

УДК 539.107

© 1991

## НУТАЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ ЯКР ПОРОШКООБРАЗНЫХ ОБРАЗЦОВ

*Н. Я. Сняевский*

Теоретически исследована форма линий нутационного спектра ЯКР порошка для спинов  $\mathcal{J}=1, 3/2$  с учетом расстройки. Установлены различия в нутационных спектрах при регистрации их синхронным и квадратурным детекторами. Показано, что для случая монокристалла и спина  $\mathcal{J}=3/2$  нутационная частота остается постоянной, если ось РЧ катушки ориентирована вдоль конической поверхности. Обсуждаются экспериментальные нутационные спектры ЯКР азота и хлора порошкообразных образцов уротропина, хлората калия и парадихлорбензола.

Нутационный спектр ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) получается Фурье-преобразованием сигнала индукции  $G(t_w)$  после радиочастотного импульса, длительность  $t_w$  которого меняется в процессе измерения. В работе [1] было предложено использовать особенности нутационных спектров ЯКР хлора, брома и меди порошкообразных образцов для определения параметров асимметрии  $\eta$  тензора градиента электрического поля (ГЭП). Однако там выражения для сигнала индукции  $G(t_w, t)$  записаны не совсем точно, не рассматривалась зависимость нутационного спектра от расстройки, которая практически всегда имеет место в эксперименте, не обсуждались различия при регистрации нутационных спектров синхронным или квадратурным детектором.

Расчет отклика системы ядерных спинов  $\mathcal{J}=1$ , испытывающей электрические квадрупольные взаимодействия, на радиочастотный (РЧ) импульс длительностью  $t_w$  и с расстройкой  $\Delta\omega$  от резонанса выполнялся нами с использованием нестационарной теории возмущений аналогично [2]. Полагалось, что  $t_w \ll T_{2\rho}$ , т. е. ядерная спин-система не имеет времени для достижения нового равновесия во вращающейся системе координат; кроме этого, спин-система рассматривалась изолированной от решетки. Сигнал индукции для линии  $\omega_+$  получается пропорциональным величине

$$G(t, t_w) = \frac{m}{\xi^2} \sin \xi t_w \sqrt{4m^2 \cos^2 \xi t_w + \Delta\omega^2} R(\theta, \varphi) \sin [\omega_+(t - t_w) + \beta]. \quad (1)$$

Здесь

$$m = \frac{\gamma H_1}{2} R(\theta, \varphi), \quad R(\theta, \varphi) = \sin \theta \cos \varphi,$$

$$\operatorname{tg} \beta = p/q, \quad \xi = \frac{1}{2} \sqrt{4m^2 + \Delta\omega^2},$$

$$q = \frac{m}{\xi} \sin \xi t_w \left[ 2 \cos \Delta\omega t_w \cos \xi t_w + \frac{\Delta\omega}{\xi} \sin \xi t_w \sin \Delta\omega t_w \right],$$

$$p = \frac{m}{\xi} \sin \xi t_w \left[ 2 \sin \Delta\omega t_w \cos \xi t_w - \frac{\Delta\omega}{\xi} \sin \xi t_w \cos \Delta\omega t_w \right],$$

$H_1$  — амплитуда РЧ поля;  $\theta$  и  $\varphi$  — углы, определяющие положение РЧ катушки относительно главных осей тензора ГЭП. После детектирования

синхронным детектором с опорным напряжением в виде  $U = U_0 \sin [(\omega_+ + \Delta\omega)t]$ , сигнал будет пропорционален величине

$$G(t, t_w) = \frac{m}{\xi^2} \sin \xi t_w \sqrt{4m^2 \cos^2 \xi t_w + \Delta\omega^2} R(\theta, \varphi) \cos(\Delta\omega t + \beta). \quad (2)$$

При  $t=0$  для одномерного случая из (2) получаем

$$G(t_w) = qR(\theta, \varphi) = \frac{mR(\theta, \varphi)}{4\xi^2} [(2\xi - \Delta\omega) \sin(2\xi + \Delta\omega)t_w + (2\xi + \Delta\omega) \sin(2\xi - \Delta\omega)t_w + 2\Delta\omega \sin \Delta\omega t_w]. \quad (3)$$

Таким образом, в нутационном спектре ЯКР для  $\mathcal{J}=1$  в общем случае будут содержаться три частоты:  $2\xi \pm \Delta\omega$ ,  $\Delta\omega$ . При этом триплет линий превращается в дублет при относительной расстройке  $\Delta\omega/\gamma H_1 = 1/\sqrt{3}$ .

Линия  $2\xi + \Delta\omega$  быстро убывает по интенсивности с ростом расстройки. Выражение (3) можно использовать только для случая монокристалла и одного эквивалентного положения ядер относительно оси РЧ катушки. Нутационные частоты  $2\xi \pm \Delta\omega$  зависят от углов  $\theta$  и  $\varphi$ , и, следовательно, в случае порошка для них необходимо произвести усреднение. Результаты такого усреднения для различных относительных расстроек иллюстрирует рис. 1. Экспериментально линия  $\omega_n^{(+)} = 2\xi + \Delta\omega$  нутационного спектра

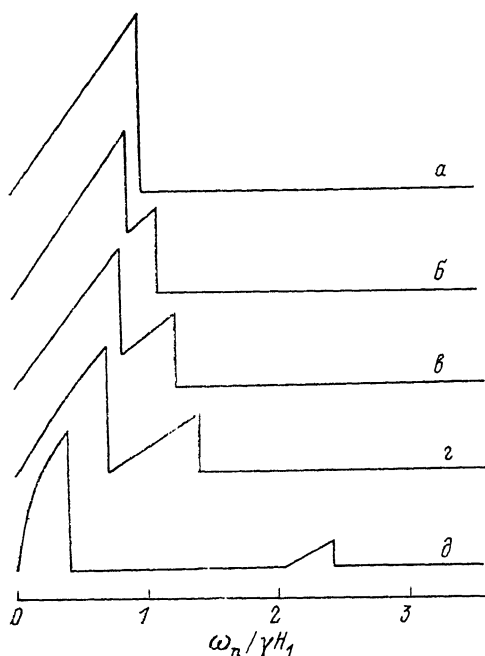


Рис. 1. Линии  $\omega_n^{\pm} = 2\xi \pm \Delta\omega$  нутационного спектра порошка ( $\mathcal{J}=1$ ) для различных расстроек:  $\Delta\omega/\gamma H_1 = 0$  (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.35 (г), 1.0 (д).

ЯКР  $^{14}N$  в  $C_6H_{12}N_4$  не наблюдалась (рис. 2) из-за малой интенсивности. Однако, кроме линий  $\omega_n^{(-)}$  и  $\Delta\omega$ , регистрируется комбинационная частота  $\omega_n^{(-)} + \Delta\omega$ . Важным требованием для регистрации не уширенных линий нутационного спектра является высокая однородность РЧ поля в объеме образца. Уменьшение амплитуды РЧ поля ухудшает разрешение линий нутационного спектра.

Регистрация сигнала свободной индукции после одного РЧ импульса для  $C_6H_{12}N_4$  в виде двумерной функции  $G(t_w, t)$  позволила нам построить двумерный (2М) нутационный спектр этого образца. Период дискретизации сигнала по обоим переменным был равен 10 мкс, расстройка спектрометра относительно резонансной частоты  $\Delta\nu = 1$  кГц. 2М-нутационный спектр ЯКР уротропина не обнаружил ни каких особенностей; правда, разрешение его было ниже, так как в отличие от одномерного случая, где Фурье-преобразование велось с 4096 точками функции  $G(t_w)$ , здесь пришлось ограничиться 128 точками. Массив  $G(t_w, t)$  не удавалось взять больше чем  $128 \times 128$  из-за ограниченности памяти ПЭВМ и малого быстродействия.

Вместе с тем очевидно, что 2М-нутационный спектр ЯКР, содержащий несколько или много линий, позволит легко определить, какие линии обусловлены неэквивалентными положениями тензоров ГЭП ядер отно-

сительно направления РЧ поля, а какие различия в квадратурных взаимодействиях. Для этого необходимо 2M-нутационный спектр поочередно спроецировать на одну и другую ось.

Для спина  $J = 3/2$  выражение для сигнала индукции после одного РЧ импульса при  $\tau_1 \neq 0$  и  $\Delta \omega \neq 0$  получено в работе [2]. Для случая  $t_W \ll \ll T_2$ , оно приводится к виду

$$G(t, t_W) = \frac{m}{\xi^2} \sqrt{3 + \eta^2} R(\theta, \varphi) \sin \xi t_W \times \sqrt{4m^2 \cos^2 \xi t_W + \Delta \omega^2} \sin [\omega_0(t - t_W) + \beta], \quad (4)$$

что по форме совпадает с выражением (2), но здесь

$$m = \frac{\gamma H_1 R(\theta, \varphi)}{4 \sqrt{3 + \eta^2}},$$

$$R(\theta, \varphi) = [4\eta^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\varphi)]^{1/2}.$$

Детектирование сигнала индукции синхронным детектором для монокристалла и одного эквивалентного положения относительно направления РЧ поля здесь также приводит к трем нутационным частотам  $2\xi \pm \Delta \omega$  и  $\Delta \omega$ . Усреднение же по углам  $\theta$  и  $\varphi$  для порошка приводит здесь к иным формам нутационных линий  $\omega_n^{(\pm)}$ , чем для  $J = 1$ . Соответствующие нутационные спектры в зависимости от величины относительной расстройки представлены на рис. 3.

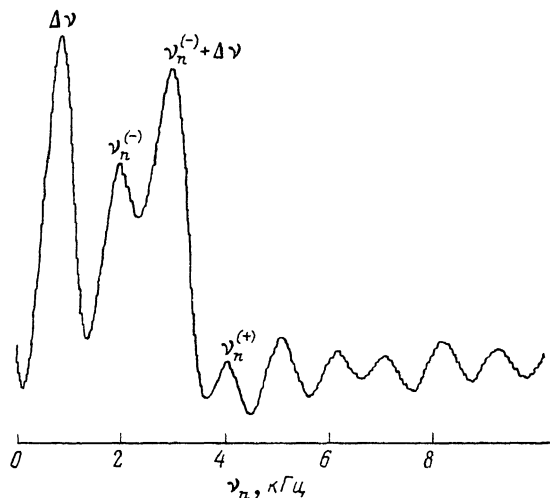


Рис. 2. Нутационный спектр ЯКР  $^{14}\text{N}$  в порошкообразном  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ .  $\gamma H_1/2\pi = 2.6$  кГц,  $T = 298$  К.

Для некогерентного спектрометра или для квадратурного детектирования вместо (4) получим

$$G(t, t_W) = \frac{m}{\xi^2} \sqrt{3 + \eta^2} R(\theta, \varphi) \sin \xi t_W \sqrt{4m^2 \cos^2 \xi t_W + \Delta \omega^2}, \quad (5)$$

что приводит к одной нутационной частоте  $\omega_n = 2\xi$  и ее гармоникам. Для монокристалла эта нутационная частота остается постоянной, если ось РЧ катушки направлена вдоль образующей конической [поверхности

$$\sin^2 \theta = \frac{4 \left[ \frac{\omega_n^2 - \Delta \omega^2}{(\gamma H_1)^2} (3 + \eta^2) - \eta^2 \right]}{3(3 - \eta^2 + 2\eta \cos 2\varphi)}. \quad (6)$$

Аналогичная ситуация для  $J = 3/2$  и монокристалла в случае ЯКР в постоянном поле возникает, когда квартет линий ЯКР превращается в триплет. В этом случае говорят о «конусе нулевого расщепления». Экспериментальная регистрация параметров конической поверхности (6) из нутационного спектра для монокристалла позволит определить параметр асимметрии  $\eta$ , а так как число «конусов нулевого расщепления» в кристалле определяется классом его симметрии, то данный подход можно использовать и в структурных исследованиях.

Для случая поликристаллического образца и с использованием синхронного детектора при  $\mathcal{J} = 3/2$  для определения параметра асимметрии  $\eta$  можно пользоваться частотными особенностями нутационного спектра, как было предложено в [1], однако следует иметь в виду, что при наличии расстройки этот спектр может существенно усложниться (рис. 3).

Сигнал индукции, зарегистрированный некогерентным спектрометром или с помощью квадратурного детектора, не позволит получить нормальный 2М-нутационный спектр, так как в нем не отражается вся зависимость от расстройки  $\Delta\omega$ .

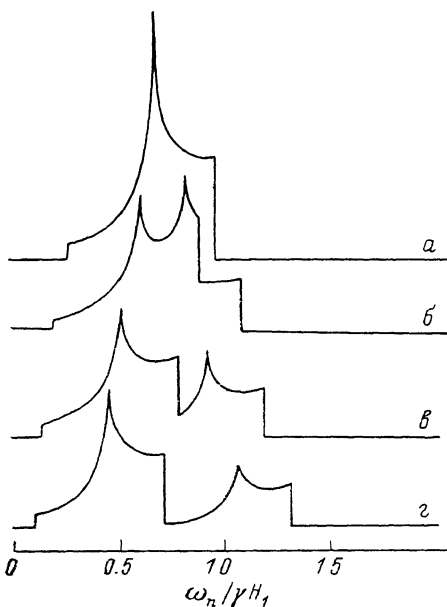


Рис. 3. Зависимость линий  $\omega_n^{(\pm)}$  нутационного спектра порошка ( $\mathcal{J} = 3/2$ ,  $\eta = 0.5$ ) от расстройки.  $\Delta\omega / \gamma H_1 = 0$  (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.3 (г).

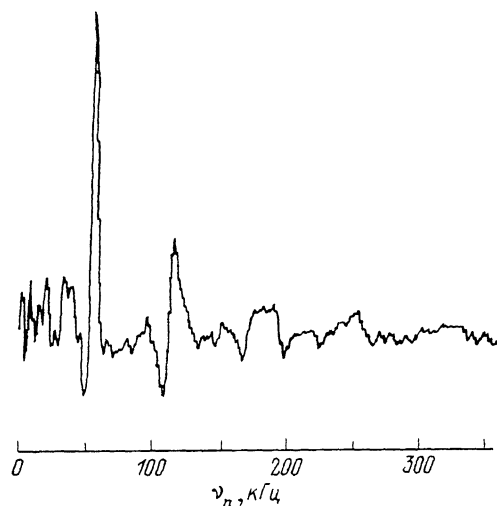


Рис. 4. Нутационный спектр ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в порошке  $1,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ .  $\Delta\nu = 50$  кГц,  $\gamma H_1 / 2\pi = 26$  кГц,  $T = 298$  К.

Экспериментально нутационные спектры ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  порошкообразных образцов исследовались нами с помощью некогерентного импульсного ЯКР-спектрометра, описанного в работе [3]. Так как в  $\text{KClO}_3$  регистрировать сигнал индукции после первого РЧ импульса как функцию  $t_{\text{н}}$  из-за короткого времени  $T_2^*$  не удобно, измерения выполнялись с сигналом эхо после рефокусирующего импульса длительностью  $t_{\text{н}}$ . В нутационных спектрах ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  от  $\text{KClO}_3$  ( $\eta = 0$ ) и  $1,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$  ( $\eta \approx 0.08$ ) не наблюдается каких-либо особенностей в форме линии  $\omega_n$ , очевидно, из-за малого параметра асимметрии  $\eta$ . Вместе с тем в спектре парадихлорбензола (рис. 4) наблюдаются гармоники нутационной частоты  $\omega_n$ .

Таким образом, мы показали, что при наличии расстройки, которая обычно всегда имеет место в реальном эксперименте, форма линий нутационного спектра порошка для  $\mathcal{J} = 3/2$  может быть более сложной, чем до этого представлялось. Полученные формы линии нутационного спектра для порошка в случае спина  $\mathcal{J} = 1$  не имеют частотных особенностей, которые позволили бы определить параметр асимметрии  $\eta$ . Установлено, как изменяется нутационный спектр ЯКР при переходе от синхронного детектирования к квадратурному. Полученное уравнение конической поверхности для случая  $\mathcal{J} = 3/2$  и монокристалла позволяет использовать нутационные измерения для определения параметра асимметрии  $\eta$  и класса симметрии кристалла.

С л и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Harbison G. S., Slokenbergs A. // Z. Naturforsch. 1990. V. 45a. N 3—4. P. 575—580.  
[2] Pratt J. C., Raghunathan P., McDowell C. A. // J. Magn. Res. 1975. V. 20. P. 313—327.  
[3] Анферов В. П., Гречишкин В. С. // Ядерный квадрупольный резонанс. 1977. В. 2. С. 73—91.

Калининградский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
29 мая 1991 г.

