

УДК 543.442
 © 1990

ИМПУЛЬСНЫЙ КОНТАКТ МЕЖДУ СПИН-СИСТЕМАМИ ЯДЕР АЗОТА И ВОДОРОДА В КРИСТАЛЛАХ

В. С. Гречишкин, О. В. Старовойтова

Для обеспечения эффективной кросс-релаксации между спин-системами квадрупольных ядер и водородом предлагается использовать импульсный контакт линии ν_0 с частотой протонов ν_p . Проведено сравнение данного метода с методом непрерывной связи в постоянном магнитном поле.

Известно, что в двойном ядерном квадрупольном резонансе (ДЯКР) с пересечением уровней [1] для эффективной кросс-релаксации между спин-системами квадрупольных ядер и протонами нужно выполнить условие

$$\Delta t \gg \omega_{0A} / \omega_L^2, \quad (1)$$

где Δt — время переброса образца; $\omega_{0,1}$ — частота ЯМР протонов в поле B_0 ; $\omega_{0,1} = \gamma B_0$; γ_p — гиромангнитное отношение протонов; $\omega_L = \gamma_p B_L$; B_L — локальное магнитное поле, создаваемое ядрами в образце.

Если квадрупольные ядра не имеют прямой диполь-дипольной связи с протонами, то время кросс-релаксации T_{1B} может быть значительным, так как

$$T_{AB}^{-1} \simeq \Delta \omega_{AB}^2 / \Delta \omega_A, \quad (2)$$

где $\Delta \omega_{AB}$ — второй момент линии ЯКР за счет диполь-дипольных взаимодействий с протонами; $\Delta \omega_A$ — ширина линии протонов. Поэтому в методе ДЯКР с пересечением уровней не всегда удается выполнить условие

$$\Delta t \geq \omega_{0A} / \Delta \omega_{AB}^2, \quad (3)$$

что не позволяет обнаруживать часть линий в спектре ДЯКР. В частности, это происходит в случаях, когда квадрупольные ядра не связаны прямо с протонами в молекуле.

Положение можно улучшить, если на образец наложить слабое магнитное поле B_0 , величина которого определяется из соотношения [2]

$$\gamma_p B_0' = \gamma_e Q q_{zz} / 2 = \nu_+, \quad (4)$$

где γ — параметр асимметрии тензора градиента электрического поля, eQq_{zz} — константа квадрупольного взаимодействия. При этом в сравнительно узком диапазоне изменений B_0 (порядка 10^{-3} Тл) в результате быстрой кросс-релаксации протонов с линией ЯКР ν_0 существенно (в 20—30 раз) увеличивается интенсивность линий ν_- ($\nu_- = 3/4 eQq_{zz} (1 - \eta/3)$) и $\nu_+ = 3/4 eQq_{zz} (1 + \eta/3)$.

Однако наличие постоянного магнитного поля B_0 приводит к сдвигу частот ЯКР [3]; ν_+ сдвигается в сторону больших частот, ν_- — в сторону меньших частот.

Уровни энергии ЯКР для спина $\mathcal{I} = 1$ при произвольной ориентации магнитного поля B_0 в системе главных осей тензора ГЭП в кристалле описываются уравнением [4]

$$X^3 - (3 + \eta^2 + R^2) X + [2(1 - \eta^2) - R^2(3 \cos^2 \theta - 1 + \eta^2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi)] = 0, \quad (5)$$

Таблица 1

Зависимость ν_0 от величины и направления магнитного поля B_0

ν_0 , кГц	R	θ	φ
714	0	0	0
714	0	1.57	0
766	0.3	1.57	0
829	0.6	1.57	0
714	0.3	1.57	1.57
630	0.6	1.57	1.57
899, 925	0.3	0	0
1257	0.6	0	0
823	0.3	0.785	0.785
1024	0.6	0.785	0.785
835	0.3	0.785	0
1061	0.6	0.785	0
812	0.3	0.785	1.57
987	0.6	0.785	1.57

где $R=4\mu B_0/eQq_{zz}$, μ — магнитный момент ядра; θ — угол между вектором B_0 и осью Z ; φ — угол между осью X тензора ГЭП и проекцией B_0 на плоскость XU .

Для выяснения зависимости частоты ν_0 от внешнего поля B_0 решалось уравнение (5). Результаты вычислений приведены в табл. 1, откуда видно, что ν_0 ср прямо пропорционально внешнему полю (для $\eta=0.44$; соединения 1, табл. 2).

Учет поправок на поле B_0 требует длительных измерений ДЯКР в разных полях B_0 , что требует значительных затрат времени. На рис. 2 приведены графики решения уравнения (5) для $\eta=0.44$, $\theta=0$, $\varphi=0$, $R=0.5$ (1) и $R=1$ (2), демонстрирующие зависимость частоты ν_0 от R . Поэтому нами предложен новый метод наблюдения ДЯКР с использованием импульсного контакта линии ν_0 с частотой протонов ν_p .

Таблица 2

Результаты измерений частот ЯКР

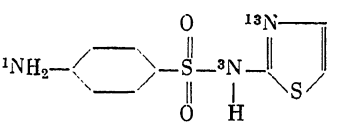
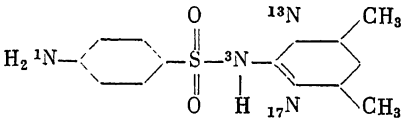
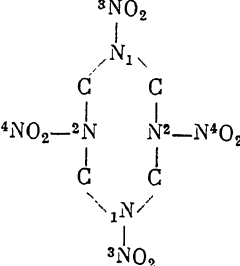
Соединение	Номер атома азота	ν_+ , кГц	ν_- , кГц	eQq_{zz} , кГц	η	T , К
	1	2760	2000	3173	0.48	100
	3	2910	2160	3380	0.44	
	13	2240	1800	2693	0.16	
	1	3090	2590	3787	0.26	100
	3	3770	2890	4440	0.40	
	13	2740	2740	3473	0.16	
	17	2540	2360	3267	0.10	
	1	5063	3623	5457	0.497	300
	2	5300	3737	6027	0.516	300
	3	720	540	840	0.42	110
	4	720	490	806	0.48	110

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Образец намагничивается в поле B_0 , а затем через проходной соленоид, предназначенный для увеличения времени диполь-дипольной релаксации $T_{1д}$, выбрасывается в им-

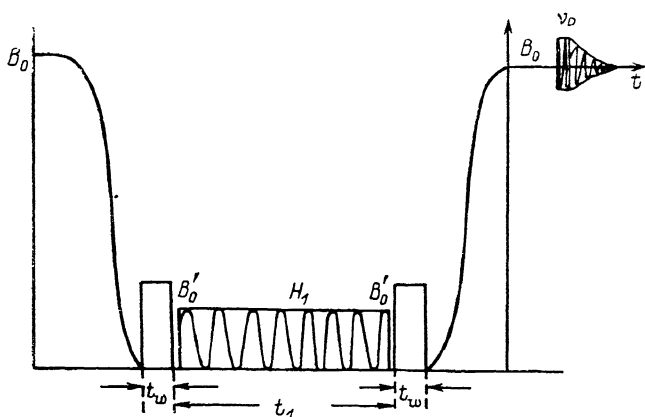


Рис. 1. Временная диаграмма эксперимента ДЯКР с импульсным контактом ν_0 и ν_p .

пульсное поле кросс-релаксационного соленоида B_0' . Длительность импульса кросс-релаксации должно быть порядка времени кросс-поляризации при нулевой расстройке (> 100 мкс). Во время действия импульса

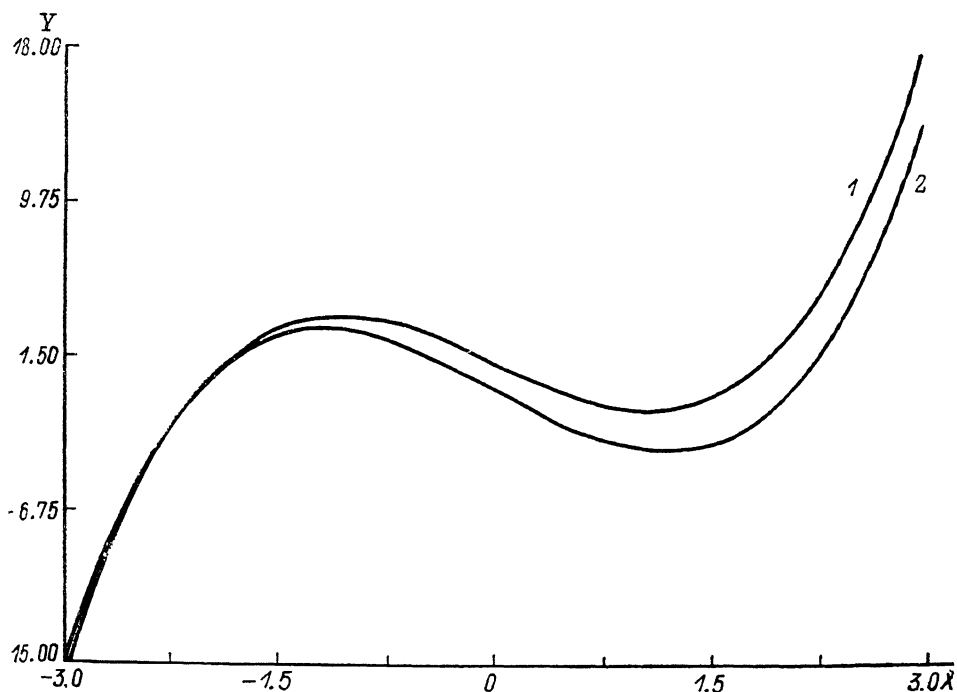


Рис. 2. Графики полиномов уравнения (5).

B_0 происходит кросс-поляризация квадрупольных ядер на частоте перехода ν_0 . Затем радиочастотное поле H_1 на частотах ν_{\pm} вызывает увеличение спиновой температуры квадрупольной системы, что передается путем кросс-релаксации во время второго импульса B_0 спин-системе протонов. После этого образец возвращается в сильное поле B_0 и измеряется интенсивность сигнала индукции протонов. Радиочастотное поле H_1 возбуждало

частоты переходов ν_- и ν_+ . При этом стало возможным наблюдение сигналов ДЯКР на ядрах ^{14}N , не имеющих прямой связи с протонами.

Спектр импульса \mathbf{B}'_0 (длительность импульса ~ 1 мс) не мог захватить частоты линий ν_+ и ν_- . При малых длительностях импульсов \mathbf{B}'_0 возбуждались переходы на частоте ν_0 ; если радиочастотное поле \mathbf{H}_1 для возбуждения линий ν_+ и ν_- (их частоты велики и их обычно нельзя возбудить импульсом \mathbf{B}'_0) не использовалось, то линии ν_0 можно продетектировать методом, описанным ранее [5]. В этом случае использовалось быстрое Фурье-преобразование на ПК «Искра-1030.11» функции $f(t_1)$ сигнала индукции протонов в поле \mathbf{B}_0 .

Была создана двухчастотная эхо-спектроскопия ЯКР, когда осуществлялось быстрое Фурье-преобразование от сигналов двухчастотного ЯКР-эхо [4]. При этом в спектре проявлялись боковые компоненты, в том числе и на ядрах азота для программ «квадрат», «трапеция» [2].

Применялся спектрометр ДЯКР с частотной модуляцией радиочастотного поля насыщения [2]. Результаты измерений частот ЯКР в некоторых кристаллах приведены в табл. 2, которая демонстрирует перспективность различных методов кросс-релаксационной спектроскопии ЯКР [6]. Поскольку частота $\nu_0 = \nu_+ - \nu_-$, то эти частоты не приведены в табл. 2.

В работе [7] изучено методом прямого импульсного ЯКР соединение $\text{N}_4(\text{CH}_2)_4(\text{NO}_2)_4$. В нашей работе методом ДЯКР основная часть частот ЯКР подтверждена. Производилось исследование зависимости амплитуды индукции протонов в сильном поле \mathbf{B}_0 от частоты насыщающего поля \mathbf{H}_1 в нулевом внешнем поле. По формуле

$$\rho = \frac{2}{3} \left| \frac{eQq_{zz}}{eQq_0} \right| \eta, \quad (6)$$

где $eQq_0 = 8.4$ МГц, рассчитывался параметр $\rho = N_x - N_y$, характеризующий разность заселенностей p_x и p_y -орбиталей атомов азота.

Экспериментальное отношение $\eta_{\text{N}_3}/\eta_{\text{N}_1} = 1.06$ для соединения 1 (табл. 2) и 1.53 для соединения 2. Правильность отнесения линий ЯКР к определенным атомам азота была проверена вычислением ρ по формуле

$$\rho = 2 \sum_i C_i^2, \quad (7)$$

где C_i — коэффициенты в разложении волновой функции; суммирование проводилось по незаполненным орбиталям. Теоретические значения $\rho_{\text{N}_3}/\rho_{\text{N}_1} = 1.00$ для соединения 1 (табл. 2) и 1.60 для соединения 2.

Соответственно для соединения 3 $\eta_{\text{N}_3}/\eta_{\text{N}_1} = 1.125$, а $\rho_{\text{N}_3}/\rho_{\text{N}_1} = 7.87$, т. е. в случае большой разницы в константах eQq_{zz} это необходимо учитывать. Экспериментальные же и теоретические значения хорошо совпадают.

Предложенный метод ДЯКР открывает новые возможности изучения ЯКР в кристаллах, особенно на ядрах азота и дейтерия.

Проведенные эксперименты на ядрах ^{10}B (спин 3) также показали эффективность предложенного метода. По сравнению с методом непрерывной связи в постоянном магнитном поле наш метод не дает смещения линий в поликристаллических образцах, что не требует длительных измерений зависимости $\nu_-(\mathbf{B}'_0)$, $\nu_+(\mathbf{B}'_0)$, $\nu_0(\mathbf{B}'_0)$. Кроме того, если параметр асимметрии η мал, то наложение постоянного магнитного поля приводит к значительному уширению линий ЯКР.

Для $\mathcal{J} = 3$ в слабых магнитных полях из-за резонансного возрастания вероятностей переходов может существенно увеличиваться чувствительность метода ДЯКР. Детальное изучение этих эффектов в поликристаллических образцах требует применения вычислительной техники.

Список литературы

- [1] Edmonds D. T. // Phys. Rep. 1977. V. 29. P. 233.
- [2] Grechishkin V. S., Anferov V. P., Sinjavsky N. Ya. // Advances in NQR. L.: John Wiley, 1983. V. 5. P. 1.
- [3] Negita H. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 1734.
- [4] Гречишкин В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. С. 264.
- [5] Millar J. M., Thayer A. M., Bielecki A., Zah D. B., Pines A. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 934.
- [6] Palmer M., Stephenson D., Smith J. A. S. // J. Chem. Phys. 1985. V. 97. P. 103.
- [7] Karpowicz R. J., Brill T. B. // J. Chem. Phys. 1983. V. 87. P. 2109—2112.

Калининградский государственный университет

Поступило в Редакцию
6 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
2 октября 1989 г.
