

三甲撑三硝基胺中 N^{14} 核四极 共振谱的测量*

潘麟章 俞永勤

(上海师范大学物理系)

原子核电四极共振(NQR)是固体结构分析的一种有效方法。至今已有30多种原子核及其同位素观察到NQR现象。

N^{14} 核的自旋数 I 为1, 其NQR频率为^[1]

$$\nu_{\pm} = \frac{3}{4} e^2 q Q \left(1 \pm \frac{1}{3} \eta \right). \quad (1)$$

N^{14} 核的电四极矩 Q 很小, 其四极耦合常数 ($e^2 q Q$) 也很小, 它的NQR谱线的强度非常微弱, 检测困难。

对含氮化合物在大范围内扫描频率搜索 N^{14} 的NQR未知共振频率, 实验方法上要解决的一个问题, 是如何保证在宽广频率范围内, 谱仪都保持具有足够高的灵敏度。事实上, 进行搜索NQR频率的再生式或超再生谱仪, 其最佳工作状态与频率的依赖关系很大, 不可能期望在一次调整后, 大范围内扫频时都能保持其高灵敏度的工作状态。

我们将一台工作于氯频段的超再生纯四极共振谱仪^[2], 进行适当改进, 使适用于氮频段工作, 其方框图如图1所示。在搜索未知NQR频率样品的NQR谱以前, 我们先重复了文献[3—7]报道的各种样品中 N^{14} 的NQR谱的测量。在2—5 MHz N^{14} 的NQR频率范围内, 划分为若干频段, 每隔0.5—1 MHz选一、两种已知NQR频率的样品, 作为谱仪在该频段内调整到最佳工作状态的指示。例如, 在3—3.5 MHz频段, 我们用乌洛托品 $(CH_2)_6N_4$

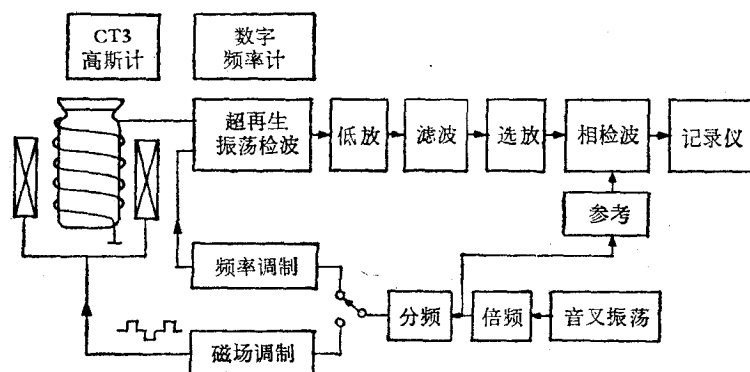


图1 超再生核四极共振波谱仪方框图

* 1978年6月6日收到。

或对氯苯胺作为检验用的样品,室温下,对氯苯胺中 N^{14} 的 NQR 频率的 ν_+ 为 3.2645MHz,在此频率附近检测到 NQR 信号后,仔细调节超再生谱仪的自熄灭工作状态,当达到临界相干^[2]时,我们获得的 S/N 达 50 以上(优于国外文献报道的同类谱仪测试该样品时的 S/N 数值^[5]),从而保证了谱仪在该频段搜索另一样品未知 NQR 频率谱线时的灵敏度。

各频段内检验谱仪灵敏度的样品及有关文献报道的 NQR 频率列于表 1. 表中也列出我们这台超再生谱仪在室温下测试这些样品 NQR 信号时达到的 S/N 数值. 在 2—2.5 MHz 频段中,我们选用的尿素作为试样,但由于过长的弛豫时间引起的饱和效应^[7],因此没有测到 NQR 信号。

表 1

频段 (MHz)	检验用的样品	文献报道的 NQR 频率 (MHz)	本文超再生谱仪测试的 S/N 数值
2—2.5	尿素 $(NH_2)_2CO$	$\nu_- = 2.292(21^\circ C)^{[7]}$	未测到 NQR 信号
2.5—3	对氯苯胺	$\nu_- = 2.7694(19^\circ C)^{[5]}$	40
	对甲氧基苯胺	$\nu_- = 2.7220(20^\circ C)^{[6]}$	30
3—3.5	乌洛托品 $(CH_2)_6N_4$	$\nu = 3.3062(26.6^\circ C)^{[3]}$	100
	对氯苯胺	$\nu_+ = 3.2645(19^\circ C)^{[5]} S/N \sim 17$	50
3.5—4	亚硝酸钠 $NaNO_2$	$\nu_- = 3.757(77K)^{[4]}$	65
4—5	亚硝酸钠 $NaNO_2$	$\nu_+ = 4.929(77K)^{[4]}$	40

我们在用上述方法检验和调整谱仪各频段灵敏度的基础上,逐个频段仔细搜索了三甲撑三硝基胺(以下称 RDX)中 N^{14} 的 NQR 谱. 为了减轻饱和效应,我们使用了大体积试样(250—500g). 室温下,在 3.4 MHz 附近,搜索到三条 NQR 谱线(ν_{-1} , ν_{-2} , ν_{-3}),而在 5MHz 附近又发现了另外三条 NQR 谱线(ν_{+1} , ν_{+2} , ν_{+3}). 其中,以 ν_{+2} 这条谱线强度最大,其二次导数的记录谱线示于图 2. 测到的 RDX 中 N^{14} 的 6 条 NQR 谱线的频率及可作为信号强度指示的信噪比,列于表 2.

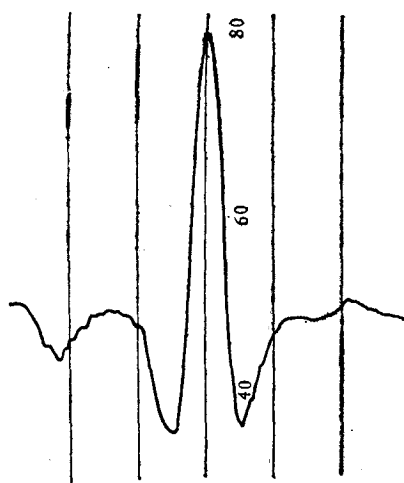


图 2 RDX 中 N^{14} 的 NQR 二次导数记录谱线
($\nu_{+2} = 5.186\text{MHz}$)

如果要按(1)式计算四极耦合常数 e^2qQ 和不对称参数 η , 还应测出三条($\nu_+ - \nu_-$)差频谱线,以定出相应的 ν_+ 与 ν_- 指配. 由于超再生谱仪在低频段(2MHz 以下)灵敏度急剧降低,未能进行($\nu_+ - \nu_-$)谱线的测量. 若按惯例^[6,9],即按 ν_+ 和 ν_- 频率的大小顺序指配,由(1)式计算电四极耦合常数 e^2qQ 和晶格场梯度不对称参数 η , 所得结果如表 2.

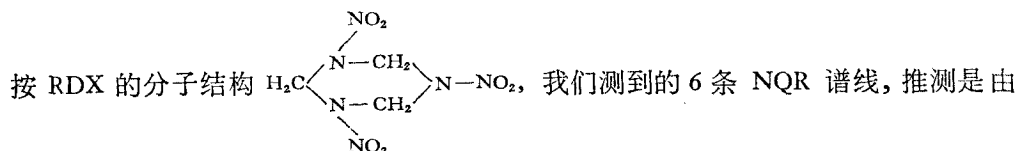
由于 N^{14} 的 NQR 谱位于无线电短波广播频段内,测量谱线时极易受外界无线电波的干扰. 为了检验搜索到 NQR 谱的可靠性,实验上我们用下述三种方法判断. 第一种方法是在搜索到 NQR 信号后取去试样线圈中的测试样品,再重复扫频,记录纸上只是一条有噪声起伏的基线. 第二种方法,由于超再生谱仪检出的二次导数谱线,除主峰外,在主峰两边还有一系列幅度递减,频率间隔为熄灭

表 2

谱线	NQR 频率 (kHz)	e^2qQ (kHz)	η	S/N	T(K)
ν_{+1}	5025 ± 5	5598	0.590	25	290 ± 2
ν_{-1}	3372 ± 5			15	
ν_{+2}	5186 ± 5	5739	0.614	80	290 ± 2
ν_{-2}	3422 ± 5			28	
ν_{+3}	5240 ± 5	5807	0.609	20	290 ± 2
ν_{-3}	3470 ± 5			10	

注: NQR 频率是在撤除熄灭, 谱仪在再生工作状态下测量的。由于超再生谱仪固定主峰困难, 共振频率测量精度较低, $\pm 5\text{kHz}$ 为多次测量平均误差。

频率的侧峰。对于 NQR 信号, 相邻峰的极性都是相反的; 对于干扰信号, 都是同极性的。第三种判断方法是基于多晶粉末样品的塞曼 (Zeeman) 效应。垂直于试样线圈加上一直流磁场。NQR 谱线将分裂变宽而消失, 如果不是 NQR 信号, 就没有磁场效应。我们搜索到 RDX 中 N^{14} 的 NQR 信号后, 加上 300Gs 的直流磁场, NQR 谱线就消失在噪声中。



环上三个 N^{14} 核所引起的。因为硝基类 RNO_2 的有机化合物中, N^{14} 的 NQR 频率的理论估计和实验测量值一般都很低, 约在 1MHz 上下^[8], 不可能有表 2 所示那样高的 NQR 频率。另外, 由于 ν_+ 和 ν_- 各自分裂为三条谱线, 这说明环上三个 N^{14} 核是不等价的。

上述 NQR 谱的测量, 可为还未定论的 RDX 的晶体构型的确定提供参数。

参 考 文 献

- [1] E. A. C. Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants (1969).
- [2] 邹学文, 纯四极共振波谱仪, 华东师范大学学报(自然科学版), 1965 年.
- [3] G. D. Watkins, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **85** (1952), 1062.
- [4] T. Oja, R. A. Marino, *Phys. Lettlers*, **26A** (1967), 11.
- [5] C. T. Yim, M. A. Whitehead and H. L. Donald, *Canadian J. of Chem.*, **46** (1968), 3595.
- [6] L. Krause, M. A. Whitehead, *J. Chem. Phys.* **52** (1970), 2787.
- [7] C. T. O'Konski, K. Torizuka, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969), 461.
- [8] S. N. Subbarao, E. Sauer and P. J. Bray, *Phys. Lettlers*, **42A** (1973), 461.
- [9] Shoji Kojima, *J. Chem. Phys.*, **31** (1959), 271.

THE DETERMINATION OF THE NUCLEAR QUADRUPOLE RESONANCE SPECTRUM OF N^{14} IN TRIMETHYLENE TRINITROAMINE

PAN LIN-ZHANG YU YONG-QIN

(Department of Physics, Shanghai Teachers University)