

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1968.1.06>

В. СИННВЕЭ, В. САЛУМ

## ТЕОРИЯ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО ТРОЙНОГО РЕЗОНАНСА В СЛУЧАЕ СЛАБЫХ РАДИОЧАСТОТНЫХ ПОЛЕЙ. II \*

В первой части работы [1] (обозначаемой ниже I) разработана общая методика расчета спектров ядерного магнитного тройного резонанса в случае слабых радиочастотных полей и слабой релаксации. Теория предсказывает существование в области слабых р.ч.-полей нового явления, а именно — сигналов, частоты которых не совпадают с частотами внешних магнитных полей (спектры на комбинационных частотах). Сигналы на комбинационных частотах достаточно сильны только при определенных относительных расположениях трех радиочастот на схеме уровней энергии (I, типы 121 и 22), и величины их чувствительны к точной настройке радиочастот относительно возмущаемых спектральных линий. Наблюдаемые частоты этих сигналов легко вычисляются на основе схем уровней энергии, но для определения форм спектральных линий необходимо решить систему из небольшого числа алгебраических уравнений (I, 1.40, 1.44). Исследованию ожидаемых форм спектральных линий в случае схем тройного резонанса типа 121 и 22 и посвящена настоящая статья. Дополнительно рассматриваются некоторые простые типы тройного резонанса.

Ниже приведена система уравнений, позволяющая вычислить формы спектральных линий по следующим заданным условиям: метод развертки спектра, частота и фаза запирающего напряжения фазочувствительного детектора, напряжения и частоты внешних магнитных полей, собственные векторы и значения спинового гамильтониана, параметры релаксации. Для получения качественного обзора о формах спектральных линий, вышеупомянутая система уравнений решена при следующих условиях: 1) постоянное магнитное поле однородно, 2) частоты двух р.ч.-полей (возмущающие поля) точно настроены на соответствующие спектральные линии, а частота третьего поля развертывается, 3) абсорбционные сигналы детектируются на частоте третьего (измерительного) поля или на соответствующей комбинационной частоте, 4) напряженности возмущающих полей сравнимы с шириной спектральной линии, но напряженность измерительного поля значительно меньше ширины линии. В качестве упрощающего предположения все релаксационные параметры типа  $T_{pr2}$  принимаются равными. При сделанных предположениях получены аналитические выражения, описывающие формы спектральных линий. Типичные спектральные кривые приведены в виде графиков, рассчитанных на ЭВМ.

\* Основные результаты работы доложены авторами на Всесоюзном симпозиуме по ЯМР и ЯКР, Таллин, сентябрь 1967 г.

### 1. Уравнения форм спектральных линий

В приближении слабых р.ч.-полей и слабой релаксации система уравнений (I, 1.44) содержит только те недиагональные элементы матрицы плотности, которые находятся одновременно в резонансе. Конкретный состав системы уравнений (I, 1.44) зависит от относительного расположения трех радиочастот на схеме уровней энергии и может быть установлен с помощью правил, приведенных в I. Поясним это на примере схемы типа 121 (рис. 1, левая часть).

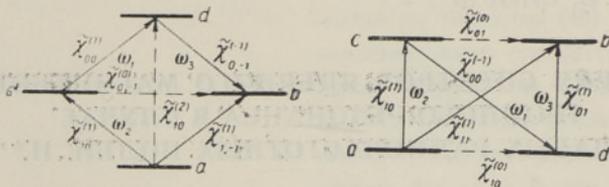


Рис. 1. Графическая интерпретация системы уравнений (I, 1.44) в случае схем типа 121 (левый график) и 22 (правый график). Каждому недиагональному элементу матрицы плотности соответствует «вектор» на графике. Матричные элементы первого ранга отмечены непрерывной линией.

Матричные элементы  $\langle a | \tilde{\chi}_{10}^{(1)} | c \rangle = \langle \omega_2 \rangle$  и  $\langle c | \tilde{\chi}_{00}^{(1)} | d \rangle = \langle \omega_1 \rangle$  находятся одновременно в резонансе, когда  $\omega_2 \approx c - a$  и  $\omega_1 \approx d - c$ . Тогда  $\omega_1 + \omega_2 \approx d - a$ , матричный элемент второго ранга  $\langle a | \tilde{\chi}_{10}^{(2)} | d \rangle = \langle 12 \rangle$  тоже находится в резонансе и его уравнение связано с уравнениями двух первых элементов (см. также I, рис. 1). Все три матричных элемента фактически соответствуют схеме двойного резонанса типа  $\Lambda = 2$  (I, рис. 2). Аналогично матричные элементы  $\langle \omega_1 \rangle$ ,  $\langle d | \tilde{\chi}_{0,-1}^{(-1)} | b \rangle = \langle \omega_3 \rangle$  и  $\langle c | \tilde{\chi}_{0,-1}^{(0)} | b \rangle = \langle 13 \rangle$  связаны по схеме двойного резонанса типа  $\Lambda = 0$ . Так как  $\omega_3 \approx d - b$ , то по правилам связи (в частности по I, D) как  $\langle 12 \rangle$ , так и  $\langle 13 \rangle$  связаны с матричным элементом первого ранга  $\langle a | \tilde{\chi}_{1,-1}^{(1)} | b \rangle = \langle 0 \rangle$ , соответствующим комбинационной частоте  $\omega_1 + \Omega_2 - \Omega_3 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$ . Отметим, что направление «вектора», соответствующего элементу  $\langle 0 \rangle$ , выбрано с нижнего уровня на верхний уровень. Тогда направления остальных элементов определены однозначно.

Итак, в случае схемы рис. 1 (левая часть) уравнения шести матричных элементов  $\langle \omega_1 \rangle$ ,  $\langle \omega_2 \rangle$ ,  $\langle \omega_3 \rangle$ ,  $\langle 0 \rangle$ ,  $\langle 12 \rangle$ ,  $\langle 13 \rangle$  образуют систему (I, 1.44). Пользуясь рис. 1 и формулой (I, 1.44), нетрудно составить все шесть уравнений. Так, уравнение элемента  $\langle \omega_2 \rangle$  содержит, кроме первого и свободного членов, еще член  $-i \langle 12 \rangle \langle d | \mathbf{D}_{-1} | c \rangle$ . Это следует из того обстоятельства, что «вектор»  $\langle \omega_2 \rangle$  является суммой «векторов»  $\langle 12 \rangle$  и  $\langle d | \mathbf{D}_{-1} | c \rangle = d_{-1}$ . Полученная таким образом система уравнений (1.1) приведена ниже в виде таблицы, представляющей собой расширенную матрицу системы уравнений. В (1.1) верхние знаки относятся к левой части рис. 1, а нижние — к правой.

$\langle \omega_2 \rangle$	$\langle \omega_1 \rangle$	$\langle \omega_3 \rangle$	$\langle 12 \rangle$	$\langle 13 \rangle$	$\langle 0 \rangle$	Свободный член
$\Delta_2$	0	0	$-id_{\mp 1}$	0	0	$id_{+2}P_2$
0	$\Delta_1$	0	$id_{-2}$	$-id_{\pm 3}$	0	$\pm id_{\pm 1}P_1$
0	0	$\Delta_3$	0	$id_{\mp 1}$	0	$\mp id_{\mp 3}P_3$
$-id_{\pm 1}$	$id_{\pm 2}$	0	$\Delta_{12}$	0	$-id_{\pm 3}$	0
0	$-id_{\mp 3}$	$id_{\pm 1}$	0	$\Delta_{13}$	$id_{-2}$	0
0	0	0	$-id_{\mp 3}$	$id_{\pm 2}$	$\Delta_0$	0

(1.1)

В системе уравнений (1.1) применены следующие сокращенные обозначения:

$$\begin{aligned} \Delta_2 &= 1/T_{ac2} + i\Delta\omega_2, & \Delta_{12} &= 1/T_{ad2} + i(\Delta\omega_2 \pm \Delta\omega_1) \\ \Delta_1 &= 1/T_{cd2} \pm i\Delta\omega_1, & \Delta_{13} &= 1/T_{bc2} + i(\pm\Delta\omega_1 \mp \Delta\omega_3) \\ \Delta_3 &= 1/T_{bd2} \mp i\Delta\omega_3, & \Delta_0 &= 1/T_{ab2} + i(\Delta\omega_2 \pm \Delta\omega_1 \mp \Delta\omega_3), \end{aligned} \quad (1.2)$$

где

$$\Delta\omega_1 = \omega_1 - (d - c), \quad \Delta\omega_2 = \omega_2 - (c - a), \quad \Delta\omega_3 = \omega_3 - (d - b). \quad (1.3)$$

Величины  $P_\lambda$ ,  $\lambda = 1, 2, 3$  обозначают разности диагональных элементов (I, 1.40). Так, например,  $P_{bd} = P_3$  и т. д. Поскольку в выражение (I, 1.40) входят только элементы  $\langle \omega_\lambda \rangle$ , то с учетом гомонуклеарности получим

$$P_\lambda = q\omega_0 - \sum_{\mu=1}^3 T_\lambda^\mu I_\mu \quad \lambda = 1, 2, 3, \quad (1.4)$$

где  $\omega_0$  обозначает ларморову частоту;  $T_\lambda^\mu = T_{ca1}^{cd}$ , если  $\omega_\mu \approx d - c$  и  $\omega_\lambda \approx c - a$ ;  $I_\mu = I_\mu^{cd}$ , если  $\omega_\mu \approx d - c$ .

Полезно исключить из системы (1.1) матричные элементы  $\langle 12 \rangle$  и  $\langle 13 \rangle$ . Получим

$\langle \omega_2 \rangle$	$\langle \omega_1 \rangle$	$\langle \omega_3 \rangle$	$\langle 0 \rangle$	Свободный член
$\Delta_2 + d_1^2/\Delta_{12}$	$-d_1d_2/\Delta_{12}$	0	$d_1d_3/\Delta_{12}$	$id_2P_2$
$-d_1d_2/\Delta_{12}$	$\Delta_1 + d_2^2/\Delta_{12} + d_3^2/\Delta_{13}$	$-d_1d_3/\Delta_{13}$	$-d_2d_3(\frac{1}{\Delta_{12}} + \frac{1}{\Delta_{13}})$	$\pm id_1P_1$
0	$-d_1d_3/\Delta_{13}$	$\Delta_3 + d_1^2/\Delta_{13}$	$d_1d_2/\Delta_{13}$	$\mp id_3P_3$
$d_1d_3/\Delta_{12}$	$-d_2d_3(\frac{1}{\Delta_{12}} + \frac{1}{\Delta_{13}})$	$d_1d_2/\Delta_{13}$	$\Delta_0 + d_2^2/\Delta_{13} + d_3^2/\Delta_{12}$	0

(1.5)

В (1.5) предполагался такой выбор базисных векторов, что  $d_{+\lambda} = d_{-\lambda} = d_\lambda$ .

Схема на левой части рис. 1 соответствует только одному из четырех возможных вариантов типа 121. Остальные варианты получаются при изменении положения «вектора»  $\langle 0 \rangle$  на схеме рис. 1. Можно, однако, показать, что система уравнений (4.5) при этом не изменяется, если применена следующая система обозначений:

1) «вектор» элемента  $\langle 0 \rangle$  направлен всегда с нижнего уровня на верхний уровень;

2)  $\langle \omega_1 \rangle$  обозначает недиагональный элемент матрицы плотности, соответствующий среднему из трех последовательных «векторов»  $\langle \omega_2 \rangle$ ,  $\langle \omega_1 \rangle$ ,  $\langle \omega_3 \rangle$ ;

3)  $\langle \omega_2 \rangle$  обозначает матричный элемент, «вектор» которого находится относительно  $\langle \omega_1 \rangle$  в  $\Lambda = 2$  положении;

4)  $\langle \omega_3 \rangle$  обозначает матричный элемент, находящийся относительно  $\langle \omega_1 \rangle$  в  $\Lambda = 0$  положении.

Единственное отличие уравнений (1.5), принадлежащих к различным вариантам типа 121, состоит в обозначениях уровней энергии и соответственно в численных значениях величин, входящих в (1.2) — (1.4).

Аналогичное рассмотрение схемы типа 22 (рис. 1, правая часть) показывает, что (1.2) — (1.4) верны и в этом случае, но с нижними знаками. При этом  $\langle 12 \rangle = \langle a | \tilde{\chi}_{10}^{(0)} | d \rangle$ ,  $\langle 13 \rangle = \langle c | \tilde{\chi}_{01}^{(0)} | b \rangle$ ,  $\langle 0 \rangle = \langle a | \tilde{\chi}_{11}^{(1)} | b \rangle$ . Можно также показать, что четыре варианта типа 22, отличающиеся положением элемента  $\langle 0 \rangle$ , имеют одинаковую систему (1.5), если принять вышеописанную систему обозначений. Следует, однако, иметь в виду, что в данном случае (1.2), (1.5) симметричны относительно индексов 2 и 3. Поэтому относительное расположение частот  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  не имеет значения.

Итак, решение системы уравнений (1.5) и подстановка решения в формулу сигнала (I, 1.23) позволяет вычислить формы спектральных линий коль скоро даны условия опыта и численные значения входящих в (1.2) — (1.5) характеристик спиновой системы и молекулярного окружения.

Применяем в дальнейшем условия опыта, отмеченные во введении. Учитывая, что напряженность одного из р.ч.-полей  $H_\lambda$  (измерительного поля) далека от насыщения, получаем, в первом приближении, из (1.5) систему с двумя уравнениями. Эту систему, содержащую элементы  $\langle \omega_\mu \rangle$ , соответствующие возмущающим полям, решаем при условии точной настройки частот  $\omega_\mu$ . Отметим, что в этом приближении выражение (1.4) тоже содержит только недиагональные элементы  $\langle \omega_\mu \rangle$ . Подстановка полученного решения в остальные уравнения (1.5) дает, в качестве второго приближения, вторую систему с двумя уравнениями. Решения этой системы  $\langle \omega_\lambda \rangle$  и  $\langle 0 \rangle$  позволяют непосредственно вычислить формы спектральных линий, наблюдаемых на основной частоте  $\omega_\lambda$  и на комбинационной частоте.

Отмеченное выше первое приближение представляет собой фактически проблему двойного резонанса. Соответственно этому имеем три возможных относительных расположения частот возмущающих полей  $H_\mu$  (подтипы). Если (по обозначениям рис. 1)  $H_\lambda = H_1$ , то возмущающие поля не имеют общего уровня энергии. Соответствующие подтипы обозначим 121-1 и 22-1. Если  $H_\lambda = H_2$  (по рис. 1), то имеются подтипы 121-0 и 22-0 соответственно. Возмущающие поля в этом случае расположены по  $\Lambda = 0$  типу. Если  $H_\lambda = H_3$  (по рис. 1), то имеется подтип 121-2 с  $\Lambda = 2$  расположением частот возмущающих полей. Тип 22 приводит в этом случае к подтипу 22-0. Ниже приведены формулы спектральных линий, принадлежащих к различным подтипам. Применяя двойные знаки (верхние относятся к типу 121, а нижние к типу 22), имеем дело только с тремя группами формул.

## 2. Формы спектральных линий

**2.1. Представление результатов.** Абсорбционный сигнал, наблюдаемый на основной частоте  $\omega_\lambda \approx r - p$ , может быть представлен в виде

$$v_{pr}(\Delta\omega_\lambda) = v_{pr}^0 V_\lambda(\Delta\omega_\lambda), \quad (2.1)$$

где  $v_{pr}^0$  обозначает величину абсорбционного сигнала при  $\Delta\omega_\lambda = 0$  в спектре монорезонанса, взятого при той же величине  $H_\lambda$  и принадлежащего той же спектральной линии  $rp$ . Абсорбционный сигнал, наблюдаемый в то же время на соответствующей комбинационной частоте (и принадлежащий переходу  $st$ ), может быть представлен в виде

$$v_{st}(\Delta\omega_\lambda) = v_{st}^0 \frac{|\langle p | F_+ | r \rangle|}{|\langle s | F_+ | t \rangle|} V_0(\Delta\omega_\lambda). \quad (2.2)$$

Приводимые ниже формулы и графики относятся к функциям  $V_\lambda$  и  $V_0$ . Условия опыта удобно выражать в безразмерных величинах

$$v = \Delta\omega_\lambda T_2, \quad h_\mu = d_\mu T_2, \quad \mu = 1, 2, 3. \quad (2.3)$$

Введем далее безразмерные параметры релаксации

$$\tau_\mu = T_\mu^\mu / T_2, \quad \mu = 1, 2, 3 \quad (2.4)$$

$$O_\lambda^\mu = T_\lambda^\mu / T_\lambda^\lambda, \quad \lambda, \mu = 1, 2, 3. \quad (2.5)$$

Отметим, что (2.5) выражает ядерный эффект Оверхаузера в спектре двойного резонанса, взятого при точной настройке возмущающего поля  $H_\mu$  и при развертке частоты измерительного поля  $H_\lambda$  [3].

**2.2. Подтипы 121-1 и 22-1.** По обозначениям рис. 1  $H_1$  — измерительное поле. Сигналы на комбинационной частоте максимальны при  $h_2 = h_3 = h$ , т. е. при равенстве эффективных напряженностей возмущающих полей

$$H_2 |\langle a | F_+ | c \rangle| = H_3 |\langle b | F_\pm | d \rangle|. \quad (2.6)$$

При условии (2.6) формулы спектральных линий (2.1), (2.2) имеют следующий вид:

$$V_1(v) = \frac{1}{2} [\varphi_1(v) + \varphi_2(v)] \quad (2.7)$$

$$V_0(v) = \pm \frac{1}{2} [\varphi_1(v) - \varphi_2(v)],$$

где верхние знаки относятся к подтипу 121-1, а нижние — к подтипу 22-1. В выражениях (2.7) использованы обозначения

$$\varphi_1(v) = Q_1 / (1 + v^2) \quad (2.8)$$

$$\varphi_2(v) = \frac{[Q_1 \mp 2(Q_2 \mp Q_3)]v^2 + (1 + 4h^2)[Q_1 \pm 2(Q_2 \mp Q_3)]}{v^4 - 2(4h^2 - 1)v^2 + (1 + 4h^2)^2},$$

где  $Q_1 = 1 - 2\tau_2 O_1^2 Q_2 - 2\tau_3 O_1^3 Q_3$

$$Q_2 = h^2 [1 + (1 - O_2^3) 2h^2 \tau_3] / D \quad (2.9)$$

$$Q_3 = h^2 [1 + (1 - O_3^2) 2h^2 \tau_2] / D$$

$$D = 1 + 2(\tau_2 + \tau_3)h^2 + 4\tau_2\tau_3(1 - O_2^3 O_3^2)h^4.$$

На рис. 2 приведены рассчитанные по (2.7)—(2.9) формы спектральных линий, относящиеся к подтипу 121-1. Левые кривые соответствуют сигналам на основной частоте  $\omega_1$ , правые — на комбинационной частоте  $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$ . Релаксационные параметры, входящие в (2.9), соответствуют внутримолекулярной диполь-дипольной релаксации в спиновой системе типа АХ. Рис. 2 дает наглядное представление об изменении формы спектральной линии при увеличении  $h$ .

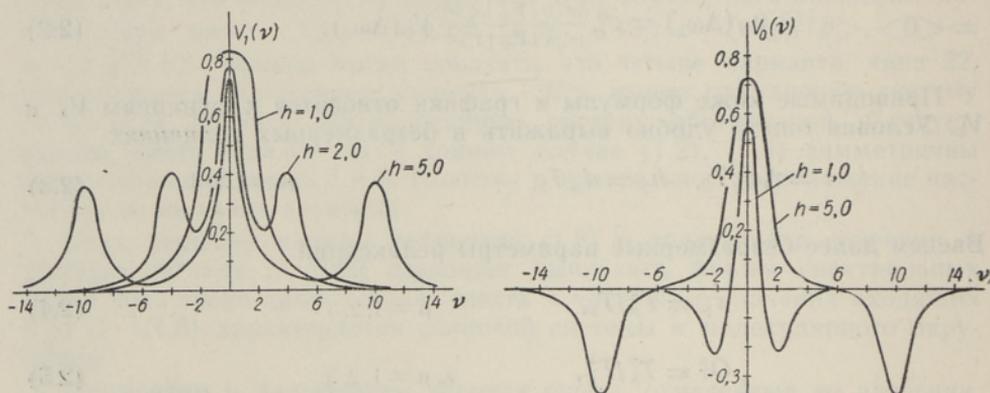


Рис. 2. Формы спектральных линий, детектируемые при равенстве эффективных напряженностей возмущающих полей  $h_2 = h_3 = h$  на основной частоте (левые кривые) и комбинационной частоте (правые кривые). Подтип 121-1 в случае системы АХ с внутримолекулярной диполь-дипольной релаксацией.

По (2.7)—(2.9) нетрудно получить качественную картину о форме спектральной линии в случае  $h^2 \gg 1$ . При увеличении  $h$  формулы (2.9) приближаются к следующим предельным выражениям:

$$Q_1 = 1 - \frac{O_1^2(1 - O_2^3) + O_1^3(1 - O_3^2)}{1 - O_2^3 O_3^2} = 1 - O_1^{2,3}$$

$$Q_2 = \frac{1}{2\tau_2} \cdot \frac{1 - O_2^3}{1 - O_2^3 O_3^2} > 0 \quad (2.10)$$

$$Q_3 = \frac{1}{2\tau_3} \cdot \frac{1 - O_3^2}{1 - O_2^3 O_3^2} > 0,$$

не зависящим от  $h$ . Функция  $V_1(v)$  имеет максимумы в точках

$$v = 0, \pm 2h \quad (2.11)$$

со значениями (пиковые значения)

$$V_1(0) = \frac{1}{2}Q_1; \quad V_1(\pm 2h) = \frac{1}{4}Q_1, \quad (2.12)$$

где  $Q_1$  дано в (2.10). Итак, на основной частоте получается триплет с относительными пиковыми значениями 1:2:1 и с расщеплением  $2h$ . По (2.7) функция  $V_0(v)$  (в случае подтипа 121-1) отличается от  $V_1(v)$  тем, что крайние пики повернуты вниз. Повернув последнюю кривую вокруг оси частот на  $180^\circ$ , получаем спектральную линию подтипа 22-1 на комбинационной частоте. Отметим, что сумма пиковых значений (2.12) равна  $Q_1$ . Соответствующая сумма на комбинационной частоте равна нулю.

Если  $h_2 \neq h_3$ , то (2.8) уже не верно. По мере увеличения разницы  $|h_2 - h_3|$  получается квадруплет, переходящий в дублет. Сигналы на комбинационной частоте постепенно уменьшаются. Такое поведение форм рассчитанных спектральных линий согласуется с тем, что при равенстве нулю напряженности одного из возмущающих полей мы имеем схему двойного резонанса типа  $\Lambda = 0$  или  $\Lambda = 2$ .

**2.3. Подтипы 121-0 и 22-0.** По обозначениям рис. 1  $H_2$  измерительное поле. При  $h_1 = h_3 = h$  формулы спектральных линий следующие:

$$V_2(v) = \frac{1}{2}\varphi_1(v) + \frac{1}{2}\varphi_2(v) \quad (2.13)$$

$$V_0(v) = \frac{1}{2}\varphi_2(v) - \frac{1}{2}\varphi_1(v),$$

где  $\varphi_1(v) = [Q_2 \mp (Q_1 + Q_3)] / (1 + v^2)$

$$\varphi_2(v) = \frac{[Q_2 \pm (Q_3 - Q_1)]v^2 + (1 + 2h^2)[Q_2 \pm (Q_3 + 3Q_1)]}{v^4 - (4h^2 - 2)v^2 + (1 + 2h^2)^2} \quad (2.14)$$

и

$$Q_2 = 1 - 2\tau_1 O_2^1 Q_1 - 2\tau_3 O_2^3 Q_3$$

$$Q_1 = h^2 [1 + 2\tau_3 (1 - O_1^3) h^2] / D$$

$$Q_3 = h^2 [1 + 2\tau_1 (1 - O_3^1) h^2] / D$$

$$D = 1 + (1 + \tau_1 + \tau_3) 2h^2 + [\tau_1 (1 - O_3^1) + \tau_3 (1 - O_1^3) + 2\tau_1 \tau_3 (1 - O_1^3 O_3^1)] 2h^4. \quad (2.15)$$

При  $h^2 \gg 1$  из (2.15) получаются асимптотические выражения величин  $Q_2$ ,  $Q_1$  и  $Q_3$ , не зависящие от  $h$ . Тогда функция  $V_2(v)$  имеет максимумы в точках

$$v = 0, \pm h\sqrt{2} \quad (2.16)$$

$$V_2(0) = \frac{1}{2}[Q_2 \mp (Q_1 + Q_3)]; \quad V_2(\pm h\sqrt{2}) = \frac{1}{4}[Q_2 \pm (Q_3 + Q_1)]. \quad (2.17)$$

Спектральная линия на основной частоте  $\omega_2$  является триплетом. Однако относительные величины пиковых значений (2.17) зависят от величин релаксационных параметров. По (2.17) пиковые значения в случае подтипа 121-0 имеют, вообще говоря, тенденцию к выравниванию, в случае же подтипа 22-0 средний пик увеличивается за счет боковых. Сумма пиковых значений равна  $Q_2$ . Форму спектральной линии на комбинационной частоте  $V_0(v)$  можно получить из  $V_2(v)$ , повернув средний пик вниз.

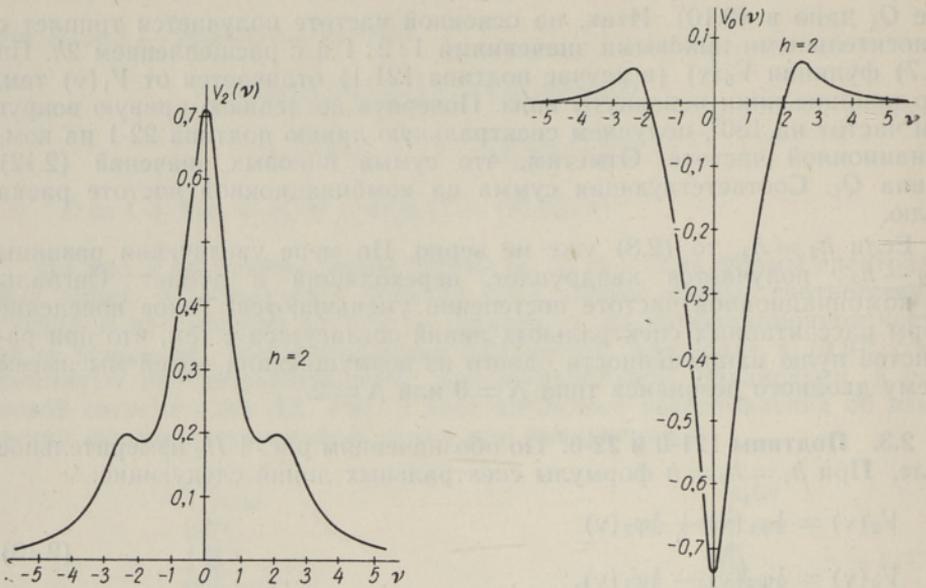


Рис. 3. Формы спектральных линий, детектируемые при равенстве эффективных напряженностей возмущающих полей  $h_1 = h_3 = 2$  на основной частоте (левая кривая) и на комбинационной частоте (правая кривая). Подтип 22-0. Релаксационные параметры:  $\tau_1 = \tau_3 = 1$ ,  $O_{\mu}^{\lambda} = 0$ .

На рис. 4 приведены рассчитанные формы спектральных линий на основной частоте в случае подтипа 121-0 и при  $h_1 \neq h_3$ . Релаксационные параметры соответствуют системе АХ с внутримолекулярной диполь-дипольной релаксацией. Изменение формы спектральной линии, приве-

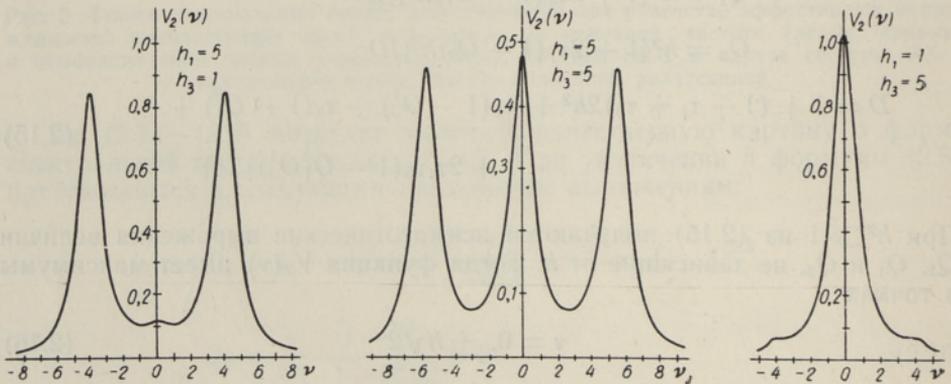


Рис. 4. Формы спектральных линий, детектируемые при неравенстве эффективных напряженностей возмущающих полей  $h_1 \neq h_3$  на основной частоте. Релаксационные параметры соответствуют системе АХ с внутримолекулярной диполь-дипольной релаксацией. Подтип 121-0.

денное на рис. 4, можно понять, если учитывать, что в случае  $h_3 = 0$  имеем схему двойного резонанса типа  $\Lambda = 2$  (дублет), а в случае  $h_1 = 0$  — схему двойного резонанса без общих уровней энергии (синглет). Сигналы на соответствующих комбинационных частотах при увеличении  $|h_1 - h_3|$  постепенно уменьшаются.

2.4. Подтип 121-2. По обозначениям рис. 1  $H_3$  измерительное поле. При  $h_1 = h_2 = h$  получаются следующие формулы спектральных линий:

$$\begin{aligned} V_3(\nu) &= \frac{1}{2}\varphi_1(\nu) + \frac{1}{2}\varphi_2(\nu) \\ V_0(\nu) &= \frac{1}{2}\varphi_1(\nu) - \frac{1}{2}\varphi_2(\nu), \end{aligned} \quad (2.18)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi_1(\nu) &= Q_3 + Q_1 - Q_2/(1 + \nu^2) \\ \varphi_2(\nu) &= \frac{[Q_3 + Q_2 + Q_1]\nu^2 + (1 + 2h^2)[Q_3 + Q_2 - 3Q_1]}{\nu^4 - 2(2h^2 - 1)\nu^2 + (1 + 2h^2)^2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

и

$$\begin{aligned} Q_3 &= 1 - 2\tau_1 O_3^1 Q_1 - 2\tau_2 O_3^2 Q_2 \\ Q_1 &= h^2 [1 + \{1 + \tau_2(1 - O_1^2)\}2h^2] / D \\ Q_2 &= h^2 [1 + \{1 + \tau_1(1 - O_2^1)\}2h^2] / D \\ D &= 1 + [1 + \tau_1 + \tau_2]2h^2 + [\tau_1(1 + O_2^1) + \tau_2(1 + O_1^2) + \\ &\quad + 2\tau_1 \tau_2(1 - O_1^2 O_2^1)]2h^4. \end{aligned} \quad (2.20)$$

При  $h^2 \gg 1$  величины (2.20) приближаются к значениям, не зависящим от  $h$ . Тогда функция  $V_3(\nu)$  имеет максимумы в точках

$$\nu = 0, \pm h\sqrt{2} \quad (2.21)$$

со значениями

$$V_3(0) = \frac{1}{2}[Q_3 - (Q_2 - Q_1)], \quad V_3(\pm h\sqrt{2}) = \frac{1}{4}[Q_3 + (Q_2 - Q_1)]. \quad (2.22)$$

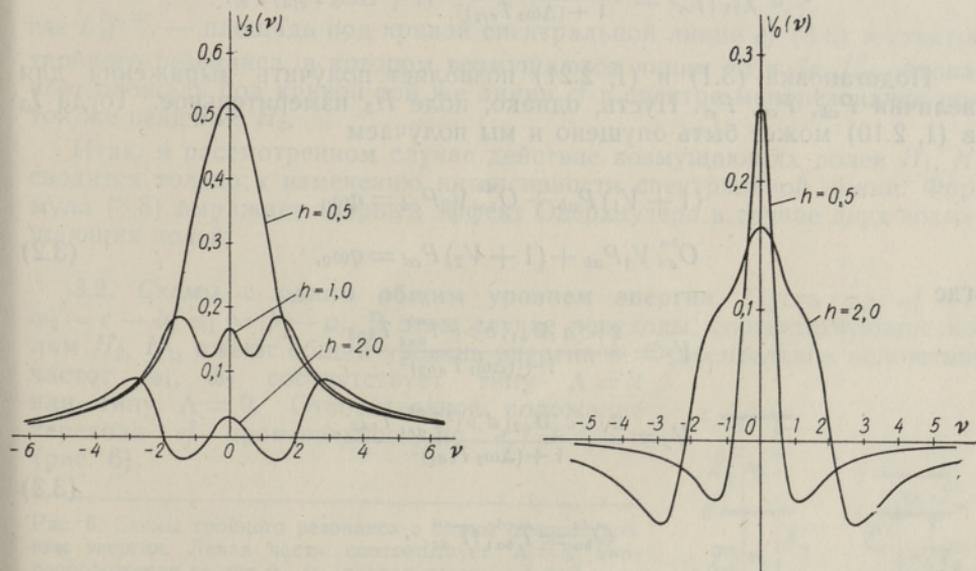


Рис. 5. Формы спектральных линий, детектируемые при равенстве эффективных напряженностей возмущающих полей  $h_1 = h_2 = h$  на основной частоте (левые кривые) и комбинационной частоте (правые кривые). Подтип 121-2. Система AX с внутримолекулярной диполь-дипольной релаксацией.

Спектральная линия на основной частоте  $\omega_3$  имеет вид триплета. Однако относительные величины пиковых значений (2.22) зависят от релаксационных параметров. Только при  $Q_2 = Q_1$  получается триплет 1:2:1. При  $Q_2 > Q_1$  пиковые значения (2.22) имеют тенденцию к выравниванию, при  $Q_2 < Q_1$  средний пик растет за счет крайних. Сумма пиковых значений (2.22) равна  $Q_3$ . По (2.18) форма спектральной линии на комбинационной частоте (и при  $h^2 \gg 1$ ) похожа на соответствующие кривые рис. 2.

Если величины  $Q_\mu$  сильно различаются, то во всех рассмотренных случаях получаются «необыкновенные» формы спектральных линий. Так, в случае системы AX с внутримолекулярной диполь-дипольной релаксацией и в случае подтипа 121-2 получаются спектральные линии, приведенные на рис. 5. В данном случае при увеличении  $h$  величина  $Q_3$  приближается к нулю.

### 3. Некоторые простые схемы тройного резонанса

**3.1. Общие уровни энергии отсутствуют.** Пусть все три радиочастоты  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  находятся одновременно в резонансе:  $\omega_1 \approx b - a$ ,  $\omega_2 \approx d - c$ ,  $\omega_3 \approx f - e$ , но уровни энергии  $a, b, c, d, e, f$  все различные. Тогда из (I, 2.9) получаем

$$\begin{aligned} \langle a | \tilde{\chi}_{00}^{(1)} | b \rangle &= \frac{\langle a | \mathbf{D}_{+1} | b \rangle T_{ab2}}{1 + (\Delta\omega_1 T_{ab2})^2} (i + \Delta\omega_1 T_{ab2}) P_{ab} \\ \langle c | \tilde{\chi}_{10}^{(1)} | d \rangle &= \frac{\langle c | \mathbf{D}_{+2} | d \rangle T_{cd2}}{1 + (\Delta\omega_2 T_{cd2})^2} (i + \Delta\omega_2 T_{cd2}) P_{cd} \\ \langle e | \tilde{\chi}_{01}^{(1)} | f \rangle &= \frac{\langle e | \mathbf{D}_{+3} | f \rangle T_{ef2}}{1 + (\Delta\omega_3 T_{ef2})^2} (i + \Delta\omega_3 T_{ef2}) P_{ef}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Подстановка (3.1) в (I, 2.21) позволяет получить выражения для величин  $P_{ab}, P_{cd}, P_{ef}$ . Пусть, однако, поле  $H_3$  измерительное. Тогда  $I_3$  в (I, 2.10) может быть опущено и мы получаем

$$\begin{aligned} (1 + V_1) P_{ab} + O_{ba}^{dc} V_2 P_{cd} &= q\omega_0 \\ O_{dc}^{ba} V_1 P_{ab} + (1 + V_2) P_{cd} &= q\omega_0, \end{aligned} \quad (3.2)$$

где

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{2 |\langle a | \mathbf{D}_{+1} | b \rangle|^2 T_{ba1}^{ab} T_{ab2}}{1 + (\Delta\omega_1 T_{ab2})^2} \\ V_2 &= \frac{2 |\langle c | \mathbf{D}_{+2} | d \rangle|^2 T_{dc1}^{cd} T_{cd2}}{1 + (\Delta\omega_2 T_{cd2})^2} \\ O_{ba}^{dc} &= T_{ba1}^{cd} / T_{dc1}^{cd}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Решение системы (3.2) можно представить в виде

$$P_{ab} = q\omega_0 Q_1, \quad P_{cd} = q\omega_0 Q_2, \quad P_{ef} = q\omega_0 Q_3, \quad (3.4)$$

где

$$\begin{aligned}
 Q_3 &= 1 - O_{fe}^{ba} V_1 Q_1 - O_{fe}^{dc} V_2 Q_2 \\
 Q_1 &= [1 + (1 - O_{ba}^{dc}) V_2] / D \\
 Q_2 &= [1 + (1 - O_{dc}^{ba}) V_1] / D \\
 D &= 1 + V_1 + V_2 + (1 - O_{dc}^{ba} O_{bc}^{dc}) V_1 V_2.
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

Подстановка решений (3.4), (3.5) в последнее выражение (3.1) и получаемого результата в формулу абсорбционного сигнала (I, 1.23) приводит к следующей формуле спектральной линии:

$$V_{01} = \frac{\langle e | \mathbf{D}_{+3} | f \rangle \langle f | \mathbf{M}_- | e \rangle T_{ef2} q \omega_c}{1 + (\Delta \omega_3 T_{ef2})^2} Q_3.
 \tag{3.6}$$

Формула (3.6) отличается от формулы той же линии  $ef$  в спектре монорезонанса только множителем  $Q_3$ . Согласно (3.5) при  $V_1 \gg 1$  и  $V_2 \gg 1$  величина  $Q_3$  приближается к выражению

$$Q_3 = 1 - O_{fe}^{ba, dc}.
 \tag{3.7}$$

$$O_{fe}^{ba, dc} = \frac{O_{fe}^{ba} (1 - O_{ba}^{dc}) + O_{fe}^{dc} (1 - O_{dc}^{ba})}{1 - O_{dc}^{ba} O_{ba}^{dc}}
 \tag{3.8}$$

и не зависит от  $H_1$  и  $H_2$ . По (3.6), (3.7) при насыщении получаем

$$[L_{ef}^0 - L_{ef}^{ba, dc}] / L_{ef}^0 = O_{fe}^{ba, dc},
 \tag{3.9}$$

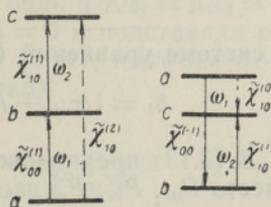
где  $L_{ef}^{ba, dc}$  — площадь под кривой спектральной линии  $ef$  (3.6) в спектре тройного резонанса, в котором возмущаются линии  $ba$  и  $dc$ .  $L_{ef}^0$  обозначает площадь под кривой той же линии  $ef$  в спектре монорезонанса при той же величине  $H_3$ .

Итак, в рассмотренном случае действие возмущающих полей  $H_1, H_2$  сводится только к изменению интенсивности спектральной линии. Формула (3.8) выражает ядерный эффект Оверхаузера в случае двух возмущающих полей.

**3.2. Схемы с одним общим уровнем энергии.** Пусть  $\omega_3 \approx f - e$ ,  $\omega_2 \approx c - b$ ,  $\omega_1 \approx |b - a|$ . В этом случае переходы, соответствующие полям  $H_2, H_1$ , имеют общий уровень энергии  $b$ . Относительное положение частот  $\omega_1, \omega_2$  соответствует типу  $\Lambda = 2$  или типу  $\Lambda = 0$ . Относительное положение перехода  $ef$  произвольное, но  $e, f \neq a, b, c$  (рис. 6).

Рис. 6. Схемы тройного резонанса с одним общим уровнем энергии. Левая часть соответствует  $\Lambda = 2$  типу расположения частот  $\omega_1, \omega_2$ , правая часть —  $\Lambda = 0$  типу.

Положение частоты  $\omega_3$  не показано.



Система уравнений (I, 1.44) состоит в данном случае из уравнения

$$\langle e | \tilde{\chi}_{01}^{(1)} | f \rangle = \frac{\langle e | \mathbf{D}_{+3} | f \rangle T_{ef2}}{1 + (\Delta\omega_3 T_{ef2})^2} (i + \Delta\omega_3 T_{ef2}) P_{ef} \quad (3.10)$$

с  $\Delta\omega_3 = \omega_3 - (f - e)$  и из системы уравнений

$\langle \omega_1 \rangle$	$\langle \omega_2 \rangle$	$\langle 12 \rangle$	Свободный член
$\Delta_1$	0	$-id_{-2}$	$id_{\pm 1} P_{ab}$
0	$\Delta_2$	$id_{\mp 1}$	$id_{\pm 2} P_{bc}$
$-id_{+2}$	$id_{\pm 1}$	$\Delta_{12}$	0

(3.11)

где

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= 1/T_{ab2} \pm i\Delta\omega_1, & \Delta\omega_1 &= \omega_1 \mp (b - a) \\ \Delta_2 &= 1/T_{bc2} + i\Delta\omega_2, & \Delta\omega_2 &= \omega_2 - (c - b) \\ \Delta_{12} &= 1/T_{ac2} + i(\Delta\omega_2 \pm \Delta\omega_1) \\ d_{+2} &= \langle b | \mathbf{D}_{+2} | c \rangle \quad \text{и т. д.} \end{aligned} \quad (3.12)$$

В уравнениях (3.11), (3.12) и в дальнейшем верхние знаки относятся к левой части рис. 6, а нижние — к правой части. Мы применяли также сокращенные обозначения матричных элементов:  $\langle \omega_1 \rangle = \langle a | \tilde{\chi}_{00}^{(\pm 1)} | b \rangle$ ,  $\langle \omega_2 \rangle = \langle b | \tilde{\chi}_{10}^{(1)} | c \rangle$ ,  $\langle 12 \rangle = \langle a | \tilde{\chi}_{10}^{(2)} | c \rangle$  (левая часть рис. 6) или  $\langle 12 \rangle = \langle a | \tilde{\chi}_{10}^{(0)} | c \rangle$  (правая часть). Величины  $P_{ab}$ ,  $P_{bc}$ ,  $P_{ef}$  в (3.10), (3.11) определяются по (I, 1.40).

Полезно исключить  $\langle 12 \rangle$  из (3.11). Вводя далее безразмерные величины

$$\begin{aligned} h_\lambda &= d_\lambda T_{ac2}, & v_\lambda &= \Delta\omega_\lambda T_{ac2} \\ \tau_{ab} &= T_{ab2}/T_{ac2}, & \tau_\lambda &= T_\lambda^\lambda/T_{ac2}, & O_\lambda^\mu &= T_\lambda^\mu/T_\lambda^\lambda, \end{aligned} \quad (3.13)$$

получим

$\langle \omega_1 \rangle$	$\langle \omega_2 \rangle$	Свободный член
$\delta_1 \delta_{12} + h_2^2$	$-h_1 h_2$	$\pm ih_1 \delta_{12} P_1$
$-h_1 h_2$	$\delta_2 \delta_{12} + h_1^2$	$ih_2 \delta_{12} P_2$

(3.14)

В системе уравнений (3.14) приняты следующие обозначения:

$$\delta_1 = 1/\tau_{ab} \pm iv_1, \quad \delta_2 = 1/\tau_{bc} + iv_2, \quad \delta_{12} = 1 + i(v_2 \pm v_1).$$

В (3.13) предположено, что  $d_{+\lambda} = d_{-\lambda} = d_\lambda$ . В соответствии с (I, 1.40) вместо  $P_{ab}$ ,  $P_{bc}$ ,  $P_{ef}$  введены новые обозначения

$$P_\lambda = q\omega_0 - \sum_{\mu=1}^3 T_\lambda^\mu I_\mu, \quad \lambda = 1, 2, 3. \quad (3.15)$$

Последовательность расположения букв в верхних и нижних индексах величин  $T_k^u = T_{rpl}^{st}$  следующая:  $s < t$  и  $r > p$ . Далее

$$\begin{aligned} I_1 &= \pm 2Im \{ \langle a | \tilde{\chi}_{00}^{(\pm 1)} | b \rangle \langle b | \mathbf{D}_{\mp 1} | a \rangle \} \\ I_2 &= 2Im \{ \langle b | \tilde{\chi}_{10}^{(1)} | c \rangle \langle c | \mathbf{D}_{-2} | a \rangle \} \\ I_3 &= 2Im \{ \langle e | \tilde{\chi}_{01}^{(1)} | f \rangle \langle f | \mathbf{D}_{-3} | e \rangle \}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Решение системы уравнений (3.10), (3.14), (3.15) упрощается, если одно из р.ч.-полей измерительное и возмущающие поля точно настроены. В зависимости от того, имеют ли возмущающие поля общий уровень энергии или нет, получим два случая.

Пусть  $H_1, H_2$  (рис. 6) — возмущающие поля и  $\Delta\omega_1 = \Delta\omega_2 = 0$ . Решая систему уравнений (3.14), (3.15) в предположении  $I_3 = 0$  и подставляя результат в (3.10), получим формулу спектральной линии

$$\nu_{ef} = \frac{\langle e | \mathbf{D}_{+3} | f \rangle \langle f | \mathbf{M}_{-1} | e \rangle T_{ef2} q \omega_0}{1 + (\Delta\omega_3 T_{ef2})^2} Q_3, \quad (3.17)$$

где

$$\begin{aligned} Q_3 &= 1 - 2\tau_1 O_3^1 Q_1 - 2\tau_2 O_3^2 Q_2 \\ Q_1 &= h_1^2 [1/\tau_{bc} + h_1^2 \pm h_2^2 \{1 \pm 2\tau_2 (1 - O_1^2)\}] / D \\ Q_2 &= h_2^2 [1/\tau_{ab} + h_2^2 \pm h_1^2 \{1 \pm 2\tau_1 (1 - O_2^1)\}] / D \\ D &= 1/(\tau_{ab}\tau_{bc}) + \left(\frac{1}{\tau_{ab}} + \frac{2\tau_1}{\tau_{bc}}\right) h_1^2 + \left(\frac{1}{\tau_{bc}} + \frac{2\tau_2}{\tau_{ab}}\right) h_2^2 + \\ &+ 2\tau_1 h_1^4 + 2\tau_2 h_2^4 + 2h_1^2 h_2^2 [\pm \tau_1 O_2^1 \pm \tau_2 O_1^2 + 2\tau_1 \tau_2 (1 - O_2^1 O_1^2)]. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Итак, влияние возмущающих полей сводится только к изменению интенсивности спектральной линии  $ef$ . Если  $L_{ef}$  обозначает площадь под линией  $ef$  в спектре тройного резонанса и  $L_{ef}^0$  — площадь под той же линией в спектре монорезонанса, взятого при той же величине  $H_3$ , то формула ядерного эффекта Оверхаузера следующая:

$$\frac{L_{ef}^0 - L_{ef}}{L_{ef}^0} = 2\tau_1 Q_1 O_3^1 + 2\tau_2 Q_2 O_3^2. \quad (3.19)$$

Как и следовало ожидать, при  $h_2^2 \ll 1$ , но  $h_1^2 \gg 1$ , правая часть (3.19) равняется  $O_3^1$ , а при  $h_1^2 \ll 1$  и  $h_2^2 \gg 1$  —  $O_3^2$ . Однако при  $h_1^2 = h_2^2 \gg 1$  формула (3.19) сводится к формуле типа (3.7), (3.8) только в специальном случае  $\tau_1, \tau_2 \gg 1$ .

Пусть сейчас  $H_1, H_3$  (рис. 6) — возмущающие поля и  $\Delta\omega_1 = \Delta\omega_3 = 0$ . Решая систему (3.14), (3.15) в предположении  $H_2 = 0$  и подставляя результат и выражение (3.10) во второе уравнение (3.14), получим формулу спектральной линии  $bc$  (абсорбционный сигнал)

$$\begin{aligned} \nu_{bc}/\nu_{bc}^0 &= Q_2 \frac{1 + h_1^2 \tau_{bc}/(1 + \nu_2^2)}{[1 + h_1^2 \tau_{bc}/(1 + \nu_2^2)]^2 + [1 - h_1^2/(1 + \nu_2^2)]^2 \tau_{bc}^2 \nu_2^2} \pm \\ &\pm \frac{Q_1 S_1}{2\tau_1} \cdot \frac{1 + h_1^2 \tau_{bc} - \nu_2^2 \tau_{bc}}{[1 + h_1^2 \tau_{bc} - \nu_2^2 \tau_{bc}]^2 - \nu_2^2 (1 + \tau_{bc})^2}, \end{aligned} \quad (3.20)$$

где  $\nu_{bc}^0 = \langle b | \mathbf{D}_{+2} | c \rangle \langle c | \mathbf{M}_- | b \rangle T_{bc2} q \omega_0$  соответствует пиковому значению спектральной линии  $bc$  в спектре монорезонанса. Далее

$$\begin{aligned} Q_1 &= [1 + (1 - O_1^3) S_3] / D \\ Q_3 &= [1 + (1 - O_3^3) S_1] / D \\ Q_2 &= 1 - O_2^1 Q_1 S_1 - O_2^3 Q_2 S_3 \\ D &= 1 + S_1 + S_3 + (1 - O_3^1 O_1^3) S_1 S_3 \\ S_1 &= 2h_1^2 \tau_{ab} \tau_1, \quad S_3 = 2h_3^2 \tau_{ef} \tau_3. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Формула (3.20) очень похожа на полученную ранее [2] формулу расщепляющейся линии в спектре двойного резонанса (и точно совпадает с ней при  $H_3 = 0, \Delta\omega_1 = 0$ ). Основываясь на анализе формулы типа (3.20), можно утверждать [3], что (3.20) описывает симметрический дублет с расщеплением  $2h_1$  (при  $h_1^2 \gg 1$ ). Однако точная форма линии (в частности глубина расщепления) зависит не только от величины  $H_1$ , но и от величины  $H_3$ . Форма линии зависит не только от релаксационных параметров  $T_{ab2}, T_{bc2}, T_{ac2}$  [3, 4], но также от  $T_{ef2}$ . Как и в случае двойного резонанса [3], форма спектральной линии существенно зависит от релаксационных параметров типа  $T_\mu^\lambda$ .

Так как при расчете площади под спектральной линией  $L_{bc}$  второй член в (3.20) не дает вклада, то на основе [3] и (3.21) получим (при  $h_3^2 = h_1^2 \gg 1$ ) формулу эффекта Оверхаузера

$$\frac{L_{bc}^0 - L_{bc}}{L_{bc}^0} = 1 - \frac{O_2^1(1 - O_1^3) + O_2^3(1 - O_3^1)}{1 - O_3^1 O_1^3}, \quad (3.22)$$

совпадающую по содержанию с (3.7), (3.8).

#### 4. Выводы

Слабые возмущающие поля, воздействующие на гомонуклеарную невырожденную спиновую систему, в условиях слабой релаксации вызывают в спектре медленного прохождения (взятого с частотной разверткой) следующие изменения (по сравнению со спектром монорезонанса):

- 1) интенсивности всех спектральных линий изменяются (ядерный эффект Оверхаузера);
- 2) некоторые спектральные линии расщепляются (тиклинг-эффект);
- 3) возможны спектры на комбинационных частотах.

При увеличении напряженностей возмущающих полей интенсивности спектральных линий (площади под спектральными линиями) приближаются к предельным значениям. Сравнение этих предельных значений с интенсивностью той же линии в спектре монорезонанса (взятого при той же величине измерительного поля) дает удобную меру эффекта Оверхаузера. Если возмущающие поля не имеют общего уровня энергии, эффект Оверхаузера определяется величинами типа  $T_\mu^\lambda$  [являющихся решениями системы уравнений (I, 1.36)]. В случае одного возмущающего поля эффект Оверхаузера дан выражением (2.5), в

случае двух возмущающих полей (тройной резонанс) — формулой типа (3.8). Если, однако, возмущаемые спектральные линии имеют общий уровень энергии, то величина эффекта Оверхаузера зависит также от релаксационных параметров типа  $T_2$ . Измерение эффекта Оверхаузера в нескольких спектрах двойного резонанса (того же вещества) позволяет однозначно определять относительные величины коэффициентов релаксации (I, 1.15) [5]. В известных случаях применение двух возмущающих полей (тройной резонанс) позволяет наблюдать большие эффекты. Приложения эффекта Оверхаузера см. в [6-9].

Спектральные линии, имеющие общий уровень энергии с возмущаемой линией, расщепляются на субмультиплеты [10]. В случае невырожденной спиновой системы мультиплетность зависит от числа возмущаемых спектральных линий, связанных общими уровнями энергии с измеряемой линией. В случае одной возмущаемой линии получается дублет [11]. В случае двух возмущаемых линий (схемы тройного резонанса типа 121 и 22) мы получили триплеты. В области меньших напряженностей возмущающих полей форма субмультиплета сильно зависит от релаксационных параметров (в частности существует порог расщепления). При увеличении напряженностей возмущающих полей получают предельные формы, подчиняющиеся упрощенным законам. В предельных формах величина расщепления зависит только от эффективных напряженностей возмущающих полей. Для тройного резонанса наиболее характерен случай равенства эффективных напряженностей возмущающих полей. В этом случае (и при отсутствии общего уровня энергии у возмущаемых линий) получается триплет 1 : 2 : 1. Однако в случае присутствия общего уровня энергии у возмущаемых линий относительные пиковые значения триплета зависят от релаксационных параметров. Тиклинг-эффект нашел применение при анализе спектров [11].

В области слабых р.ч.-полей и слабой релаксации (в случае невырожденных спиновых систем) сигналы на комбинационных частотах, сравнимые по величине с сигналами в спектре монорезонанса, получаются только в случае применения трех или более радиочастот. Эти сигналы появляются во время прохождения частоты измерительного поля через спектральную линию, принадлежащую схеме тройного резонанса типа 121 или 22. Таким образом, спектр на комбинационной частоте состоит из небольшого числа линий, отобранных из спектра монорезонанса того же соединения. Мы полагаем, что это свойство спектров на комбинационных частотах может быть использовано для обнаружения скрытых линий. Если  $\omega_1$  обозначает частоту измерительного поля, то комбинационными частотами будут:  $\omega_2 + \omega_3 - \omega_1$  в случае подтипов 121-2 и 22-1,  $\omega_1 \pm (\omega_2 - \omega_3)$  в случае остальных подтипов. Число линий в случае подтипа 121-1 равно одному и в случае подтипа 22-1 — двум. Если возмущающие поля имеют общий уровень  $p$  и собственное значение  $F_z$  в этом состоянии равно  $M_p$ , то число линий в случае подтипа 22-0 равно числу уровней энергии с  $M_p$ , а в случае подтипа 121-0 — числу уровней энергии с  $M_p + 2$  или с  $M_p - 2$ . В случае подтипа 121-2 число линий равно  $2(n - 1)$ , где  $n$  — число уровней энергии с  $M_p$ . Возможно, что эти правила будут полезны при анализе спектров.

Сигналы на комбинационных частотах имеют наибольшую величину при равенстве эффективных напряженностей возмущающих полей. Форма линии отличается от формы соответствующей линии на основной частоте  $\Delta_1$  тем, что средний или крайние пики повернуты вниз. Обратим, наконец, внимание на формулу (2.2): если  $st$  сильная линия (в спектре монорезонанса), а  $pr$  очень слабая линия, то в спектре на комбинационной частоте линия  $pr$  усиливается.

Авторы выражают свою признательность вычислительному центру Института кибернетики за проведение численных расчетов.

Недавно В. Ф. Быстров [12] при исследовании спектров тройного резонанса обнаружил сигналы на комбинационных частотах. Экспериментально им были подтверждены и правила расщепления линий (на основной частоте) на субмультиплеты. Авторы благодарны В. Ф. Быстрову за ознакомление с результатами этой работы и за интересный обмен мнениями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР. Физика \* Математика, **16**, № 4, 444—457 (1967).
2. Синивеэ В., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 2, 258 (1965).
3. Синивеэ В., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 1, 64 (1966).
4. Freeman R., Ernst R. R., Anderson W. A., J. chem. Phys., **46**, 1125 (1967).
5. Синивеэ В., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 2, 182 (1966).
6. Noggle J. H., J. chem. Phys., **43**, 3304 (1965).
7. Kuhlmann K. F., Baldeschwieler J. D., J. chem. Phys., **43**, 572 (1965).
8. Hubbard P. S., J. chem. Phys., **42**, 3546 (1965).
9. De Wolf M. Y., Noggle J. H., J. molec. Spectr., **19**, 112 (1966).
10. Anderson W. A., Freeman R., J. chem. Phys., **37**, 85 (1962).
11. Freeman R., Anderson W. A., J. chem. Phys., **37**, 2053 (1962).
12. Быстров В. Ф., Ж. структ. хим., 1968 (в печати).

Институт кибернетики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
31/VIII 1967

V. SINIVEE, V. SALUM

#### TUUMSE MAGNETILISE KOLMIKRESONANTSI SPEKTRITE TEOORIA NÖRKADE RAADIOSAGEDUSLIKE VÄLJADE JUHUL. II

Nõrkade raadiosageduslike väljade piirkonnas eeldatavate spektraaljoonte kujude analüüs.

V. SINIVEE, V. SALUM

#### THEORY OF NUCLEAR MAGNETIC TRIPLE RESONANCE SPECTRA IN THE CASE OF WEAK RADIO-FREQUENCY FIELDS. II

A detailed analysis of line shapes expected for the weak *rf* field region of nuclear magnetic triple resonance spectra is given.