

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Wydział Fizyki

Praca doktorska

**Nowe metody wyznaczania parametru asymetrii tensora
gradientu pola elektrycznego w spektroskopii NQR
i ich zastosowanie do badania układów
nieuporządkowanych**

Olga Glotova

Praca wykonana pod kierunkiem
prof. UAM dr hab. Bolesława Nogaja
w Zakładzie Spektroskopii Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego
Wydziału Fizyki UAM

Kopromotor pracy
prof. dr hab. Nikolaj Sinyavsky
Department of Physics, Baltic State Academy, Kaliningrad, Russia



Poznań 2011

Podziękowania

*S*kładam serdeczne podziękowania:

Prof. dr hab Bolesławowi Nogajowi

promotorowi pracy za możliwość rozpoczęcia Studiów Doktoranckich na Wydziale Fizyki UAM w ramach Międzynarodowego Studium Doktoranckiego, pomoc związaną z moim pobytem w Polsce, cenne uwagi, wskazówki i zaangażowanie w opracowanie niniejszej pracy,

Prof. dr hab Nikolajowi Sinyavskiemu

Kopromotorowi pracy za Jego opiekuńczość, cierpliwość, cenne wskazówki, poświęcony mi czas, za rozbudzenie we mnie zainteresowania spektroskopią NQR, nieocenioną pomoc i opiekę nad pracą, wyrozumiałość oraz wsparcie,

Prof. dr hab Ryszardowi Krzyminiewskiemu

za pomoc związaną z wykonaniem pomiarów EPR i ich analizą,

Dr Michałowi Ostafinowi

za nieocenioną pomoc związaną z wykonaniem pomiarów NQR oraz za sprawdzenie języka polskiego

Dr Bernadecie Dobosz

za pomoc związaną z wykonaniem pomiarów EPR i ich analizą oraz za sprawdzenie języka polskiego,

Dr Irinie Kornevej

za udostępnienie do pomiarów chalkogenidkowych szklistych półprzewodników,

Mgr Maciejowi Jadżynowi

za nieocenioną pomoc w wielu sprawach technicznych,

Mgr Bakytowi Orozbaevu

za pomoc związaną ze sprawami życiowymi na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza,

Mamie, Tacie oraz Babci

za wsparcie w czasie wykonywania tej pracy.

Chciałabym również wyrazić ogromne podziękowanie

Biuru Uznanalności Wykształcenia i Wymiany Międzynarodowej

za wsparcie finansowe (stypendium RP), które umożliwiło mi pobyt w Polsce w celu wykonania pomiarów oraz napisanie pracy doktorskiej.

Spis treści

STRESZCZENIE.....	7
ABSTRACT.....	8
WYKAZ SKRÓTÓW.....	9
WSTĘP.....	11
Rozdział 1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	14
1.1. Podstawy teorii jądrowego rezonansu kwadrupolowego.....	14
1.1.1. Hamiltonian jądrowego oddziaływania kwadrupolowego.....	14
1.1.2. Struktura poziomów energetycznych i częstotliwości przejść rezonansowych.....	19
1.1.2.1. Przypadek osiowo niesymetrycznego tensora EFG dla spinu $I=1$	22
1.1.2.2. Przypadek osiowo niesymetrycznego tensora EFG dla spinu $I=3/2$	24
1.2. Znane metody wyznaczania parametru asymetrii (η) tensora gradientu pola elektrycznego w ciałach stałych	26
1.2.1. Wyznaczanie parametru asymetrii dla spinów $I > 3/2$	26
1.2.1.1. Przypadek spinów całkowitych.....	26
1.2.1.2. Przypadek spinów połówkowych.....	27
1.2.2. Wyznaczanie parametru asymetrii dla spinów $I = 3/2$	28
1.2.2.1. Efekt Zeemana w NQR (ZNQR).....	29
1.2.2.1.1. Widma ZNQR w monokryształach.....	29
1.2.2.1.2. Widma ZNQR w próbkach polikrystalicznych.....	32
1.2.2.2. Spektroskopia nutacyjna NQR.....	37
1.3. Teorie wyznaczania parametru asymetrii opracowane w tej pracy.....	47

1.3.1. Teoria sygnałów jądrowego rezonansu kwadrupolowego dla bardzo szerokich linii.....	47
1.3.1.1. Matematyczny model sygnałów echa spinowego dla szerokich linii.....	48
1.3.1.2. Osobliwości dwuwymiarowych interferogramów nutacyjnych.....	59
1.3.1.3. Metoda selektywnego wzbudzania układów spinowych za pomocą pola wysokiej częstotliwości z polaryzacją kołową.....	62
1.3.1.4. Badanie fazy sygnałów w eksperymentach NQR.....	72
1.3.2. Metoda nieregularnego próbkowania w dwuwymiarowej nutacyjnej spektroskopii NQR.....	80
1.3.2.1. Dwuwymiarowy zespolony interferogram i warunki uzyskania optymalnej rozdzielczości osobliwości widma nutacyjnego.....	81
1.3.2.2. Przypadkowe próbkowanie w celu skrócenia czasu dwuwymiarowego eksperymentu i zwiększenia rozdzielczości widm nutacyjnych.....	84
1.3.2.3. Adaptacyjne próbkowanie w celu skrócenia czasu dwuwymiarowego eksperymentu i zwiększenia rozdzielczości widm nutacyjnych.....	88
Rozdział 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	95
2.1. Charakterystyka badanych substancji.....	95
2.1.1. Chalkogenidkowe półprzewodniki szkliste	95
2.1.1.1. Otrzymanie i przygotowanie materiałów do badań.....	97
2.2. Aparatura pomiarowa.....	99
2.2.1. Impulsowy spektrometr FT NQR typu NQS 300	99
2.2.2. Impulsowy spektrometr NQR Tecmag Apollo	104
2.3. Metody rejestracji i analizy widm NQR.....	107
2.3.1. Rejestracja widm NQR na jądrach ^{35}Cl , ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb w chalkogenidkowych półprzewodnikach szklistych.....	107
2.3.2. Dwuwymiarowy eksperyment nutacyjny.....	108
2.3.3. Zwiększenie uporządkowania struktury poprzez polaryzację w silnym polu magnetycznym.....	110
Rozdział 3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA.....	114
3.1. Eksperymentalna weryfikacja metod opracowanych w tej pracy.....	114

3.1.1. Rejestracja dwuwymiarowych interferogramów nutacyjnych za pomocą metody przypadkowego (nierównoodległego) i adaptacyjnego próbkowania.....	114
3.1.2. Badanie metody niecyklicznej fazy geometrycznej w dwuwymiarowej nutacyjnej spektroskopii NQR.....	121
3.2. Badanie asymetrii tensora EFG w strukturach nieuporządkowanych metodą NQR.....	127
3.2.1. Trójskładnikowe układy półprzewodnikowe Ge-As-Se i As-Sb-Se.....	127
3.2.2. Widma NQR na jądrach ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb w chalcogenidkowych półprzewodnikach szklistych o różnym składzie.....	128
3.2.3. Parametry asymetrii tensora EFG na jądrach ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb	139
3.2.4. Interpretacja wyników badania szkieł.....	146
PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	155
LITERATURA.....	162
SPIS RYSUNKÓW.....	170
SPIS TABEL.....	176

Streszczenie

Opracowano nowe metody badawcze pozwalające uzyskać więcej informacji ze spektroskopii jądrowego rezonansu kwadrupolowego (NQR) w badaniach asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego EFG w strukturach nieuporządkowanych. Opracowana teoria odpowiedzi układu spinowego na wzbudzenie impulsowe w przypadku bardzo szerokich linii NQR po raz pierwszy posłużyła do zanalizowania osobliwości sygnałów echa spinowego przy częściowym wzbudzeniu linii. Opracowano metodę rejestracji dwuwymiarowych interferogramów nutacyjnych NQR w oparciu o próbkowanie nieregularne i adaptacyjne plików, która pozwala znacznie zmniejszyć czas trwania eksperymentu bez utraty rozdzielczości widm. Po raz pierwszy zbadano wzbudzenie układu spinowego polem wielkiej częstotliwości (w.cz.) z polaryzacją eliptyczną dla zwiększenia rozdzielczości osobliwości częstotliwości widm nutacyjnych i selektywnego wzbudzenia podukładów spinowych. Rozwinięto teorię niecyklicznej fazy geometrycznej w NQR oraz zaproponowano alternatywny eksperyment nutacyjny w celu wyznaczenia parametru asymetrii η poprzez znajdowanie położenia osobliwości częstotliwości nutacyjnego widma fazowego dla jąder ze spinem $I=3/2$ w związkach w postaci proszku.

Te nowe metody zostały testowane eksperymentalnie i zastosowane do badania asymetrii tensora EFG dla niektórych struktur nieuporządkowanych (chalkogenidkowych półprzewodników szklistych (CSP)). Zbadano struktury nieuporządkowanych chalkogenidkowych półprzewodników szklistych nowych związków o składzie Ge-As-Se i As-Sb-Se metodą NQR.

Abstract

A new approach has been developed to get more information from nuclear quadrupole resonance (NQR) spectroscopy applied to study asymmetry of electric field gradient (EFG) tensor in disordered systems. The new theory of the spin system response to impulse excitation for very broad NQR lines has been for the first time applied for analysis of singularities of spin echo signals upon partial NQR line excitation. A new method for the recording of two-dimensional NQR nutational interferograms based on irregular and adaptation sampling of files and allowing a substantial shortening of experiment duration without compromising the spectral resolution. For the first time the excitation of a spin system by high-frequency field with elliptic polarisation for increasing resolution of the nutation spectra frequency singularities and selective excitation of spin subsystems was studied. The theory of non-cyclic geometric phase in NQR has been developed and an alternative nutation experiment has been proposed to determine the asymmetry parameter η based on the search for the position of frequency singularity of the nutation phase spectrum for the nuclei with the spin $I=3/2$ in powder samples.

The new approach to investigation of EFG tensor asymmetry has been experimentally verified for some disordered structures (semiconducting chalcogenide glass). Structures of disordered chalcogenide glass semiconductors (CGP) of new compounds composed of Ge-As-Se, As-Sb-Se have been studied by the NQR method.

Wykaz skrótów

NQR	-	Nuclear Quadrupole Resonance,
EFG	-	Electric Field Gradient,
ZNQR	-	Zeeman Nuclear Quadrupole Resonance,
FT NQR	-	Fourier Transform Nuclear Quadrupole Resonance,
NQS	-	Nuclear Quadrupole Spectroscopy,
w. cz.	-	wielka częstotliwość,
CSP	-	chalkogenidkowe półprzewodniki szkliste,
CGS	-	Chalcogenide Glass Semiconductors,
NMR	-	Nuclear Magnetic Resonance,
ZSEEM	-	Zeeman Spin Echo Envelope Modulation,
FID	-	Free Induction Decay,
FT ZSEEM	-	Fourier Transform Zeeman Spin Echo Envelope Modulation,
2D ZNQR	-	Two Dimension Zeeman Nuclear Quadrupole Resonance,
MEM	-	Maximum Entropy Method,
FFT	-	Fast Fourier Transform,
HNT	-	Hankel Transform,
HRT	-	Hartley Transform,
kHz	-	kiloherc,
MHz	-	Megaherc,
μs	-	microsecond,
S/N	-	signal to noise,
CD	-	Compact Disc,
DVD	-	Digital Video Disc,

Wykaz skrótów

K/s	-	Kelvin/ second,
g	-	gram,
Mm Hg	-	milimetr słupa rtęci,
° C	-	Chelsea degree,
ACP	-	Analogowo – Cyfrowy Przetwornik,
DSP	-	Digital Signal Processor,
RF	-	Radio Frequency,
DDS	-	Direct Digital Synthesizer,
IF	-	Intermediate Frequency,
TTL	-	Transistor-transistor logic,
NTNMR	-	New Technology Nuclear Magnetic Resonance,
NSEFTMS	-	Spin-Echo Fourier-Transform mapping spectroscopy,
VHF	-	Very High Frequency,
ASCII	-	American Standard Code for Information Interchange,
EPR	-	Electron Paramagnetic Resonance.

Wstęp

Jądrowy rezonans kwadrupolowy (NQR) jest jedną z najbardziej czułych metod badania lokalnej struktury substancji, rozkładu gęstości elektronowej w pobliżu badanego jądra, charakteru defektów, ruchliwości molekuł i osobnych grup atomów w molekuale. Metoda ta używana jest do badania właściwości fizycznych ciał stałych (kryształy molekularne, polimery, półprzewodniki szkliste). Zastosowanie NQR do badania kryształów, w szczególności półprzewodników, oparte jest na związku pomiędzy strukturą kryształów i wielkościami gradientów pola krystalicznego. Przy tym, struktura kryształu określa bezpośrednio częstotliwości rezonansowe NQR (w przeciwieństwie do magnetycznego rezonansu jądrowego). Czysty NQR obserwuje się, w przeciwieństwie do magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) w przypadku braku pola magnetycznego. Zmniejsza to ilość urządzeń niezbędnych dla badania próbek i zwiększa zakres stosowania metody.

Na podstawie widm NQR określa się wielkość oddziaływania momentu kwadrupolowego z gradientem wewnątrzkrystalicznych pól elektrycznych. Składowe tensora gradientu pola elektrycznego (EFG), charakteryzujące niejednorodności pola elektrycznego, zależą od symetrii otoczenia jądra. Ogólnie składowe EFG określane są przez ładunki wszystkich elektronów i jąder otaczających jądro, na których obserwowany jest NQR. Zatem częstość widma NQR określona jest przez wielkość oddziaływania kwadrupolowego, które zależy od rozkładu gęstości elektronowej. Pozwala to badać charakter wiązań chemicznych w kryształach. W większości przypadków tensor EFG nie jest osiowo symetryczny, dlatego żeby scharakteryzować stopień asymetrii tensora EFG wprowadza się parametr asymetrii (η) tensora EFG.

W przypadku wielopoziomowego układu spinowego można wyznaczyć parametr asymetrii mierząc częstotliwości rezonansowe sąsiednich przejść. Jednakże dla spinu $I=3/2$, dla którego istnieją dwa podwójnie zdegenerowane poziomy energetyczne, z jednej częstotliwości rezonansowej nie można wyznaczyć dwóch parametrów spektralnych: stałej sprzężenia kwadrupolowego (e^2Qq) oraz parametru asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego (η), które dają informację o strukturze. Istnieje kilka metod wyznaczania parametru asymetrii w tym przypadku, jednak wszystkie one działają dobrze tylko w przypadku wąskiej linii NQR charakterystycznej dla struktur uporządkowanych (monokryształów i proszków polikrystalicznych).

Dla struktur nieuporządkowanych linie NQR są bardzo szerokie, sygnały są bardzo słabe i żadna ze znanych metod określania parametrów spektralnych e^2Qq i η nie sprawdza się. Dla jąder o spinie $I=3/2$ w nieuporządkowanych ciałach stałych nie zawsze można zmierzyć i zidentyfikować częstotliwość sąsiedniego przejścia. Problem ten pozostaje wtedy nierozwiązany i stąd potrzeba opracowania nowych metod.

Aktualność pracy doktorskiej określa się przez pilną potrzebę zastosowania dającej dużo informacji metody NQR do badań strukturalnych struktur nieuporządkowanych typu szkielek i polimerów, w szczególności chalcogenidkowych półprzewodników szklistych (CSP). Te ostatnie są bardzo obiecującymi materiałami do zastosowania w nanotechnologii, czujnikach, urządzeniach pamięci, itp. Rozwój nowych metod badawczych w NQR umożliwiających efektywne korzystanie z tej najbardziej informatywnej metody do badania struktur nieuporządkowanych jest aktualnym zadaniem.

Obiektem badań są nieuporządkowane struktury szklistych półprzewodników chalcogenidkowych.

Przedmiotem badań jest układ spinowy jąder posiadających elektryczny moment kwadrupolowy w ciałach stałych z brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu atomów.

Teza pracy została sformułowana następująco: „**Możliwe jest opracowanie nowych metod wyznaczania parametru asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego, zwiększających zawartość informacji w spektroskopii NQR w badaniach struktur nieuporządkowanych.**”

Celem pracy jest opracowanie nowych technik i metod badawczych w spektroskopii NQR, zwiększających informatywność metody NQR do badania asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego w strukturach nieuporządkowanych. Zbadanie struktury chalcogenidkowych półprzewodników szklistych (CSP) typu Ge-As-Se, As-Sb-Se za pomocą metod spektroskopii jądrowego rezonansu kwadrupolowego i

dwuwymiarowej nutacyjnej spektroskopii NQR. Otrzymanie wiedzy o stanie szklistym substancji w zależności od składu CSP, wzajemnej koordynacji lokalnej atomów oraz sposobach połączenia jednostek strukturalnych, które zapewniają uporządkowanie chemiczne średniego i dalekiego zasięgu.

Rozdział 1

Część teoretyczna

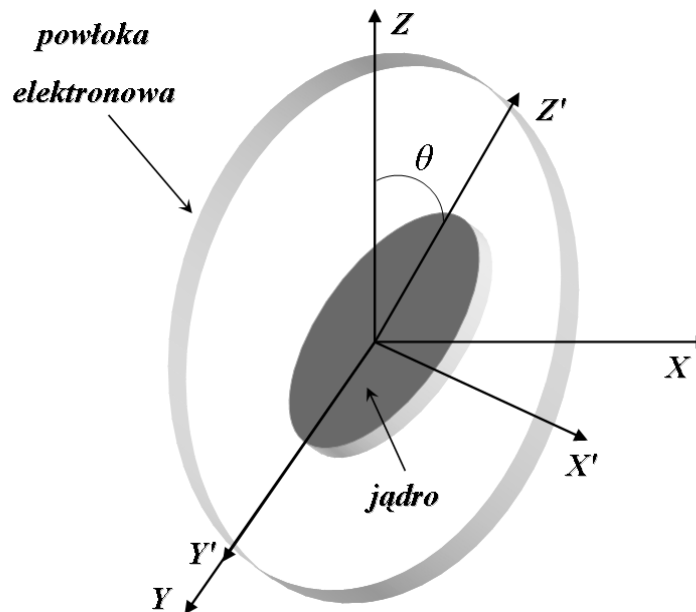
1.1 Podstawy teorii jądrowego rezonansu kwadrupolowego

Jądrowy rezonans kwadrupolowy (NQR) został odkryty w 1950 roku, przez Dehmelta i Krugera [1]. Większość jąder atomów posiada elektryczny moment kwadrupolowy, który charakteryzuje stopień odchylenie kształtu jądra od symetrii sferycznej. Metoda NQR polega na rezonansowej absorpcji energii pola elektromagnetycznego o częstotliwości radiowej, przy zmianie orientacji momentów kwadrupolowych jąder w wewnątrz-molekularnym niejednorodnym polu elektrycznym, pochodzącym od ładunków otaczających jądra. Częstotliwości NQR są określone przez oddziaływanie kwadrupolowego momentu jądra z gradientem pola elektrycznego. NQR można zaobserwować tylko na jądrami, które mają elektryczny moment kwadrupolowy $Q \neq 0$ i spin $I > 1/2$ z tego powodu, że tylko takie jądra mogą mieć asymetryczny kształt i ta asymetria charakteryzuje się kwadrupolowym momentem jądra. Duży moment kwadrupolowy mają, najczęściej, jądra o dużej liczbie masowej. Dlatego jądra posiadające moment kwadrupolowy można uznać jako wrażliwe sondy do badania gradientu pola elektrycznego kryształów lub wewnątrz-molekularnego pola elektrycznego.

1.1.1. Hamiltonian jądrowego oddziaływania kwadrupolowego

W celu uzyskania Hamiltonianu, opisującego jądrowe oddziaływanie kwadrupolowe rozpatrujemy jądra o spinie $I \geq 1$. Związany z molekułą układ

współrzędnych kartezjańskich oznaczamy jako X, Y, Z , a układ współrzędnych związany z jądrem - X', Y', Z' (Rys. 1.1).



Rys. 1.1. Układy współrzędnych związane z jądrem i molekułą

Ponieważ jądra o spinie $I \geq 1$ posiadają elektryczny moment kwadrupolowy eQ (1.1) i są one otoczone powłoką elektronową, to tworzy się potencjał elektryczny V w miejscu jądra[2].

$$eQ = \int \rho r^2 (3\cos^2 \theta - 1) d\tau, \quad (1.1)$$

gdzie ρ - gęstość ładunku w jądrze, r - odległość od centrum jądra do elementu objętości $d\tau$, θ - kąt promienia wodzącego w cylindrycznym układzie współrzędnych.

Energia oddziaływania ładunku jądra z polem elektrycznym może być zapisana w następującej postaci [2]:

$$W = \iiint_{\tau_n} \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau_n, \quad (1.2)$$

gdzie $V(\vec{r})$ - potencjał pola elektrycznego, τ_n - całkowita objętość jądra. Rozwińmy potencjał pola elektrycznego $V(\vec{r})$ w szereg Taylora:

$$V = V(0) + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right|_0 x'_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right|_0 x'_{\alpha} x'_{\beta} + \dots, \quad (1.3)$$

gdzie $x'_\alpha x'_\beta$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$) - są współrzędnymi x' , y' i z' , odpowiednio. Podstawiając (1.3) do (1.1), otrzymujemy:

$$W = V_0 \iiint_{\tau_n} \rho(\vec{r}) d\tau_n + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial x'_\alpha} \right)_{r=0} \iiint_{\tau_n} \rho(x' y' z') x'_\alpha d\tau_n + \quad (1.4)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_\alpha \partial x'_\beta} \right)_{r=0} \iiint_{\tau_n} \rho(x' y' z') x'_\alpha x'_\beta d\tau_n + \dots$$

W wyrażeniu (1.4) pierwszy składnik $V_0 \iiint_{\tau_n} \rho(\vec{r}) d\tau_n$ przedstawia energie kulombowskiego oddziaływania z punktowym ładunkiem jądra i nie zależy od kształtu jądra i jego orientacji.

Drugi składnik $\sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial x'_\alpha} \right)_{r=0} \iiint_{\tau_n} \rho(x' y' z') x'_\alpha d\tau_n$ opisuje oddziaływanie pola elektrycznego z dipolowym momentem elektrycznym.

Ponieważ jądro składa się tylko z protonów i neutronów, to jego dipolowy moment elektryczny równa się zero. Wyrażenie podcałkowe, gdzie funkcja $\rho(\vec{r}')$ jest parzystą (w stanie podstawowym gęstość elektrycznego ładunku jądra $\rho(\vec{r}') = \rho(-\vec{r}')$), $\rho(x' y' z') x'_\alpha$ jest funkcją nieparzystą. W rezultacie ten składnik wyrażenia równa się zero przy symetrycznych granicach całkowania.

Trzeci składnik $\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_\alpha \partial x'_\beta} \right)_{r=0} \iiint_{\tau_n} \rho(x' y' z') x'_\alpha x'_\beta d\tau_n$ charakteryzuje elektryczne oddziaływanie kwadrupolowe.

W związku z tym energia tego oddziaływania będzie określona wyrażeniem:

$$W_Q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V'_{\alpha\beta} \iiint_{\tau_n} x'_\alpha x'_\beta \rho(r') d\tau_n, \quad (1.5)$$

gdzie pierwszy czynnik

$$V'_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x'_\alpha \partial x'_\beta} \right|_{r=0} \Rightarrow V' = \begin{pmatrix} V_{x'x'} & V_{x'y'} & V_{x'z'} \\ V_{y'x'} & V_{y'y'} & V_{y'z'} \\ V_{z'x'} & V_{y'x'} & V_{z'z'} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

to macierz, która charakteryzuje tensor gradientu pola elektrycznego w kryształach. Ze względu na liniowość operacji różniczkowania macierz (1.6) jest symetryczna. Dla wygody, macierz (1.6) można przetransformować do postaci diagonalnej i wtedy tensor gradientu pola elektrycznego (EFG) będzie określony przez trzy elementy na przekątnej $V_{x'x'}$, $V_{y'y'}$ i $V_{z'z'}$, które nazywamy głównymi składnikami tensora EFG.

Drugi czynnik $\iiint_{\tau_n} x'_\alpha x'_\beta \rho(r') d\tau_n$ to elementy tensora momentu kwadrupolowego

jądra $eQ_{\alpha\beta}^*$ które, po transformacji do postaci diagonalnej, można zapisać w postaci:

$$\begin{aligned} eQ_{x'x'}^* &= \int x'^2 \rho d\tau, \\ eQ_{y'y'}^* &= \int y'^2 \rho d\tau, \\ eQ_{z'z'}^* &= \int z'^2 \rho d\tau \end{aligned} \quad (1.7)$$

Z równań (1.7) wynika, że przy odwróceniu układu współrzędnych moment kwadrupolowy jądra nie zmienia znaku, a więc jest opisany funkcją parzystą.

Teraz możemy napisać wyrażenie (1.5) w następujący sposób:

$$W_Q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V'_{\alpha\beta} eQ_{\alpha\beta}^* \quad (1.8)$$

Napiszmy wyrażenie (1.8), dla przypadku symetrii osiowej EFG ($V_{x'x'} = V_{y'y'}$), biorąc pod uwagę, że gęstość elektronowa ładunku na jądrze równa się zero i potencjał spełnia równanie Laplace'a $V_{x'x'} + V_{y'y'} + V_{z'z'} = 0$. Wtedy, korzystając z (1.7), otrzymujemy:

$$\begin{aligned} W_Q &= \frac{1}{2} e \begin{pmatrix} V_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & V_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & V_{z'z'} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} Q_{x'x'}^* & 0 & 0 \\ 0 & Q_{y'y'}^* & 0 \\ 0 & 0 & Q_{z'z'}^* \end{pmatrix} = \frac{1}{2} e (Q_{x'x'}^* (V_{x'x'} + V_{y'y'}) + Q_{z'z'}^* V_{z'z'}) = \\ &= \frac{1}{2} e V_{z'z'} (Q_{z'z'}^* - Q_{x'x'}^*) = \frac{1}{4} e V_{z'z'} (2Q_{z'z'}^* - Q_{x'x'}^* - Q_{y'y'}^*) = \frac{1}{4} V_{z'z'} \int \rho(\vec{r}) (2z'^2 - x'^2 - y'^2) d\tau = (1.9) \\ &= \frac{1}{4} V_{z'z'} \int \rho(\vec{r}) (3z'^2 - r^2) d\tau \end{aligned}$$

Stąd wyrażenie na moment kwadrupolowy jądra przybiera postać:

$$eQ^* = \int \rho(\vec{r}) (3z'^2 - r^2) d\tau \quad (1.10)$$

Uwzględniając (1.9) i (1.10) możemy ostatecznie napisać następujące wyrażenie na energię oddziaływania kwadrupolowego:

$$W_Q = \frac{1}{4} V_{z'z'} eQ^* \quad (1.11)$$

Wielkość $V_{z'z'}$ przyjęto nazywać składową główną tensora EFG i oznaczać składowe na przekątnej odpowiednio jako $q_{x'x'}, q_{y'y'}, q_{z'z'}$. Aby przejść do laboratoryjnego układu współrzędnych, musimy obrócić układ współrzędnych (x', y', z') o kąt θ . Biorąc pod uwagę znane reguły transformacji tensora drugiego rzędu, otrzymujemy:

$$V_{z'z'} = V_{xx} \sin^2 \theta + V_{zz} \cos^2 \theta \quad (1.12)$$

Przekształcając (1.12) do wyrażenia, które zawiera tylko główny składnik tensora EFG V_{zz} i $\cos^2 \theta$ przy pomocy równania Laplace'a i przy założeniu, że EFG ma symetrię osiową ($V_{xx} = V_{yy}$), otrzymujemy:

$$V_{z'z'} = \frac{1}{2}V_{zz}(3\cos^2 \theta - 1) \quad (1.13)$$

Podstawiając (1.13) do (1.11) i uwzględniając, że V_{zz} to jest q_{zz} , otrzymujemy:

$$W_Q = \frac{1}{8}eQ^*q_{zz}(3\cos^2 \theta - 1) \quad (1.14)$$

W kwantowo-mechanicznym przedstawieniu kąta precesji spinu $\cos^2 \theta = \frac{m^2}{I(I+1)}$, gdzie m - magnetyczna liczba kwantowa. Aby uzyskać Hamiltonian oddziaływania kwadrupolowego przepisujemy (1.14) w postaci kwantowej, podstawiając wyrażenie dla $\cos^2 \theta$ i zastępując liczby kwantowe m^2 i $I(I+1)$ odpowiednio operatorami \hat{I}_z^2 i \hat{I}^2 :

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{8}eQ^*q_{zz} \left(\frac{3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2}{\hat{I}^2} \right) \quad (1.15)$$

W celu określenia wartości eQ^* , zapiszemy dla hamiltonianu oddziaływania kwadrupolowego wartości własne energii z uwzględnieniem (1.14) i kwantowego przedstawienia $\cos^2 \theta$. Otrzymujemy:

$$E_m = \frac{1}{8}eQ^*q_{zz} \left(\frac{3m^2 - I(I+1)}{I(I+1)} \right) \quad (1.16)$$

W przypadku minimalnego kąta precesji $m=I$, równanie (1.11) przyjmuje postać:

$E_{m=I} = \frac{1}{4}q_{zz}eQ$ i utożsamiając je z (1.16), pod warunkiem, że $m=I$, otrzymujemy wyrażenie dla Q^* :

$$Q^* = \frac{2Q(I+1)}{2I-1} \quad (1.17)$$

Podstawiając (1.17) do wyrażenia (1.15) otrzymujemy wyrażenie dla Hamiltonianu oddziaływania kwadrupolowego dla przypadku osiowej symetrii tensora EFG:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2Qq}{4I(2I-1)}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad (1.18)$$

Teraz rozpatrzmy ogólny przypadek, kiedy tensor EFG nie ma symetrii osiowej. Rozważamy wyrażenie (1.8), biorąc pod uwagę (1.17) i przyjmując jako osie układu współrzędnych x, y, z osie główne tensora EFG, otrzymujemy:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx}\hat{I}_x^2 + V_{yy}\hat{I}_y^2 + V_{zz}\hat{I}_z^2) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right), \quad (1.19)$$

gdzie $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ - operatory rzutu spinu jądra \hat{I} , a $\frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} = \eta$ jest parametrem asymetrii,

który charakteryzuje stopień asymetrii tensora EFG. Biorąc powyższe pod uwagę, otrzymujemy wyrażenie dla hamiltonianu oddziaływania kwadrupolowego w ogólnym przypadku $\eta \neq 0$ [2,3,4]:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2Qq}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \quad (1.20)$$

Przedstawmy hamiltonian (1.20) poprzez operatory \hat{I}_+ i \hat{I}_- , uwzględniając, że:

$$\left. \begin{aligned} \hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y \\ \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \hat{I}_x = \frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \\ \hat{I}_y = \frac{1}{2i}(\hat{I}_+ - \hat{I}_-) \end{cases} \quad (1.21)$$

Podstawiając (1.21) do (1.20), po prostych przekształceniach ostatecznie otrzymujemy:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2Qq}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (1.22)$$

1.1.2. Struktura poziomów energetycznych i częstotliwości przejść rezonansowych

Kontynuując rozpatrywanie jąder o spinie $I > 1/2$, które znajdują się w niejednorodnym polu elektrycznym i mają moment kwadrupolowy Q , znajdziemy poziomy energii dla hamiltonianu (1.22). W tym celu należy rozwiązać stacjonarne równanie Schrödingera:

$$\hat{H}_Q \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (1.23)$$

gdzie indeks n - oznacza numer własnej funkcji Ψ_n hamiltonianu \hat{H}_Q .

W ogólnym przypadku, gdy parametr asymetrii $\eta \neq 0$, analityczne rozwiązanie równania (1.23) nie jest możliwe, dlatego rozpatrzmy najczęściej spotykane przypadki i znajdziemy dla nich poziomy energii.

I. Rozpatrzmy przypadek, kiedy tensor EFG ma symetrię osiową, tj. $\eta = 0$.

Hamiltonian oddziaływania kwadrupolowego w tym przypadku ma postać (1.18). \hat{H}_Q komutuje z operatorem rzutu spinu jądra \hat{I}_z , a więc, zgodnie z własnościami operatorów,

własne funkcje falowe \hat{H}_Q są zbieżne z własnymi funkcjami falowymi operatora \hat{I}_z . Dlatego dla oddziaływania kwadrupolowego w przypadku symetrii osiowej poziomy energii E_m i hamiltonian \hat{H}_Q są dane wyrażeniami:

$$\begin{cases} \hat{H}_Q = \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \\ E_m = \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \end{cases} \quad (1.24)$$

gdzie częstotliwości przejścia między poziomami:

$$\nu_{\pm m \leftrightarrow \pm(m-1)} = \frac{3e^2 Qq}{4I(2I-1)h} (2m-1) \quad (1.25)$$

Jak wynika z drugiego równania (1.24), kwadrupolowa energia oddziaływania jądra zależy od kwadratu magnetycznej liczby kwantowej (m^2), więc poziomy energii są podwójnie zdegenerowane a ich liczba zależy od wartości spinu:

a) dla spinu $I = 1$ istnieją dwa poziomy energetyczne: $E_{\pm 1} = \frac{1}{4} e^2 Qq$ i $E_0 = -\frac{1}{2} e^2 Qq$, z

których jeden, dla $m = \pm 1$, jest podwójnie zdegenerowany. Drugi poziom dla $m = 0$ nie jest zdegenerowany zaś częstotliwość przejścia między tymi dwoma poziomami wynosi $\nu = \frac{3}{4} e^2 Qq$.

b) dla spinu $I = \frac{3}{2}$ też mamy dwa podwójnie zdegenerowane poziomy $E_{\pm 3/2} = \frac{1}{4} e^2 Qq$ i

$E_{\pm 1/2} = -\frac{1}{4} e^2 Qq$ z wartościami $m = \pm \frac{3}{2}$ i $m = \pm \frac{1}{2}$ i jedną częstotliwością przejścia

$\nu = \frac{1}{2} e^2 Qq$.

Uogólniając to na przypadek dowolnych spinów połówkowych lub całkowitych można zapisać następujące związki w celu określenia liczby poziomów energetycznych i liczby linii w widmie NQR, w zależności od wartości spinu I (Rys. 1.2):

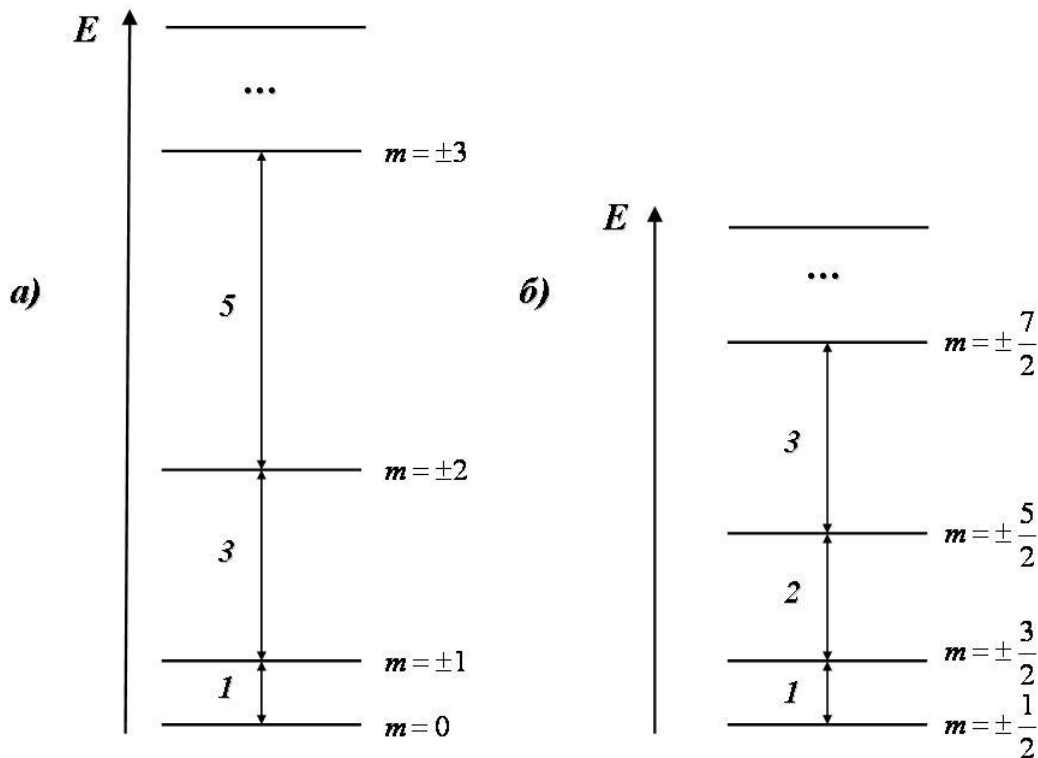
$$I = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots \Rightarrow \text{liczba poziomów energetycznych} = I + \frac{1}{2} \Rightarrow I - \frac{1}{2} \text{ linii}$$

$$I = 1, 2, 3, \dots \Rightarrow \text{liczba poziomów energetycznych} = I + 1 \Rightarrow I \text{ linii}$$

Stosunek częstotliwości przejść pomiędzy poziomami energii NQR można wyznaczyć z wyrażenia:

$$\frac{V_{\pm m \leftrightarrow \pm(m-1)}}{V_{\pm(m-1) \leftrightarrow \pm(m-2)}} = \frac{2m-1}{2m-3} \quad (1.26)$$

Ze wzoru (1.26) wynika, że dla spinów całkowitych $I = 1, 2, 3, \dots$, stosunek częstotliwości przejść przedstawia się jako szereg całkowitych liczb nieparzystych, a dla spinów połowkowych $I = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots$ - jako szereg kolejnych dodatnich liczb całkowitych (Rys. 1.2).



Rys. 1.2. Poziomy energetyczne NQR, przy osiowej symetrii tensora EFG dla jąder o a) spinie całkowitym, b) spinie połowkowym

II. Rozpatrzmy przypadek, kiedy tensor EFG nie posiada symetrii osiowej, tj. $\eta \neq 0$. W tym przypadku nie można otrzymać ogólnego rozwiązania równania (1.22) i w takiej sytuacji problem określenia poziomów energetycznych i częstotliwości przejść rozwiązuje się osobno dla każdego spinu, przy czym dokładne rozwiązania równania Schrödingera (1.23) udaje się uzyskać tylko dla spinów 1, 3/2, 2 i 3. W pozostałych przypadkach rozwiązania uzyskuje się w postaci przybliżonej.

1.1.2.1. Przypadek osiowo niesymetrycznego tensora EFG dla spinu $I=1$

Rozpatrzmy teraz jądra o spinie $I=1$ i przypadek osiowo niesymetrycznego tensora EFG. Aby określić poziomy energetyczne i częstotliwości przejść NQR znajdziemy funkcje i wartości własne hamiltonianu (1.22). Rozwiążemy równanie Schrödingera (1.23) w przypadku $I=1$. Funkcje własne dowolnego operatora mogą być rozłożone w szereg funkcji ortonormalnych:

$$\Psi_\lambda = \sum_m c_{\lambda m} \varphi_m, \quad (1.27)$$

gdzie m przyjmuje wartości od $-I$ do I , tj. w naszym przypadku: $+1, -1, 0$.

Aby zapisać Hamiltonian H_Q w bardziej dogodnej postaci zapiszemy operatory I_z^2 i I^2 w formie macierzy i wykorzystamy reprezentację operatora I_z , ponieważ w tym przypadku operatory mają macierze diagonalne, natomiast I_+^2 i I_-^2 nie są diagonalne i dla odpowiednich elementów macierzowych operatorów mamy następujące związki:

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{I}_z^2 | m \rangle &= m^2, \\ \langle m | \hat{I}^2 | m \rangle &= I(I+1), \\ \langle m | \hat{I}_\pm^2 | m \rangle &= \sqrt{(I \pm m)(I \pm m - 1)(I \mp m + 1)(I \mp m + 2)}, \end{aligned} \quad (1.28)$$

Po obliczeniu elementów macierzowych operatora hamiltonianu (1.22), biorąc pod uwagę (1.28), otrzymujemy macierz trzeciego rzędu:

$$e^2 Qq \begin{matrix} +1 & -1 & 0 \\ \left(\begin{array}{ccc} 1/4 & \eta/4 & 0 \\ \eta/4 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{array} \right) & \begin{matrix} +1 \\ -1 \\ 0 \end{matrix} \end{matrix} \quad (1.29)$$

W celu określenia wartości własnych operatora H_Q musimy rozwiązać równanie:

$$\left| e^2 Qq \begin{pmatrix} 1/4 - \lambda & \eta/4 & 0 \\ \eta/4 & 1/4 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 - \lambda \end{pmatrix} \right| = 0 \quad (1.30)$$

skąd znajdujemy:

$$\lambda_1 = -\frac{1}{2}, \quad \lambda_{2,3} = \frac{1}{4}(1 \pm \eta) \quad (1.31)$$

Stąd poziomy energetyczne oddziaływania kwadrupolowego dla spinu $I=1$ wynoszą:

$$E_1 = -\frac{e^2 Qq}{2}, \quad E_{2,3} = \frac{e^2 Qq}{4}(1 \pm \eta) \quad (1.32)$$

Z równań (1.32) wynika, że dla jąder o spinie całkowitym niezerowa wartość parametru asymetrii η powoduje zniesienie degeneracji kwadrupolowych poziomów energetycznych. Pod wpływem pól magnetycznych o wysokiej częstotliwości mogą powstać przejścia pomiędzy tymi poziomami. W celu obliczenia prawdopodobieństwa tych przejść

znajdziemy wektory własne operatora H_Q : $\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$ poprzez rozwiązanie następującego

układu równań, uwzględniając warunek normalizacji $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$:

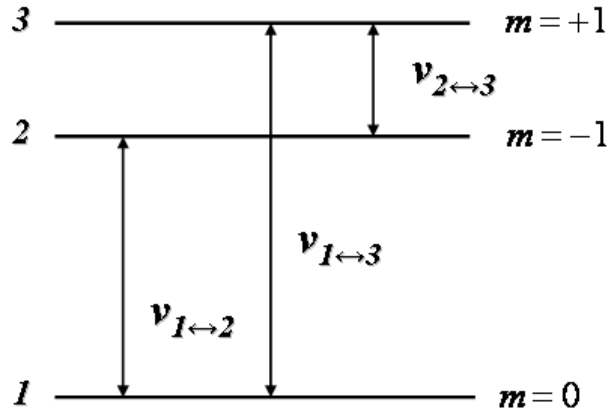
$$\begin{cases} c_1 \left(\frac{1}{4} - \lambda \right) + c_2 \frac{\eta}{4} = 0, \\ \left(\frac{1}{2} + \lambda \right) c_3 = 0, \\ c_1 \frac{\eta}{4} + c_2 \left(\frac{1}{4} - \lambda \right) = 0. \end{cases} \quad (1.33)$$

Po wykonaniu tych obliczeń i podstawieniu uzyskanych wyników do (1.27), otrzymujemy funkcje falowe, które odpowiadają poziomom energetycznym E_1, E_2, E_3 :

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \varphi_0, \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_{-1}), \\ \Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_{-1}), \end{aligned} \quad (1.34)$$

Częstotliwości możliwych przejść pomiędzy tymi poziomami energii mogą być określone w następujący sposób (Rys. 1.3):

$$\begin{aligned} \nu_{1 \leftrightarrow 3} &= \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{h} = \frac{e^2 Q q (3 + \eta)}{4h}, \\ \nu_{1 \leftrightarrow 2} &= \frac{\lambda_3 - \lambda_1}{h} = \frac{e^2 Q q (3 - \eta)}{4h}, \\ \nu_{2 \leftrightarrow 3} &= \frac{\lambda_2 - \lambda_3}{h} = -\frac{e^2 Q q}{2h} \eta. \end{aligned} \quad (1.35)$$



Rys. 1.3 Poziomy energetyczne oddziaływania kwadrupolowego w przypadku braku osiowej symetrii tensora EFG dla jąder o spinie $I=1$

1.1.2.2. Przypadek osiowo niesymetrycznego tensora EFG dla spina $I=3/2$

Podobnie jak w 1.1.2.1, rozpatrzmy jądra o spinie $I=3/2$. Teraz Hamiltonian H_Q jest macierzą czwartego rzędu i ma następującą postać:

$$e^2Qq \begin{pmatrix} 3/2 & -1/2 & 1/2 & -3/2 \\ 1/4 & \eta/4\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \eta/4\sqrt{3} & -1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/4 & \eta/4\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \eta/4\sqrt{3} & 1/4 \end{pmatrix} \begin{matrix} 3/2 \\ -1/2 \\ 1/2 \\ -3/2 \end{matrix} \quad (1.36)$$

Jak wynika z (1.36), macierz ma przekątne w postaci blokowej, co prowadzi do podwójnie zdegenerowanych poziomów energii, które można wyznaczyć poprzez przyrównanie do zera wyznacznika:

$$\begin{vmatrix} 1/4 - \lambda & \eta/4\sqrt{3} \\ \eta/4\sqrt{3} & -1/4 - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (1.37)$$

Z (1.37), mamy $\lambda_{1,2} = \pm \frac{1}{4} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$ skąd poziomy energetyczne przyjmą postać:

$$E_{1,2} = e^2Qq\lambda = \pm \frac{e^2Qq}{4} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (1.38)$$

Częstotliwość jądrowego rezonansu kwadrupolowego będzie równa:

$$\nu = \frac{e^2 Qq}{4} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (1.39)$$

Z powyższego wynika, że dla jąder o spinach połówkowych w przypadku asymetrii tensora EFG degeneracja poziomów energetycznych nie zostanie zniesiona.

Podobnie, jak dla spinu $I = 1$, obliczamy wartości i funkcje własne hamiltonianu H_Q w przypadku $I = 3/2$ otrzymując:

$$\begin{cases} \left(\frac{1}{4} - \lambda_{1,2}\right) C_{\pm 3/2} + \frac{\eta}{4\sqrt{3}} C_{\mp 1/2} = 0, \\ \frac{\eta}{4\sqrt{3}} C_{\pm 3/2} - \left(\frac{1}{4} + \lambda_{1,2}\right) C_{\mp 1/2} = 0. \end{cases} \quad (1.40)$$

Biorąc pod uwagę warunek normalizacji stanów otrzymujemy funkcje falowe dla górnego (Ψ_g) i dolnego (Ψ_d) poziomu energii:

$$\begin{cases} \Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2\lambda_1}} (\sqrt{\lambda_1 - 1/4} \varphi_{\mp 1/2} + \sqrt{\lambda_1 + 1/4} \varphi_{\pm 3/2}), \\ \Psi_d = \frac{1}{\sqrt{2\lambda_1}} (\sqrt{\lambda_1 + 1/4} \varphi_{\mp 1/2} + \sqrt{\lambda_1 - 1/4} \varphi_{\pm 3/2}). \end{cases} \quad \text{gdzie} \begin{cases} \lambda_1 = 1/4 \sqrt{1 + \eta^2/3}, \\ \lambda_2 = -1/4 \sqrt{1 + \eta^2/3}. \end{cases} \quad (1.41)$$

Przejdziemy teraz do omówienia metod wyznaczania parametru asymetrii (η) tensora gradientu pola elektrycznego na jądrach kwadrupolowych w ciałach stałych.

1.2. Znane metody wyznaczania parametru asymetrii (η) tensora gradientu pola elektrycznego w ciałach stałych

1.2.1. Wyznaczanie parametru asymetrii dla spinów $I > 3/2$

Jak wynika z wyrażenia (1.22), dla opisanego oddziaływania kwadrupolowego niezbędne jest wyznaczenie dwóch parametrów - stałej kwadrupolowego oddziaływania e^2Qq i parametru asymetrii η , które można wyznaczyć poprzez odpowiednią analizę widma NQR. Jak wykazano w punkcie 1.1.2, przy $\eta \neq 0$ degeneracja poziomów energetycznych zostaje zniesiona nie dla każdej wartości spinu I . Rozpatrzmy przypadki, kiedy spin I jest całkowity i połówkowy.

1.2.1.1. Przypadek spinów całkowitych

W przypadku spinów całkowitych obecność asymetrii tensora EFG ($\eta \neq 0$), prowadzi do zniesienia degeneracji poziomów energetycznych. Dlatego, do wyznaczenia parametru asymetrii wystarczy zmierzyć częstotliwości widma NQR i obliczyć η , wykorzystując wzory dla częstotliwości przejść pomiędzy poziomami energetycznymi.

Na przykład, dla jąder o spinie $I=1$ poziomy energii kwadrupolowego oddziaływania obliczyć można za pomocą wzorów (1.32), zaś częstotliwości przejść pomiędzy poziomami energii są określone przez wyrażenia (1.35). Oznacza to, że dla wyznaczenia η wystarczy zmierzyć częstotliwości $\nu_{1 \leftrightarrow 3}$ i $\nu_{1 \leftrightarrow 2}$ i skorzystać równań (1.35).

Dla jąder o spinie $I = 2$, wyrażenia dla poziomów energetycznych mają postać [2]:

$$E_1 = -\frac{e^2Qq}{4} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, E_2 = -\frac{e^2Qq}{8}(1 + \eta), E_3 = -\frac{e^2Qq}{8}(1 - \eta)$$

$$E_4 = \frac{e^2Qq}{4}, E_5 = \frac{e^2Qq}{4} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (1.42)$$

Z tych wyrażeń, podobnie jak dla $I=1$, łatwo otrzymać wzory dla częstotliwości przejść a w celu wyznaczenia η wystarczy zmierzyć dwie dowolne częstotliwości widma NQR.

Podobne podejście może być zastosowane w przypadku spinu $I=3$, w którym poziomy energetyczny są określone wzorami [2]:

$$\begin{aligned}
E_1 &= -\frac{e^2 Qq}{10} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{5}{3} \eta^2} \right), E_2 = e^2 Qq \left(\frac{1-\eta}{20} - \sqrt{\frac{1}{150} (6+3\eta+3\eta^2)} \right) \\
E_3 &= e^2 Qq \left(\frac{1+\eta}{20} - \sqrt{\frac{1}{150} (6-3\eta+3\eta^2)} \right), E_4 = 0, E_5 = -\frac{e^2 Qq}{10} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{5}{3} \eta^2} \right) \\
E_6 &= e^2 Qq \left(\frac{1-\eta}{20} + \sqrt{\frac{1}{150} (6+3\eta+3\eta^2)} \right), E_7 = e^2 Qq \left(\frac{1+\eta}{20} + \sqrt{\frac{1}{150} (6-3\eta+3\eta^2)} \right)
\end{aligned} \quad (1.43)$$

1.2.1.2. Przypadek spinów połówkowych

W przypadku spinów połówkowych przy $\eta \neq 0$ poziomy energii pozostają podwójnie zdegenerowane, ale w przypadku spinów połówkowych $I > 3/2$ w widmie NQR istnieje więcej niż jedna częstotliwość przejścia. Dla przypadku jąder o spinie $I=5/2, 7/2$ i $9/2$, które mają praktyczne zastosowanie, dokładnych wyrażen dla poziomów energetycznych przy dowolnym η uzyskać nie można, ponieważ otrzymuje się równania wysokiego stopnia.

Na przykład, dla $I=5/2$, równanie dla poziomów energetycznych ma postać [2]:

$$E^3 - \frac{21}{400} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) (e^2 Qq)^2 E - \frac{1}{400} (1 - \eta^2) (e^2 Qq)^3 = 0, \quad (1.44)$$

skąd przy małych wartościach η (≤ 0.2) częstotliwości przejść można wyznaczyć ze wzorów:

$$\begin{aligned}
\nu_{\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2} &= \frac{3}{10} e^2 Qq (1 - 0.2037\eta^2 + 0.1840\eta^4), \\
\nu_{\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2} &= \frac{3}{20} e^2 Qq (1 + 1.0926\eta^2 - 0.6330\eta^4).
\end{aligned} \quad (1.45)$$

Dla $I=7/2$ przy $\eta \leq 0.2$ częstotliwości przejść wyniosą [2]:

$$\begin{aligned}
\nu_1 &= \frac{1}{14} e^2 Qq (1 + 50.865\eta^2 - 101.290\eta^4), \\
\nu_2 &= \frac{2}{14} e^2 Qq (1 - 15.867\eta^2 + 52.052\eta^4), \\
\nu_3 &= \frac{3}{14} e^2 Qq (1 - 2.801\eta^2 - 0.5278\eta^4).
\end{aligned} \quad (1.46)$$

I w końcu, dla $I=9/2$ ($\eta \leq 0.2$) mamy:

$$\begin{aligned}
\nu_1 &= \frac{1}{24} e^2 Qq (1 + 9.0333 \eta^2 - 45.691 \eta^4), \\
\nu_2 &= \frac{2}{24} e^2 Qq (1 - 1.3381 \eta^2 + 11.724 \eta^4), \\
\nu_3 &= \frac{3}{24} e^2 Qq (1 - 0.1857 \eta^2 - 0.1233 \eta^4), \\
\nu_4 &= \frac{4}{24} e^2 Qq (1 - 0.0809 \eta^2 - 0.0043 \eta^4).
\end{aligned}
\tag{1.47}$$

Aby wyznaczyć parametr asymetrii we wszystkich tych przypadkach wystarczy zmierzyć częstotliwość sąsiedniego przejścia i zastosować wzory (1.45-1.47).

1.2.2. Wyznaczanie parametru asymetrii dla spinu $I = 3/2$

W przypadku półowkowych spinów jądrowych, a takich jest przeważająca większość z wyjątkiem jąder deuteru 2H , litu 6Li , azotu ^{14}N ($I=1$) i boru ^{10}B ($I=3$), asymetria tensora gradientu pola elektrycznego nie prowadzi do usunięcia degeneracji poziomów energetycznych dla eksperymentów NQR wykonywanych w zerowym polu magnetycznym. Dla jąder o spinie $I=3/2$ z jednej eksperymentalnie zmierzonej częstotliwości NQR (1.39) nie można wyznaczyć dwóch podstawowych parametrów spektralnych: stałej sprzężenia kwadrupolowego e^2qQ i parametru asymetrii η tensora EFG.

W przypadku $I=3/2$, w pomiarach η najczęściej do próbki przykłada się słabe stałe pole magnetyczne, które znosi degenerację poziomów energetycznych. Ten rodzaj spektroskopii bywa często określany jako zeemanowska spektroskopia NQR lub w skrócie spektroskopia ZNQR (ang. Zeeman Nuclear Quadrupole Resonance spectroscopy)

Duża liczba nowo opracowanych i opisanych w literaturze w ciągu ostatnich dwóch lub trzech dziesięcioleci metod badania tensorów EFG w kryształach molekularnych pokazuje, że określenie lokalnej geometrii pola krystalicznego w miejscu badanych jąder kwadrupolowych jest trudnym problemem eksperymentalnym, który jednak jest interesujący z punktu widzenia radiospektroskopii ciała stałego.

1.2.2.1. Efekt Zeemana w NQR (ZNQR)

1.2.2.1.1. Widma ZNQR w monokryształach

Jeśli do jąder kwadrupolowych w ciele stałym przyłożyć zewnętrzne stałe pole magnetyczne o indukcji B_0 rzędu 1-10 mT dowolnie skierowane w przestrzeni, to hamiltonian opisujący oddziaływania w kryształach będzie miał następującą postać:

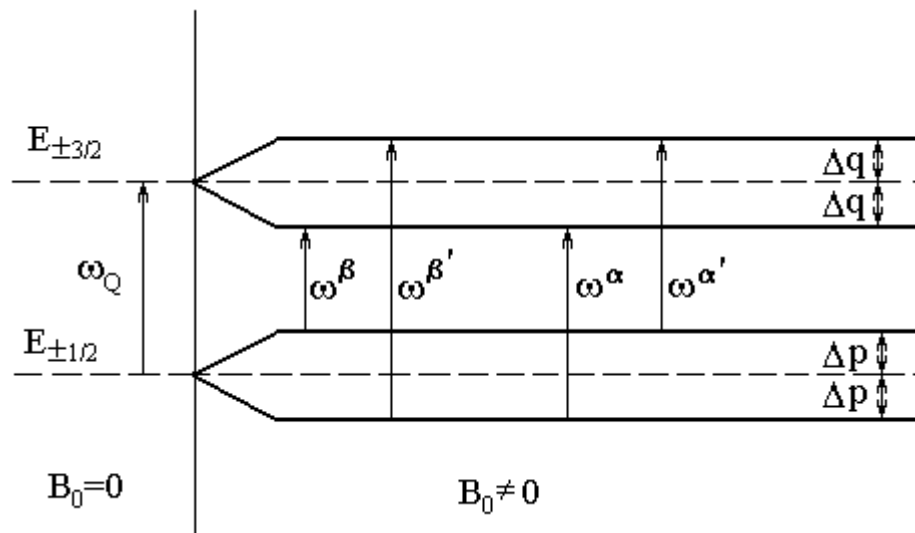
$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_Z, \quad (1.48)$$

gdzie hamiltonian kwadrupolowy \hat{H}_Q dany jest równaniem (1.22), a \hat{H}_Z opisuje oddziaływanie ze statycznym polem magnetycznym zgodnie z wyrażeniem:

$$\hat{H}_Z = -\gamma B_0 [\hat{I}_x \sin \theta \cos \varphi + \hat{I}_y \sin \theta \sin \varphi + \hat{I}_z \cos \theta] \quad (1.49)$$

Kąty θ i φ są, odpowiednio, kątem w płaszczyźnie biegunowej i horyzontalnej i opisują położenie wektora indukcji magnetycznej pola zeemanowskiego $B=[0,0,B_0]$ względem osi Z (osi głównej) tensora gradientu pola elektrycznego.

Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego do zbioru jąder o spinie $3/2$ rozszczepienie poziomów energetycznych zmienia się i jedna linia NQR rozszczepi się na kwartet, zaznaczone jako ω^α , $\omega^{\alpha'}$ i ω^β , $\omega^{\beta'}$ na rysunku 1.4.



Rys. 1.4. Schemat rozszczepienia kwadrupolowych poziomów energetycznych jąder o spinie $3/2$ w stałym zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji B_0

Wartości energii, uzyskane po rozwiązaniu stacjonarnego równania Schrödingera, mają postać:

$$E_m = \frac{h\nu_L}{2} [a_m^2 \cos^2 \theta + (b_m^2 + c_m^2 + 2b_m^2 c_m^2 \cos 2\varphi) \sin^2 \theta], \quad (1.50)$$

gdzie $\nu_L = \gamma B_0 / 2\pi$ - częstotliwość Larmora w polu o indukcji \vec{B}_0 . Dean [5] pokazał, że dla $I=3/2$ współczynniki a_m, b_m, c_m są funkcjami parametru asymetrii zgodnie z wyrażeniami:

$$\begin{aligned} a_{3/2} &= -1 - 2/\rho, & a_{1/2} &= -1 + 2/\rho, \\ b_{3/2} &= 1 - 1/\rho, & b_{1/2} &= 1 + 1/\rho, \\ c_{3/2} &= \eta/\rho, & c_{1/2} &= -\eta/\rho, \end{aligned} \quad (1.51)$$

gdzie $\rho = \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right)^{1/2}$.

W metodzie stożka zerowego rozszczepienia w celu określenia parametru asymetrii η tensora EFG używa się monokryształu. Poprzez obrót monokryształu w polu magnetycznym znajduje się takie orientacji (θ i φ), dla których wielkość rozszczepienia poziomów energetycznych jest równa:

$$E_{3/2} - E_{1/2} = E_{-3/2} - E_{-1/2} \quad (1.52)$$

co oznacza, że rozszczepienie zewnętrznej pary linii $\alpha\alpha'$ równa się 0 (zerowe rozszczepienie). Dean pokazał [5], że taka sytuacja ma miejsce, gdy spełniony jest warunek:

$$\sin^2 \theta = \frac{2}{3 - \eta \cos 2\varphi}. \quad (1.53)$$

Znajomość kąta θ dla różnych wartości kąta φ pozwala za pomocą wyrażenia (1.54) wyznaczyć parametr asymetrii η z następującej zależności:

$$\eta = 3 \frac{\sin^2 \theta(0^\circ) - \sin^2 \theta(90^\circ)}{\sin^2 \theta(0^\circ) + \sin^2 \theta(90^\circ)}. \quad (1.54)$$

Błąd przy określeniu η , który powstaje przy stosowaniu tej metody, zależy od dokładności, z jaką zorientowano monokryształ w polu magnetycznym. Waha się on w przedziale około 5%. Istotną rolę ma tutaj również jakość kryształu i precyzja wykonania mechanicznego goniometru do obracania kryształu. Przykład użycia tej metody opisano w pracy [6].

Metoda Rehna [7] wiąże wyznaczenie parametru asymetrii η z rozszczepieniem pomiędzy liniami α i β w przypadku, gdy zewnętrzne pole magnetyczne jest skierowane prostopadle do osi głównej Z tensora EFG ($\theta=90^\circ$). W takim przypadku obserwuje się następującą zależność między częstotliwościami składowych zeemanowskich α i β :

$$\nu_\alpha - \nu_\beta = \frac{\mu B_0}{Ih} \eta \left(1 + \frac{\eta}{6}\right) (\cos 2\varphi - \eta) \quad (1.55)$$

Wadą tej metody jest konieczność wykonania wstępnych pomiarów goniometrycznych na monokryształach w celu znalezienia kierunku głównej osi tensora EFG. Ponadto, niedokładność pomiarów goniometrycznych utrudnia dokładne określenie położenia linii rezonansowych α i β . Błąd wyznaczenia położenia linii spektralnych jest często nie większy niż 10^{-7} . Pomimo tego, błąd wyznaczenia parametru asymetrii przy użyciu tej metody wynosi około 5%. Ta metoda również wymaga próbek w postaci monokryształów.

Metoda Sengupty [6] oparta jest na analizie rozszczepienia widma NQR zarejestrowanego w obecności słabego pola magnetycznego o indukcji B_0 , w funkcji kąta obrotu monokryształu wokół osi, która pokrywa się z kierunkiem wektora wzbudzającego w.c.z. pola B_1 , jak również wokół kierunku prostopadłego do tej osi i jednocześnie do wektora zewnętrznego pola magnetycznego.

Jeśli stałe pole magnetyczne jest skierowane pod kątami θ i φ do osi Z tensora EFG w kryształach, to pojedyncza linia rezonansowa rozszczepia się na kwartet linii (patrz Rys. 1.4). Przy tym częstotliwości tych linii spełniają następujące zależności:

$$\begin{aligned} \omega^\alpha &= \omega_Q - (\Delta q - \Delta p), & \omega^{\alpha'} &= \omega_Q + (\Delta q - \Delta p), \\ \omega^\beta &= \omega_Q - (\Delta q + \Delta p), & \omega^{\beta'} &= \omega_Q + (\Delta q + \Delta p). \end{aligned} \quad (1.56)$$

gdzie wartości Δp i Δq są zdefiniowane następująco:

$$\begin{aligned} \Delta p &= \gamma B_0 \left[A_p^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \sqrt{(B_p^2 + C_p^2 \cos 2\varphi)} \right] \\ \Delta q &= \gamma B_0 \left[A_q^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \sqrt{(B_q^2 + C_q^2 \cos 2\varphi)} \right] \end{aligned} \quad (1.57)$$

Sengupta [6] pokazał, że czynniki, $A_p, A_q, B_p, B_q, C_p, C_q$ są funkcjami η , więc przez dopasowanie krzywej teoretycznej do danych eksperymentalnych w postaci zależności rozszczepienia Δp i Δq od kątów biegunowych, wartość η otrzymuje się jako parametr dopasowania. Błąd wyznaczenia parametru asymetrii przy użyciu tej metody zależy od dokładności wykonywania pomiarów goniometrycznych i wynosi nie mniej niż 5%. Ponadto, trzeba podkreślić, że powyższe wyrażenia teoretyczne, które są dopasowywane do danych doświadczalnych, są funkcjami dużej liczby zmiennych, co jest źródłem dodatkowych niejednoznaczności w dopasowaniu parametrów mogących wystąpić przy pomiarach tą metodą.

Wszystkie trzy wyżej opisane metody wyznaczenia parametru asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego dla jąder o spinie $3/2$ wymagają użycia monokryształu.

1.2.2.1.2. Widma ZNQR w próbkach polikrystalicznych

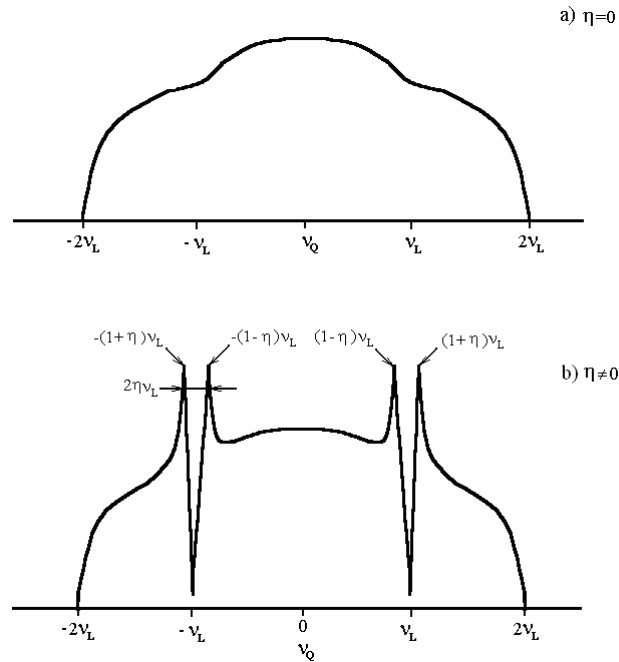
Ze względu na duże trudności w uzyskaniu odpowiednio dużych rozmiarów, czystych i pozbawionych defektów monokryształów badanych związków, znaczący postęp do metodologii takich pomiarów wniosło opracowanie metod, które pozwalają wykonać analizę geometrii pola krystalicznego na badanych jądrach kwadrupolowych przy użyciu próbek polikrystalicznych. Takim metodom poświęcona jest teoretyczna praca Morino i Toyamy [8], jak również prace [9, 10], gdzie opisano technikę ZSEEM (Zeeman Spin Echo Envelope Modulation) wielowymiarowej spektroskopii Zeemana.

Analiza widm NQR z pracy Morino i Toyama [8] dla związków w postaci proszku opiera się na wcześniejszej pracy Morino [11], dotyczącej znalezienia przejść rezonansowych pomiędzy rozszczepionymi poziomami kwadrupolowymi, wzbudzonymi przez słabe pole magnetyczne. W eksperymencie, pole o wysokiej częstotliwości skierowane jest tak samo jak pole Zeemana. Metoda ta oparta jest na założeniu, że wszystkie orientacje kryształów w proszku są dowolne i równoważne w przestrzeni, co oznacza, że wszystkie wartości kątów θ w przedziale $(0, \pi)$ i kątów φ w przedziale $(0, 2\pi)$ są równoważne. Morino wyznaczał z maksymalnej amplitudy widma NQR związku w postaci proszku energię oddziaływania pola o wysokiej częstotliwości z momentami magnetycznymi, które znajdują się w kryształitach o orientacji odpowiedniego kąta θ , który jest równy lub bliski 90° . Położenie tej amplitudy w skali częstotliwości określa częstotliwość Larmora ν_L precesji momentu magnetycznego związanego z tym jądrem.

Symetria pola krystalicznego wpływa na kształt linii w pobliżu częstotliwości ν_L . Następnie do określenia wielkości parametru asymetrii wykonuje się analizę zmiany intensywności widma NQR poszerzonego zgodnie z funkcją rozszczepienia linii. Rys. 1.5 przedstawia schemat widma NQR polikryształu zawierającego jądra ze spinem $3/2$ zapisanego w obecności słabego zewnętrznego pola magnetycznego. W przypadku osiowej symetrii tensora EFG (Rys. 1.5a), $\eta=0$ Morino określa funkcję kształtu linii $I(\nu)$ w następujący sposób:

$$I(\nu) = \begin{cases} (4 - f^2)N/12\nu_L, & \text{dla } f \leq 1 \\ N \frac{(4 - f^2) + |f|\sqrt{3(4 - f^2)}}{24\nu_L}, & \text{dla } 1 \leq f \leq 2 \end{cases}, \quad (1.58)$$

gdzie $f = |v_Q|/v_L$.



Rys.1.5. Teoretyczny kształt widma NQR od proszku dla jąder ze spiniem 3/2 w obecności słabego zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji B_0 , skierowanego tak samo jak B_1 , w przypadku osiowej symetrii (a) i osiowo niesymetrycznego (b) tensora EFG [8]

Dla osiowo niesymetrycznego tensora gradientu pola elektrycznego (Rys.1.5b), kształt widma jest opisany przez funkcję:

$$I(\nu) = \frac{N}{2\pi\nu_H} \frac{|y|}{1+|y|} F\left(\frac{\pi}{2}, 2\sqrt{|y|(1+|y|)^{-1}}\right), \quad (1.59)$$

gdzie $y = (|f|-1)\eta^{-1}$, a wielkość F jest funkcją dwóch parametrów i określa się jako:

$$F(\delta, \lambda) = \int_0^{\delta} (1 - \lambda^2 \sin^2 x)^{-1/2} dx \quad (1.60)$$

Stała N w powyższych równaniach jest stałą normalizacji. Widmo na Rys.1.5b charakteryzuje się obecnością dwóch osobliwości, między którymi odstęp równa się $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu = 2\eta\nu_L \quad (1.61)$$

Pomiar tego rozszczepienia pozwala bezpośrednio wyznaczyć wymaganą wartość η .

Główną wadą tej metody, która mocno wpływa na dokładność pomiaru, jest trudność określenia położenia osobliwości na skali częstotliwości z powodu poszerzenia linii NQR, które może dochodzić do kilkuset kHz, co jest nieuniknionym wynikiem używania stałego pola magnetycznego, jak również niejednorodności tego pola. Trudności

przy korzystaniu z tej metody pojawiają się również w przypadkach małego stosunku sygnału do szumu. Dodatkowego wysiłku wymaga analiza widm multipletowych, w których często pojawiają się wzajemnie nakładające się na siebie w polu Zeemana poszerzone elementy struktury spektralnej. Metoda Marino Toyama została rozwinięta w pracy [12].

W metodzie modulacji obwiedni echa spinowego w polu Zeemana (ZSEEM - Zeeman-zakłócenie modulacji obwiedni spin-echa) po raz pierwszy użyta została metoda impulsowa do określenia symetrii tensora gradientu pola elektrycznego. Eksperyment oparty jest na rejestracji amplitudy echa spinowego przy zmianie tej wartości jako funkcji odstępu czasu τ pomiędzy wzbudzającym impulsem ($\pi/2$) i ogniskowanymi ponownie pakietami spinowymi, które precesują w płaszczyźnie prostopadłej do zewnętrznego pola z indukcją B_0 impulsem (π). Funkcjonalna zależność amplitudy echa od τ nazywa się funkcją ZSEEM i oznacza się $\varepsilon(\tau)$.

Jednoczesność wzbudzenia wszystkich możliwych przejść rezonansowych pomiędzy poziomami energii prowadzi do modulacji echa spinowego. Po raz pierwszy takie efekty modulacyjne opisał Rowan [13], jak również Mims [14]. Struktura poziomów energetycznych dla spinu $3/2$ w polu magnetycznym zależy od symetrii pola krystalicznego. Stąd funkcja ZSEEM zawiera informacje dotyczące parametru asymetrii η . Poprzez określenie tej zależności i porównanie jej z teoretycznymi przewidywaniami można uzyskać wartość parametru asymetrii i składowe tensora EFG jako wynik porównania teorii z eksperymentem. Szczegółowy opis tej metody można znaleźć w pracy [15]. Istnieje również możliwość kontynuowania rozwoju metody ZSEEM i zastosowanie wieloimpulsowej metody selektywnego wzbudzenia przejść pomiędzy poziomami energii.

Metoda ta oprócz zalet ma jednak istotne ograniczenia, takie jak:

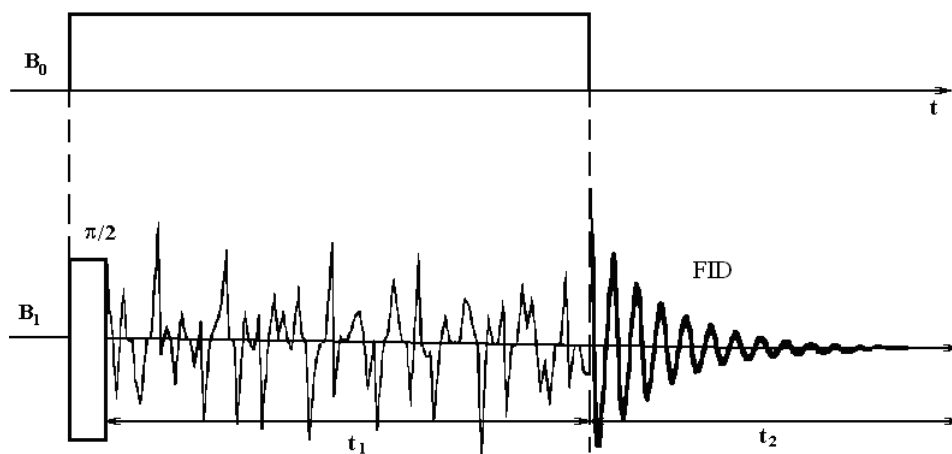
- rozszczerzone zeemanowskie widma kwadrupolowe muszą być większe od spektralnej szerokości spinowych pakietów, które poszerzają niejednorodną linię NQR. Warunek ten zapewnia, że modulacja amplitudy oraz echa będzie zawierać kilka oscylacji w czasie zmniejszenia namagnesowania w ciągu czasu T_2 . Metoda ta jest przydatna, przy użyciu stosunkowo silnych zewnętrznych pól magnetycznych, które prowadzą do otrzymania małego stosunku sygnał/szum.

- dla wzbudzenia wszystkich przejść rezonansowych pomiędzy poziomami niezbędne jest stosowanie mocnych impulsów wzbudzającego pola.

– metoda ma zastosowanie tylko do związków z charakterystycznym czasem, zmniejszenia sygnału swobodnej indukcji (FID) T_2^* - krótszym niż czas T_2 .

W metodzie ZSEEM funkcja teoretyczna porównywana jest z dudnieniem obwiedni echa spinowego względem czasu. Sunitha Bai i wsp. [16] proponowali analizowanie widma ZSEEM w zakresie częstotliwości, czyli sposób FT ZSEEM. Jednak w związku z równoważnością częstotliwościowego i czasowego przedstawienia, sposób ten trzeba interpretować jako sposób opisany powyżej i posiadający te same wady.

W metodzie Morino-Toyama stosowanie pola magnetycznego do polikrystalicznych próbek znacznie pogarsza stosunek sygnału do szumu dla obserwowanych sygnałów. Prowadzi to często do błędów przy analizie linii, zwłaszcza multipletu. W celu częściowego zmniejszenia tych wad Ramachandran i wsp. [12] zaproponowali *dwuwymiarowy impulsowy eksperyment NQR w polu Zeemana (2D ZNQR)*. Schemat tego eksperymentu pokazuje Rys.1.6.

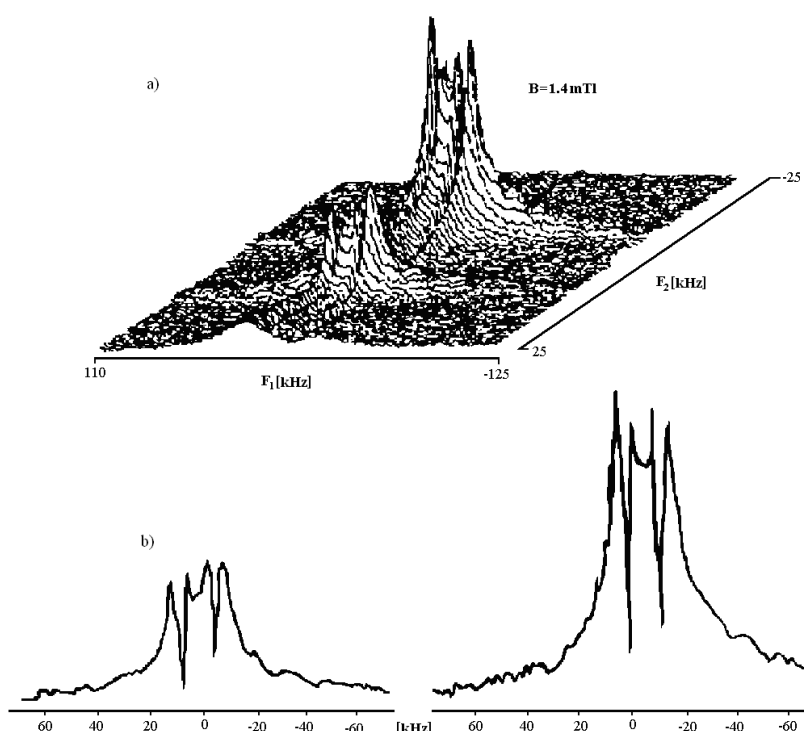


Rys.1.6. Sekwencja impulsów w eksperymencie 2D-ZNQR

Sekwencja impulsów w tym eksperymencie składa się zwykle z jednego impulsu $\pi/2$ i stosowanego jednocześnie, równoległego do kierunku pola oscylacyjnego B_1 , stałego pola o indukcji B_0 . Wartość tego pola wynosi od kilku do kilkudziesięciu militesli. Podczas trwania impulsu pola B_0 , namagnesowanie jąder kwadrupolowych ewoluowane jest jednocześnie pod wpływem oddziaływania Zeemana i kwadrupolowego. Po upływie czasu t_1 , pole B_0 wyłącza się i następuje detekcja. Ewolucja spinów zachodzi w tym czasie wyłącznie pod wpływem oddziaływania kwadrupolowego. Podczas rejestracji w czasie t_2 mierzy się sygnał swobodnej indukcji, amplitudę i fazę, które zależą od czasu ewolucji t_1 .

W końcu otrzymujemy macierz danych czasowych $G(t_1, t_2)$, która po podwójnej transformacji Fouriera przekształca się do dwuwymiarowego widma $S(\omega_1, \omega_2)$. W pierwszym wymiarze tego widma obserwuje się linie NQR, które pokazują istnienie struktury Zeemana, w drugim wymiarze przeciwnie - linie, które są wynikiem tylko oddziaływania kwadrupolowego.

Za pomocą projekcji widma dwuwymiarowego według osi ω_1 dla wybranej części multipletu widma w wymiarze ω_2 pojawiają się linie niezakłócone przez inne elementy struktury Zeemana. Pozwala to wyznaczyć wartość parametru asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego. Stosowanie takiej procedury dla polikrystalicznego 2,4,6 trichloro-1, 2,3,-triazyny przedstawiono na Rys.1.7.



Rys.1.7. a) Dwuwymiarowe widma NQR jąder chloru ^{35}Cl w 2,4,6-trichloro-1,2,3-triazynie uzyskane w temperaturze pokojowej, stosując technikę 2D ZNQR. W wymiarze t_1 otrzymano 128 punktów z krokiem $\Delta t = 3\mu\text{s}$, wartość indukcji pola $B_0 = 1,4\text{ mTl}$, b) Projekcja widma na płaszczyźnie prostopadłej do osi F_1 w punktach odpowiadających częstotliwości dwóch nierównoważnych pozycji jąder kwadrupolowych chloru w kryształach [10]

Zwykle podkreśla się następujące zalety tej metody:

- z metody tej można korzystać zarówno w przypadku polikrystalicznych, jak i monokrystalicznych związków;

- słaby stosunek sygnału do szumu nie pogorszy się, ponieważ widmo NQR rejestruje się w przypadku braku pola Zeemana;
- nakładanie struktury widm Zeemana nieuniknione w metodzie Morino- Toyama zmniejsza się poprzez separację dwóch wymiarów na oddziaływanie czysto kwadrupolowe i Zeemana.

Do wad tej metody trzeba zaliczyć potrzebę stosowania zewnętrznych pól magnetycznych i zaawansowanego sprzętu przeznaczonego do generowania impulsów tego pola. Gwałtowna zmiana wartości pola magnetycznego prowadzi do pojawienia się prądów wirowych w metalowych częściach sprzętu, które wymagają specjalnego ekranowania. Błąd metody wyznacza się z dokładności wartości rozszczepienia linii Zeemana.

1.2.2.2. Spektroskopia nutacyjna NQR

Analizując różne metody badań doświadczalnych EFG w ciałach stałych możemy stwierdzić, że w związku ze specyfiką zjawiska NQR informacja uzyskana z eksperymentu, którego zewnętrznym źródłem wzbudzenia jest pole magnetyczne wymaga wprowadzenia wybranego kierunku, a tym samym przestrzennej osi kwantyzacji. Prowadzi to do widm, które zależą od wzajemnej orientacji tego pola i kierunku osi głównych tensora EFG. Jest to również źródłem wielu wad w związku ze znacznym poszerzeniem linii rezonansowych, a tym samym z pogorszeniem rozdzielczości lub ze słabym stosunkiem sygnału do szumu i tak słabych sygnałów NQR. W mniejszym stopniu problem ten ma miejsce w przypadku monokryształów, jednak dla wielu związków istnieją trudności związane z uzyskaniem związków monokrystalicznych, wolnych od defektów w strukturze, wymaganej czystości i wielkości, które pozwoliłyby identyfikować osie krystalograficzne. Dlatego ważnym krokiem w badaniach EFG w kryształach molekularnych z jądrami kwadrupolowymi o spinie $3/2$ stał się dwuwymiarowy eksperyment nutacyjny NQR przeprowadzony po raz pierwszy na związkach w postaci proszku w pracach [17,18].

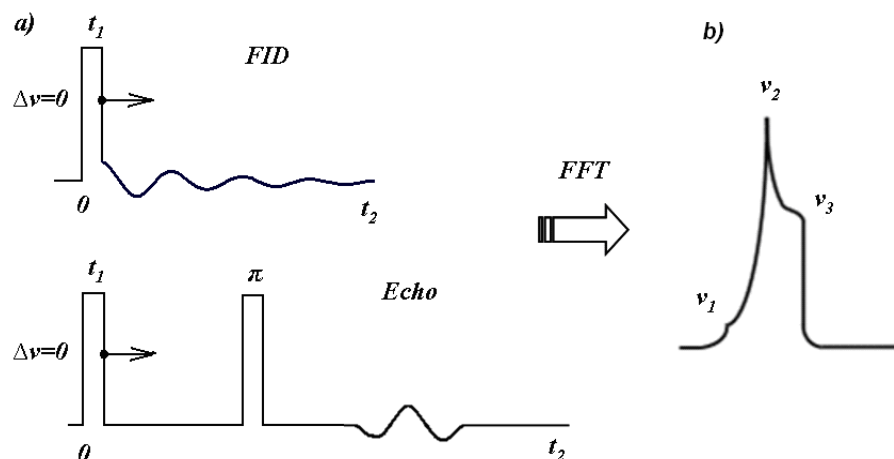
Cylindrycznie symetryczna cewka, która używana jest jednocześnie do wzbudzenia systemu spinów polem w.cz. oraz do wykrywania słabych sygnałów, jest źródłem pola B_1 , które w pewien sposób zorientowane względem kryształu, prowadzi do zależności widma od kierunku osi tej cewki. Zależność ta polega na tym, że wielkość efektywnego pola wzbudzającego jest funkcją wzajemnej orientacji kierunku wektora B_1 wzbudzającego

impulsu i osi głównych tensora EFG. Amplituda napięcia indukowanego w cewce po wyłączeniu impulsu o częstotliwości radiowej również zależy od kąta między tymi osiami [2]. Logicznym wykorzystaniem tego faktu jest używanie spektroskopii nutacyjnej NQR. Metoda nutacji, zastosowana do badania kryształów molekularnych zawierających jądra kwadrupolowe ze spinem $3/2$, okazała się cennym sposobem badania EFG.

Sposób ten polega na obserwacji zmian amplitudy ewolucji namagnesowania w słabym polu w.cz. i został przeprowadzony 50 lat temu przez Torrey'a [19] w spektroskopii NMR. Później został rozwinięty w pracach Samosona i in. [20] do badania oddziaływania kwadrupolowego w NMR w silnych polach magnetycznych. Harbison i Slokenberg oraz Ramahandram po raz pierwszy zastosowali w badaniach technikę dwuwymiarowej spektroskopii NQR proszków oraz ideę wielowymiarowego eksperymentu Jeenera w 1971 r. [21].

Metoda nutacyjnej spektroskopii NQR [17, 18] jest alternatywą do omówionych powyżej metod badań gradientu pola krystalicznego w ciałach stałych, ponieważ w metodzie tej nie jest konieczne stosowanie cewek Helmholtza i realizowana jest na zwykłym spektrometrze impulsowym NQR ze standardowym oprogramowaniem dla dwuwymiarowej transformacji Fouriera.

W nutacyjnym eksperymencie NQR dwuwymiarowy sygnał w zakresie czasu wykrywany jest jako sygnał swobodnej indukcji lub sygnał echa spinowego w chwili czasu t_2 dla różnego czasu trwania impulsu o częstotliwości radiowej (w. cz.) t_1 (Rys. 1.8a). Podwójna transformacja Fouriera sygnału w zakresie czasu prowadzi do dwuwymiarowego widma $S(\omega_2, \omega_1)$, gdzie zakres ω_2 odpowiada zwykłemu widmu NQR, a zakres ω_1 - nutacyjnemu widmu NQR. Rys. 1.8b przedstawia postać jednowymiarowego widma nutacyjnego w zakresie częstości ω_1 , gdzie ν_1 , ν_2 i ν_3 to osobliwości widma nutacyjnego NQR.



Rys. 1.8. Schemat eksperymentu nutacyjnego.

Dla monokryształu widmo nutacyjne zawiera wąskie linie, częstotliwości których dla osiowo symetrycznych tensorów są proporcjonalne do $\sin\theta$, gdzie θ to kąt pomiędzy osią EFG i osią cewki w.cz.. Dla próbek polikrystalicznych taka kolejność prowadzi do charakterystycznego kształtu linii w postaci proszku. Dwuwymiarowy nutacyjny kształt linii dla jąder ze spinem $I=3/2$ w przypadku $\eta=0$ i $\Delta\omega=0$ w izotropowym proszku opisuje się wyrażeniem [18]:

$$G(\omega_1, \omega_2) \propto \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \sin\theta \sin(\omega_0 t_1) R(\theta, \varphi) / 2\sqrt{3}\rho \times \sin(\omega_0 t_2) \exp(i\omega_1 t_1) \exp(i\omega_2 t_2) dt_2 dt_1 d\theta d\varphi, \quad (1.62)$$

gdzie częstotliwość nutacji układu spinowego ω_r określa się poprzez wyrażenie: $\omega_r = \gamma H_1$, gdzie: H_1 - wielkość oscylującego pola magnetycznego w.cz., ω_Q - częstotliwość kwadrupolowa równa:

$$\omega_Q = \frac{e^2 Q q_{zz}}{2\hbar} \quad (1.63)$$

Orientacyjna zależność częstotliwości nutacyjnej zawarta w czynniku kątowym $R(\theta, \varphi)$, gdzie θ i φ to kąty polarny i azymutalny, które tworzą osie cewki względem układu kwadrupolowego:

$$R(\theta, \varphi) = [4\eta^2 \cos^2 \theta + (9 + \eta^2 + 6\eta \cos(2\varphi)) \sin^2 \theta]^{1/2} \quad (1.64)$$

Funkcja kształtu linii prowadzi do jednej linii na częstotliwości kwadrupolowej w kierunku ω_2 i linii nutacyjnej w kierunku ω_1 , której kształt jest charakterystyczny dla związku w postaci proszku. Dla proszku nutacyjne widmo NQR ma trzy osobliwości: ν_1 , ν_2 , ν_3 , położenie których pozwalając wykorzystując tylko dwie z nich (w praktyce ν_2 i ν_3)

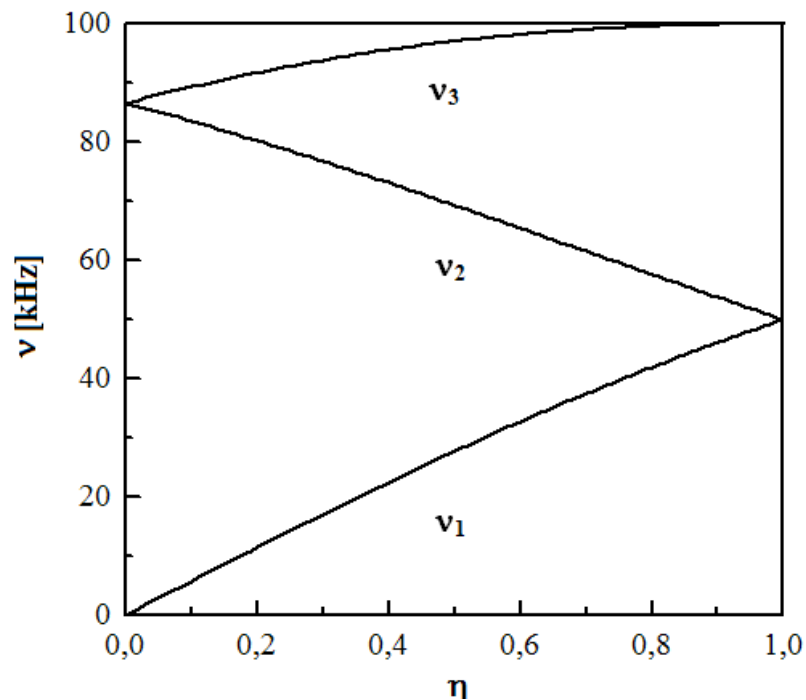
wyznaczyć parametr asymetrii η . Częstości osobliwości otrzymywane są dla związków w postaci proszku poprzez różniczkowanie (1.62) względem kątów θ i φ , odpowiadające orientacjom krystalicznym: $\theta=0^\circ, \theta=90^\circ, \varphi=0^\circ, \theta=90^\circ, \varphi=90^\circ$:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \frac{\eta\omega_0}{\sqrt{3(3+\eta^2)}}, \nu_2 = \frac{1}{2\pi} \frac{(3-\eta)\omega_0}{2\sqrt{3(3+\eta^2)}}, \nu_3 = \frac{1}{2\pi} \frac{(3+\eta)\omega_0}{2\sqrt{3(3+\eta^2)}}, \quad (1.65)$$

wtedy

$$\eta = \frac{3(\nu_3 - \nu_2)}{(\nu_3 + \nu_2)}. \quad (1.66)$$

Zależność teoretyczną osobliwości częstotliwości widma nutacyjnego NQR od wartości parametru asymetrii η tensora EFG dla jąder ze spinem $I=3/2$, uzyskaną za pomocą formuły (1.65), pokazano na Rys. 1.9 [17].



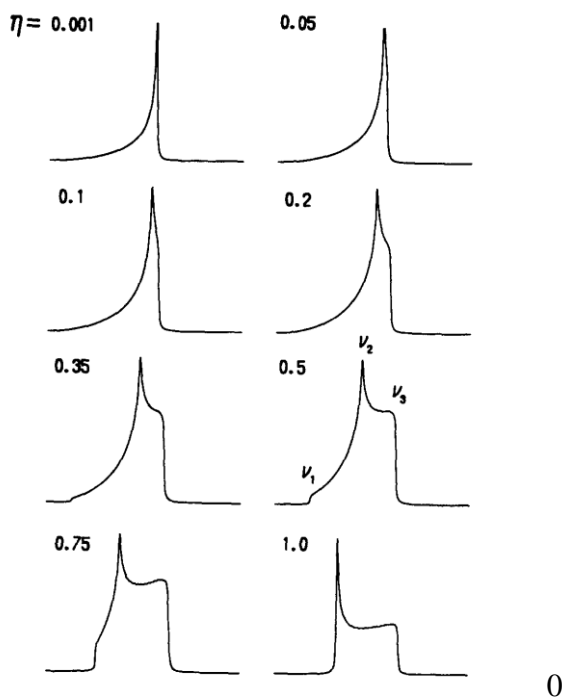
Rys. 1.9. Zależność teoretyczna osobliwości częstotliwości widma nutacyjnego NQR od wartości parametru asymetrii η tensora EFG dla jąder ze spinem $I=3/2$ [17]

W metodzie tej bardzo ważna jest jednorodność pola w.cz. w próbce. Położenie osobliwości w widmie nutacyjnym i kształt linii nutacji zależą również od wartości częstotliwości odstrojenia spektrometru od rezonansu, co zostało zbadane w pracach [22,23] dla proszku i monokryształów [24].

Dwuwymiarowe nutacyjne eksperymenty NQR opisane w literaturze [22-24] są metodami, w których stosuje się modulację amplitudy. Wiadomo, że modulacja fazy

sygnału prowadzi do lepszego stosunku sygnału do szumu. Możliwości metody modulacji fazy w spektroskopii nutacyjnej NQR dla proszku zaprezentowano w pracach [25, 26].

Zaproponowana w pracy [17] metoda i teoria kształtu widma nutacyjnego jest dobra, ale tylko w przypadku dokładnego rezonansu wąskiej linii NQR i dużych wartości parametru asymetrii. Przy odstrojeniu częstotliwości i dla poszerzonych linii NQR widmo nutacyjne komplikuje się i traci charakterystyczny kształt. Dla małych wartości η , niepewność wyznaczenia tego parametru z osobliwości widma nutacyjnego proszku gwałtownie wzrasta i nawet w dobrych warunkach nie można wyznaczyć parametru asymetrii tensora EFG gdy $\eta < 0.1$. Na rysunku 1.10 zaprezentowano formę jednowymiarowego widma nutacyjnego NQR w zakresie częstotliwości ω_1 dla różnych wartości parametru asymetrii η i spinu $I=3/2$ [17].



Rys. 1.10. Nutacyjne widma NQR w zakresie częstotliwości ω_1 dla różnych wartości parametru asymetrii η i spinu $I=3/2$ [17]

Wszystko to wymagało rozwoju teorii kształtu linii nutacyjnych NQR, która powinna uwzględniać wszystkie główne typy oddziaływań zaangażowanych w kształtowanie osobliwości częstotliwości widma.

W pracy [27] teoretycznie i praktycznie zbadano kształt linii nutacyjnego widma NQR dla proszku dla jąder ze spinami $I=1$ i $3/2$, uwzględniając odstrojenie spektrometru od częstotliwości rezonansowej, która istnieje prawie zawsze w czasie rzeczywistego

eksperymentu. Wykryto różnice w interpretacji widm nutacyjnych przy synchronizacji pomiarów z początkiem i końcem wzbudającego impulsu w.cz.. W tej pracy pokazano, że w przypadku monokryształu częstotliwość nutacyjna pozostaje stała, jeśli oś cewki w.cz. spektrometru skierowana jest wzdłuż powierzchni stożka, którego parametry są określane przez indukcję pola w.cz., parametrem asymetrii tensora EFG η , stosunkiem giromagnetycznym jąder i wielkością częstotliwości odstrojenia spektrometru od dokładnego rezonansu.

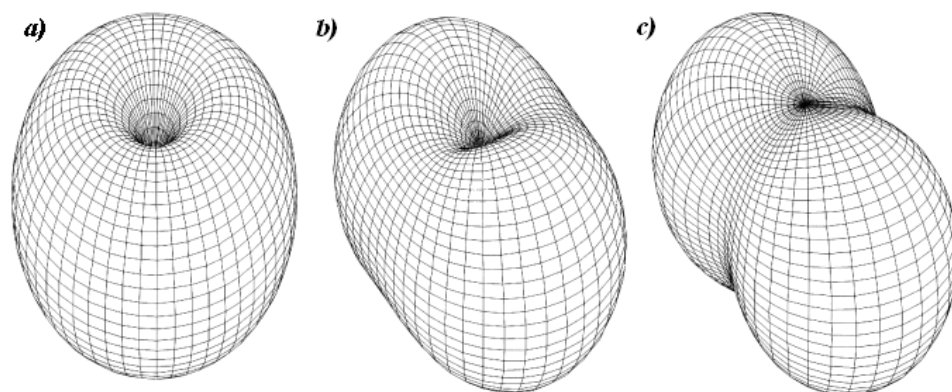
Eksperymentalną zależność widma nutacyjnego ^{35}Cl NQR w TiCl_4 od wartości odstrojenia spektrometru od częstotliwości rezonansowej zbadano w pracy [28]. Zbadano również zależność wielkości spektralnej rozdzielczości widma nutacyjnego NQR w funkcji wielkości odchylenia częstotliwości pracy spektrometru od rezonansu. Osobliwości kształtu linii nierezonansowych widm nutacyjnych NQR proszków były omawiane również w pracy [29].

W artykule Odina [30] szczegółowo rozpatrywany jest problem uśrednienia w proszku poprzez funkcje prawdopodobieństwa i zbudowana jest zależność kątowna $R(\theta, \varphi)$ dla różnych wartości parametru asymetrii η . Podobne wyniki zależności częstotliwości nutacyjnej od kątów θ i φ dla $\eta=0;0.5;1$ (Rys. 1.11) otrzymano wcześniej [31] i zbudowano projekcje stereograficzne, które przyczyniają się do wizualnego zrozumienia zależności kątowej rozkładu osobliwości w widmie.

Obliczenia przeprowadzono w oparciu o algorytm obliczania idealizowanego widma NQR próbki w postaci proszku, który jest opisany w pracy [32]. Wyrażenia analityczne z pracy [30] dla idealnego widma nutacyjnego NQR proszku dla spinu $I=3/2$, także zostały obliczone wcześniej i pokazane w pracach [33, 34].

Nutacyjne widmo proszku przedstawia się jako superpozycja linii absorpcji w obrotowym układzie współrzędnych, która powstaje od wszystkich jąder zawartych w mnóstwie przypadkowo zorientowanych monokryształów. Intensywność całkowita widma nutacyjnego w zakresie częstotliwości $\omega_a \div \omega_b$ jest proporcjonalna do liczby jąder nutacyjnych linii NQR, które znajdują się w tym przedziale. Częstotliwość nutacyjna NQR dla spinów $I=3/2$ w obecności odstrojenia od rezonansu $\Delta\omega = \omega_Q - \omega_{Q0}$ ma postać [35]:

$$\omega = \left\{ \Delta\omega^2 + \frac{(\gamma B_1)^2}{4(3 + \eta^2)} [4\eta^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\varphi)] \right\}^{1/2} \quad (1.67)$$



Rys 1.11. Rozkład nutacyjnych częstości według kątów θ i φ : a) $\eta=0$; b) $\eta=0,5$; c) $\eta=1$.

W pracach [33, 34] po raz pierwszy otrzymano analityczne wyrażenie dla znormalizowanej funkcji kształtu idealizowanej linii nutacyjnej NQR próbki w postaci proszku dla spinów $I=3/2$ ($\eta \neq 0$), oraz zależności $\langle \omega \rangle / \omega_0 = f_1(\eta)$ i $\omega_{1/2} / \omega_0 = f_2(\eta)$, które można używać dla szybkiego wstępnego wyznaczania parametru η .

Zaproponowana w pracy [33] metoda wykorzystuje uśrednione charakterystyki rozkładu częstotliwości nutacji w proszku. Jednak, ze względu na fakt, że zależność środkowej $\omega_{1/2}$ i średniej częstotliwości $\langle \omega \rangle$ widma od parametru asymetrii jest słaba, zwłaszcza dla małego parametru asymetrii dokładność metody nie jest wysoka.

Znaczny wzrost prędkości zapisywania jednowymiarowego widma nutacyjnego NQR w pracach [36, 37] otrzymano za pomocą sekwencji wieloimpulsowej krótkich identycznych impulsów radiowych, które następują z odstępem mniejszym niż pamięć fazowa spinów. Otrzymano warunki dla wielkości odstrojenia częstotliwości i parametrów sekwencji impulsowej wymagane dla synchronizacji działania impulsów i „stroboskopowego” pomiaru interferogramu nutacyjnego w przerwach pomiędzy impulsami. Metoda ta została z powodzeniem zastosowana dla wyznaczenia parametru asymetrii tensora EFG na jądрах ^{35}Cl w polikrystalicznej 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazynie. W przypadku krótkiego czasu zaniku indukcji (FID), aby przyspieszyć proces akumulacji można wielokrotnie ogniskować ponownie sygnały echa za pomocą sekwencji spin-locking-echo [38].

Aby zwiększyć rozdzielczość częstotliwości osobliwości ν_2 i ν_3 widma nutacyjnego proszku ($I=3/2$) dla małych parametrów η , należy przynajmniej ulepszyć stosunek sygnału do szumu, co wymaga dość dużej liczby akumulacji. W przyszłości konieczne jest korzystanie z metody analizy spektralnej, która zwiększa rozdzielczość widma lub

symulacja widma nutacyjnego za pomocą komputera i porównanie z widmem uzyskanym eksperymentalnie.

Na jakość dwuwymiarowych eksperymentów NQR wpływa stosunek sygnału do szumu i ograniczony zestaw danych sygnału swobodnej indukcji. Szybka transformacja Fouriera jest jednym z etapów filtrowania sygnału na tle szumu. Bezpośrednie zastosowanie szybkiej transformacji Fouriera do dwuwymiarowych danych NQR posiada ograniczenia istotnego charakteru, dlatego powoduje trudności w dokładnej analizie spektralnej i przy wyraźnym określeniu osobliwości w proszku. Alternatywną metodę rekonstrukcji widm nutacyjnych wykorzystuje przekształcenie Hankela [39,40]. W tym przypadku analiza widm nutacyjnych jest uproszczona.

Aby obejść problemy związane z wadami używania transformaty Fouriera oraz Hankela, zaproponowano stosowanie metody maksymalnej entropii (MEM) [41]. Jest to efektywna metoda matematyczna obróbki sygnałów NQR, która prowadzi do ulepszenia czułości, zmniejszania artefaktów sprzętu i zmniejszenia błędów, jak również skrócenia czasu pobierania plików i automatycznego tłumienia szumu. W tym samym czasie zwiększa się rozdzielczość. Główna właściwość MEM, co jest szczególnie ważne dla dwuwymiarowej spektroskopii NQR, to zdolność analizy spektralnej przy małym zestawie danych.

Dla obróbki widm nutacyjnych kontynuuje się rozwijanie metod autoregresywnej analizy spektralnej [42]. Na przykład, procedura znajdowania najlepszego porządku autoregresywnego procesu spektralnego dla eksperymentalnych danych w dwuwymiarowym NQR eksperymencie została rozpatrzona w pracy [43].

Stosując metodę NQR przy dwuwymiarowych pomiarach nutacyjnych, spotyka się problemy związane z niskim stosunkiem sygnału do szumu i zniekształceniem dwuwymiarowych interferogramów nutacyjnych, co prowadzi do zniekształcenia widma. Aby uniknąć tego problemu w pracy [44] dla uzyskania dwuwymiarowego widma nutacyjnego z wysoką rozdzielczością zastosowano metodę maksymalnej entropii. Metoda ta ma jednak pewne ograniczenia: czas trwania zmiennego impulsu przy otrzymaniu interferogramów eksperymentalnych nie może być dłuższy niż 250 μ s, co nie zawsze pozwala zarejestrować osobliwości nutacyjnego widma NQR.

W pracy [45] uzyskano dobrą korelację danych eksperymentalnych spektroskopii nutacyjnej NQR z wynikami obliczeń w celu wyznaczenia parametru asymetrii η dla związku $TiCl_4$, co pozwoliło przeprowadzić dokładną ocenę populacji orbitali p_x i p_y atomów chloru.

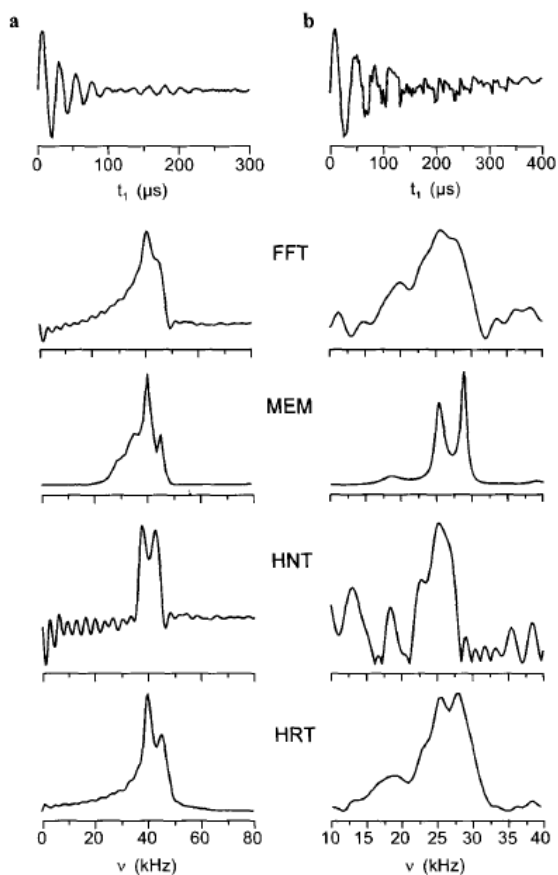
W dwuwymiarowych badaniach nutacyjnych stosuje się metody modulacji amplitudy [17] i fazy [24]. Pomimo tego, że metoda modulacji amplitudy przy realizacji eksperymentu nutacyjnego jest prostsza, to traci się przy tym około 40% czułości w porównaniu z metodą fazowej modulacji. W pracy [24] po raz pierwszy użyto modulacji fazy do eksperymentu nutacyjnego NQR w celu wyznaczenia parametru asymetrii η dla związków w postaci proszku. Takie podejście pozwoliło autorom [24] poprawić stosunek sygnału do szumu, dzięki temu powstała możliwość zmniejszenia liczby akumulacji przy zapisywaniu sygnału indukcji, a tym samym zmniejszyć czas trwania eksperymentu nutacyjnego.

Aby skrócić czas eksperymentu i mieć lepsze wzbudzenie szerokiej linii NQR próbek w postaci proszku ze spiniem $3/2$, w publikacji [46] zastosowano optymalizacyjną sekwencję impulsów dla uzyskania sygnału echa. Metoda ta zmniejsza czas rekonstrukcji widma NQR 1,7 razy z powodu utraty czułości, w przeciwieństwie do zwykłej sekwencji echa Hahna.

W pracy [47] przeprowadzono analizę porównawczą różnych metod, które przy obróbce pomiarów nutacyjnych zwiększają rozdzielczość widm nutacyjnych NQR w przypadku wąskich linii. Z analizy tej wynika, że metoda obróbki poprzez MEM jest najbardziej odpowiednią dla dokładnego wyznaczenia parametru asymetrii η w przypadku wąskich linii (Rys. 1.12).

Czynniki wpływające na nutacyjne widma NQR zbadano w pracy [48]. Osobliwości nierezonansowej spektroskopii nutacyjnej NQR i nutacyjnej spektroskopii ze zmiennością amplitudy pola w.cz. zbadano w pracach [49,50].

Zatem teoria kształtu nutacyjnych linii NQR powinna uwzględniać wszystkie czynniki wpływające na otrzymanie informacji o osobliwości widm dwuwymiarowych. Powinna również uwzględniać takie eksperymentalne czynniki jak: odstrojenie spektrometru od częstotliwości rezonansowej, zmiany amplitudy impulsów o częstotliwości radiowej, odchylenie od prostokątnego kształtu i inne niedoskonałości, które są charakterystyczne dla impulsów o częstotliwości radiowej krótkiego czasu trwania i są potencjalnym źródłem zniekształcenia widma nutacyjnego. Dla odpowiedniej interpretacji eksperymentu niezbędne jest zbadanie wpływu relaksacji i niejednorodności pola w.cz. na kształt dwuwymiarowych widm nutacyjnych i ich osobliwości częstotliwości oraz opracowanie metody zwiększenia rozdzielczości osobliwości widm. Tymi i innymi kwestiami zwiększenia ilości otrzymanych informacji o widmach nutacyjnych poświęcona jest praca przeglądowa [51].



Rys. 1.12. Pseudo-FID i widma nutacyjne NQR dla a) chlorku cyjanurowego ($C_3Cl_3N_3$), b) 1,3,5-trichloro- cyjanurowego kwasu, uzyskane poprzez metody: FFT - szybka transformata Fouriera, MEM - metoda maksymalnej entropii, typ HNT - transformacja Hankela, HRT - transformacja Hartleya [47]

1.3. Teorie wyznaczania parametru asymetrii opracowane w tej pracy

1.3.1. Teoria sygnałów jądrowego rezonansu kwadrupolowego dla bardzo szerokich linii

W przeciwieństwie do magnetycznego rezonansu jądrowego częstotliwości NQR określa się oddziaływaniami elektrycznymi, dlatego metoda NQR pozwala nam nie pośrednio, a bezpośrednio badać pola elektryczne na jądrach atomów. Wyjątkowa czułość na niewielkie zmiany w polu elektrycznym pozwala wykorzystać NQR do badania dużego obszaru problemów związanych z oddziaływaniami wewnątrz i międzycząsteczkowymi. Przy tym, potencjalne możliwości NQR nie są całkowicie wykorzystywane, granica możliwości tej metody nie została osiągnięta i ta okoliczność decyduje o możliwości i potrzebie przeprowadzenia badań w celu opracowania nowych metod wielowymiarowej spektroskopii NQR.

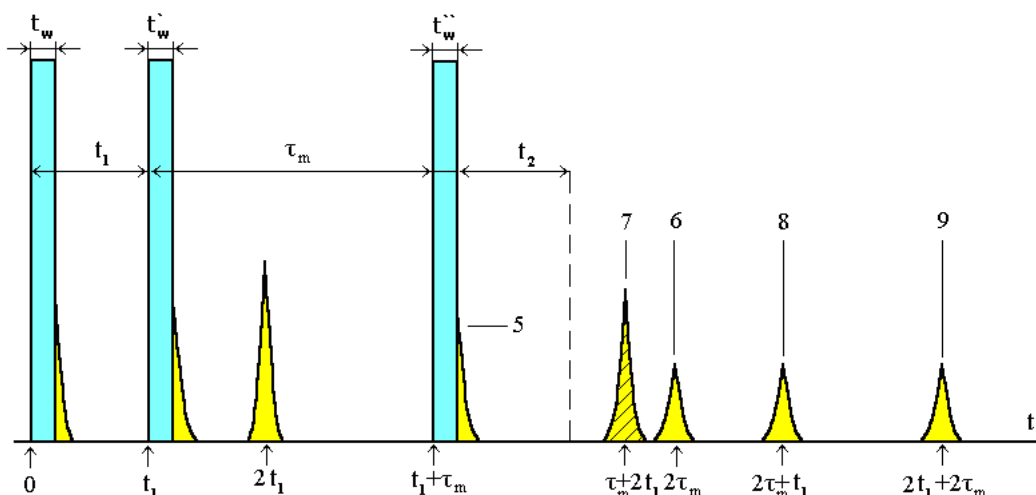
Ogromna ilość materiału zebranego na świecie dotycząca spektroskopii NMR poszerzyła i w wielkim stopniu zmieniła istniejące poglądy na temat możliwości metody NQR. Przy tym informacja otrzymywana z eksperymentu dwuwymiarowego w jednostce czasu jest dużo większa nawet przy niskiej czułości.

W przeciwieństwie do NMR dwuwymiarowa spektroskopia NQR ma wiele charakterystycznych problemów. Obliczając intensywności sygnałów uwzględnić należy fakt, że zazwyczaj gradienty lokalnego pola elektrycznego mają różne orientacje w przestrzeni przy różnym położeniu w molekuale. Ponadto należy wziąć pod uwagę zależność kąta obrotu namagnesowania od kąta pomiędzy polem w.cz. B_1 i kierunkiem EFG. W NQR zmniejszanie intensywności sygnału w próbce proszkowej jest spowodowane przestrzennym rozkładem lokalnych gradientów pola elektrycznego. Znaczne trudności w dwuwymiarowym eksperymencie NQR wynikają z powodu dużej szerokości linii widma NQR. To w połączeniu z niskim stosunkiem giromagnetycznym jąder w niektórych przypadkach prowadzi do trudności jednoczesnego wzbudzenia całkowitej linii rezonansowej za pomocą prostego impulsu w.cz.. I wreszcie, krytycznym aspektem dwuwymiarowych eksperymentów NQR jest silna zależność temperaturowa częstotliwości rezonansowej NQR, która wymaga utrzymywania odpowiedniej temperatury próbki z dużą dokładnością.

Celem tej części pracy jest teoretyczny opis procesu wzbudzenia ciężkich jąder, które mają elektryczne momenty kwadrupolowe, z uwzględnieniem faktu, że linie widma NQR w proszku są bardzo szerokie.

1.3.1.1. Matematyczny model sygnałów echa spinowego dla szerokich linii

Rozpatrzmy wpływ trzech impulsów w.cz. o dowolnym czasie trwania, z odstrojeniem częstotliwości i dowolnymi fazami na układ spinowy (Rys.1.13).



Rys.1.13. Czasowy schemat sekwencji wzbudzającej impulsów w.cz. i powstających sygnałów. Numery oznaczonych sygnałów odpowiadają numerom składowych we wzorze (1.87).

Ogólnie metoda obliczenia, podobna jest do opisanej w pracy [52]. Jednak, w przeciwieństwie do wspomnianego artykułu [52], gdzie współczynniki C_n zostały użyte w reprezentacji tensora EFG, dla uzyskania ostatecznych wyrażeń na namagnesowanie względem współrzędnych osi $\langle I_{X,Y,Z} \rangle$ można zapisać współczynniki C_n w laboratoryjnym układzie współrzędnych [53-55]. Odpowiedź układu spinów jądrowych $I=3/2$ na sekwencję trzech impulsów w polu zerowym analizuje się z zastosowaniem teorii zaburzeń przy użyciu formalizmu macierzy gęstości [56-58].

Cała sekwencja eksperymentalna trwa krócej, niż czas relaksacji spin-sieć, więc układ spinowy można rozpatrywać jak efektywnie izolowany od sieci.

Oś cewki częstotliwości radiowej, wytwarzającej impulsy pola B_1 , jest zorientowana w dowolnym kierunku (θ, φ) względem do osi głównych tensora EFG w miejscu jądra.

Opiszmy reakcje układu spinowego na trzy krótkie impulsy z czasem trwania t_w , t_w' , t_w'' , (Rys.1.13), przy czym czasy trwania impulsów są znacznie krótsze niż prędkość ustalenia nowej równowagi układu T_{2p} w obecności pola o częstotliwości radiowej $B_I(t)$, to jest $t_w, t_w', t_w'' \ll T_{2p}$.

Obliczmy najpierw działanie pierwszego impulsu w. cz. o czasie trwania t_w . Musimy rozwiązać niestacjonarne równanie Schrödingera w przedziale czasu $0 \leq t \leq t_w$.

Oczekiwane wartości średnie wielkości $\langle I_{X,Y,Z} \rangle$ w dowolnym czasie $t \geq t_w$ można uzyskać za pomocą funkcji falowej w postaci [52]:

$$\Psi = \sum_i C_i(t_w) \cdot \varphi_i e^{-i\omega_i(t-t_w)} \quad (1.68)$$

gdzie φ_i - funkcja własna hamiltonianu kwadrupolowego \hat{H}_Q , a $\omega_i = \frac{E_i}{\hbar}$ - częstotliwości przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi oddziaływania kwadrupolowego.

Macierz kwadrupolowego hamiltonianu dla $I=3/2$ ma postać:

$$\hat{H}_Q = 3A \begin{bmatrix} 1 & 0 & \eta/\sqrt{3} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \eta/\sqrt{3} \\ \eta/\sqrt{3} & 0 & -1 & 0 \\ 0 & \eta/\sqrt{3} & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.69)$$

W reprezentacji własnej, macierz tę można zapisać:

$$\hat{H}_Q = 3A\rho \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_4 \end{bmatrix} \quad (1.70)$$

gdzie $A = \frac{eQqzz}{12}$ i $\rho = \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$.

Częstotliwość przejścia pomiędzy dwoma podwójnie zdegenerowanymi poziomami energetycznymi równa się $\omega_0 = 6A\rho/\hbar$. Funkcje własne dla Hamiltonianu (1.69) są następujące:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \left[\frac{\rho+1}{2\rho} \right]^{1/2} \left| \frac{3}{2} \right\rangle + \left[\frac{\rho-1}{2\rho} \right]^{1/2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |4\rangle &= \left[\frac{\rho+1}{2\rho} \right]^{1/2} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \left[\frac{\rho-1}{2\rho} \right]^{1/2} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad \text{dla } E_{1,4} = +3A\rho$$

(1.71)

$$\begin{aligned}
|2\rangle &= \left[\frac{\rho-1}{2\rho} \right]^{1/2} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle - \left[\frac{\rho+1}{2\rho} \right]^{1/2} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \\
|3\rangle &= \left[\frac{\rho-1}{2\rho} \right]^{1/2} \left| \frac{3}{2} \right\rangle - \left[\frac{\rho+1}{2\rho} \right]^{1/2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle
\end{aligned}
\quad \text{dla } E_{2,3} = -3A\rho$$

Współczynniki $C_i(t_w)$ określa się poprzez rozwiązanie niestacjonarnego równania Schrödingera:

$$i\hbar \dot{\Psi} = [\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)] \Psi \quad (1.72)$$

w przedziale $0 \leq t \leq t_w$. Korzystając z własności ortogonalności funkcji własnych φ_i ($i=1,2,3,4$) z (1.72) otrzymujemy układ równań dla C_n :

$$i\hbar \frac{dC_n}{dt} = \sum_n V_{kn} C_n \cdot e^{-i\omega_{kn}t} \quad (1.73)$$

gdzie $\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$ - częstotliwość przejść, $\hat{H}_1(t) = -\gamma\hbar B_1 \cos(\omega t + \varphi_1) [\hat{I}_x \sin\theta \cos\varphi + \hat{I}_y \sin\theta \sin\varphi + \hat{I}_z \cos\theta]$ - hamiltonian oddziaływania z polem o częstotliwości radiowej, ω - częstotliwość spektrometru, która różni się o wielkość $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ od częstotliwości rezonansowej ω_0 , φ_1 - faza wypełnienia wysokiej częstotliwości pierwszego impulsu w. cz.. Macierz V_{kn} hamiltonianu \hat{H}_1 w prezentacji \hat{H}_0 ma postać:

$$\begin{aligned}
V_{11} &= \frac{(\rho+2)\cos\theta}{2\rho}, & V_{12} &= -\frac{\sin\theta}{2\sqrt{3}\rho} \left[\eta e^{i\varphi} - (\rho+1)e^{-i\varphi} \right], \\
V_{13} &= \frac{\eta \cos\theta}{\sqrt{3}\rho}, & V_{14} &= \frac{\sin\theta \left[(\rho-1)e^{i\varphi} + \eta e^{-i\varphi} \right]}{2\rho}, \\
V_{21} &= -\frac{\sin\theta}{2\sqrt{3}\rho} \left(\eta e^{-i\varphi} + 3e^{i\varphi} \right), & V_{22} &= \frac{(2-\rho)\cos\theta}{2\rho}, \\
V_{23} &= -\frac{\sin\theta \left[\eta e^{i\varphi} - (\rho+1)e^{-i\varphi} \right]}{2\rho}, & V_{24} &= -\frac{\eta}{\sqrt{3}\rho} \cos\theta,
\end{aligned}
\quad (1.74)$$

$$\begin{aligned}
V_{31} &= \frac{\eta}{\sqrt{3}\rho} \cos \theta, & V_{32} &= -\frac{\sin \theta \left[\eta e^{-i\varphi} - (\rho+1)e^{i\varphi} \right]}{2\rho}, \\
V_{33} &= \frac{(\rho-2)\cos \theta}{2\rho}, & V_{34} &= -\frac{\sin \theta}{2\sqrt{3}\rho} \left(\eta e^{i\varphi} + 3e^{-i\varphi} \right), \\
V_{41} &= \frac{\sin \theta \left[(\rho-1)e^{-i\varphi} + \eta e^{i\varphi} \right]}{2\rho}, & V_{42} &= -\frac{\eta}{\sqrt{3}\rho} \cos \theta, \\
V_{43} &= -\frac{\sin \theta}{2\sqrt{3}\rho} \left(\eta e^{-i\varphi} + 3e^{i\varphi} \right), & V_{44} &= -\frac{\cos \theta (\rho+2)}{2\rho}.
\end{aligned}$$

gdzie $\alpha = \gamma B_1 / 4$.

Układ równań różniczkowych (1.73) można zapisać jako:

$$\begin{cases} \dot{C}_1 = i[K_2 C_2 + K_1 C_3] \cdot e^{i(\Delta\omega t + \varphi_1)} \\ \dot{C}_2 = i[K_2^* C_1 - K_1 C_4] \cdot e^{-i(\Delta\omega t + \varphi_1)} \\ \dot{C}_3 = i[K_1 C_1 + K_2 C_4] \cdot e^{-i(\Delta\omega t + \varphi_1)} \\ \dot{C}_4 = i[K_2^* C_3 - K_1 C_2] \cdot e^{i(\Delta\omega t + \varphi_1)} \end{cases} \quad (1.75)$$

gdzie $K_1 = \frac{2\alpha\eta}{\sqrt{3}\rho} \cos \theta$, $K_2 = -\frac{\alpha \sin \theta}{\sqrt{3}\rho} (3e^{-i\varphi} + \eta e^{i\varphi})$.

Równania (1.75) można przekształcić do:

$$\begin{cases} \ddot{C}_1 - i\Delta\omega \dot{C}_1 + m^2 C_1 = 0 \\ \ddot{C}_2 + i\Delta\omega \dot{C}_2 + m^2 C_2 = 0 \\ \ddot{C}_3 + i\Delta\omega \dot{C}_3 + m^2 C_3 = 0 \\ \ddot{C}_4 - i\Delta\omega \dot{C}_4 + m^2 C_4 = 0 \end{cases} \quad (1.76)$$

gdzie $m^2 = K_1^2 + K_2 K_2^*$, $m = \frac{\alpha}{\sqrt{3}\rho} [4\eta^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\varphi)]^{1/2}$,

Rozwiązanie równań różniczkowych drugiego rzędu (1.76) ma postać:

$$\begin{aligned}
C_{1,4} &= e^{\frac{i\Delta\omega t}{2}} [r_1 \cos \xi t + r_2 \sin \xi t] \\
C_{2,3} &= e^{-\frac{i\Delta\omega t}{2}} [r_1 \cos \xi t + r_2 \sin \xi t]
\end{aligned} \quad (1.77)$$

gdzie: $\xi = \frac{1}{2} \sqrt{4m^2 + \Delta\omega^2}$

Stałe współczynniki r_1, r_2 ustalane są na podstawie warunków początkowych, które są następujące: $C_1(0)=C_4(0)$, $C_2(0)=1/\sqrt{2}$, $C_3(0)=e^{i\Phi_0}/\sqrt{2}$, ponieważ układ spinowy znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej przed włączeniem pierwszego impulsu. Tutaj Φ_0 – jest hipotetycznie przypadkową fazą. Współczynniki C_n w czasie wyłączenia pierwszego impulsu będą miały postać:

$$\begin{aligned}
C_1(t_w) &= \frac{i}{\sqrt{2\xi}} \left(K_2 + K_1 e^{i\Phi_0} \right) \sin \xi t_w \cdot e^{i \left(\frac{\Delta\omega}{2} t_w + \varphi_1 \right)} \\
C_2(t_w) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos \xi t_w + \frac{i\Delta\omega}{2\xi} \sin \xi t_w \right) \cdot e^{\frac{-i\Delta\omega t_w}{2}} \\
C_3(t_w) &= \frac{e^{i\Phi_0}}{\sqrt{2}} \left(\cos \xi t_w + \frac{i\Delta\omega}{2\xi} \sin \xi t_w \right) \cdot e^{\frac{-i\Delta\omega t_w}{2}} \\
C_4(t_w) &= \frac{i}{\sqrt{2\xi}} \left(K_2^* e^{i\Phi_0} - K_1 \right) \sin \xi t_w \cdot e^{i \left(\frac{\Delta\omega}{2} t_w + \varphi_1 \right)}
\end{aligned} \tag{1.78}$$

W ogólnym przypadku, dla dowolnego impulsu o dowolnym czasie trwania t_w^0 , z fazą w. cz. φ_0 i dla dowolnych warunków początkowych: $C_1(0)=C_1^0$; $C_2(0)=C_2^0$; $C_3(0)=C_3^0$; $C_4(0)=C_4^0$, wyrażenia dla C_n , pod koniec trwania impulsu t_w^0 , będą miały postać:

$$\begin{aligned}
C_1(t_w^0) &= e^{\frac{i\Delta\omega t_w^0}{2}} \left\{ C_1^0 \cos \xi t_w^0 + \frac{i}{\xi} \left[(K_2 C_2^0 + K_1 C_3^0) \cdot e^{i\varphi_0} - \frac{\Delta\omega}{2} C_1^0 \right] \sin \xi t_w^0 \right\} \\
C_2(t_w^0) &= e^{\frac{-i\Delta\omega t_w^0}{2}} \left\{ C_2^0 \cos \xi t_w^0 + \frac{i}{\xi} \left[(K_2^* C_1^0 - K_1 C_4^0) \cdot e^{-i\varphi_0} + \frac{\Delta\omega}{2} C_2^0 \right] \sin \xi t_w^0 \right\} \\
C_3(t_w^0) &= e^{\frac{-i\Delta\omega t_w^0}{2}} \left\{ C_3^0 \cos \xi t_w^0 + \frac{i}{\xi} \left[(K_1 C_1^0 + K_2 C_4^0) \cdot e^{-i\varphi_0} + \frac{\Delta\omega}{2} C_2^0 \right] \sin \xi t_w^0 \right\} \\
C_4(t_w^0) &= e^{\frac{i\Delta\omega t_w^0}{2}} \left\{ C_4^0 \cos \xi t_w^0 + \frac{i}{\xi} \left[(K_2^* C_3^0 - K_1 C_2^0) \cdot e^{i\varphi_0} - \frac{\Delta\omega}{2} C_4^0 \right] \sin \xi t_w^0 \right\}
\end{aligned} \tag{1.79}$$

Wprowadźmy oznaczenie:

$$\begin{aligned}
\cos \xi t_w + \frac{i\Delta\omega}{2\xi} \sin \xi t_w &= a_1, & \frac{i}{\xi} e^{-i\varphi_1} \sin \xi t_w &= b_1, \\
\cos \xi t_w' + \frac{i\Delta\omega}{2\xi} \sin \xi t_w' &= a_2, & \frac{i}{\xi} e^{-i\varphi_2} \sin \xi t_w' &= b_2, \\
\cos \xi t_w'' + \frac{i\Delta\omega}{2\xi} \sin \xi t_w'' &= a_3, & \frac{i}{\xi} e^{-i\varphi_3} \sin \xi t_w'' &= b_3.
\end{aligned} \tag{1.80}$$

Wtedy z uwzględnieniem wprowadzanych oznaczeń, na końcu pierwszego impulsu otrzymujemy zamiast (1.80) skrócone wyrażenia w postaci:

$$\begin{aligned}
 C_1(t_w) &= -\frac{\sqrt{2}}{2} e^{\frac{i\Delta\omega t_w}{2}} \left(K_2 + K_1 e^{i\Phi_0} \right) \cdot b_1^*, \\
 C_2(t_w) &= \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-\frac{i\Delta\omega t_w}{2}} \cdot a, \\
 C_3(t_w) &= \frac{\sqrt{2}}{2} e^{i\Phi_0} e^{-\frac{i\Delta\omega t_w}{2}} \cdot a, \\
 C_4(t_w) &= -\frac{\sqrt{2}}{2} e^{\frac{i\Delta\omega t_w}{2}} \left(K_2^* e^{i\Phi_0} - K_1 \right) \cdot b_1^*.
 \end{aligned} \tag{1.81}$$

Po czasie ewolucji t_1 na początku drugiego impulsu współczynniki C_m , będą zapisywane w następujący sposób:

$$C_m(t_1) = C_m(t_w) \cdot e^{-i\omega_m(t_1 - t_w)} \tag{1.82}$$

albo:

$$\begin{aligned}
 C_1(\tau) &= -\frac{\sqrt{2}}{2} b_1^* \left(K_2 + K_1 e^{i\Phi_0} \right) \cdot e^{\frac{i\Delta\omega t_w}{2}} \cdot e^{-i\omega_1(\tau - t_w)}, \\
 C_2(\tau) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_1 e^{-\frac{i\Delta\omega t_w}{2}} e^{-i\omega_2(\tau - t_w)}, \\
 C_3(\tau) &= \frac{\sqrt{2}}{2} e^{i\Phi_0} \cdot a_1 \cdot e^{-\frac{i\Delta\omega t_w}{2}} e^{-i\omega_3(\tau - t_w)}, \\
 C_4(\tau) &= -\frac{\sqrt{2}}{2} b_1^* \left(K_2^* e^{i\Phi_0} - K_1 \right) \cdot e^{\frac{i\Delta\omega t_w}{2}} \cdot e^{-i\omega_4(\tau - t_w)}
 \end{aligned} \tag{1.83}$$

gdzie $\omega_m = E_m/\hbar$.

Podstawiając do ogólnego wzoru (1.79) wielkości (1.83) jako nowe warunki początkowe i uwzględniając wprowadzanie powyższych oznaczeń (1.80), po drugim impulsie o czasie trwania t_w i fazie φ_2 , otrzymamy:

$$\begin{aligned}
 C_1(t_1 + t_w') &= -\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot e^{\frac{i\Delta\omega(t_1 + t_w')}{2} - i\omega_1(t_1 - t_w)} \cdot \left(K_2 + K_1 e^{i\Phi_0} \right) \times \\
 &\quad \times \left(a_2^* b_1^* + a_1 b_2^* e^{-i\Delta\omega t_w + i\omega_0(t_1 - t_w)} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_2(t_1 + t'_w) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot e^{-\frac{i\Delta\omega(t_w + t'_w)}{2} - i\omega_2(t_1 - t_w)} \times \\
&\quad \times \left(a_1 a_2 - b_1^* b_2 \cdot (K_1^2 + K_2 K_2^*) e^{i\Delta\omega t_w - i\omega_0(\tau - t_w)} \right), \\
C_3(t_1 + t'_w) &= \frac{\sqrt{2}}{2} e^{i\Phi_0} \cdot e^{-\frac{i\Delta\omega(t_w + t'_w)}{2} - i\omega_3(t_1 - t_w)} \times \\
&\quad \times \left(a_1 a_2 - b_1^* b_2 \cdot (K_1^2 + K_2 K_2^*) e^{i\Delta\omega t_w - i\omega_0(t_1 - t_w)} \right) \\
C_4(t_1 + t'_w) &= -\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot e^{\frac{i\Delta\omega(t_w + t'_w)}{2} - i\omega_4(t_1 - t_w)} \cdot \left(K_2 \cdot e^{i\Phi_0} + K_1 \right) \times \\
&\quad \times \left(a_2^* b_1^* + a_1 b_2^* e^{-i\Delta\omega t_w + i\omega_0(t_1 - t_w)} \right).
\end{aligned} \tag{1.84}$$

Jeśli po czasie τ_m przeniesienie magnetyzacji nie występuje (nie ma procesu wymiany), wtedy po pewnym czasie τ_m , na początku trzeciego impulsu, współczynniki C_m będą równe:

$$C_m(t_1 + \tau_m) = C_m(t_1 + t'_w) \cdot e^{-i\omega_m(\tau_m - t'_w)} \tag{1.85}$$

Podstawiając te wielkości jako warunki początkowe do wzoru ogólnego (1.79), otrzymujemy wyrażenie dla współczynników C_m , po trzecim impulsie t_w'' :

$$\begin{aligned}
C_1(t_1 + \tau_m + t_w'') &= -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{i\Delta\omega(t_w + t'_w + t_w'')}{2} - i\omega_1(t_1 - t_w + \tau_m - t'_w)} \times \\
&\quad \times \left\{ a_3^* \left(a_2^* b_1^* + a_1 b_2^* e^{-i\Delta\omega t_w + i\omega_0(\tau - t_w)} \right) + \right. \\
&\quad \left. + b_3^* \left(a_1 a_2 - b_1^* b_2 (K_1^2 + K_2 K_2^*) \cdot e^{i\Delta\omega t_w - i\omega_0(t_1 - t_w)} \right) \right\} \times \\
&\quad \times e^{-i\Delta\omega(t_w + t'_w) + i\omega_0(t_1 - t_w + \tau_m - t'_w)} \left\{ \left(K_2 + K_1 e^{i\Phi_0} \right) \right\} \\
C_2(t_1 + \tau_m + t_w'') &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{i\Delta\omega(t_w + t'_w + t_w'')}{2} - i\omega_2(t_1 - t_w + \tau_m - t'_w)} \times \\
&\quad \times \left\{ a_3 \left(a_1 a_2 - b_1^* b_2 (K_1^2 + K_2 K_2^*) \cdot e^{i\Delta\omega t_w - i\omega_0(t_1 - t_w)} \right) - \right. \\
&\quad \left. - b_3^* \cdot \left[(K_1^2 + K_2 K_2^*) \left(a_2^* b_1^* + a_1 b_2^* e^{-i\Delta\omega t_w + i\omega_0(t_1 - t_w)} \right) \right] \right\} \times \\
&\quad \times e^{i\Delta\omega(t_w + t'_w) - i\omega_0(t_1 - t_w + \tau_m - t'_w)} \left\{ \right\}
\end{aligned} \tag{1.86}$$

$$\begin{aligned}
C_3(t_1 + \tau_m + t_w'') &= \frac{e^{i\Phi_0}}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i\Delta\omega(t_w + t_w' + t_w'')}{2} - i\omega_3(t_1 - t_w + \tau_m - t_w')} \times \\
&\times \left\{ a_3 \left(a_1 a_2 - b_1^* b_2 (K_1^2 + K_2 K_2^*) \cdot e^{i\Delta\omega t_w - i\omega_0(t_1 - t_w)} \right) - \right. \\
&- b_3^* \cdot \left[(K_1^2 + K_2 K_2^*) \left(a_2^* b_1 + a_1 b_2^* e^{-i\Delta\omega t_w + i\omega_0(t_1 - t_w)} \right) \right] \times \\
&\times e^{i\Delta\omega(t_w + t_w') - i\omega_0(t_1 - t_w + \tau_m - t_w')} \left. \right\} \\
C_4(t_1 + \tau_m + t_w'') &= -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i\Delta\omega(t_w + t_w' + t_w'')}{2} - i\omega_4(t_1 - t_w + \tau_m - t_w')} \times \\
&\times \left\{ a_3^* \left(a_2^* b_1 + a_1 b_2^* e^{-i\Delta\omega t_w + i\omega_0(t_1 - t_w)} \right) + \right. \\
&+ b_3^* \left[a_1 a_2 - b_1^* b_2 (K_1^2 + K_2 K_2^*) \cdot e^{i\Delta\omega t_w - i\omega_0(t_1 - t_w)} \right] \times \\
&\times e^{-i\Delta\omega(t_w + t_w') + i\omega_0(t_1 - t_w + \tau_m - t_w')} \left. \right\} \left(K_2 e^{i\Phi_0} - K_2 \right)
\end{aligned}$$

Średnie wartości składowych magnetyzacji jądrowej po trzecim impulsie będą określone wzorem:

$$\langle I_q \rangle = \sum_{i,j} C_i^* C_j \langle i | I_q | j \rangle \cdot e^{-i(\omega_i - \omega_j)(t_2 - t_w'')} \quad (1.87)$$

gdzie $q=x, y, z$, $\langle i | I_q | j \rangle$ -elementy macierzy \hat{I}_q w reprezentacji \hat{H}_Q , t_2 - aktualny czas, liczony od początku trzeciego impulsu.

Rozpisując (1.87) otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
\langle I_x \rangle &= -\frac{\eta+3}{4\sqrt{3}\rho} \left[(C_1^* C_2 + C_4^* C_3) \cdot e^{-i\omega_0(t_2 - t_w'')} + (C_2^* C_1 + C_3^* C_4) \cdot e^{i\omega_0(t_2 - t_w'')} \right] \\
\langle I_y \rangle &= \frac{i(\eta-3)}{4\sqrt{3}\rho} \left[(C_4^* C_3 - C_1^* C_2) \cdot e^{-i\omega_0(t_2 - t_w'')} + (C_2^* C_1 - C_3^* C_4) \cdot e^{i\omega_0(t_2 - t_w'')} \right] \\
\langle I_z \rangle &= \frac{\eta}{2\sqrt{3}\rho} \left[(C_1^* C_3 - C_4^* C_2) \cdot e^{-i\omega_0(t_2 - t_w'')} + (C_3^* C_1 - C_2^* C_4) \cdot e^{i\omega_0(t_2 - t_w'')} \right]
\end{aligned} \quad (1.88)$$

Podstawiając (1.87) do wyrażenia (1.88) oraz uśredniając wyniki według przypadkowej fazy Φ_0 , otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
\langle I_{x,y,z} \rangle &= -\lambda_{x,y,z} \frac{\alpha}{12\rho^2} \times \\
(1) \quad &\times \left\{ -b_3^2 a_1^* a_2^* b_1^* (K_1^2 + K_2 K_2^*) e^{-i\{\omega_0[t-(t_w+t'_w+t''_w)]-\Delta\omega(t_w+t'_w-t''_w)\}} \right. \\
(2) \quad &- b_3^2 a_2^* b_2^* (K_1^2 + K_2 K_2^*) [|a_1|^2 - |b_1|^2] (K_1^2 + K_2 K_2^*) \times \\
&\times e^{-i\{\omega_0[t-(t_1+t'_w+t''_w)]+\Delta\omega(-t'_w+t''_w)\}} \left. + \right. \\
(3) \quad &+ b_3^2 b_2^* a_1 b_1 (K_1^2 + K_2 K_2^*)^2 e^{-i\{\omega_0[t-(2t_1-t_w+t'_w+t''_w)]-\Delta\omega(t_w-t'_w+t''_w)\}} \left. - \right. \\
(4) \quad &- 2b_3 a_1^* a_2^* b_1^* b_2^* (K_1^2 + K_2 K_2^*) e^{-i\{\omega_0[t-(\tau_m+t_w+t''_w)]+\Delta\omega(-t_w+t''_w)\}} \left. + \right. \\
(5) \quad &+ a_3 b_3 \{ |a_1|^2 |a_2|^2 + |b_1|^2 |b_2|^2 (K_1^2 + K_2 K_2^*)^2 - (|a_2|^2 |b_1|^2 + |a_1|^2 |b_2|^2) (K_1^2 + K_2 K_2^*) \} \times \\
&\times e^{-i\{\omega_0[t-(t_1+\tau_m+t''_w)]+\Delta\omega t''_w\}} \left. - \right. \\
(6) \quad &- a_3^2 a_1^* b_1^* b_2^* (K_1^2 + K_2 K_2^*) e^{-i\{\omega_0[t-(2\tau_m+t_w-t'_w+t''_w)]+\Delta\omega(-t_w+t'_w+t''_w)\}} \left. - \right. \\
(7) \quad &- 2a_3 a_1 a_2 b_1 b_2^* b_3 (K_1^2 + K_2 K_2^*) e^{-i\{\omega_0[t-(2t_1+\tau_m-t_w+t''_w)]+\Delta\omega(t_w+t''_w)\}} \left. + \right. \\
(8) \quad &+ a_3^2 a_2 b_2 [|a_1|^2 - |b_1|^2] (K_1^2 + K_2 K_2^*) e^{-i\{\omega_0[t-(t_1+2\tau_m-t'_w+t''_w)]+\Delta\omega(t'_w+t''_w)\}} \left. + \right. \\
(9) \quad &+ a_3^2 a_1 a_2^* b_1 e^{-i\{\omega_0[t-(2t_1+2\tau_m-t_w-t'_w+t''_w)]+\Delta\omega(t_w+t'_w+t''_w)\}} \left. + C.I. \right\} \quad (1.89)
\end{aligned}$$

gdzie: $\lambda_x = (3 + \eta)^2 \sin \theta \cos \varphi$, $\lambda_z = 4\eta^2 \cos \theta$, $\lambda_y = (3 + \eta)^2 \sin \theta \sin \varphi$ i t -aktualny czas, liczony od początku pierwszego impulsu.

Sygnały po trzecim impulsie (patrz *Rys.1.13*) określa się wyrażeniami (5) - (9) (z odpowiednio sprzężonymi członami zespolonymi swobodnej indukcji) w wyrażeniu (1.89). Moment powstawania tych sygnałów pokazany jest na *Rys.1.13*, z uwzględnieniem, że t_w , t_w' i $t_w'' \ll t_1$ i τ_m .

Część (5) wzoru (1.89) jest sygnałem indukcji po trzecim impulsie określonym przez współczynnik $e^{-i[\omega_0 t_2 + \Delta\omega t''_w]}$. Część (8) wzoru (1.89) – sygnał echa po impulsie echa przy $2t_1$ i trzecim impulsie, określane przez współczynnik $e^{-i[\omega_0(t_2 - \tau_m - t'_w) + \Delta\omega(t'_w + t''_w)]}$.

Część (6) wzoru (1.89) – sygnał echa od drugiego i trzeciego impulsu i jest określony przez współczynnik $e^{-i[\omega_0(t_1 + t_2 - \tau_m + t'_w) + \Delta\omega(-t_w + t'_w + t''_w)]}$. Część (9) wzoru (1.87) - sygnał echa od pierwszego i trzeciego impulsu i określa się go przez współczynnik $e^{-i[\omega_0(t_2 - t_1 - \tau_m + t'_w) + \Delta\omega(t_w + t'_w + t''_w)]}$.

I wreszcie, Część (7) wzoru (1.89) to echo stymulowane, w tworzeniu którego biorą udział wszystkie trzy impulsy. Sygnał ten jest określony przez współczynnik $e^{-i[\omega_0(t_2 - t_1) + \Delta\omega(t_w + t''_w)]}$. Jak wiadomo, w metodzie echa stymulowanego na układ spinowy działają trzy impulsy o wysokiej częstotliwości, zazwyczaj o tym samym czasie trwania (patrz np. [59]). Wzorowy opis mechanizmu tworzenia sygnałów echa spinowego można

uzyskać za pomocą modelu wektorowego, opartego na analizie ruchu wektora namagnesowania jądrowego próbki przy działaniu impulsów zmiennego pola magnetycznego.

Otrzymane wyrażenia (1.89) można stosować w poszczególnych przypadkach wzbudzenia impulsowego za pomocą jednego, dwóch i trzech impulsów w.cz., przyrównując do zera odpowiednie czasy trwania i odstępy. W przypadku sekwencji trzech impulsów amplituda stymulowanego echa (7) zależy od czasów relaksacji T_1 i T_2 :

$$G_{SE}(2t_1 + \tau_m) \sim e^{-\frac{2t_1}{T_2} - \frac{\tau_m}{T_1}} \quad (1.90)$$

Zostawiając w wyrażeniu (1.89) tylko sygnał echa stymulowanego (7) z odpowiednim sprzężonym członem zespolonym, zapiszemy sygnał indukowany w cewce spektrometru, który będzie określony wielkością:

$$G(t_1, t_2) = \langle I_x \rangle \sin \theta \cos \varphi + \langle I_y \rangle \sin \theta \sin \varphi + \langle I_z \rangle \cos \theta \quad (1.91)$$

Wtedy:

$$G_{SE}(t_1, t_2) = \frac{\alpha}{6\rho^2} (K_1^2 + K_2 K_2^*) R^2(\theta, \varphi) \times \\ \times \left\{ a_3 b_3 a_2 b_2^* b_1 a_1 e^{-i\{\omega_0(t_2 - t_1) + \Delta\omega(t_w + t_w'')\}} + \right. \\ \left. + a_3^* b_3^* a_2^* b_2 b_1^* a_1^* e^{i\{\omega_0(t_2 - t_1) + \Delta\omega(t_w + t_w'')\}} \right\} \quad (1.92)$$

gdzie oznaczono:

$$R(\theta, \varphi) = [4\eta^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\varphi)]^{1/2} \quad (1.93)$$

Podstawiając wielkości $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3$ z (1.80), otrzymujemy:

$$G_{SE}(t_1, t_2) = \frac{\alpha}{3\rho^2} R^2(\theta, \varphi) \frac{\sin \xi t_w \sin \xi t_w' \sin \xi t_w''}{\xi^3} (K_1^2 + K_2 K_2^*) \left\{ \frac{\Delta\omega}{2\xi} \times \right. \\ \times \left[\sin \xi t_w'' \left(\frac{\Delta\omega^2}{4\xi^2} \sin \xi t_w \sin \xi t_w' - \cos \xi t_w \cos \xi t_w' \right) - \cos \xi t_w'' \sin \xi(t_w + t_w') \right] \times \\ \times \cos[\omega_0(t_2 - t_1) + \Delta\omega(t_w + t_w'') + \varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_2] + \\ + \left[\cos \xi t_w'' \left(-\frac{\Delta\omega^2}{4\xi^2} \sin \xi t_w \sin \xi t_w' + \cos \xi t_w \cos \xi t_w' \right) - \frac{\Delta\omega^2}{4\xi^2} \sin \xi t_w'' \sin \xi(t_w + t_w') \right] \times \\ \left. \times \sin[\omega_0(t_2 - t_1) + \Delta\omega(t_w + t_w'') + \varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_2] \right\} \quad (1.94)$$

Otrzymane wyrażenie (1.94) sprowadza się do postaci

$$G_{SE}(t_1, t_2) = \frac{\alpha}{3\rho^2} R^2(\theta, \varphi) \frac{\sin \xi t_w \sin \xi t'_w \sin \xi t''_w}{\xi^3} (K_1^2 + K_2 K_2^*) \times$$

$$\left\{ \left(\cos^2 \xi t_w + \frac{\Delta\omega^2}{4\xi^2} \sin^2 \xi t_w \right) \cdot \left(\cos^2 \xi t'_w + \frac{\Delta\omega^2}{4\xi^2} \sin^2 \xi t'_w \right) \cdot \left(\cos^2 \xi t''_w + \frac{\Delta\omega^2}{4\xi^2} \sin^2 \xi t''_w \right) \right\}^{1/2} \quad (1.95)$$

$$\times \cos[\omega_0(t_2 - t_1) + \Delta\omega(t_w + t'_w) + \varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_2 + \Psi]$$

gdzie $\Psi = \arctg\left(-\frac{B}{A}\right)$,

$$A = -\frac{\Delta\omega}{2\xi} \left[\frac{m^2}{\xi^2} \sin \xi t_w \sin \xi t'_w \sin \xi t''_w + \sin \xi(t_w + t'_w + t''_w) \right]$$

$$B = \frac{m^2}{\xi^2} \cos \xi t_w \cos \xi t'_w \cos \xi t''_w + \frac{\Delta\omega^2}{4\xi^2} \cos \xi(t_w + t'_w + t''_w)$$

Biorąc pod uwagę, że próbka jest w postaci proszku, wyrażenie (1.95) musi być uśrednione według kątów θ i φ :

$$\langle G_{SE}(t_1, t_2) \rangle = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} G_{SE}(t_1, t_2) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (1.96)$$

Dla formalnego uwzględnienia czasów relaksacji T_1 i T_2 wyrażenie (1.96) trzeba pomnożyć przez wielkość $\exp\left(-\frac{2t_1}{T_2} - \frac{\tau_m}{T_1}\right)$.

Aby uzyskać dwuwymiarowe interferogramy nutacyjne w przypadku szerokich linii NQR używa się dwu – impulsowej sekwencji, w której zmienia się czas trwania pierwszego impulsu w.cz. i zapisywanie sygnału echa [51]. Linia NQR w strukturach nieuporządkowanych, na przykład w szklach [60] jest bardzo szeroka i w czasie pomiaru na spektrometrze wzbudza się tylko część linii. Kształt sygnałów echa spinowego w tym przypadku jest w znacznym stopniu zniekształcony, ponieważ zależy on od stosunku częstotliwości nutacji do szerokości wzbudzonej linii $\Delta\nu$, jak również od kąta obrotu magnetyzacji izochromatycznej grupy spinów o częstotliwości $\nu_0 \approx \nu$. W tworzeniu echa uczestniczą nie tylko rezonansowe grupy spinowe o częstotliwości $\nu_0 \approx \nu$. W rezultacie, zamiast zwykłego kształtu echa obserwowane jest "rozdwójenie" (i bardziej skomplikowany kształt) sygnałów echa spinowego.

Wyrażenie dla zespolonego sygnału echa spinowego na wyjściu synchronicznego detektora spektrometru, przy użyciu wyrażeń (1.89), przyjmuje postać:

$$S(t, t_w) \propto \frac{\omega^2}{8\alpha} [A(t_w) + iB(t_w)] \exp[i\Delta\omega(t - 2\tau)], \quad (1.97)$$

gdzie: $A(t_w) = \frac{\Delta\omega}{2\xi^2} \left[\sin^2 \xi t_w \left(\cos^2 \xi t'_w - \frac{\Delta\omega^2}{4\xi^2} \sin^2 \xi t'_w \right) + \frac{1}{4} \sin 2\xi t_w \sin 2\xi t'_w \right]$,

$$B(t_w) = \frac{1}{2\xi} \left[\sin 2\xi t_w \left(-\cos^2 \xi t_w + \frac{\Delta\omega^2}{4\xi^2} \sin^2 \xi t_w \right) + \frac{\Delta\omega^2}{4\xi^2} \sin^2 \xi t_w \sin 2\xi t_w \right],$$

$2\xi = \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}$ - częstotliwość nutacyjna, $\omega_1 = \frac{\alpha R(\theta, \varphi)}{2\sqrt{3 + \eta^2}}$ - częstotliwość Rabiego,

$$\alpha = \frac{\gamma B_1}{4}, \quad R(\theta, \varphi) = [4\eta^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\varphi)]^{1/2}.$$

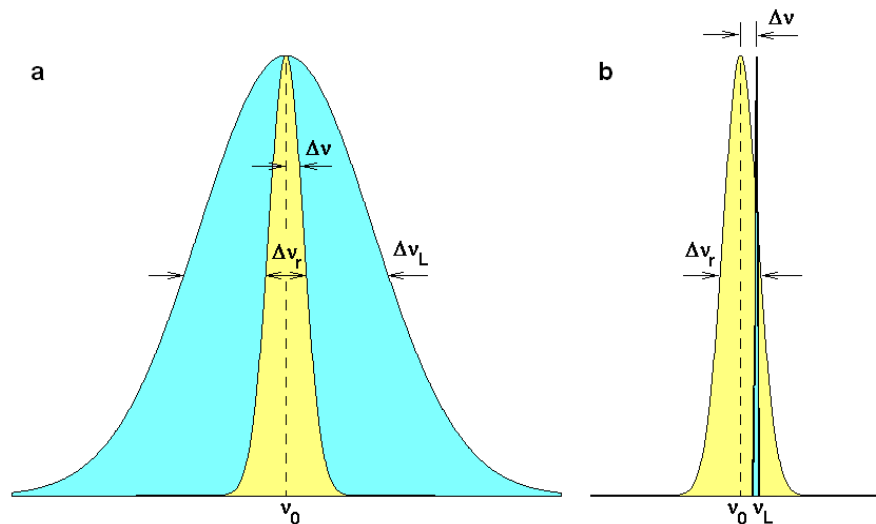
Dla symulacji numerycznej sygnałów przeprowadzono uśrednienie wyrażenia (1.97) według wszystkich orientacji tensora EFG i wzbudzanych izochromatycznych grup spinów jądrowych [61].

1.3.1.2. Osobliwości dwuwymiarowych interferogramów nutacyjnych

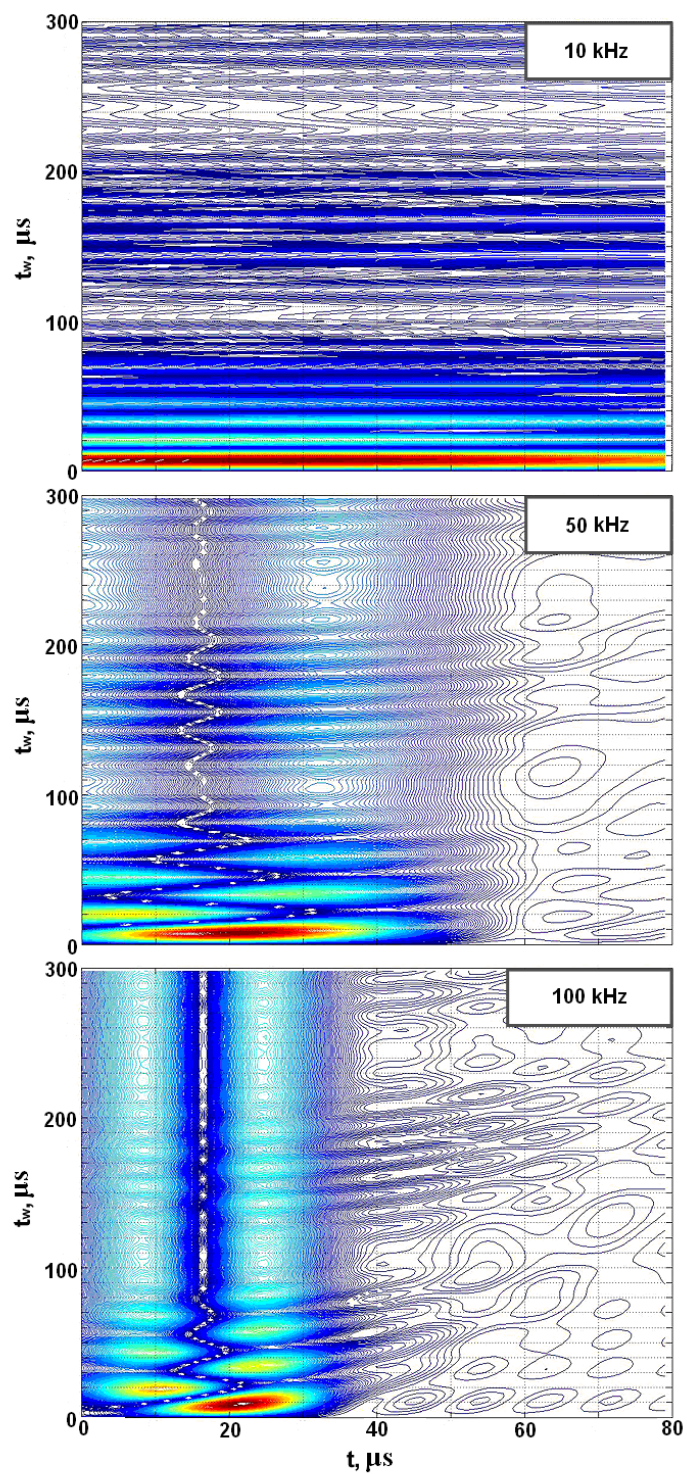
Dla bardzo szerokich linii NQR, charakterystycznych dla struktur nieuporządkowanych, widmo impulsu w.cz. wzbudza tylko część linii (Rys.1.14a). Aby obliczyć sygnał echa $S_E(t, t_w)$ stosując wyrażenie (1.89) z podrozdziału 3.2.1.1 trzeba wykonać uśrednienie zarówno według kątów θ i φ , jak i według odstrojenia $\Delta\nu$:

$$\langle S_E(t, t_w) \rangle = \int_{\Delta\nu_r} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} S_E(t, t_w) \sin \theta d\theta d\varphi d\nu.$$

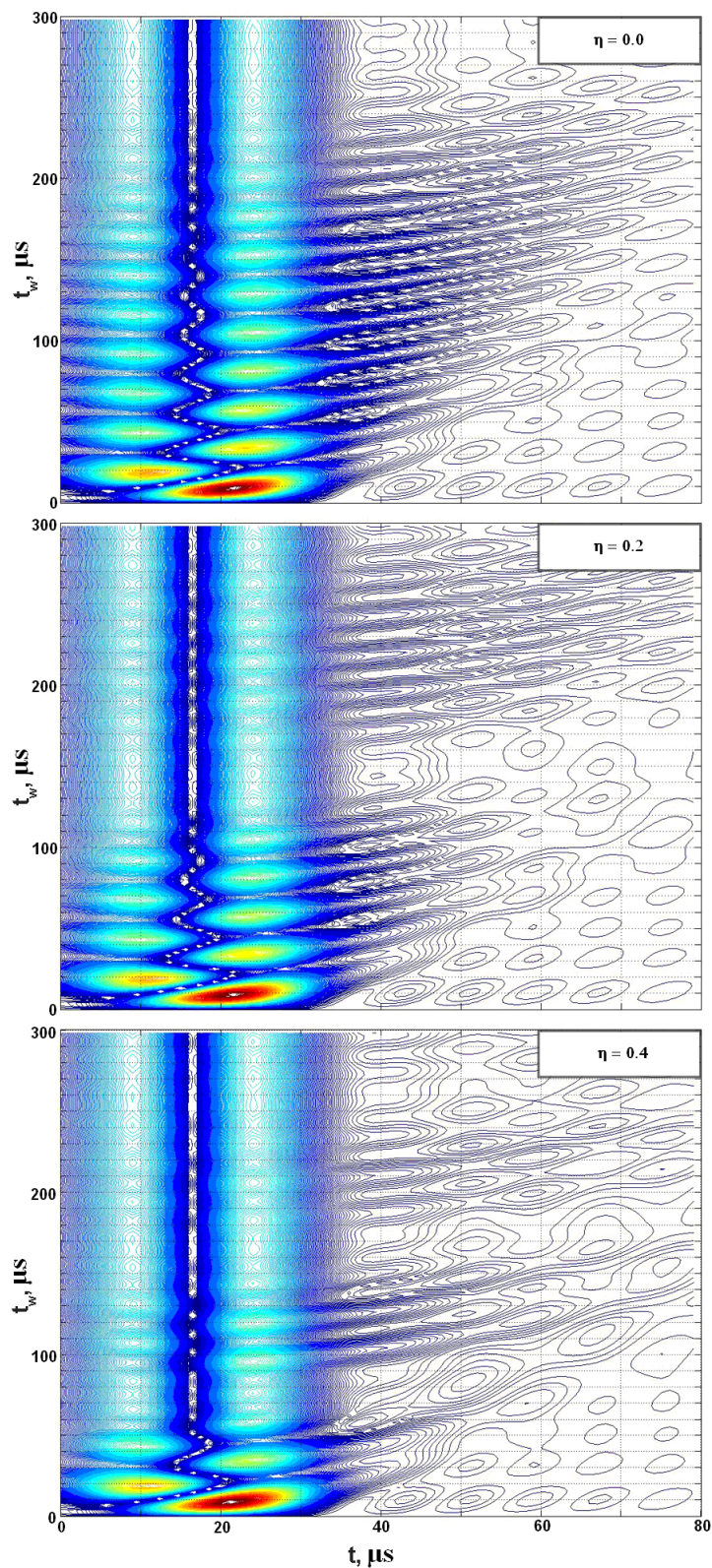
Symulacje komputerowe dwuwymiarowych interferogramów nutacyjnych dla różnych szerokości linii NQR i różnych parametrów asymetrii η pokazano na Rys.1.15 i Rys 1.16, odpowiednio.



Rys. 1.14. Linia NQR z szerokością $\Delta\nu_L$ i rozkład częstości impulsów wzbudzających w.cz. (szerokość $\Delta\nu_r$): a – szeroka linia i b - wąska linia.



Rys.1.15. Zależność postaci sygnału echa od szerokości wzbudzonej linii NQR ($I=3/2$, $\eta=0,3$).



Rys.1.16. Sygnały echa dla różnych wartości η , szerokość linii NQR 100 kHz. Sprawdzenie doświadczalne osobliwości dwuwymiarowych nutacyjnych interferogramów i porównanie z modelem teoretycznym realizowane w rozdziale 3.1.

1.3.1.3. Metoda selektywnego wzbudzania układów spinowych za pomocą pola wysokiej częstotliwości z polaryzacją kołową

Dla spinu $I=3/2$, jak również dla innych spinów połówkowych, układ spinowy w stanie $+m$ i $-m$ ma taką samą energię oddziaływania kwadrupolowego, ale precesję w przeciwnych kierunkach względem składowej q_{zz} tensora EFG. Jeśli dla otrzymania rezonansu kwadrupolowego przy wzbudzeniu układu stosuje się pole w.cz. z polaryzacją liniową, to wtedy przejścia między poziomami są stymulowane dwiema przeciwnie wirującymi składowymi pola z polaryzacją kołową [52]. Jedna składowa wzbudza układ spinowy w stanie $+m$, a druga w stanie $-m$. W rezultacie, wpływ pola magnetycznego w.cz. prowadzi do obserwacji namagnesowania liniowo spolaryzowanego, które oscyluje w kierunku pola wzbudzającego i powstaje z superpozycji dwóch składników, odpowiadających układom spinowych w stanach $+m$ i $-m$ i obracających się w przeciwnych kierunkach.

W pracy [62] po raz pierwszy zamiast spolaryzowanego liniowo pola w.cz. zastosowano pole z polaryzacją kołową co pozwoliło wzbudzić tylko połowę kwadrupolowego układu spinowego odpowiadającego jądrom w stanach tylko z jednym znakiem m . Przy stosowaniu pola z polaryzacją eliptyczną, które może być rozłożone na dwie składowe wirujące przeciwnie po okręgu o różnych amplitudach, układy spinowe w stanach $+m$ i $-m$ będą wzbudzały się w różny sposób. Pole w.cz. z polaryzacją kołową daje możliwość podzielenia kwadrupolowego układu spinowego na dwa osobno obserwowane podukłady, składające się z jąder w stanach $+m$ i $-m$. Selektowne wzbudzenie układu spinowego z $I=3/2$ poprzez pole z polaryzacją kołową pozwoliło w pracy [62] osobno badać przejścia rezonansowe pomiędzy zdegenerowanymi poziomami i relaksacyjne wkłady w sygnały NQR. Równocześnie w tej pracy rozpatrywany był tylko prosty przypadek dla monokryształu i osiowych symetrii tensora EFG. Bardziej interesujące jest rozpatrywanie przypadku związku polikrystalicznego i niezerowego parametru asymetrii η , jak również analiza kształtu i osobliwości nutacyjnego widma NQR przy stosowaniu pola w.cz. z polaryzacją eliptyczną.

Zastosowanie pola w.cz. z polaryzacją kołową w przypadku jąder ze spinem $I=1$ w pracy [63] pozwoliło zwiększyć współczynnik sygnału do szumu $\sqrt{2}$ razy, co jest ważne przy rozwiązywaniu problemu wykrywania materiałów wybuchowych metodą NQR.

Nutacyjna spektroskopia NQR z stosowaniem spolaryzowanego liniowo pola w.cz. jest dobrze rozwinięta w pracach [18, 37, 49, 64-68], gdzie jest stosowana do badania struktury kryształów molekularnych.

Celem tej części pracy jest zbadanie możliwości wykorzystania pola w.cz. z polaryzacją eliptyczną do otrzymania nutacyjnych widm NQR jąder ze spinem $I=3/2$, wyznaczenie osobliwości widm nutacyjnych proszków i ich zastosowanie do wyznaczenia parametru asymetrii η tensora EFG [69].

Aby wyznaczyć parametry obserwowanego sygnału indukcji swobodnej po działaniu impulsu w.cz. z polaryzacją eliptyczną pola należy wykonać analizę kwantowo - mechaniczną wzbudzenia kwadrupolowego układu spinowego. Ogólnie metoda obliczeniowa może być podobna do tej, która została opisana w pracy [52]. Jednak, w przeciwieństwie do pracy [52], gdzie współczynniki C_n były używane w reprezentacji oddziaływania można dla otrzymania ostatecznych wyrażeń dla $\langle I_{x,y,z} \rangle$ zapisywać współczynniki C_n w laboratoryjnym układzie współrzędnych. Odpowiedź układu spinów jądrowych $I=3/2$, odczuwających oddziaływanie kwadrupolowe w zerowym polu magnetycznym od jednego impulsu w.cz. bada się z zastosowaniem niestacjonarnej teorii zaburzeń. Zakładamy, że do włączenia impulsu w.cz. w przedziale $0 \leq t \leq t_w$, układ spinowy znajdował się w równowadze termicznej z siecią. Czas trwania eksperymentu jest znacznie krótszy, niż czas relaksacji spin-sieć, więc układ spinowy można rozpatrywać jako efektywnie izolowany od sieci. Wszystkie jądrowe efekty relaksacyjne zanedbujemy.

Niech oś cewki częstotliwości radiowej, wytwarzającej impuls pola B_1 , będzie zorientowana w dowolnym kierunku (θ, φ) względem osi głównych tensora EFG. Druga cewka w.cz. z polem B_1' będzie prostopadła do pierwszej (kąty θ' i φ') i będzie wytwarzać impulsy z przesunięciem fazowym o 90° w stosunku do pola B_1 . Opiszemy reakcję układu na krótki impuls o czasie trwania t_w , przy tym czas trwania impulsu jest znacznie krótszy, niż prędkość postawiania nowej równowagi $T_{2\rho}$ układu w obecności pól radiowych $B_1(t)$ i $B_1'(t)$, to jest $t_w \ll T_{2\rho}$.

Aby obliczyć wpływ impulsu w. cz. z polaryzacją eliptyczną pola trzeba rozwiązać niestacjonarne równanie Schrodingera w przedziale czasowym $0 \leq t \leq t_w$. Spodziewane wartości średnie wielkości $\langle I_{x,y,z} \rangle$ w każdej chwili $t \geq t_w$ można uzyskać korzystając z funkcji falowej w postaci [18,62]:

$$\Psi = \sum_i C_i(t_w) \cdot \varphi_i e^{-i\omega_i(t-t_w)} \quad (1.98)$$

gdzie φ_i - funkcje własne kwadrupolowego hamiltonianu H_Q , $\omega_i = \frac{E_i}{\hbar}$ - częstotliwości

przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi oddziaływania kwadrupolowego.

Macierz kwadrupolowego hamiltonianu dla $I=3/2$ ma postać:

$$H_Q = \frac{eQq_{zz}}{4} \begin{bmatrix} 1 & \eta/\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \eta/\sqrt{3} & -1 & 0 & \eta/\sqrt{3} \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \eta/\sqrt{3} & 1 \end{bmatrix} \Rightarrow U^{-1}H_Q U = \frac{eQq_{zz}}{4} \rho \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.99)$$

gdzie U - jednolita macierz w reprezentacji własnej:

$$U = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{\rho+1}{2\rho}} & -\sqrt{\frac{\rho-1}{2\rho}} & 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{\rho-1}{2\rho}} & \sqrt{\frac{\rho+1}{2\rho}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{\rho+1}{2\rho}} & \sqrt{\frac{\rho-1}{2\rho}} \\ 0 & 0 & -\sqrt{\frac{\rho-1}{2\rho}} & \sqrt{\frac{\rho+1}{2\rho}} \end{bmatrix} \quad (1.100)$$

i oznaczono: $\rho = \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$.

Częstotliwość przejścia pomiędzy dwoma podwójnie zdegenerowanymi poziomami energii kwadrupolowej wynosi: $\omega_0 = eQq_{zz}\rho/2\hbar$. Współczynniki $C_k(t_w)$ określa się poprzez rozwiązanie niestacjonarnego równania Schrödingera:

$$i\hbar\dot{\psi} = [H_Q + H(t)]\psi \quad (1.101)$$

w przedziale $0 \leq t \leq t_w$. Korzystając z własności ortogonalności funkcji własnych φ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) z (1.101) otrzymujemy układ równań dla C_n :

$$i\hbar \frac{dC_k}{dt} = \sum_n V_{kn} C_n \cdot e^{-i\omega_{kn}t} \quad (1.102)$$

gdzie $\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$ - częstotliwość przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi.

Hamiltonian oddziaływania z polem w.cz. z polaryzacją eliptyczną, pod warunkiem, że faza pola na drugiej cewce jest przesunięta o 90° ma postać:

$$\vec{H} = \vec{H}_1 + \vec{H}'_1 = -\gamma\hbar(\vec{B}_1 \cos \omega_0 t + \vec{B}'_1 \sin \omega_0 t)\vec{I}, \quad (1.103)$$

$\omega = \omega_0$ - częstotliwość spektrometru, która równa się częstotliwości rezonansowej.

Macierz H_1 ma postać: $H_1 = -\gamma\hbar B_1 \cos\omega_0 t \cdot V_{kn}$, gdzie V_{kn} ma składowe:

$$\begin{bmatrix} \frac{\rho+2}{2\rho} \cos\theta & -\frac{\eta}{\sqrt{3\rho}} \cos\theta & \frac{\sin\theta}{2\sqrt{3\rho}} (3e^{i\varphi} + \eta e^{-i\varphi}) & \frac{\sin\theta}{2\rho} [\eta e^{i\varphi} + e^{-i\varphi} (\rho-1)] \\ -\frac{\eta}{\sqrt{3\rho}} \cos\theta & \frac{\rho-2}{2\rho} \cos\theta & -\frac{\sin\theta}{2\rho} [\eta e^{i\varphi} - e^{-i\varphi} (\rho+1)] & \frac{\sin\theta}{2\sqrt{3\rho}} (3e^{i\varphi} + \eta e^{-i\varphi}) \\ \frac{\sin\theta}{2\sqrt{3\rho}} (3e^{-i\varphi} + \eta e^{i\varphi}) & -\frac{\sin\theta}{2\rho} [\eta e^{-i\varphi} - e^{i\varphi} (\rho+1)] & -\frac{\rho-2}{2\rho} \cos\theta & \frac{\eta}{\sqrt{3\rho}} \cos\theta \\ \frac{\sin\theta}{2\rho} [\eta e^{-i\varphi} + e^{i\varphi} (\rho-1)] & \frac{\sin\theta}{2\sqrt{3\rho}} (3e^{-i\varphi} + \eta e^{i\varphi}) & \frac{\eta}{\sqrt{3\rho}} \cos\theta & -\frac{\rho+2}{2\rho} \cos\theta \end{bmatrix} \quad (1.104)$$

Przechodzimy do wirującego układu współrzędnych $H_1 = -\gamma\hbar B_1 \cos\omega_0 t V_{kn} e^{i\omega_{kn}t}$, gdzie $\omega_{kn} = (E_k - E_n)/\hbar$, i pozostawiając tylko człony niezależne od czasu, z uwzględnieniem dwóch pól w.cz., otrzymujemy:

$$H = H_1 + H_1' = \begin{bmatrix} 0 & -A_z + iA'_z & A_x - iA'_x + A'_y + iA_y & 0 \\ -A_z - iA'_z & 0 & 0 & A_x + iA'_x - A'_y + iA_y \\ A_x + iA'_x + A'_y - iA_y & 0 & 0 & A_z + iA'_z \\ 0 & A_x - iA'_x - A'_y - iA_y & A_z - iA'_z & 0 \end{bmatrix} \quad (1.105)$$

Zamiast wektora \vec{B}_1 ze współrzędnymi $B_{1x} = B_1 \sin\theta \cos\varphi$, $B_{1y} = B_1 \sin\theta \sin\varphi$ i $B_{1z} = B_1 \cos\theta$

wprowadzamy wektor \vec{A} ze współrzędnymi $A_{x,y} = \frac{\gamma(\eta \pm 3)}{4\sqrt{3\rho}} B_{1x,y}$ i $A_z = \frac{\gamma\eta}{2\sqrt{3\rho}} B_{1z}$. Zamiast

wektora \vec{B}'_1 ze współrzędnymi $B'_{1x} = B'_1 \sin\theta' \cos\varphi'$, $B'_{1y} = B'_1 \sin\theta' \sin\varphi'$ i $B'_{1z} = B'_1 \cos\theta'$,

podobnie wprowadzamy wektor \vec{A}' .

Wtedy układ równań różniczkowych (1.102) można zapisać jako:

$$\begin{cases} \dot{C}_1 = -i(H_{12}C_2 + H_{13}C_3) \\ \dot{C}_2 = -i(H_{21}C_1 + H_{24}C_4) \\ \dot{C}_3 = -i(H_{31}C_1 + H_{34}C_4) \\ \dot{C}_4 = -i(H_{42}C_2 + H_{43}C_3) \end{cases}, \quad (1.106)$$

gdzie H_{ij} - elementy macierzy (1.105).

Rozwiązania układu równań różniczkowych (1.106) szukamy z uwzględnieniem warunków początkowych, które są następujące: $C_1(0) = C_4(0) = 0$, $C_2(0) = e^{i\Phi}/\sqrt{2}$, $C_3(0) = 1/\sqrt{2}$, z tego powodu, że przed włączeniem impulsu w.cz. układ spinowy znajdował się w stanie równowagi termodynamicznej. Φ oznacza tutaj – fazę hipotetycznie

przypadkową. Wtedy współczynniki C_m w momencie wyłączenia impulsu będą miały postać:

$$\begin{aligned}
C_1(t_w) &= -\frac{i}{2\sqrt{2}}[(1+d_z)(G_x+iG_y-e^{i\Phi}G_z)+(d_x+id_y)(-e^{i\Phi}G_x+ie^{i\Phi}G_y-G_z)]\frac{\sin\alpha_+t_w}{\alpha_+} - \\
&\quad -\frac{i}{2\sqrt{2}}[(1-d_z)(G_x+iG_y-e^{i\Phi}G_z)-(d_x+id_y)(-e^{i\Phi}G_x+ie^{i\Phi}G_y-G_z)]\frac{\sin\alpha_-t_w}{\alpha_-} \\
C_2(t_w) &= -\frac{1}{2\sqrt{2}}[-d_x-id_y+e^{i\Phi}(d_z-1)]\cos\alpha_+t_w + \frac{1}{2\sqrt{2}}[-d_x-id_y+e^{i\Phi}(d_z+1)]\cos\alpha_-t_w \\
C_3(t_w) &= \frac{1}{2\sqrt{2}}[d_z+1+e^{i\Phi}(d_x-id_y)]\cos\alpha_+t_w - \frac{1}{2\sqrt{2}}[d_z-1+e^{i\Phi}(d_x-id_y)]\cos\alpha_-t_w \quad (1.107) \\
C_4(t_w) &= -\frac{i}{2\sqrt{2}}[-(d_x-id_y)(G_x+iG_y-e^{i\Phi}G_z)-(d_z-1)(e^{i\Phi}G_x-ie^{i\Phi}G_y+G_z)]\frac{\sin\alpha_+t_w}{\alpha_+} - \\
&\quad -\frac{i}{2\sqrt{2}}[(d_x-id_y)(G_x+iG_y-e^{i\Phi}G_z)+(d_z+1)(e^{i\Phi}G_x-ie^{i\Phi}G_y+G_z)]\frac{\sin\alpha_-t_w}{\alpha_-}
\end{aligned}$$

gdzie: $G_x = A_x - iA'_x$, $G_y = A_y - iA'_y$, $G_z = A_z - iA'_z$,

$$\alpha_{+,-} = \sqrt{|\vec{A}|^2 + |\vec{A}'|^2 \pm 2|\vec{A} \times \vec{A}'|}. \quad (1.108)$$

Po impulsie t_w , w dowolnej chwili czasu t współczynniki C_m będą miały następującą postać:

$$C_m(t) = C_m(t_w) \cdot e^{-i\omega_m(t-t_w)} \quad (1.109)$$

gdzie $\omega_m = E_m/\hbar$.

Średnie wartości składników namagnesowania jądrowego po impulsie będą określone przez wyrażenie:

$$\langle I_q \rangle = \sum_{i,j} C_i^* C_j \langle i | I_q | j \rangle \cdot e^{-i(\omega_i - \omega_j)(t-t_w)} \quad (1.110)$$

gdzie $q=x, y, z$, $\langle i | I_q | j \rangle$, -elementy macierzy operatorów \hat{I}_q w reprezentacji \hat{H}_0 , t - aktualny czas, mierzony od końca impulsu w.cz..

Rozpisujemy (1.110) i otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
\langle I_x \rangle &= \frac{3+\eta}{2\sqrt{3}\rho} [(C_1^* C_3 + C_4^* C_2) e^{-i\omega_0(t-t_w)} + (C_2^* C_4 + C_3^* C_1) e^{i\omega_0(t-t_w)}] \\
\langle I_y \rangle &= i \frac{3-\eta}{2\sqrt{3}\rho} [(C_1^* C_3 - C_4^* C_2) e^{-i\omega_0(t-t_w)} + (C_2^* C_4 - C_3^* C_1) e^{i\omega_0(t-t_w)}] \quad (1.111) \\
\langle I_z \rangle &= \frac{\eta}{\sqrt{3}\rho} [(C_4^* C_3 - C_1^* C_2) e^{-i\omega_0(t-t_w)} + (C_3^* C_4 - C_2^* C_1) e^{i\omega_0(t-t_w)}]
\end{aligned}$$

Podstawiając (1.109) do wyrażenia (1.111) i uśredniając wynik według przypadkowej fazy Φ , otrzymujemy średnie wartości wielkości, opisane przez operatory $I_{x,y,z}$:

$$\begin{aligned}
\langle I_x \rangle &= -\frac{3+\eta}{4\sqrt{3}\rho} \left[(A'_x + F_x) \frac{\sin 2\alpha_+ t_w}{\alpha_+} + (A'_x - F_x) \frac{\sin 2\alpha_- t_w}{\alpha_-} \right] \cos \omega_0(t-t_w) + \\
&\quad + \frac{3+\eta}{4\sqrt{3}\rho} \left[(A_x - F'_x) \frac{\sin 2\alpha_+ t_w}{\alpha_+} + (A_x + F'_x) \frac{\sin 2\alpha_- t_w}{\alpha_-} \right] \sin \omega_0(t-t_w) \\
\langle I_y \rangle &= -\frac{3-\eta}{4\sqrt{3}\rho} \left[(A'_y + F_y) \frac{\sin 2\alpha_+ t_w}{\alpha_+} + (A'_y - F_y) \frac{\sin 2\alpha_- t_w}{\alpha_-} \right] \cos \omega_0(t-t_w) + \\
&\quad + \frac{3-\eta}{4\sqrt{3}\rho} \left[(A_y - F'_y) \frac{\sin 2\alpha_+ t_w}{\alpha_+} + (A_y + F'_y) \frac{\sin 2\alpha_- t_w}{\alpha_-} \right] \sin \omega_0(t-t_w) \\
\langle I_z \rangle &= -\frac{\eta}{2\sqrt{3}\rho} \left[(A'_z + F_z) \frac{\sin 2\alpha_+ t_w}{\alpha_+} + (A'_z - F_z) \frac{\sin 2\alpha_- t_w}{\alpha_-} \right] \cos \omega_0(t-t_w) + \\
&\quad + \frac{\eta}{2\sqrt{3}\rho} \left[(A_z - F'_z) \frac{\sin 2\alpha_+ t_w}{\alpha_+} + (A_z + F'_z) \frac{\sin 2\alpha_- t_w}{\alpha_-} \right] \sin \omega_0(t-t_w)
\end{aligned} \tag{1.112}$$

Tutaj oznaczono: $\vec{F} = \vec{d} \times \vec{A}$, $\vec{F}' = \vec{d} \times \vec{A}'$, gdzie $\vec{d} = \frac{\vec{D}}{|\vec{D}|}$ i $\vec{D} = \vec{A} \times \vec{A}'$. Przy tym

uwzględniano również, że $\vec{d}\vec{G} = 0$.

Zapiszemy sygnał, indukowany w pierwszej cewce głowicy, który będzie określony przez wielkość:

$$G(t) = \langle I_x \rangle \sin \theta \cos \varphi + \langle I_y \rangle \sin \theta \sin \varphi + \langle I_z \rangle \cos \theta, \tag{1.113}$$

Biorąc pod uwagę, że $\vec{A}\vec{F} = \vec{A}'\vec{F}' = 0$, otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
G(t) &= -\frac{1}{\gamma \mathcal{B}_1} \vec{A}\vec{A}' \left(\frac{\sin 2\alpha_+ t_w}{\alpha_+} + \frac{\sin 2\alpha_- t_w}{\alpha_-} \right) \cos \omega_0(t-t_w) + \\
&\quad + \frac{1}{\gamma \mathcal{B}_1} \left[\vec{A}(\vec{A} - \vec{F}') \frac{\sin 2\alpha_+ t_w}{\alpha_+} + \vec{A}(\vec{A} + \vec{F}') \frac{\sin 2\alpha_- t_w}{\alpha_-} \right] \sin \omega_0(t-t_w)
\end{aligned} \tag{1.114}$$

Podobnie, dla sygnału w drugiej cewce $G'(t) = \langle I_x \rangle \sin \theta \cos \varphi + \langle I_y \rangle \sin \theta \sin \varphi + \langle I_z \rangle \cos \theta$, otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
G'(t) &= -\frac{1}{\gamma \mathcal{B}'_1} \left[\vec{A}'(\vec{A}' + \vec{F}) \frac{\sin 2\alpha_+ t_w}{\alpha_+} + \vec{A}'(\vec{A}' - \vec{F}) \frac{\sin 2\alpha_- t_w}{\alpha_-} \right] \cos \omega_0(t-t_w) + \\
&\quad + \frac{1}{\gamma \mathcal{B}'_1} \vec{A}'\vec{A} \left(\frac{\sin 2\alpha_+ t_w}{\alpha_+} + \frac{\sin 2\alpha_- t_w}{\alpha_-} \right) \sin \omega_0(t-t_w)
\end{aligned} \tag{1.115}$$

Z wyrażen (1.114 i 1.115) wynika, że przy wzbudzeniu polem w.cz. z polaryzacją eliptyczną, dla każdego krystalitu, występuje nie jedna, jak w przypadku pola

spolaryzowanego liniowo częstotliwość nutacyjna, a dwie: $\omega_{n+}=2\alpha_+$ i $\omega_{n-}=2\alpha_-$. W szczególnym przypadku, gdy do wzbudzenia wykorzystywana jest jedna cewka w.c.z., tj. pole spolaryzowane liniowo, na przykład B_I , sygnał indukowany w cewce otrzymujemy zgodnie z wyrażeniem (1.114):

$$G(t) = \frac{2\alpha}{\gamma B_1} \sin 2\alpha t_w \sin \omega_0(t - t_w), \quad (1.116)$$

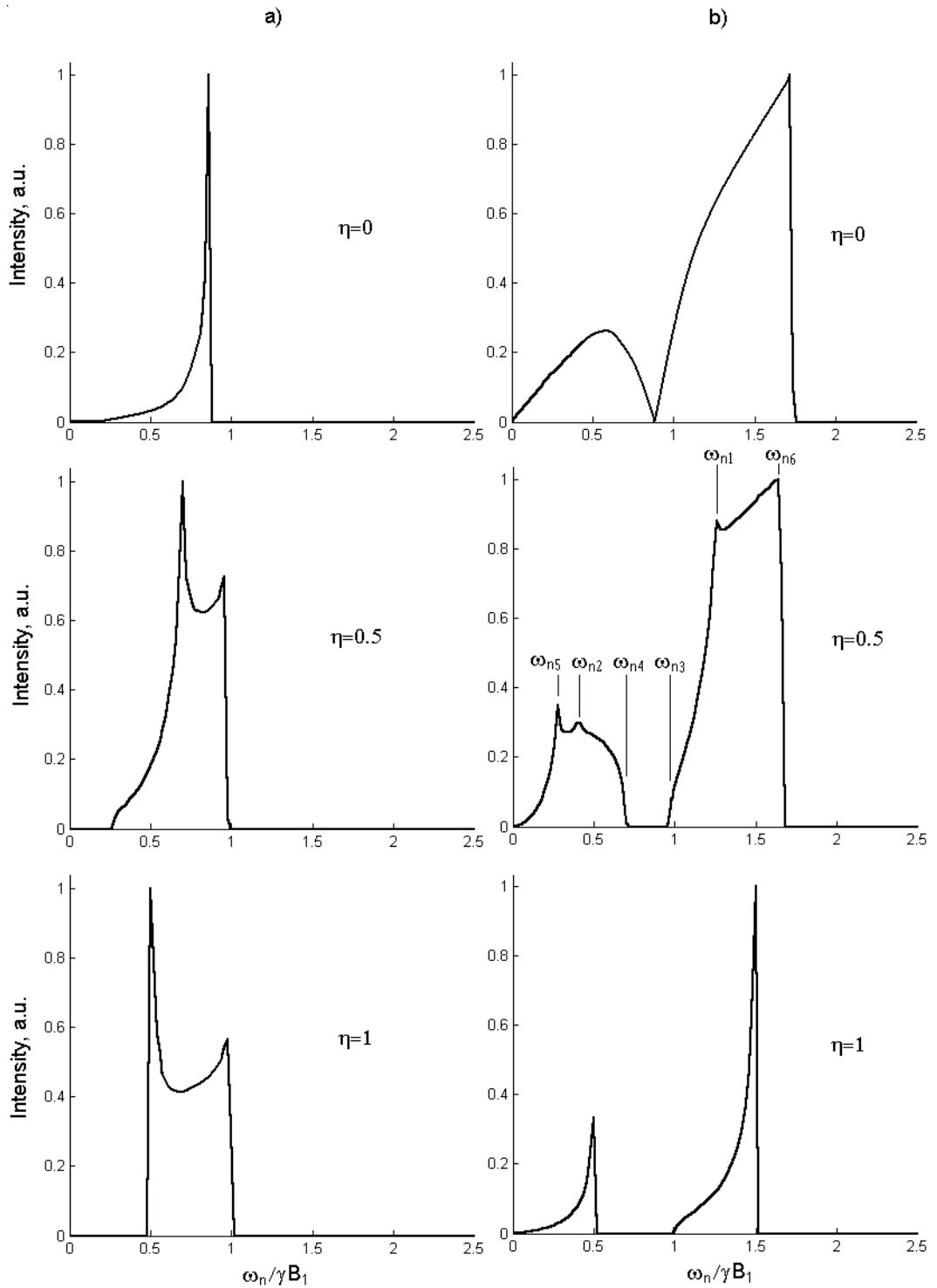
dlatego, że przy tym: $\vec{A}' = \vec{D} = \vec{F} = \vec{F}' = 0$ i $\alpha_+ = \alpha_- = \alpha$, gdzie

$$2\alpha = \frac{\gamma B_1}{2\sqrt{3}\rho} [4\eta^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\varphi)]^{1/2} \quad (1.117)$$

Wzory dla intensywności (1.116) oraz częstotliwości nutacji (1.117) pokrywają się z wcześniej znanymi wyrażeniami [52].

Jak pokazuje analiza wyrażen (1.112) w ogólnym przypadku przy dowolnych kątach orientacji wzajemnie prostopadłych wzbudzających cewek w odniesieniu do EFG, magnetyzacja jądrowa będzie mieć w przestrzeni polaryzację eliptyczną. Przy tym współczynnik eliptyczności będzie określony powyżej omówionymi kątami oraz parametrem asymetrii η . To oznacza, że stany z $+m$ i $-m$ będą wzbudzane w różny sposób i o różnym stopniu selektywności. Nawet dla prostego przypadku monokryształu, gdzie cewki są zorientowane wzdłuż osi x i y tensora EFG ($B_I = B_I'$), w przypadku braku symetrii osiowej EFG, magnetyzacja obracająca w płaszczyźnie xy będzie spolaryzowana eliptycznie, a nie kołowo jak w pracy [62], gdzie zakładano, że $\eta = 0$.

W przypadku proszku wyrażenia (1.114) i (1.115) trzeba uśrednić po wszystkich kątach θ , φ , θ' i φ' , przy czym dla prostopadłych napromieniowujących cewek z uwzględnieniem warunku: $\sin\theta\sin\theta'\cos\varphi\cos\varphi' + \sin\theta\sin\theta'\sin\varphi\sin\varphi' + \cos\theta\cos\theta' = 0$. Widma nutacyjne próbki w postaci proszku otrzymane poprzez metodę porcjowego akumulowania intensywności dla przypadku pola spolaryzowanego liniowo i pola z polaryzacją kołową dla różnych wartości parametru asymetrii przedstawiono odpowiednio na Rys. 1.17a i Rys. 1.17b.

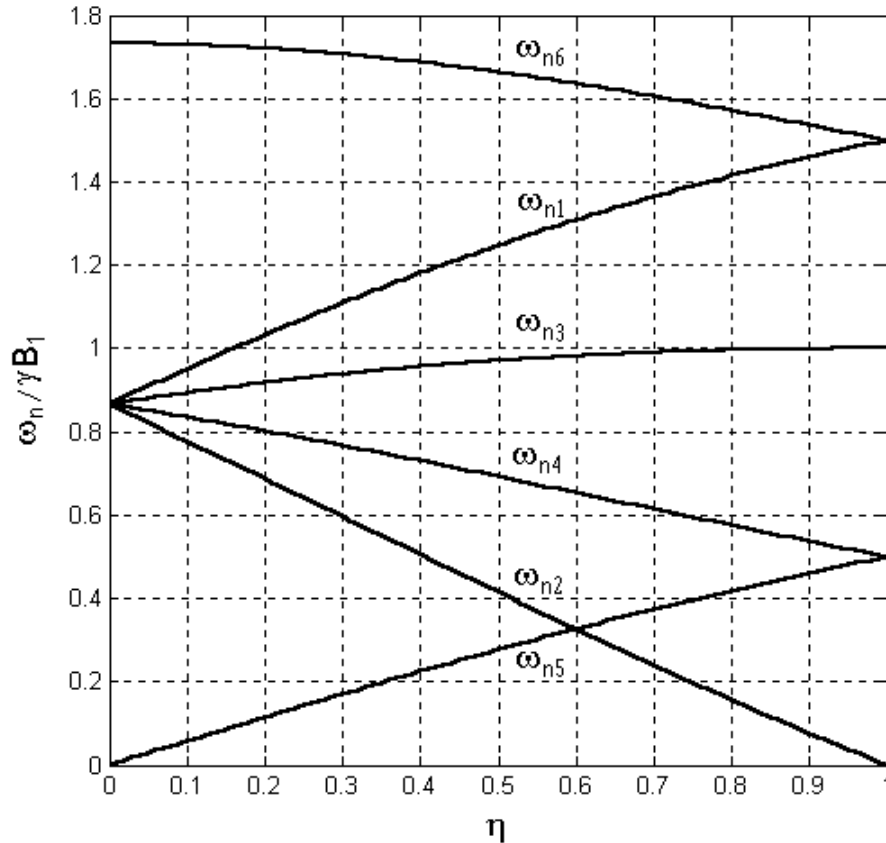


Rys.1.17. Nutacyjne widma NQR proszku przy wzbudzeniu polem w.cz. spolaryzowanym liniowo (a) i polem z polaryzacją kołową (b).

W przypadku ogólnym dla pola z polaryzacją kołową ($B_I=B_I'$) widmo nutacyjne dla proszku ma dwie niepokrywające się szerokie linie z osobliwościami częstotliwości:

$$\omega_{n1,2} = \gamma B_1 \frac{\sqrt{3}(1 \pm \eta)}{2\rho}, \quad \omega_{n3,4} = \gamma B_1 \frac{3 \pm \eta}{2\sqrt{3}\rho}, \quad \omega_{n5} = \gamma B_1 \frac{\eta}{\sqrt{3}\rho}, \quad \omega_{n6} = \gamma B_1 \frac{\sqrt{3}}{\rho} \quad (1.118)$$

Zależności tych osobliwości częstotliwości od parametru asymetrii tensora EFG są pokazane na *Rys.1.18*. Położenia osobliwości $\omega_{n1} - \omega_{n6}$ oznaczone tak samo jak na *Rys.1.17b* dla $\eta=0.5$.



Rys. 1.18. Zależności osobliwości częstotliwości widma nutacyjnego proszku od η przy wzbudzeniu NQR polem w.cz. z polaryzacją kołową

W przeciwieństwie do nutacyjnego widma NQR proszku, uzyskanego za pomocą pola w.cz. spolaryzowanego liniowo i zawierającego jedną linię charakterystycznego kształtu, przy wzbudzeniu pola z polaryzacją kołową widmo nutacyjne proszku składa się z dwóch linii o różnej intensywności i kształcie. Linia niskiej częstotliwości to wynik nieselektywnego wzbudzenia stanów spinowych $+m$ i $-m$. Linia wysokiej częstotliwości to wynik wzbudzenia stanu, dla którego kierunek precesji namagnesowania pokrywa się z kierunkiem obrotu pola w.cz..

Zależność położenia osobliwości częstotliwości od η umożliwia ich wykorzystanie do eksperymentalnego wyznaczenia parametru asymetrii tensora EFG. Dla jąder o spinie

$I=3/2$, jak wiadomo, problemem jest wyznaczenie η , z tego powodu, że z jednej zmierzonej częstotliwości NQR $\omega_0 = \frac{eQq_{zz}}{2\hbar} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$ nie można wyznaczyć stałej sprzężenia kwadrupolowego eQq_{zz} i parametru asymetrii tensora EFG η jednocześnie.

Sygnal indukowany w drugiej cewce (1.115) dla proszku daje widmo nutacyjne, podobnie do widma pokazanego na Rys. 1.17b. Widmo nutacyjne dla proszku, który daje sygnał (1.115) jest tylko przesunięte w fazie o 90° względem podobnego widma, które wywołuje sygnał (1.114). Dodawanie (odejmowanie) sygnałów wywołanych w dwóch cewkach, przy obecności dwóch odbiorników, pozwala zwiększyć stosunek sygnału do szumu $\sqrt{2}$ razy i określić położenia osobliwości częstotliwości.

Tak więc w tej części pracy po raz pierwszy dla przypadku ogólnego otrzymamy analityczne wyrażenia dla intensywności sygnału NQR dla spinu $I=3/2$ przy wzbudzeniu sproszkowanej próbki polem w.cz. z polaryzacją eliptyczną. Pokazano, że w ogólnym przypadku orientacji głównych osi tensora EFG i przy niezerowym parametrze asymetrii magnetyzacja jądrowa ma polaryzację eliptyczną. Współczynnik tej eliptyczności zależy od orientacji EFG i od η . Dla każdego osobnego krystalitu, w przypadku ogólnym, istnieją dwie częstotliwości nutacji, uzależnione od orientacji EFG względem cewek wzbudzających i parametru asymetrii. W przeciwieństwie do monokryształu, dla proszku nie można w pełnym stopniu realizować wzbudzenia selektywnego podukładów spinowych w stanach $+m$ i $-m$ wykorzystując pole w.cz. z polaryzacją kołową i obracając w jednym lub drugim kierunku.

Eksperymentalna realizacja proponowanego podejścia wymaga modyfikacji głowicy spektrometru poprzez dodanie jeszcze jednej cewki w.cz. (skrzyżowanej z istniejącą) i dostarczenia do niej impulsów w.cz. przesuniętych w fazie o 90° . Wykonanie takich badań planowane jest w przyszłości.

Tak więc po raz pierwszy wykonano modelowanie widm nutacyjnych NQR ($I=3/2$) proszku w przypadku wzbudzenia polem w.cz. z polaryzacją kołową. Pokazano, że takie widma składają się z dwóch niepokrywających się linii z charakterystycznymi osobliwościami. Określono zależności położenia osobliwości częstotliwości w widmie nutacyjnym NQR od parametru asymetrii. Zaproponowano ich zastosowanie do ekperymentalnego wyznaczenia parametru asymetrii z widm nutacyjnych NQR otrzymanych za pomocą pola w.cz. z polaryzacją kołową. Jest to dobra alternatywa do innych metod stosowanych do tego celu.

1.3.1.4. Badanie fazy sygnałów w eksperymentach NQR

W radiospektroskopii poświęca się zbyt mało uwagi fazie sygnału, która uzależniona jest od trajektorii ruchu magnetyzacji jądrowej. W większości przypadków fazę sygnału po prostu dostosuje się do uzyskania czystego sygnału absorpcji. Ponadto, w wielu eksperymentach badając zależność fazy sygnałów od różnych parametrów uzyskać można informację o strukturze i dynamice.

Po ukazaniu się pracy Berry'ego [70] pojęcie geometrycznej fazy znacznie się poszerzyło i weszło do różnych dziedzin fizyki, w tym do radiospektroskopii. Istnieje wiele publikacji teoretycznych poświęconych fazie Berry'ego w NQR oraz NMR [71-80].

Pierwszy eksperyment czystego NQR, ilustrujący fazę Berry'ego, został przeprowadzony przez Tycko [71], z użyciem monokryształu chloranu sodu, w którym kwadrupolowe jądra chloru były zorientowane wzdłuż osi symetrii kryształu będącej równocześnie osią kwantyzacji. Jądra te, znajdujące się w superpozycji dwóch stanów spinowych, zostały wzbudzone polem impulsowym w.c.z.. Przy obracaniu kryształu w stosunku do dowolnej osi dwa stany spinowe uzyskiwały fazy geometryczne, rosnące z czasem, co prowadziło do różnic w częstości tych dwóch stanów. Zmiana ta została wykryta przez przesunięcie częstotliwości NQR jąder i zmierzona przy użyciu standardowych czułych metod wykrywania fazowego.

Nieadiabaticzną geometryczną fazę obserwował Suter i in. [72] za pomocą metody NMR. Badali oni układ połączonych protonów, czyli układ kwantowy ze wspólnym spinem $I=1$. Podprzestrzenie z dwoma poziomami poddawało się tutaj cyklicznej ewolucji w hamiltonianie poprzez stosowanie pola magnetycznego zależnego od czasu. Faza geometryczna mierzona była przez interferencję między tymi dwoma stanami i trzecim niewzbudzonym poziomem.

Zee [73] zaproponował wykorzystanie eksperymentu Tycko z obrotem próbki nie wokół jednej, a wokół dwóch osi i pokazał powstanie tzw. „non Abelian” fazy Berry'ego. Eksperyment ten wykonany był przez Zwanzingera, Koeniga i in. [74]. W pracy Zwanzingera [75] opisano pomiar geometrycznej składowej prawdopodobieństwa przejścia w NMR w układzie z dwoma poziomami przy przemiataniu polem w.c.z.. Furman w pracy teoretycznej [76] pokazał, że w przypadku nierezonansowym przesunięcie częstotliwości NMR składa się z dwóch części: przesunięcia Blocha-Sigerta i przesunięcia efektu Berry'ego. Appelt, Waeckerle i Mehring [77] za pomocą optycznego wykrywania NQR ^{131}Xe , poszerzyli eksperyment Tycko do obszaru nieadiabaticznego i dla analizy fazy

Berry'ego wykorzystali obrotowy układ współrzędnych. Rozfazowanie fazy Berry'ego z powodu dyfuzji przy optycznym wykrywaniu NQR w gazowym ^{131}Xe zostało zbadane przez Jonesa i Pinesa [78]. Nietrywialne zmieszanie stanów spinowych podczas obrotu próbki NQR układu wokół dwóch osi i tworzenie fazy „non Abelian Berry” pokazano w pracy Asakura [79]. Gopinath i Kumar [80] zasugerowali wykorzystanie fazy Berry'ego w NMR do zrealizowania kontrolowanego przesunięcia fazowego dla kwantowej analizy informacji i jądrowych układów spinowych silnie związanych dipolowo.

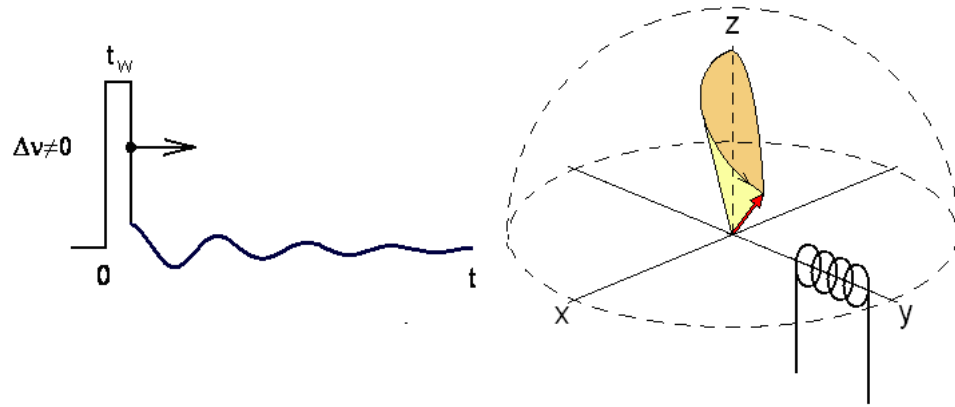
Pomimo wielu publikacji poświęconych fazie Berry'ego w NQR i NMR mało jest artykułów opisujących prace eksperymentalne dotyczące rejestracji tej fazy dla czystego NQR. Poza pracami Tycko (monokryształ, $\eta=0$) i Sinyavskiego i in. (proszek, $\eta \neq 0$) [81], nie znaleziono innych poświęconych tym badaniom.

W publikacjach [81,82] eksperyment Tycko dla czystego NQR został rozszerzony na jądra ze spinem $I = 3/2$ i $I = 1$ w przypadku proszku oraz parametru asymetrii różnego od zera. Prace te były pierwszą próbą praktycznego wykorzystania fazy Berry'ego w czystym NQR dla wyznaczenia parametru asymetrii tensora EFG na jądrami ze spinem $I = 3/2$ w proszku.

Lisin i in. [83] zbadali geometryczną fazę sygnału NMR w układzie z dwoma poziomami, gdzie cykliczna ewolucja tworzona była za pomocą „nierezonansowego” impulsu 2π . Zaproponowano obserwację fazy Berry'ego bez makroskopowej rotacji próbki. Pokazano że adiabatyczną ewolucję układu spinowego można osiągnąć poprzez obracanie magnetyzacji jądrowej w przestrzeni spinowej za pomocą stosowania sekwencji impulsów w.cz.. Taką rotacją jest nutacja namagnesowania wokół pola efektywnego, które zależy od amplitudy przykładanych impulsów w.cz. oraz wielkości odstrojenia częstotliwości od rezonansu. Różnica faz Berry'ego dla różnych stanów hamiltonianu w obrotowym układzie współrzędnych prowadzi do przesunięcia fazowego, uzależnionego od orientacji i asymetrii tensora EFG i przejawia się w eksperymencie.

Celem tej części pracy było zbadanie wpływu otwartej trajektorii ruchu namagnesowania jądrowego na fazę sygnałów przy stosowaniu nierezonansowych impulsowych eksperymentów NQR na jądrami ze spinami $I=1$ i $3/2$ w próbkach w postaci proszku [84-87].

Trajektorie ruchu magnetyzacji jądrowej w przestrzeni spinowej przy działaniu impulsu w.cz. określana jest przez nutacje namagnesowania wokół pola efektywnego, które zależą od amplitudy impulsu sondowanego i wielkości odstrojenia częstotliwości od rezonansu (Rys. 1.19).



Rys. 1.19 Nierezonansowy impuls w.cz. zmiennej czasu trwania i trajektorie ruchu magnetyzacji jądrowej grupy izochromatycznej

Rozważmy przypadek jąder ze spinem $I=1$ i bez symetrii osiowej tensora gradientu pola elektrycznego ($\eta \neq 0$). Poziomy energetyczne tego układu spinowego w tym przypadku nie są zdegenerowane. Aby obliczyć działanie impulsu w.cz. na układ spinowy z odstrojeniem częstotliwości $\Delta\omega$ od rezonansu należy rozwiązać niestacjonarne równanie Schrödingera w przedziale czasu $0 \leq t \leq t_w$, gdzie t_w - czas trwania impulsu. Funkcja falowa może być reprezentowana przez [62]:

$$\Psi = \sum_{m=-1}^{m=+1} C_m(t) \varphi_m \exp(-iE_m t / \hbar) \quad (1.119)$$

gdzie φ_m - funkcja własna Hamiltonianu kwadrupolowego H_Q , E_m - poziomy energetyczne oddziaływania kwadrupolowego.

Częstotliwości przejścia pomiędzy trzema poziomami energii kwadrupolowej dla $I=1$, $\eta \neq 0$ są równe $\nu_{\pm} = \frac{eQq_{zz}}{4h} (3 \pm \eta)$. Współczynniki $C_m(t)$ w wyrażeniu (1.119) określa się poprzez rozwiązanie niestacjonarnego równania Schrödingera

$$i\hbar \dot{\psi} = [H_Q + H_1(t)]\psi \quad (1.120)$$

w przedziale $0 \leq t \leq t_w$. Korzystając z własności ortogonalności funkcji własnych φ_b ($m = +1, -1, 0$), z (1.120) otrzymujemy układ równań dla C_m :

$$i\hbar \frac{dC_m}{dt} = \sum_n V_{mn} C_n \cdot e^{-i\omega_{mn}t} \quad (1.121)$$

gdzie $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$ - częstotliwość przejść pomiędzy poziomami energetycznymi.

Hamiltonian oddziaływania pola w.cz. można zapisać jako: $\vec{H}_1 = -\gamma\hbar(\vec{B}_1 \cdot \vec{I}) \cos \omega t$, gdzie ω

$= \omega_{\pm} + \Delta\omega$ - częstotliwość spektrometru. Macierz H_I w reprezentacji H_Q ma postać:

$H_I = -\gamma\hbar B_1 \cos\omega_0 t \cdot V_{kn}$, gdzie V_{kn} to macierz z elementami:

$$V_{kn} = \begin{pmatrix} 0 & \cos\theta & \sin\theta\cos\varphi \\ \cos\theta & 0 & -i\sin\theta\sin\varphi \\ \sin\theta\cos\varphi & i\sin\theta\sin\varphi & 0 \end{pmatrix} \quad (1.122)$$

Rozpatrzmy przykład wzbudzenia linii ω_{+} . Wtedy w wirującym układzie współrzędnych hamiltonian oddziaływania z polem w.cz. będzie równy:

$H_I = -\gamma\hbar B_1 \cos\omega t V_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$. Pozostawiając w nim tylko człony, które powoli zmieniają się z czasem, otrzymujemy:

$$H_I = \begin{bmatrix} 0 & 0 & A_x e^{i\Delta\omega t} \\ 0 & 0 & 0 \\ A_x e^{-i\Delta\omega t} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.123)$$

gdzie $\Delta\omega$ - odstrojenie częstotliwości spektrometru od rezonansu $A_x = \frac{\gamma B_1}{2} \sin\theta\cos\varphi$,

$$A_y = \frac{\gamma B_1}{2} \sin\theta\sin\varphi, \quad A_z = \frac{\gamma B_1}{2} \cos\theta.$$

Rozwiązanie dla $C_m(t)$ można wyrazić przez początkowe współczynniki $C_m(0)$ i macierz R w następujący sposób: $C(t) = RC(0)$, gdzie $C(0) = [C_{+1}(0) \quad C_{-1}(0) \quad C_0(0)]$ i

$$R = \begin{bmatrix} (\cos\frac{\alpha}{2}t - i\frac{\Delta\omega}{\alpha}\sin\frac{\alpha}{2}t)e^{i\Delta\omega t/2} & 0 & i\frac{2A_x}{\alpha}\sin\frac{\alpha}{2}te^{i\Delta\omega t/2} \\ 0 & 1 & 0 \\ i\frac{2A_x}{\alpha}\sin\frac{\alpha}{2}te^{-i\Delta\omega t/2} & 0 & (\cos\frac{\alpha}{2}t + i\frac{\Delta\omega}{\alpha}\sin\frac{\alpha}{2}t)e^{-i\Delta\omega t/2} \end{bmatrix} \quad (1.124)$$

Tutaj $\omega_n = \sqrt{\Delta\omega^2 + 4A_x^2} = \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}$ to częstotliwość nutacyjna, $\omega_1 = \gamma B_1 \sin\theta\cos\varphi$ - częstotliwość Rabiego.

Pełna faza sygnału indukcji, składająca się z faz geometrycznej i dynamicznej może być obliczona za pomocą wzoru [88]:

$$\Phi_t = \Phi_g + \Phi_d = \arg\langle\psi(0)|\psi(t_w)\rangle, \quad (1.125)$$

gdzie niecykliczna faza geometryczna będzie równa:

$$\Phi_g = \arctan\left[\frac{\Delta\omega}{\omega_n} \tan\left(\frac{\omega_n t_w}{2}\right)\right] - \frac{\Delta\omega t_w}{2} = \frac{1}{2}\Omega, \quad (1.126)$$

$\Phi_t = \arctan\left[\frac{\Delta\omega}{\omega_n} \tan\left(\frac{\omega_n t_w}{2}\right)\right]$ - pełna faza, $\Phi_d = \frac{\Delta\omega t_w}{2}$ - faza dynamiczna, Ω - kąt bryłowy,

utworzony przez trajektorię końca wektora namagnesowania na kuli i krzywej

geodezyjnej, przeprowadzonej przez punkt początkowy i końcowy (Rys. 1.19). Wielkość tego kąta można obliczyć również czysto geometrycznie jako całkę:

$$\Omega = 2 \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin \theta \arccos \left(\frac{\tan \theta_1}{\tan \theta} \right) d\theta, \quad (1.127)$$

gdzie $\theta_1 = \arctan \left[\cos \left(\frac{\omega_n t_w}{2} \right) \tan \theta_2 \right]$, $\theta_2 = \arccos \left(\frac{\Delta \omega}{\omega_n} \right)$.

Całkowanie wyrażenia (1.127) prowadzi do formuły dla kąta bryłowego:

$$\Omega = 2 \arctan \left[\frac{\Delta \omega}{\omega_n} \tan \left(\frac{\omega_n t_w}{2} \right) \right] - \Delta \omega t_w \quad (1.128)$$

Sygnal indukcji rejestrowany w cewce odbiorczej, dla linii ω_+ ($I=I$), pod warunkiem, że zapisywanie jest zsynchronizowane z końcem impulsu w.cz. uzyskuje się [21] proporcjonalny do wielkości:

$$G(t, t_w) \propto \frac{\alpha}{\omega_n} R^2(\theta, \varphi) \sin \left(\frac{\omega_n t_w}{2} \right) \{ U \sin[\omega_+(t - t_w)] + V \cos[\omega_+(t - t_w)] \}, \quad (1.129)$$

gdzie $\alpha = \frac{\gamma B_1}{4}$, $R(\theta, \varphi) = \sin \theta \cos \varphi$,

$$U = \cos \left(\frac{\omega_n t_w}{2} \right) \cos \Delta \omega t_w + \frac{\Delta \omega}{\omega_n} \sin \left(\frac{\omega_n t_w}{2} \right) \sin \Delta \omega t_w,$$

$$V = -\cos \left(\frac{\omega_n t_w}{2} \right) \sin \Delta \omega t_w + \frac{\Delta \omega}{\omega_n} \sin \left(\frac{\omega_n t_w}{2} \right) \cos \Delta \omega t_w.$$

Dla detektora kwadraturowego i synchronizacji pomiarów z końcem impulsu, wyrażenie dla zespolonego sygnału indukcji ma postać:

$$G(t, t_w) \propto \frac{\omega_1^2}{2\alpha\omega_n} [\sin \omega_n t_w + i \frac{\Delta \omega}{\omega_n} (1 - \cos \omega_n t_w)] \exp(-i\Delta \omega t) =, \quad (1.130)$$

$$= A \exp[-i(\Delta \omega t - \Phi_t)]$$

gdzie $A = \frac{\omega_1^2}{2\alpha\omega_n} \sin \omega_n t_w \sqrt{1 + \frac{\Delta \omega^2}{\omega_n^2} t_w^2 \frac{\omega_n t_w}{2}}$ - amplituda i $\Phi_t = \arctg \left[\frac{\Delta \omega}{\omega_n} t_w \left(\frac{\omega_n t_w}{2} \right) \right]$ - faza

sygnału dla pojedynczego krystalitu.

Układ poziomów energetycznych dla $I=3/2$ jest zdegenerowany. W tym przypadku wyrażenie dla sygnału indukcji po jednym impulsie w.cz. przy $\eta \neq 0$ i $\Delta \omega \neq 0$ otrzymane w pracy [52] zbiega się z wyrażeniem (1.129), ale w tym przypadku:

$$\omega_1 = \frac{\alpha R(\theta, \varphi)}{2\sqrt{3 + \eta^2}}, \quad \alpha = \frac{\gamma B_1}{4}, \quad R(\theta, \varphi) = [4\eta^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\varphi)]^{1/2}.$$

Wyrażenia dla pełnej, geometrycznej i dynamicznej fazy sygnału w przypadku spinu $I=3/2$ jest podobne do otrzymanego powyżej dla przypadku spinu $I=1$. Ten sam wynik można otrzymać obliczając fazę za pomocą wzoru (1.125) korzystając z macierzy R dla $I=3/2$ z elementami:

$$R_{11} = R_{44} = \frac{2e^{-i\frac{\Delta\omega t_w}{2}}}{\omega_n} \left(\frac{\omega_n}{2} \cos \frac{\omega_n}{2} t_w + i \frac{\Delta\omega}{2} \sin \frac{\omega_n}{2} t_w \right), \quad R_{12} = -R_{43} = i \frac{2e^{-i\frac{\Delta\omega t_w}{2}}}{\omega_n} A_z \sin \frac{\omega_n}{2} t_w,$$

$$R_{13} = \frac{2e^{-i\frac{\Delta\omega t_w}{2}}}{\omega_n} (A_y - iA_x) \sin \frac{\omega_n}{2} t_w, \quad R_{14} = R_{23} = R_{32} = R_{41} = 0,$$

$$R_{21} = -R_{34} = i \frac{2e^{i\frac{\Delta\omega t_w}{2}}}{\omega_n} A_z \sin \frac{\omega_n}{2} t_w, \quad R_{22} = R_{33} = \frac{2e^{i\frac{\Delta\omega t_w}{2}}}{\omega_n} \left(\frac{\omega_n}{2} \cos \frac{\omega_n}{2} t_w - i \frac{\Delta\omega}{2} \sin \frac{\omega_n}{2} t_w \right),$$

$$R_{24} = \frac{2e^{i\frac{\Delta\omega t_w}{2}}}{\omega_n} (A_y - iA_x) \sin \frac{\omega_n}{2} t_w, \quad R_{31} = -\frac{2e^{i\frac{\Delta\omega t_w}{2}}}{\omega_n} (A_y + iA_x) \sin \frac{\omega_n}{2} t_w,$$

$$R_{42} = -\frac{2e^{-i\frac{\Delta\omega t_w}{2}}}{\omega_n} (A_y + iA_x) \sin \frac{\omega_n}{2} t_w,$$

gdzie $A_x = \frac{\gamma B_1(\eta+3)}{4\sqrt{3}\rho} \sin \theta \cos \varphi$, $A_y = \frac{\gamma B_1(\eta-3)}{4\sqrt{3}\rho} \sin \theta \sin \varphi$, $A_z = \frac{\gamma B_1 \eta}{2\sqrt{3}\rho} \cos \theta$, $\rho = \sqrt{1+\eta^2/3}$.

Wykres czasowy wzbudzenia układu spinowego za pomocą dwóch impulsów rezonansowych ($\pi/2$ i π), nierezonansowego impulsu w.cz. o zmiennym czasie trwania t_w i trajektorie ruchu magnetyzacji izochromatycznej grupy jądrowej dla pojedynczego krystalitu, pokazano na Rys. 1.20. Faza geometryczna sygnału echa spinowego w zależności od czasu trwania impulsu nierezonansowego t_w i wielkości odstrojenia $\Delta\omega$ częstotliwości ma postać:

$$\Omega = 2 \arctan \left[\frac{\omega_n \tan\left(\frac{\Delta\omega t_w}{2}\right) - \Delta\omega \tan\left(\frac{\omega_n t_w}{2}\right) - \omega_1 \tan\left(\frac{\Delta\omega t_w}{2}\right) \tan\left(\frac{\omega_n t_w}{2}\right)}{\omega_n - \omega_1 \tan\left(\frac{\omega_n t_w}{2}\right) + \Delta\omega \tan\left(\frac{\Delta\omega t_w}{2}\right) \tan\left(\frac{\omega_n t_w}{2}\right)} \right] - \Delta\omega t_w \quad (1.131)$$

gdzie $\Phi_g = \frac{1}{2} \Omega$.

Wzór (1.131) po uproszczeniu można zapisać jako:

$$\Omega = 2 \arctan \left[\frac{\Delta\omega \tan\left(\frac{\omega_n t_w}{2}\right)}{\omega_1 \tan\left(\frac{\omega_n t_w}{2}\right) - \omega_n} \right] \quad (1.132)$$

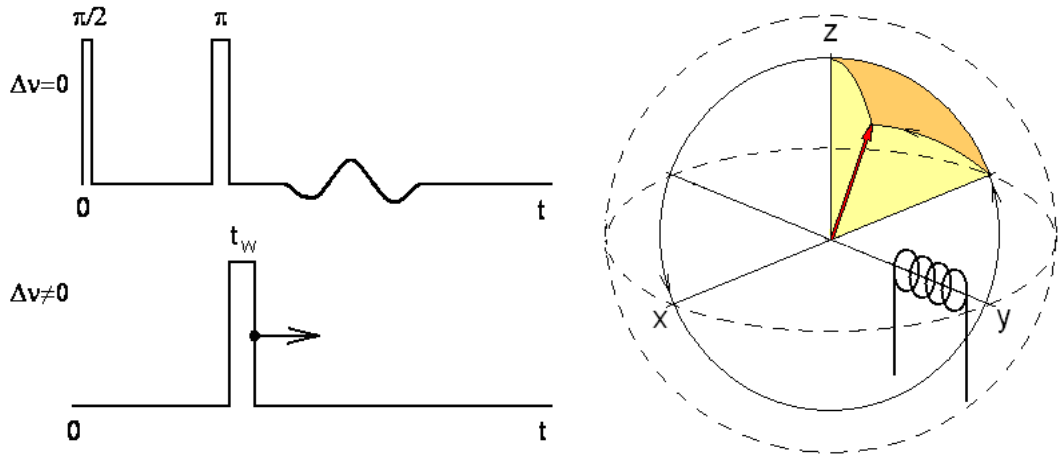
i przedstawić jako kąt bryłowy, utworzony przez końce trajektorii wektora namagnesowania i odcinek geodezyjnej linii łączącej początkowe i końcowe punkty trajektorii na sferze (Rys. 1.20). Równanie (1.132) pokrywa się z wyrażeniem dla pola powierzchni trójkąta sferycznego pokazanego na Rys. 1.20 i obliczanego według wzoru z [89], pod warunkiem, że $c = \pi/2$:

$$\Omega = 4 \arctan \sqrt{\tan\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) \tan\left(\frac{\varepsilon - a}{2}\right) \tan\left(\frac{\varepsilon - b}{2}\right) \tan\left(\frac{\varepsilon - c}{2}\right)}, \quad (1.133)$$

gdzie w ogólnym przypadku, dla osobnego krystalitu proszku $\varepsilon = \frac{a+b+c}{2}$, $a = \omega_n t_w$,

$$b = \arccos \left[-\frac{\omega_1}{\omega_n} \sin(\omega_n t_w) \right], \quad c = \omega_1 t_w.$$

Zależność wielkości kątów bryłowych, które określają fazy geometryczne sygnałów NQR dla rozpatrywanych sposobów wzbudzenia od względnego czasu trwania impulsu nierezonansowego t_w/T ($T = 2\pi/\omega_n$ – okres nutacji) przedstawia Rys. 1.21.



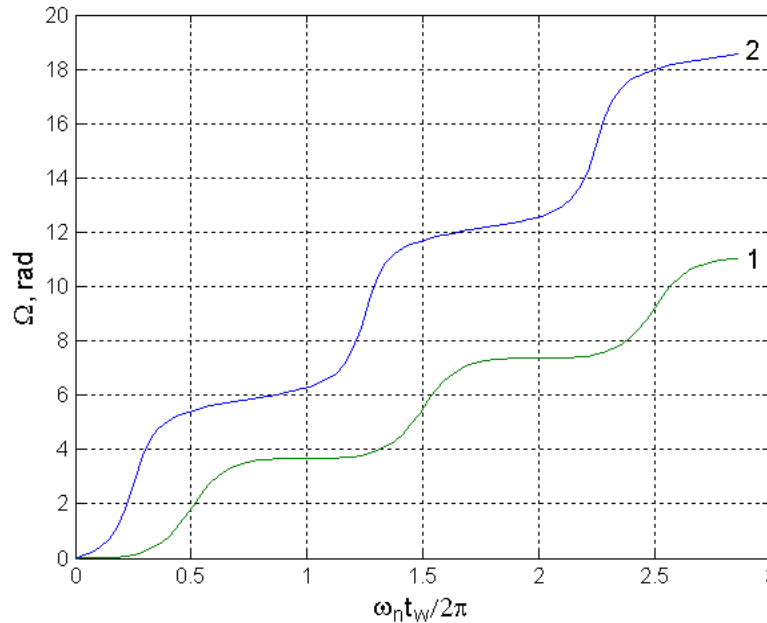
Rys. 1.20. Impulsowa sekwencja rezonansowa Hahna, nierezonansowy impuls w.c.z. o zmiennym czasie trwania t_w i trajektoria ruchu namagnesowania jądrowego pojedynczego krystalitu

Wzory dla sygnałów i faz wymienionych powyżej otrzymano dla jednej orientacji (θ i φ) cewki w.c.z. względem osi głównych tensora EFG. W eksperymencie zapisuje się fazę uśrednioną według wszystkich krystalitów (według kątów θ i φ) mających własną fazę jako:

$$\Phi_{g \text{ powder}} = \arctg \left(\frac{\sum_i A_i \sin \Phi_{g_i}}{\sum_i A_i \cos \Phi_{g_i}} \right), \quad (1.134)$$

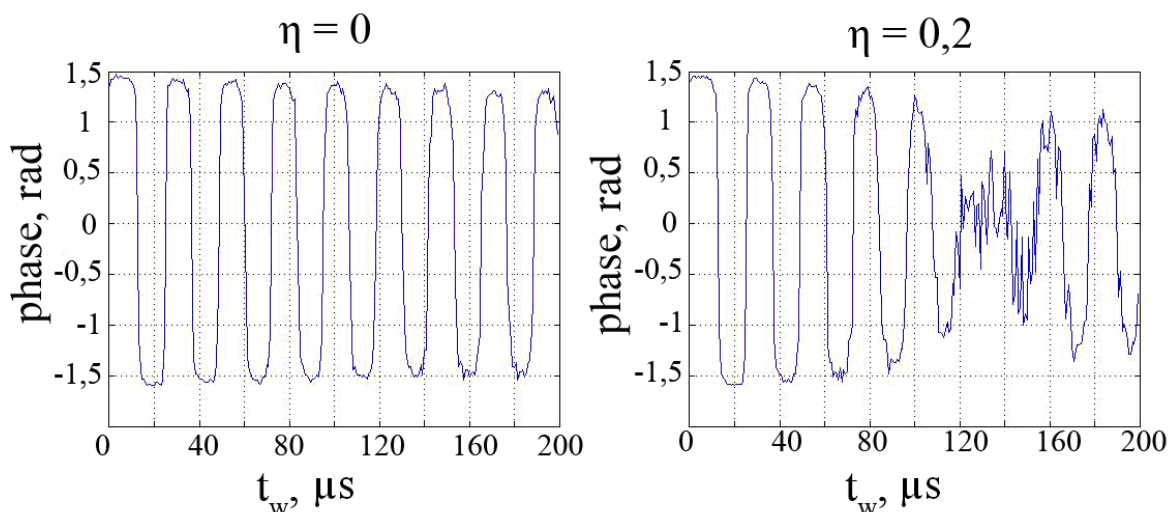
gdzie A_i i Φ_{gi} - odpowiednio amplituda i faza sygnału od i - ego krystalitu proszku.

Na Rys.1.22 pokazano symulację zależności pełnej fazy sygnału Φ_t od zmiany czasu trwania impulsu t_w w eksperymencie nutacyjnym z jednym impulsem w.cz. w przypadku $\Delta\nu=0$ kHz dla różnych parametrów asymetrii. Dla $\Delta\nu=0$ symulacja zależności $\Phi_t(t_w)$ nawet przy formalnym uwzględnieniu relaksacji nie prowadzi do tłumienia amplitudy drgań fazy. Tłumienie takie występuje w ciągu symulacji tylko podczas dodawania do fazy poszczególnych krystalitów $\Phi_{ii}(t_w)$ normalnego przypadkowego szumu.



Rys. 1.21. Zależność kąta bryłowego Ω od względnego czasu trwania nierezonansowego impulsu w.cz. t_w ($\Delta\nu=15$ kHz) dla schematów wzbudzenia pokazanych odpowiednio na Rys. 1.19 i Rys. 1.20.

Tak więc, otrzymano tutaj po raz pierwszy, analityczne wyrażenia dla niecyklicznych faz geometrycznych sygnałów NQR w zależności od czasu trwania impulsów w.cz. i odstrojenia częstotliwości dla spinów $I=1$ i $3/2$. Pokazano, że przy synchronizacji pomiarów z początkiem impulsu w.cz. rejestruje się faza geometryczna, a przy synchronizacji z końcem impulsu w.cz. - suma faz geometrycznej i dynamicznej. Faza geometryczna ma charakter monotonicznie zwiększający się wraz ze wzrostem czasu trwania impulsu w.cz.. Pełna faza w zależności od t_w ma charakter oscylacyjny z częstotliwością nutacji jądrowej namagnesowania w proszku.



Rys.1.22 Symulacja zależności pełnej fazy sygnału Φ , od czasu trwania impulsu t_w .

1.3.2. Metoda nieregularnego próbkowania w dwuwymiarowej nutacyjnej spektroskopii NQR

Jak wspomniano wcześniej, jądrowy rezonans kwadrupolowy pozwala wyznaczyć dwa ważne parametry: stałą sprzężenia kwadrupolowego eQq^2 i parametr asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego – η , które pozwalają opisać rozkład ładunku w badanym układzie. Jednakże dla jąder o spinie $I=3/2$ mamy tylko dwa poziomy energetyczne i jedną częstotliwość rezonansową, dlatego nie można tych parametrów rozdzielić. W ciągu ostatnich lat powstały różne metody eksperymentalne mające na celu wyznaczenie obu parametrów bez stosowania zewnętrznego pola magnetycznego. Jedną z takich metod jest dwuwymiarowa spektroskopia nutacyjna [17,18]. Metoda ta rozwinięta w pracach [22-24,35,42,44,49,64,65,90-92], była praktycznym i wygodnym sposobem identyfikacji obu powyższych parametrów dla jąder ze spinem $I=3/2$. Niestety dla małych wartości parametru asymetrii η metoda ta wymaga wyznaczenia częstotliwości położonych blisko siebie punktów osobliwych. Aby poprawić zdolność rozdzielczą widma nutacyjnego z takimi osobliwościami zastosowano z sukcesem metodę maksymalnej entropii [37,44], uwzględniono niejednorodność pola w.c. [93] czy też metody polaryzacji próbki [67] i inne.

Metoda określania parametru asymetrii tensora EFG dla jąder o spinie $I=3/2$ w oparciu o zarejestrowanie nutacyjnych osobliwości NQR próbek proszkowych ma kilka zalet w porównaniu z tradycyjnymi metodami. Jak wspomniano powyżej, w przypadku małych wartości η trudno jest wyznaczyć położenia osobliwości, z których jedna

dotatkowo nie jest pikiem lecz ma kształt przegięcia. Ponadto, w celu uzyskania widma o wystarczającej jakości w większości przypadków należy korzystać z akumulacji dwuwymiarowego interferogramu sygnału.

Celem tej części pracy jest otrzymanie wyrażeń analitycznych dla dwuwymiarowego widma nutacyjnego NQR (dla spinu $I=3/2$) oraz ustalenie warunków określenia osobliwości widm dla małych wartości parametru η .

1.3.2.1. Dwuwymiarowy zespolony interferogram i warunki uzyskania optymalnej rozdzielczości osobliwości widma nutacyjnego

Intensywność sygnału NQR zaniku swobodnej indukcji dla $I=3/2$ po impulsie w.c.z. o czasie trwania t_w otrzymano w pracy [52] w następujący sposób:

$$G(t, t_w) = \frac{\alpha}{(3 + \eta^2)\xi} R^2(\theta, \varphi) \sin \xi t_w \{U \sin[\omega_0(t - t_w)] + V \cos[\omega_0(t - t_w)]\}, \quad (1.135)$$

gdzie $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ jest odstrojeniem od częstotliwości rezonansowej,

$$\alpha = \frac{\gamma B_1}{4}, \quad \xi = \frac{1}{2} \sqrt{4m^2 + \Delta\omega^2}, \quad m = \frac{\alpha R(\theta, \varphi)}{\sqrt{3 + \eta^2}},$$

$$R(\theta, \varphi) = \sqrt{4\eta^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\varphi)},$$

$$U = \cos \xi t_w \cos \Delta\omega t_w + \frac{\Delta\omega}{2\xi} \sin \xi t_w \sin \Delta\omega t_w,$$

$$V = -\cos \xi t_w \sin \Delta\omega t_w + \frac{\Delta\omega}{2\xi} \sin \xi t_w \cos \Delta\omega t_w,$$

a kąty θ i φ określają orientację pola w.c.z. w głównym układzie współrzędnych tensora EFG.

Jeśli napięcie oporowe detektora kwadraturowego jest równe $U_R = U_{R0} \frac{\sin \omega t}{\cos \omega t}$, to zespolony sygnał FID na wyjściu spektrometru będzie wynosił:

$$G(t, t_w) \propto \frac{m^2}{2\alpha\xi} \sin \xi t_w (\cos \xi t_w + i \frac{\Delta\omega}{2\xi} \sin \xi t_w) \exp(-i\Delta\omega t), \quad (1.136)$$

albo, biorąc pod uwagę, że częstotliwość nutacyjna wynosi $\omega_{n0} = 2\xi$:

$$G(t, t_w) \propto \frac{m^2}{2\alpha\omega_{n0}} [\sin \omega_{n0} t_w + i \frac{\Delta\omega}{\omega_{n0}} (1 - \cos \omega_{n0} t_w)] \exp(-i\Delta\omega t) \quad (1.137)$$

Dla formalnego uwzględnienia szerokości dwuwymiarowej linii nutacyjnej (o kształcie gaussowskim) oraz obliczenia widma pomnożymy wyrażenie (1.137) przez

$\exp[-\frac{1}{2}(\sigma^2 t^2 + \sigma_n^2 t_w^2)]$. Uwzględniając fakt, że rejestracja sygnału przez odbiornik nie rozpocznie się przed zakończeniem impulsu, lecz w $t=t_0$, otrzymamy:

$$G(t, t_w) \propto \frac{m^2}{2\alpha\omega_{n0}} [\sin \omega_{n0} t_w + i \frac{\Delta\omega}{\omega_{n0}} (1 - \cos \omega_{n0} t_w)] \cdot \exp[-i\Delta\omega(t - t_0)] \cdot \exp\{-\frac{1}{2}[\sigma^2(t - t_0)^2 + \sigma_n^2 t_w^2]\} \quad (1.138)$$

Zastosujemy do wyrażenia (1.138) dwuwymiarową transformatę Fouriera względem zmiennych t i t_w :

$$S(\omega, \omega_n) \propto \frac{\pi m^2}{2\alpha\omega_{n0}^2 \sigma \sigma_n} e^{i\beta} e^{-\frac{(\omega+\Delta\omega)^2}{2\sigma^2} - i(\omega+\Delta\omega)t_0} \begin{bmatrix} (\omega_{n0} + \Delta\omega) e^{-\frac{(\omega_{n0}-\omega_n)^2}{2\sigma_n^2}} \\ -(\omega_{n0} - \Delta\omega) e^{-\frac{(\omega_{n0}+\omega_n)^2}{2\sigma_n^2}} \\ -2\Delta\omega e^{-\frac{\omega_n^2}{2\sigma_n^2}} \end{bmatrix} \quad (1.139)$$

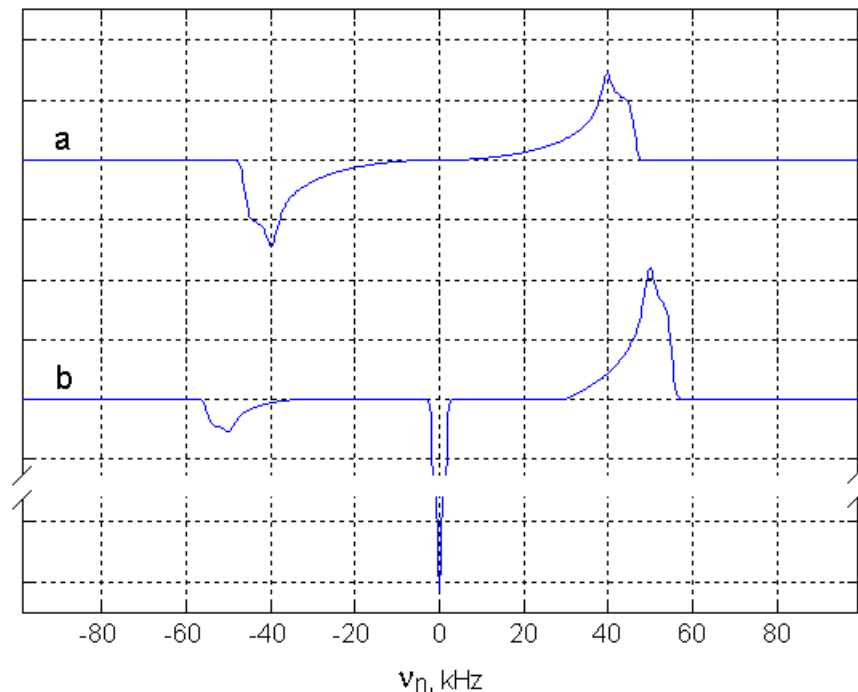
gdzie $\beta = \Delta\omega t_0$ jest fazą, która powinna być skorygowana w celu uzyskania czystego sygnału absorpcji:

$$S_a(\omega, \omega_n) \propto \frac{\pi m^2}{2\alpha\omega_{n0}^2 \sigma \sigma_n} \cos[(\omega + \Delta\omega)t_0] e^{-\frac{(\omega+\Delta\omega)^2}{2\sigma^2}} \begin{bmatrix} (\omega_{n0} + \Delta\omega) e^{-\frac{(\omega_{n0}-\omega_n)^2}{2\sigma_n^2}} \\ -(\omega_{n0} - \Delta\omega) e^{-\frac{(\omega_{n0}+\omega_n)^2}{2\sigma_n^2}} \\ -2\Delta\omega e^{-\frac{\omega_n^2}{2\sigma_n^2}} \end{bmatrix} \quad (1.140)$$

Jak widać z powyższego równania, lustrzane widma sygnału absorpcji dla częstotliwości ω_n ma znak przeciwny do widma „rzeczywistego”. W przypadku odstrojenia częstotliwości rezonansowej, piki rzeczywisty oraz lustrzany mają różną intensywność (proporcjonalną do $\omega_{n0} \pm \Delta\omega$). Sygnał o zerowej częstotliwości $\omega_n = 0$ jest proporcjonalny do wartości częstotliwości odstrojenia $\Delta\omega$.

Dla substancji o konsystencji proszku, wyrażenia opisujące dwuwymiarowe widma nutacyjne powinny zostać uśrednione dla wszystkich kątów θ i φ . Rys. 1.23 pokazuje modelowanie za pomocą wzoru (1.140) dwuwymiarowego widma nutacyjnego proszku dla przypadku a) zerowego odstrojenia od częstotliwości rezonansowej oraz b) odstrojenia $\nu_n = 30$ kHz. W przypadku widma lustrzanego przy $\nu_n = 0$ linia nutacyjna ma przeciwną fazę. Obecność odstrojenia częstotliwości prowadzi do zmiany częstotliwości osobliwości nutacyjnych i zmiany linii nutacyjnej (intensywność linii nutacyjnej staje się coraz

większa, a lustrzanej mniejsza). Ponadto w widmie linii wąskiej (w zależności od orientacji θ i φ kryształów), przy zerowej częstotliwości pojawia się stały element sygnału $G(t_w)$. Intensywność tej linii jest tym większa, im większa jest wartość odstrojenia sygnału $\Delta\nu$. W celu pozbycia się tej linii po dwuwymiarowej transformacji Fouriera sygnału $G(t, t_w)$ dla zmiennej t , trzeba poprawić linię bazową $G(\nu, t_w)$ po zmiennej t_w . Po drugiej transformacji Fouriera (po t_w) potrzebna jest korekcja fazy widma $G(\nu, \nu_n)$ w kierunku ν . Wynika to głównie z faktu, że na początku rejestracji sygnał jest przesunięty przez obecność „martwych” czasów działania odbiornika po impulsie w.cz. i nie ma idealnej kwadratury detektora. Błędu fazy w kierunku ν_n w zasadzie nie ma, a korekta fazy w tym kierunku nie jest wymagana.



Rys. 1.23. Symulacja dwuwymiarowego widma NQR dla spinu $I=3/2$, $\gamma B_1/2\pi=57.7$ kHz, $\eta=0.23$ i $\sigma_n=2\pi\cdot 0.8$ kHz: $\Delta\nu=0$ (a) i $\Delta\nu=30$ kHz (b)

Częstotliwości osobliwości widma nutacyjnego przy odstrojeniu równym zero, które muszą zostać wyznaczone i wykorzystane do określenia η , są równe $\nu_{2,3} = \frac{\nu_r(3 \mp \eta)}{2\sqrt{3(1+\eta^2)}}$, gdzie $\nu_r = \gamma B_1/2\pi$. Jeżeli maksymalny czas trwania impulsu w.cz. w eksperymencie nutacyjnym jest $t_{w\max}$, to minimalna wartość parametru asymetrii, która

może zostać ustalona w wyniku tego doświadczenia wynosi: $\nu_3 - \nu_2 = \frac{\nu_r \eta_{\min}}{\sqrt{3(1 + \eta_{\min}^2)}} = \frac{1}{t_{w\max}}$,

gdzie $\eta_{\min} = \sqrt{\frac{3}{\nu_r^2 t_{w\max}^2 - 3}}$, albo też biorąc pod uwagę, że $\nu_r t_{w\max} \gg 1$, dostajemy:

$$\eta_{\min} = \frac{\sqrt{3}}{\nu_r t_{w\max}} \quad (1.141)$$

Tak więc, analiza otrzymanego wyrażenia analitycznego dla dwuwymiarowego widma $^{35}\text{Cl-NQR}$ oraz eksperymenty na próbkach proszkowych o różnych wartościach parametru asymetrii tensora EFG pokazują, że korekta fazy takiego widma w celu uzyskania czystego sygnału absorpcji potrzebna jest tylko w kierunku częstotliwości ν , natomiast w kierunku częstotliwości nutacyjnej ν_n nie jest potrzebna. Ze wzoru (1.141) wynika, że najniższe możliwe wartości η_{\min} , dla których można wyznaczyć częstotliwości osobliwości, zależą od wartości $\gamma B_1 t_{w\max}$.

1.3.2.2. Przypadkowe próbkowanie w celu skrócenia czasu dwuwymiarowego eksperymentu i zwiększenia rozdzielczości widm nutacyjnych

Wadą dwuwymiarowej spektroskopii nutacyjnej NQR jest jej praco- i czasochłonność. Wymagania dotyczące pobierania danych i długich czasów t_w wzrastają wraz ze zmniejszeniem mierzonej tą metodą wartością η . Tradycyjnie mierzy się N jednowymiarowych sygnałów zaniku swobodnej indukcji – FID (lub sygnałów echa spinowego), wszystkich wartości impulsu nutacyjnego t_w , zmieniającego się z równym krokiem, a następnie przeprowadzane są dwuwymiarowe szybkie transformaty Fouriera (FFT), kolejno po zmiennych t i t_w . Ostatnie lata oferują wiele innowacyjnych metod pozwalających przyspieszyć wielowymiarowe eksperymenty. Informacje o takich metodach można znaleźć w pracy [94]. Pomysł przypadkowego, numerycznego próbkowania sygnału w celu zarejestrowania wielowymiarowych interferogramów w NMR, jaki zaproponowano w pracy [94], w zasadzie nie jest niczym nowym. Istnieje wiele odmian metod obejścia niekompletnych, utraconych lub częściowo niedostępnych, losowych danych, wykorzystywanych w różnych dziedzinach nauki.

W tej części pracy bada się możliwości zmniejszenia czasu trwania eksperymentu nutacyjnego oraz zwiększenia rozdzielczości częstotliwości osobliwości poprzez zastosowanie nierównoodległego (przypadkowego) próbkowania [95-97].

Maksymalna wartość inkrementacji czasu trwania impulsu jest ograniczona zgodnie z twierdzeniem Nyquista o najwyższej częstotliwości w widmie: $\Delta t_{w \max} = \frac{1}{\nu_3} = \frac{2\sqrt{3+\eta^2}}{\nu_r(3+\eta)}$.

Typowe przetwarzanie dwuwymiarowych widm nutacyjnych NQR wymaga równych odstępów pomiędzy punktami pomiarowymi sygnału FID, dla kolejnych kroków stosowania algorytmu szybkiej transformacji Fouriera. Z jednej strony, w każdym pomiarze największa odległość między dwoma sąsiednimi punktami, zgodnie z twierdzeniem Nyquista nie może być wyższa niż odwrotność przewidywanej szerokości widma. Jeśli twierdzenie Nyquista nie jest spełnione, wówczas istnieje ryzyko powstania fałszywych pików. Z drugiej strony, rozdzielczość widma nutacyjnego jest tym większa, gdy wartość odstepu czasów $t_{w \max}$ wzrasta. W rezultacie, przy zachowaniu tej samej liczby punktów nie jest możliwe, aby zwiększyć rozdzielczość osłowności widma nutacyjnego, bez zmniejszania szerokości obserwowanego zakresu widmowego.

Metoda przypadkowego pobierania próbek w dziedzinie czasu [94] zaproponowana dla rejestracji wielowymiarowych widm NMR pozwala na poprawę rozdzielczości bez zwiększenia liczby zarejestrowanych punktów oraz bez wydłużania czasu analizy sygnału.

Transformatę Fouriera FID $G(t, t_w)$ dla każdej wielkości długości czasu t_w wykonano przy użyciu standardowej procedury: $S(\omega, t_w) = FFT\{G(t, t_w)\}$. Całkowanie transformacji Fouriera po zmiennej t_w obliczono numerycznie:

$$S(\omega, \omega_n) = \sum_{t_w=0}^{t_{w \max}} S(\omega, t_w) \exp(-i\omega_n t_w) w(t_w),$$

za pomocą metody trapezów, gdzie $w(t_w)$ są

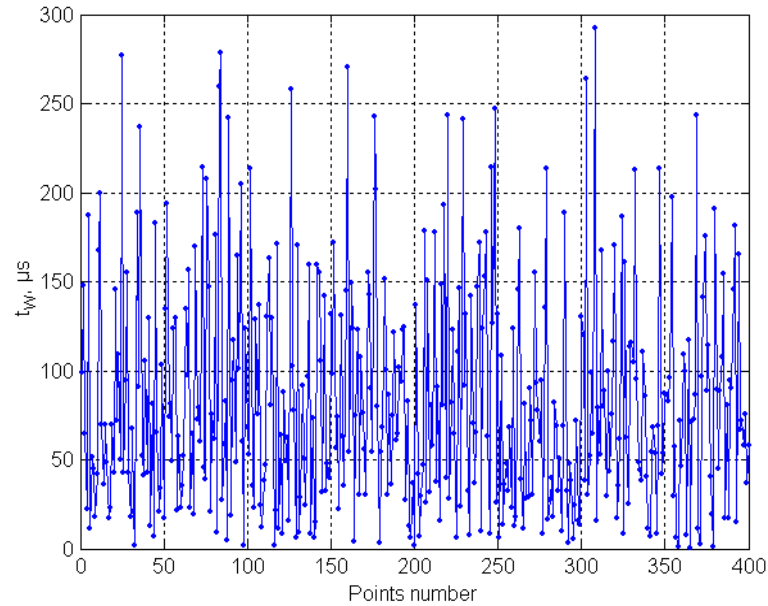
współczynnikami wagowymi, określonymi przez rozkład losowy okresów t_w .

Do symulacji oraz eksperymentu użyto zestawu losowych odstępów czasów t_w , równo rozłożonych w przedziale $0-t_{w \max}$ i liczb losowych z rozkładem normalnym

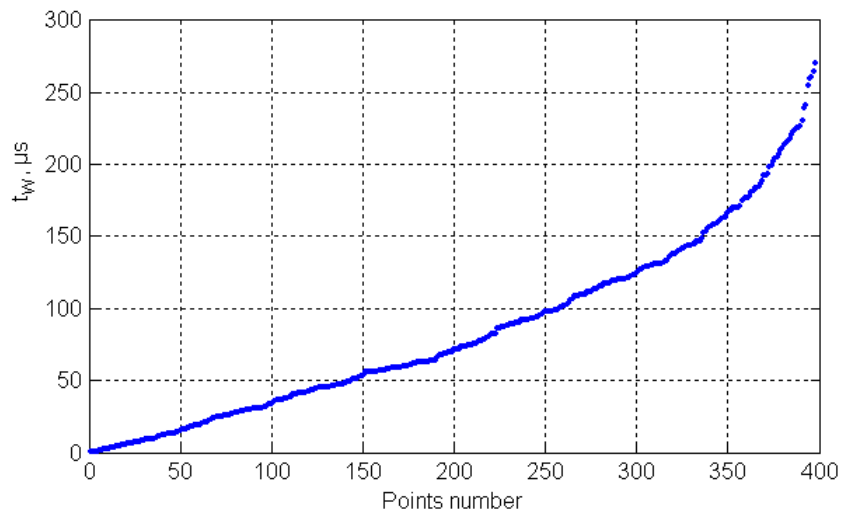
$$f(t_w) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t_w - \mu)^2}{2\sigma^2}},$$

z takimi samymi odstępami. Jedną z realizacji wykorzystywanych

wartości losowych t_w zgodnych z rozkładem normalnym jest przedstawiona na Rys. 1.24. Dla całkowania numerycznego w transformacji Fouriera przeprowadzono wstępne sortowanie punktów t_w w porządku rosnącym (Rys. 1.25). Rys. 1.24 pokazuje rozkład współczynników wagowych $w(t_w)$ dla tej realizacji.



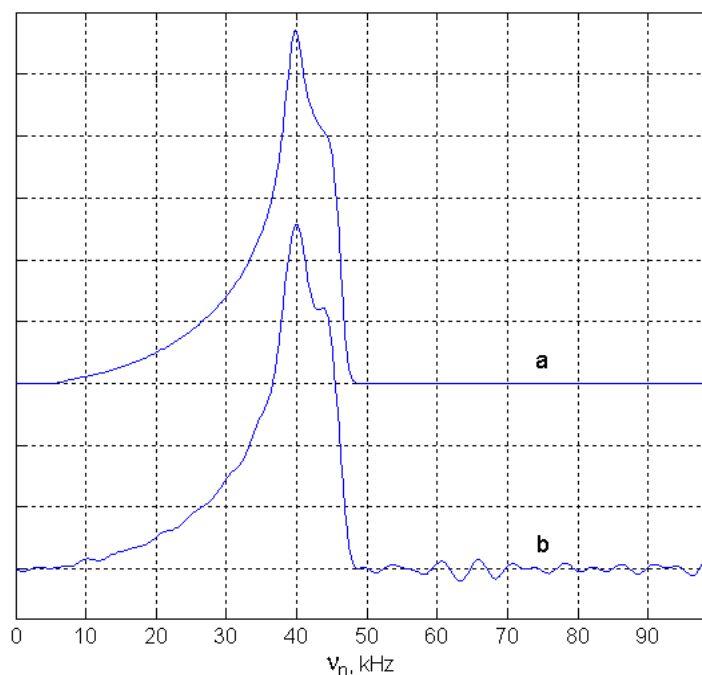
Rys. 1.24. 400 wartości t_w , rozłożonych zgodnie z rozkładem normalnym ze średnią $\mu=0$ i odchyleniem standardowym $\sigma=100 \mu\text{s}$ oraz interwałem $t_w=0-400 \mu\text{s}$.



Rys. 1.25. Punkty losowe z Rys. 1.24., ułożone w kolejności rosnącej wartości czasów t_w .

Symulacja jednowymiarowego widma nutacyjnego NQR próbki proszkowej ($I=3/2$), o równoodległym kroku t_w i jego przypadkowej zmiany zgodnej z rozkładem normalnym pokazano na Rys. 1.26. Oba widma są uzyskiwane przez numeryczne całkowanie z zastosowaniem metody trapezów. Metodzie przypadkowego próbkowania (Rys. 1.26b) towarzyszy nieuniknione występowanie artefaktów, których poziom rośnie wraz ze spadkiem liczby punktów. Zwiększenie liczby punktów oraz zwiększenie ich

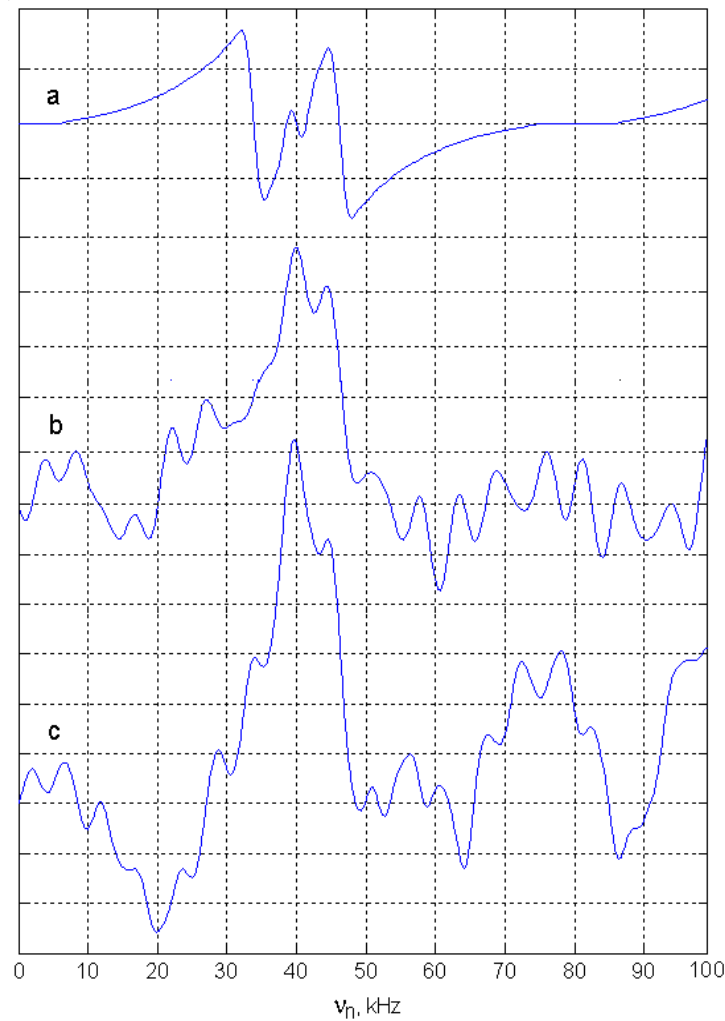
odległości można by wykonać za pomocą interpolacji FID wielomianem, ale aproksymacja funkcji okresowych nawet wyższych stopniem wielomianów nie prowadzi do zmniejszenia artefaktów.



Rys. 1.26. Symulacja jednowymiarowego widma nutacyjnego (całkowanie numeryczne metodą trapezową): $\gamma B_1/2\pi=57.7$ kHz, $\eta=0.23$, $t_{wmax}=400$ μ s, 400 punktów: a) z krokiem równoodległym, b) z krokiem przypadkowym (rozkład normalny ze średnią $\mu=0$ i odchyleniem standardowym $\sigma=100$ μ s).

Przy próbkowaniu równoodległym, z częstotliwością niższą niż częstotliwość Nyquista (Rys. 1.27a) widmo nutacyjne nie jest zakłócone. Przypadkowe próbkowanie sygnału (Rys. 1.27b,c) nie zakłóca widma nutacyjnego, a zwiększa t_{wmax} zwiększając tym samym rozdzielczość osobliwości widma. Główną wadą nierównomiernego próbkowania jest obecność artefaktów, które podobnie jak próbkowanie mają charakter przypadkowy w zależności od kształtowania się zmiennej losowej t_w . Ponadto, rzeczywiste dane doświadczalne zawierają szum, dlatego należy korzystać z rozkładu losowego czasów t_w , położonych przy maksymalnej gęstości w okresie FID z najlepszym stosunkiem S/N (signal to noise – stosunek sygnału do szumu).

Tak więc, metoda nierównomiernego (przypadkowego) próbkowania przy rejestracji interferogramu nutacyjnego skraca czas eksperymentu i zwiększa rozdzielczość dwuwymiarowego widma NQR.



Rys. 1.27. Symulacja jednowymiarowego widma nutacyjnego (całkowanie numeryczne metodą trapezową): $\gamma B_1/2\pi=45$ kHz, $\eta=0.23$, $t_{wmax}=400$ μ s, 32 punkty: a) z krokiem równoodległym, b) z krokiem przypadkowym (rozkład normalny ze średnią $\mu=0$ i odchyleniem standardowym $\sigma=100$ μ s), c) z krokiem przypadkowym z jednolitymi dystrybucji.

1.3.2.3. Adaptacyjne próbkowanie w celu skrócenia czasu dwuwymiarowego eksperymentu i zwiększenia rozdzielczości widm nutacyjnych

Znana metoda [98] uzyskania widm wielowymiarowych poprzez rejestrację sygnału w postaci funkcji $G(t_1, t_2, \dots, t_n)$, gdzie t_1 - aktualny czas zwykły, t_2-t_n - zakresy czasu w stosowanej sekwencji impulsowej, dyskretne ze stałym krokiem i niezależnie zmienne podczas eksperymentu. Okres powtórzenia sekwencji impulsowej $T_0 > T_1$ (T_1 - czas relaksacji spin-sieć) i wymaga wykonania w każdym punkcie akumulacji sygnału. Po zastosowaniu algorytmu n - wymiarowej szybkiej transformacji Fouriera względem każdego czasu otrzymujemy n - wymiarowe widmo $G(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$. Metoda ta ma wady:

1) jest bardzo czasochłonna, tylko dwuwymiarowy eksperyment może trwać około jednej doby; 2) maksymalna odległość między dwoma sąsiednimi punktami, zgodnie z twierdzeniem Nyquista nie może być większa, niż wielkość odwrotnie proporcjonalna do szerokości widma. Jeśli twierdzenie Nyquista nie jest spełnione, to powstają fałszywe sygnały. Z drugiej strony, rozdzielczość widma jest tym większa im większa jest długość próbkowania. W rezultacie, przy zachowaniu niezmięnionej liczby punktów pomiarowych, nie można zwiększyć rozdzielczości widma bez zmniejszenia szerokości obserwowanego zakresu widmowego.

Znany jest również sposób nieregularnego przypadkowego próbkowania w zakresie czasu, zaproponowany do rejestracji wielowymiarowych widm NMR [94,99]. Krok dyskretyzacji jest zgodny z zasadą dystrybucji równomiernej lub normalnej. Dla uzyskania n -wymiarowego widma ze względu na nierównoodległy krok wielowymiarowa transformacja Fouriera wykonywana jest przez całkowanie numeryczne. Metoda ta nie daje określonego limitu dla szerokości obserwowanego widma, a pozwala bez zwiększania liczby rejestrowanych punktów zwiększać długość próbkowania sygnału a tym samym i rozdzielczość widma. Metoda ta ma jednak wadę – towarzyszy jej nieunikniona obecność artefaktów, których poziom wzrasta wraz ze zmniejszeniem liczby punktów. Zwiększyć liczbę punktów na etapie analizy danych oraz wyrównać odległości między nimi mogłaby interpolacja sygnału wielomianem, jednak aproksymacja takich funkcji wielomianem o wyższym stopniu daje grube przybliżenie, co prowadzi do niemięjszych artefaktów. Artefakty jak również próbkowanie mają charakter przypadkowy, uzależniony od realizacji przypadkowej wielkości zakresu czasowego. Obecność artefaktów w większym stopniu jest związana z nierównymi odległościami między punktami niż z niedokładnością całkowania. Numeryczne całkowanie dla zestawu danych nierównoległego próbkowania nie pozwala uzyskać widma bez artefaktów. Dobre wyniki przy minimalnym poziomie artefaktów można otrzymać tylko w przypadku dużego próbkowania przy wysokiej gęstości średniej punktów pomiarowych.

Celem tej części pracy było opracowanie metody szybkiej rejestracji widm wielowymiarowych w radiospektroskopii przy zachowaniu wysokiej rozdzielczości linii i niskim poziomie zniekształceń (artefaktów).

Problem ten można rozwiązać było zmniejszając czas pomiaru n -wymiarowego interferogramu sygnału poprzez zmniejszenie liczby punktów pomiarowych w zakresach czasowych, z następującym próbkowaniem nierównomiernym, uzyskanie wielowymiarowych widm z n -wymiarowej transformacji Fouriera otrzymanych z

całkowania numerycznego, które dla jednego (n-tego) można zapisać jako:

$$G(\omega_n) = \sum_{t_n=0}^{t_n^{\max}} G(t_n) \exp(-i\omega_n t_n) w(t_n), \text{ gdzie } w(t_n) \text{ to współczynnik wagi, określający}$$

charakter nierównomiernego rozkładu czasów trwania t_n . W pomiarach używa się adaptacyjnej dyskretyzacji sygnału w każdym wymiarze czasu t_n przez specjalny algorytm, w taki sposób, że krok dyskretyzacji jest tym mniejszy im większa jest amplituda sygnału [100].

Zalety takiego podejścia to:

Po pierwsze, po raz pierwszy zaproponowano metodę szybkiej rejestracji widm wielowymiarowych w radiospektroskopii, nie doprowadzając do zniekształceń widma artefaktami.

Po drugie, zaproponowana metoda pozwala pracować z sygnałami o niskim stosunku sygnału do szumu.

Po trzecie, sposób z adaptacją kroku dyskretyzacji do sygnału nie wymaga sortowania danych przed n -wymiarową transformacją Fouriera.

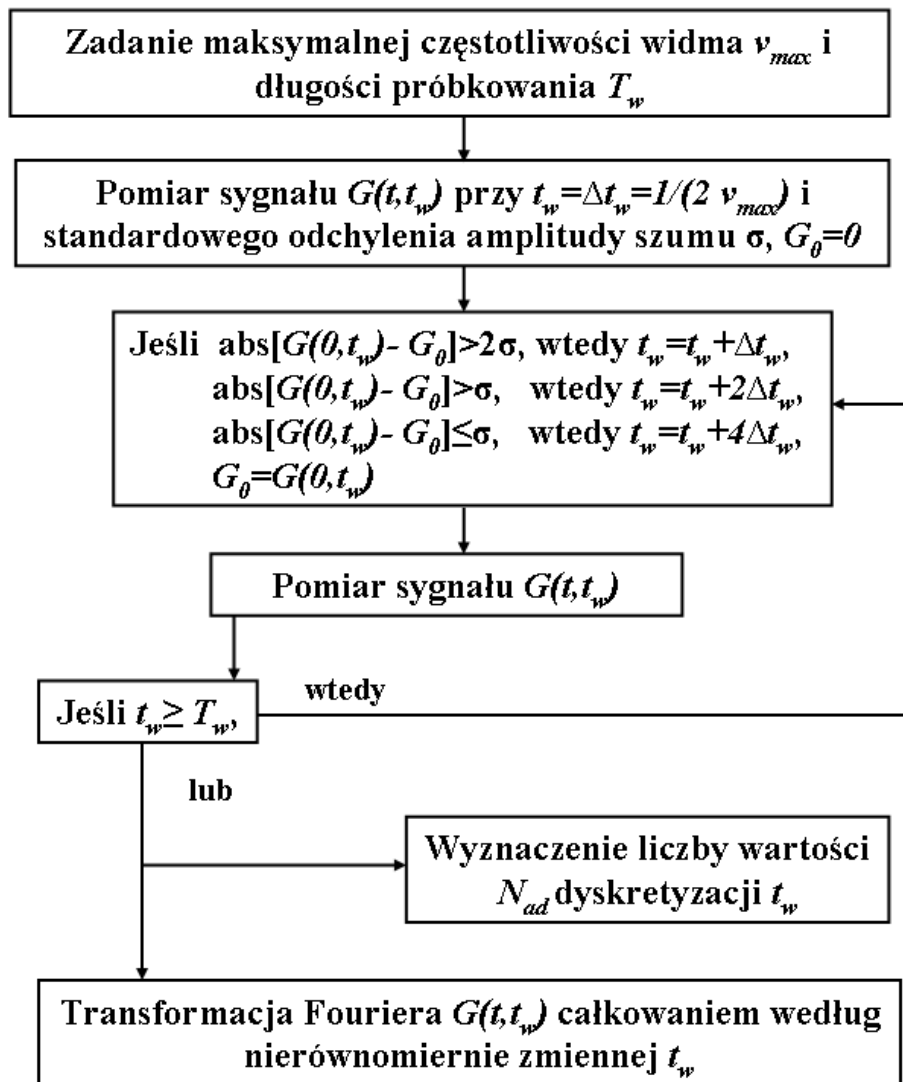
Analiza wszystkich cech odróżniających proponowane podejście od pozostałych podejść pokazała, że metody takie nie były wcześniej stosowane do rozwiązania podobnych zadań.

Rozpatrzmy wdrożenie proponowanego podejścia na przykładzie dwuwymiarowego nutacyjnego widma NQR dla jąder ze spinem $I=3/2$ ($\eta=0.2$) związków w postaci proszku. W najprostszym przypadku, musimy zmierzyć eksperymentalnie indukcję sygnału $G(t, t_w)$ po impulsie w.cz zmiennego czasu trwania t_w . Według aktualnego czasu t , nakład czasu nie jest znaczący i dyskretyzacja jest tutaj równomierna z dowolnym niezbędnym krokiem i liczbą punktów. Główne nakłady czasu dla uzyskania zależności sygnału od t_w , spowodowane są okresem powtarzania $T_0 > T_1$ sekwencji impulsowej i potrzebą akumulacji sygnału. Najpierw zadajemy szerokość obserwowanego widma ν_{\max}

(100 kHz) i określamy maksymalny krok dyskretyzacji widma $\Delta t_w = \frac{1}{2\nu_{\max}} = 5 \mu\text{s}$,

zadajemy długość próbkowania $t_{w \max}$ (500 μs), zakładając, że rozdzielczość linii jest równa 1 kHz. Minimalna liczba punktów przy równomiernej dyskretyzacji więc będzie równa $N_{\min}=100$. Ustawiamy czas trwania $t_w=5 \mu\text{s}$ i mierzymy sygnał $G(t, t_w)$, wyznaczamy standardowe odchylenie σ amplitudy szumu na końcu próbkowania po aktualnym czasie t . Porównamy wielkość sygnału $G(0, t_w)$ z sygnałem $G(0, 0)=0$ w poprzednim momencie czasu $t_w=0$. Jeśli zmiana sygnału według absolutnej wielkości jest większa niż 2σ , wtedy

następny pomiar jest wykonywany dla $t_w = 2\Delta t_w$, w przeciwnym przypadku zwiększamy krok dla t_w . Na Rys. 1.28 przedstawiony został algorytm adaptacyjnej dyskretyzacji zakresu czasowego t_w , który jest wykorzystywany przy realizacji tego podejścia. Pomiary skończą się przy $t_w = t_w \text{ max}$. Wyznaczamy wtedy liczbę punktów próbkowania adaptacyjnego $N_{ad} < N_{min}$ i wykonujemy transformację Fouriera sygnału przez całkowanie numeryczne.



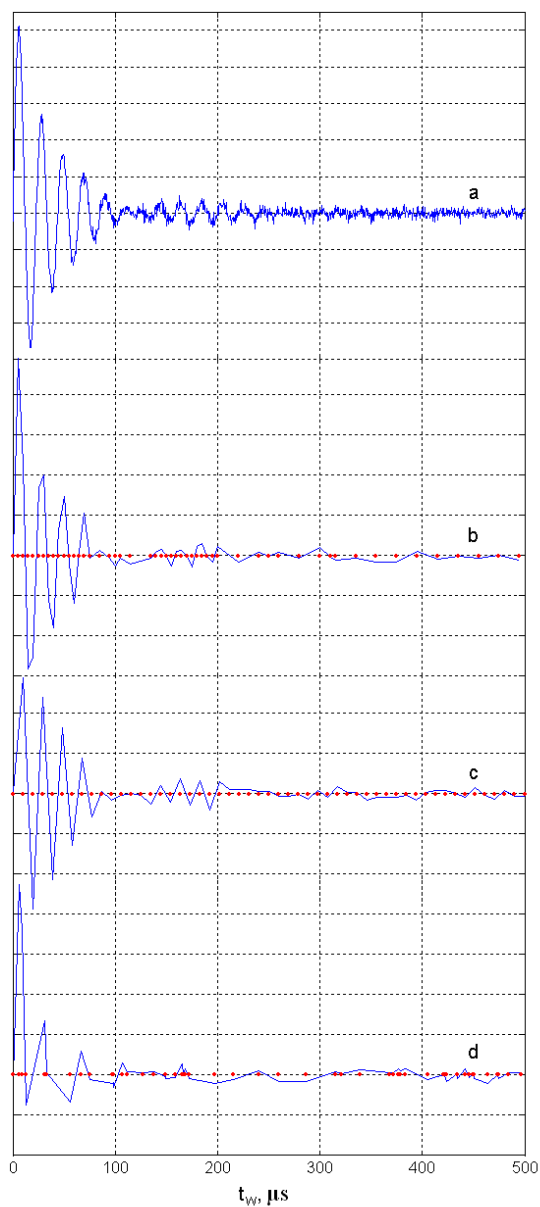
Rys. 1.28. Algorytm adaptacyjnej dyskretyzacji sygnału.

Na rysunku 1.29 przedstawiony został zasymulowany sygnał NQR $G(\theta, t_w)$ dla $I=3/2$ ($\eta=0.2$) proszku przy użyciu równomiernego próbkowania $N=1000$ punktów (a), dyskretyzacja adaptacyjna $N_{ad} = 52$ (b), równomierna dyskretyzacja $N=52$ (c) i dyskretyzacja przypadkowa $N=52$ (d). Na Rys.1.30 dla porównania pokazano widma mocy

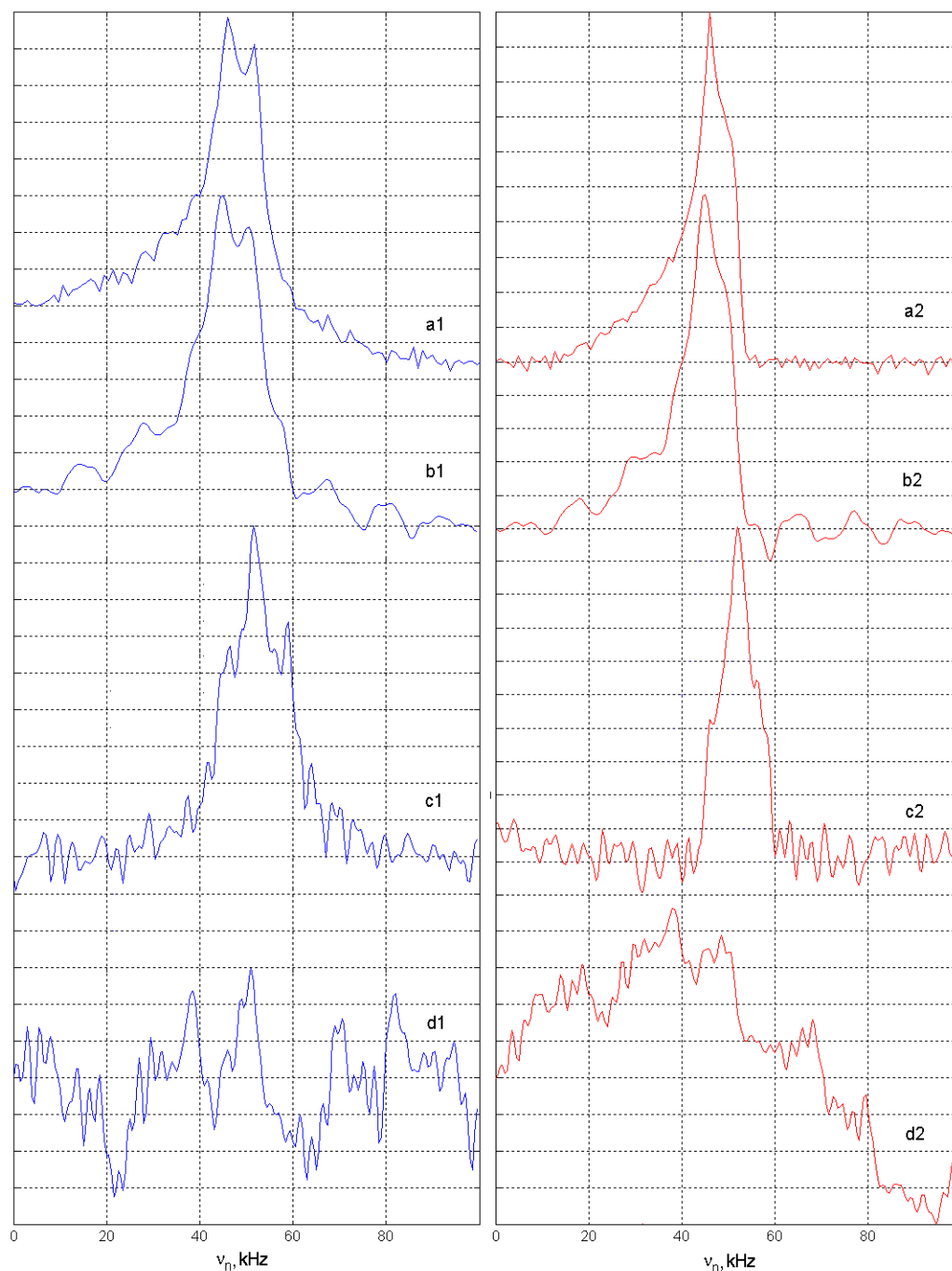
sygnałów, przedstawionych na *Rys. 1.29*, przy równomiernym próbkowaniu $N=1000$ punktów (a1), dyskretyzacji adaptacyjnej $N_{ad}=52$ (b1), równomiernej dyskretyzacji $N=52$ (c1) i przypadkowej dyskretyzacji $N=52$ (d1). Odpowiadające im rzeczywiste wielkości widm oznaczono jako a2, b2, c2 i d2. Przy próbkowaniu adaptacyjnym (b1, b2) widmo nutacyjne jest reprodukowane bez żadnych zniekształceń, zapewniając oszczędność czasu $N_{min}/N_{ad}=2$ razy (w jednym wymiarze czasowym), podczas gdy przy równomiernym próbkowaniu z taką samą liczbą punktów (c1, c2) powstają niedopuszczalne zniekształcenia widma. Podczas przypadkowego próbkowania z taką samą liczbą punktów (d1, d2) widmo nutacyjne z powodu silnych artefaktów w ogóle nie jest obserwowane.

Proponowana metoda może być stosowana w radiospektroskopii NMR, NQR, EPR i może być wykorzystana przy analizie struktury i dynamiki molekuł, procesów wymiany, transferu magnetyzacji, intensywności i charakterystycznych trajektorii ruchu.

Wyjątkowym wynikiem technicznym tej metody jest znaczne skrócenie czasu rejestracji widm wielowymiarowych przy zachowaniu wysokiej rozdzielczości.



Rys. 1.29. Symulowane sygnały NQR $G(0, t_w)$ dla $I=3/2$ ($\eta=0.2$) proszku przy równomiernym próbkowaniu $N=1000$ punktów (a), dyskretyzacja adaptacyjna $N_{ad}=52$ (b), dyskretyzacja równomierna $N=52$ (c) i dyskretyzacja przypadkowa $N=52$ (d).



Rys.1.30. Widma mocy i części rzeczywiste sygnałów przedstawionych na Rys. 1.29, przy równomiernym próbkowaniu $N=1000$ punktów (a1, a2), dyskretyzacja adaptacyjna $N_{ad}=52$ (b1, b2), dyskretyzacja równomierna $N = 52$ (c1, c2) i dyskretyzacji przypadkowa $N = 52$ (d1,d2).

Rozdział 2

Część doświadczalna

2.1 Charakterystyka badanych substancji

2.1.1. Chalkogenidkowe półprzewodniki szkliste

Szkliste półprzewodniki chalkogenidkowe to jest grupa materiałów amorficznych, która obejmuje szeroki obszar związków chemicznych, charakteryzujących się tym, że zawierają jeden lub kilka pierwiastków 6-ej grupy układu okresowego – tak zwanych chalkogenów (S, Se, Te). Tworzenie się szkła jest możliwe przy połączeniu chalkogenów z różnymi pierwiastkami, takimi jak As, Ge, Si, Pb, Tl, P, Sb, Bi. Jako przykładowe i najslabiej poznane układy wybrano w pracy Ge-As-Se i As-Sb-Se. Cechą charakterystyczną szkieł chalkogenidkowych jest możliwość znacznego odchylenia składu od stechiometrycznego, czyli odpowiadającego formule chemicznej. Dla pewnego zadanego układu elementów, nie można otrzymać szkła o dowolnym składzie, tzn. istnieje pewien obszar tworzenia szkła, w ramach którego materiały amorficzne można otrzymać poprzez szybkie chłodzenie stopu. Jednocześnie związki złożone ze składników, które znajdują się poza obszarem tworzenia szkła, mogą być otrzymane podobnie do amorficznego krzemu, osadzaniem ze stanu nieskondensowanego. Chalkogenidkowe związki szkliste są bardziej termodynamicznie trwałe w porównaniu z amorficznym krzemem i germanem. Dlatego ich wyżarzanie zwykle nie prowadzi do istotnych zmian właściwości fizycznych. Cechy amorficznych i szklistych półprzewodników związane są z osobliwościami widma energetycznego elektronów. Obecność obszarów energetycznych o

wysokiej i niskiej gęstości stanów elektronowych jest wynikiem uporządkowania bliskiego zasięgu. Z tego powodu można mówić o strukturze pasmowej substancji niekryształicznych.

Amorficzny selen i związki oparte na nim są typowymi przedstawicielami CSP. Szkła zawierające selen są przedmiotem intensywnych badań ze względu na możliwości ich wykorzystania jako elementów optycznych podczerwieni. Szkła zawierające selen charakteryzują się nie tylko wysoką przejrzystością w środkowym i dalekim obszarze podczerwieni, ale wykazują również silne nieliniowe efekty fotoindukowane, co czyni je zdolnymi do zastosowania w optycznie ultraszybkich przełączających elementach do zachowania informacji optycznej, itp.

Innym ważnym efektem obserwowanym w CSP jest proces odwracalnego przejścia od fazy amorficznej do kryształicznej. Zjawisko to zostało zastosowane w nośnikach optycznych wielokrotnego zapisu, takich jak płyty CD i płyty cyfrowe wielofunkcyjne (DVD). Ciągłe zmiany techniki multimedialnej wymagają coraz większej pojemności przechowywanej informacji. Mimo praktycznego i komercyjnego stosowania płyt opartych na szklach chalcogenidkowych, zachodzące w nich przejścia strukturalne pozostają wciąż nieznanymi.

Jednocześnie z tym, na podstawie CSP przygotowana jest cienka warstwa, która ma ogromny potencjał modyfikacji właściwości fizycznych i chemicznych.

Zrozumienie podstaw struktury mikroskopowej, właściwości makroskopowych i przejść fazowych w CSP na bazie selenu i innych chalcogenów nie zostało jeszcze osiągnięte. Główną przeszkodą jest złożona struktura szkła i brak jasnego zrozumienia podstawowych właściwości stanu szklistego. Niektóre właściwości CSP są wspólne dla zwykłych półprzewodników (nośnikami ładunku w CSP są dziury, w wyniku dużej mobilności). Zmieniając skład CSP można zmieniać ich właściwości elektryczne, optyczne i fizyko-chemiczne w szerokim zakresie. Szkliste chalcogenidy mają właściwości, które odróżniają je od innych typowych półprzewodników (ich właściwości elektryczne są prawie niezależne od dodania zanieczyszczeń).

Niekryształiczne ciała stałe wzbudzają w ostatnich latach duże zainteresowanie fizyków pracujących w dziedzinie zarówno badań podstawowych jak i stosowanych. Układy takie charakteryzują się z jednej strony brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu, to znaczy dokładnej okresowości rozmieszczenia atomów w mikro-objętości, z drugiej obecnością uporządkowania bliskiego zasięgu, tzn. uporządkowanie dystrybucji współrzędnych najbliższych sąsiadów dla dowolnego atomu.

Struktura, chemiczne i termodynamiczne właściwości ciał amorficznych okazują się bardziej skomplikowane do opisanie w porównaniu ze stanami krystalicznym i ciekłym. W związku z tym do wielu zadań poświęconych opisaniu właściwości niekrystalicznych ciał stałych dotychczas nie uzyskano jednoznacznego rozwiązania.

W stosowanym podejściu niekrystaliczne ciała stałe są interesujące pod względem tworzenia materiałów z wcześniej poznanymi właściwościami. Po pierwsze są to szkła optyczne, którymi zainteresowanie wzrosło zwłaszcza z powstaniem światłowodowych układów komunikacyjnych. Stopy metali amorficznych zostały wykorzystane jako materiały w rdzeniach głowic magnetycznych, materiałów czujników magnetomechanicznych, regulowanych linii opóźnienia i innych. Półprzewodniki amorficzne to fotodetektory, tanie baterie słoneczne (są stosunkowo tanie) i czułe warstwy stosowane w kserografii. Praktyczne zainteresowanie spowodowane jest potrzebą uzyskania nowych materiałów niekrystalicznych, a dla otrzymania niezbędnych makrowłaściwości potrzebne są badania powiązań: skład - warunki otrzymania - struktura - właściwości [101].

2.1.1.1. Otrzymanie i przygotowanie materiałów do badań

Stan amorficzny to jedna z form istnienia ciał stałych. Wśród innych rodzajów ciał stałych substancje amorficzne różnią się tym, że są one otrzymywane przy przechłodzeniu cieczy w warunkach gdy krystalizacja nie nadąża się realizować, tzn. przed przejściem substancji w stan stały. W stanie amorficznym ruchliwość cząsteczek cieczy staje się tak mała, że prędkość procesów krystalizacji dąży do zera, a substancja pozostaje w stanie stałym amorficznym wystarczająco długo.

Substancja w stanie amorficznym jest ciałem stałym niekrystalicznym utworzonym w wyniku chłodzenia cieczy z prędkością wystarczającą aby zapobiec krystalizacji podczas chłodzenia. Struktura substancji amorficznej powinna być bardzo podobna do struktury cieczy, z której substancja ta została uzyskana. Struktura cieczy przy amorfizacji jest jak gdyby zamrożona, kiedy cząsteczki substancji w niskich temperaturach tracą swoją ruchliwość i substancja staje się ciałem stałym- dalsze zmiany w strukturze nie są możliwe.

W zasadzie masę dowolnej substancji stopionej można przeprowadzić w amorficzny stan stały, jeśli stworzy się warunki niezbędne do przechłodzenia. W praktyce jednak niektórych materiałów takich jak na przykład Pb, Cu, Ag nie uda się uzyskać w stanie amorficznym, nawet przy kondensacji par metalu na podłoże ochłodzone do

temperatury ciekłego helu (4.2 K). Prędkość chłodzenia w tym przypadku może osiągnąć więcej niż 10^{10} K/s. W przeciwieństwie do tego szkła kwarcowe, można uzyskać przy bardzo małych prędkościach chłodzenia (do 10^{-5} K/s). Wystarczająco dobrze poddaje się amorfizacji masa stopionych podwójnych, potrójnych i bardziej skomplikowanych układów, co wskazuje na pewną rolę struktury atomowej stopionej masy i wiązań międzyatomowych w powstawaniu stanu amorficznego. Przy ocenianiu tendencji masy stopionej do tworzenia fazy amorficznej bardzo ważna jest ocena krytycznej prędkości chłodzenia niezbędnej do uniknięcia powstawania fazy krystalicznej. Wiadomo, że przy krystalizacji cieczy struktura substancji zmienia się radykalnie. Wynika z tego, że w temperaturze krystalizacji skokowo zmieniają się właściwości substancji. Przy ochłodzeniu substancji zdolnej do przejścia do stanu amorficznego wszystkie jej właściwości zmieniają się płynnie, jednocześnie z temperaturą bez żadnych skoków. Podobnie jak ciecz wszystkie substancje amorficzne, w których istnieją jednoosiowe i dwuosiowe naprężenia są izotropowe.

Aby opisać strukturę amorficzną ciał stałych stosowana jest zwykle średnia liczba koordynacji \bar{r} , która jest miarą uporządkowania bliskiego zasięgu i jest wyznaczana w następujący sposób [102]:

$$\bar{r} = 4x + 3y + 2(1 - x - y), \quad (2.1)$$

gdzie x i y są procenty atomowe składników układu $A_xB_yC_{(1-x-y)}$.

Przedmiotem badań niniejszej pracy były trójskładnikowe układy Ge-As-Se, As-Sb-Se (Tabela 2.1), dla których zostały wyznaczone średnie liczby koordynacyjne \bar{r} według wzoru (2.1), gdzie liczby koordynacyjne dla Ge, As, Se i Sb są równe odpowiednio 4, 3, 2 i 3.

Próbki półprzewodników szklistych (Tabela 2.1) zostały zsyntetyzowane z elementarnych substancji o tym samym stopniu czystości. Całkowita masa otrzymanego stopu szklistego wynosiła 5g. Syntezę przeprowadzono w odpompowanych z powietrza (10^{-3} - 10^{-4} mm Hg) ampułkach kwarcowych. Warunki syntezy różnych związków zależały od temperatury topnienia składników szkła, prężności ich par, itp. Próbki szkła chalcogenidowego zawierające german (Ge - temperatura topnienia 936°C) były syntetyzowane w temperaturze 900 - 950°C , pozostałe próbki - w temperaturze 700°C . Wszystkie kompozycje zawierające german były schładzane w warunkach hartowania w powietrzu. Próbki As-Sb-Se zawierające niewielkie ilości Sb, były schładzane w wyłączonym piecu, natomiast próbki o składzie $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$ - w warunkach hartowania w powietrzu. Próbki miały kształt wlewków cylindrycznych (Rys. 2.1a). Dla

przeprowadzania badań CSP zostały rozdrobnione, przed umieszczeniem ich w fiolce standardowej spektrometru (Rys.2.1b).



Rys.2.1 Postać badanych próbek: a) początkowa postać (wlewki cylindryczne), b) postać rozdrabiana w standardowej fiolce spektrometru.

Tabela 2.1 Badane próbki półprzewodników szklistych: formuła początkowa, formuła po kalkulacji (% atomowe) oraz \bar{r}

<i>N</i>	Formuła początkowa	Formuła po kalkulacji (% atomowe)	\bar{r}
Grupa №1			
1.	$(As_2Se_3)_{0,9}(GeSe_2)_{0,1}$	$Ge_{0,021}As_{0,375}Se_{0,604}$	2.417
2.	$(As_2Se_3)_{0,8}(GeSe_2)_{0,2}$	$Ge_{0,043}As_{0,348}Se_{0,609}$	2.434
3.	$(As_2Se_3)_{0,7}(GeSe_2)_{0,3}$	$Ge_{0,0608}As_{0,318}Se_{0,614}$	2.454
Grupa №2			
4.	$(As_2Se_3)_{0,78}(Sb_2Se_3)_{0,22}$	$As_{0,311}Sb_{0,089}Se_{0,6}$	2.4
5.	$(As_2Se_3)_{0,5}(Sb_2Se_3)_{0,5}$	$As_{0,2}Sb_{0,2}Se_{0,6}$	2.4
6.	$(As_2Se_3)_{0,75}(Sb_2Se_3)_{0,25}$	$As_{0,3}Sb_{0,1}Se_{0,6}$	2.4

2.2. Aparatura pomiarowa

2.2.1. Impulsowy spektrometr FT NQR typu NQS 300

Badania NQR przeprowadzono na impulsowym spektrometrze NQR, typu NQS-300 z transformacją Fouriera firmy MBC ELECTRONICS [107]. Spektrometr ten został zaprojektowany i wyprodukowany przez firmę MBC ELECTRONICS (profesjonalna firma elektroniki, Warszawa), we współpracy z Zakładem Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego, Wydział Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza. Opracowanie

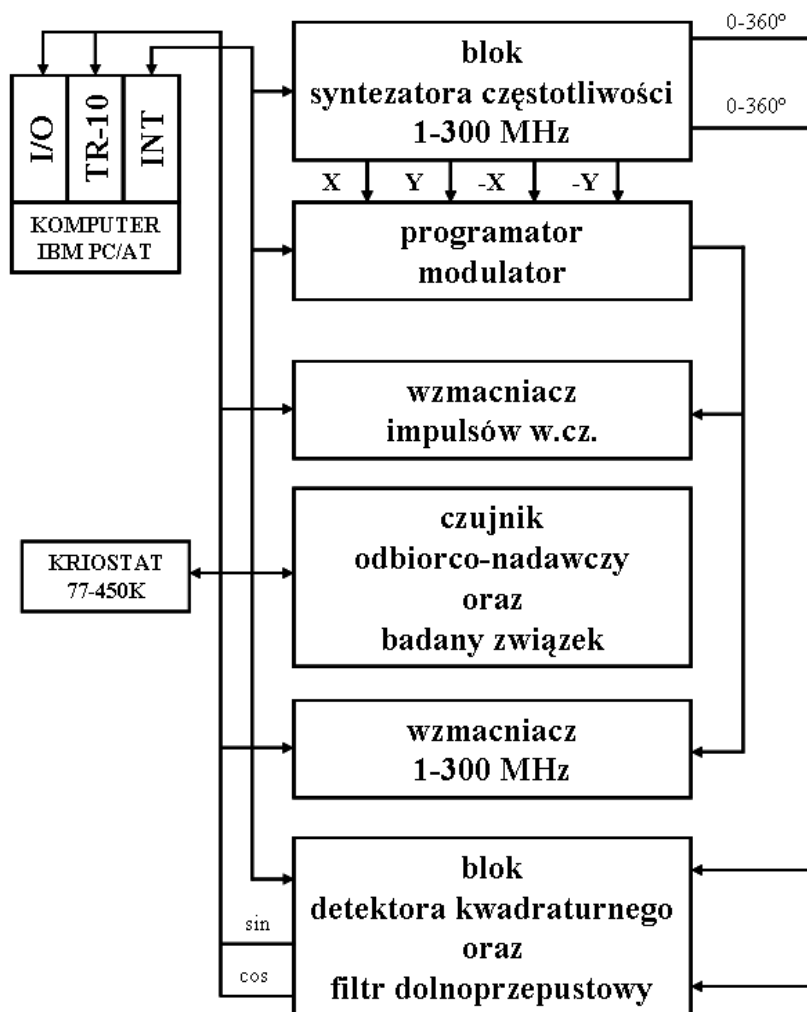
tego urządzenia i oprogramowania konsultował dr M. Ostafin. Następnie zastosowano oprogramowanie opracowane przez dr M. Ostafina i częściowo przez dr A. Glasera. Spektrometr pracuje w oparciu o metodę rejestracji widm NQR z transformatą Fouriera sygnału wolnej indukcji albo echa spinowego, w połączeniu z automatycznym strojeniem głowicy nadawczo-odbiorczej.

Na Rys. 2.2 przedstawiono schemat blokowy spektrometru mającego zakres częstotliwości 1-300 MHz. Blok syntezy częstotliwości generuje dwa sygnały oporowe, przesunięte w fazie o 90° względem siebie dla detektora kwadraturowego. Przesunięcia fazowe obu sygnałów można regulować w zakresie $0-360^\circ$ w stosunku do fazy sygnału NQR. Dla kanału modulatora tworzone są sygnały o częstotliwości nośnej z przesunięciami fazy 0° , 90° , 180° i 270° . Nieprzerwane sygnały wysokiej częstotliwości w kanałach x, y, -x, -y są modulowane zgodnie z programem w modulatorze i impulsy wysokiej częstotliwości są sumowane na wyjściu modulatora logicznego zgodnie z sekwencją impulsową, którą zadaje eksperymentator. Generowana jest dowolna sekwencja impulsów, z których każdy nie może przekroczyć $409 \mu\text{s}$. Stworzone impulsy w.cz. wzmacniane są szerokopasmowym nadajnikiem typu SK 1520 o mocy wyjścia $2\text{kW}/50\Omega$. Impulsy w.cz. o dużej mocy trafiają do czujnika z cewką, w której znajduje się badany związek. Spektrometr NQR NQS 300 pozwala automatycznie nastawiać obwód rezonansowy głowicy na częstotliwość pracy. Zautomatyzowany proces nastawiania głowicy realizowany jest z wykorzystaniem silnika krokowego kontrolowanego przez mikroprocesor.

Sygnał NQR przychodzący z głowicy wzmocniony jest wzmacniaczem szerokopasmowym o niskim poziomie szumu o wysokiej częstotliwości w zakresie 1-300 MHz. Współczynnik wzmocnienia wzmacniacza można regulować za pomocą komputera. Sygnał wzmocniony poddawany jest detekcji fazowej. Pasma przepuszczania filtra można regulować w zakresie od 1 kHz do 3 MHz. Detektor kwadraturowy oprócz zwiększonej czułości umożliwia ustawienie częstotliwości spektrometru w dowolnym punkcie widma NQR, ponieważ transformacja Fouriera nie daje wtedy lustrzanego sygnału.

Analogowe sygnały z obu kanałów detektora kwadraturowego przekształca się w postać cyfrową za pomocą dwóch 8-bitowych analogowo-cyfrowych przetworników (ACP) bufora pamięci, o maksymalnej częstotliwości dyskretyzacji 10 MHz. Po odpowiedniej liczbie akumulacji sygnał NQR może być przekształcony w widmo w zakresie częstotliwości za pomocą szybkiej transformacji Fouriera (FFT). Sterowanie procesem pomiaru i obrabiania sygnałów przeprowadza się w specjalnie opracowanym do

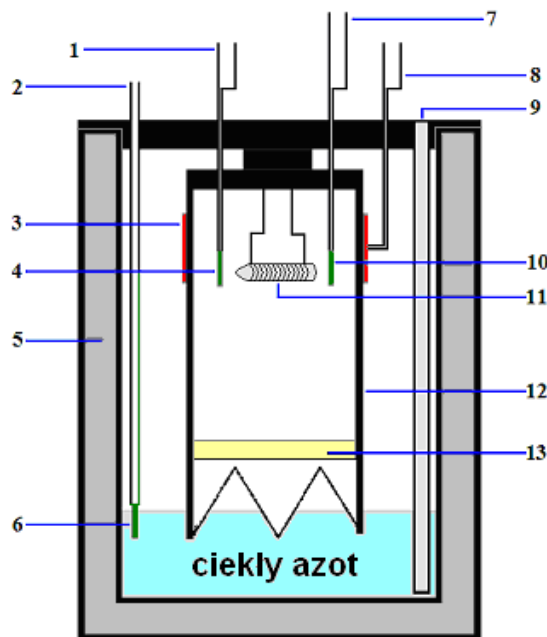
tego uniwersalnym systemie operacyjnym wersji 2.2 NQRSOS. System ten oparty jest na języku programowania Quick Basic 4.0. Połączenie eksperymentatora i systemu operacyjnego przeprowadza się za pomocą komend i klawiszy funkcyjnych. Ważną cechą systemu operacyjnego jest częściowa automatyzacja procesu pomiaru, co jest szczególnie ważne w przypadku eksperymentów długotrwałych.



Rys.2.2. Schemat blokowy spektrometru Fouriera NQR NQS 300.

Na Rys. 2.3 przedstawiono schemat blokowy kriostatu stosowanego przy pomiarach NQR. Badana próbka jest umieszczona wewnątrz pojemnika-ekranu aluminiowego (12). Wokół zewnętrznej powierzchni pojemnika nawinięty jest grzejnik (3), który razem z regulatorem temperatury (7 i 8) tworzy system, który dostarcza ciepło do kriostatu. Aby uzyskać temperatury poniżej temperatury otoczenia, wykorzystany został system chłodzenia składający się pompy umożliwiającej dolewanie ciekłego azotu (2) i

detektora diodowego poziomu azotu (6). Zakres regulowania temperatury opisywanego kriostatu jest od ok. 90 do 450 K. Kontroler temperatury działa w zakresie od 73 do 573 K, z dokładnością do 0,1 K i zawiera grzejnik typu 650 H firmy UNIPAN. Maksymalna moc grzejnika (3) zależy od wielkości jego oporności i nie przekracza 150 Wat. Kontroler utrzymuje wymaganą stabilną temperaturę przez zmianę balansu mostka pomiarowego, w który włączono rezystor platynowy Pt 100 (10) umieszczony w pobliżu badanej próbki. W czasie eksperymentu zostaje osiągnięta stabilizacja temperatury rzędu $\Delta T = \pm 0,1$ K.



Rys.2.3. Kriostat do pomiarów NQR: 1 – czujnik temperaturowy, 2 urządzenie dolewania ciekłego azotu, 3 – grzejnik, 4 - czujnik platynowy Pt 100 termometru, 5 - dewar, 6 – czujnik diodowy, 7 i 8, regulator temperatury 650 H, 9 – dopływ ciekłego azotu, 10 - czujnik platynowy Pt 100 regulatora temperatury, 11 – badana próbka w cewce pomiarowej, 12 - ekran aluminiowy, 13 – wstawka teflonowa.

Główne parametry NQS 300 [103]:

- Zakres częstotliwości: 1.5-300 MHz (jądra N^{14} , Cl^{35} , Cu^{63} , As^{75} , Sb^{121} itp.)
- Utrzymanie temperatury próbki od 77 do 400 K, z dokładnością do 0,1 K
- Stabilizacja amplitudy impulsów w.cz.
- Komputerowy zautomatyzowany system sterowania, który umożliwia programowanie skomplikowanych eksperymentów w języku makrokomend

- Spektrometr umożliwia pomiary zależności temperaturowych częstotliwości i szerokości linii widma NQR, czasów relaksacji kwadrupolowych T_1 i T_2 , oraz parametrów asymetrii η tensora EFG w ciałach stałych.
- Specjalne oprogramowanie umożliwia zastosowanie metody nutacyjnej spektroskopii NQR dla pomiaru parametrów asymetrii EFG w ciałach stałych.
- Oprogramowanie dla dokładnego zapisu (rejestracji) bardzo szerokich widm NQR za pomocą transformacji Fouriera mapowania echa spinowego (Fourier transform spin echo mapping).

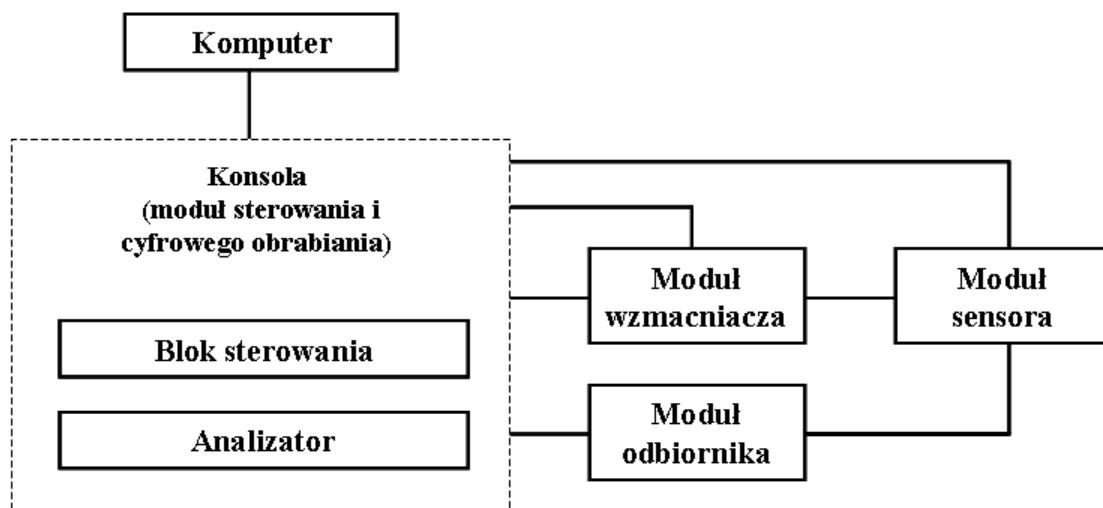


Rys. 2.4. Wygląd zewnętrzny spektrometru NQR 300

2.2.2. Impulsowy spektrometr NQR Tecmag Apollo



Ogólna struktura spektrometru i jego główne elementy przedstawiona jest na Rys. 2.5 [104]. Charakter i rodzaj połączenia pomiędzy wszystkimi elementami zależą od warunków i celów określonego eksperymentu, więc w opisie przy ogólnym podejściu nie ma potrzeby ich omówienia. W ogólnej strukturze można wyróżnić dwie główne części: konsola (moduł sterowania i analizy danych, Rys. 2.6) oraz część operacyjną składającą się z modułów wzmacniacza, odbiornika i czujnika. Konsola składa się z bloku sterowania i analizatora. Blok sterowania zawiera moduł interfejsu połączenia z komputerem, płyty syntezy cyfrowych i schematu logiki kombinacyjnej do zarządzania systemem. Analizator składa się z kontrolera i układu przetworników analogowo-cyfrowych dla wielokanałowego obrabiania danych. Część operacyjna oparta jest na bazie spektrometrów jądrowego rezonansu kwadrupolowego lub magnetycznego, która zawiera moduł wzmacniacza (nadajnik), dla tworzenia mocnych impulsów częstotliwości radiowej; z głowicy dla napromieniowania badanej próbki i odbierania odpowiedzi; modułu odbiornika w celu zwiększenia przychodzącego sygnału odpowiedzi do poziomu wystarczającego dla efektywnego działania analizatora.



Rys.2.5 Ogólna struktura spektrometru NQR Tecmag Apollo



Rys. 2.7. Głowica spektrometru
NQR Tecmag Apollo

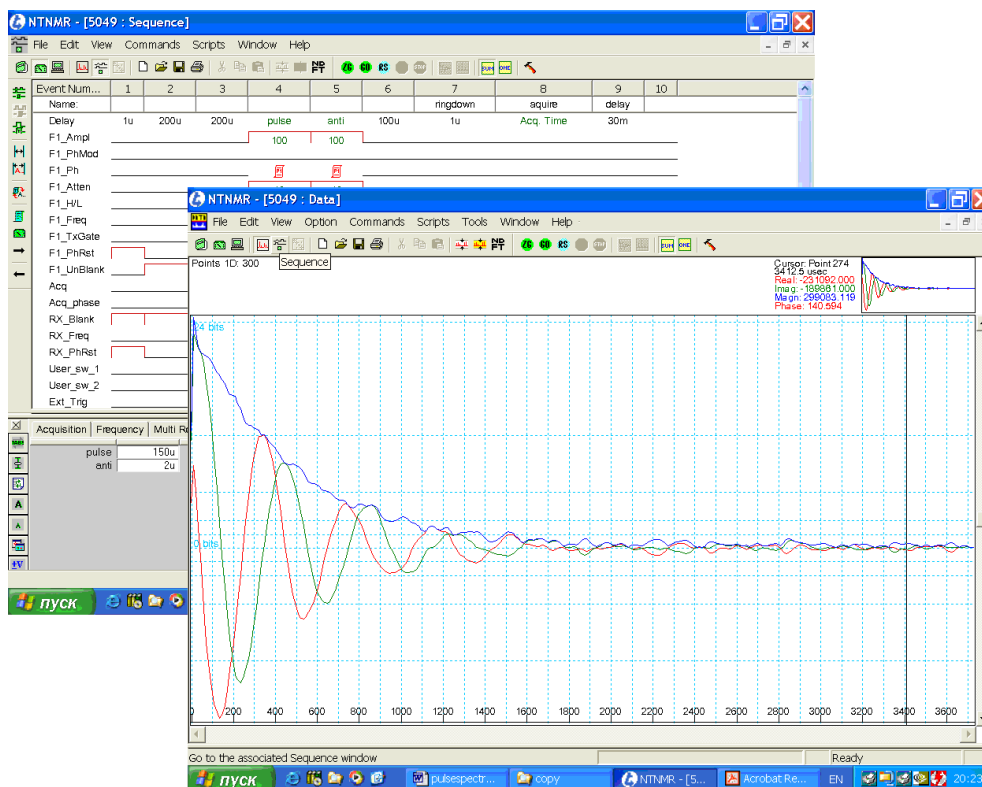
Konsola (Rys. 2.7) (moduł sterowania i obrabiania cyfrowego) Apollo prezentuje się jako kompaktowa, modułowa, z użyciem wielu DSP (cyfrowy procesor sygnałowy) Windows NT konsola z jednym kanałem częstotliwości radiowej, która jest wyposażona w odbiornik cyfrowy. W skład konsoli wchodzi:

- **RF Transmitter (nadajnik):** RF transmitter DSP, sterowany synteizatorem częstotliwości, w oparciu o DDS (Direct Digital Synthesizer), i płyta modulatora nadajnika. Wyjście nadajnika ma maksymalną wartość szczytową napięcia 1 W w obciążeniu rezystancyjnym 50 Ohm.
- **Digital Receiver (odbiornik cyfrowy):** Odbiornik składa się z dwóch części. W pierwszej części demoduluje się sygnał na częstotliwości pośredniej (IF) 11.25 MHz. Ta część została skonstruowana w celu osiągnięcia dużego zakresu

dynamicznego bez straty czasu redukowania. W drugiej części bezpośrednia digitalizacja sygnału następuje z filtrowaniem cyfrowym z pasmem od ± 2 Hz do ± 300 kHz. W odbiorniku tym używa się detekcji kwadraturowej.

- **Pulse Programmer and Data Acquisition System (programator impulsowy i układ akwizycji danych):** programator impulsowy na podstawie DSP ma rozdzielczość czasową 100 ns, minimalny czas trwania impulsu 300 ns i nieograniczoną liczbę cykli. Dla każdego kanału RF jest 8 TTL linii impulsowych, które służą do sterowania urządzeniem. Sterownik sygnałów kontrolowany jest przez wbudowany procesor PowerPC i wyposażony jest w pamięć zintegrowaną 4 Mword (2048 x 2048), pracującą w czasie rzeczywistym wyświetlacza.

Do sterowania systemem używa się komputera z oprogramowaniem opartym na darmowej licencji oprogramowania NTNMR firmy Tecmag Company Inc. [104]. Przykład programowania sekwencji impulsów i okno sygnału przedstawiono na Rys. 2.8.



Rys. 2.8. Pracujące okna NTNMR.

Moduł wzmacniacza. Aby wzmocnić sygnał z konsoli Apollo do czujnika wykorzystuje się zestaw wymiennych wzmacniaczy mocy: a) wzmacniacz mocy, klasy AB, liniowy: 250 kHz -12 MHz, 500-1000 Wt, b) wzmacniacz mocy, klasy AB, liniowy: 250 kHz-12 MHz, 1000 Wt, c) wzmacniacz mocy, klasy AB, liniowy: 10 MHz-200 MHz 500-1000 Wt.

Moduł głowicy. Urządzenie składa się z cewki nadawczo-odbiorczej L_1 o zmiennej pojemności C_1 . Aby dopasować ten układ z wzmacniaczem mocy wykorzystuje się kondensator C_2 przeznaczony dla dopasowania aktywnego oporu obwodu z impedancją wejściową 50Ω . Zakres częstotliwości NQR: 0.250 kHz -200 MHz. Aby zmienić zakres stosuje się zamienne bloki. Moduł zawiera: termostat (chłodzony azotem), dewar azotowy z pompowaniem par chłodzenia; nagrzewnicy i czujniki, które są zgodne z kontrolerem temperatury; goniometr. Zakres temperatur pracy 1.4K - 400K, moc grzałki nie mniej 1000 W. Używana geometria cewki pracującej to jednowarstwowy solenoid z promieniem około dwóch trzecich długości cewki. Długość cewki równa się 25 mm.

Główne cechy spektrometru:

- zakres częstotliwości od 0.5 MHz do 200 MHz

- moc impulsów wysokiej częstotliwości do 1 kW w impulsie dla standardowego obciążenia 50 Ω (czas działania impulsu jest mniejszy niż 10 ms), co pozwala uzyskać pole magnetyczne o wysokiej częstotliwości do 100 G w zamkniętym (ekranowanym) obwodzie
- czas regeneracji traktu odbiorczego o częstotliwości 0.5 MHz, 400 μ s przy dobroci obwodu rezonansowego odbiorczo-nadawczego $Q > 150$, na częstotliwości 10 MHz – 5-10 μ s; na częstotliwości więcej niż 20 MHz- nie więcej niż 5 μ s.
- czułość ograniczona jest przez szумы termiczne cewki odbiorczej;
- użycie fazowego (synchronicznego) wykrywania sygnału na wysokich częstotliwościach;
- szeroki zestaw sekwencji impulsowych i możliwość tworzenia nowych sekwencji;
- wysoka stabilność podczas pomiarów.

2.3. Metody rejestracji i analizy widm NQR

2.3.1. Rejestracja widm NQR na jądrach ^{35}Cl , ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb w chalcogenidkowych półprzewodnikach szklistych

Do badania bardzo szerokich linii w pracy wykorzystano technikę echa spinowego w celu wyeliminowania problemu czasu martwego spektrometru. Jednakże zastosowanie impulsów wysokiej częstotliwości skończonej długości nie pozwala na wzbudzenie wszystkich spinów jądrowych, które dają wkład do szerokiej linii NQR. Część spinów o częstotliwości rezonansowej, które wykazują odstrojenie od częstotliwości nośnej spektrometru, wzbudza się słabiej, a druga część - nie wzbudza się w ogóle, ponieważ nie pokrywa się z widmem impulsu w.cz.. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie bardzo krótkich impulsów o bardzo wysokiej mocy, co jest ograniczone możliwościami technicznymi spektrometru i wykorzystanej głowicy.

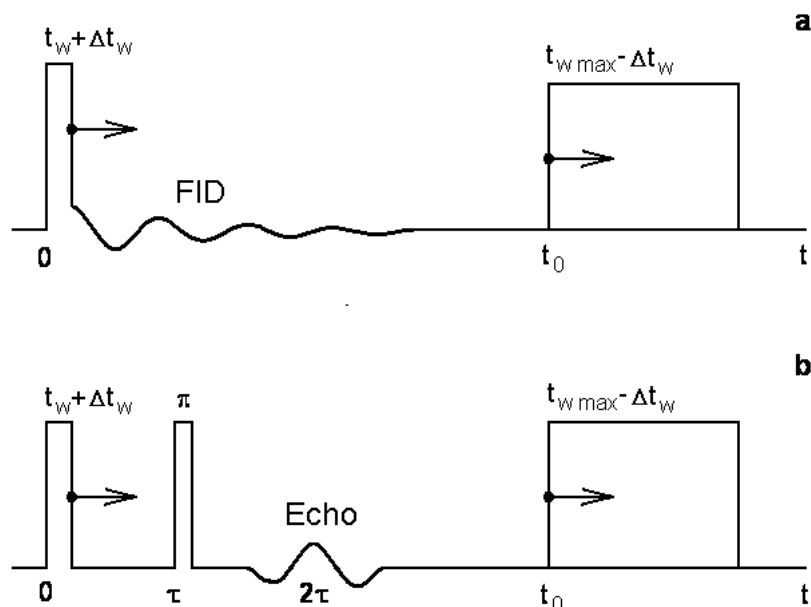
W pracy [105] opracowano metodę zapisywania szerokiej linii rezonansu magnetycznego przy użyciu transformacji Fouriera o nazwie „spin-echo Fourier-transform mapping spectroscopy (NSEFTMS)”. Metoda ta polega na rejestracji szeregu sygnałów echa spinowego dla kilku stałych częstotliwości nastawionych w ciągu eksperymentu przez przestrojenie częstotliwości spektrometru ze stałym krokiem. Prawa połowa każdego echa spinowego ulega transformacji Fouriera i korekcji fazy w celu uzyskania widma częściowej absorpcji. Pełne widmo następnie poddaje się rekonstrukcji przez zsumowanie

wszystkich części widma. Dokładny kształt linii rezonansowej można otrzymać, jeśli wielkość kroku przestrojenia częstotliwości spektrometru jest porównywalna z częstotliwością $\omega_1 = \gamma B_1$, gdzie B_1 - amplituda pola w.cz. i γ - stosunek giromagnetyczny jądra. W pracy [106] metoda NSEFTMS została rozszerzona dla przypadku szerokich linii NQR. Poza tym pokazano, że korekta fazowa widm częściowych nie jest wymagana, jeśli pierwszy punkt danych dla transformaty Fouriera jest wybierany dokładnie w centrum echa spinowego, które pojawia się w momencie czasu $t = t_w + t_w' + 2\tau$.

Szerokość widm NQR badanych przez nas struktur nieuporządkowanych, dochodziła do 20 MHz- widma te składały się z szerokich linii natomiast wąskich linii w widmie nie zaobserwowano. Widma otrzymano poprzez przestrajanie częstotliwości spektrometru z krokiem $\Delta\nu = 0.2$ MHz i rejestracji intensywności całkowitej sygnałów echa spinowego. Metoda NSEFTMS dawała wyniki identyczne przy rekonstrukcji widma, ale wymagała mniejszego kroku przestrojenia częstotliwości ($\Delta\nu = 0.05$ MHz), co znacznie wydłużało czas trwania eksperymentu, ponieważ sygnały były bardzo słabe i wymagały długotrwałej akumulacji. W badanym zakresie częstotliwości przypadają częstotliwości stacji radiowych VHF (Ultra-krótkie fale), co prowadzi do występowania zakłóceń, nawet przy istnieniu ekranowania głowicy i pomieszczenia ekranowanego. Pliki binarne z danymi doświadczalnymi zapisywane na spektrometrze zostały przekształcone w format ASCII - i opracowano je na komputerze przy użyciu programów Origin i MatLab. Położenia widm i szerokości linii rezonansowych zostały określone przez aproksymacje eksperymentalnych krzywych liniami Gaussa i Lorentza.

2.3.2. Dwuwymiarowy eksperyment nutacyjny

Intensywność i faza sygnału NQR mierzone w czasie t zależą od czasu trwania impulsu w.cz. i częstotliwości nutacji, która z kolei zależy od parametru asymetrii η tensora EFG. Niestacjonarne sygnały NQR obserwowane po oddziaływaniu impulsowego pola magnetycznego w. cz. z układem spinowym, pozwalają pośrednio badać nutację magnetyzacji. Do rejestracji nutacji używa się: wolnej indukcji (Rys. 2.9a), echa spinowego (Rys. 2.9 b) i echa nutacyjnego. Zmiana tych sygnałów w zależności od parametrów działających impulsów pozwala otrzymać widmo w zakresie częstotliwości nutacji. W metodach tych procesy wzbudzenia nutacji i rejestracji sygnałów z kolejnych ewolucji magnetyzacji są oddzielone w czasie.



Rys. 2.9. Sekwencje impulsowe do rejestracji dwuwymiarowych interferogramów nutacji: a – pomiar FID, b - pomiar echa spinowego.

W najprostszym przypadku sygnał swobodnej indukcji powstaje po zakończeniu działania impulsowego na układ spinowy pola w.cz.. W przypadku wąskich linii NQR, FID zanika wykładniczo wraz z czasem tłumienia, spowodowanym niejednorodnym poszerzeniem. Maksymalną amplitudę FID przy tym określa się przez amplitudę sygnału nutacji w momencie kończenia działania impulsu w.cz.. Przy wzbudzeniu rezonansowym ($\omega = \omega_0$) wartość $\omega_1 t_w$ charakteryzuje kąt obrotu magnetyzacji względem osi z tensora EFG (t_w - czas trwania impulsu w.cz., ω_1 - częstotliwość nutacji). Zależność maksymalnej amplitudy FID od $\omega_1 t_w$ pozwala określić częstotliwości nutacji w przypadku wąskich linii NQR.

W przypadku szerokich linii NQR obserwuje się inne zachowanie swobodnej indukcji spowodowane wpływem części nierezonansowych układu spinowego. Oprócz tego sygnał indukcji staje się zbyt krótkim i nie można go obserwować ze względu na "czas martwy" odbiornika. W tym przypadku używa się metody echa spinowego. Wzbudzenie nierezonansowe części układu spinowego dla szerokich linii prowadzi do kilku osobliwości echa spinowego. Jego kształt różni się od kształtu sygnału swobodnej indukcji obserwowanego po pierwszym impulsie. Przyczyną tego jest fakt, że części widma niejednorodnie poszerzonej linii wzbudzone impulsami pierwszym i drugim nie są identyczne. Echo sygnału przy tym ukazuje strukturę wieloskładnikową.

Niejednorodność pola w.cz. wewnątrz cewki pomiarowej znacznie zniekształca widmo nutacyjne, zatem badany związek przed umieszczeniem w cewce, wsypuje się do fiolki tylko pośrodku i zajmuje on tylko 1/3 cewki czyli obszar o wysokiej jednorodności.

Podczas trwania eksperymentu ważna jest stabilność temperatury próbki, która wpływa na utrzymanie stabilności częstotliwości i fazy sygnału NQR. Ponieważ stosowanie coraz dłuższych impulsów $t_w + \Delta t_w$ prowadzi do większego nagrzewania próbki, w celu utrzymania równowagi cieplnej używa się dodatkowy impuls "kompensacyjny" z czasem trwania $t_{w \max} - \Delta t_w$ (Rys. 2.9). Tak więc próbka jest narażona na promieniowanie, a tym samym i nagrzewanie, które jest stałe podczas całego eksperymentu nutacji. Maksymalna wartość impulsu t_w w eksperymencie ograniczona jest możliwościami spektrometru i wynosi 409 μ s. Czas t_0 wybiera się w zależności od długości spadku sygnału swobodnej indukcji.

Aby zautomatyzować pomiary w funkcji czasu trwania impulsu t_w używane są makrokomendy kierowania eksperymentem. Zmierzone dwuwymiarowe zależności intensywności echa sygnału $S(t, t_w)$ analizowane były w zakresie czasowym lub częstotliwościowym, po dwuwymiarowej transformacji Fouriera w celu określenia parametru asymetrii tensora EFG.

2.3.3. Zwiększenie uporządkowania struktury poprzez polaryzację w silnym polu magnetycznym

Metoda rezonansowej spektroskopii nutacyjnej nie może być bezpośrednio stosowana ani w przypadku szerokiej linii dla proszku, ani dla poszerzenia niejednorodnego linii monokryształu lub układu nieuporządkowanego, podobnego do szkła. Poszerzenie niejednorodne linii jest bezpośrednim wynikiem nieuporządkowania siatki, podobnie do nieuporządkowania topologicznego szkieł, lub obecności dużej ilości zanieczyszczeń w układzie. W tym przypadku tensory EFG w miejscach występowania jąder rezonansowych zależą od współrzędnych przestrzennych. Fakt zależności częstotliwości nutacji od odstrojenia jest bardzo istotny przy określeniu parametru η dla ciał stałych z bardzo szerokimi liniami. W pracy [23] przeanalizowano wpływ efektów nierezonansowych na dwuwymiarowe nutacyjne widma NQR szerokich linii. Pokazano, że widmo dla proszku ma przy tym kształt "banana". Tylko linie nutacji zmierzone przy promieniowaniu rezonansowym są stosunkowo proste i mogą być wykorzystane do określenia parametru η .

Kształt linii NQR jest bardzo czuły na niewielkie zmiany w porządku struktury lokalnej półprzewodnikowa szklistej. Badanie szkieł chalcogenidkowych pozwala na podstawie kształtu ich widm NQR wyciągnąć ważne wnioski na temat struktury tych próbek. Jednak bardzo szerokie linii NQR ^{75}As w tych próbkach są same w sobie niewystarczająco informacyjne. Ważne jest, aby uzyskać informacje o parametrach η i eQq^2 , jak również o możliwej dystrybucji tych wielkości w obszarze szkła.

W pracy [107] zaproponowano metodę wyznaczenia η jak również eQq^2 dla spinu $3/2$ w układach z szerokimi liniami opartą na dwuwymiarowej spektroskopii nutacyjnej NQR i wstępnym orientowaniu próbki w silnym polu magnetycznym B_0 . Proponowana metoda jest czuła na wahania parametru η i tym samym umożliwia pomiar jednorodności związku. Metoda ta ma zastosowanie tylko do monokryształów, proszków zorientowanych lub szkieł, gdzie wszystkie badane jądra mają ten sam kąt θ orientacji tensora EFG. Główną ideą tej metody jest pomiar osobliwości w przekroju $\nu_2=0$ dwuwymiarowego nutacyjnego widma NQR przy wstępnej orientacji próbki spolaryzowanej pod kątem $\theta=\pi/2$ do kierunku osi cewki w.cz..

Po raz pierwszy metoda wstępnej polaryzacji próbki w polu magnetycznym została zaproponowana w pracy [108]. Próbki mogą być w postaci monokryształów umieszczone w polu magnetycznym lub w postaci proszków w żywicy epoksydowej, które najpierw umieszczono w polu magnetycznym, a ich orientacja jest ustalona po utwardzeniu żywicy, albo szkła, poprzez krzepnięcie w polu magnetycznym. W próbkach przygotowanych w ten sposób kierunek osi z osi głównych tensora EFG pokrywa się z kierunkiem pola, a kierunki osi x i y są całkowicie dowolne. W wyniku tego w eksperymencie powstaje uśrednienie tylko według kąta φ .

Znajdowanie osobliwości nutacyjnych widm NQR próbek spolaryzowanych i proszków niepolaryzowanych są takie same, jednak linie widm nutacyjnych mają różne kształty. W pracy [107] otrzymano analityczne wyrażenie dla funkcji wyidealizowanej jednowymiarowej linii nutacyjnej w proszku zorientowanym. W przypadku $\theta=\pi/2$, $\Delta\omega=0$ ma ona postać:

$$I(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\omega}{\sqrt{b^2 - (\omega^2 - a)^2}}, \quad (2.2)$$

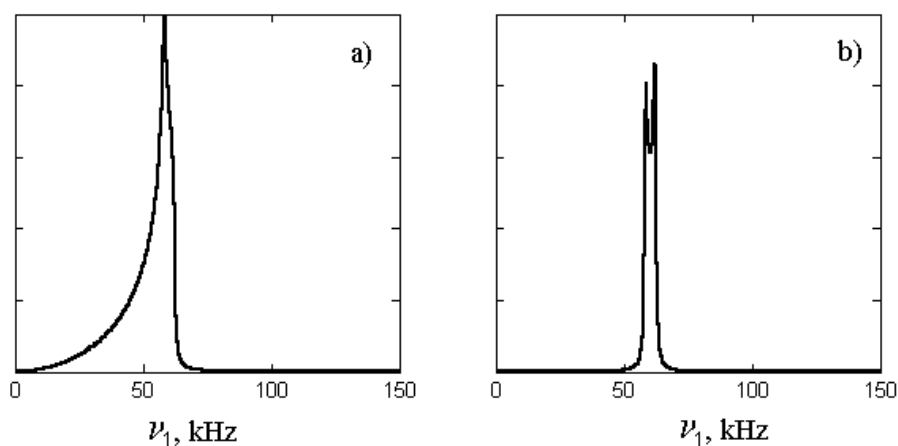
gdzie $a = \frac{9 + \eta^2}{4(3 + \eta^2)}$, $b = \frac{6\eta}{4(3 + \eta^2)}$ i częstotliwość nutacyjna ω normalizowana jest do $\omega_r = \gamma B_1$. Znormalizowane częstotliwości osobliwości są takie jak dla proszku:

$\omega_{n1} = \frac{\eta}{\sqrt{3+\eta^2}}$ i $\omega_{n2,3} = \frac{3 \mp \eta}{2\sqrt{3+\eta^2}}$, z wyjątkiem tego, że brakuje osobliwości ω_{n1} dla próbki spolaryzowanej. W przypadku $\theta=0$, $\Delta\omega=0$ linia nutacyjna jest nieskończenie wąska przy $\omega=\omega_{n1}$.

Dla próbek spolaryzowanych osobliwości linii nutacyjnych mają postać ostrych pików, podczas gdy osobliwość ν_{n3} dla proszku ma kształt "ramienia" (Rys. 2.10). Określenie położenia tej osobliwości przy rzeczywistej szerokości linii NQR dla małych η praktycznie nie jest możliwe. Nawet dla dużych wartości $\eta \geq 0.3$ osobliwość ta jest określana eksperymentalnie z wielką niepewnością. Ostre szczyty wszystkich trzech osobliwości widma nutacyjnego próbki spolaryzowanej można określić z dużą dokładnością. Osobliwości ν_{n2} i ν_{n3} są dobrze widoczne nawet dla małych η . Pozwala to określić parametr asymetrii w przekroju $\nu_2=0$ dwuwymiarowego widma nutacyjnego w następujący sposób:

$$\eta = \frac{3(\nu_{n3} - \nu_{n2})}{\nu_{n3} + \nu_{n2}} \quad (2.3)$$

Sposób pomiaru η ze zmianą orientacji spolaryzowanej próbki wewnątrz cewki i pomiaru amplitudy sygnału echa, zaproponowano w pracy [108]. Sposób ten charakteryzuje się małą dokładnością i występowaniem artefaktów. Rejestracja zależności kątowej intensywności sygnału echa wymaga skomplikowanego eksperymentu ze zmianą kąta θ orientacji próbki.



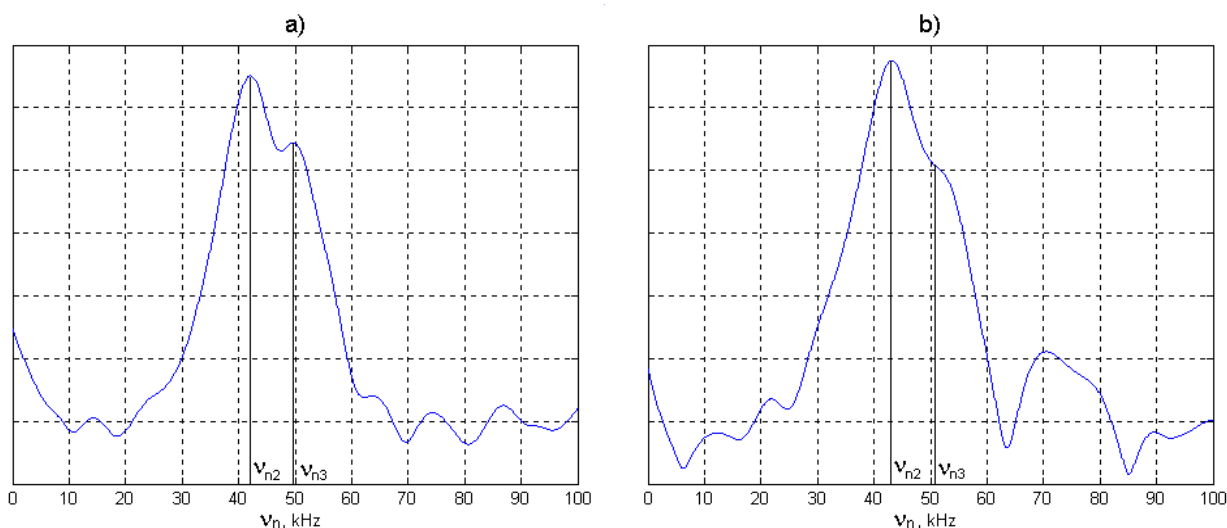
Rys. 2.10. Jednowymiarowe nutacyjne widmo NQR w przekroju $\nu_2=0$ przy $\eta=0.1$ dla izotropowego proszku (a) i dla proszku zorientowanego (c).

Utrwalenie orientacji atomów w silnym polu magnetycznym dla szkieł chalcogenidkowych składających z As, Se, Te, Sb na etapie krzepnięcia w próżniowej ampułce kwarcowej prowadzi do uporządkowania nie tylko atomów rezonansowych (As) ale również atomów otaczających (Se, Te, Sb), mających nawet większe wartości podatności magnetycznej niż u As. Może to prowadzić do zawężenia linii NQR.

W pracy [67] przed polaryzacją próbka została nagrzana w rurze kwarcowej do temperatury 200°C oraz w stanie stopionym została umieszczona w szczelinie elektromagnesu w polu $B_0 = 2.35\text{ T}$ dla polaryzacji. Czas utrzymania tej próbki w polu magnetycznym wyniósł 30 minut i w trakcie tego próbka polaryzowała się i zestalała.

Na jednowymiarowym widmie nutacyjnym spolaryzowanej próbki (Rys.2.11), widoczne są osobliwości częstotliwości ν_{n2} i ν_{n3} zgodnie z teorią [107] w postaci wyraźnych pików. Widma nutacyjne próbek spolaryzowanych w idealnym przypadku, zgodnie z pracą [107], zajmują pasmo częstotliwości od ν_{n2} do ν_{n3} , podczas gdy dla próbki niespolaryzowanej znajdują się one w zakresie od $\nu_{n1}=\nu_{n3}-\nu_{n2}$ do ν_{n3} .

Tak więc zaproponowana w pracach [67,107] metoda dwuwymiarowej nutacyjnej spektroskopii NQR próbek spolaryzowanych w celu określenia parametru asymetrii tensora EFG na jądrach ze spinem $I=3/2$ jest wydajna i może być z powodzeniem wykorzystywana w badaniach. Skuteczność tej metody jest tym większa im większe jest polaryzacyjne pole magnetyczne.



Rys. 2.11. Jednowymiarowe widmo nutacyjne NQR ^{75}As próbki spolaryzowanej (a) i niespolaryzowanej (b) As_2Se_3 (widmo absorpcji).

Rozdział 3

Wyniki badań i ich dyskusja

3.1. Eksperymentalna weryfikacja metod opracowanych w tej pracy

3.1.1. Rejestracja dwuwymiarowych interferogramów nutacyjnych za pomocą metody przypadkowego i adaptacyjnego próbkowania

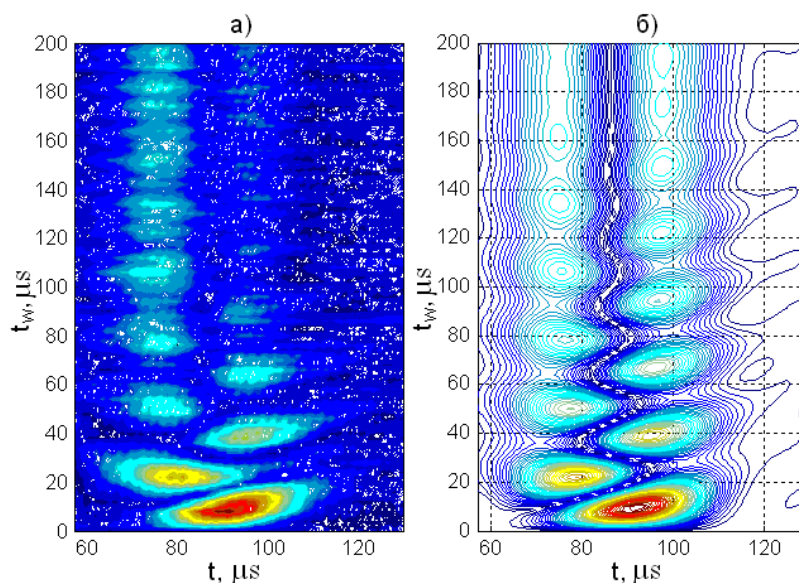
- **eksperymentalne sprawdzenie teorii sygnałów echa dla bardzo szerokich linii NQR**

Eksperymentalne sprawdzenie teorii sygnałów echa dla bardzo szerokich linii opracowanej w rozdziale 1.3 przeprowadzono na impulsowym spektrometrze NQR z transformacją Fouriera NQS-300 firmy MBS ELECTRONICS z wykorzystaniem zmodyfikowanej sekwencji dwu-impulsowej echa spinowego Hahna. Czas trwania pierwszego impulsu t_w zmieniał się w zakresie od 0 do 400 μs , czas trwania impulsu ogniskującego ponownie t_w' pozostawał bez zmian i równał się czasowi trwania impulsu π , a po zmierzeniu sygnału echa włączał się impuls kompensujący t_{wk} , którego czas trwania zmieniał się jednocześnie z czasem trwania pierwszego impulsu tak, że $t_w+t_{wk}=\text{const}$, dla stałego nagrzewania próbki w trakcie eksperymentu. Szerokość widma wzbudzającej sekwencji impulsowej wynosiła około 100 kHz. Parametry pomiaru nutacyjnego NQR przy użyciu zmodyfikowanej sekwencji echa Hahna dla badanych związków przedstawione w Tabeli 3.1. Pomiary przeprowadzono w temperaturze ciekłego azotu 77 K, badany związek zajmował 1/3 długości cewki w.cz. i był umieszczony w jej środku.

Tabela 3.1. Parametry pomiaru nutacyjnego NQR ($T=77K$) przy użyciu zmodyfikowanej sekwencji echa Hahna

Związek	2,6 – dichloropurine	(As ₂ Se ₃) _{0.7} (GeSe ₂) _{0.3}
Parametry	ribonucleoside	
Częstotliwość spektrometru ν_0 , MHz	35,39	60,6
Δt_w , μs	2	4
τ_1 , μs	70	60
$t_w'(\pi)$, μs	14	10
τ_2 , μs	1000	1000
czas repetycji (Tr, ms)	150	150
Liczba akumulacji	1000	2000
filtr NCz, kHz	30	30
Szerokość widma $\Delta\nu_0$, MHz	$\approx 0,114$	≈ 6 (2 linii)
η	0,18	0,13

Na Rys. 3.1a pokazano dwuwymiarowy interferogram nutacyjny echa NQR ³⁵Cl w proszku 2,6 - dichloropuryny ribonucleoside w temperaturze $T=77$ K oraz dwuwymiarowy sygnał echa nutacyjnego symulowany przy użyciu wyrażenia (1.97) i formalnego uwzględnienia relaksacji (Rys. 3.1b). Czas istniejący t liczony jest od końca impulsu π .



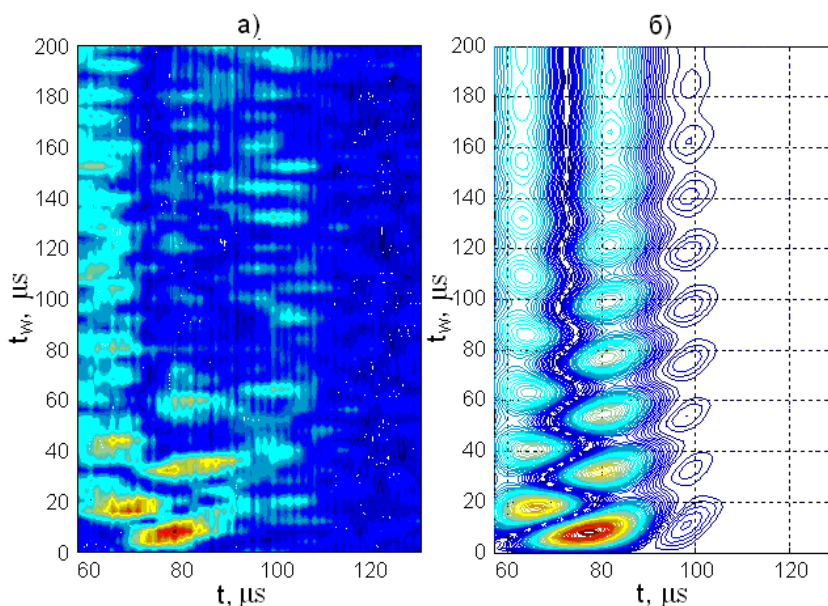
Rys. 3.1. Topogram bezwzględnej wartości dwuwymiarowego sygnału ³⁵Cl NQR w 2,6 - dichloropuryny ribonucleoside (a) i symulacja (b).

Rys. 3.2a ilustruje dwuwymiarowy sygnał nutacyjny ^{75}As NQR od chalcogenidkowego półprzewodnika szklanego o składzie $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.7}(\text{GeSe}_2)_{0.3}$ w temperaturze $T=77\text{ K}$ (dwie nakładające się linie o szerokości $\approx 6\text{ MHz}$ każda) oraz symulację sygnału dwuwymiarowego (Rys. 3.2b).

Uzyskane wyniki pokazują dobrą zgodność pomiędzy eksperymentem i teorią sygnałów echa NQR w strukturach nieuporządkowanych.

➤ próbkowanie nieregularne

Dwuwymiarowy eksperyment nutacyjny z wykorzystaniem próbkowania nieregularnego [96] został przeprowadzony na impulsowym spektrometrze NQR. Zbadane zostały próbki KClO_3 , $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$, $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ i 2,6-dichlororybonukleozyd. Pomiarów zostały wykonane w temperaturze ciekłego azotu ($T=77\text{K}$) na jądrach chloru ^{35}Cl . Do pomiarów użyto jedno- i dwuimpulsowej sekwencji impulsów. Czas trwania impulsu $\pi/2$ niezależnie od związku wynosił $4\ \mu\text{s}$, przerwa między impulsami w sekwencji spin-echo – $70\ \mu\text{s}$, czas repetycji 100-200 ms, inkrementacja pomiędzy seriami impulsów była 0,4-1,6 μs , liczba akumulacji 500-1000, filtr dolnoprzepustowy odbiornika – 30 kHz. Dwuwymiarowy eksperyment nutacyjny trwał w różnych wersjach od 3 do 17 godzin.

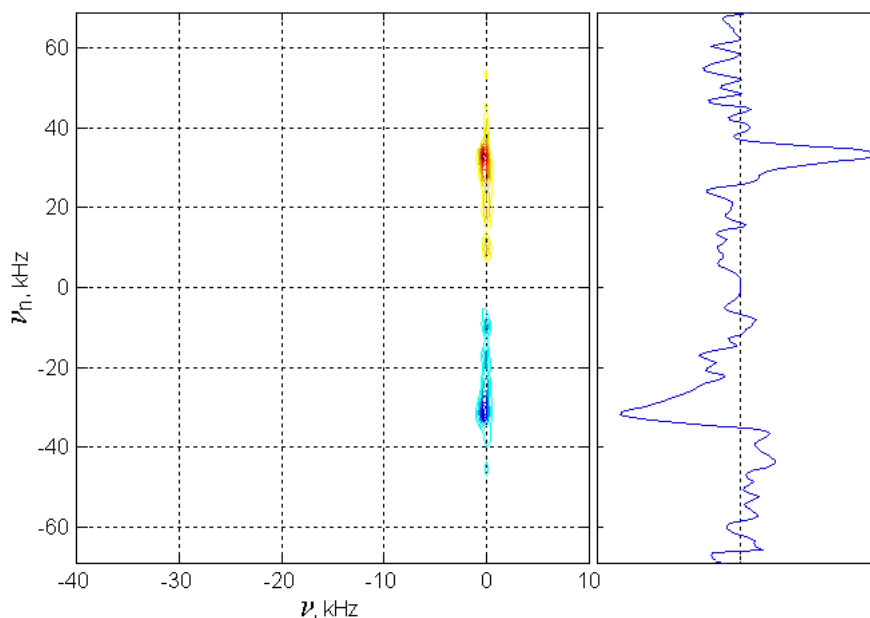


Rys.3.2. Wartość bezwzględna dwuwymiarowego sygnału nutacyjnego ^{75}As NQR od szklanego półprzewodnika chalcogenidkowego $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.7}(\text{GeSe}_2)_{0.3}$ (a) i symulacja (b).

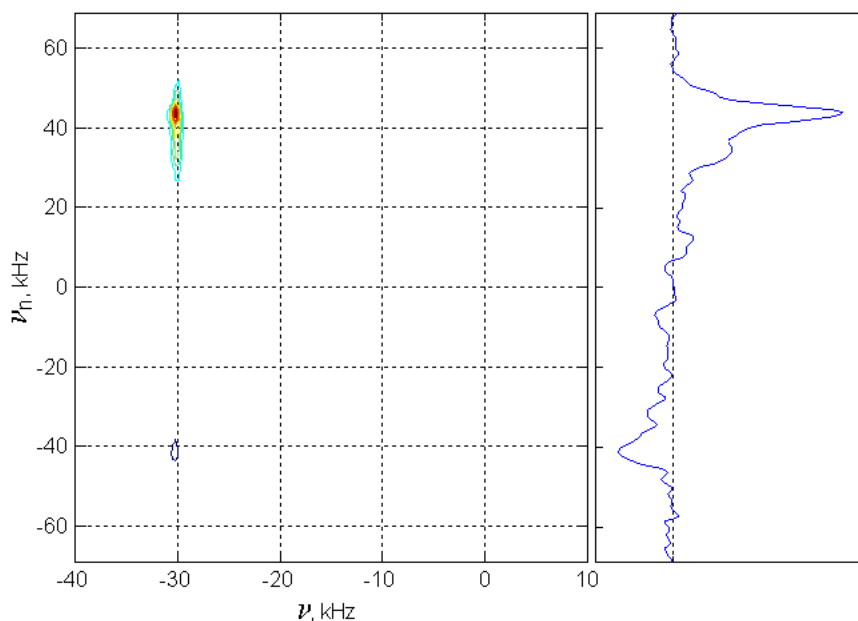
Do eksperymentów z nierównoodległymi pobieraniem sekwencji czasu trwania t_w pobierano je przy użyciu standardowych narzędzi w komputerze i kopiowano w formie tabeli do spektrometru. Później te same wartości czasów wykorzystywano do

wykonywania transformacji Fouriera. Maksymalny czas trwania impulsu nutacyjnego t_w był równy 400 μs .

Weryfikacja możliwości korekcji fazy dwuwymiarowych widm nutacyjnych oraz usuwanie sygnałów o zerowej częstotliwości, niezawierających przydatnych informacji, zostało wykonane dla wąskich i szerokich linii $^{35}\text{Cl-NQR}$ z różnymi parametrami asymetrii. Na Rys. 3.3. jest pokazane dwuwymiarowe widmo absorpcyjne nutacyjnego NQR i jedna z osi przekroju poprzecznego KClO_3 ($\eta=0$) przy częstotliwości 28,9541 MHz. Korekta linii bazowej i druga transformacja Fouriera (dla t_w) pozwoliły całkowicie pozbyć się linii w $\nu=\nu_n=0$, a kolejne korekty fazy, wykonane wyłącznie w kierunku częstotliwości ν , nie zniekształciły sygnału absorpcji. Rys. 3.4 ilustruje zmiany częstotliwości linii nutacyjnej ν i ν_n oraz zmiany intensywności widma właściwego oraz lustrzanego w przypadku eksperymentu z odstrojeniem od częstotliwości rezonansowej.

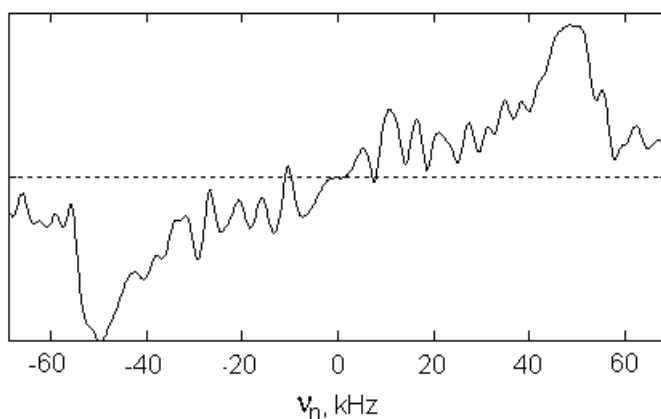


Rys. 3.3. Dwuwymiarowe widmo nutacyjne $^{35}\text{Cl-NQR}$ dla KClO_3 przy $\Delta\nu=0$ kHz, $\gamma B_1/2\pi=45$ kHz (wykonano FFT dwustu punktów, równomiernie rozłożonych w przedziale $t_w=0-320$ μs).



Rys. 3.4. Dwuwymiarowe widmo nutacyjne $^{35}\text{Cl-NQR}$ dla KClO_3 przy $\Delta\nu=30$ kHz, $\gamma B_1/2\pi=45$ kHz (wykonano FFT dwustu punktów, równomiernie rozłożonych w przedziale $t_w=0-320$ μs). Linie częstotliwości zerowej wyeliminowano za pomocą korekty linii bazowej dla t_w przed wykonaniem transformacji Fouriera.

Rys. 3.5. przedstawia dwuwymiarowe widmo nutacyjne $^{35}\text{Cl-NQR}$ próbki proszku $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ przy częstotliwości $\nu=38.19$ MHz. Wzdłuż częstotliwości ν wykonano FFT, a wzdłuż częstotliwości ν_n transformację Fouriera, którą przeprowadzono za pomocą numerycznego całkowania.

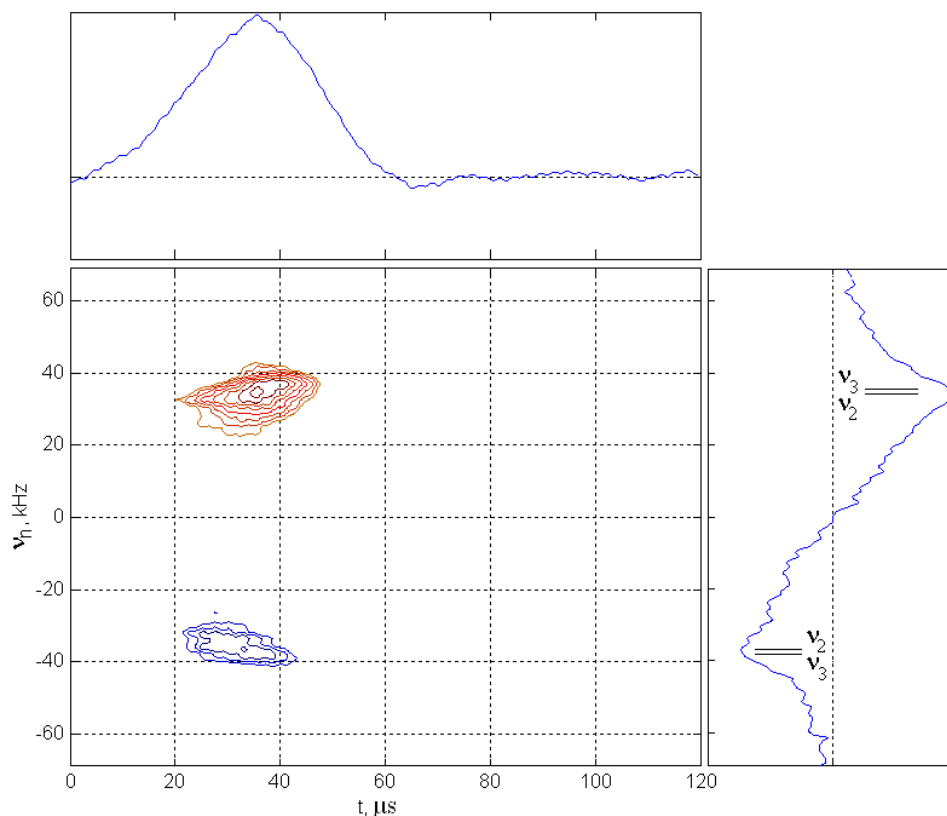


Rys. 3.5. Dwuwymiarowe widmo nutacyjne $^{35}\text{Cl-NQR}$ dla $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ przy częstotliwości $\nu=38.19$ MHz (200 punktów t_w równorozłożonych w przedziale $t_w=0-320$ μs).

W przypadku szerokiej linii $^{35}\text{Cl-NQR}$, np. 2,6-dichlororybonukleozydu (szerokość połówkowa $\delta\nu=114$ kHz), dla dwuwymiarowego eksperymentu nutacyjnego użyto

dwuimpulsowej sekwencji spin-echo. Tutaj, w celu wyznaczenia częstotliwości charakterystycznych widma nutacyjnego wygodniej jest nie wykonywać FFT w kierunku t , lecz ograniczyć się do nutacyjnego spektrogramu echa spinowego (Rys. 3.6). Czas t jest liczony od początku rejestracji sygnału echa. Metody korekty linii bazowej i fazy echa sygnału powinny być wykorzystane.

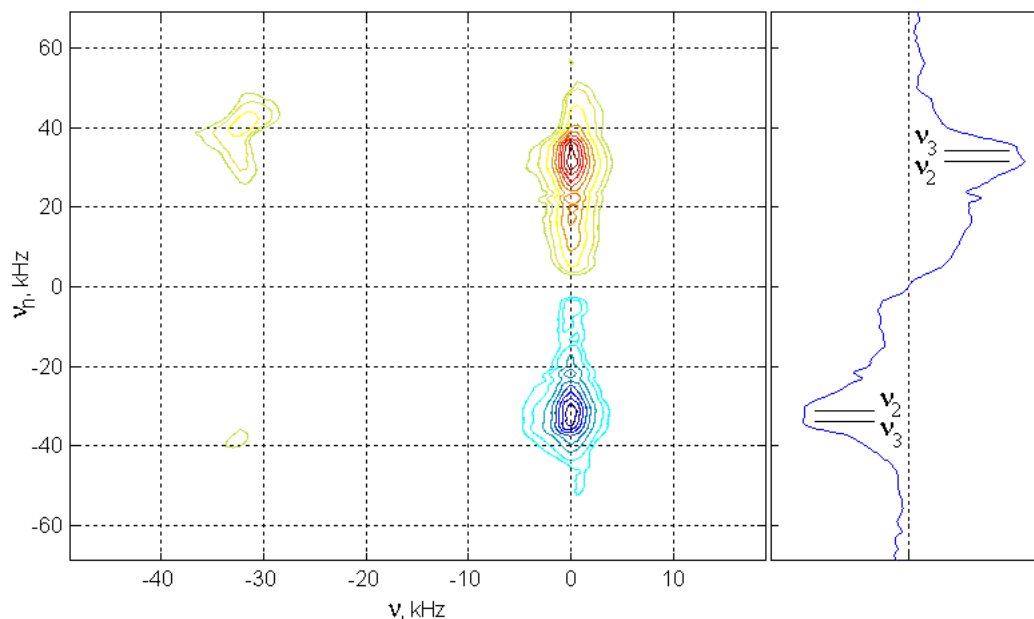
Na Rys. 3.7, 3.8 i 3.9 pokazano eksperymentalne dwuwymiarowe widma nutacyjne $^{35}\text{Cl-NQR}$ próbki proszkowej $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$, uzyskane odpowiednio przy wykorzystaniu równomiernego pobierania próbek i FFT (500 punktów w przedziale $t_w=0-400 \mu\text{s}$), równoodległego próbkowania i równomiernego całkowania numerycznego (32 punkty w przedziale $t_w=0-400 \mu\text{s}$) oraz przypadkowego próbkowania z rozkładem normalnym (32 punkty w przedziale $t_w=0-400 \mu\text{s}$). Na pierwszych dwóch rysunkach są dobrze widoczne widma nutacyjne (i lustrzane) również drugiej linii NQR w próbce (36,740 MHz), która jest w odległości $\Delta\nu=32 \text{ kHz}$ od częstotliwości rezonansowej. Widmo nutacyjne na Rys.3.8. jest zakłócone z powodu niespełnienia kryterium Nyquista, natomiast widmo na Rys. 3.9 uzyskane z tej samej liczby punktów przedstawione jest prawidłowo.



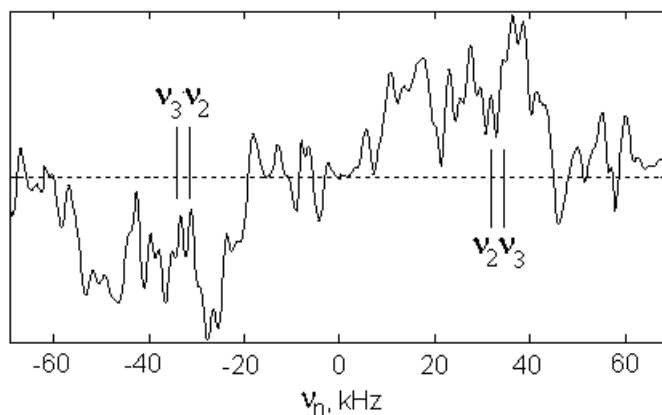
Rys. 3.6. Dwuwymiarowe widmo nutacyjne echa $^{35}\text{Cl-NQR}$ dla 2,6- dichloropurine ribonucleoside przy $\nu = 35.39 \text{ MHz}$, $\gamma B_1/2\pi=45 \text{ kHz}$ (wykonano FFT dwustu punktów, równomiernie rozłożonych z krokiem $\Delta t_w=2 \mu\text{s}$), $\eta=0.18$ [109].

Obecność artefaktów jest bardziej związana z nierównymi odległościami pomiędzy punktami niż z niedokładnością całkowania. Ta sama metoda numerycznego całkowania daje dobre widmo eksperymentalne z równoodległym próbkowaniem i pewne artefakty dla przypadkowego próbkowania. Numeryczne całkowanie próbkowania przypadkowego zestawu danych nie pozwala na uzyskanie widma bez artefaktów. Dobre wyniki z minimum artefaktów można uzyskać tylko w przypadku nadmiernego próbkowania [99], gdy średnia względna gęstość punktów pomiarowych w próbce $n/(t_w \max sw_n) > 1$, gdzie n – liczba punktów, sw_n – szerokość widma nutacyjnego. Zwiększenie częstotliwości drgań interferogramu nutacyjnego wraz ze wzrostem amplitudy w.c.z. lub obecność odstrojenia od rezonansu prowadzi do zmniejszenia dokładności całkowania numerycznego, a tym samym do zwiększenia poziomu artefaktów.

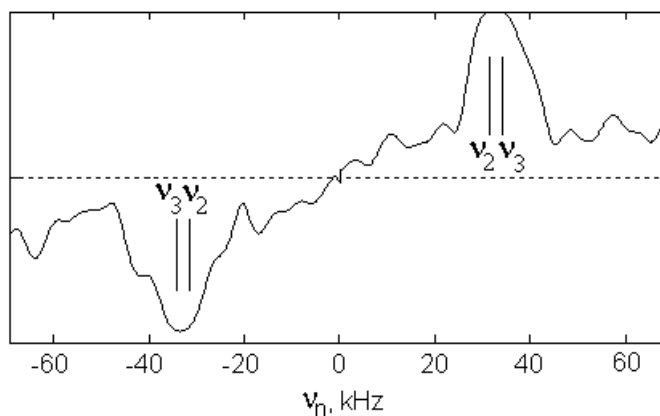
Tak więc, metoda próbkowania nierównoodległego została po raz pierwszy użyta w spektroskopii nutacyjnej NQR, gdzie widma mają charakterystyczne osobliwości w postaci „ramienia”. Otrzymane wyniki pokazują, że metoda przypadkowego próbkowania pozwala zmniejszyć czas trwania dwuwymiarowego eksperymentu nutacyjnego oraz przy tej samej liczbie punktów pomiarowych polepszyć rozdzielczość osobliwości widma.



Rys. 3.7. Dwuwymiarowe widmo nutacyjne $^{35}\text{Cl-NQR}$ dla $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ przy $\nu = 36.7715 \text{ MHz}$, $\gamma B_1/2\pi = 45 \text{ kHz}$, $\eta = 0.23$ (wykonano FFT 500 punktów, równomiernie rozłożonych w przedziale $t_w = 0-400 \mu\text{s}$).



Rys. 3.8. Dwuwymiarowe widmo nutacyjne ^{35}Cl -NQR dla $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ przy $\nu = 36.7715$ MHz, $\gamma B_1/2\pi = 45$ kHz, $\eta = 0.23$ (wykonano numeryczne całkowanie 32 punktów, równo rozłożonych w przedziale $t_w = 0-400$ μs).



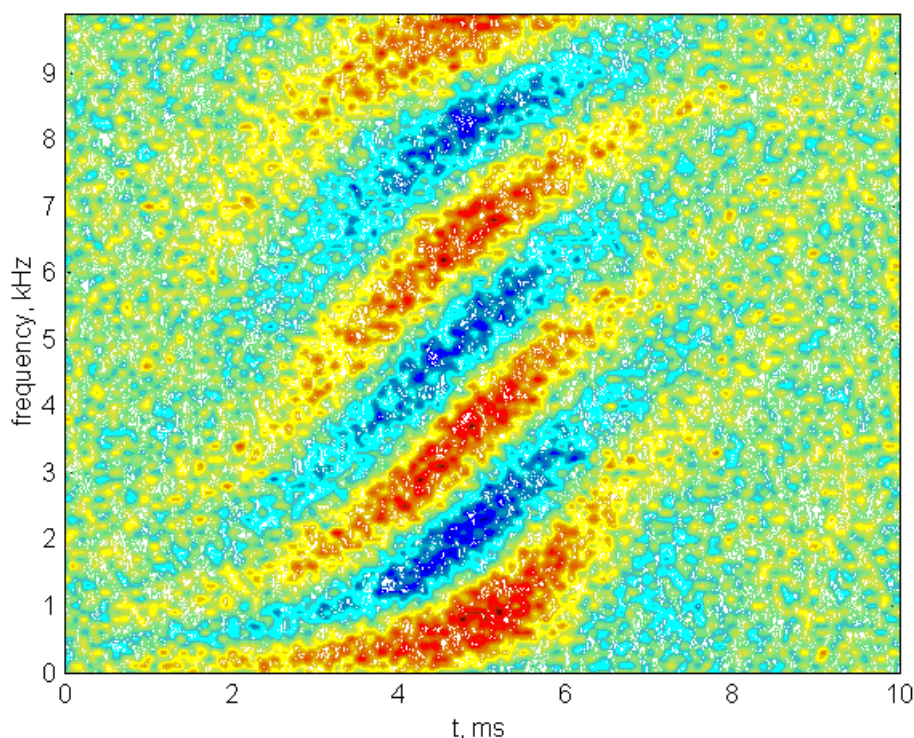
Rys. 3.9. Dwuwymiarowe widmo nutacyjne ^{35}Cl -NQR dla $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ przy $\nu = 36.7715$ MHz, $\gamma B_1/2\pi = 45$ kHz, $\eta = 0.23$ (wykonano numeryczne całkowanie 32 punktów, rozproszonych zgodnie z rozkładem normalnym ze średnią $\mu = 0$, i odchyleniem standardowym $\sigma = 100$ ms w przedziale $t_w = 0-400$ μ).

3.1.2. Badanie metody niecyklicznej fazy geometrycznej w dwuwymiarowej nutacyjnej spektroskopii NQR

Badania eksperymentalne [84,86] niecyklicznej fazy geometrycznej sygnałów NQR na jądrach ^{14}N zostały przeprowadzone na impulsowym spektrometrze NQR Tecmag Apollo z oprogramowaniem NTNMR. Pomiar przeprowadzono przy użyciu próbki NaNO_2 w postaci proszku w temperaturze pokojowej na częstotliwości rezonansowej 4,6437 MHz. Czas trwania impulsu $\pi/2$ w pomiarach na jądrach ^{14}N wynosił około 15 μs , odległość pomiędzy impulsami $\tau = 3$ ms, liczba akumulacji $N = 100$. Fazy sygnałów echa

spinowego były wyznaczone w czasie analizy za pomocą znanego algorytmu korekcji automatycznej fazy po transformacji Fouriera. Następnie faza ta była przekształcona w monotonicznie rosnącą funkcję za pomocą procedury unwrap w programie Matlab 7.0. Diagramy czasowe używanych sekwencji impulsowych pokazano na *Rys. 1.15* i na *Rys. 1.16* w rozdziale 1.3.1.4. W eksperymencie zmieniała się częstotliwość uzupełnienia i czas trwania impulsu nierezonansowego t_w . Pomiary NQR na jądrach ^{35}Cl przeprowadzono na próbce w postaci proszku KClO_3 w temperaturze pokojowej (częstotliwość rezonansowa 28.116 MHz).

Rys. 3.10 pokazuje zależność części rzeczywistej sygnału echa spinowego w próbce proszku NaNO_2 od częstotliwości odstrojenia impulsu nierezonansowego 2π (stałego czasu trwania) według schematu eksperymentalnego przedstawionego na *Rys. 2.8* w rozdziale 2.3.



Rys. 3.10. Zależność części rzeczywistej sygnału echa spinowego od odstrojenia częstotliwości impulsu 2π w proszku NaNO_2 (*Rys. 2.8* rozdział 2.3).

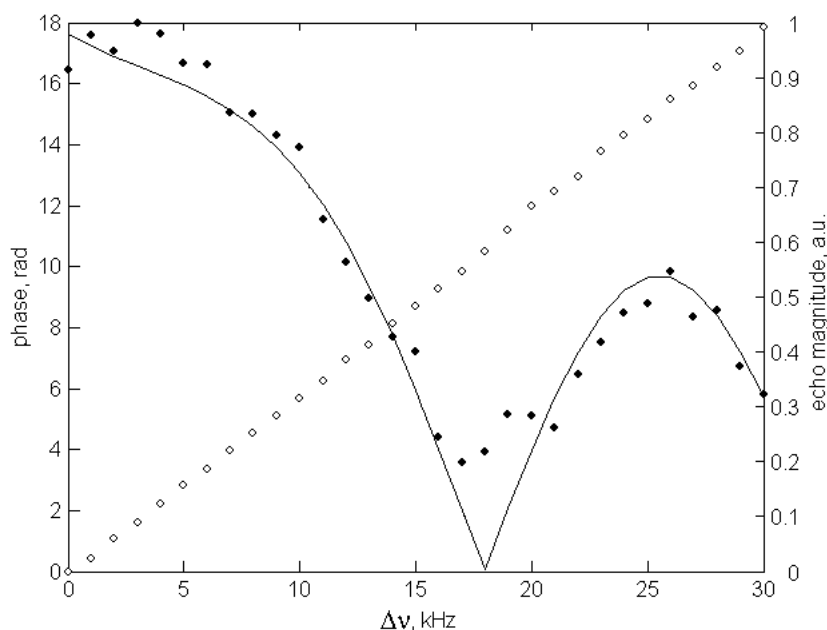
Eksperyment według schematu przedstawionego na *Rys. 2.8* w rozdziale 2.3 dla przypadku dwupoziomowego zdegenerowanego układu NQR na jądrach ze spinem $I=3/2$ przeprowadzono na jądrach ^{35}Cl w proszku KClO_3 (*Rys. 3.11*). Zgodnie z

przewidywaniami, obserwuje się tutaj zależność liniową fazy geometrycznej od odstrojenia częstotliwości.

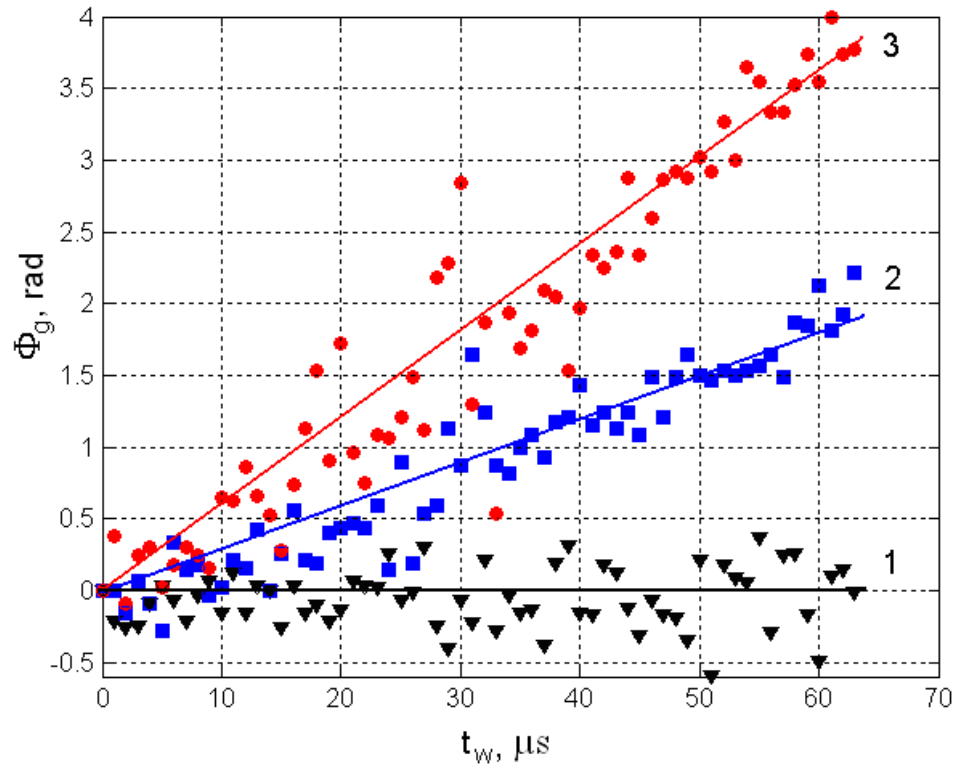
Rys. 3.12 przedstawia zależności fazy geometrycznej sygnałów w eksperymencie z echem (Rys. 1.16 rozdział 1.3) dla różnego odstrojenia częstotliwości spektrometru od rezonansu. Linie ciągłe pokazują odpowiednie symulacje przeprowadzone dla proszku. Uśrednianie faz w proszku prowadzi do tego, że zależność Φ_g od t_w dla różnego odstrojenia częstotliwości jest liniowa. W eksperymencie tym pomiar sygnału jest zsynchronizowany z końcem impulsu rezonansowego π , dlatego zapisana jest tu nie faza pełna, a faza geometryczna.

Podobne wyniki uzyskano w eksperymencie z echem na jądrami ze spinem $I=3/2$. Odpowiadające zależności eksperymentalne dla NQR ^{35}Cl i symulacje pokazano na Rys.3.13.

W eksperymencie odpowiadającym Rys. 1.15 w rozdziale 1.3 z synchronizacją pomiarów z końcem impulsu t_w , rejestrowana jest nie faza geometryczna, a faza całkowita Φ_t . W odniesieniu do pojedynczego krystalitu, faza ta przy $\Delta\nu=0$ ze zmianą czasu trwania impulsu w.c.z. o częstotliwości nutacji ω_n skokowo zmienia się od 0 do 2π . W proszku obserwuje się fazę Φ_t (przy $\Delta\nu=0$ faza dynamiczna jest nieobecna i $\Phi_t = \Phi_g$), uśredniona po wszystkich kątach orientacji (θ i φ) poszczególnych krystalitów (po wszystkich częstotliwościach nutacji).

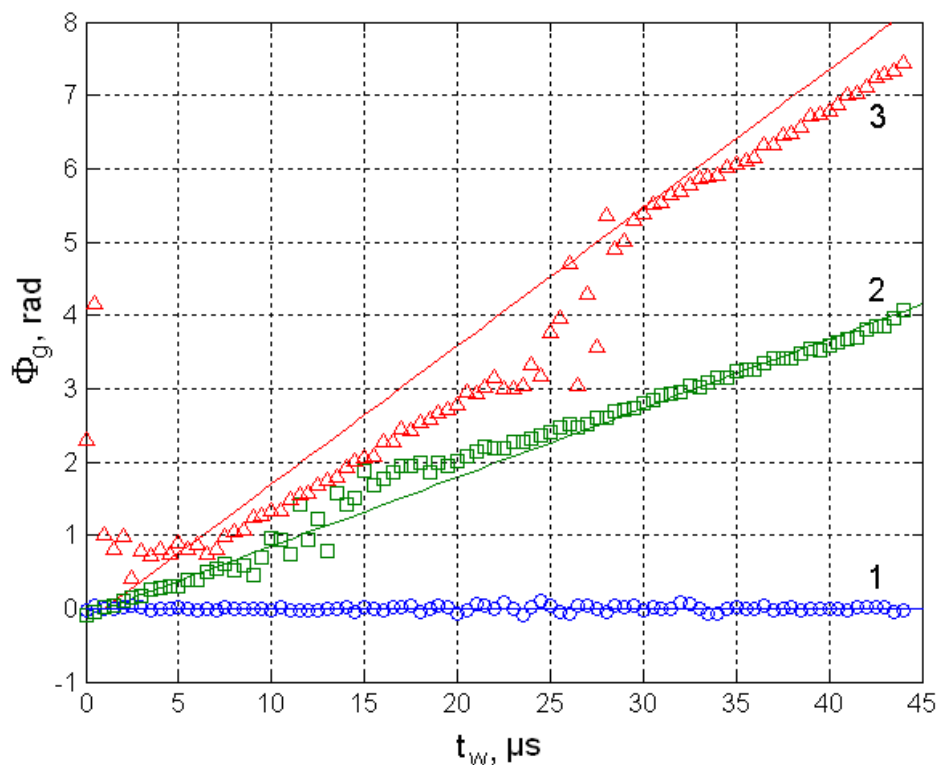


Rys. 3.11. Zależności fazy geometrycznej i amplitudy echa od odstrojenia częstotliwości dla KClO_3 w eksperymencie według schematu przedstawionego na Rys. 1.16, rozdział 1.3



Rys. 3.12. Zależność fazy sygnału echa NQR ^{14}N dla NaNO_2 , w eksperymencie zgodnie z Rys. 1.16, rozdział 1.3, od czasu trwania impulsu nierezonansowego t_w dla $\Delta\nu = 0$ kHz (1), 5 kHz (2) i 10 kHz (3), linia ciągła - symulacja.

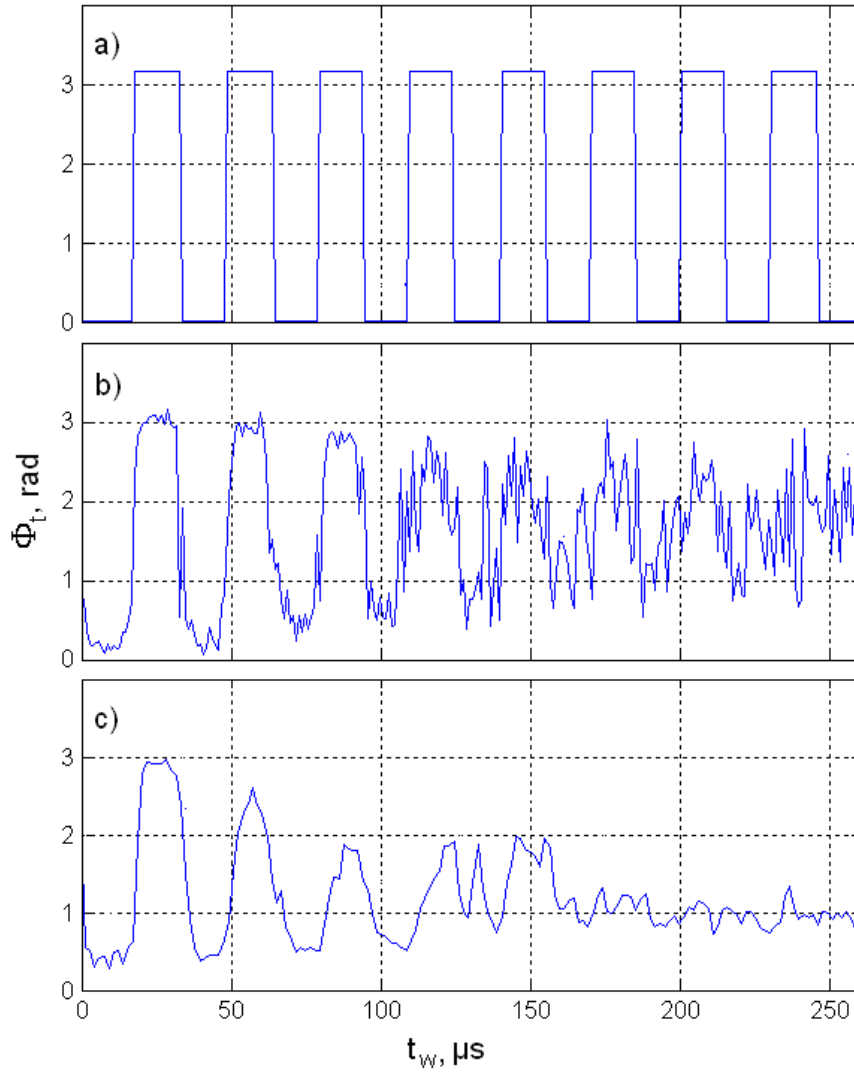
Rys. 3.14 i Rys. 3.15 przedstawiają zmiany fazy pełnej (całkowitej) Φ_t ze zmianą czasu trwania impulsu t_w w eksperymencie nutacyjnym z jednym impulsem w.cz. dla przypadków $\Delta\nu=0$ kHz (Rys. 3.14) i $\Delta\nu=30$ kHz (Rys. 3.15). Tłumienie amplitudy oscylacji fazy Φ_t spowodowane jest tłumieniem amplitudy sygnału w eksperymencie nutacyjnym w proszku. Należy zauważyć, że dla $\Delta\nu=0$ symulacja zależności $\Phi_t(t_w)$, nawet przy formalnym uwzględnieniu relaksacji, nie prowadzi do tłumienia amplitudy oscylacji fazy (Rys. 3.14a). Tłumienie takie występuje tylko podczas dodawania do fazy pojedynczego krystalitu $\Phi_{ii}(t_w)$ w czasie symulacji normalnego przypadkowego szumu (Rys. 3.14b). W związku z tym istnieje powód aby sądzić, że zmniejszenie amplitudy drgań fazy z czasem t_w nie będzie tak szybkie jak spadek amplitudy sygnału w eksperymencie nutacyjnym, ponieważ wydaje się, że faza ta będzie mniej podatna na wpływy procesów relaksacji. Pozwoli to polepszyć rozdzielczość osłabiwości częstotliwości w widmie nutacyjnym $\Phi_{ii}(\omega_n)$, uzyskanym po transformacji Fouriera funkcji $\Phi_{ii}(t_w)$, a tym samym zwiększyć dokładność wyznaczenia parametru asymetrii η dla jąder ze spinem $I=3/2$ z eksperymentu nutacji.



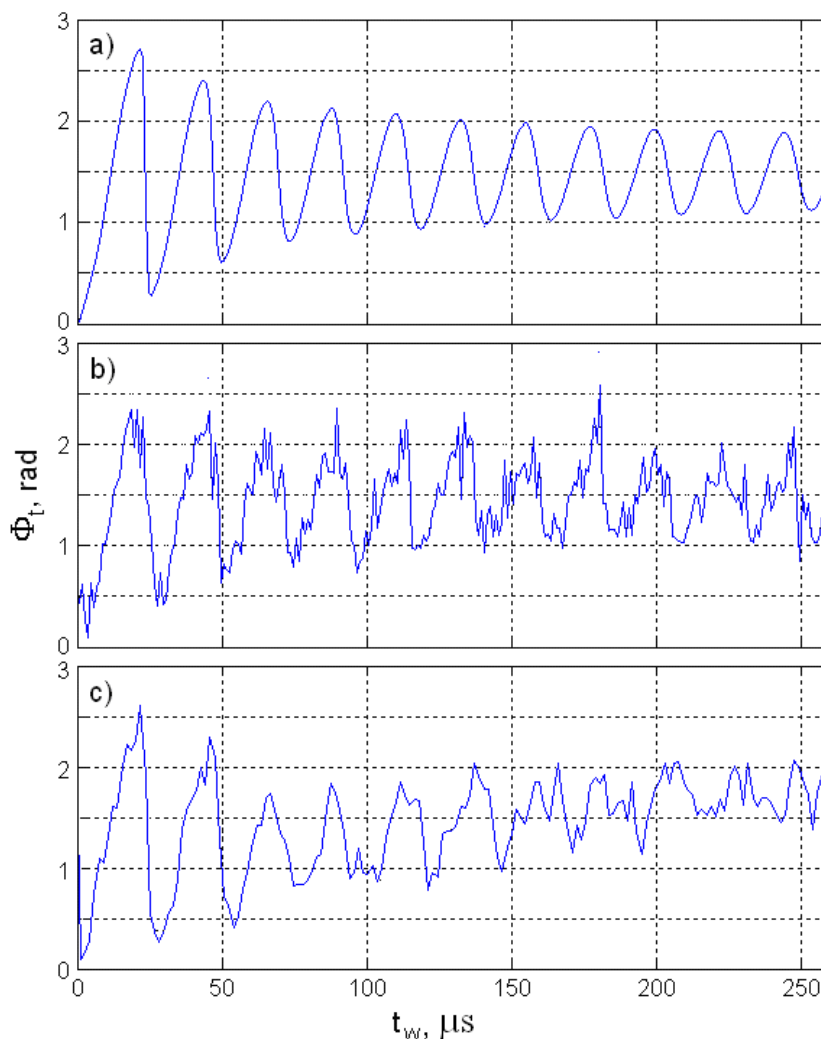
Rys. 3.13. Zależność fazy sygnału echa NQR ^{35}Cl dla KClO_3 od czasu trwania impulsu nierezonansowego t_w w ramach eksperymentu przedstawionego na Rys. 1.20, rozdział 1.3, dla $\Delta\nu = 0$ kHz (1), 15 kHz (2) i 30 kHz (3). Linia ciągła - symulacja.

Oscylacja fazy $\Phi_{ii}(t_w)$ w proszku nie jest harmoniczna, z tego powodu widmo $\Phi_{ii}(\omega_n)$ będzie zawierać harmoniki częstotliwości nutacyjnych ω_n .

Zatem teoria przedstawiona w rozdziale 1.3 oraz przeprowadzone symulacje uzależnienia fazy sygnałów od czasów trwania impulsów nierezonansowych są zgodne z eksperymentem dla próbek w postaci proszku. Uzyskanie informacji strukturalnej za pomocą jąder kwadrupolowych w ciałach stałych może być spełnione poprzez rejestrację położenia osobliwości częstotliwości kształtu linii widma NQR uzyskanego z zależności fazy sygnału indukcji od czasu trwania impulsu w.c.. Używanie fazy sygnałów w spektroskopii pozwoli zwiększyć rozdzielczość widm przy rozwiązywaniu różnych problemów. Strata koherencji sygnału, z powodu akumulacji dowolnych faz geometrycznych, wywołanej przez różne czynniki, może być uznana za nowy mechanizm relaksacji, który należy uwzględnić w eksperymentach NMR i NQR.



Rys. 3.14. Zmiana fazy pełnej w eksperymencie nutacyjnym NQR ^{35}Cl z jednym impulsem w.cz. dla $\Delta\nu=0$ kHz dla proszku KClO_3 : a - symulacja dla idealnego sygnału, b - symulacja z formalnym uwzględnieniem relaksacji i dodaniem normalnego szumu, c – zależność eksperymentalna.



Rys. 3.15. Zmiana fazy pełnej w eksperymencie nutacyjnym NQR ^{35}Cl z jednym impulsem w.cz. dla $\Delta\nu = 30 \text{ kHz}$ w proszku KClO_3 : a - symulacja idealnego sygnału, b - symulacja z dodatkiem normalnego szumu, c – zależność eksperymentalna.

3.2. Badanie asymetrii tensora EFG w strukturach nieuporządkowanych

metodą NQR

3.2.1. Trójskładnikowe układy półprzewodnikowe Ge-As-Se i As-Sb-Se

Trójskładnikowe układy szkieł chalcogenidkowych zostały zbadane słabiej niż szkła dwuskładnikowe. W celu zwiększenia możliwości badania bliskiego otoczenia jąder za pomocą metody NQR zsyntetyzowany został skład, w którym zamiast atomu krzemu, który nie ma momentu kwadrupolowego, istnieje atom antymonu, na jądrach którego (^{121}Sb i ^{123}Sb) obserwuje się NQR. Szkła w takich układach występują w bardzo szerokim

zakresie tworzenia szkła o średniej liczbie koordynacyjnej, której wartość waha się od $\bar{r} = 2$ dla czystego selenu do $\bar{r} = 3.3$ dla związków o wysokim stężeniu As i Ge. Ponieważ selen jest głównym składnikiem tworzącym szkło w tych CSP, wygodnie jest rozpatrywać strukturę lokalną układu trójskładnikowego opartego na elementach strukturalnych odpowiadających układom podwójnym, Ge-Se i As-Se. Zgodnie z modelem formalnego otoczenia wartościowości, atomy z dużą liczbą elektronów tworzą podsieć anionów. Tak więc układy $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ opisane są wiązaniami Ge-Se i As-Se. W obszarze z dużą zawartością Se atomy Ge i As tworzą komórki strukturalne czworościenne i piramidalne, w których odpowiednio występują rozgałęzienia i tworzenie międzycząsteczkowych wiązań pomiędzy łańcuchami Se. Kiedy związek Ge-As-Se bogaty jest w atomy Se, związane z atomami Ge lub As, co sprzyja zwiększeniu \bar{r} , wydaje się, że towarzyszy temu powstawanie wiązań Ge-Ge i As-As. Prawdopodobnie występują wtedy efekty tworzenia się klastrów.

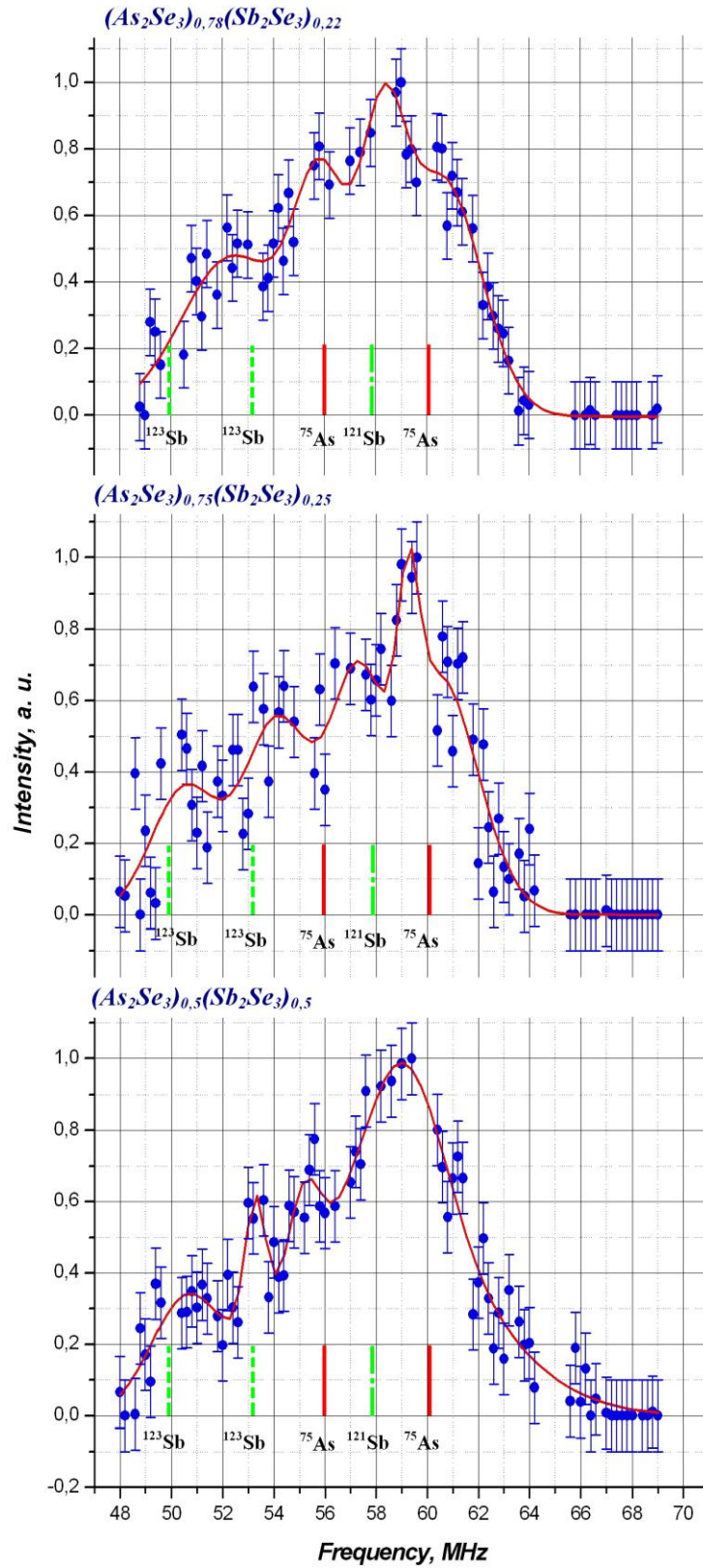
3.2.2. Widma NQR na jądрах ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb w szklistych półprzewodnikach chalcogenidkowych o różnym składzie

Do tej pory spektroskopia jądrowego rezonansu kwadrupolowego (NQR) nie była często stosowana do badania struktury ciał stałych, niemających uporządkowania [110-115]. Znacznie szerzej stosuje się w tym celu inną metodę spektroskopową - elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) [116]. Obie wymienione metody pozwalają otrzymać informacje o najbliższym otoczeniu oraz uporządkowaniu atomowym w szklistych ciałach stałych. Z tego powodu badanie szklistych chalcogenidów zarówno za pomocą NQR jak i EPR powinno umożliwić uzyskanie dodatkowej wiedzy na temat struktury elektronowej i porządku lokalnego w wyżej omówionych materiałach.

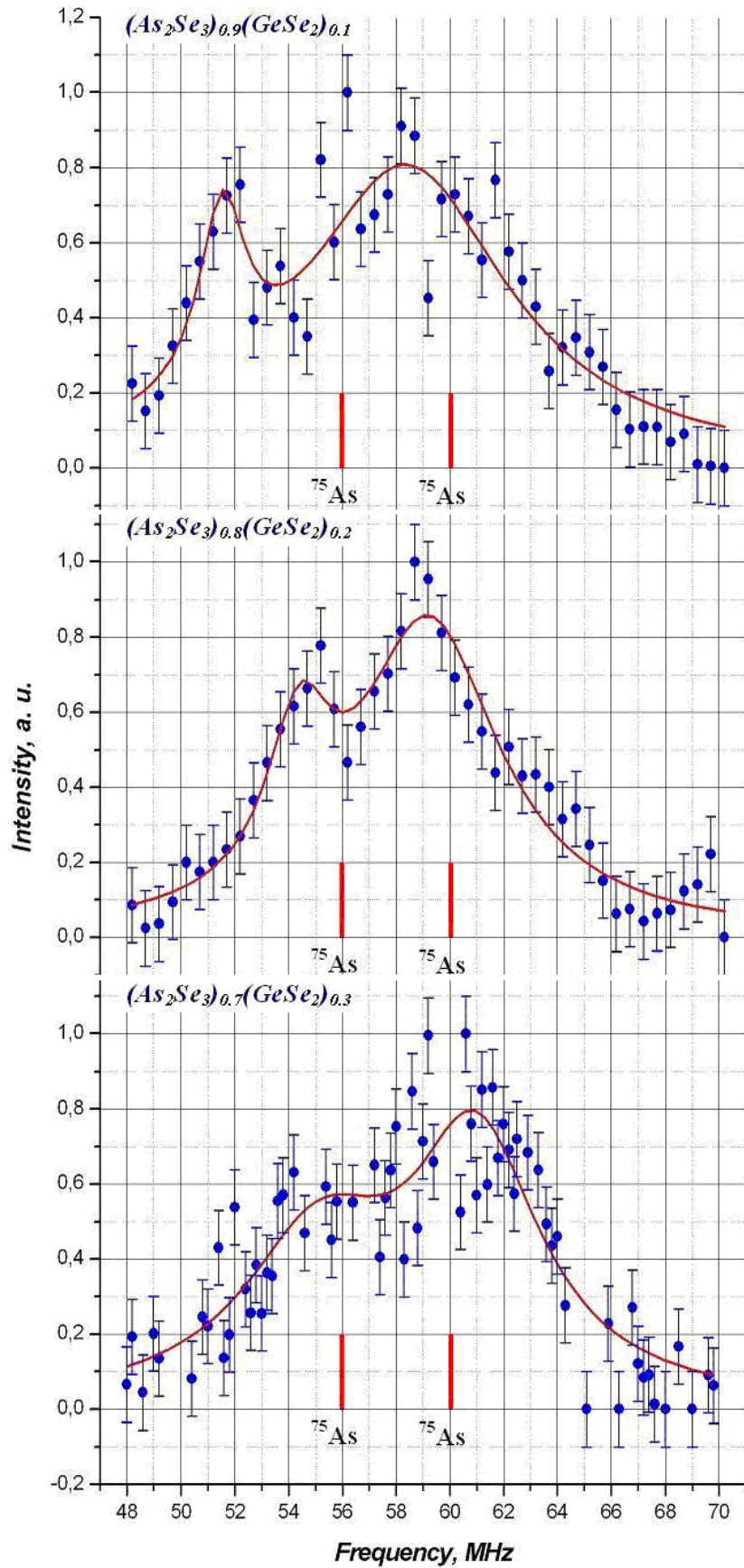
Częstotliwości NQR zostały zmierzone [117,118] w temperaturze ciekłego azotu (77K) na impulsowym spektrometrze NQR typu NQS-300 z transformacją Fouriera firmy MBC ELECTRONICS. Widma NQR ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb badanych związków otrzymano za pomocą impulsowej sekwencji echa spinowego Hahna. Czas trwania pierwszego impulsu wynosił 5 μs , odległość pomiędzy impulsami wynosiła 75 μs , czas powtarzania sekwencji impulsu był równy 150 ms. Zakres dyskretyzacji sygnału wynosił 0.1 μs . Liczba akumulacji równała się 1000. Bardzo szerokie linie widm NQR rejestrowano punkt po punkcie, z przestawianiem częstotliwości spektrometru z krokiem 200 kHz.

Charakterystyczną cechą półprzewodników szklistych są bardzo szerokie (około 20 MHz) widma NQR ^{75}As . Z powodu tego, że linie NQR dla wszystkich tych związków są bardzo szerokie, to impuls w.cz. spektrometru wzbudza tylko część spinów dających wkład do linii rezonansowej. Kształt sygnałów echa spinowego w tym przypadku, jest w znacznym stopniu zniekształcony, ponieważ zależy on od stosunku częstotliwości nutacyjnej ω_1 do szerokości wzbudzanej linii $\Delta\omega_0$, tj. $\omega_1/\Delta\omega_0$, jak również od kąta obrotu magnetyzacji monochromatycznej grupy spinów - $\omega_1 t_w$. Ponadto w tworzeniu echa uczestniczą nie tylko spiny, dla których częstotliwość rezonansowa $\omega_0 \approx \omega$, co może prowadzić do „rozdzielenia” sygnałów echa spinowego. Rekonstrukcję tych bardzo szerokich widm NQR przeprowadzono poprzez wykreślenie zależności całkowych intensywności sygnałów echa spinowego w zależności od częstotliwości pracy spektrometru. Intensywności całkowite sygnału w każdym punkcie zostały obliczone z wykorzystaniem zarówno rzeczywistych jak i urojonych składników sygnału.

Widma NQR ^{75}As od $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,78}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,22}$, $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,75}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,25}$ i $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$ (Rys. 3.16) zostały otrzymane po raz pierwszy. Średnia liczba koordynacyjna dla tych próbek ma tę samą wartość równą 2.4. Dla porównania, na Rys. 3.17 przedstawiono widma NQR ^{75}As otrzymane dla układu As-Ge-Se.

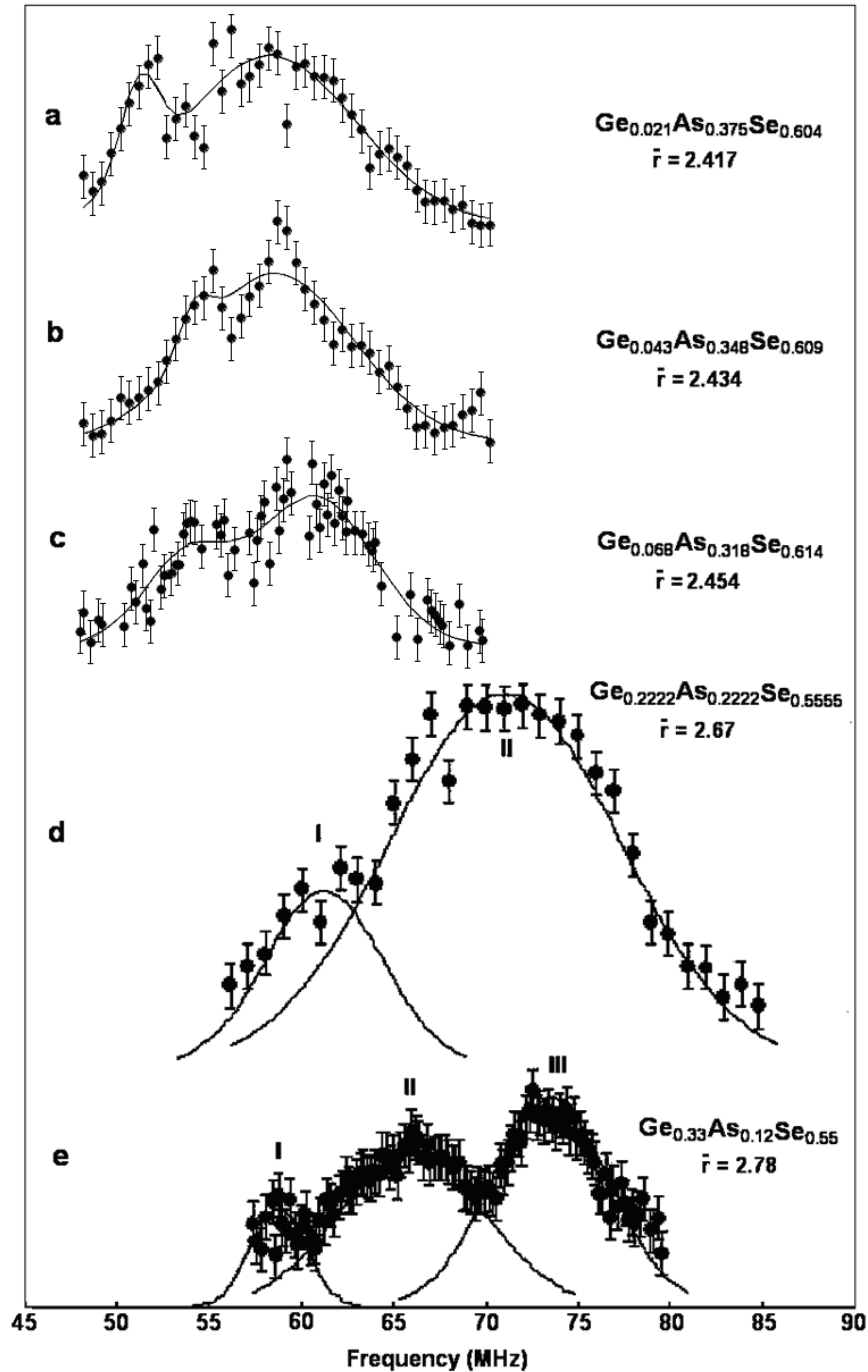


Rys 3.16. Widma NQR ^{75}As układu As-Sb-Se w temperaturze 77 K.



Rys. 3.17. Widma NQR ^{75}As układu Ge-As-Se w temperaturze 77 K.

W pracach [113,119] przedstawiono wyniki badań trzech próbek trójskładnikowego układu $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ za pomocą metody spektroskopii ^{75}As NQR. Otrzymane widma pokazano na Rys.3.18a, 3.18b i 3.18c. Dla porównania, na tym samym rysunku przedstawiono wyniki badań dwóch związków tego samego układu z pracy [114].



Rys. 3.18. Widma NQR ^{75}As układu Ge-As-Se.

Aby opisać strukturę ciał amorficznych stosowana jest zwykle średnia liczba koordynacyjna, która jest miarą bliskiego porządku. Średnia liczba koordynacyjna \bar{r} szkła układu Ge-As-Se ($\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$) została obliczona według wzoru [102]: $\bar{r} = 4x + 3y + 2(1 - x - y)$, gdzie liczby koordynacyjna dla Ge, As i Se wynoszą odpowiednio 4, 3 i 2.

Otrzymane eksperymentalne widma badanych szkieł pokazane są na rys. 3.18a, 3.18b i 3.18c. Na Rys. 3.18d i 3.18e dla porównania przedstawiono wyniki badań dwóch związków tego samego układu z pracy [114]. Z rysunku 3.18 wynika, że zmiana składu chemicznego szkieł systemu Ge-As-Se prowadzi do znacznych różnic w widmach NQR.

Przy badaniu tarcia wewnętrznego w szklach układu Ge-As-Se w zależności od średniej liczby koordynacyjnej \bar{r} w pracy [120] otrzymano wnioski, że ze wzrostem \bar{r} do wartości 2.27-2.56 możliwe jest przejście od struktury jednowymiarowej do dwuwymiarowej, podobnej do As_2Se_3 . Głównymi jednostkami strukturalnymi w badanych szklach są przy tym piramidalne bloki ($\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$). W widmach szkieł *a*, *b* i *c* wyraźne są dwa szczyty, które mogą wskazywać na to, że jednostki strukturalne As_2Se_3 tworzą elementy charakterystyczne dla struktury kryształu.

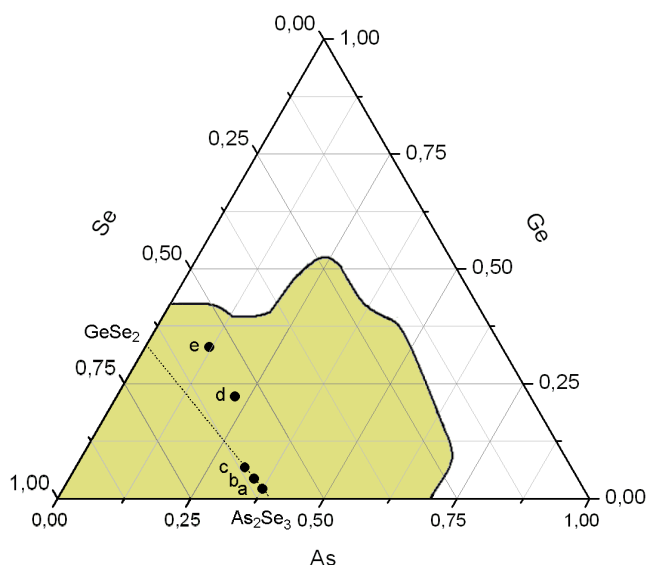
W krystalicznym As_2Se_3 zgodnie z wynikami NQR ^{75}As [121,122] atom arsenu przyjmuje dwie równoważne pozycje, które różnią się parametrem asymetrii EFG. W kryształach wokół jednego atomu arsenu znajdują się trzy atomy selenu, a wokół innego - pięć atomów selenu. Różnią się więc one liczbami koordynacyjnymi. Prowadzi to do dwóch różnych stałych wiązań kwadrupolowych e^2Qq . Parametr asymetrii jest większy dla atomu z dużą liczbą koordynacyjną, co wskazuje na niską symetrię jego otoczenia. Stała sprzężenia kwadrupolowego e^2Qq dla tego atomu jest mniejsza.

Pozycja germanu, arsenu i selenu w układzie okresowym powoduje praktycznie homeopolarny charakter oddziaływania między tymi atomami [123]. Jak widać na rysunku 3.19, zakres tworzenia szkła układu Ge-As-Se jest wystarczająco duży. System ten może zawierać złożone jednostki strukturalne zawierające wszystkie trzy składniki As, Ge i Se.

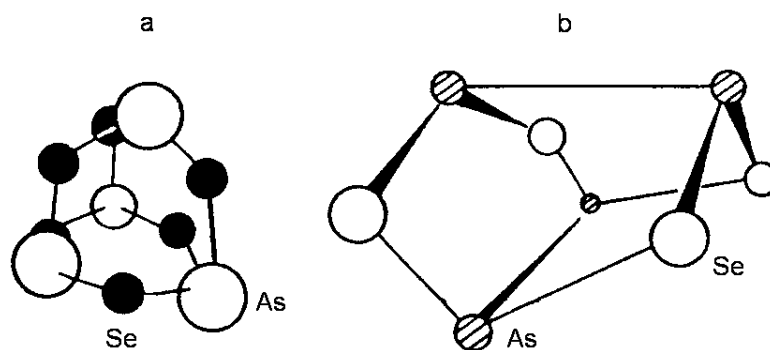
W pracy zostały zbadane szkła chalcogenidkowe o składzie znajdującym się na linii kompozycyjnej $\text{GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, którą na rysunku 3.19 zaznaczono linią przerywaną. Położenie składników, odpowiadających zbadanym związkom zostało na Rys. 3.19 oznaczone kropkami a, b, c. Kropkami e i d oznaczono odpowiednio związki $\text{Ge}_{0.2222}\text{As}_{0.2222}\text{Se}_{0.5555}$ i $\text{Ge}_{0.33}\text{As}_{0.12}\text{Se}_{0.56}$, które zostały zbadane w pracy [114]. Jak widać z Rys. 3.18, widma NQR związków a, b i c mają po dwa wyraźne szczyty. W tabeli 3.2 przedstawiono znalezione częstotliwości i szerokości szczytów widm NQR dla zbadanych

związków $\text{Ge}_{0.021}\text{As}_{0.375}\text{Se}_{0.604}$, $\text{Ge}_{0.043}\text{As}_{0.348}\text{Se}_{0.609}$ i $\text{Ge}_{0.068}\text{As}_{0.318}\text{Se}_{0.614}$. Widma NQR na jądrach ^{75}As zostały aproksymowane krzywą Lorentza.

Wraz ze wzrostem średniej liczby koordynacyjnej w związkach a, b i c pozycje pików przesuwają się do zakresu wysokich częstotliwości, co można wytłumaczyć wzrostem w nich stężenia germanu. W związkach d i e zbadanych w pracy [114], zaobserwowano dodatkowe piki w zakresie częstotliwości powyżej 60 MHz, co jest związane z wysokim stężeniem germanu. Wraz ze wzrostem stężenia Ge w składzie związków, jak twierdzą autorzy, liczba atomów Se uczestniczących w heteropolarnych wiązaniach zmniejsza się z powodu wyrównania stężenia atomów Ge i As. Przy określonym stężeniu Ge okazuje się, że wszystkie atomy Se związane są z atomami Ge i As i pojawia się wiązanie typu Ge-Ge i As-As, co prowadzi do powstawania nowych, nie równoważnych pozycji arsenu, a tym samym powstawania nowych pików. W związku e trzecie widoczne maksimum odpowiada atomowi arsenu jednostki strukturalnej typu $\text{a-As}_4\text{Se}_6$ (Rys. 3.20a), która nie ma wiązania As-As, lub być może pik ten związany jest z jednostką strukturalną $\text{a-As}_4\text{Se}_4$ (Rys. 3.20b), w której znajduje się wiązanie As-As. Według jednej z hipotez [124] zakłada się, że struktura amorficznego triselenidu arsenu przedstawiona jest w postaci gęstego upakowania molekularnych jednostek strukturalnych typu $\text{a-As}_4\text{Se}_6$. Według innej hipotezy [125], w materiale tym znajdują się molekularne jednostki typu $\text{a-As}_4\text{Se}_4$, gęsto upakowane, przypadkowo zorientowane i połączone między sobą atomami Se. Jednak ostatni model jest bardzo uproszczony, ponieważ ten chalcogenidkowy półprzewodnik może zawierać także inne molekuly i fragmenty.



Rys.3.19. Zakres tworzenia szkła układu Ge-As-Se.



Rys. 3.20. Jednostki molekularne As_4Se_6 (a) i As_4Se_4 (b) w amorficznym As_2Se_3 .

Na przejawy pośrednich wiązań atomów arsenu w szklach z dużym \bar{r} , które prowadzą do zwiększenia klasteryzacji wskazują również wyniki pomiarów czasów relaksacji T_1 NQR ^{75}As w szklach Ge-As-Se [126]. W badanych układach ($\bar{r} < 2.54$), gdzie stężenie germanu nie jest duże nie zaobserwowano pików związanych z bardziej skomplikowanymi jednostkami strukturalnymi.

Tab. 3.2. Parametry widm NQR ^{75}As ($T=77K$).

Skład szkła	\bar{r}	Częstotliwość NQR (szerokość linii)	
		ν_1 , MHz ($\Delta\nu_1$, MHz)	ν_2 , MHz ($\Delta\nu_2$, MHz)
$Ge_{0.021}As_{0.375}Se_{0.604}$	2.417	51,5±0,2 (2,1±0,7)	58,4±0,3 (9,3±1,1)
$Ge_{0.043}As_{0.348}Se_{0.609}$	2.434	54,4±0,1 (2,9±0,5)	59,2±0,1 (6,4±0,4)
$Ge_{0.0608}As_{0.318}Se_{0.614}$	2.454	55,1±0,7 (6,9±2,1)	60,9±0,4 (5,8±1,1)

Wiadomo [121], że widmo NQR ^{75}As krystalicznego As_2Se_3 składa się z dwóch wąskich linii (czerwone linie na Rys. 3.16, Rys. 3.17), które odpowiadają dwóm nieekwiwalentnym pozycjom atomów As w komórce elementarnej. Linie te są bardzo przydatne do interpretacji częstotliwości NQR badanych półprzewodników szklistych. Ponadto, istnieją trzy linie NQR ^{121}Sb i ^{123}Sb krystalicznego Sb_2Se_3 w zakresie badanych częstotliwości (zielone linie przerywane na Rys. 3.16) [121].

Duża szerokość widma NQR spowodowana jest rozrzutem gradientu pola elektrycznego, wywołanym jest przez rozrzut kątów wartościowościowych w komórkach jednostkowych As_2Se_3 i Sb_2Se_3 w stanie szklistym. Częstotliwość NQR układów As-Ge-Se maleje wraz ze wzrostem stężenia arsenu. Efekt ten nie został zaobserwowany w układach As-Sb-Se. Pozycja antymonu, arsenu i selenu w układzie okresowym pierwiastków określa charakter kowalencyjny oddziaływania pomiędzy tymi atomami [123]. Na podstawie wcześniejszych badań, można przypuszczać, że przedstawione układy składają się ze

złożonych struktur. Głównymi jednostkami strukturalnymi w takich szklach są As_2Se_3 lub Sb_2Se_3 , opis których można znaleźć np. w pracach [127,128]. Jak pokazano na rysunku. 3.16 w badanym zakresie częstotliwości (48-69 MHz) obecne są dwie linie NQR antymonu (odpowiadające jednostkom Sb_2Se_3) i dwie linie NQR ^{75}As (odpowiadające jednostkom As_2Se_3) (tabela 3.3). Nie zaobserwowano przy tym jednej z pięciu możliwych linii NQR. Można przypuszczać, że ta linia NQR ^{123}Sb nie jest obserwowana, ponieważ jej intensywność jest zbyt słaba (w porównaniu z linią ^{121}Sb), lub niektóre z linii rezonansowych pokrywają się. Widmo NQR układu As-Ge-Se składa się tylko z dwóch linii NQR ^{75}As , przesuniętych względem częstotliwości w stosunku do linii krystalicznego As_2Se_3 . Wielkość przesunięcia częstotliwości zależy od składu szkieł. Jak wynika z Rys.3.17 im mniejsza zawartość germanu w składzie szkieł, tym bardziej przesuwa się linia NQR ^{75}As w kierunku niższych częstotliwości w porównaniu z krystalicznym As_2Se_3 . Można to wytłumaczyć wzrostem liczby jednostek strukturalnych As_4Se_4 w szkle, mających wiązania As-As [114]. Nie można wykluczyć obecności w strukturze klasterów As_4Se_6 , które mogą powstawać podczas nagrzewania szkła w ciągu ich przygotowania [129]. W jednostce strukturalnej As_4Se_6 brakuje wiązania As-As, ale powstają nowe nierównoważne położenia jąder arsenu, które dają swój wkład w szerokie linie widma NQR ^{75}As .

Tab. 3.3. Parametry widma NQR ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb ($T=77\text{K}$).

Skład szkła	Częstotliwość NQR (szerokość linii)			
	ν_1 , MHz ($\Delta\nu_1$, MHz)	ν_2 , MHz ($\Delta\nu_2$, MHz)	ν_3 , MHz ($\Delta\nu_3$, MHz)	ν_4 , MHz ($\Delta\nu_4$, MHz)
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$	50,5±0,5 (2,7±0,9)	53,3±0,2 (0,8±0,3)	55,2±0,2 (1,3±0,8)	59,1±0,6 (3,1±1,3)
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,75}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,25}$	50,5±0,6 (2,5±0,9)	54,2±0,5 (2,8±1,7)	57,2±0,2 (2,0±0,9)	59,3±0,2 (0,8±0,4)
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,78}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,22}$	52,4±0,5 (4,0±0,8)	55,9±0,7 (2,1±0,9)	58,3±1,8 (1,7±0,6)	60,9±0,9 (2,9±0,8)

Wyniki naszych badań pozwalają sugerować, że gradienty pola elektrycznego na jądrach As i Sb w układzie As-Se-Sb i krystalicznego As_2Se_3 i Sb_2Se_3 są bardzo podobne.

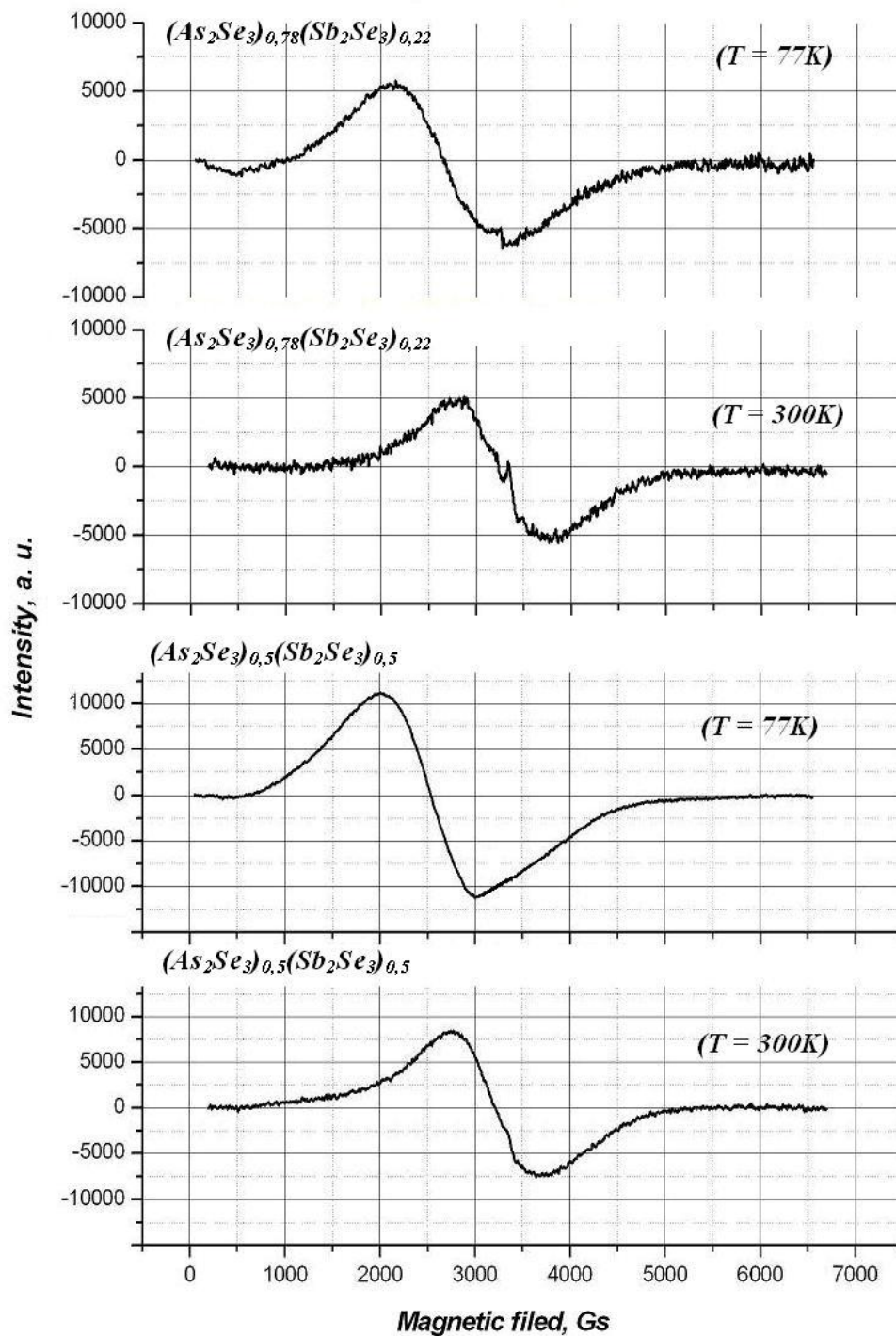
Sygnaly EPR zostały zarejestrowane na spektrometrze EPR firmy Bruker, typu EMX pracującym na częstotliwości 9 GHz. Pomiary EPR przeprowadzono w temperaturze 300 K i 77K. Aby obliczyć stężenie centrów paramagnetycznych w badanych próbkach

wykorzystywano standardową próbkę Brukera „weak pitch” o stężeniu 10^{13} spinów na centymetr sześcienny.

Trójskładnikowe układy As-Sb-Se nie były dotychczas badane metodą EPR. Dla wszystkich zbadanych próbek sygnał EPR, jak widać na rys. 3.21, obserwuje się w postaci pojedynczych izotropowych szerokich linii przy braku nadsubtelnej struktury o parametrach spektroskopowych przedstawionych w tabeli 3.4. Według badań innych autorów dla analogicznych układów, stężenie tzw. ciemnych centrów wynosiło dla większości próbek około $10^{12} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Analiza widm EPR szkieł As-Se-Sb pokazuje, że ze spadkiem temperatury od 300 do 77 K wartość współczynnika g zwiększa się od 2.15 do 2.65, przy czym szerokość linii praktycznie nie ulega zmianie (ok. 954 Gs dla 300 K i ok. 1069 Gs dla 77K). Dla tej samej temperatury intensywność widma EPR $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$ jest większa niż dla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,78}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,22}$, co świadczy o większej liczbie centrów paramagnetycznych w pierwszej próbce. Z drugiej strony dla tych samych związków szerokość linii zwiększa się odwrotnie proporcjonalnie do zawartości arsenu i dla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$ jest mniejsza od zawartości arsenu dla związku $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,78}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,22}$.

Tabl. 3.4. Parametry spektroskopowe widm EPR.

Układ	współczynnik g		Szerokość widma EPR [Gs]		Stężenie centrów paramagnetycznych [spins/g]	
	77K	300K	77K	300K	77K	300K
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$	2.65±0.02	2.15±0.02	1069±10	954±10	$5.6 \cdot 10^{15}$	$4.0 \cdot 10^{15}$
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,75}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,25}$		2.20±0.02		1016±10		$3.1 \cdot 10^{15}$
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,78}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,22}$	2.52±0.02	2.09±0.02	1136±10	1035±10	$2.5 \cdot 10^{15}$	$2.0 \cdot 10^{15}$



Rys. 3.21. Widma EPR układu As-Sb-Se w temperaturze 77 K.

Z tego powodu można powiedzieć, że ze wzrostem zawartości arsenu linie poszerzają się a w próbce $(As_2Se_3)_{0,5}(Sb_2Se_3)_{0,5}$ o mniejszej zawartości arsenu w porównaniu do pozostałych próbek obserwuje się większą koncentrację centrów paramagnetycznych (Tabela 3.4). W przypadku próbek $(As_2Se_3)_{0,75}(Sb_2Se_3)_{0,25}$ i

$(As_2Se_3)_{0,78}(Sb_2Se_3)_{0,22}$ obserwuje się w widmie EPR dodatkową linię przy $g \approx 2.05$ i szerokości linii $\Delta B \approx 100$ G. Powołując się na wcześniejsze prace [130] można powiedzieć, że jest to linia od centrum na selenie. W widmie szkła $(As_2Se_3)_{0,75}(Sb_2Se_3)_{0,25}$ w temperaturze 300K obserwuje się szeroką linię o nieregularnym kształcie i szerokości $\Delta H = 1016$ Gs, dla przy $g = 2.20$. Szerokość linii zwiększa się ze wzrostem zawartości arsenu w próbkach, co świadczy o przemianie strukturalnej szkła.

O szerokości linii można tu mówić dość umownie z tego powodu, że szeroka linia jest prawdopodobnie linią o złożonej strukturze. W celu poznania szczegółów, w przyszłości wymagane byłyby badania widm EPR w takich układach wzbudzonych optycznie. Badania takie zostaną wykonane w najbliższym czasie przyszłości. Być może pozwoli to zinterpretować te materiały jako posiadające centra dziurowe zlokalizowane na atomie chalkogenu i centra elektronowe zlokalizowane na atomie arsenu. Wskazuje na to wzrost całkowitej szerokości linii wraz ze wzrostem zawartości akceptora Se, przez co delokalizuje się niesparowany elektron w atomie arsenu.

Tak więc po raz pierwszy otrzymano widma ^{75}As -NQR, ^{121}Sb -NQR i ^{123}Sb -NQR szkieł chalkogenidowych $(As_2Se_3)_{0,78}(Sb_2Se_3)_{0,22}$, $(As_2Se_3)_{0,75}(Sb_2Se_3)_{0,25}$, $(As_2Se_3)_{0,5}(Sb_2Se_3)_{0,5}$, $(As_2Se_3)_{0,9}(GeSe_2)_{0,1}$, $(As_2Se_3)_{0,8}(GeSe_2)_{0,2}$ i $(As_2Se_3)_{0,7}(GeSe_2)_{0,3}$ w temperaturze 77 K. Linie NQR zidentyfikowano i zinterpretowano na podstawie modelu klastrowej struktury szkła składającej się z jednostek strukturalnych As_2Se_3 , Sb_2Se_3 i bardziej złożonych, takich jak As_4Se_4 i As_4Se_6 .

Zarejestrowano widma EPR naturalnych centrów paramagnetycznych w szklach o składzie As-Sb-Se. Wyznaczono koncentrację centrów paramagnetycznych w CSP, współczynniki g i szerokości linii w monolitycznych amorficznych próbkach w zależności od ich składu. Sformułowano hipotezę o obecności centrów przewodnictwa dziurowego zlokalizowanych na atomach chalkogenu i centrów przewodnictwa elektronowego zlokalizowanych na atomach arsenu.

3.2.3. Parametry asymetrii tensora EFG na jądrach ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb

➤ wyznaczenie parametru asymetrii z interferogramu nutacyjnego sygnału echa spinowego

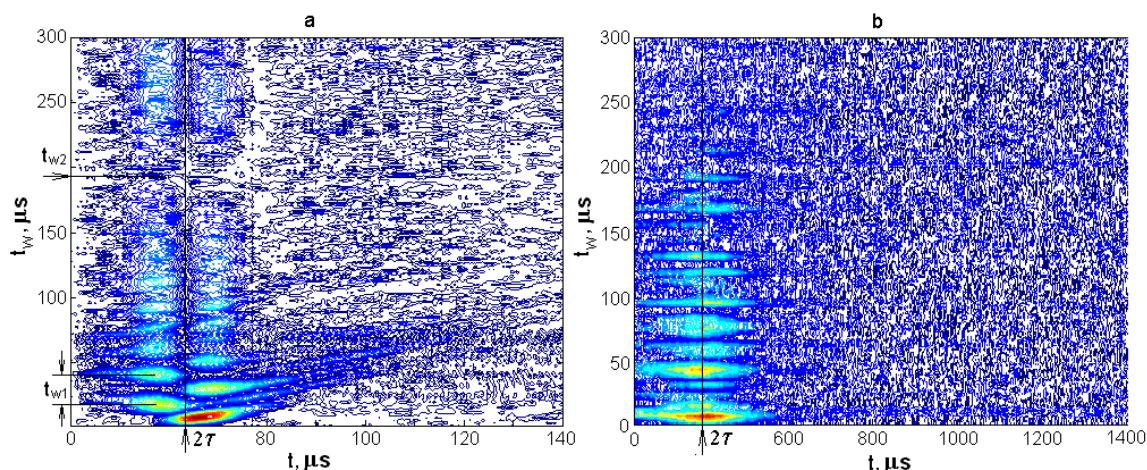
Ważne parametry strukturalne NQR to: parametr asymetrii tensora EFG dla badanych jąder kwadrupolowych i stałe sprzężenia kwadrupolowego, których nie da się określić ze zwykłych widm NQR dla jąder ze spinem $I=3/2$, zawierających pojedyncze

linie dla każdego nierównoważnego położenia jądra. Aby rozwiązać ten problem w pracy zastosowano dwuwymiarową spektroskopię nutacyjną NQR dla proszku [17,22,90], która została przez nas rozwinięta dla przypadku bardzo szerokich linii.

Dla uzyskania dwuwymiarowego interferogramu nutacyjnego eksperyment przeprowadzono przy stałej częstotliwości NQR. Zastosowano przy tym sekwencję impulsów echa spinowego, w której czas trwania pierwszego impulsu t_w zmieniał się w czasie eksperymentu.

Dla symulacji używano wyrażenie dla zespolonego sygnału echa spinowego (NQR, $I=3/2$) na wyjściu synchronicznego detektora spektrometru opisane w rozdziale 1.3.1. Dla bardzo szerokich linii NQR charakterystycznych dla struktur nieuporządkowanych, widmo impulsu wysokiej częstotliwości (w.cz.) wzbudza tylko część linii, która jest równa szerokości widma $\Delta\nu_r$ w.cz. sekwencji impulsowej. Dla symulacji sygnału echa $S(t, t_w)$ od proszku przy użyciu wyrażenia opisanego w rozdziale 1.3.1 zostało wykonane uśrednianie zarówno według kątów θ i φ jak i odstrojenia $\Delta\nu$. Parametr asymetrii η tensora EFG został określony poprzez symulacje i rozwiązania zagadnienia nieliniowego dopasowania danych za pomocą metody najmniejszych kwadratów (solve nonlinear data-fitting problem by means of least-squares method) przy pomocy procedury „lsqcurvefit” (w programie MATLAB 7.0.1).

W przypadku wąskich linii NQR kształt sygnału echa spinowego (absolute value) jest symetryczny do momentu czasu 2τ . Dla bardzo szerokich linii, kiedy wzbudza się tylko część linii NQR, sygnał echa (only for absolute value) "rozdwoja się" względem czasu 2τ . Na Rys. 3.22a pokazano "rozdwojenia" sygnałów echa spinowego dla bardzo szerokich (około 10 MHz) linii NQR ^{75}As w szklistym As_2Se_3 (czas t liczony jest od końca π - impulsu, $\tau = 60 \mu\text{s}$, $\nu_0 = 59,25 \text{ MHz}$). Na podobnym interferogramie dla krystalicznego $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ (częstotliwość rezonansowa na jądrze ^{35}Cl , $\nu_0 = 38,19 \text{ MHz}$, szerokość widma $\Delta\nu_0 \approx 10 \text{ kHz}$, $\tau = 400 \mu\text{s}$) przedstawionym na Rys. 3.22b dla porównania, zaobserwowano zwykły prosty kształt sygnałów echa.



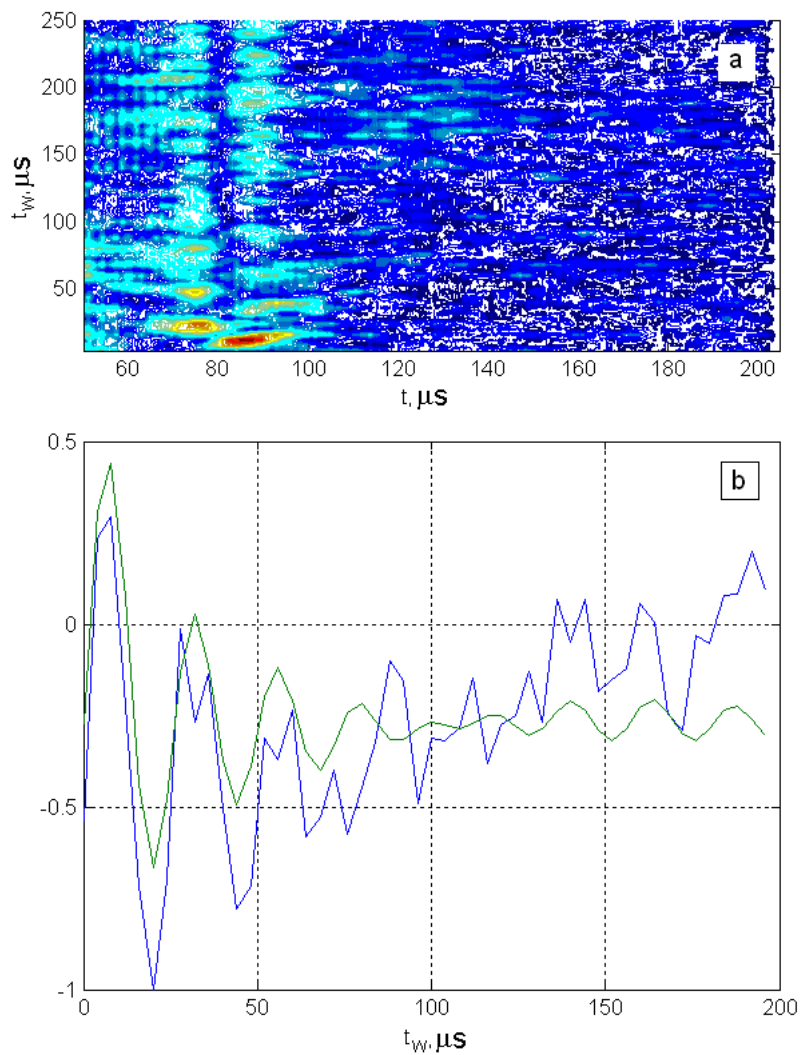
Rys. 3.22. Dwuwymiarowe interferogramy nutacyjne (absolute value) widma NQR na jądram ^{75}As i ^{35}Cl : (a) - dla szklistego As_2Se_3 , (b) polikrystalicznego $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$.

Jeśli parametr asymetrii η nie jest zbyt mały, to jego wielkość można ocenić z dwuwymiarowego interferogramu (patrz Rys. 3.22a) bez transformacji Fouriera, mierząc odstęp czasu $t_{w1}=2/(v_3+v_2)$ i $t_{w2}=1/(v_3-v_2)$. v_3 i v_2 oznaczają osobliwości widma nutacyjnego NQR dla proszku [17,22] i wówczas $\eta = 3 \frac{v_3 - v_2}{v_3 + v_2} = \frac{3t_{w1}}{2t_{w2}}$. Jednak w przypadku małych η nie można zaobserwować minimum amplitudy nutacji i z tego powodu nie można określić momentu czasu t_{w2} (Rys. 3.22b, Rys. 3.22a). W takim przypadku nie pomoże też transformacja Fouriera, po której widmo nutacyjne ma postać jednej szerokiej linii, a z niej nie można określić osobliwości v_3 i v_2 .

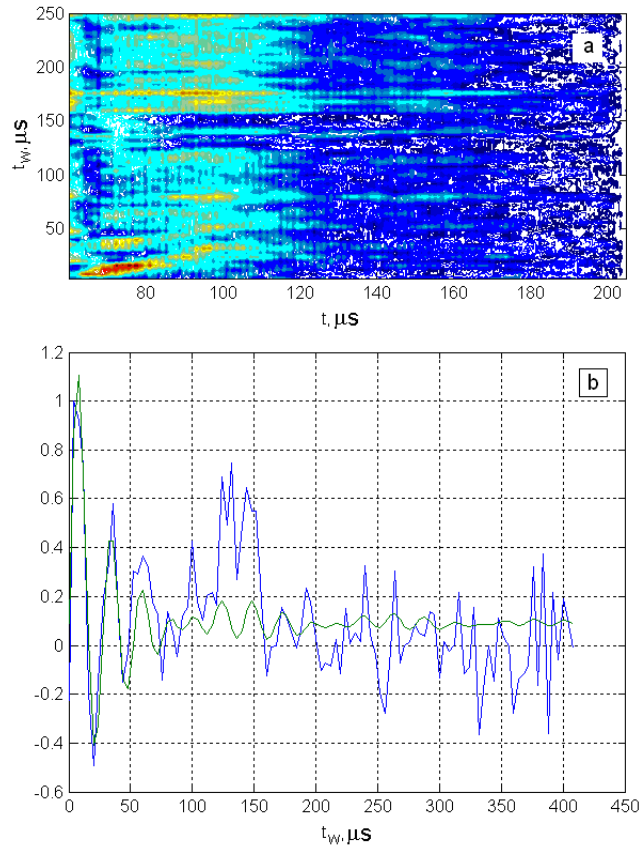
Na Rys. 3.2 w rozdziale 3.1.1 przedstawiono bezwzględną wielkość dwuwymiarowego interferogramu nutacyjnego sygnału NQR ^{75}As od szkła $\text{Ge}_{0.0608}\text{As}_{0.318}\text{Se}_{0.614}$ (eksperyment przeprowadzono na częstotliwości 60,6 MHz) oraz symulację komputerową tego sygnału modelowaną za pomocą wzoru

$$\langle S_E(t, t_w) \rangle = \int_{\Delta\nu_r} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} S_E(t, t_w) \sin\theta d\theta d\phi d\nu \quad (\text{rozdział 1.3.1.1}).$$

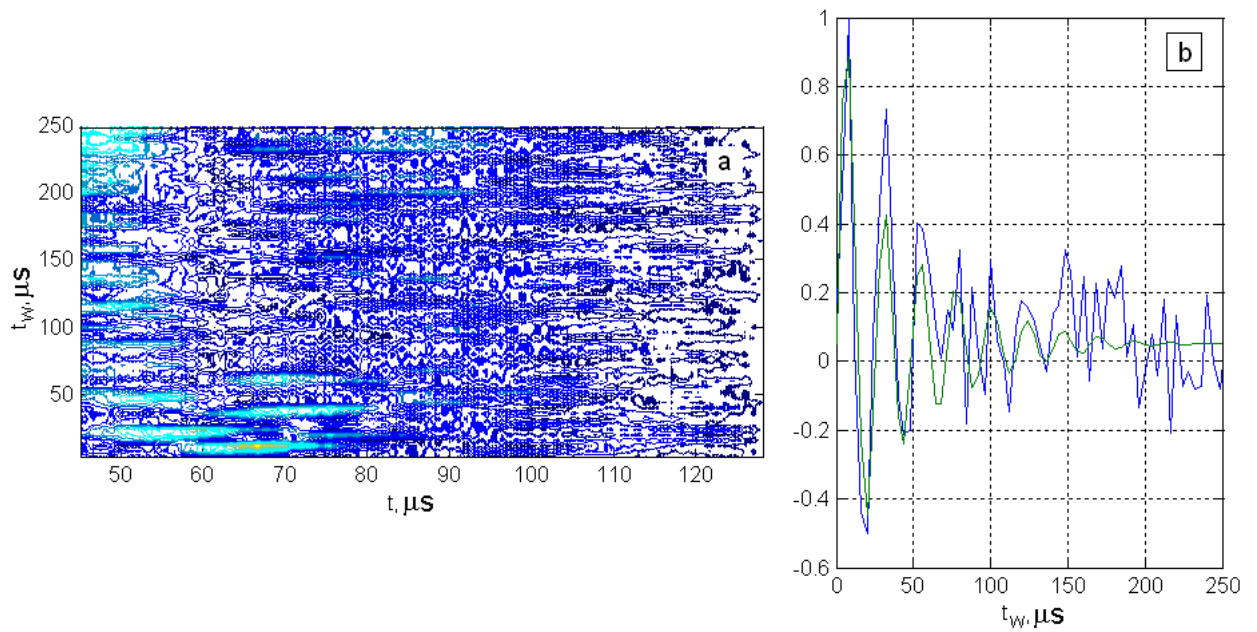
Na Rys. 3.23-3.25 pokazano dwuwymiarowe interferogramy nutacyjne (a) oraz jednowymiarowe interferogramy i ich symulacja dla szkieł a, b i c układu Ge-As-Se (b).



Rys. 3.23. Dwuwymiarowy interferogram nutacyjny (a) oraz jednowymiarowy interferogram i symulacja dla szkła a układu Ge-As-Se (b).



Rys. 3.24. Dwuwymiarowy interferogram nutacyjny (a) oraz jednowymiarowy interferogram i symulacja dla szkła b układu Ge-As-Se (b).



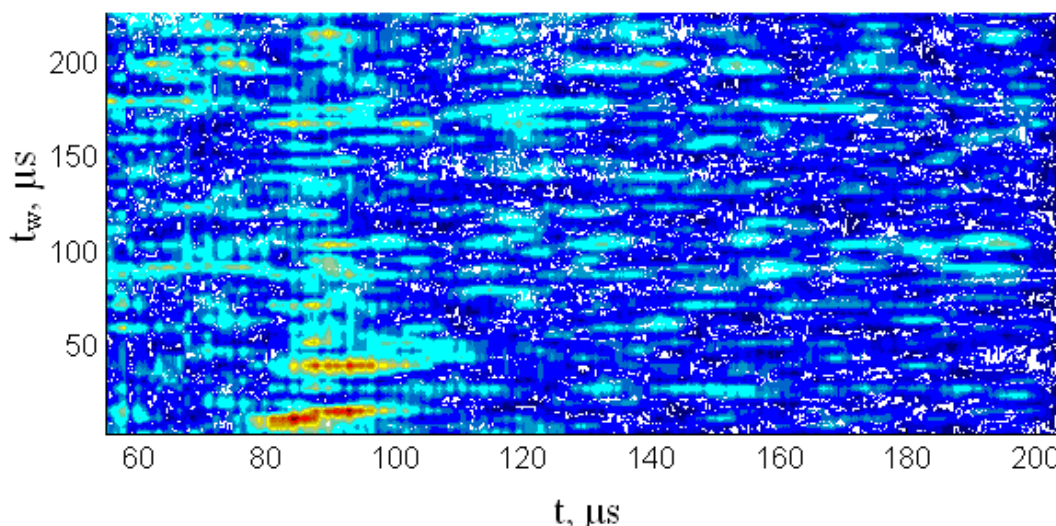
Rys. 3.25 Dwuwymiarowy interferogram nutacyjny (a) oraz jednowymiarowy interferogram i symulacja dla szkła c układu Ge-As-Se (b).

Otrzymano wielkości parametru asymetrii: dla szkła *a*: $\eta = 0,28 \pm 0,06$ przy częstotliwości 60,9 MHz, dla szkła *b*: $\eta = 0,32 \pm 0,06$ przy częstotliwości 60,8 MHz oraz dla szkła *c*: $\eta = 0,07 \pm 0,06$ przy częstotliwości 60,6 MHz (Tabl. 3.5). Parametr asymetrii dla szkła As_2Se_3 w pracy [67], określono dla częstotliwości 59,25 MHz i równa się on: $\eta = 0,10 \pm 0,03$. Określono niektóre uśrednione wartości parametru asymetrii η , z powodu tego, że wzbudzana część widma składa się z odpowiedzi od atomów z różnym otoczeniem. Wartości te zmieniają się przy wzbudzeniu innej części widma NQR dla szkła. Intensywności sygnału NQR w szklach układu As-Se-Sb (Rys. 3.26) były zbyt słabe by móc wyznaczyć parametr asymetrii η za pomocą proponowanej metody.

Tak więc, metodą dwuwymiarowej spektroskopii nutacyjnej zostały wyznaczone parametry asymetrii tensora EFG na jądrach ^{75}As w badanych szklach, które zależą od wzbudzonej części bardzo szerokiego widma NQR.

Tabl. 3.5. Parametry spektralne NQR ^{75}As w szklach Ge-As-Se ($T=77\text{K}$).

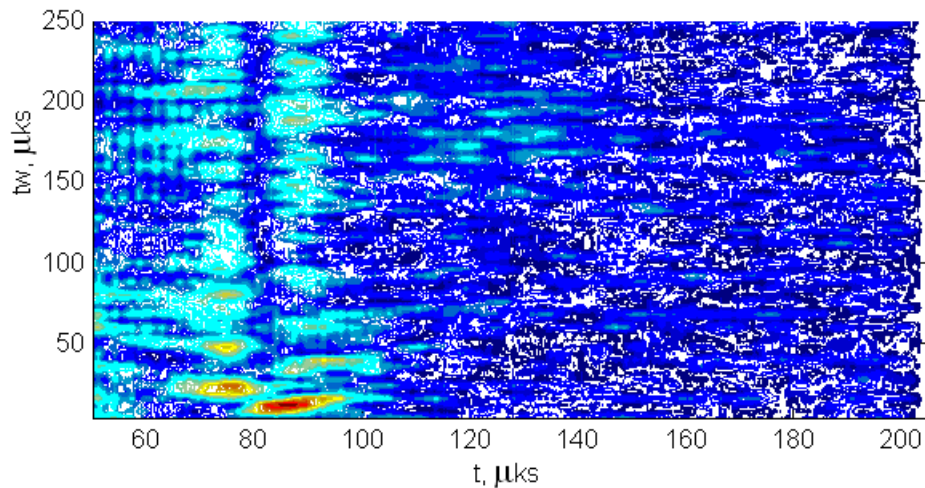
Układ szkła	\bar{r}	Częstotliwość, MHz	e^2Qq , MHz	η
$\text{Ge}_{0,0}\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$	2.400	59.45	117.4 ± 7.0	0.10 ± 0.03
$\text{Ge}_{0,021}\text{As}_{0,375}\text{Se}_{0,604}$	2.417	60.90	117.3 ± 7.0	0.28 ± 0.06
$\text{Ge}_{0,043}\text{As}_{0,348}\text{Se}_{0,609}$	2.434	60.80	115.8 ± 6.9	0.32 ± 0.06
$\text{Ge}_{0,0608}\text{As}_{0,318}\text{Se}_{0,614}$	2.454	60.60	120.9 ± 7.2	0.07 ± 0.06



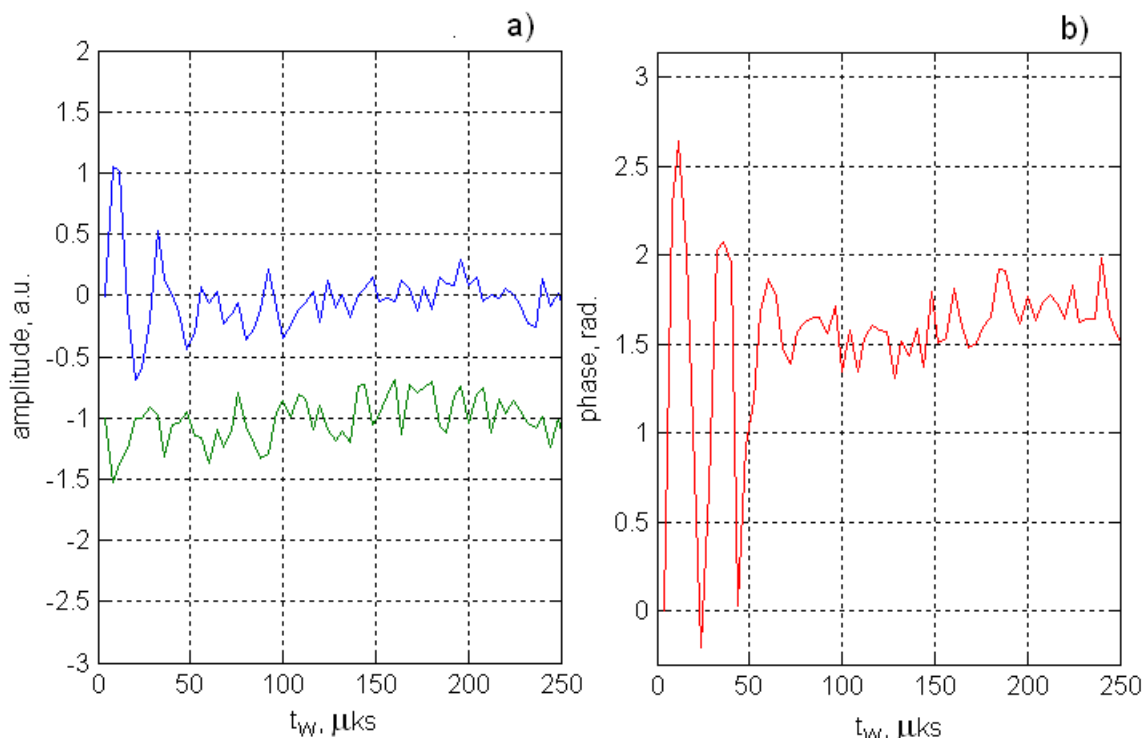
Rys. 3.26. Dwuwymiarowy interferogram nutacyjny NQR ^{75}As w temperaturze 77K przy częstotliwości 59.15 MHz dla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$.

➤ **wyznaczenie parametru asymetrii η za pomocą fazy Berry'ego**

Jak zostało wyjaśniono w punkcie **1.3.1.4**, faza geometryczna sygnału ze zmianą czasu trwania impulsu zanika wolniej niż sygnał swobodnej indukcji. Więc to ułatwia możliwość wyznaczenia parametru asymetrii tensora EFG. Jako przykład został wyznaczony parametr asymetrii dla próbki $\text{Ge}_{0.021}\text{As}_{0.375}\text{Se}_{0.604}$ ze zmiany fazy geometrycznej sygnału echa spinowego. Na Rys. 3.27 przedstawiono dwuwymiarowy interferogram nutacyjny dla próbki $\text{Ge}_{0.021}\text{As}_{0.375}\text{Se}_{0.604}$, który został wykorzystany dla znalezienia fazy Berry'ego. W celu porównywania prędkości zaniku sygnałów na Rys. 3.28 przedstawiony zależności amplitudy i fazy geometrycznej sygnału echa spinowego od czasu trwania impulsu t_w . Parametr asymetrii został otrzymany poprzez aproksymacje zmiany fazy geometrycznej sygnału echa spinowego za pomocą wzoru z rozdziału 1.3 $S(t, t_w) \propto \frac{\omega_1^2}{8\alpha} [A(t_w) + iB(t_w)] \exp[i\Delta\omega(t - 2\tau)]$, razem z uśrednieniem według dowolnych kątów θ i φ proszku na częstotliwości 60,9 MHz, i równał się $\eta = 0,23 \pm 0,06$. Z drugiej strony, z interferogramy nutacyjnej amplitudy echa spinowego dla tej samej próbki parametr asymetrii równa się $\eta = 0,28 \pm 0,06$. Jak widać, w przedziale niepewności parametr asymetrii w obu przypadkach jest taki samy.



Rys. 3.27. Dwuwymiarowy interferogram nutacyjny (wartości absolutne)



Rys.3.28. Zmiana amplitudy (a, niebieski – część rzeczywista, zielony – część urojona) i fazy (b) sygnału od czasu trwania impulsu t_w .

3.2.4. Interpretacja wyników badania szkieł

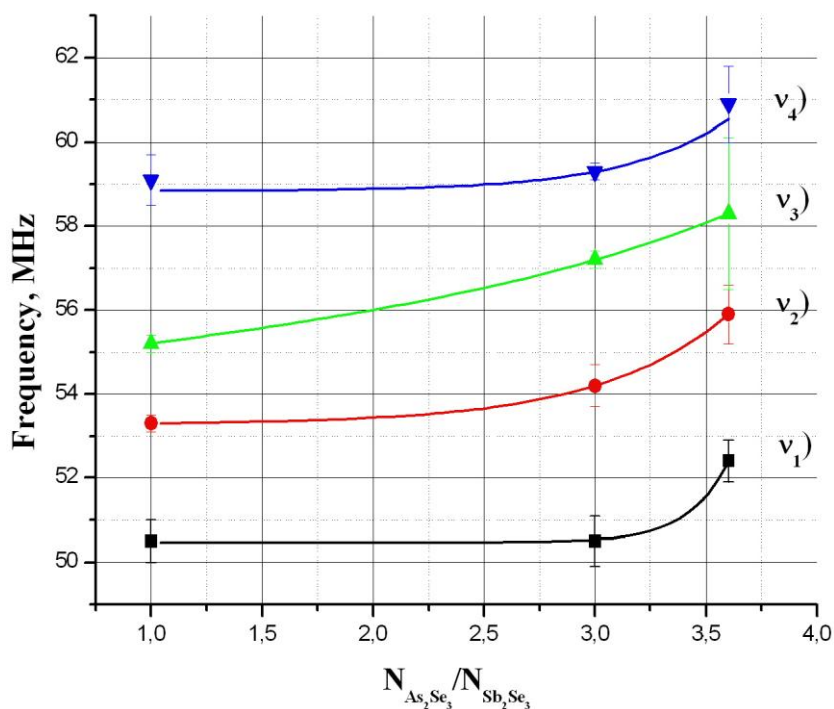
Interpretację wyników badania szkieł przeprowadzono na podstawie przypuszczenia o klasteryzacji struktury, omówionej powyżej. W Tabeli 3.3 przedstawiono parametry widm NQR ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb ($T = 77\text{K}$) układu szklistego As-Sb-Se w zakresie częstotliwości 50-62 MHz (odpowiednie widma są pokazane powyżej na rys. 3.16).

W tych próbkach w widmie NQR oprócz linii od dwóch nierównoważnych pozycji arsenu na jądrach ^{75}As obserwuje się linie na jądrach ^{121}Sb i ^{123}Sb , co komplikuje całe widmo NQR i jego interpretację. Przypuszczano, na podstawie widm NQR ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb dla krystalicznych As_2Se_3 i Sb_2Se_3 , że linię v_1 można przypisać do przejścia 3/2-5/2 (lub 5/2-7/2) jądra ^{123}Sb , linie v_2 i v_4 można odnieść do dwóch nierównoważnych pozycji jądra ^{75}As oraz linię v_3 – do przejścia 3/2-5/2 jądra ^{121}Sb .

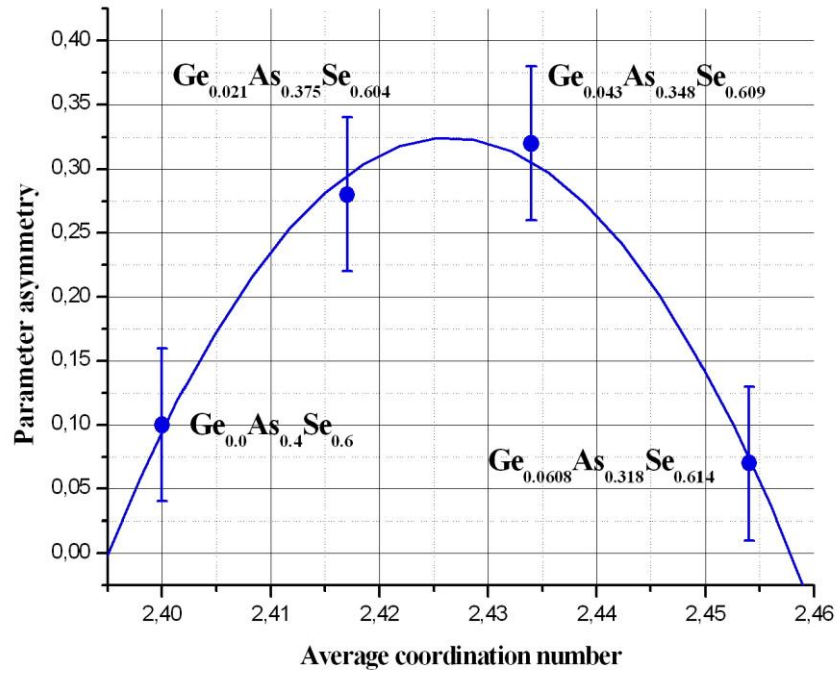
Na rysunku 3.29 przedstawiono wykres zmiany częstotliwości NQR w zależności od stężenia przypuszczalnych jednostek strukturalnych Sb_2Se_3 . Ze wzrostem stężenia klastrow Sb_2Se_3 (względem izomorficznych As_2Se_3) zwiększa się wielkość gradientu pola elektrycznego na rezonansowych jądrach, co prowadzi do zwiększenia częstotliwości rezonansowych. Ze względu na niejednoznaczne przyporządkowanie linii w widmach szkieł układu As-Sb-Se wyznaczenie parametrów asymetrii opracowanymi powyżej

metodami nie ma sensu, ponieważ może to prowadzić do błędnych wyników i wniosków. Dla jednoznacznego przyporządkowania linii w tych próbkach niezbędne są dodatkowe badania z zastosowaniem wzbudzenia dwuczęstotliwościowego jąder antymonu, lub stosowanie wzbudzenia selektywnego jąder arsenu polem w. cz.z polaryzacją kołową.

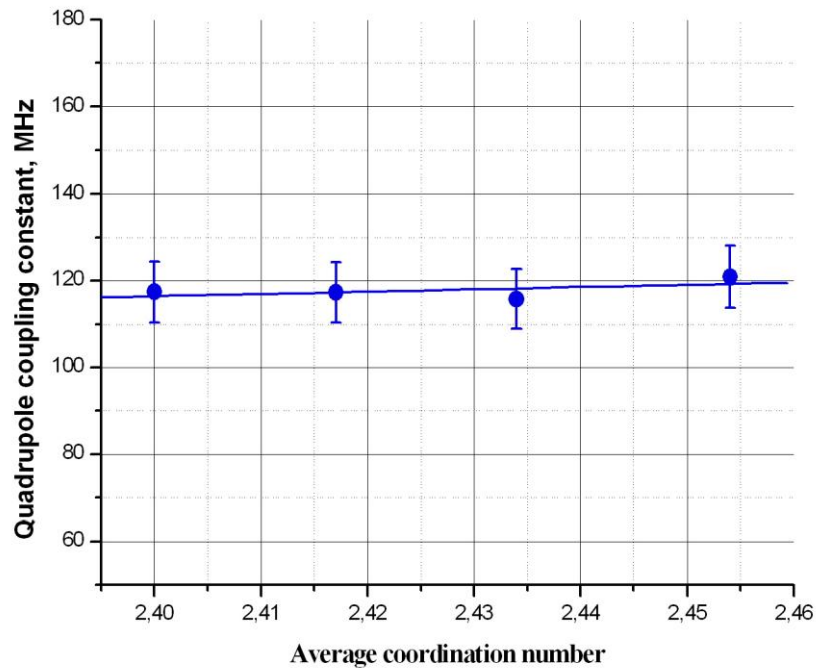
W tabeli 3.5 przedstawiono parametry spektralne NQR ^{75}As w szklach Ge-As-Se ($T=77\text{K}$), gdzie parametry asymetrii uzyskano z dwuwymiarowych interferogramów nutacyjnych za pomocą teorii sygnałów NQR dla bardzo szerokich linii. Jak wynika z Rys. 3.30, parametr asymetrii jest bardzo czuły na zmiany średniej liczby koordynacyjnej bliskiego otoczenia atomów arsenu. Na Rys. 3.31 pokazano zależność stałej sprzężenia kwadrupolowego e^2Qq od średniej liczby koordynacyjnej \bar{r} układu Ge-As-Se, z której wynika, że w granicach błędu stała e^2Qq nie zależy od średniej liczby koordynacyjnej.



Rys. 3.29. Przesunięcie częstotliwości NQR dla układu As-Sb-Se w zależności od stężenia jednostek strukturalnych Sb_2Se_3 .



Rys. 3.30. Zależność parametru asymetrii η od średniej liczby koordynacyjnej \bar{r} w szklach typu Ge-As-Se (Tabela 3.5).



Rys. 3.31. Zależność stałej sprzężenia kwadrupolowego e^2Qq jąder ^{75}As od średniej liczby koordynacyjnej \bar{r} dla układu Ge-As-Se (Tabela 3.5).

Z zależności przedstawionej na rysunku 3.30 wynika, że w zakresie wartości $\bar{r} = 2,425$ obserwuje się maksimum w zależności $\eta(\bar{r})$, co wskazuje na zmiany w strukturze szkła. Przy tym występuje to tylko w tej zależności, co wskazuje na bardzo duże znaczenie określania parametru asymetrii w badaniach strukturalnych.

Wnioski o przejściu strukturalnym w szklach typu Ge-As-Se o średniej liczbie koordynacyjnej $\bar{r} = 2.4$ są potwierdzone również badaniami właściwości elastycznych (sprężystych) tych materiałów [131]. Przybliżone termochemiczne obliczenia wykazują, że w układzie trójskładnikowym Ge-As-Se może być kilka stref o różnej zawartości różnych jednostek strukturalnych, a więc o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych [123]. W związkach o różnym składzie właściwości fizyczne szkieł typu Ge-As-Se wykazują anomalne zmiany jak w przypadku $\bar{r} = 2.4$, tak również przy $\bar{r} = 2.67$. Stała elastyczna (sprężysta) dla układu szklistego Ge-As-Se zaczyna rosnać szybko od $\bar{r} = 2.4$ i ten punkt jest początkiem anomalii do $\bar{r} = 2,8$. [131].

Występowanie tej anomalii może być wyjaśnione zmianami w topologii sieci szkła i wymiarami jednostek strukturalnych w układzie. W szklach bogatych w selen w układzie Ge-As-Se, tworzą się struktury dwuwymiarowe, które są stabilizowane przez średnie oddziaływania międzycząsteczkowe [132]. W tym przypadku tworzą się elastyczne łańcuchy selenu w sieci szkła. Podczas dodawania Ge i zwiększania jego stężenia zwiększa się średnia liczba koordynacyjna i następuje proces sieciowania łańcuchów Se. W rezultacie, elastyczność sieci szkła jest osłabiona i układ staje się sztywnym. W tym składzie układ przechodzi do struktury trójwymiarowej [132].

W NQR podobna anomalia, wskazująca na restrukturyzację, jest wyraźnie obserwowana tylko dla parametru asymetrii, który jest bardzo czuły na symetrię gradientu pola elektrycznego działającego na jądra kwadrupolowe.

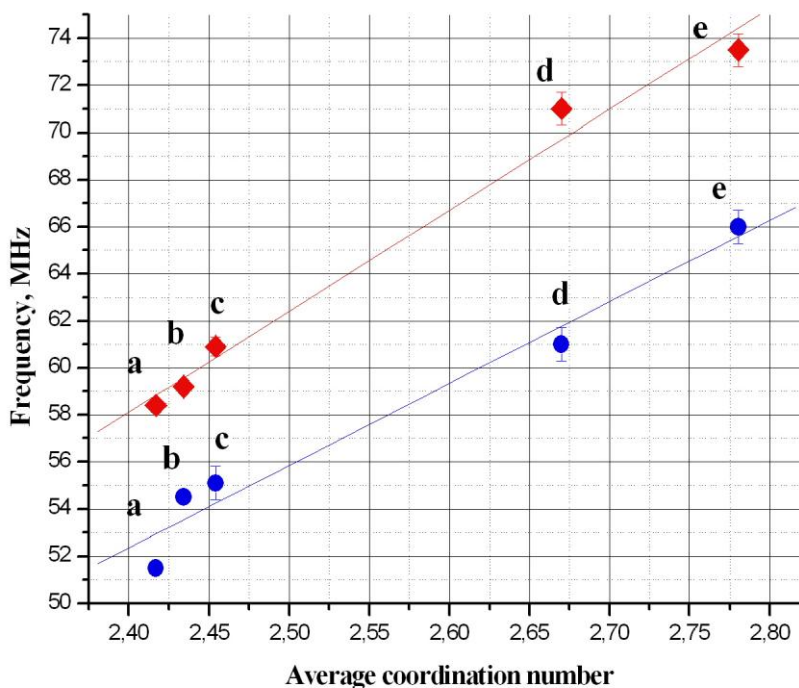
W tabeli 3.6 przedstawiono częstości i szerokości linii NQR ^{75}As w szklach typu Ge-As-Se ($T = 77\text{K}$). Na Rys. 3.32. przedstawiona jest zależność częstotliwości NQR ^{75}As od średniej liczby koordynacyjnej \bar{r} w układzie nieuporządkowanym Ge-As-Se. Jak wynika z rysunku, obserwowana jest bardzo dobra korelacja pomiędzy częstością NQR i średniej liczby koordynacyjnej (zależność bliska liniowej). Ze wzrostem \bar{r} zwiększa się wartość EFG na jądrach, co prowadzi do zwiększenia częstotliwości NQR.

Tabela 3.6. Częstotliwości i szerokości linii NQR ^{75}As w szklach typu Ge-As-Se ($T = 77\text{K}$).

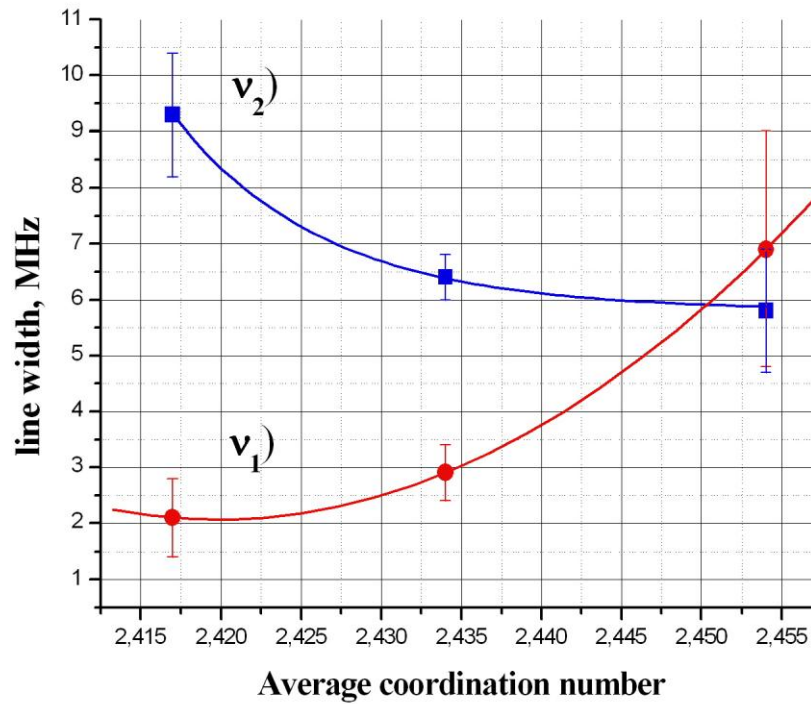
Skład szkła	\bar{r}	Częstotliwość NQR (szerokość linii)	
		ν_1 , MHz ($\Delta\nu_1$, MHz)	ν_2 , MHz ($\Delta\nu_2$, MHz)
$\text{Ge}_{0.021}\text{As}_{0.375}\text{Se}_{0.604}$	2.417	51,5±0,2 (2,1±0,7)	58,4±0,3 (9,3±1,1)
$\text{Ge}_{0.043}\text{As}_{0.348}\text{Se}_{0.609}$	2.434	54,4±0,1 (2,9±0,5)	59,2±0,1 (6,4±0,4)
$\text{Ge}_{0.0608}\text{As}_{0.318}\text{Se}_{0.614}$	2.454	55,1±0,7 (6,9±2,1)	60,9±0,4 (5,8±1,1)
$\text{Ge}_{0.2222}\text{As}_{0.2222}\text{Se}_{0.5555}$	2.670	61,0±0,7 (7,8±2,0)*	71,0±0,7 (14±2,0)*
$\text{Ge}_{0.33}\text{As}_{0.12}\text{Se}_{0.55}$	2.780	66,0±0,7 (9,5±2,0)*	73,5,0±0,7 (7,5±2,0)*

* wzięto z pracy [114]

Z drugiej strony chalcogenidkowe szkliste półprzewodniki charakteryzują się średnią liczbą koordynacyjną, która jest promieniem pierwszej sfery koordynacyjnej i jest równa najkrótszej odległości między sąsiednimi atomami. Na Rys. 3.33 przedstawiono zależność zmiany szerokości linii NQR w zależności od średniej liczby koordynacyjnej układu szklanego Ge-As-Se. Charakterystyczne jest, że jeśli zwiększa się szerokość linii ν_1 ze wzrostem średniej liczby koordynacyjnej, to szerokość linii ν_2 , przeciwnie, maleje.

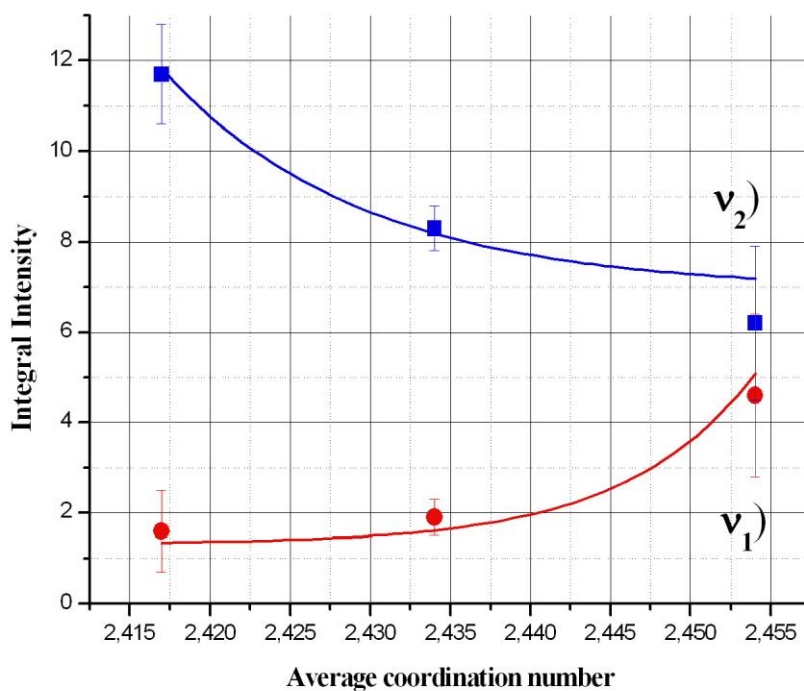


Rys. 3.32. Zależność częstotliwości NQR ^{75}As od średniej liczby koordynacyjnej \bar{r} w nieuporządkowanym układzie Ge-As-Se.



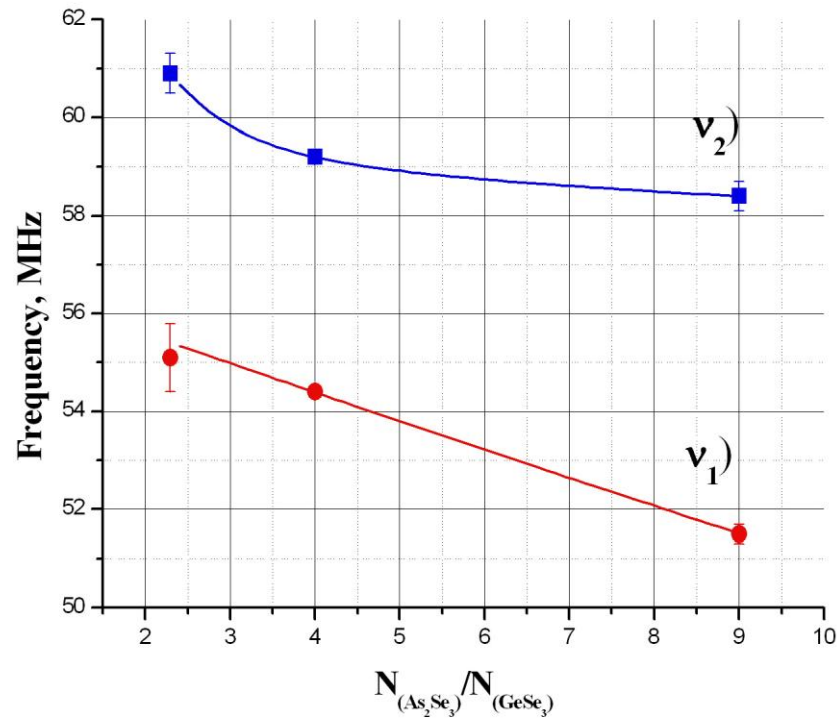
Rys.3.33. Zmiana szerokości linii NQR ^{75}As w szklach typu Ge-As-Se w zależności od średniej liczby koordynacyjnej.

Na Rys. 3.34 przedstawiono zależność intensywności całkowitej linii NQR ^{75}As od średniej liczby koordynacyjnej. Czerwone kropki odpowiadają pierwszej nierównoważnej pozycji arsenu w jednostce strukturalnej As_2Se_3 , niebieski - drugiej nierównoważnej pozycji arsenu.

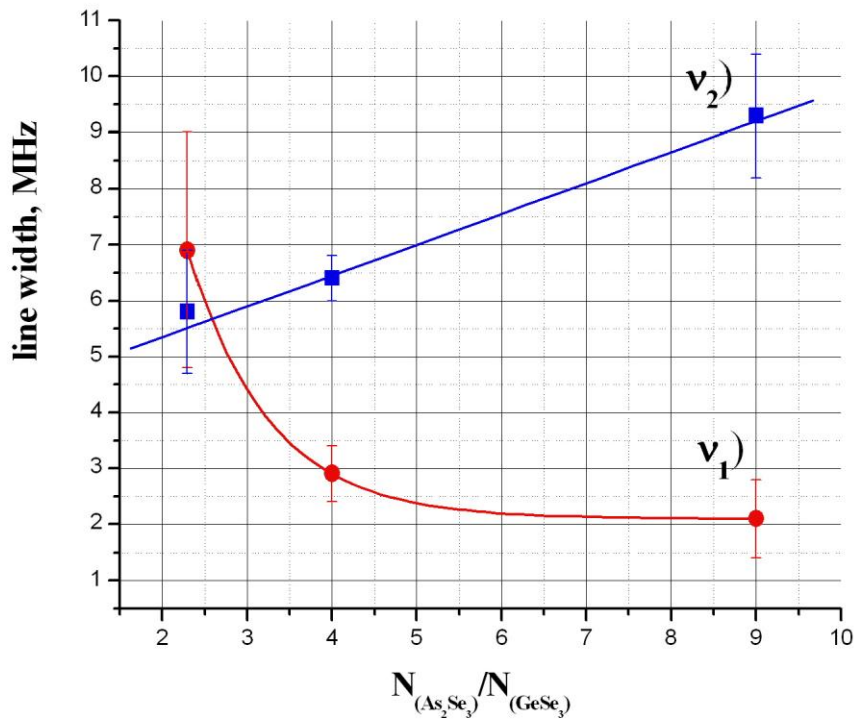


Rys.3.34. Zależność intensywności całkowitej linii NQR ^{75}As od średniej liczby koordynacyjnej w układzie Ge-As-Se.

Na Rys.3.35 i 3.36 przedstawiono zależności przesunięcia częstotliwości NQR w zależności od stężenia GeSe_2 oraz zmiany szerokości linii NQR w zależności od stężenia klastrów GeSe_2 , odpowiednio.



Rys.3.35. Przesunięcie częstotliwości NQR ^{75}As w układzie Ge-As-Se w zależności od stężenia GeSe_2 .



Rys.3.36. Zmiana szerokości linii NQR w układzie Ge-As-Se w zależności od stężenia GeSe_2 .

Jak wynika z Rys. 3.34 intensywności całkowite linii NQR dla dwóch nierównoważnych pozycji arsenu w klastrze As_2Se_3 stają się w przybliżeniu równe przy $\bar{r}=2.45$.

Rozpatrzmy z grubsza analogię pomiędzy siecią szkła a defektami sieci krystalicznej i ich wpływ na widmo NQR. Wiadomo, że wraz ze wzrostem stężenia defektów w sieci krystalicznej obserwuje się zmniejszenie intensywności i poszerzenie linii absorpcji NQR. Molekuły zanieczyszczeń zmieniają gradient pola elektrycznego na sąsiednich jądrach, tworząc lokalne obszary naprężenia. Każda molekula zanieczyszczenia powoduje przesunięcie częstotliwości NQR jąder zawartych w sferze promienia r_C . Sfera ta jest krytyczna, co oznacza, że wszystkie jądra rezonansowe wchodzące w tą sferę nie wnoszą wkładu do centralnej części linii absorpcji, co prowadzi do zmniejszenia intensywności linii. Od pewnego stężenia zanieczyszczeń w zależności intensywności linii NQR od stężenia zanieczyszczeń obserwuje się punkt przegięcia [2], który oznacza, że liczba krytycznych sfer stała się na tyle duża, że one zaczęły się pokrywać, co powoduje spowolnienie spadku intensywności linii.

Równocześnie z poszerzeniem i spadkiem intensywności linii absorpcji wraz ze wzrostem zanieczyszczeń obserwowano również przesunięcie częstotliwości, które zależy od wielu przyczyn. Według znaku przesunięcia (pozytywne lub negatywne) można określić rodzaj zanieczyszczeń. Jeśli molekula zanieczyszczeń jest większa niż główna, to przesunięcie okazuje się w kierunku niższych częstości, z drugiej strony zanieczyszczenia o małym rozmiarze powodują przesunięcie w kierunku wyższych częstotliwości.

Analizując zależność przedstawioną na Rys. 3.34, możemy założyć, że w otoczeniu pierwszej nierównoważnej pozycji arsenu wraz ze wzrostem liczby koordynacyjnej liczba klastrów GeSe_2 maleje a wzrasta w pobliżu drugiej nierównoważnej pozycji arsenu, z tego powodu, że intensywność linii ν_1 rośnie wraz ze wzrostem średniej liczby koordynacyjnej, a dla linii ν_2 intensywność maleje. Można również zauważyć, że wielkość intensywności całkowitych linii w obu przypadkach wraz ze zbliżaniem się średniej liczby koordynacyjnej do $\bar{r} = 2.45$ dąży do tej samej wartości. To samo można zaobserwować i na wykresie zmiany szerokości linii NQR ^{75}As w szklach typu Ge-As-Se w zależności od średniej liczby koordynacyjnej (Rys. 3.33). Może to również potwierdzać tezę o przejściu strukturalnym przy $\bar{r} = 2.45$, tj. o przejściu układu Ge-As-Se od dwuwymiarowej struktury do trójwymiarowej [125].

Podsumowanie i wnioski

W pracy rozwinięto teorię sygnałów NQR dla bardzo szerokich linii spektralnych typowych dla nieuporządkowanych struktur ciała stałego. Przy pomiarach takich linii na impulsowym spektrometrze NQR wzbudzony zostaje tylko ich fragment. W takim przypadku obserwowany kształt echa spinowego jest zniekształcony dlatego, że zależy on od stosunku częstotliwości nutacji badanych jąder kwadrupolowych do szerokości widma $\Delta\nu$ impulsu wzbudzającego, jak również od kąta obrotu izochromatycznego pakietu spinowego w czasie działania tego impulsu. W tworzeniu echa biorą więc udział nie tylko spiny wykonujące precesję z częstością rezonansową $\nu_0 \approx \nu$. W rezultacie zamiast prostego sygnału echa spinowego obserwuje się echo „rozdwojone”.

Zaproponowano matematyczny model sygnałów echa spinowego dla szerokich linii NQR. Otrzymano analityczne równanie dla zespolonego sygnału echa spinowego w przypadku $I=3/2$, $\eta \neq 0$, z uwzględnieniem odstrojenia częstości $\Delta\omega \neq 0$ i dowolnej orientacji tensora EFG. Teoretycznie i na drodze eksperymentu wykazano, że kształt i czas pojawienia się sygnału echa zmienia się okresowo ze zmianą czasu trwania pierwszego impulsu wysokiej częstości t_w . Przeprowadzone symulacje dwuwymiarowych sygnałów są w dobrej zgodności z eksperymentem dla związków krystalicznych i szkieł w postaci proszku. Odległość między maksimami amplitudy "podwójnego" sygnału echa spinowego zależy od szerokości widma wzbudzającej sekwencji impulsów. Uzyskane nowe wyniki naukowe mają duże znaczenie dla teorii i praktyki radiospektroskopii NQR, z tego powodu, że poszerzają możliwości metody do badania struktur nieuporządkowanych.

Ustalono, że dla poprawnego pomiaru kształtu bardzo szerokich widm NQR metodą punkt po punkcie, z przestrajaniem częstości spektrometru, nie wystarczy mierzyć jedynie amplitudy sygnałów echa. W takim przypadku należy wyznaczać intensywności

spektralne linii otrzymane po transformacji Fouriera połowy sygnału echa (na skali czasu) lub intensywności całkowitego sygnału echa. Nowym wynikiem naukowym są również wyniki badań eksperymentalnych kształtu sygnału echa spinowego w zależności od czasu trwania pierwszego impulsu w.cz. dla bardzo szerokich linii ^{35}Cl -NQR i ^{75}As -NQR.

Zbadano wzbudzenie układu spinowego za pomocą pola w.cz. z polaryzacją eliptyczną w celu rejestracji widm nutacyjnych NQR jąder o spinie $I=3/2$. W tym przypadku, jak i dla innych spinów połówkowych, spiny w stanie $z +m$ i $-m$ mają taką samą energię oddziaływania kwadrupolowego, ale obracają się w przeciwnych kierunkach względem kierunku gradientu pola elektrycznego. Jeśli do wzbudzenia rezonansu kwadrupolowego posłuży pole w.cz. z polaryzacją liniową, to przejścia między poziomami stymulują obie wirujące w przeciwnych kierunkach składowe pola z polaryzacją kołową. Jedna składowa wzbudza spiny w układzie $+m$, druga w układzie $-m$. W rezultacie, wpływ pola magnetycznego w.cz. prowadzi do obserwacji liniowo spolaryzowanego namagnesowania, które oscyluje w kierunku wzbudzającego pola, w rezultacie superpozycji dwóch składowych odpowiadających spinom w układach $+m$ i $-m$ i obracających się w przeciwnych kierunkach.

Po raz pierwszy zbadanie możliwości wykorzystania pola w.cz. z polaryzacją eliptyczną miało na celu określenie położenia osobliwości widm nutacyjnych NQR jąder o spinie $I = 3/2$ dla próbek polikrystalicznych i na tej podstawie wyznaczenie parametru asymetrii η tensora EFG. Teoretyczna analiza wykazała, że w ogólnym przypadku dowolnych kątów orientacji wzajemnie prostopadłych cewek wzbudzających względem kierunku głównej składowej EFG, magnetyzacja jądrowa będzie mieć eliptyczną polaryzację w przestrzeni. Przy tym współczynnik eliptyczności będzie zależny zarówno od wyżej wymienionych kątów, jak i od parametru asymetrii η . To oznacza, że podukłady spinów $z +m$ i $-m$ będą wzbudzane w różny sposób, z różnym stopniem selektywności. Nawet dla prostego przypadku monokryształu, gdzie cewki są zorientowane wzdłuż osi x i y tensora EFG ($B_I = B_I'$), przy braku symetrii osiowej tego ostatniego, magnetyzacja, która obraca się w płaszczyźnie xy , będzie spolaryzowana eliptycznie, a nie kołowo, jak w przypadku $\eta=0$.

W odróżnieniu od nutacyjnego widma NQR proszku, uzyskanego za pomocą liniowo spolaryzowanego pola w.cz. i zawierającego pojedynczą linię o charakterystycznym kształcie, przy wzbudzeniu polem z polaryzacją kołową widmo nutacyjne proszku składa się z dwóch linii o różnej intensywności i kształcie. Linia o

niskiej częstotliwości powstaje w wyniku nieselektywnego wzbudzenia układów spinowych $+m$ i $-m$. Linia o wysokiej częstotliwości powstaje w wyniku wzbudzenia układu spinowego, dla którego kierunek precesji namagnesowania pokrywa się z kierunkiem rotacji pola w.cz.. W pracy po raz pierwszy otrzymano analityczne wyrażenia dla intensywności sygnałów NQR dla $I = 3/2$ w ogólnym przypadku wzbudzenia próbki w postaci proszku polem w.cz. z polaryzacją eliptyczną. Pokazano, że w ogólnym przypadku dowolnej orientacji głównych osi tensora EFG i niezerowego parametru asymetrii η , magnetyzacja jądrowa ma eliptyczną polaryzację. Współczynnik tej eliptyczności zależy od orientacji EFG i od η . W ogólnym przypadku, dla każdego osobnego krystalitu, istnieją dwie częstotliwości nutacji, które zależą od orientacji składowych EFG względem cewek wzbudzających i od parametru asymetrii. W odróżnieniu od monokryształu, dla próbek proszkowych nie ma możliwości całkowicie selektywnego wzbudzenia podukładów spinowych z $+m$ i $-m$ stosując pole w.cz. z polaryzacją kołową i obracające się w jednym lub drugim kierunku.

Symulacja nutacyjnych widm NQR ($I=3/2$) dla próbek polikrystalicznych w przypadku wzbudzenia polem w.cz. z polaryzacją kołową wykazała, że składają się one z dwóch niepokrywających się linii z charakterystycznymi osobliwościami. Znalaziono zależności położenia tych osobliwości na skali częstotliwości od parametru asymetrii i na tej podstawie zaproponowano metodę eksperymentalną wyznaczania parametru asymetrii z nutacyjnych widm NQR otrzymanych za pomocą pola w.cz. z polaryzacją kołową. Wykazano, że metoda ta jest korzystną alternatywą dla innych metod dotychczas stosowanych do tego celu, tj. wyznaczania parametru asymetrii dla jąder o spinie $I=3/2$ w nieuporządkowanych strukturach.

W pracy po raz pierwszy zbadano na drodze teoretycznej i eksperymentalnej wpływ niezamkniętej trajektorii ruchu magnetyzacji jądrowej na fazę sygnałów NQR w impulsowych eksperymentach NQR na jądrach o spinie $I = 1$ i $3/2$ przeprowadzonych w warunkach odstrojenia od rezonansu w próbkach w postaci proszku [3,4]. Po raz pierwszy, otrzymano analityczne wyrażenia dla niecyklicznych geometrycznych faz sygnałów NQR w zależności od czasu trwania impulsów w.cz. i odstrojenia częstotliwości od rezonansu dla spinów $I = 1$ i $3/2$. Wykonane symulacje zależności faz sygnałów są w dobrej zgodności z eksperymentem dla próbek w postaci proszku. Pokazano, że przy synchronizacji początku pomiaru z początkiem impulsu w.cz. rejestrowana jest faza geometryczna, a przy synchronizacji początku pomiaru z końcem impulsu w.cz.- suma faz geometrycznej i dynamicznej. Faza geometryczna rośnie monotonicznie ze wzrostem

czasu trwania impulsu w.cz. t_w . Faza całkowita wykazuje oscylacyjny charakter zależności od t_w przy czym częstotliwość tych oscylacji odpowiada częstotliwości nutacji magnetyzacji jądrowej w próbce polikrystalicznej. Ustalono, że w eksperymencie nutacyjnym spadek amplitudy oscylacji fazy z czasem t_w , nie następuje tak szybko jak zmniejszenie amplitudy sygnału z tego powodu, że faza jest mniej podatna na wpływ procesów relaksacji. Pozwoli to zwiększyć rozdzielczość osobliwości częstotliwości w widmie nutacyjnym uzyskanym po transformacji Fouriera pełnej fazy jako funkcji t_w , a tym samym zwiększyć dokładność wyznaczenia parametru asymetrii η z eksperymentu nutacyjnego dla jąder o spinie $I = 3/2$. Takie podejście nie było do tej pory wykorzystane przez innych badaczy.

Stratę koherencji sygnału z powodu przypadkowej akumulacji fazy geometrycznej, spowodowanej różnymi czynnikami zaproponowano rozpatrywać jako nowy mechanizm relaksacji, który należy uwzględnić w eksperymentach NMR i NQR.

Opracowano metody przypadkowego próbkowania w dwuwymiarowej nutacyjnej spektroskopii NQR i adaptacyjnej dyskretyzacji wielowymiarowych sygnałów. Radiospektroskopia wielowymiarowa, w tym dwuwymiarowa nutacyjna spektroskopia NQR, znacznie poszerzyła możliwości analizy struktury i dynamiki molekuł, procesów wymiany, transferu namagnesowania, intensywności i charakterystycznych trajektorii ruchu. Obok tradycyjnej spektroskopii wielowymiarowej jest jedną z najbardziej pracochłonnych metod, gdzie eksperyment trwa wiele godzin.

Tradycyjna metoda wielowymiarowej radiospektroskopii oparta na równomiernym próbkowaniu posiada istotne wady: 1) wymaga dużych nakładów czasu, tylko dwuwymiarowy eksperyment może trwać około jednego dnia; 2) maksymalna odległość między dwoma sąsiednimi punktami, zgodnie z twierdzeniem Nyquista, nie może być większa od wielkości odwrotnej szerokości widma. Jeśli twierdzenie Nyquista nie jest spełnione, to pojawią się fałszywe sygnały. Z drugiej strony, rozdzielczość widma jest tym większa im większa jest długość ciągu próbek w dziedzinie czasu. W rezultacie, przy zachowaniu niezmięnionej liczby punktów pomiarowych, nie można zwiększyć rozdzielczości widma bez zmniejszenia szerokości zakresu obserwowanego widma.

Na podstawie analizy teoretycznej w pracy po raz pierwszy otrzymano analityczne wyrażenia dla zespolonego dwuwymiarowego nutacyjnego interferogramu i dwuwymiarowego nutacyjnego widma NQR ($I=3/2$) oraz warunki optymalnej rozdzielczości osobliwości widma proszków dla małych wartości parametru asymetrii. Pokazano, że rozdzielczość osobliwości dwuwymiarowego widma nutacyjnego

ograniczona jest maksymalną możliwą wartością wielkości $\gamma B_1 t_{w \max}$, która ogranicza minimalną wielkość η_{\min} możliwą do wyznaczenia w eksperymencie.

Zaproponowano metodę nieregularnego próbkowania w dziedzinie czasu dla rejestracji dwuwymiarowych widm nutacyjnych NQR, która nie narzuca określonej granicy szerokości obserwowanego widma oraz pozwala, bez zwiększania liczby rejestrowanych punktów, zwiększać czas badania sygnału, a tym samym zwiększać jego rozdzielczość spektralną. W metodzie tej krok dyskretyzacji w dziedzinie czasu zadaje się przy pomocy algorytmu generacji liczb przypadkowych z równomiernym lub normalnym rozkładem. Wielowymiarowa transformacja Fouriera dla otrzymania n-wymiarowego widma z nierównomiernie próbkowanego szeregu czasowego wykonywana jest za pomocą całkowania numerycznego. Jednak metodzie tej towarzyszy obecność nieuniknionych artefaktów, których poziom wzrasta ze spadkiem liczby punktów. Przy równomiernym próbkowaniu z częstotliwością mniejszą niż częstotliwość Nyquista, widma nutacyjne byłyby niedopuszczalnie zniekształcone. Przypadkowe próbkowanie sygnału nie zniekształca widma nutacyjnego, a pozwala zwiększać wartość $t_{w \max}$ i tym samym zwiększyć rozdzielczość osłowności widma. Główną wadą nierównomiernego próbkowania jest obecność artefaktów, które, podobnie jak próbkowanie, mają charakter przypadkowy, zależny od realizacji przypadkowej wartości wielkości t_w . Oprócz tego, rzeczywiste dane doświadczalne zawierają szum termiczny, więc w praktyce celowym jest stosowanie dystrybucji przypadkowych czasów trwania t_w , rozmieszczonych z maksymalną gęstością w zakresie sygnału FID z najlepszym stosunkiem sygnału do szumu.

W pracy również po raz pierwszy zaproponowano metodę szybkiej rejestracji widm wielowymiarowych w radiospektroskopii, przy zachowaniu wysokiej rozdzielczości widmowej i niskim poziomie artefaktów, opartą na adaptacyjnej dyskretyzacji [6]. Metoda ta umożliwia skrócenie czasu pomiaru n-wymiarowego interferogramu poprzez zmniejszenie liczby punktów pomiarowych w dziedzinie czasu z nieregularnie następującym próbkowaniem oraz uzyskanie wielowymiarowego widma poprzez n-wymiarową transformację Fouriera realizowaną przez całkowanie numeryczne. Podczas pomiaru wykorzystana została adaptacyjna dyskretyzacja sygnału w każdym wymiarze czasu t_n przy użyciu specjalnego algorytmu w taki sposób, że krok dyskretyzacji jest tym mniejszy im większa jest amplituda sygnału. Zalety opracowanej metody są następujące: 1) nie prowadzi do zniekształcania widm artefaktami, 2) pozwala pracować z sygnałami o niskim stosunku sygnału do szumu, 3) nie wymaga sortowania danych przed wykonaniem

n-wymiarowej transformacji Fouriera. Proponowane nowe podejście oraz uzyskane wyniki naukowe mają ważne znaczenie dla eksperymentu radiospektroskopii wielowymiarowej.

W pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych widm NQR oraz asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego dla struktur nieuporządkowanych z wykorzystaniem opracowanych w tej pracy nowych podejść. Opisano metodykę doświadczalną, zastosowane sekwencje impulsów, sposób przygotowania próbek do badań oraz oryginalne metody analizy plików pomiarowych. Rekonstrukcja widm NQR na jądrach ^{35}Cl , ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb w strukturach nieuporządkowanych została wykonana metodą przemiatania częstotliwości spektrometru punkt po punkcie z rejestracją sygnałów echa spinowego i obliczaniem ich intensywności całkowitej, co nie jest standardowym zadaniem na komercyjnym spektrometrze. Przedstawiono nową metodę przetwarzania danych dwuwymiarowego eksperymentu nutacyjnego i wyznaczenia parametru asymetrii tensora EFG dla struktur nieuporządkowanych.

Dla zwiększenia uporządkowania struktury badanych próbek zastosowano ich polaryzację w silnym polu magnetycznym. Zastosowana metoda dwuwymiarowej spektroskopii nutacyjnej NQR spolaryzowanego w ten sposób związku jest nową metodą, którą można stosować tak do zorientowanych proszków, jak i do szkieł, gdzie wszystkie badane jądra mają ten sam kąt θ orientacji tensora EFG. Główna idea metody polega na zmierzeniu osobliwości w przekroju $v_2=0$ dwuwymiarowego widma nutacyjnego NQR przy orientacji uprzednio spolaryzowanej próbki pod kątem 90 stopni w kierunku osi cewki w.c.z.. Próbki miały strukturę szkła lub były polimerami. Były umieszczone w stanie stopionym w polu magnetycznym, po czym ich orientacja ustalała się w trakcie krzepnięcia. W przygotowanych w ten sposób próbkach kierunek głównych osi z tensora EFG w jądrach ma ten sam kierunek, a kierunek osi x i y jest przypadkowy. W rezultacie, w eksperymencie następuje uśrednienie tylko względem kąta φ . Ustalanie uporządkowania orientacji atomów w silnym polu magnetycznym podczas krzepnięcia stopu prowadzi nie tylko do zwiększenia rozdzielczości nutacyjnych osobliwości, ale także do zwężenia linii widma NQR.

Przeprowadzono badania doświadczalne nowego trójskładnikowego szklatego układu Ge-As-Se metodą NQR na jądrach ^{75}As i spektroskopii nutacyjnej. Ustalono, że widma szkieł o składzie: $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.9}(\text{GeSe}_2)_{0.1}$, $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.8}(\text{GeSe}_2)_{0.2}$ i $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.7}(\text{GeSe}_2)_{0.3}$ mają postać szerokich linii z dwoma pikami, które najprawdopodobniej można wyjaśnić obecnością jednostek strukturalnych $\alpha\text{-As}_4\text{Se}_6$ i $\alpha\text{-As}_4\text{Se}_4$, a różnice w widmach są spowodowane różną zawartością germanu w ich strukturze. Istnienie tych jednostek

strukturalnych prowadzi do różnicy w strukturze najbliższego otoczenia, która przejawia się w widmach. Otrzymane wyniki w tej pracy są w dobrej zgodności z wynikami badań innych składów tego samego układu, przeprowadzonych za pomocą innych metod.

Po raz pierwszy uzyskano widma NQR szkieł $(As_2Se_3)_{0,78}(Sb_2Se_3)_{0,22}$, $As_2Se_3Sb_2Se_3$ i $(As_2Se_3)_{0,75}(Sb_2Se_3)_{0,25}$ i na podstawie analizy porównawczej przyporządkowano obserwowane częstości tych widm jądrum ^{75}As i ^{121}Sb . Wyniki badań zostały uzupełnione dodatkowymi pomiarami widm EPR naturalnych centrów paramagnetycznych szkieł $(As_2Se_3)_{0,78}(Sb_2Se_3)_{0,22}$, $As_2Se_3Sb_2Se_3$ i $(As_2Se_3)_{0,75}(Sb_2Se_3)_{0,25}$ w temperaturze 300K i 77K. Wyznaczono parametry spektroskopowe tych widm takie jak szerokość linii, wartość współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g oraz stężenie tzw. ciemnych centrów.

Po raz pierwszy wyznaczono z dwuwymiarowych eksperymentów nutacyjnych NQR parametry asymetrii tensora EFG na jądrach ^{75}As dla wszystkich próbek $(As_2Se_3)_{0,9}(GeSe_2)_{0,1}$, $(As_2Se_3)_{0,8}(GeSe_2)_{0,2}$ i $(As_2Se_3)_{0,7}(GeSe_2)_{0,3}$

Proponowane metody i podejścia zarówno w teorii jak i w części eksperymentalnej dotyczącej badań struktur nieuporządkowanych, symulacji procesów ruchu namagnesowania ciężkich jąder nie były dotąd znane w literaturze, a w stosowaniu spektroskopii fazowej nutacyjnej, adaptacyjnej dyskretyzacji sygnałów i spektroskopii nutacyjnej w polu w.cz. z polaryzacją kołową do problemów określenia parametrów strukturalnych są jednymi z pierwszych, przyczyniając się do zwiększenia informatywności oraz głębszego zrozumienia struktury i właściwości nieuporządkowanych ciał stałych.

Planuje się techniczne wdrożenie opracowanej metody nutacyjnej spektroskopii NQR z użyciem pola w.cz. z polaryzacją kołową, jak również wykonanie oprogramowania dla spektrometru NQR, za pomocą którego byłaby możliwa realizacja metody dyskretyzacji adaptacyjnej w dwuwymiarowej spektroskopii nutacyjnej.

Kierunki dalszych badań związane są z wykorzystaniem fazy geometrycznej do badania procesów wymiany w radiospektroskopii, jak również z wykorzystaniem „nasylenia obrotowego” przy obserwowaniu nutacji niestacjonarnej podczas działania impulsów w.cz., co pozwoli badać procesy dynamiczne oraz poszerzy możliwości badania układów wielopoziomowych z nakładającymi się widmami.

Literatura

1. Dehmelt H. G., Kruger H., **Die Naturwissenschaften**, Vol. **37** (5), 111-112 (1950)
2. Grechishkin V. S., *Yadernye Kvadrupolnye Vzaimodieystvia v Tverdich Tielach*, **Wydawnictwo Nauka**, Moskwa (1973)
3. pod red. Chizhik V. I., *Kvantovaia radiofizyka. Magnitnyj rezonans i ego prilozhenia*, **Wydawnictwo Sankt-Petersburgskiego Uniwersytetu**, Sankt-Petersburg (2009)
4. Bobrowski C, Drozdowicz K, Krynicka-Flasza E, **Postępy Fizyki**, Vol. **23** (2), 143-156 (1972)
5. Dean C., **Phys. Rev.**, Vol. **96** (4), 1053-1059 (1954)
6. Sengupta S., Roy R., Saha A.K., **J. Phys. Soc. Jap.**, Vol. **32** (4), 1078-1087 (1972)
7. Rehn V., **J. Chem. Phys.**, Vol. **38** (3), 749-759 (1963)
8. Morino Y., Toyama M., **J. Chem. Phys.**, Vol. **35** (4), 1289-1296 (1961)
9. Ramachandran R., Narasimhan P.T., **Mol. Phys.**, Vol. **48** (2), 267-282 (1983)
10. Ramachandran R., Oldfield E., **J. Chem. Phys.**, Vol. **80** (2), 674-677 (1984)
11. Morino Y., Toyama M., **J. Phys. Soc. Japan**, Vol. **15** (2), 288-296 (1960)
12. Dinesh T., Narasimhan P.T., **J. Chem. Phys.**, Vol. **49** (6), 2519-2522 (1968)
13. Rowan L.G., Hahn E.L., Mims W.B., **Phys. Rev.**, Vol. **137** (1A), 61-71 (1965)
14. Mims W.B., *The linear electric field effect in paramagnetic resonance*, **Calderon Press.**, Oxford (1976)
15. Ainbinder N.E., Grechishkin V.S., Gordeev A.D., Osipenko A.S., **Soviet Phys. Solid St.**, Vol. **10**, 1592 (1969)
16. Bai N.S., Reddy N., Ramachandran R., **J. Magn. Reson. A**, Vol. **102** (2), 137-143 (1993)

17. Harbison G.S., Slokenbergs A., Barbara T.M., **J. Chem. Phys.**, Vol. **90** (10), 5292-5298 (1989)
18. Harbison G.S., Slokenbergs A. Two-dimensional Nutation Echo Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, **Z. Naturforsch.**, Vol. **45a** (3-4), 575-580 (1990)
19. Torrey H.C., **Phys. Rev.**, Vol. **76** (8), 1059-1068 (1949)
20. Freude D., Haase J., **NMR Basic Principles and Progress**, Vol. **29**, 1-90 (1993)
21. Jeener J., **Abstract of AMPERE International Summer School.**, Basko-Polje, Yugoslavia (1971)
22. Sinjavsky N. Ja, **Z. Naturforsch.**, Vol. **50a**, 957-960 (1995)
23. Dolincek J., Milia F., Papavassiliou G., Papantopoulos G., Rumm R., **J. Magn. Reson.**, Vol. **114A**, 147-157 (1995)
24. Ajithkumar T.G., Ramanathan K.V., Mathias P.C., Kumar A., **J. Magn. Reson.**, Vol. **135**, 165-168 (1998)
25. Vaca F.C., Casanova F., Robert H., Pusiol D., **J. Chem. Phys.**, Vol. **108** (5), 1881-1885, (1998)
26. Casanova F., Robert H., Pusiol D., **J. Magn. Reson.**, Vol. **141**, 62-67 (1999)
27. Sinjavsky N. Ja, **Fizika tverdego tela**, Vol. **33 (11)**, 3255-3259 (1991)
28. Ostafin M., Mackowiak M., Katowski P. Sinjavsky N., **Abstracts 16-th Conference on Radio and Microwave Spectroscopy.**, 95, Poznan, Poland (1995)
29. Sinjavsky N. Ja, Sheluchina S. F., **Izvestja Vyzov Fizika**, № **6**, 66-72 (1995)
30. Odin C., **J. Magn. Reson.**, Vol. **141**, 239-255 (1999)
31. Velikite N. Ja., **Praca Dyplomowa**, Kaliningradzki Państwowy uniwersytet (1997)
32. Haberlen U., Mering M., *High Resolution NMR in Solids*, **Wydawnictwo Mir**, Moscow (1980) [Russian translation]
33. Sinjavsky N. Ja, Karpinski D. V., **Izvestja Vuzov Fizika**, Vol. **40 (7)**, 308 (1997)
34. Ostafin M., Nogaj B, Sinjavsky N., Determination of the asymmetry parameter of EFG tensor from moments of NQR nutation spectra in powders, **Abstracts Specialized Collogue AMPERE/RAMIS'97**, XVII Conference on Radio-Microwave Spectroscopy, April 22-25, 1997, Poznan, Poland, P-50
35. Ainbinder N.E., Osipenko A.N., **Adv. Nucl. Quadrupole Resonance**, Vol. **13**, 136 (1995)
36. Sinjavsky N., Ostafin M., Mackowiak M., **Abstract of 13-th International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions**, 54, Providence, USA (1995)

37. Sinjavsky N., Ostafin M., Mackowiak M., **Z. Naturforsch.**, Vol. **51a**, 363-367 (1996)
38. Kibrik G.E., Poljakov A.Yu., **Abstract of XIV-th International Symposium on NQI**, 130-131, Pisa, Italy (1997)
39. Robert H., Pusiol D., **J. Chem. Phys.**, Vol. **106 (6)**, 2096-2100 (1997)
40. Robert H., Pusiol D.J., Rommel E., Kimmich R., **Z. Naturforsch.**, Vol. **49a**, 35-41 (1994)
41. Ostafin M., Glaser A., Nogaj B., Sinjavsky N. Analiza widm nutacyjnych w spektroskopii NQR na jadrach ³⁵Cl, Magnetyczny rezonans jądrowy i jego zastosowania, **Materiały XXVIII Ogólnopolskiego Seminarium**, Instytut Fizyki Jądrowej, Raport Nr 1717/PL, Krakow, Polska, 121-124 (1996)
42. Mackowiak M., Katowski P., **Z. Naturforsch.**, Vol. **51a**, 337-347 (1996)
43. Herman Cervantes R., Rabbani S.R., **Solid State Communication**, Vol. **110**, 215-220 (1999)
44. Mackowiak M., Katowski P., Ostafin M., **J. Mol. Struct.**, Vol. **345**, 173-180 (1995)
45. O.Kh. Poleschchuk, B. Nogaj, J.N. Latosińska, A. Glaser, M. Ostafin., **J. Mol. Struct.**, Vol. **415**, 153-156 (1997)
46. Odin C., **J. Magn. Reson.**, Vol. **143**, 299-310 (2000)
47. Ostafin M., Lemanski D., Nogaj B., **Appl. Magn. Reson.**, Vol. **18(1)**, 137-146 (2000)
48. Velikite N. Ja, **Praca Doktorska**, Kaliningrad (2000)
49. Sinyavsky N., Mackowiak M., **Z. Naturforsch.**, Vol. **59a**, 228-234 (2004)
50. Sinyavsky N. Ja, Korneva I. P., *Izvestija Vuzov Fizyka*, № **6**, 84-88 (2004)
51. Sinyavsky N. Ja, Korneva I. P., *Nutacjonnaja radiospektroskopia jadernogo kwadrupolnogo rezonansa*, **Balic State Academy**, Kaliningrad (2009)
52. Pratt J.C., Raghunathan P. McDowell C. A., **J. Magn. Reson.**, Vol. **20**, 313-327 (1975)
53. Sinyavsky N., Mackowiak M., **Abstrakt of XV NQI-99 Symposium**, Germany, Leipzig (1999)
54. Velikite N., Sinyavsky N., **Abstrakt of Specialised Colloque AMPERE-99 "Molecular Dynamics and Phase Transitions"**, P.72, Lithuania, Vilnius (1999)
55. Sinyavsky N., Velikite N., Mackowiak M., **Mol. Phys.**, Vol. **99 (19)**, 1653-1667 (2001)

56. Sinyavsky N. Ja., Vestnik Baltyjskiego centra naukowego RAEN, № 6 (2002)
57. Sinyavsky N., Mackowiak M., **Abstrakt of 26-th International Symposium on NQI**, Japa, Hiroshima (2001)
58. Sinyavsky N. Ya, Uspechi sovremennogo ectectwoznania, № 4, 103-104 (2002)
59. Salichov K.M., Semenov A. G., Tsvetkov Yu. D., *Elektronnoe spinovoe eho i ego primenenie*, **Wydawnictwo Nauka**, Novosibirsk (1976)
60. Korneva I. P., Sinyavsky N. Ya, M. Ostafin, B. Nogaj, **Fizyka i technika poluprovodnikov**, Vol. 40 (9), 1120-1122 (2006)
61. Glotova O. N., Korneva I. P., Sinjavsky N. Ya, **Izvestia Vuzov. Fizika**, № 2, 108-110 (2011)
62. Weber M.J., Hahn E.L., **Phys. Rev.**, Vol. 120 (2), 365-375(1960)
63. Miller J.B., Suits B.H., Garroway A.N., **J. Magn. Reson.**, Vol. 151, 228-234 (2001)
64. Sinjavsky N., Ostafin M., Mackowiak M., **Appl. Magn. Reson.**, Vol. 15 (2), 215-225 (1998)
65. Sinyavsky N., Mackowiak M., Velikite N., **Z. Naturforsch.**, Vol. 54a, 153-158 (1999)
66. Sinyavsky N., Mackowiak M., **Molecular Physics Reports**, Vol. 37, 48-55 (2003)
67. Korneva I., Ostafin M., Sinyavsky N, Nogaj B., Mackowiak M., **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, Vol. 31(3), 119-23 (2007)
68. Sklyar A., Sinyavsky N., Ostafin M., Nogaj B., **Z. Naturforsch.**, Vol. 64a, 618-624 (2009)
69. Sinyavsky N., Glotova O., Korotey E., **NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics**, Explosives Detection Using Magnetic and Nuclear Resonance Techniques, Springer, Netherlands, 253-269 (2009)
70. Berry M.V., **Proc. R. Soc. London, Ser. A** 392, 45-57 (1984)
71. Tycko R., **Phys. Rev. Lett.**, Vol. 58 (22), 2281-2284 (1987)
72. Suter D., Mueller K.T., Pines A., **Phys. Rev. Lett.**, Vol. 60 (13), 1218-1220 (1988)
73. Zee A., **Phys. Rev.**, Vol. A 38 (1), 1-6 (1988).
74. Zwanziger J.W., Koenig M., Pines A., **Phys. Rev. A**, Vol. 42 (5), 3107-3110 (1990)
75. Zwanziger J.W., Rucker S.P., Chingas G.C., **Phys. Rev. A**, Vol. 43 (7), 3232-3240 (1991)
76. Furman G.B., Kadzhaya I. M., **J. Magn. Reson. A**, Vol. 105, 7-9 (1993)

77. Appelt S., Wackerle G., Mehring M., **Phys. Rev. Lett.**, Vol. **72** (25), 3921-3924 (1994)
78. Jones J.A., Pines A., **Chem. Phys. Lett.**, Vol. **247**, 215-220 (1995)
79. Asakura H., **Prog. of Theor. Phys.**, Vol. **101** (3), 473-485 (1999)
80. Gopinath T., Kumar A., **Phys. Rev. A**, Vol. **73**, (022326-1)- (022326-12) (2006)
81. Sinyavsky N., Mackowiak M., Schmidt C., **Z. Naturforsch.**, Vol. **63a** (1/2), 81-87 (2008)
82. Sinyavsky N., Korotey E., Mackowiak M., **J. Mol. Struct.**, Vol. **830**, 131-138 (2007)
83. Lisin W.N., Fedoruk G.G., Haymovich E. P., **Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.**, Vol. **50** (4), 205-207 (1989) (in Russian)
84. Glotova O., Ponamareva N., Sinyavsky N., Nogaj B., **Solid State NMR**, Vol. **39**, 1-6 (2011)
85. Glotova O.N., Sinyavsky N.Y., Nogaj B., **Vestnik Bałtyckiego Uniwersytetu Federalnego im. I. Kanta**, № 5, 28-33 (2011)
86. Glotova O.N., Sinyavsky N.Y., Nogaj B., **Abstracts of XIII International Youth Scientific School „Actual problems of magnetic resonance and its application”**, 95-99, Kazan, 4-8 October (2010)
87. O. Glotova, N. Sinyavsky, M. Ostafin, M. Jadzyn and B. Nogaj, **Abstracts of IVth Symposium on nuclear magnetic resonance in chemistry, physics and biological sciences**, P-10, Warsaw, Poland, 24 – 26 September (2008)
88. Mukunda N., Simon R., **Annals of Physics** , Vol. **228** (2), 205-268 (1993)
89. Korn G. A., Korn T. M., *Mathematical handbook for scientists and engineers*, **Wydawnictwo Dover**, New York (2000)
90. Velikite N., Sinyavsky N., Mackowiak M., **Z. Naturforsch.**, Vol. **54a** (6/7), 351-357 (1999)
91. Sinyavsky N., Mackowiak M., Ostafin M., **Appl. Magn. Reson.**, Vol. **15**, 519-530 (1998)
92. Katowski P., Mackowiak M., Ostafin M.: **Mol. Phys. Rep.**, Vol. **13**, 179 (1996)
93. Ostafin M., Lemanski D., Sinyavsky N., Velikite N., on the reconstruction of Cl-35 NQR nutation spectra of pentachlorophenol and its complexes, **Book of Abstracts 31-th Congress AMPERE “ Magnetic resonance and related phenomena”**, 196, Poznan, Poland (2002)

94. Kazimierczuk K., Zawadzka A., Kozminski W., Zhukov I., **J. Biomol. NMR**, Vol. **36**, 157-168 (2006)
95. Glotova O., Sinyavsky N., Jadzyn M., Ostafin M., Nogaj B., **Abstract of 13-th Conference ECSBM**, PA-11, 28 August – 2 September, Palermo, Italy (2009)
96. Glotova O., Sinyavsky N., Jadzyn M., Ostafin M., Nogaj B., **Applied Magnetic Resonance**, Vol. **39** (3), 205-214 (2010)
97. Maćkowiak B., **praca magisterska** (2009)
98. Ernst R.R., G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, **Oxford University Press**, Oxford (1990)
99. Kazimierczuk K., Zawadzka A., Kozminski W., Zhukov I., **J. Magn. Reson.**, Vol. **188**, 344-356 (2007)
100. Sinyavsky N. Ya., Korneva I. P., Glotova O. N., „Metoda szybkiej rejestracji widm wielowymiarowych w radiospektroskopii”, **Patent Rosyjskiej Federacji**, № 2010125577/28(03343) (2011)
101. Shultz M. M., **Sorosovskij obrazovatelny žurnal: Chemia**, № 3, 49-55 (1996)
102. Tanaka K., **Physical Review B**, V. **39** (2), 1270-1279 (1989)
103. M. Bojarski, M. Ostafin, *Instrukcja obsługi: Oprogramowanie spektrometru FT NQR typ NQS 300*, **Zakład Elektroniki Profesjonalnej Jednostka Innowacyjno-Wdrożeniowa**, Warszawa Poznań, (1991)
104. NTNMR Reference Manual. Tecmag inc., 1-389 (2007)
105. Tong Y. Y., **J. Magn. Reson. A**, Vol. **119**, 22-28 (1996)
106. Bussandri A. P., Zuriaga M. J., **J. Magn. Reson.**, Vol. **131**, 224-231 (1998)
107. Sinyavsky N., Korneva I., Ostafin M., Nogaj B., Mackowiak M., **Z. Naturforsch.**, Vol. **61a** (9), 499 – 504 (2006)
108. Levy S., Keren A., **J. Magn. Reson.**, Vol. **167**, 317–321 (2004)
109. Dobak I., Ostafin M., Poleshchuk O. Kh., Milecki J., Nogaj B., **Appl. Magn. Reson.**, Vol. **34**, 47-53 (2008)
110. Feltz A., *Amorphe und glasartige anorganische ferstkörper*, **Akademie-Verlag**, Berlin (1983)
111. Venger E. F., V.Melnichuk A., V.Stronski A., *Photostimulated processes in chalcogenide vitreous semiconductors and their applications*, **Akademperiodika**, Kiev, 283 (2007) (in Russian)

112. Stronski A. V., Vlcek M., **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, Vol. **4** (3), 699 (2002)
113. Glotova O., Korneva I., Sinyavsky N., Ostafin M., Nogaj B., **Magnetic Resonance in Chemistry**, Vol. **49**, 385-388 (2011)
114. Mammadov E., Taylor P.C., **J. of Non-Crystal. Solids**, Vol. **354**, 2732 – 2735 (2008)
115. Korneva I. P., Sinyavski N. Ya., Ostafin M., Nogaj B., **Semiconductors**, Vol. **40** (9), 1093-1095 (2006)
116. Blinov L. N., *Chemistry and Physics of chalcogenide-, halogenide- and fullerene- containing glassy materials*, **St.Petersburg State University**, St.Petersburg (2003) (in Russian).
117. Glotova O., Korneva I., Sinyavsky N., Krzyminiewski R., M. Jadzyn, Ostafin M., Nogaj B., **Abstract of IV Krajowej Konferencji Nanotechnologii NANO 2010**, 172, Poznań, 28 VI - 2 VII (2010)
118. Glotova O., Korneva I., Sinyavsky N., Dobosz B., Krzyminiewski R., Jadzyn M., Ostafin M., Nogaj B., **Central European Journal of Physics (CEJP)**, Vol. **9** (2), 387-391 (2011)
119. Glotova O., Korneva I., Sinyavsky N., Ostafin M., Nogaj B., **Abstracts of the VI Winter School Nuclear Magnetic Resonance**, 139, St. Petersburg, Russia, Nov. 30 – Dec.2 (2009)
120. Bilanych V. C., Onishak V. B., Makauz I. I, Rizak V. M., **Fizika tverdogo tela**, Vol. **52** (9), 1698-1706 (2010)
121. Semin G.K., Babushkina T.A., Yakobson G.G., *Nuclear quadrupole resonance in chemistry*, **A Halsted Press Book**, Keter Publishing House Jerusalem Ltd. (1975)
122. Buslaev Yu. A., Kolditz L., Kravchenko E.A. *Nuclear Quadrupole Resonance in Inorganic Chemistry.*, **Berlin: VEB Deutscher Verlag Wissenschaften**, 1–237 (1987)
123. Borisova Z.U., *Chalcogenide Vitreous Glasses*, **Leningrad University**, Leningrad (1983)
124. Tsendin K.D., *Electronic Phenomena in chalcogenide glassy semiconductors*, **Science Press**, Moscow (1996)
125. Apling A.J., Leadbetter A.J., Wright A.C., **J.Non-Cryst. Solids**, Vol. **23** (3), 369-384 (1977)

126. Mammadov E., Taylor P. C., Reyes A., Mehdiyeva S., Kuhns P., **Phys. Status Solidi A**, Vol. **207** (3), 635-638 (2010)
127. Sen S., Aitken B. G., **Phys. Rev. B**, Vol. **66**, (134204-1)-(134204-10) (2002)
128. Stronski A. V., Vlcek M., Sopinsky M. V., **Chalcogenide letters**, Vol. **2** (II), 111-114 (2005)
129. Mihai A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*, **Kluwer Academic Publishers**, The Netherlands (2000)
130. Su T., Hari P., Ahn E., Taylor P.C., Kuhns P.L., Moulton W.G., Sullin N.S., **Phys.Rev. B**, Vol. **67**(8), (85203-1)-(85203-14) (2003)
131. Halfpap B. L., Lindsay S. M., **Physical Review Letters**, Vol. **57** (7), 847-849 (1986)
132. Rajesh R., Philip J., **Journal of Materials Science**, Vol. **38**, 1513 – 1515 (2003)

Spis rysunków

Rys. 1.1.	<i>Układy współrzędnych związane z jądrem i molekułą.....</i>	<i>15</i>
Rys. 1.2.	<i>Poziomy energetyczne NQR, przy osiowej symetrii tensora EFG dla jąder o a) spinie całkowitym, b) spinie połówkowym.....</i>	<i>21</i>
Rys. 1.3.	<i>Poziomy energetyczne oddziaływania kwadrupolowego w przypadku braku osiowej symetrii tensora EFG dla jąder o spinie $I=1$.....</i>	<i>24</i>
Rys. 1.4.	<i>Schemat rozszczepienia kwadrupolowych poziomów energetycznych jąder o spinie $3/2$ w stałym zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji B_0.....</i>	<i>29</i>
Rys. 1.5.	<i>Teoretyczny kształt widma NQR od proszku dla jąder ze spinem $3/2$ w obecności słabego zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji B_0, skierowanego tak samo jak B_1, w przypadku osiowej symetrii (a) i osiowo niesymetrycznego (b) tensora EFG [8].....</i>	<i>33</i>
Rys. 1.6.	<i>Sekwencja impulsów w eksperymencie 2D-ZNQR.....</i>	<i>35</i>
Rys. 1.7.	<i>a) Dwuwymiarowe widma NQR jąder chloru ^{35}Cl w 2,4,6-trichloro-1,2,3-triazynie uzyskane w temperaturze pokojowej, stosując technikę 2D ZNQR. W wymiarze t_1 otrzymano 128 punktów z krokiem $\Delta t=3\mu\text{s}$, wartość indukcji pola $B_0=1,4\text{ mT}$, b) Projekcja widma na płaszczyźnie prostopadłej do osi F_1 w punktach odpowiadających częstotliwości dwóch nierównoważnych pozycji jąder kwadrupolowych chloru w kryształach [10].....</i>	<i>36</i>
Rys. 1.8.	<i>Schemat eksperymentu nutacyjnego.....</i>	<i>39</i>
Rys. 1.9.	<i>Zależność teoretyczna osobliwości częstotliwości widma nutacyjnego NQR od wartości parametru asymetrii η tensora EFG dla jąder ze spinem $I=3/2$ [17].....</i>	<i>40</i>
Rys. 1.10.	<i>Nutacyjne widma NQR w zakresie częstotliwości ω_1 dla różnych wartości</i>	

	parametru asymetrii η i spinu $I=3/2$	41
Rys. 1.11.	Rozkład nutacyjnych częstości według kątów θ i φ : a) $\eta=0$; b) $\eta=0,5$; c) $\eta=1$	43
Rys. 1.12.	Pseudo-FID i widma nutacyjne NQR dla a) chlorku cyjanurowego ($C_3Cl_3N_3$) b) 1,3,5-trichloro- cyjanurowego kwasu, uzyskane poprzez metody: FFT – szybka transformata Fouriera, MEM - metoda maksymalnej entropii, typ HNT – transformacja Hankela, HRT - transformacja Hartleya	46
Rys. 1.13.	Czasowy schemat sekwencji wzbudzającej impulsów w.cz. i powstających sygnałów. Numery oznaczonych sygnałów odpowiadają numerom składowych we wzorze (1.87).....	48
Rys. 1.14.	Linia NQR z szerokością $\Delta\nu_L$ i rozkład częstości impulsów wzbudzających w.cz. (szerokość $\Delta\nu_r$): a – szeroka linia i b - wąska linia.....	59
Rys. 1.15.	Zależność postaci sygnału echa od szerokości wzbudzanej linii NQR ($I=3/2, \eta=0,3$).....	60
Rys. 1.16.	Sygnały echa dla różnych wartości η , szerokość linii NQR 100 kHz Sprawdzenie doświadczalne osobliwości dwuwymiarowych nutacyjnych interferogramów i porównanie z modelem teoretycznym realizowane w rozdziale 3.1.....	61
Rys. 1.17.	Nutacyjne widma NQR proszku przy wzbudzeniu polem w.cz. spolaryzowanym liniowo (a) i polem z polaryzacją kołową (b).....	69
Rys. 1.18.	Zależności osobliwości częstotliwości widma nutacyjnego proszku od η przy wzbudzeniu NQR polem w.cz. z polaryzacją kołową.....	70
Rys. 1.19.	Nierezonansowy impuls w.cz. zmiennego czasu trwania i trajektorie ruchu magnetyzacji jądrowej grupy izochromatycznej.....	74
Rys. 1.20.	Impulsowa sekwencja rezonansowa Hahna, nierezonansowy impuls w.cz. o zmiennym czasie trwania t_w i trajektorie ruchu namagnesowania jądrowego pojedynczego krystalitu.....	78
Rys. 1.21.	Zależność kąta bryłowego Ω od względnego czasu trwania nierezonansowego impulsu w.cz. t_w ($\Delta\nu=15$ kHz) dla schematów wzbudzenia pokazanych odpowiednio na Rys. 1.19 i Rys. 1.20.....	79
Rys. 1.22.	Symulacja zależności pełnej fazy sygnału Φ_i od czasu trwania impulsu t_w ..	80
Rys. 1.23.	Symulacja dwuwymiarowego widma NQR dla spinu $I=3/2, \gamma B_1/2\pi=57.7$ kHz, $\eta=0.23$ i $\sigma_n=2\pi\cdot 0.8$ kHz: $\Delta\nu=0$ (a) i $\Delta\nu=30$ kHz (b).....	83

- Rys. 1.24.** 400 wartości t_w , rozłożonych zgodnie z rozkładem normalnym ze średnią $\mu=0$ i odchyleniem standardowym $\sigma=100 \mu s$ oraz interwałem $t_w=0-400 \mu s$86
- Rys. 1.25.** Punkty losowe z Rys. 1.24., ułożone w kolejności rosnącej wartości czasów t_w .86
- Rys. 1.26.** Symulacja jednowymiarowego widma nutacyjnego (całkowanie numeryczne metodą trapezową): $\gamma B_1/2\pi=57.7$ kHz, $\eta=0.23$, $t_{wmax}=400 \mu s$, 400 punktów: a) z krokiem równoodległym, b) z krokiem przypadkowym (rozkład normalny ze średnią $\mu=0$ i odchyleniem standardowym $\sigma=100 \mu s$).....87
- Rys. 1.27.** Symulacja jednowymiarowego widma nutacyjnego (całkowanie numeryczne metodą trapezową): $\gamma B_1/2\pi=45$ kHz, $\eta=0.23$, $t_{wmax}=400 \mu s$, 32 punkty: a) z krokiem równoodległym, b) z krokiem przypadkowym (rozkład normalny ze średnią $\mu=0$ i odchyleniem standardowym $\sigma=100 \mu s$), c) z krokiem przypadkowym z jednolitymi dystrybucji.....88
- Rys. 1.28.** Algorytm adaptacyjnej dyskretyzacji sygnału.....91
- Rys. 1.29.** Symulowane sygnały NQR $G(0,t_w)$ dla $I=3/2$ ($\eta=0.2$) proszku przy równomiernym próbkowaniu $N=1000$ punktów (a), dyskretyzacja adaptacyjna $N_{ad}=52$ (b), dyskretyzacja równomierna $N=52$ (c) i dyskretyzacja przypadkowa $N=52$ (d).....93
- Rys. 1.30.** Widma mocy i części rzeczywiste sygnałów przedstawionych na Rys. 1.29, przy równomiernym próbkowaniu $N=1000$ punktów (a1, a2), dyskretyzacja adaptacyjna $N_{ad}=52$ (b1, b2), dyskretyzacja równomierna $N=52$ (c1, c2) i dyskretyzacji przypadkowa $N=52$ (d1,d2).....94
- Rys. 2.1.** Postać badanych próbek: a) początkowa postać (wlewki cylindryczne), b) postać rozdrabiana w standardowej fiolce spektrometru.....99
- Rys. 2.2.** Schemat blokowy spektrometru Fouriera NQR NQS 300.....101
- Rys. 2.3.** Kriostat do pomiarów NQR: 1 – czujnik temperaturowy, 2 urządzenie dolewania ciekłego azotu, 3 – grzejnik, 4 - czujnik platynowy Pt 100 termometru, 5 - dewar, 6 – czujnik diodowy, 7 i 8, regulator temperatury 650 H, 9 – dopływ ciekłego azotu, 10 - czujnik platynowy Pt 100 regulatora temperatury, 11 – badana próbka w cewce pomiarowej, 12 - ekran aluminiowy, 13 – wstawka teflonowa.....102

Rys. 2.4.	<i>Wygląd zewnętrzny spektrometru NQS 300</i>	<i>103</i>
Rys. 2.5.	<i>Ogólna struktura spektrometru NQR Tecmag Apollo.....</i>	<i>104</i>
Rys. 2.6.	<i>Konsola spektrometru NQR Tecmag Apollo.....</i>	<i>104</i>
Rys. 2.7.	<i>Głowica spektrometru NQR Tecmag Apollo.....</i>	<i>105</i>
Rys. 2.8.	<i>Pracujące okna NTNMR.....</i>	<i>106</i>
Rys. 2.9.	<i>Sekwencje impulsowe do rejestracji dwuwymiarowych interferogramów nutacji: a – pomiar FID, b - pomiar echa spinowego.....</i>	<i>109</i>
Rys. 2.10.	<i>Jednowymiarowe nutacyjne widmo NQR w przekroju $\nu_2=0$ przy $\eta=0.1$ dla izotropowego proszku (a) i dla proszku zorientowanego (c).....</i>	<i>112</i>
Rys. 2.11.	<i>Jednowymiarowe widmo nutacyjne NQR ^{75}As próbki spolaryzowanej (a) i niespolaryzowanej (b) As_2Se_3 (widmo absorpcji).....</i>	<i>113</i>
Rys. 3.1.	<i>Topogram bezwzględnej wartości dwuwymiarowego sygnału ^{35}Cl NQR w 2,6 - dichloropuryny ribonucleoside (a) i symulacja (b).....</i>	<i>115</i>
Rys. 3.2.	<i>Wartość bezwzględna dwuwymiarowego sygnału nutacyjnego ^{75}As NQR od szklanego półprzewodnika chalcogenidkowego $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.7}(\text{GeSe}_2)_{0.3}$ (a) i symulacja (b).....</i>	<i>116</i>
Rys. 3.3.	<i>Dwuwymiarowe widmo nutacyjne ^{35}Cl-NQR dla KClO_3 przy $\Delta\nu=0$ kHz, $\gamma B_1/2\pi=45$ kHz (wykonano FFT dwustu punktów, równomiernie rozłożonych w przedziale $t_w=0-320$ μs).....</i>	<i>117</i>
Rys. 3.4.	<i>Dwuwymiarowe widmo nutacyjne ^{35}Cl-NQR dla KClO_3 przy $\Delta\nu=30$ kHz, $\gamma B_1/2\pi=45$ kHz (wykonano FFT dwustu punktów, równomiernie rozłożonych w przedziale $t_w=0-320$ μs). Linię częstotliwości zerowej wyeliminowano za pomocą korekty linii bazowej dla t_w przed wykonaniem transformacji Fouriera.....</i>	<i>118</i>
Rys. 3.5.	<i>Dwuwymiarowe widmo nutacyjne ^{35}Cl-NQR dla $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ przy częstotliwości $\nu=38.19$ MHz (200 punktów t_w równorozłożonych w przedziale $t_w=0-320$ μs).....</i>	<i>118</i>
Rys. 3.6.	<i>Dwuwymiarowe widmo nutacyjne echa ^{35}Cl-NQR dla 2,6- dichloropurine ribonucleoside przy $\nu = 35.39$ MHz, $\gamma B_1/2\pi=45$ kHz (wykonano FFT dwustu punktów, równomiernie rozłożonych z krokiem $\Delta t_w=2$ μs), $\eta=0.18$ [113].....</i>	<i>119</i>
Rys. 3.7.	<i>Dwuwymiarowe widmo nutacyjne ^{35}Cl-NQR dla $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ przy $\nu= 36.7715$ MHz, $\gamma B_1/2\pi=45$ kHz, $\eta=0.23$ (wykonano FFT 500 punktów, równomiernie rozłożonych w przedziale $t_w=0-400$ μs).....</i>	<i>120</i>

Rys. 3.8.	<i>Dwuwymiarowe widmo nutacyjne $^{35}\text{Cl-NQR}$ dla $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ przy $\nu = 36.7715 \text{ MHz}$, $\gamma B_1/2\pi = 45 \text{ kHz}$, $\eta = 0.23$ (wykonano numeryczne całkowanie 32 punktów, równo rozłożonych w przedziale $t_w = 0-400 \mu\text{s}$).....</i>	<i>121</i>
Rys. 3.9.	<i>Dwuwymiarowe widmo nutacyjne $^{35}\text{Cl-NQR}$ dla $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ przy $\nu = 36.7715 \text{ MHz}$, $\gamma B_1/2\pi = 45 \text{ kHz}$, $\eta = 0.23$ (wykonano numeryczne całkowanie 32 punktów, rozproszonych zgodnie z rozkładem normalnym ze średnią $\mu = 0$, i odchyleniem standardowym $\sigma = 100 \text{ ms}$ w przedziale $t_w = 0-400 \mu$).....</i>	<i>121</i>
Rys. 3.10.	<i>Zależność części rzeczywistej sygnału echa spinowego od odstrojenia częstotliwości impulsu 2π w proszku NaNO_2 (Rys. 2.8 rozdział 2.3).....</i>	<i>122</i>
Rys. 3.11.	<i>Zależności fazy geometrycznej i amplitudy echa od odstrojenia częstotliwości dla KClO_3 w eksperymencie według schematu przedstawionego na Rys. 1.16, rozdział 1.3.....</i>	<i>123</i>
Rys. 3.12.	<i>Zależność fazy sygnału echa $\text{NQR } ^{14}\text{N}$ dla NaNO_2, w eksperymencie zgodnie z Rys. 1.16, rozdział 1.3, od czasu trwania impulsu nierezonansowego t_w dla $\Delta\nu = 0 \text{ kHz}$ (1), 5 kHz (2) i 10 kHz (3), linia ciągła - symulacja.....</i>	<i>124</i>
Rys. 3.13.	<i>Zależność fazy sygnału echa $\text{NQR } ^{35}\text{Cl}$ dla KClO_3 od czasu trwania impulsu nierezonansowego t_w w ramach eksperymentu przedstawionego na Rys. 1.20, rozdział 1.3, dla $\Delta\nu = 0 \text{ kHz}$ (1), 15 kHz (2) i 30 kHz (3). Linia ciągła – symulacja.....</i>	<i>125</i>
Rys. 3.14.	<i>Zmiana fazy w eksperymencie nutacyjnym $\text{NQR } ^{35}\text{Cl}$ z jednym impulsem w.cz. dla $\Delta\nu = 0 \text{ kHz}$ dla proszku KClO_3: a - symulacja dla idealnego sygnału, b - symulacja z formalnym uwzględnieniem relaksacji i dodaniem normalnego szumu, c – zależność eksperymentalna.....</i>	<i>126</i>
Rys. 3.15.	<i>Zmiana fazy pełnej w eksperymencie nutacyjnym $\text{NQR } ^{35}\text{Cl}$ z jednym impulsem w.cz. dla $\Delta\nu = 30 \text{ kHz}$ w proszku KClO_3: a - symulacja idealnego sygnału, b - symulacja z dodatkiem normalnego szumu, c – zależność eksperymentalna.....</i>	<i>127</i>
Rys. 3.16.	<i>Widma $\text{NQR } ^{75}\text{As}$ układu As-Sb-Se w temperaturze 77 K.....</i>	<i>130</i>
Rys. 3.17.	<i>Widma $\text{NQR } ^{75}\text{As}$ układu Ge-As-Se w temperaturze 77 K.....</i>	<i>131</i>
Rys. 3.18.	<i>Widma $\text{NQR } ^{75}\text{As}$ układu Ge-As-Se.....</i>	<i>132</i>
Rys. 3.19.	<i>Zakres tworzenia szkła układu Ge-As-Se.....</i>	<i>134</i>
Rys. 3.20.	<i>Jednostki molekularne As_4Se_6 (a) i As_4Se_4 (b) w amorficznym As_2Se_3.....</i>	<i>135</i>
Rys. 3.21.	<i>Widma EPR układu As-Sb-Se w temperaturze 77 K.....</i>	<i>138</i>
Rys. 3.22.	<i>Dwuwymiarowe interferogramy nutacyjne (absolute value) widma NQR</i>	

	na jądrami ^{75}As i ^{35}Cl : (a) - dla szklistego As_2Se_3 , (b) polikrystalicznego $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$	141
Rys. 3.23.	Dwuwymiarowy interferogram nutacyjny (a) oraz jednowymiarowy interferogram i symulacja dla szkła a układu Ge-As-Se (b).	142
Rys. 3.24.	Dwuwymiarowy interferogram nutacyjny (a) oraz jednowymiarowy interferogram i symulacja dla szkła b układu Ge-As-Se (b).	143
Rys. 3.25.	Dwuwymiarowy interferogram nutacyjny (a) oraz jednowymiarowy interferogram i symulacja dla szkła c układu Ge-As-Se (b).....	143
Rys. 3.26.	Dwuwymiarowy interferogram nutacyjny NQR ^{75}As w temperaturze 77K przy częstotliwości 59.15 MHz dla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5}$	144
Rys. 3.27.	Dwuwymiarowy interferogram nutacyjny (wartości absolutne).....	145
Rys. 3.28.	Zmiana amplitudy (a, niebieski – część rzeczywista, zielony – część urojona) i fazy (b) sygnału od czasu trwania impulsu t_w	146
Rys. 3.29.	Przesunięcie częstotliwości NQR dla układu As-Sb-Se w zależności od stężenia jednostek strukturalnych Sb_2Se_3	147
Rys. 3.30.	Zależność parametru asymetrii η od średniej liczby koordynacyjnej \bar{r} w szklach typu Ge-As-Se (Tabela 3.4).....	148
Rys. 3.31.	Zależność stałej sprzężenia kwadrupolowego e^2Qq jąder ^{75}As od średniej liczby koordynacyjnej \bar{r} dla układu Ge-As-Se (Tabela 3.4).....	148
Rys. 3.32.	Zależność częstotliwości NQR ^{75}As od średniej liczby koordynacyjnej \bar{r} w nieuporządkowanym układzie Ge-As-Se.....	150
Rys. 3.33.	Zmiana szerokości linii NQR ^{75}As w szklach typu Ge-As-Se w zależności od średniej liczby koordynacyjnej.....	151
Rys. 3.34.	Zależność intensywności całkowitej linii NQR ^{75}As od średniej liczby koordynacyjnej w układzie Ge-As-Se.....	152
Rys. 3.35.	Przesunięcie częstotliwości NQR ^{75}As w układzie Ge-As-Se w zależności od stężenia GeSe_2	153
Rys. 3.36.	Zmiana szerokości linii NQR w układzie Ge-As-Se w zależności od stężenia GeSe_2	153

Spis tabel

Tabela 2.1.	<i>Badany próbki półprzewodników szklistych: formuła początkowa oraz formuła po kalkulacji (% atomowe).....</i>	<i>99</i>
Tabela 3.1.	<i>Parametry pomiaru nutacyjnego NQR ($T=77K$) przy użyciu zmodyfikowanej sekwencji echa Hahna.....</i>	<i>115</i>
Tabela 3.2.	<i>Parametry widm NQR ^{75}As ($T=77K$).....</i>	<i>135</i>
Tabela 3.3.	<i>Parametry widma NQR ^{75}As, ^{121}Sb i ^{123}Sb ($T=77K$).....</i>	<i>136</i>
Tabela 3.4.	<i>Parametry spektroskopowe widm EPR.....</i>	<i>137</i>
Tabela 3.5.	<i>Parametry spektralne NQR ^{75}As w szklach Ge-As-Se ($T=77K$).....</i>	<i>144</i>
Tabela 3.6.	<i>Częstotliwości i szerokości linii NQR ^{75}As w szklach typu Ge-As-Se ($T = 77K$).....</i>	<i>150</i>