

01;05;12

## Определение локальной неоднородности кристаллической решетки методом двухчастотного ядерного квадрупольного резонанса

© Д.Я. Осокин,<sup>1</sup> Р.Р. Хуснутдинов,<sup>2,3</sup> Н. Доган,<sup>3</sup> Б.З. Рамеев<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт КНЦ РАН,  
420029 Казань, Россия

<sup>2</sup> Казанский государственный энергетический университет,  
420066 Казань, Россия  
e-mail: khrr@yandex.ru

<sup>3</sup> Институт технологии Гебзе,  
41400 Гебзе-Коджаели, Турция

(Поступило в Редакцию 12 января 2009 г.)

Проведен анализ неоднородного уширения линий в квадрупольных спиновых системах. Показано теоретически, что оно имеет тензорный характер. На этой основе предложена методика исследования распределения локальных неоднородностей в кристаллической решетке, которая проверена экспериментально на образце нитрида натрия.

### Введение

Впервые исследования переходных сигналов ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) при двухчастотном облучении были выполнены В.С. Гречишкиным с сотрудниками [1]. К сожалению, тогда эта методика не получила дальнейшего развития, так как единственным ее приложением оказалось соотнесение линий ЯКР в сложных мультиплетных спектрах. Однако в последнее время интерес к двухчастотному облучению квадрупольных спиновых систем вновь возрос в связи с открытием так называемых „темных состояний“ и „задержки света“ и предположением о возможности использования этих эффектов в квантовой информатике [2–4]. Другой вариант использования двухчастотных методов предложен в работах [5,6], где выдвинуто предположение, что двухчастотное облучение позволит повысить чувствительность аппаратуры для дистанционного обнаружения взрывчатых веществ и наркотиков.

В одной из наших предыдущих работ [7] были рассмотрены особенности формирования сигналов эха в выстроенной квадрупольной спиновой системе при ее одновременном облучении на двух переходах. В этой статье приведена диаграмма эволюции ядерной намагниченности по траекториям под воздействием гамма-импульсов радиочастотных импульсов и неоднородного уширения. Эта диаграмма показывает пути переноса когерентности при формировании сигналов эха на каждом переходе. Приведены расчеты интенсивности сигналов и, следовательно, их зависимости от неоднородного уширения на каждом переходе. Из полученных выражений следует, что при переносе когерентности в результате эволюции под воздействием неоднородного уширения формируются так называемые вторичные сигналы эха, в которых происходит неполное схождение изохромат из-за недостаточной корреляции частотных расстройек на разных переходах. Эти сигналы наблюдались экс-

периментально [8]. Корреляция неоднородных уширений на разных переходах может возникать в случае, если уширения вызваны одним и тем же дефектом кристаллической решетки (одной и той же причиной). Таким образом, исследование этих корреляций может дать информацию о распределении локальных неоднородностей в кристаллической решетке азотсодержащих соединений.

### Теоретическое обоснование

Ядерный квадрупольный резонанс обусловлен взаимодействием ядерных спинов (больше одной второй) с градиентом электрического поля (ГЭП). В молекулярных кристаллах основной ГЭП создается валентными *p*-электронами, так как их заряды расположены гораздо ближе к ядру. Другие заряды образуют так называемый решеточный вклад в ГЭП, который может приводить к небольшому сдвигу или уширению линий ЯКР. Кроме формирования ГЭП заряды решетки создают электрическое поле, которое поляризует валентные орбитали атома азота и, следовательно, изменяет ГЭП на его ядре. Это изменение называется эффектом Штернхеймера [9–11]. Считается, что он оказывает много большее влияние на основной ГЭП, чем решеточный вклад [11].

В реальном кристалле неоднородность заселенностей валентных орбиталей возникает из-за наличия примесей, дислокаций и других нарушений структуры кристалла. В дальнейшем будем считать, что эти нарушения кристаллической структуры передаются на ядра азота с помощью эффекта Штернхеймера. Иными словами, неоднородное уширение частоты ЯКР определяется разбросом заселенностей валентных орбиталей атома азота, обусловленным их поляризацией.

Гамильтониан ядерных квадрупольных взаимодействий записывается в виде [9]:

$$H_Q = \frac{e^2 Q q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)], \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $Q$  — квадрупольный момент ядра,  $q$  — величина градиента электрического поля,  $q_{xx}$ ,  $q_{yy}$  и  $q_{zz}$  — его диагональные компоненты,  $I$  — ядерный спин,  $I_x$ ,  $I_y$  и  $I_z$  — его проекции на главные оси тензора ГЭП,  $\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}}$  — параметр асимметрии и  $A = \frac{e^2 Q q}{4I(2I-1)} = \frac{e^2 Q q}{4}$  — константа квадрупольного взаимодействия.

Уровни энергии кварупольного гамильтониана равны:

$$E_+ = A(1 + \eta) = -eQq_{yy}, \quad E_0 = -2A = -eQq_{zz}, \\ E_- = A(1 - \eta) = -eQq_{xx}. \quad (2)$$

Отсюда получаем выражения для частот ЯКР через компоненты тензора ГЭП:

$$\omega_{+0} = E_+ - E_0 = eQ(q_{zz} - q_{yy}), \\ \omega_{0-} = E_0 - E_- = eQ(q_{xx} - q_{zz}), \\ \omega_{-+} = E_- - E_+ = eQ(q_{yy} - q_{xx}).$$

При не равном нулю параметре асимметрии квадрупольный гамильтониан обладает тремя невырожденными уровнями энергии, так как несимметричное электрическое поле снимает вырождение для целых спинов (следствие теоремы Крамерса). Кроме того, запрещенный переход  $\Delta m = 2$  становится разрешенным. Таким образом, в ЯКР  $^{14}\text{N}$  могут наблюдаться переходные сигналы на всех трех переходах. В результате квадрупольный гамильтониан может быть записан в трех эквивалентных формах, состоящих из вектора поляризации и тензора выстроенности [10]:

$$H_Q = (E_+ - E_0) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} - E_- \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \\ = (E_0 - E_-) \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} - E_+ \begin{bmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ = (E_- - E_+) \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} - E_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Диагональные компоненты тензора ГЭП ( $q_{xx}$ ,  $q_{yy}$ ,  $q_{zz}$ ) определяются заселенностью валентных  $p$ -орбиталей. Каждая  $p$ -орбиталь создает аксиально-симметричный тензор ГЭП

$$q_x = q_1 n_x \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}, \quad q_y = q_1 n_y \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}, \\ q_z = q_1 n_z \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Здесь  $q_1$  — величина ГЭП одного  $p$ -электрона,  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  — заселенности валентных  $p$ -орбиталей. Сумма этих трех тензоров формирует основной тензор ГЭП. Его диагональные компоненты равны:

$$q_{xx} = q_1 \left( n_x - \frac{1}{2} n_y - \frac{1}{2} n_z \right), \\ q_{yy} = q_1 \left( n_y - \frac{1}{2} n_x - \frac{1}{2} n_z \right), \\ q_{zz} = q_1 \left( n_z - \frac{1}{2} n_y - \frac{1}{2} n_x \right). \quad (5)$$

Эти выражения определяют зависимость частот ЯКР от заселенностей валентных  $p$ -орбиталей:  $\omega_{+0} = 3A_1(n_z - n_y)$ ,  $\omega_{0-} = 3A_1(n_x - n_z)$ ,  $\omega_{-+} = 3A_1(n_y - n_x)$ , где  $A_1 = \frac{e^2 Q q}{4}$  — константа квадрупольного взаимодействия, создаваемая одним  $p$ -электроном.

Из определения частот следует, что разброс заселенности одной орбитали приводит к неоднородному уширению двух частот переходов. Следовательно, корреляция между каждой парой частот определяет  $p$ -орбиталь, разброс заселенности которой зависит от неоднородности решетки, а коэффициент корреляции — степень этой зависимости. Неоднородность распределения зарядов вдоль оси  $Z$  приводит к корреляции между частотами  $\omega_{+0}$  и  $\omega_{-0}$ . Корреляция между частотами  $\omega_{0-}$  и  $\omega_{-+}$  зависит от неоднородности вдоль оси  $X$ . В свою очередь, корреляция между частотами  $\omega_{-+}$  и  $\omega_{+0}$  зависит от неоднородности вдоль оси  $Y$ . Следовательно, значения коэффициентов корреляции дают информацию о распределении локальных примесей в кристаллической решетке.

Определим неоднородное уширение линий ЯМР как отклонение резонансной частоты отдельного спина от среднего значения (математического ожидания). При принятом выше обозначении резонансных частот алгебраическая сумма как средних значений, так и частот отдельного спина, равна нулю. Следовательно, должна быть равной нулю и сумма неоднородных уширений на трех переходах. По этой причине из трех неоднородных уширений только два остаются формально независимыми величинами, если они не вызваны одним и тем же дефектом решетки. В противном случае между ними должна существовать корреляция. Для определения двух формально независимых величин или степени их зависимости требуется провести два независимых эксперимента или один, результат которого зависит от двух параметров.

## Методика эксперимента

Эксперимент выполнен по стандартной схеме двумерной спектроскопии [12], состоящей из подготовительного импульса, эволюции, смешивания и регистрации. Для его осуществления использована импульсная

последовательность:  $\varphi_x^{0-} - \tau_1 - \varphi_x^{+0} - \tau_2 - \varphi_y^{0-} - t$ , где  $\varphi$  — угол поворота вектора ядерной намагниченности. Первый (90-градусный) импульс, приложенный вдоль оси  $x$  на любом из трех переходов, например  $qr$ , создает поперечную намагниченность (когерентность)  $S_y^{qr}$  на этом переходе.

Гамильтониан неоднородного уширения преобразует поперечную намагниченность следующим образом:

$$S_y^{qr} \cos(\Delta\omega_{qr}\tau_1) - S_x^{qr} \sin(\Delta\omega_{qr}\tau_1).$$

Второй (180-градусный) импульс, приложенный на соседнем переходе  $pq$ , переносит когерентность на третий переход  $rp$ . Эволюция под воздействием гамильтониана неоднородного уширения на этом переходе происходит в течение интервала времени  $\tau_2$ . Третий (также 180-градусный) импульс, приложенный вдоль оси  $y$  на первом переходе, переносит когерентность на второй переход. В результате формируется сигнал, матрица плотности которого имеет вид:

$$\rho \propto S_y^{pq} \cos(\Delta\omega_{pq}\tau_1 + \Delta\omega_{rp}\tau_2 + \Delta\omega_{qr}\tau_1). \quad (6)$$

Если  $\tau_1 = \tau_2 = t$ , сигнал эха имеет максимум, так как сумма неоднородных уширений равна нулю по определению.

Для получения двумерного изображения требуется ввести еще один переменный параметр — изменение положения второго импульса. Тогда  $\tau_1 = \tau + \Delta\tau$ ,  $\tau_2 = \tau - \Delta\tau$ , и матрица плотности может быть выражена следующим образом:

$$\rho \propto S_y^{pq} \cos[\Delta\omega_{pq}(t - \tau) + (\Delta\omega_{qr} - \Delta\omega_{rp})]. \quad (7)$$

Это выражение следует усреднить по разбросу частот. Функция распределения двух частично коррелированных случайных величин имеет вид [13]:

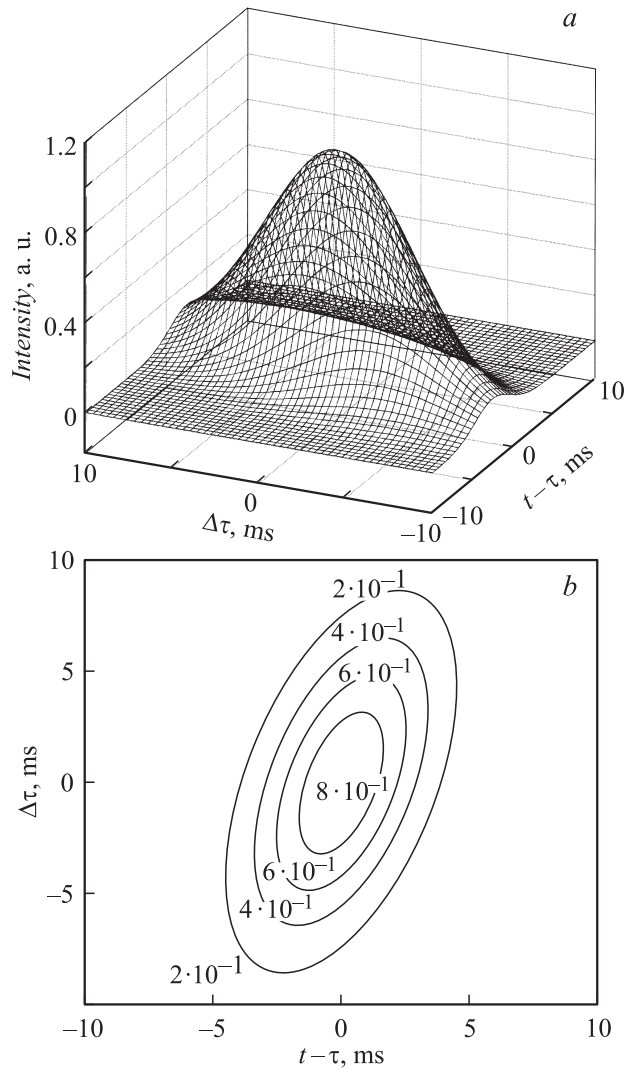
$$f(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_y\sqrt{1-k^2}} \times \exp\left[-\frac{1}{2(1-k^2)}\left(\frac{x^2}{\sigma_x^2} - 2k\frac{xy}{\sigma_x\sigma_y} + \frac{y^2}{\sigma_y^2}\right)\right]. \quad (8)$$

Здесь  $x$  и  $y$  — случайные величины  $x = \Delta\omega_{pq}$  и  $y = \Delta\omega_{qr} - \Delta\omega_{rp}$ ,  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  — их среднеквадратические отклонения,  $k$  — коэффициент корреляции. После усреднения матрица плотности выражается следующим образом:

$$\rho \propto \exp\left[-\frac{1}{2}(t_x^2\sigma_x^2 + t_y^2\sigma_y^2 - 2kt_x t_y \sigma_x \sigma_y)\right]. \quad (9)$$

Здесь  $t_x = t - \tau$ ,  $t_y = \Delta\tau$ .

Компьютерная симуляция выражения (9) для  $k = 0.5$  и ее поперечные сечения (контурный график) приведены на рис. 1. Согласно теории случайных функций [13], поперечное сечение этой фигуры должно быть эллипсом. При  $k = 0$  его оси параллельны осям координат, если  $k$  отлично от нуля, то они не параллельны, и угол наклона осей эллипса по отношению к координатным осям определяет коэффициент корреляции.



**Рис. 1.** Компьютерная симуляция выражения (9): *a* — огибающая поверхность, *b* — ее поперечные сечения (контурный график). Средние квадратические отклонения определены по ширине линий на каждом переходе:  $\sigma_x = 0.5$  и  $\sigma_y = 0.26$  kHz.

## Результаты эксперимента

Эксперимент выполнен на образце нитрита натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) при комнатной температуре на когерентном импульсном спектрометре, разработанном и изготовленном специально для исследования переходных процессов при облучении многоуровневых спиновых систем на двух и более переходах [14]. Первый импульс приложен на частоте  $\omega_{0-}$ , второй — на частоте  $\omega_{+0}$ . Величина интервала между импульсами  $\tau = 2.5$  ms выбрана исходя из значений обратной ширины линии  $T_2^* = 2$  ms и времени спин-спиновой релаксации  $T_2 = 6$  ms. Смещение второго импульса производилось с шагом 0.2 ms в интервале от 1.4 до 2.8 ms, что позволило получить 15 сигналов эха. Эти зависимости приведены на рис. 2, *a*.

Согласно теории, поперечное сечение поверхности, огибающей эти сигналы, является эллипсом. Однако для определения коэффициента корреляции необходима только величина угла между одной из осей эллипса и осями координат. На этом основании для устранения ошибок эксперимента, которые могут возникнуть вследствие того, что регистрация каждого сигнала эха производилась не в одно и то же время, сигналы нормированы по отношению к их максимальному значению. Эта поверхность представлена рис. 2, *b*, а ее поперечные сечения (контурный график) — на рис. 3, *a*. Аппроксимация сечения на уровне 0.8 линейной регрессией  $y = 1.46 + 0.69x$  с учетом средних квадратических отклонений изображена на рис. 3, *b*.

Зависимость дисперсий неоднородных уширений от разброса заселенностей валентных орбиталей, вызванных их поляризацией, определяется из выраже-

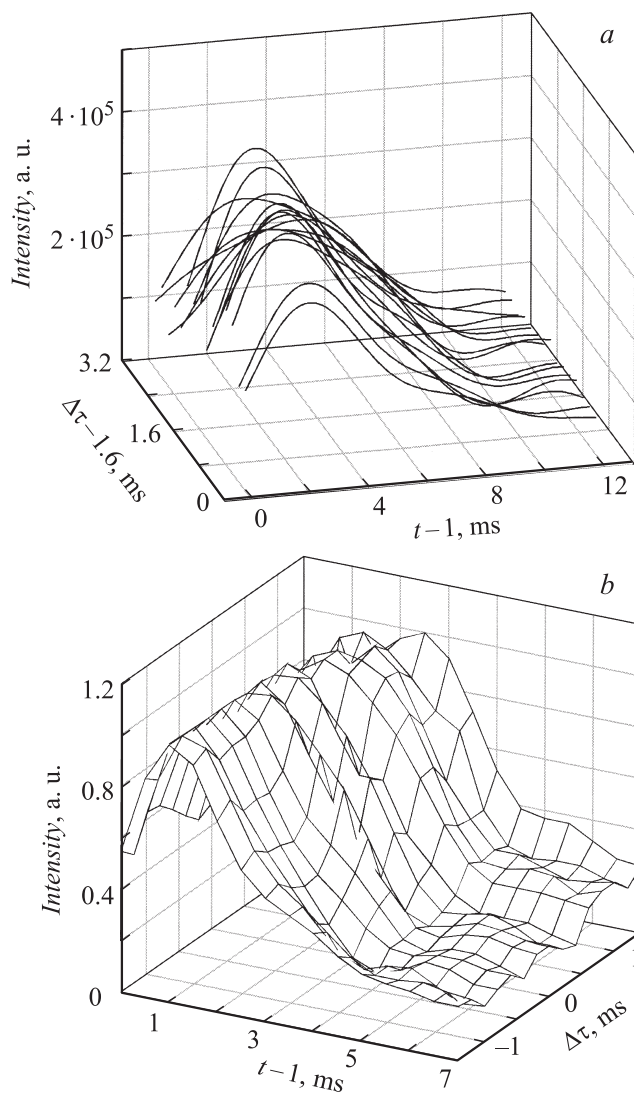


Рис. 2. Результаты эксперимента (*a*) и их нормированный вариант (*b*).

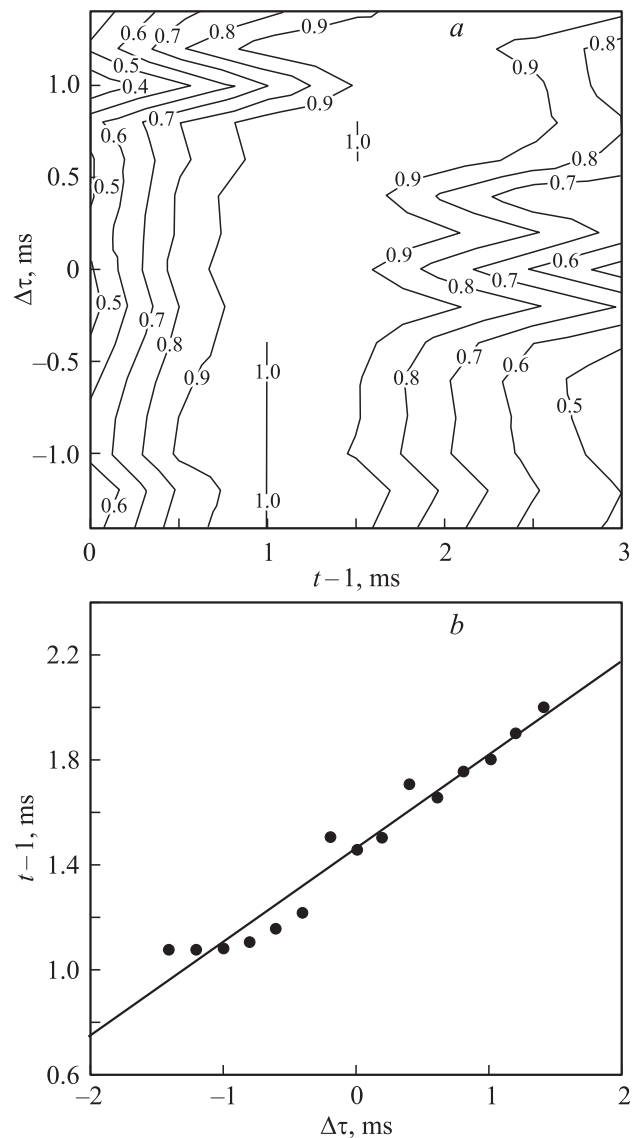


Рис. 3. Поперечные сечения нормированной поверхности (*a*) и их аппроксимация линейной регрессией (*b*).

ний (4) и (5)

$$\sigma_x = 2(n_z - n_y), \quad \sigma_y = 2(-2n_x + n_y + n_z). \quad (10)$$

Из регрессии и этих выражений определяется тензор неоднородного уширения, обусловленный поляризацией орбиталей атома азота:  $0.76n_x - 0.11n_y - 0.64n_z$ . Здесь произведена нормировка к единице, чтобы исключить значение точно неизвестного коэффициента Штернхеймера, поэтому  $n_x, n_y$  и  $n_z$  представляют собой орты главных осей тензора ГЭП, а коэффициенты при них определяют разброс заселенностей  $p$ -орбиталей.

### Обсуждение результатов

Сегнетоэлектрик нитрит натрия представляет собой ионный кристалл, состоящий из положительных ионов

натрия и отрицательных молекулярных ионов NO<sub>2</sub>. Эти ионы расположены в плоскости *cb* [15]. Атом азота окружен четырьмя атомами натрия, расположенными приблизительно вдоль осей *X* и *Z*, из чего следует, что разброс заселенностей и их корреляция вызваны примесью других атомов щелочных металлов [16]. Группы NO<sub>2</sub> обладают дипольным моментом, и их упорядочение вызывает образование сегнетоэлектрической фазы. В этой фазе оси *Z* направлены в одну сторону. В параэлектрической фазе оси *Z* двух соседних ионов могут быть направлены в противоположные стороны. В этих двух случаях поляризация орбитали неподеленной пары электронов будет различной. При комнатной температуре нитрит натрия остается сегнетоэлектриком, но в нем содержится около 10% параэлектрической фазы [15]. Это также может быть причиной статистического разброса ее заселенности.

## Заключение

В настоящей статье рассмотрены особенности ЯКР целых спинов и возможности их приложения для неразрушающего контроля распределения локальных примесей в кристаллической решетке. В качестве примера использования предложенной методики выполнен эксперимент на образце нитрита натрия, иллюстрирующий эффективность метода.

Данная методика допускает ее дальнейшее развитие. В частности, очевидно, что для получения полной информации необходимо выполнить три эксперимента при циклической перестановке облучаемых переходов в импульсной последовательности. Кроме того, при использовании техники быстрой ЯКР-томографии [17,18] возможно исследование распределения локальных неоднородностей по объему образца. Большое значение в предлагаемой методике имеет способ обработки сигналов, что требует использования теории распознавания образцов. Все эти аспекты будут рассмотрены в последующих работах.

Работа выполнена при поддержке гранта НАТО „Наука ради Мира“ SfP № 982836. Б.З. Рамеев и Н. Доган также благодарят за поддержку грант ТЮБИТАК (TÜBITAK) № 106T321 и грант Министерства промышленности и торговли Турции № 00062.STZ.2007-1.

## Список литературы

- [1] *Гречишкин В.С.* Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. С. 61.
- [2] *Chien Liu, Dutton Z., Behroozi C.H., Hau L.V.* // *Letters to Nature*. 2001. Vol. 409. N 25. P. 490–493.
- [3] *Phillips D.F., Fleishhauer A., Maier A., Walsworth R.* // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 86. N 5. P. 783–786.
- [4] *Fleishhauer A., Lukin M.D.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84. N 22. P. 5094.
- [5] *Mozjoukhine G.C.* // *Appl. Magn. Reson.* 2002. Vol. 22. P. 31.
- [6] *Sauer K.L., Suits B.H., Garroway A.N., Miller Z.B.* // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 342. P. 362–368.
- [7] *Осокин Д.Я., Курбанов Р.Х., Ермаков В.Л., Шагалов В.А.* // *ЖЭТФ*. 1994. Т. 106. № 2(8). С. 596–606.
- [8] *Sauer K.L., Suits B.H., Garroway A.N., Miller Z.B.* // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118. P. 5071–5081.
- [9] *Сафин И.А., Осокин Д.Я.* Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота. М.: Наука, 1977. С. 11–135.
- [10] *Блум К.* Теория матрицы плотности и ее приложения. М.: Мир, 1983. С. 116. (Blum K. *Density Matrix Theory and Applications*. NY–London: Plenum Press, 1981).
- [11] *Lucken E.A.C.* Nuclear Quadrupole Coupling Constants. NY: Academic Press, 1969. P. 79.
- [12] *Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А.* ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990. С. 342. (Ernst R.R., Bodenhausen G., Wokaun A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford: Clarendon Press, 1987).
- [13] *Гурский Е.И.* Теория вероятностей с элементами математической статистики. М.: Высш. шк., 1971. С. 135.
- [14] *Осокин Д.Я., Хуснутдинов Р.Р.* // *ПТЭ*. 2009. № 1. С. 96–100.
- [15] *Смоленский Г.А., Крайник Н.Н.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Наука, 1968. С. 62.
- [16] *Song S.K., Park Y.M., Jung J.M., Choh S.H.* // *Z. Naturforsch.* 2000. Bd 55a. S. 219–224.
- [17] *Ermakov V.L., Kurbanov R.H., Osokin D.Ya., Shagalov V.A.* // *Appl. Magn. Reson.* 1992. Vol. 3. P. 975–980.
- [18] *Robert H., Minuzzi A., Pusioli D.J.* // *J. Magn. Reson. A*. 1996. Vol. 118. P. 189–194.