоне. NO_2 -группы в исследуемых образцах взрывчатых веществ не имеют прямой связи с протонами (табл. 1).

Результаты детектирования ЯКР во взрывчатых веществах и анализ степени двоевзаимности химических связей атома азота в нитросоединениях по данным ЯКР выполнен в [28, 29].

Для повышения чувствительности метода ДЯКР при исследовании слабо протонированных ядер был исполь-

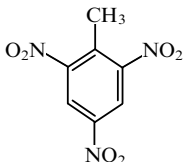
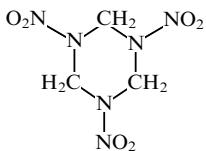
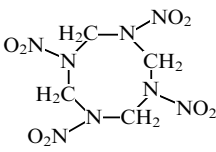
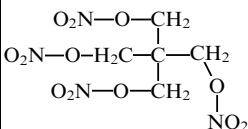
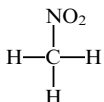
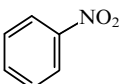
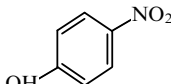
зован метод селективного поля. Измерения проводились на модернизированном спектрометре двойного резонанса при температуре 110 К. Времена цикла измерения определялись временами спин-решеточной релаксации протонов $T_{1\rho}$ и составили для октогена и гексогена 30 и 9 с, соответственно. Время облучения квадрупольной системы ядер в этом случае равнялось 0,5 с. Методика селективного поля использовалась в комбинации с низкочастотной модуляцией квадрупольной частоты (~ 25 кГц) для облегчения поиска линий. Обработка спектров проводилась усреднением многократных записей. Результаты записи спектров исследованных взрывчатых веществ представлены в табл. 2. Линии выше 1300 кГц, наблюдаемые в спектре ДЯКР ^{14}N октогена, относятся к циклическому азоту (линии ν_0).

В процессе идентификации линий при анализе спектров ЯКР ^{14}N октогена и ТЭНа можно исходить из того, что химически NO_2 -группы в обоих соединениях эквивалентны (см. табл. 1), но поскольку в спектрах ДЯКР наблюдается гораздо большее количество линий, и если исключить наличие азотсодержащих примесей в образцах, то можно сделать вывод о том, что имеют место несколько кристаллографически неэквивалентных положений. В этих случаях значения констант квадрупольной связи меняются слабо, тогда как изменение параметров асимметрии может быть значительным.

Для интерпретации спектров из них исключались линии, которые принадлежат наполнителям. Частоты ЯКР ^{14}N от четырех основных взрывчатых веществ военного назначения, измеренные прямым методом и двойным ядерным квадрупольным резонансом [30], сведены в табл. 2.

На рисунке 5 представлен двумерный спектр ЯКР ^{14}N в гексогене $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$. Диагональное сечение спектра соответствует одномерному спектру (линии ν_+ и ν_-). Из-

Таблица 1. Химические формулы исследованных взрывчатых веществ

Соединение	Формула	
	суммарная	структурная
Тротил (2, 4, 6 — тринитро- толуол)	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3$	
Гексоген (циклотриметилен- тринитроамин)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	
Октоген (1, 3, 5, 7 — тетрани- тро-1, 3, 5, 7 — тетра- зоциклооктан)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	
ТЭН (пентаэритриттетра- нитрат)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$	
Нитрометан	CH_3NO_2	
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	
Нитробензонол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$	

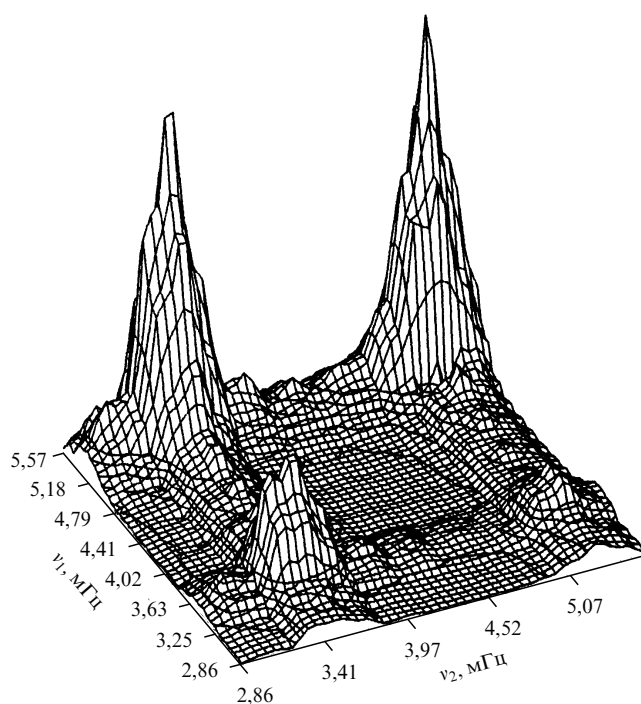


Рис. 5. Двумерный спектр ЯКР ^{14}N от гексогена.

Таблица 2. Частоты и спектральные параметры некоторых взрывчатых веществ

Вещество	ν_+ , кГц	ν_- , кГц	eQq_{zz} , кГц	η	Температура, метод
Тротил $C_6H_2CH_3$ $(NO_2)_3$	869 895 857 875 861 888	792 801 767 767 729 730	1107 1131 1083 1095 1061 1078	0,1396 0,1640 0,1654 0,1978 0,2490 0,2929	77 К, прямой метод и ДЯКР
Гексоген $N_3(CH_2)_3$ $(NO_2)_3$	5118 5256 5319 600	3394 3413 3511 450	5674 5779 5887 700	0,608 0,638 0,614 0,420	77 К, прямой метод; 110 К ДЯКР
Октоген $N_4(CH_2)_4$ $(NO_2)_4$	5063 5300 720 720	3623 3737 540 490	5457 6027 840 806	0,497 0,516 0,42 0,48	300 К, прямой метод; 110 К ДЯКР
ТЭН $C_5H_8N_4O_{12}$	1470 1300	1170 1080	1426 1586	0,34 0,27	110 К, ДЯКР
Комплекс ГМТА с $2HNO_3 \cdot C_6H_{12}N_4$	3828,2 3710,1	3585,1 3468,2	4942,2 4785,5	0,0984 0,1011	300 К, прямой метод

за крупного масштаба и в основных пиках, и в кросс-пиках не разрешается близко расположенный триплет линий, относящихся к трем неэквивалентным положениям азота. Интенсивности кросс-пиков зависят от длительностей возбуждающих импульсов. Двумерные спектры ЯКР ^{14}N в высокочастотном диапазоне получены впервые с помощью нового метода регистрации двумерных спектров [31].

С целью увеличения длительности детектирования слабых линий ЯКР ^{14}N Марино и Кляйнер [8, 32] предложили многоимпульсные последовательности спин-локинг эхо (SLSE) и сильную нерезонансную последовательность (SORC) вместо типичного метода регистрации сигнала свободной индукции (ССИ) после 90° -го импульса или после двухимпульсной 90° и 180° последовательности Хана. Последовательность SLSE является, в сущности, модифицированной последовательностью Мейбума – Гилла, в которой все (а не только первый) импульсы 90° -ные. Если длительность между импульсами меньше времени спин-спиновой релаксации, то благодаря явлению спин-локинга постоянная времени исчезновения последовательности спиновых эхо после второго импульса будет определяться временем спин-решеточной релаксации. Такую последовательность эхо можно после аналого-цифрового преобразования накапливать в реальном времени и значительно повышать отношение сигнал/шум. Эффективность этого метода тем выше, чем больше время спин-решеточной релаксации по сравнению со временем спин-спиновой релаксации.

SORC представляет собой последовательность импульсов одинаковой длительности и одинаковой фазы, причем сигнал накапливается в реальном времени после каждого импульса в условиях расстройки от резонанса. Реакция совокупности ядерных спинов $I = 1$ на такую последовательность соответствует давно известной из спектроскопии ЯМР-реакции спинов $I = 1/2$ на сильное стационарное радиочастотное поле с

расстройкой относительно резонанса. Амплитуда сигнала ЯКР является при этом сложной функцией расстройки частоты, длительности импульсов и расстояния между импульсами в последовательности.

С помощью серии идентичных импульсов с расстройкой, без подготовительного импульса $(\tau - t_w - \tau)^n$ был исследован комплекс ГМТА с азотной кислотой $2HNO_3 \cdot C_6H_{12}N_4$ при комнатной температуре [33], также являющийся взрывчатым веществом (табл. 2). Для найденного спектра комплекса характерны более высокие по сравнению с чистым ГМТА значения величины eQq_{zz} и небольшие параметры асимметрии η . Следует отметить также большую интенсивность линий ЯКР ^{14}N в рассматриваемом комплексе: при использовании серии идентичных импульсов сигналы хорошо наблюдались на экране осциллографа. Рисунок 6 иллюстрирует временные зависимости сигналов при использовании серии идентичных импульсов. На некоторых зависимостях хорошо видны сигналы нарастающей амплитуды перед началом очередного импульса.

Зависимость интенсивности сигнала свободной индукции от периода повторения радиочастотных импульсов представлена на рис. 7. Интенсивность сигнала растет как при увеличении, так и при уменьшении периода повторения импульсов. Рост интенсивности ССИ с увеличением периода повторения (область II) обусловлен уменьшением эффекта насыщения и при $T_{повт} > T_2^*$ можно определить время спин-решеточной релаксации T_1 (метод насыщения). Увеличение интенсивности сигнала индукции с уменьшением периода следования импульсов (область I) обусловлено тем, что при $T_{повт} < T_2^*$ возникает эффект импульсного спин-локинга, уменьшающий затухание сигнала.

Время спин-решеточной релаксации для всех четырех линий было примерно одинаковым и равным: $T_1 = 300 \pm 50$ мс. Время релаксации T_2^* определялось из формы сигнала индукции и было примерно одинаковым для всех четырех линий: $T_2^* = 6 \pm 3$ мс.

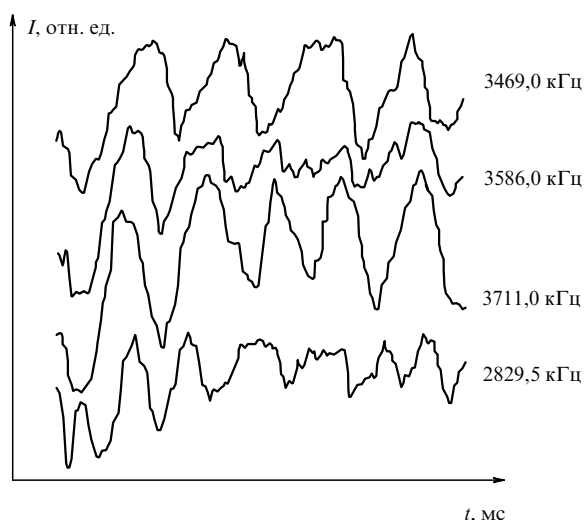


Рис. 6. Запись сигналов свободной индукции от $2\text{HNO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ при использовании последовательности идентичных импульсов с расстройкой, $t_w = 35$ мс, $T_{\text{повт}} = 16$ мс, развертка по горизонтали 340 точек $\times 20$ мс, $T = 300$ К.

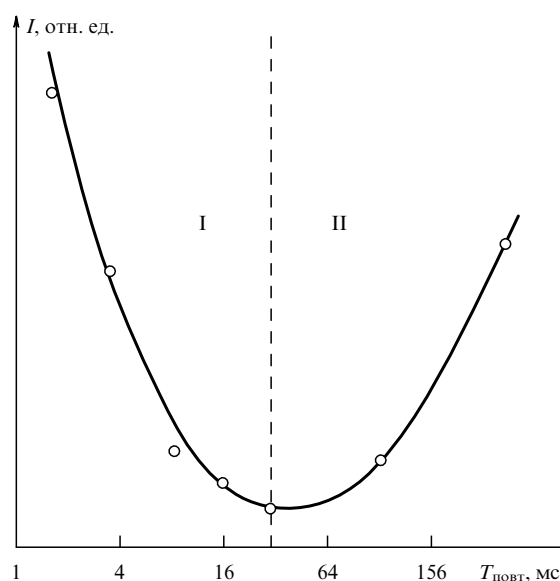


Рис. 7. Зависимость интенсивности ССИ для линии $\nu_+^{(2)} = 3585,1$ кГц в $2\text{HNO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ от периода повторения импульсов.

Нами был предложен [34] метод повышения чувствительности локального ЯКР ^{14}N за счет двухчастотного воздействия и наложения слабого магнитного поля. В качестве объекта исследования был выбран гексоген $\text{N}_3(\text{CH}_2)_3(\text{NO}_2)_3$. В этом образце при температуре 300 К наиболее сильные линии ЯКР ^{14}N наблюдаются на частотах $\nu_+ = 5192$ кГц, а также $\nu_- = 3410$ кГц и $\nu_0 = 1782$ кГц [35, 36]. Если насыщается с помощью радиочастотного импульса переход на частоте ν_0 [37] в $\text{N}_3(\text{CH}_2)_3(\text{NO}_2)_3$, то интенсивность сигнала на частоте ν_- увеличивается. Двухчастотное воздействие проводилось на импульсном спектрометре локального ЯКР с парой плоских поверхностных катушек. Длительность насыщающего радиочастотного импульса на частоте ν_0 выбиралась равной 1 мс при амплитуде импульса 10 Гс.

Считывающий импульс на частоте ν_- с расстройкой от резонанса 0,25 кГц имел длительность 30 мкс. Наблюдение сигнала ЯКР на частоте ν_+ (время поперечной релаксации $T_2 = 1,5$ мс, время продольной релаксации $T_1 \sim 8$ мс при 300 К) позволило проверить все теоретические соотношения для двухчастотного эксперимента [38].

Применение двухчастотного метода для изменения интенсивности сигналов наблюдаемого перехода в значительной степени обусловлено временем релаксации образца и способом возбуждения двухчастотного сигнала. Влияние способа возбуждения двухчастотных сигналов сказывается на релаксационных характеристиках возбуждаемых переходов ЯКР [38].

Условия наблюдения локального ЯКР могут быть улучшены также путем наложения слабого магнитного поля на образец, так как при этом увеличивается время релаксации T_2 . На рисунке 8 приведены сигналы ЯКР ^{14}N в $\text{N}_3(\text{CH}_2)_3(\text{NO}_2)_3$ при 300 К в магнитном поле, полученные фурье-преобразованием сигнала свободной индукции после одиночных радиочастотных импульсов. Поле накладывалось перпендикулярно оси радиочастотной катушки. Сравнение с аналогичным экспериментом для $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ показывает, что чувствительность к внешнему магнитному полю сильно зависит от параметра асимметрии η . Ширина линии ν_0 в гексогене увеличивается в поле $B = 70$ Гс примерно в 2 раза по сравнению с шириной в нулевом поле ($\sim 0,3$ кГц). В то же время дублет линий в ГМТА (уротропине) превращается в одну линию шириной ~ 2 кГц при значительно более слабом магнитном поле ($\sim 1,4$ Гс); при этом уширение не симметрично, что объясняется сдвигом линии в сторону более высокой частоты.

Еще слабее зависит от поля линия ν_- в гексогене $\text{N}_3(\text{CH}_2)_3(\text{NO}_2)_3$. На рисунке 9 приведена вычисленная на компьютере при 25×10^3 усреднениях по углам зависимость квадрупольных уровней энергии в порошке

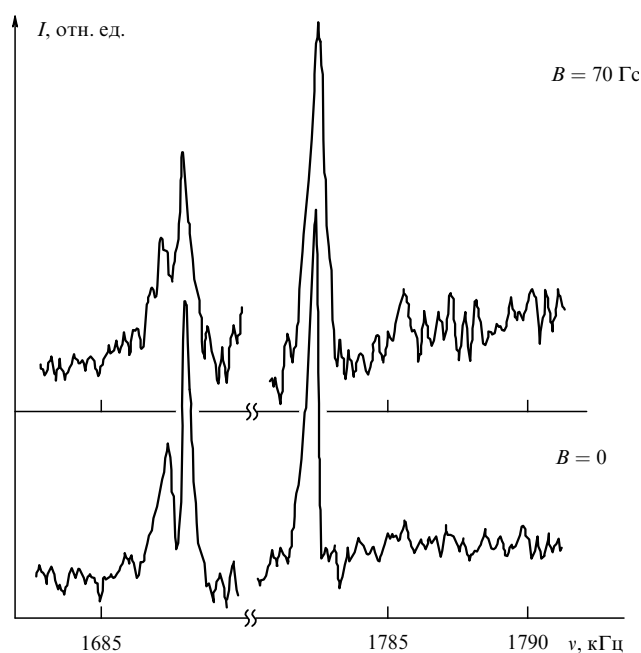


Рис. 8. Линии $\nu_0^{(1)} = 1688$ кГц, $\nu_0^{(2)} = 1689$ кГц и $\nu_0^{(3)} = 1782$ кГц ЯКР ^{14}N в $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$.

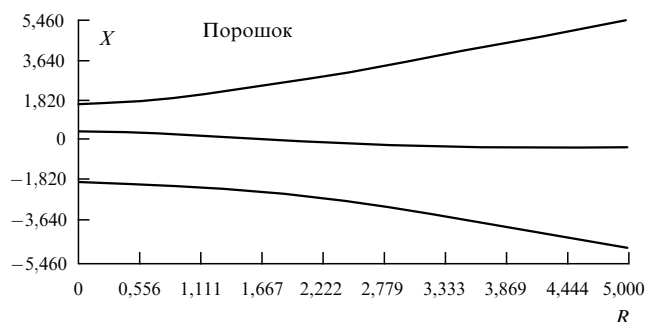


Рис. 9. Зависимость квадрупольных уровней энергии для спина $I = 1$ от постоянного магнитного поля ($R = 5000$, параметр асимметрии $Z = 0,634$).

гексогена от внешнего магнитного поля B_0 , где $R = 4\mu B_0 / (eQq_{zz})$, μ — магнитный момент ядра ^{14}N , eQq_{zz} — константа квадрупольной связи.

2.2. Локальный ЯКР и обнаружение пластиковых мин

Ядерный квадрупольный резонанс позволяет обнаружить взрывчатые вещества на некотором расстоянии от детектирующей катушки (антенны) [39–41]. Оптимальные условия наблюдения локального ЯКР и локальный ЯКР в слабом магнитном поле обсуждаются в [42, 43]. Если взрывчатое вещество, например гексоген, помещено в пластмассовый корпус, то металлоискатели, а также радиоволновой метод оказываются неэффективными. Нейтронный метод обнаружения взрывчатых веществ обладает малой эффективностью из-за низкой избирательной способности. Собака чувствует, в основном, запах человека. "Электронные носы", основанные на масс-спектрометрии, малоэффективны, так как требуется слишком большое время для диффузии молекул на поверхность упаковки.

Гексоген $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ является составной частью пластического взрывчатого вещества ПВВ-4. Большинство современных противотанковых мин изготавливаются на основе смеси тринитротолуола и гексогена (ПВВ-4 имеет следующий состав: гексоген — 80 %, пластификатор — 20 %; противотанковая мина ТМ-62П2-2: гексоген — 57,5 %, тротил — 19 %, алюминий — 4,77 %, флегматизатор — 6,4 %; итальянские противотанковые мины TS-2,5 и TS-6: гексоген — 45 %, тротил — 55 %). Взрывчатые вещества, входящие в эти мины, имеют разные температуры плавления: от 80°C — тротил и до $204,1^\circ\text{C}$ — гексоген. При снаряжении боеприпасов гексоген не доводится до температурного плавления, так как при этом сильно повышается его чувствительность к удару и трению. Кроме этого гексоген не растворим в толуоле, нитрованием которого получают тротил. Все это приводит к тому, что линии ЯКР ядер азота в смеси тротил–гексоген не смещаются и не уширяются, как в чистом $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$.

Все линии ЯКР ^{14}N в гексогене от цилиндрического азота как линии ν_+ , ν_- , так и ν_0 имеют высокую интенсивность и при измерениях в обычной цилиндрической катушке их можно наблюдать без накопления.

Устройство для регистрации скрытых закладок взрывчатых веществ на основе ЯКР на ядрах азота ^{14}N является единственным устройством, обеспечивающим однозначную идентификацию взрывчатого вещества,

что отражено в авторских свидетельствах и публикациях [44–52]. Устройство спинного локатора ЯКР ^{14}N обсуждается также в [53], а локальный ЯКР ^{14}N , ^{81}Br , ^{127}I в больших объемах — в работах [54, 55].

Гексоген и большинство других взрывчатых веществ, в том числе широко распространенный тринитротолуол ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3$), содержат в своем составе нитрогруппы NO_2 . Детектировать сигналы от нитрогрупп значительно сложнее, чем от циклического азота. Ситуация осложняется еще больше при наличии в образце различных химически неэквивалентных ядер, а также из-за кристаллической неэквивалентности, которая приводит к мультиплетности линий (для тротила — 12 линий). Кроме всего этого, как уже отмечалось, NO_2 -группы в соединениях, входящих во взрывчатое вещество, могут, по-видимому, вращаться при комнатной температуре, уширяя линию ЯКР ^{14}N .

Положительным для практической реализации миноискателя по гексогену, кроме большой интенсивности линий от циклического азота, является очень слабая зависимость от температуры частоты линий ЯКР ^{14}N в этом взрывчатом веществе. Кроме того, как уже отмечалось, большой параметр асимметрии η градиента электрического поля в гексогене ($\sim 62\%$) приводит к тому, что линии ЯКР азота не уширяются в слабом постоянном магнитном поле. Это также благоприятствует наблюдению сигналов от взрывчатого вещества в реальных случаях.

Нами был изготовлен и испытан ЯКР-детектор мин в пластмассовом корпусе [56]. В основе детектора лежит когерентный импульсный ЯКР-спектрометр с мощностью облучающих импульсов до 1 кВт. Блок-схема устройства показана на рис. 10. Задающий генератор вырабатывает частоту 10384 кГц, стабилизируемую кварцем, с таким расчетом, чтобы после деления на 2 получить удобную для работы при комнатной температуре частоту ЯКР ^{14}N в гексогене $\nu_+ = 5192$ кГц. Программирующее устройство управляет работой всей установки: формирует повторяющуюся импульсную последовательность спин-локинга, стробирующие измерительные импульсы. Формирование радиочастотных импульсов цифровым способом осуществляется ключевым устройством. Для накопления сигнала применялась серия до 10^4 импульсов с расстройкой частоты заполнения относительно точного резонанса. Накопление сигнала осуществлялось с помощью компьютера. В выносном датчике, соединяющемся кабелем длиной 3 м с измерительным блоком, находились оконечный каскад

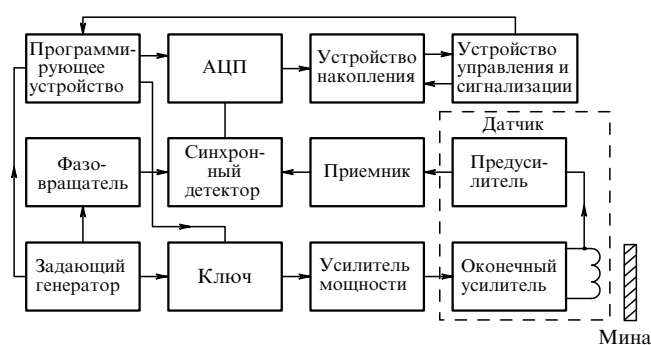


Рис. 10. Блок-схема ЯКР-детектора мин.

усилителя мощности, предусилитель приемника и поверхностная спиральная катушка диаметром 200 мм. Выносная головка была помещена в цилиндрический латунный экран диаметром 400 мм снизу, со стороны приемно-передающей катушки, закрытой пластиковой крышкой. Расстояние от поверхности катушки в экране до пластмассовой крышки (т.е. практически до поверхности земли) составляло 2 см, тем самым предотвращалось влияние возможных пьезорезонансов в частицах почвы.

Плоская спиральная поверхностная катушка, выполненная печатным способом из фольгированного стеклотекстолита, помещается над областью предполагаемого расположения мины. Из-за неоднородности радиочастотного поля такой катушки она принимает ЯКР-сигнал от участка взрывчатого вещества, ограниченного окружностью катушки и расстоянием от ее плоскости, примерно равным радиусу катушки [57]. Для повышения чувствительности с увеличением расстояния до взрывчатого вещества целесообразно увеличить диаметр плоской катушки, но это приводит к трудностям, связанным с изготовлением и настройкой больших ВЧ-катушек, а также с защитой их от помех.

Экспериментальные исследования выполнялись на противотанковых минах TS-2,5 и TS-6 итальянского производства, минах ТМ-62П2-2 и пластике ПВВ-4 отечественного производства. Исследования проводились на минах, зарытых в землю на разную глубину, с разными видами почвы и различной ее влажностью. Как и ожидалось, интенсивность и характер сигнала ЯКР ^{14}N не зависели от того, чем была покрыта мина: сухим, влажным грунтом или вообще слоем воды. Изменялась при этом, как и при изменении расстояния от катушки до почвы, лишь настройка резонансного контура датчика вследствие изменения емкости, входящей в контур. Это требовало лишь автоподстройки резонансной частоты контура датчика.

Испытания ЯКР-детектора, проведенные с итальянскими минами TS-2,5 и TS-6, показали высокую эффективность метода ЯКР для поиска гексогеносодержащих взрывчатых веществ в неметаллическом корпусе. Время обнаружения мины в почве на глубине 10 см с помощью вышеописанного устройства составило 10 с. При этом вероятность достоверного обнаружения, определенная из 150 измерений, $D = 0,97$. При использовании 4-канального устройства обследование 1 м^2 участка почвы на наличие таких мин занимало 20 с. Строго определенная частота сигнала, свойственная только этому типу взрывчатого вещества, и его релаксационные характеристики позволяют исключить ложные срабатывания устройства. Времена релаксации при температуре 300 К, определенные для линии гексогена с частотой $\nu_+ = 5192 \text{ кГц}$, принятой за рабочую, равны $T_2^* = 1,5 \text{ мс}$, $T_1 \sim 8 \text{ мс}$. Длительность облучающих радиочастотных импульсов в серии была равна 10 мкс. Оптимальная величина расстройки частоты ЯКР-спектрометра относительно рабочей резонансной линии, зависящая от уровня радиочастотного поля [38] в месте расположения взрывчатого вещества, была подобрана экспериментально и равнялась $\sim 1 \text{ кГц}$.

Изучение связи интенсивности сигнала ЯКР ^{14}N с расстройкой частоты резонанса $\Delta\nu$, радиусом облучающей поверхностной катушки R и расстоянием h до исследуемого образца позволили [58] разработать способ определения местонахождения взрывчатого веще-

ства и глубины его залегания, основанный на нахождении оптимальной расстройки частоты в сильной нерезонансной импульсной последовательности.

В работе [59] приведены результаты эксперимента с целью оптимизации многоимпульсных последовательностей SLSE и SORC. Получены сложные зависимости интенсивности сигнала ЯКР ^{14}N в гексогене и октогене от числа импульсов в последовательности, длительности импульсов, интервала между импульсами и расстройки частоты. Оптимальное число импульсов в последовательности SLSE для гексогена было равно 400, а оптимальный сигнал ЯКР ^{14}N получен для неожиданно коротких импульсов (0,3 мкс). Это значит, что параметры многоимпульсных последовательностей для увеличения чувствительности необходимо оптимизировать для каждого вещества.

2.3. ЯКР в кокаине, гидрохлориде кокаина, героине и кодеине. Метод ЯКР с большой катушкой

В работе [60] прямым методом ЯКР ^{14}N измерены частоты в кокаине при температурах 77 и 295 К ($\nu = 3,740 \pm 0,001 \text{ МГц}$, $\nu_+ = 3,829 \pm 0,001 \text{ МГц}$ и $\nu_- = 3,7176 \pm 0,0001 \text{ МГц}$, $\nu_+ = 3,8186 \pm 0,0001 \text{ МГц}$, соответственно). Для измерений использовался спектрометр с фурье-преобразованием с катушкой более 60 мм в диаметре и длительностью "90°-ного" импульса 10–30 мкс. Для устранения пьезорезонансов образец помещался в медный экран. Исследовался образец с примесями ($\sim 1\%$), содержащий 150 г вещества и очищенный путем рекристаллизации (12,9 г).

Для трех практически эквивалентных атомов азота в кокаине характерен малый параметр асимметрии ($\sim 4\%$). Линии ЯКР ^{14}N неочищенного образца были примерно в 3 раза шире (0,87 кГц) из-за беспорядочного распределения градиентов электрического поля на ядрах.

Кокаин представляет собой благоприятный образец с точки зрения его обнаружения прямым методом ЯКР ^{14}N . Чувствительность при его детектировании легко повышается увеличением числа сканирования (как корень квадратный из числа накоплений). Многоимпульсные последовательности (например, спин-локинг эхо), которые наиболее эффективны для интервалов $\tau \ll T_2$, для кокаина удовлетворяют этому условию и позволяют значительно повысить чувствительность.

ЯКР ^{35}Cl 60 г рекристаллизованного гидрохлорида кокаина дает при $T = 295 \text{ К}$ широкую резонансную линию ($\sim 20 \text{ кГц}$) на частоте $2,53 \pm 0,01 \text{ МГц}$ [60]. ЯКР на изотопе ^{37}Cl в этом соединении прямым методом наблюдать не удалось. Даже минимально короткие интервалы между импульсами не позволяют здесь использовать многоимпульсные последовательности для увеличения чувствительности.

ЯКР ^{14}N в кокаине ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$) впервые исследован в работах [12, 39]. Поскольку внешнее магнитное поле уширяет линию ЯКР, то для кокаина наблюдалась одна широкая линия ^{14}N (совпадение с частотой протонов в кокаине) $\nu_{\pm} = 4260 \text{ кГц}$ при значении параметра $R = 1,6$. Здесь

$$R = \frac{4\mu B_0}{eQq_{zz}},$$

где μ — магнитный момент ядра, B_0 — индукция внешнего магнитного поля, eQq_{zz} — константа квадр-

польного взаимодействия. Спектр двойного ядерного квадрупольного резонанса на ядрах ^{14}N в кокаине при $T = 295\text{ K}$ приведен на рис. 11. Для обработки результатов измерений методом ДЯКР с учетом поправки на постоянное магнитное поле использовалась компьютерная программа [61]. Если учесть поправку на магнитное поле для кокаина (1040 Гс), то данные результаты совпадают с измерениями, выполненными позже прямым методом ЯКР ^{14}N [60].

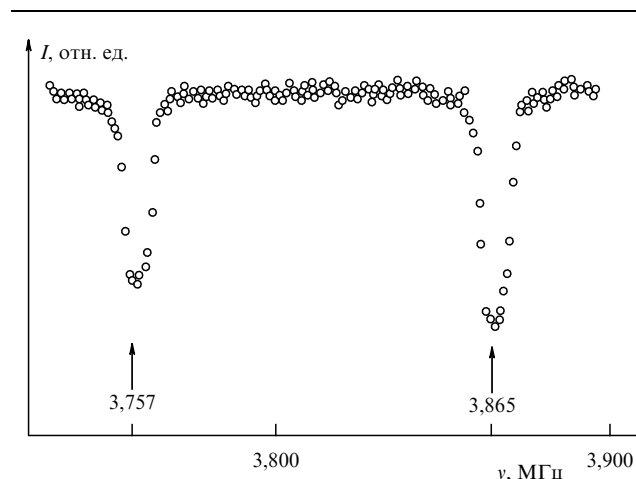


Рис. 11. ДЯКР ^{14}N в кокаине.

Для гидрохлорида кокаина кросс-релаксационная спектроскопия ЯКР ^{14}N дает при комнатной температуре частоты $\nu_+^{\text{H}} = 1384\text{ кГц}$ ($R = 1,63$) и $\nu_-^{\text{H}} = 752\text{ кГц}$ ($R = 1,3$). При компьютерной экстраполяции на нулевое магнитное поле получены частоты $\nu_+ = 961\text{ кГц}$, $\nu_- = 806\text{ кГц}$, что соответствует $eQq_{zz} = 1178\text{ кГц}$ и $\eta = 0,263$.

Частоты ЯКР ^{14}N в героине при $T = 295\text{ K}$ оказались равными $\nu_+ = 4026\text{ кГц}$ и $\nu_- = 3950\text{ кГц}$, что дает спектральные параметры $eQq_{zz} = 5,31\text{ МГц}$, $\eta = 0,028$.

Наиболее слабый сигнал ЯКР ^{14}N наблюдался в кодеине, где процентное содержание азота в молекуле низкое. Частота в магнитном поле здесь близка к кокаину (4,20 МГц) и благоприятна для обнаружения. Результаты исследования ЯКР ^{14}N в наркотических веществах приведены в табл. 3.

Прямой метод ЯКР является пригодным и для детектирования ядер ^{14}N в большом образце с использованием большой катушки объемом примерно 300 л [62]. Такой метод также может давать достоверную информацию о ширинах линий и временах спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной релаксации (T_1) ядер ^{14}N и позволяет исследовать влияние на эти параметры примесей в образце.

Измеренные частоты ЯКР для чистых наркотиков и для их солей существенно различаются. Так, для кокаина константа квадрупольного взаимодействия $eQq_{zz} = 5,046\text{ МГц}$ и параметр асимметрии тензора ГЭП $\eta = 0,039$ (при температуре $T = 295\text{ K}$), а в гидрохлориде кокаина $eQq_{zz} = 1,178\text{ МГц}$ и $\eta = 0,263$. Следовательно, при образовании солей каких-либо кислот частота ЯКР ^{14}N снижается в 4 раза, а параметр асимметрии увеличивается в 6 раз. Такое резкое увеличение параметров ЯКР может быть связано с тем, что молекула чистого

Таблица 3. ЯКР ^{14}N в некоторых наркотических веществах при $T = 295\text{ K}$

Соединение	ν_+ , кГц	ν_- , кГц	eQq_{zz} , кГц	η
$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (кокаин)	3865	3757	5081	0,043
$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{Cl}$ (хлорид кокаина)	960	809	1178	0,263
$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_5$ (героин)	4026	3950	5031	0,028
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (кодеин)	4028	3980	—	0,02
Гашиш	Серия линий	—	—	—
Опиум	3000 ÷ 4000		—	—
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ (кодеин-фосфат)	1017	785	1200	0,35

наркотика конформируется из одного хирального состояния в другое. Дело в том, что молекулы морфина, кокаина, кодеина и других наркотиков не являются плоскими, и они могут существовать в виде пары энантиомеров. В таких соединениях четыре различных атома или функциональные группы размещаются вокруг центрального sp^3 -гибридизованного атома. Таким центром является азот и связанные с ним химические группы. В чистых наркотиках атом азота трехвалентен. Реакция солеобразования заключается в переносе протона от кислоты к основанию, т.е. в данных соединениях протон переносится к азоту. Для солеобразования необходимо, чтобы азот стал пятивалентным, к нему присоединяются атомы хлора и водорода. Структура молекулы кокаина, имеющего формулу $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, соответствует конформации "кресло". После образования гидрохлорида (хлорида) кокаина $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ молекула кокаина, очевидно, переходит в конформацию "ванны".

Молекулы морфина и кодеина существуют в конформации "ванна". Хиральным центром здесь являются связанные углерод, азот и группа CH_3 и имеет место sp^3 -гибридизация.

При образовании кодеин-фосфата $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \times \text{H}_3\text{PO}_4$ азот становится пятивалентным и присоединяет О и Н. Вероятно, молекула переходит в конформацию "кресло".

Проверить это предположение удалось с помощью метода Гофмана МО ЛКАО. В расчете использовались 28 π -электронов в кокаине и 32 — в хлориде кокаина. Параметры гетероатомов (Cl, O, N) вычислялись из спектроскопических экспериментальных данных. Расчеты позволили определить параметр асимметрии η для молекул кокаина, кодеина и их солей:

$$\eta = \frac{3}{2} \frac{eQq_0}{eQq_{zz}} \rho,$$

где $eQq_0 = 8400\text{ МГц}$ — константа квадрупольного взаимодействия на один несбалансированный р-электрон атома азота, ρ — дефект π -электронов, который

вычисляется по формуле:

$$\rho = 2 \sum_i C_i^2.$$

Здесь суммирование проводится по незаполненным молекулярным орбиталям i , C_i — коэффициенты волновых функций атома азота для незаполненных уровней.

Отношение параметров асимметрии в хлориде кокаина и кокаине получилось равным четырем, а отношение параметров асимметрии кодеин-фосфата и кодеина — десяти. Таким образом, результаты расчетов оказались близкими к экспериментальным. Следовательно, переход "ванна-кресло" правильно объясняет экспериментальные результаты.

Учитывая, что при переходе "ванна-кресло" частота ЯКР становится меньше 1 МГц, можно сделать вывод, что прямой импульсный метод обнаружения этих наркотиков вызовет затруднения, и для разработки устройств контроля целесообразно использовать метод кросс-релаксации и ДЯКР.

Поскольку частоты ЯКР наркотических и взрывчатых веществ можно разбить на 2 группы (тротил и соли кислот наркотиков с частотами около 1 МГц, а также кокаин, героин, кодеин, гексоген, опий с частотами 3,4–4,0 МГц), то возможно использование двухканальной схемы [63, 64]. Большая катушка датчика позволит при использовании движущейся ленты транспортера быстро обнаружить эти соединения в багаже. Использование открытых контуров в данном случае не оправдано, так как резко ограничивает контролируемый объем и снижает чувствительность метода.

Узкая полоса частот, в которой расположены ЯКР ^{14}N основных взрывчатых и наркотических веществ, позволяет использовать один и тот же радиочастотный тракт установки (рис. 12) для возбуждения резонансов по программе с разделением времени [65, 66] (рис. 13).

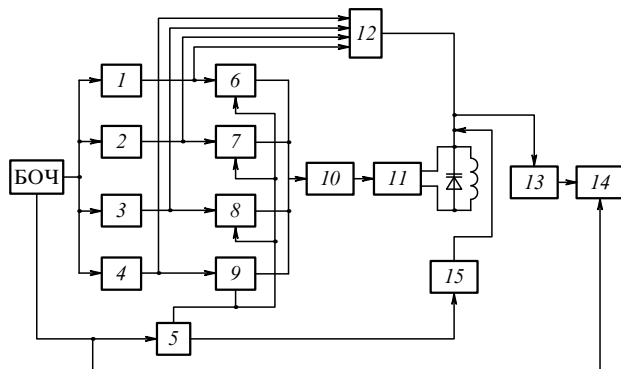


Рис. 12. Блок-схема установки для контроля багажа на кокаин, героин, гексоген, октоген: 1–4 — синтезаторы частот, 5 — программатор, 6–9 — ключи, 10 — схема ИЛИ, 11 — усилитель мощности, 12 — схема задержки, 13 — приемник, 14 — регистрирующая схема, 15 — переключатель шунтов и варикапов.

Имеются сообщения, что фирма Quantum Magnetics (США) начала производить ЯКР-приборы с объемом катушки 170 л для обнаружения наркотических и взрывчатых веществ в замороженных рыбопродуктах. Спектрометр ЯКР с большой катушкой для детектирования взрывчатых веществ в почтовых пакетах описан в [67].

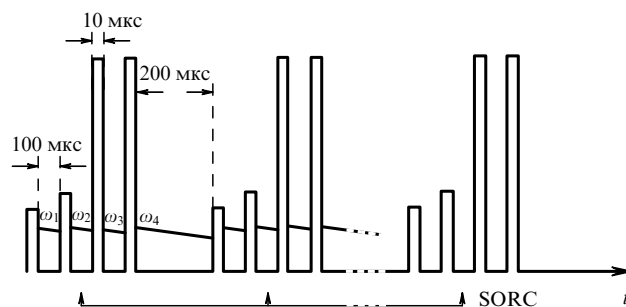


Рис. 13. Временная диаграмма детектирования четырех веществ при таможенном контроле: ω_1 — гексоген, ω_2 — октоген, ω_3 — кокаин, ω_4 — героин.

3. Двойной ЯКР – ЯМР-резонанс кодеин-фосфата, опия, гашиша

Метод двойного ядерного квадрупольного резонанса обычно используется в тех случаях, когда чувствительность прямых методов ЯКР оказывается недостаточной из-за расположения линий поглощения в области низких частот (~ 1 МГц) или малой концентрации квадрупольных ядер в изучаемом соединении [68, 69]. Все разновидности двойного резонанса предполагают наличие в образце двух различных спиновых подсистем, связанных между собой диполь-дипольными взаимодействиями: подсистемы спинов A (с сильным сигналом ядерного резонанса) и подсистемы B (исследуемых ядер). Слабый сигнал ядер B наблюдают косвенно по изменению резонансного сигнала спинов A . Разнообразные методики ДЯКР отличаются друг от друга, главным образом, условиями, в которых протекает энергетический обмен между подсистемами. ДЯКР в слабом магнитном поле является наиболее универсальным, поскольку позволяет с высокой эффективностью исследовать как полупрочные, так и целочисленные спины в поликристаллических образцах.

Данная методика и применялась нами для регистрации линий поглощения ^{14}N при исследовании наркотических соединений. В отличие от других методик ДЯКР, чувствительность которых мала для целочисленных спинов, в данном методе используется увеличение связи подсистем A и B в некотором промежуточном магнитном поле $B_0 \gg B_{\text{лок}}$, где $B_{\text{лок}}$ — уровень внутренних локальных полей образца [38].

Экспериментальный цикл осуществляется следующим образом. Образец помещается в сильное постоянное магнитное поле B_0 , где спины A (в нашем случае протоны) намагничиваются до своего стационарного значения. Затем образец механически путем выводится из зазора магнита так, чтобы энтропия системы A сохранялась прежней, в область нулевого магнитного поля, где образец подвергается радиочастотному насыщению. После этого образец возвращается в поле B_0 и 90° -ым импульсом измеряется сигнал на частоте ЯМР протонов. Уменьшение амплитуды сигнала индукции A -спинов свидетельствует о поглощении энергии радиочастотного поля квадрупольными ядрами B . Такой процесс кратковременного (по отношению к времени спин-решеточной релаксации A -системы T_{1A}) изменения внешнего магнитного поля B_0 называется адиабатическим переманчиванием образца. Контакт A - и B -

спинов происходит при совпадении зеемановского расщепления протонной подсистемы с одной из квадрупольных частот $\omega'_B = \gamma_A B'_0 = \omega'_A$. Выравнивание энергетических уровней подсистем вызывает их тепловой обмен за счет переходов, индуцированных диполь-дипольными взаимодействиями. Кросс-релаксация (рис. 14) происходит при выполнении условия связи $\omega'_A \approx \omega'_B$ в течение времени $\tau_{кр}$. Поскольку скорость адиабатического переключения магнитного поля B_0 должна удовлетворять выражению $dB_0/dt \ll \gamma_A B_{лок}$, то предельное значение $\tau_{кр}$ ограничено фактором $\Delta\omega_A/\omega_{A0}$, где $\omega_{A0} = \gamma_A B_0$. Возможна также кратная кросс-релаксация при $n\omega'_B \cong m\omega'_A$, где n и m — целые числа, но вероятность такого процесса значительно меньше. При $n = m = 1$ получаем $\tau_{кр} \approx \Delta t (\Delta\omega_A/\omega_{A0})$, где Δt — время уменьшения частоты ω_{A0} до величины $\omega_d = \gamma_A B_{лок}$, соответствующей частоте магнитных дипольных взаимодействий. Пересечение уровней вызывает выравнивание спиновых температур подсистем A и B . При больших временах релаксации T_{1A} , T_{1B} протонов и квадрупольных ядер процесс пересечения уровней можно повторять многократно за один цикл перестройки частоты ω_B , которой в нулевом поле насыщается B -подсистема. Для этого промежуточное поле B_0 накладывалось в виде меандра с частотой около 10 МГц так, чтобы выполнялось условие $\omega_0 \approx \gamma_A (B_0^2 + B_{лок}^2)^{1/2}$, а облучение B -подсистемы радиочастотным полем B_{1B} проводилось в полях $B_{лок}$ во избежание уширения линий ω_B и снижения разрешающей способности метода.

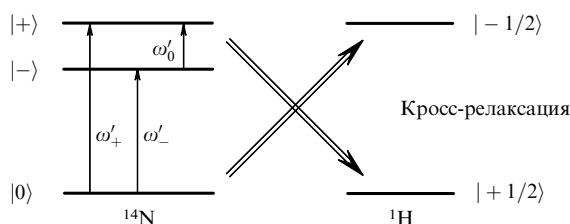


Рис. 14. Диаграмма энергетических уровней квадрупольных спинов ^{14}N ($I = 1$) и протонов ^1H ($I = 1/2$) в магнитном поле $B'_0 = \omega'_+/ \gamma_A$.

Чувствительность метода определяется выражением: $S_B = S_A(\Delta M/M_0)$ (где ΔM — изменение остаточной протонной намагниченности в конце экспериментального цикла, M_0 — ее стационарное значение) и обычно на два-три порядка превосходит чувствительность прямого метода ЯКР. Причем величина S_B практически не изменяется с уменьшением детектируемой частоты вплоть до очень низких значений ω_B . Это позволяет использовать двойной резонанс с пересечением уровней (ДРПУ) для исследования квадрупольных ядер в кодеин-фосфате, опиоиде, гашише. Фактически чувствительность S_B зависит от соотношения величин T_{1B} , T_{1d} и отношения концентраций n_B/n_A (здесь T_{1d} — время спин-решеточной релаксации подсистемы A в локальном поле) и максимальна при $T_{1B} \gg \tau_{обл}$, $T_{1d} \ll \tau_{обл}$, а минимальна при $T_{1B} \ll \tau_{обл}$, где $\tau_{обл}$ — время радиочастотного облучения квадрупольной системы.

Разрешающая способность метода определяется шириной резонансной линии $\Delta\omega_B$ при соответствующем уровне радиочастотного облучения в нулевом внешнем магнитном поле.

Для продления теплового контакта подсистем A и B образец выдерживали в течение времени $\Delta t \approx (3 \div 5)T_{AB}$ в постоянном магнитном поле $B'_0 = \omega_B/\gamma_A$ при каждом перемагничивании образца. Индукция поля B_0 перемагничивалась синхронно с частотой ω_B облучения ЯКР-системы. Практически такая методика реализована с помощью дополнительного соленоида, внутри которого проходит образец во время механического перемещения его из поля B_0 в нулевое поле.

Время T_{1A} сложным образом зависит от температуры, поэтому для каждого конкретного образца выполнялось предварительное исследование на предмет его минимизации для выбора удобной длительности цикла ДРПУ. Оптимальным выбиралось соотношение $t_c \approx 3T_{1A}$. Вместе с тем время спин-решеточной релаксации в нулевом внешнем магнитном поле T_{1d} при выбранной рабочей температуре не должно быть слишком малым. Если $T_{1d} \leq \Delta t$ — времени переключения магнитного поля B_0 при адиабатическом перемагничивании, то ДЯКР невозможен.

Времена T_{1A} измеряли методом насыщения и в исследуемых образцах при комнатной температуре они составили: в кокаине — 18 с, в гашише — 8 с, в фосфате кодеина — 3 с. Значения T_{1d} определялись на основе измерения зависимости амплитуд сигналов индукции от времени пребывания образца в нулевом поле без облучения. Для наркотических соединений получены следующие значения T_{1d} при комнатной температуре: для кокаина — 1,6 с, для гашиша — 3 с, для кодеин-фосфата — 1,8 с. Точность последних измерений была не высокой из-за влияния на намагниченность эффекта пересечения уровней, поэтому результат носит оценочный характер. Данные по измеренным временам релаксации свидетельствуют о возможности наблюдения сигналов ДЯКР в данных образцах при комнатной температуре.

Количество вещества, от которого наблюдался сигнал ДЯКР, ограничивалось контейнером с внутренним диаметром 8 мм и объемом — 2 см³, который перемещался внутри облучающих катушек в постоянном магнитном поле $B_0 = 0,47$ Тл и $B_0 = 0$. Вес исследуемого образца ~ 2 г.

В кокаине сигналы ЯКР ^{14}N детектировались с отношением сигнал/шум, равным 6 (после пяти накоплений), что позволило без труда записать спектр (см. рис. 11) В кодеин-фосфате зарегистрированы две линии ЯКР ^{14}N , расположенные в низкочастотной области (рис. 15). Применение промежуточного магнитного поля B'_0 для продления теплового контакта позволило выполнить запись спектра после пяти накоплений.

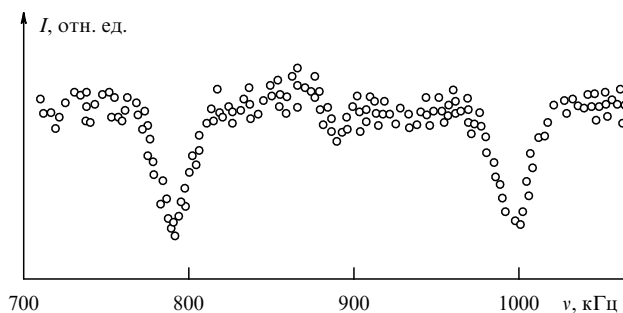


Рис. 15. ДЯКР ^{14}N в кодеин-фосфате.

В гашише, представляющем собой технологическую смесь, на участке спектра 3,0–5,0 МГц наблюдалось 5 пар линий с отношением сигнал/шум, равным 2 (после шести накоплений), которые принадлежат, очевидно, атомам азота в различных компонентах (рис. 16). Поиск линий в более низкочастотной области нами не проводился, так как низкая интенсивность регистрируемых ЯКР-сигналов и трудность их идентификации ввиду отсутствия обширного банка данных по частотам ЯКР делают такую задачу для данной технологической смеси проблематичной.

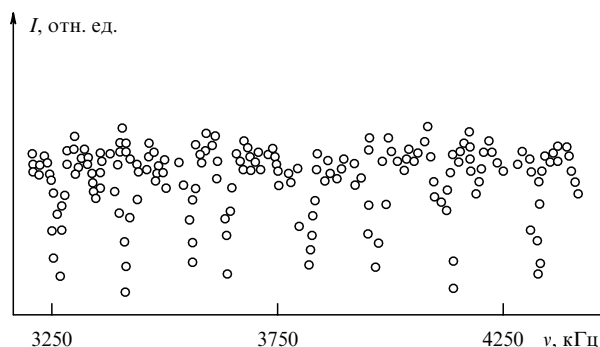


Рис. 16. Спектр ДЯКР ^{14}N гашиша в высокочастотной области.

Спектры ЯКР ^{14}N в технологических смесях тринитротолуола, опия и гашиша впервые были измерены в [70, 71]. Анализ технологической смеси тринитротолуола по компьютерному банку данных ЯКР приведен в [63, 72]. Разработанный программный комплекс кроме собственно банка данных ЯКР включает в себя вычисление резонансных полей для основных взрывчатых и наркотических веществ, параметров асимметрии, определение оптимальных условий наблюдения локального ЯКР.

4. Кросс-релаксационная спектроскопия взрывчатых веществ

Для повышения чувствительности детектирования сигналов ЯКР ^{14}N от NO_2 -групп взрывчатых веществ успешно применяется методика кросс-релаксационной спектроскопии [73, 74]. Этот метод, правда, приводит к уширению линии ЯКР азота за счет присутствия магнитного поля, а также к повышению гармоник основной частоты. Однако для решения задачи обнаружения веществ, содержащих NO_2 -группы, второе обстоятельство не создает серьезных препятствий. Преимуществом метода двойного резонанса с кросс-релаксацией является возможность работы при комнатной температуре и без применения радиочастотного облучения квадрупольной системы. Кросс-релаксационная линия спектра ЯКР регистрируется медленным изменением слабого магнитного поля.

Интерес представляет создание универсального устройства на основе кросс-релаксационного метода, ведущего одновременно поиск сразу нескольких основных видов взрывчатых веществ в неметаллическом контейнере. Этого можно достичь, если в кросс-релаксационном спектре ЯКР ^{14}N магнитное поле магнита менять по специальной программе таким образом, что за один цикл измерения условия кросс-релаксации соз-

даются поочередно для линий ν_+ , ν_- и ν_0 спектров ЯКР азота нескольких основных взрывчатых веществ. Это можно сделать без потери чувствительности, если время спин-решеточной релаксации протонной системы в постоянном магнитном поле ($T_{1d} \sim 10$ с) является большим. Время T_{1d} в нулевом магнитном поле составляет примерно 0,2 с. Для большего разрушения намагниченности протонной системы при контакте с квадрупольной спин-системой, а значит и повышения чувствительности, в тротиле (шесть пар линий) магнитное поле в процессе измерения можно менять так, чтобы пересечение уровней осуществить для всех линий ν_+ и ν_- тротила. Здесь за один цикл измерения условия кросс-релаксации выполняются не для одной линии ЯКР, а поочередно для нескольких линий разных взрывчатых веществ сразу. Чтобы уменьшить число "ступенек" магнитного поля за цикл измерения, можно поиск взрывчатых веществ вести только по линиям ν_- , сдвиг и уширение которых в постоянном магнитном поле является наименьшим [75].

Детектор взрывчатых веществ [76] содержит импульсный ЯМР-спектрометр на протонах $^1\text{H}^1$ с рабочей частотой в поле $B_0 = 587$ Гс, равной 2,5 МГц (рис. 17). Сущность метода поясняется рис. 18, где показана временная диаграмма измерения поля в кросс-релаксационном спектрометре. Исследуемый на взрывчатые

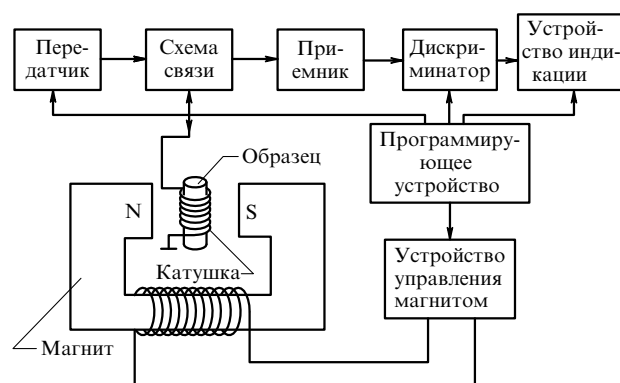


Рис. 17. Блок-схема кросс-релаксационного детектора взрывчатых веществ [76].

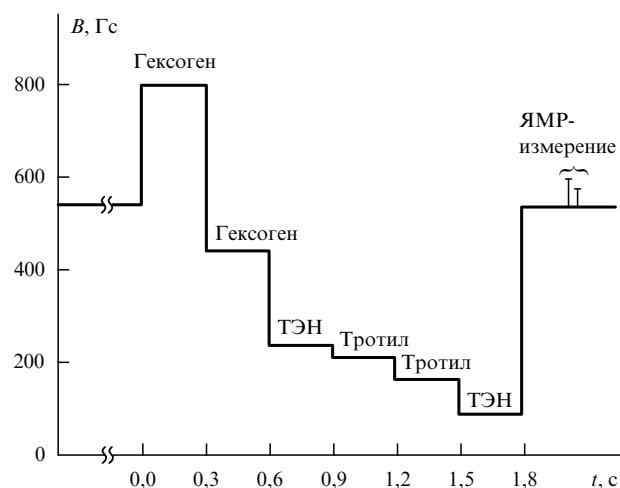


Рис. 18. Временная диаграмма изменения магнитного поля в кросс-релаксационном спектрометре [76].

Беспрецедентная чувствительность сквида при измерении магнитных полей (порядка $1 \text{ фТл} = 10^{-15} \text{ Тл}$) приводит к тому, что низкочастотные флуктуации в земном магнитном поле оказываются обычно на несколько порядков выше. Для защиты от радиопомех и полей другого происхождения необходима надежная экранировка. Трудности практической реализации, таким образом, связаны с регистрацией прежде всего внешних помех, которые сопровождают измерения с помощью высокочувствительного детектора. Вместе с тем прямые наблюдения компоненты намагниченности образца в нулевом поле посредством сквида [78, 79, 81] оказались успешными.

Для защиты сквида и уменьшения "звона" контура после действия радиочастотного импульса используется выключатель добротности (спойлер), состоящий из 20 переходов Джозефсона. Критический ток каждого перехода составляет $\sim 4 \text{ мкА}$ и его можно варьировать наложением слабого постоянного магнитного поля (экранированного от образца), действующего параллельно поверхности пленок спойлера. Добротность контура при выключенном спойлере $Q = 2500$, при включенном — $Q = 0,5$.

Стационарный спектрометр со сквидом [60] применяемый для детектирования ЯКР ^{14}N в наркотиках, не детектирует переходы азота прямо. Эксперимент ставился в слабом магнитном поле и детектирование ведется косвенно через протоны, связанные с ядром азота дипольным взаимодействием. Диапазон частот в 250 кГц сканировался за $100\text{--}250 \text{ с}$. Насыщение одного или двух переходов азота использовалось для увеличения интенсивности сигнала и соотношения линий к одному эквивалентному положению ядра азота.

Рисунок 20 иллюстрирует спектр ЯКР ^{14}N при $4,2 \text{ К}$, полученный от 144 мг очищенного (нерекристаллизованного) гидрохлорида кокаина с помощью сквида [60].

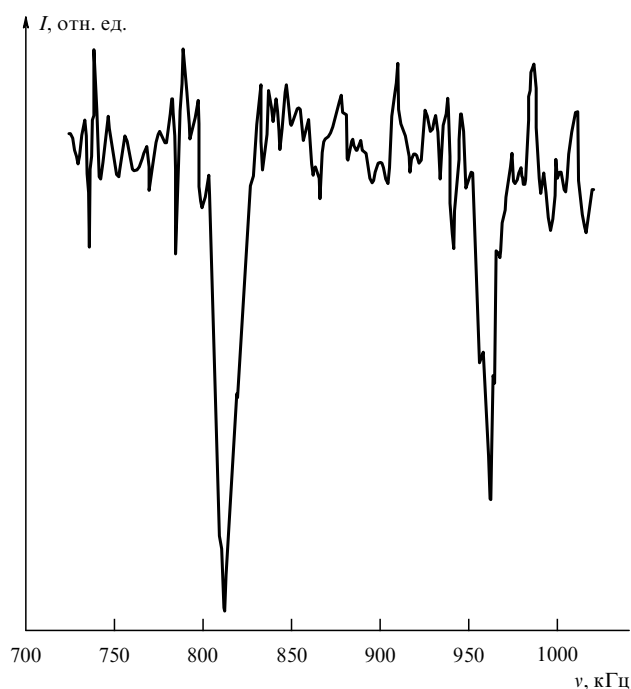


Рис. 20. ЯКР ^{14}N от 144 мг гидрохлорида кокаина при $T = 4,2 \text{ К}$, полученный с помощью сквида [60].

В этом образце обнаружена интересная зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ^{14}N от температуры: T_1 уменьшается с понижением температуры от комнатной до 77 К .

6. Заключение

Наиболее предпочтительным для обнаружения наркотиков является метод кросс-релаксационной спектроскопии. Дальнейшие разработки могут привести и к применению обычного локального ЯКР для сравнительно больших образцов ($60\text{--}200 \text{ г}$) с временем обнаружения $\sim 10 \text{ с}$ на расстояниях $10\text{--}15 \text{ см}$, но пока таких экспериментальных данных для наркотиков нет (в отличие от взрывчатых веществ). Идентификация смесей типа гашиш и опиум потребует больших количеств вещества и значительного числа накоплений, что удлиняет время эксперимента и представляется нам проблематичной. Контроль багажа на кокаин, героин, кодеин можно осуществлять с помощью большой катушки как в прямом, так и в кросс-релаксационном методе. Оценки для дистанционного метода обнаружения наркотических веществ довольно пессимистические, с взрывчатыми веществами положение намного лучше.

Первое поколение изобретений для обнаружения взрывчатых веществ уже находит практическое применение при создании приборов контроля. Чувствительность таких устройств и их достоинства привлекают службы безопасности. Дальнейшее увеличение чувствительности обнаружения может быть связано с применением сквид-детекторов, имеющих преимущество перед фарадеевскими датчиками в области частот ниже 1 МГц . Исследования в этом направлении уже позволили фирме Quantum Magnetics создать для рынка первый прибор для обнаружения пластиковой взрывчатки и наркотиков в почтовых посылках и авиабагажах. Метод ЯКР, как следует из его природы, не будет иметь конкурентов при создании средств контроля взрывчатых и наркотических веществ.

Список литературы

1. Das T P, Hahn E L *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*. — *Solid State Physics. Suppl. 1* (New York: Academ. Press, 1958)
2. Lucken E A *Nuclear Quadrupole Coupling Constants* (New York: Academic Press, 1969)
3. Семин Г К, Бабушкина Т А, Якобсон Г Г *Применение ЯКР в химии* (Л.: Химия, 1972)
4. Гречишкин В С *Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах* (М.: Наука, 1973)
5. Сафин И А, Осокин Д Я *Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота* (М.: Наука, 1977)
6. Subbarao S N, Sauer E G, Bray P J *Phys. Lett A* **42** 461 (1973)
7. Subbarao S N, Bray P J *J. Chem. Phys.* **67** (9) 3947 (1977)
8. Klainer S M et al. *Fourier, Hadamard and Hilbert Transform in Chemistry* (New York: Plenum, 1982) p. 147
9. Баличева Т Г, Дресвянкин Б В, Гречишкин В С *ТЭХ* **11** (2) 276 (1975)
10. Анферова С В, Анферов В П, Гречишкин В С *ТЭХ* (2) 237 (1985)
11. Grechishkin V S *Appl. Phys. A* **55** 505 (1992)
12. Grechishkin V S *Appl. Phys. A* **58** 63 (1994)
13. Buess M L, Garroway A N, Miller J B J. *Magn. Reson.* **92** 348 (1991)
14. Tokita J, Maruizumi T, Mitsni Y *Abstract 32 nd Experiment NMR Conf.* (St Louis MO, 1991) p. 115
15. Marino R A, Connors R F J. *Mol. Struct.* **111** 323 (1983)
16. Камлет М, в кн.: *Детонация и взрывчатые вещества* (М.: Мир, 1981) с. 142

17. Hirschfeld T, Klainer S M J. *Mol. Struct.* **58** 63 (1980)
18. Анферов В П, Гречишкин В С, Михальков В М *Изв. АН СССР. Сер. Физика* **45** (3) 558 (1981)
19. Анферов В П, Гречишкин В С А.с. 3210477/24-25 (СССР) МКИ G01N24/00 от 10.11.84
20. Matsui S, Kose K, Jnoye T J. *Magn. Reson.* **88** (1) 186 (1990)
21. Zax D B et al. *J. Chem. Phys.* **83** (10) 4877 (1985)
22. Anferov V P et al. *10th Int. Symp. on Nuclear Quadrupole Resonance spectroscopy. Abstracts* (Japan, Takayama, 1989, 5-P2)
23. Гречишкин В С, Бодня А В А.с. 314657 (СССР) МКИ G01N24/00 от 01.06.90
24. Гречишкин В С, Бодня А В А.с. 314658 (СССР) МКИ G01N24/00 от 01.07.90
25. Гречишкин В С, Гречишкина Р В, Старовойтова О В *ЖФХ* **58** (3) 770 (1989)
26. Гречишкин В С, Златогорский М Л *ЖСХ* (6) 135 (1990)
27. Гречишкин В С *ЖСХ* (4) 171 (1991)
28. Гречишкин В С *Изв. вузов. Физика* (7) 62 (1992)
29. Гречишкин В С *ЖСХ* (5) 140 (1992)
30. Гречишкин В С *Изв. вузов. Физика* (9) 126 (1991)
31. Синявский Н Я, Гречишкин В С А.с. 4904088, МКИ G01N24/00 от 07.04.93, Бюл. № 13
32. Marino R A, Klainer S M J. *Chem. Phys.* **67** 3388 (1977)
33. Sinjavsky N Ja, Grechishkin V S *IX Symp. on Organic Crystal Chemistry* (Poznan-Rydzyzna, Poland, Collected abstracts, 1994) p. 111
34. Grechishkin V S, Sinjavsky N Ja Z. *Naturforsch. A* **47A** 430 (1992)
35. Landers A G, Brill T B, Marino R A J. *Phys. Chem.* **85** 2618 (1981)
36. Karpowicz R J, Brill T B J. *Chem. Phys.* **87** (12) 2109 (1983)
37. Гречишкин В С и др. *Изв. вузов. Физика* (8) 39 (1988)
38. Анферов В П, Гречишкин В С, Синявский Н Я *Ядерный спиновый резонанс. Новые методы* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1990)
39. Гречишкин В С, Мозжухин Г В *Изв. вузов. Физика* (2) 118 (1991)
40. Анферов В П, Кузнецов В Г, Синявский Н Я А.с. 305856 (СССР) МКИ G01N24/00 от 01.31.89
41. Гречишкин В С, Синявский Н Я *УФН* **163** 195 (1993)
42. Гречишкин В С, Мозжухин Г В, Бодня А В Деп. в ВИНТИ, 17.06.88 № 4791-B88
43. Гречишкин В С, Шпилевой А А, Мозжухин Г В Деп. в ВИНТИ, 26.06.89 № 4194-B89
44. Гречишкин В С и др. *Оборонная техника* (3) 141 (1986)
45. Анферов В П *Оборонная техника* (7) 16 (1986)
46. Гречишкин В С, Анферов В П, Беляков А В А.с. 227392 (СССР) МКИ G01N24/00 от 01.10.85
47. Гречишкин В С и др. А.с. 265382 (СССР) МКИ G01N24/10 от 01.12.87
48. Гречишкин В С, Анферов В П, Беляков А В А.с. 242163 (СССР) МКИ G01N24/00 от 01.09.86
49. Гречишкин В С, Рудаков Т Н, Ганопольский В Б А.с. 274627 (СССР) МКИ G01N24/00 от 03.05.88
50. Рудаков Т Н, Гречишкин В С, Беляков А В А.с. 303327 (СССР) МКИ G01N24/00 от 01.11.89
51. Гречишкин В С, Мозжухин Г В А.с. 1303915 (СССР) МКИ G01N24/00 от 13.03.85
52. Беляков А.В., Гречишкин В С, Рудаков Т Н А.с. 303327 (СССР) МКИ G01N24/10 от 01.03.88
53. Гречишкин В С, Кутаева И Р *Изв. вузов. Физика* (8) 120 (1991)
54. Гречишкин В С, Гречишкина Р В *Изв. вузов. Физика* (10) 125 (1992)
55. Гречишкин В С, Гречишкина Р В, Гушин С И *Изв. вузов. Физика* (5) 121 (1993)
56. Гречишкин В С, Синявский Н Я, Мозжухин Г В *Изв. вузов. Физика* (7) 58 (1992)
57. Гречишкин В С, Шпилевой А А, Синявский Н Я Деп. в ВИНТИ, 19.01.89, № 433-B89
58. Анферов В П и др. А.с. 278728 (СССР) МКИ G01N24/00 от 14.09.87
59. Ostafin M, Latosinska J, Nogai B *27 Ogołnopolskie Seminarium NMR, IFJ, Raport NR 1717/PL* (Krakow, 1994) s. 121
60. Yesinowski J P, Buess M L, Garroway A N *Analytical Chemistry* **67** (13) 2256 (1995)
61. Гречишкин В С, Кутаева И Р *Изв. вузов. Физика* (8) 120 (1991)
62. Buess M L et al. *Advances in Analysis and Detection of Explosives* (Ed. J Yinon) (Dordrecht: Kluwer Press, 1993) p. 361
63. Гречишкин В С *Изв. вузов. Физика* (5) 127 (1995)
64. Гречишкин В С, Бодня А В А.с. 316219 (СССР) МКИ G01N24/10 от 12.09.89
65. Азизов Э О и др. *Изв. АН СССР. Сер. Физика* **42** (10) 2182 (1978)
66. Азизов Э О и др. А.с. 748225 (СССР) МКИ G01N24/10 от 21.03.80
67. Гречишкин В С и др. *Применение ЯМР в народном хозяйстве Ч. 1* (Казань: КГУ, 1988) с. 71
68. Гречишкин В С, Шпилевой А А *УФН* **166** (7) 763 (1996)
69. Grechishkin V S, Anferov V P, Sinjavsky N Ja *Adv. Nucl. Quadrupole Resonance* **5** 1 (1983)
70. Гречишкин В С *Изв. вузов. Физика* (12) 99 (1994)
71. Гречишкин В С *Изв. вузов. Физика* (10) 125 (1995)
72. Grechishkin V S, Grechishkina R V, Nogaj B *16th Conf. RAMIS-95* (Poznan, 1995) p. 108
73. Noak F *Progress in NMR spectroscopy* **18** 171 (1986)
74. Grechishkin V S, Anferov V P *Adv. Nucl. Quadrupole Resonance* **4** 71 (1980)
75. Гречишкин В С, Шпилевой А А, Рудаков Т Н Деп. в ВИНТИ, № 5226-B90, 1990
76. Rollwitz W L, King J D, Matzkanin G A UK Patent Application GB 2057135A, INT CL³ G01N24/08, № 7929213, publ. 25.03.81
77. Romani G L, Williamson S J, Kaufman L *Rev. Sci. Instrum.* **53** 1815 (1982)
78. Friedman L J et al. *Rev. Sci. Instrum.* **57** 410 (1986)
79. Hilbert et al. *C Appl. Phys. Lett.* **47** (1) 637 (1985)
80. Ehnholm G I et al. *Gryogenics* **19** 673 (1979)
81. Sleator T et al. *Phys. Rev. B* **36** 1969 (1987)

New technologies: nuclear quadrupolar resonance as an explosive and drug detection technique

V.S. Grechishkin, N.Y. Sinyavskii

Kaliningrad State University
ul. Nevskogo 14, 23041 Kaliningrad region, Russia
Tel. (0112) 46-98-05
Fax (0112) 46-58-13
E-mail: uni@kalcniit.koenig.su

Possibilities for detecting nuclear quadrupolar resonance (NQR) signals in explosives and drugs are considered. Direct and indirect NQR detection techniques for searching substances are described and potentials of various experimental methods compared.

PACS: numbers: **76.60.-k**, 76.60.Gv, 76.70.Fz, **81.70.-q**

Bibliography — 81 references

Received 19 November 1996, revised 12 December 1996