

ДВУХЧАСТОТНЫЙ МЕТОД ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МУЛЬТИПЛЕТНЫХ СПЕКТРОВ ЯКР

В. С. Гречишкин, Е. М. Шишкин, В. А. Шишкин и И. А. Кюнцель

Статья описывает новый метод детектирования мультиплетных спектров в ЯКР, заключающийся в том, что образец, содержащий квадрупольные ядра со спином $J \geq 1$, облучается импульсами с двумя частотами заполнения ν_1 и ν_2 . При этом соотношение частот верхнего и нижнего переходов квадрупольного спектра производится по «захвату» соответствующего нижнего или верхнего перехода. Показано, что при наличии в образце только ядер со спином $J=5/2$ данный метод является единственно возможным для указанного соотношения линий. Эксперимент, проведенный на комплексе $2SbCl_3 \cdot C_6H_5OH$, подтверждает представленную методику.

Если спин ядра $J=5/2$, то при наличии мультиплетной структуры линий ЯКР для переходов $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ (частота ν_1) и $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$ (частота ν_2) часто бывает невозможно правильно соотнести отдельные линии друг к другу и определить параметры асимметрии и константы квадрупольного взаимодействия для различных структурно неэквивалентных ядер в решетке кристалла. Для других полуцелых спинов ($J=7/2, 9/2$) эта трудность отсутствует, поскольку там можно найти более одного отношения частот (например, для $J=7/2$ $\nu_1/\nu_2, \nu_1/\nu_3, \nu_2/\nu_3$), что позволяет путем перебора различных комбинаций частот прийти к самосогласованию результатов [1]. Между тем для $J=5/2$ большинство авторов (см. таблицы [2]) просто наиболее высокочастотной линии на нижнем переходе сопоставляют наиболее высокочастотную линию на верхнем переходе и т. д. Такой метод является ошибочным, поскольку частоты нижних и верхних переходов по-разному зависят от величины параметра асимметрии, что часто может приводить к путанице. Это утверждение иллюстрируется экспериментальными результатами настоящей работы.

С целью правильной идентификации переходов в мультиплетной структуре линий при $J=5/2$ мы разработали специальный двухчастотный метод, описанию которого посвящена настоящая статья.

Сущность метода состоит в следующем. На образец подаются со сдвигом во времени два радиочастотных импульса электромагнитного поля. Первый из них является насыщающим для одного из переходов в идентифицируемой паре. Второй импульс на частоте второго перехода является девятистоградусным. Измеряется амплитуда сигнала индукции после второго импульса в зависимости от частоты первого импульса и временного сдвига t между импульсами. Если, например, первый импульс насыщает переход ν_1 (см. рисунок, а), то из решения кинетических уравнений [3, 4] следует

$$n_2 \sim 2 - \exp(-6\tau/5) - \frac{3}{2} \exp(-54\tau/25),$$

где n_2 — разность населенностей уровней $\pm 3/2$ и $\pm 5/2$, τ — безразмерный временной интервал между импульсами, $\tau = W_1 t / 25$, W_1 — вероятность одноквантового механизма релаксации. Решение получено в предположении о том, что вероятность двухквантового механизма релаксации в два раза больше, чем для одноквантового.

Таким образом, подбирая частоту первого импульса для осуществления резонанса на переходе $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$, можно добиться появления зави-

симости разности населенностей n_2 , а вместе с ней и амплитуды сигнала индукции на частоте ν_2 , от интервала между импульсами.

Существенно заметить, что влияние первого импульса на сигнал индукции будет сказываться только в том случае, если он будет вызывать переход $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ того же ядра, для которого наблюдается индукция на переходе $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$. Тем самым отпадает возможность ошибочного соотнесения частот переходов ядер, находящихся в различных структурных положениях в решетке.

Совершенно аналогичные результаты получаются при подаче насыщающего импульса на частоте перехода ν_2 , а девятистоградусного импульса на частоте ν_1 (см. рисунки, б). При этом, разу-

меется, сигнал индукции пропорционален разности населенностей n_1 между уровнями $\pm 1/2$ и $\pm 3/2$, которая дается формулой

$$n_1 \sim 1 + \exp(-6\tau/\tau_1).$$

Очевидно также, что вместо сигнала индукции с равным успехом может использоваться сигнал спинового эха.

Экспериментальная проверка двухчастотного метода была выполнена нами на ядрах Sb^{121} ($J=5/2$) в кристалле комплекса $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{OH}$ при 77°K . Результаты сведены в таблицу. В третьем и четвертом столбцах таблицы приведены параметры асимметрии η и константы квадрупольного взаимодействия.

Нетрудно заметить, что если частоты ν_1 расположить в порядке увеличения, как это и делают в одночастотных экспериментах, то отношения ν_1/ν_2 дадут совсем другие значения η и eQq_{zz} для четырех неэквивалентных положений ядер сурьмы в решетке кристалла.

Наличие второго изотопа Sb^{123} ($J=7/2$) позволяет в данном случае независимо подтвердить найденное соответствие путем наблюдения спектра ЯКР любого из трех возможных для этого ядра переходов, поскольку изотопический эффект мало влияет на величину градиента электрического поля, и параметр η , найденный из отношения частот различных переходов, должен быть практически одинаковым для каждого из неэквивалентных положений ядер сурьмы.

Настоящая работа показывает, что на базе нового метода двухчастотного детектирования спектров ЯКР необходимо сделать проверку нескольких десятков соединений иода, марганца и рения, ЯКР в которых ранее был получен одночастотным методом, так как возможны неверные отнесения частот переходов $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ и $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$ в случае мультиплетной структуры спектров. Подобная проверка нами сейчас ведется.

Литература

- [1] T. P. Das, E. L. Hahn. Solid State Phys. I Acad. Press, 1958.
- [2] И. А. Бирюков, М. Г. Воронков, И. А. Сафин. Таблицы частот ЯКР. Изд. «Химия», Л., 1968.
- [3] A. C. Daniel, W. G. Moulton. J. Chem. Phys., 41, 1833, 1961.
- [4] Н. Е. Айнбиндер, В. С. Гречишкин, А. Н. Осипенко, Е. М. Шипкин. ЖЭТФ, 58, 1543, 1970.

Поступило в Редакцию 24 октября 1970 г.