

В. С. Гречишкин, А. А. Шпилевой

ДВОЙНОЙ ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС ^{14}N НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрены особенности наблюдения сигналов ЯКР азота косвенными методами. Определены условия повышения эффективности контакта спиновых подсистем в статических магнитных полях. Это позволяет регистрировать спектры ^{14}N в диапазоне частот менее 1 МГц при комнатной температуре. Метод может использоваться для исследования веществ с низким естественным содержанием изотопа.

The article analyses the peculiarities of indirect observation of NQR nitrogen signals and determines the conditions for the enhancement of spin systems efficiency in static magnetic fields. It allows keeping records of the ^{14}N spectra in the range below 1 MHz at room temperature. This method may be used for researches on low isotope matters.

Ключевые слова: азотсодержащие соединения, ядерный квадрупольный резонанс.

Keywords: nitrogen-containing compounds, nuclear quadruple resonance.

Использование косвенных разновидностей ЯКР, таких, как двойной ядерный магнитоядерный квадрупольный резонанс, позволяет существенно расширить возможности метода при наблюдении резонансных сигналов поглощения азота ^{14}N в поликристаллических соединениях, в том числе в технологических смесях и веществах, относящихся к классу ВВ [1].

С точки зрения специфики метода основной вклад в спектры ^{14}N при больших временах релаксации квадрупольной подсистемы T_{1B} вносят механизмы пересечения уровней (ДРПУ) и непрерывного теплового контакта [2], а при коротких T_{1B} — «солид-эффекта» (ДРСЭ) [3]. Поскольку релаксационные характеристики азотсодержащих образцов могут существенно отличаться, для обеспечения высокой эффективности регистрации сигналов ^{14}N требуется учесть весь комплекс факторов, влияющих на интенсивность спин-спиновых взаимодействий в ходе экспериментального цикла. Задача оценки чувствительности метода решалась в общем виде для механизмов ДРПУ и ДРСЭ (спин $I = 1$) [3]. В случае преобладания непрерывного теплового контакта подсистемы протонов **A** и квадрупольных ядер **B** (^{14}N) оказываются связанными на частоте ν_0 . При этом для скорости изменения поляризации протонных уровней справедлива формула

$$\frac{dP_A}{dt} = -2W_A P_A + \varepsilon \cdot M(t), \quad (1)$$

где W_A — вероятность протонного перехода за счет взаимодействия с подсистемой **B**; $\varepsilon = 2N_B/3N_A$; $M = (W_- - W_0)P_+ + 2(W_- + W_0)L$;

$L = P_-^H - P_+^H / 2$, P_-^H и P_+^H – начальные значения поляризации квадрупольных переходов; W_0 , W_+ , W_- – вероятности переходов ν_0 , ν_+ , ν_- соответственно. Решение дифференциального уравнения (1) дает нам значение эволюции протонной намагниченности:

$$P_A = C \cdot e^{-2W_A t} + \varepsilon \left(D \cdot e^{-2\left(\frac{W_+ + W_-}{2}\right)t} + E \right), \quad (2)$$

где $C = P_A^H - \varepsilon(D + E)$, $D = (W_- - W_0)P_- / (2W_A - 2(W_+ + W_-/2))$, $E = L/2W_A \times [2(W_- + W_0) - W_- (W_- - W_0)/(W_+ + W_-/2)]$, P_A^H – начальная поляризация протонной подсистемы после этапа адиабатического размагничивания. Очевидно, что скорость эволюции P_A при заданной величине ε определяется вероятностями квадрупольных переходов, причем насыщение спинов \mathbf{B} на частоте ν_+ обеспечивает наиболее сильное воздействие. Для случая такого облучения образца полем B_{1B} в предположении, что времена релаксации T_{1A} и T_{1B} достаточно велики, а параметр ε – мал, поведение связанных спиновых подсистем определяется соотношениями производных по времени:

$$P'_A = -\varepsilon(P'_+ + 2W_+ P_+), \quad P'_+ = -\frac{W_A}{\varepsilon} \left[\frac{\varepsilon}{2} P_+^2 + \frac{1}{9} P_A^H - \frac{1}{3} \right]. \quad (3)$$

Это соответствует следующей эволюции протонной намагниченности:

$$P_A = P_A^H - \frac{\varepsilon E}{1 + \left(\frac{E}{P_+^H - 1} \right) \cdot \exp\left(\frac{W_A E \cdot t}{2} \right)}, \quad (4)$$

где $E = (2P_A^H + 1)/3\varepsilon$.

Выражение (4) совместно с оценкой P_A при облучении двух других переходов показывает, что степень воздействия на протонную подсистему возрастает с увеличением начальных поляризаций квадрупольных переходов и поляризаций уровней n_{1A} , n_{2A} . Максимальное изменение протонной намагниченности имеет место при одновременном росте W_+ и W_- , соответствующем двухчастотному насыщению. Низкая относительная концентрация ^{14}N не выступает принципиальным препятствием для косвенных методов: эффективное воздействие на эволюцию намагниченности происходит при $\varepsilon > 10^{-3}$. Вторым по значимости фактором является продолжительность взаимодействия, поэтому условия теплового контакта $\omega_{iB} = \omega_A$ требуется максимально продлить. Очевидно, что результативность спонтанных диполь-дипольных взаимодействий подсистем \mathbf{A} и \mathbf{B} в локальных полях недостаточна. В общем случае для интенсивности поглощения энергии радиочастотного поля протонным резервуаром справедливо выражение

$$A(\nu) = h\nu \cdot \left(\frac{h\nu}{k\Theta_A} \right) g(\nu) \cdot B_{1B}^2, \quad (5)$$

где $h\nu$ — энергия кванта накачки, $h\nu/k\Theta_A$ — относительная вероятность поглощения, $g(\nu)$ — матричный элемент функции формы линии. Для обеспечения приемлемой чувствительности необходимо, чтобы значения функции $g(\nu)$ в ее высокочастотной области были достаточными для установления связи между подсистемами **A** и **B**.

Теоретически такие условия можно обеспечить путем варьирования величины B'_0 , добиваясь оптимального перекрытия резонансных линий двух спиновых подсистем. Практически же одновременное «нагревание» протонов и квадрупольных ядер, неизбежное при такой форме связи, значительно снижает интенсивность регистрируемых сигналов. Исходя из этого, фазы насыщения B_{1B} и теплового контакта максимально разделены во времени. После адиабатического размагничивания на исследуемый объект накладываются импульсы статического магнитного поля с частотой повторения $\sim 20\text{--}50$ Гц, что в значительной степени эквивалентно случаю многократного пересечения уровней [3]. Различие состоит в том, что вспомогательное поле обеспечивает связь на одной из квадрупольных частот. Импульсы B'_0 модулируются гармоническим сигналом, чтобы исключить протонное поглощение за счет фурье-компонент $B'_0(t)$ на частотах диполь-дипольных взаимодействий.

Одна из причин недостаточной чувствительности существующих ДЯКР-методик — несоответствие временных интервалов цикла условиям оптимального энергетического обмена между спиновыми подсистемами. Теплоемкость квадрупольной подсистемы ограничена конечным числом квантовых переходов под воздействием облучения B_{1B} . Продолжительность контакта $\Delta\tau_A$ в каждом полупериоде должна соответствовать времени, необходимому для передачи энергии, воспринятой спинами **B** на этапе насыщения. Если $\Delta\tau_A$ оказывается короче, то тепловой обмен будет неполным; если $\Delta\tau_A$ будет длиннее, то сокращается реальная длительность контакта за один цикл. В том и другом случаях возможности метода не реализуются. Следовательно, при низкой концентрации исследуемых ядер соотношение $\Delta\tau_A$ и $\Delta\tau_B$ следует оптимизировать.

Для того значения амплитуды и продолжительности τ_{RF} действия B_{1B} выбираем на основании фактора скорости насыщения $W = \omega_{1B}^2 T_{2B}^*$ таким образом, чтобы сохранялась справедливость условия: $W \cdot \tau_{RF} \leq 1$. Поскольку для азота $B_{1B} = \omega_B \gamma_B^{-1} \approx 10^{-4}$ Тл при характерной величине уширения линий ЯКР $\Delta\omega_B \approx (T_{2B}^*)^{-1}$, получаем требуемое время $\tau_{RF} \approx 30$ мс. Необходимая продолжительность взаимодействия подсистем вычисляется на основании расчета постоянной времени кросс-релаксации: $T_{AB} \approx \Delta\omega_A / \Delta\omega_{AB}^2$.

Поскольку величины, определяющие T_{AB} , связаны соотношениями

$$\Delta\omega_A \approx \left(\frac{\mu_0 \gamma_A^2 \hbar}{4\pi} \right) \cdot \langle r_{AA}^{-3} \rangle, \quad \Delta\omega_{AB} \approx \left(\frac{\mu_0 \gamma_A \gamma_B \hbar}{4\pi} \right) \cdot \langle r_{AB}^{-3} \rangle \quad (6)$$

с собственными характеристиками спиновых подсистем (межпротонным расстоянием r_{AA} ; расстоянием между ядром **B** и ближайшим протоном — r_{AB}), используя известную информацию о внутренней структуре соедине-

ний, можно добиться максимальной эффективности косвенного ядерного квадрупольного резонанса, в том числе для низкочастотной области, характеризующейся низкой чувствительностью прямых методов ЯКР. В частности, данным способом нами записаны спектры поглощения ^{14}N в нитрате аммония (рис. 1) и пироксилине (рис. 2) при комнатной температуре после пяти аддитивных накоплений. Интенсивность и разрешение наблюдаемых спектральных линий достаточны для уверенной идентификации соединения. Таким образом, рассмотренное повышение эффективности методик дает возможность использовать данную разновидность ДЯКР в целях контроля наличия азотсодержащих веществ с низким содержанием ^{14}N .

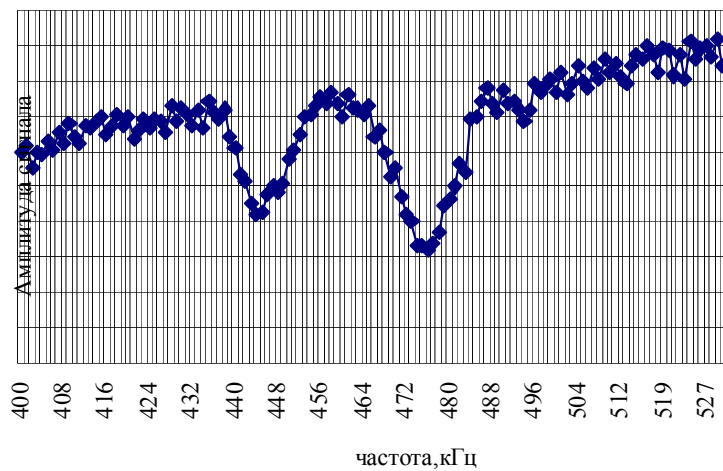


Рис. 1. Спектр ДЯКР ^{14}N нитрата аммония при комнатной температуре

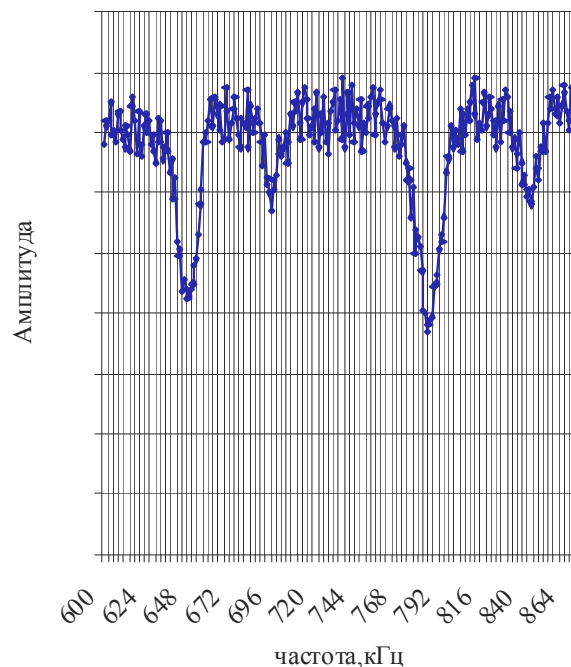


Рис. 2. Спектр ДЯКР ^{14}N тринитроцеллюлозы при комнатной температуре

Список литературы

1. Гречишкин В.С., Синявский Н.Я. Новые физические технологии: обнаружение взрывчатых и наркотических веществ методом ядерного квадрупольного резонанса // УФН. 1997. Т. 167, №4.
2. Гречишкин В.С., Шпилевой А.А. Косвенные методы изучения ядерных квадрупольных взаимодействий в твердых телах // УФН. 1996. №7.
3. Анферов В.П., Анферова С.В., Гречишкин В.С., Михальков В.М. Двухчастотный двойной ЯКР – ЯМР-резонанс в азотсодержащих соединениях // ЖХФ. 1983. №11.

Об авторах

В.С. Гречишкин – д-р физ.-мат. наук, проф., РГУ им. И. Канта, grechichkin@albertina.ru.

А.А. Шпилевой – канд. физ.-мат. наук, доц., РГУ им. И. Канта, AShpilevoy@kantiana.ru.

Authors

V. Grechishkin – Prof., IKSUR, grechichkin@albertina.ru.

A. Shpilevoy – Dr., head of the Department of Telecommunications, IKSUR, AShpilevoy@kantiana.ru.