EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1970, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1970, № 1

https://doi.org/10.3176/phys.math.1970.1.09

*Э. КУНДЛА*

# О СПЕКТРАХ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО ДВОЙНОГО РЕЗОНАНСА ПРИ СИЛЬНОМ ВОЗМУЩЕНИИ. II. КОЛЛАПС

В [1] (цитируется ниже как I) указывается, что решение кинетического уравнения спиновой матрицы плотности, полученное Барфильдом и Бальдешвилером [2], относится к определенным спиновым системам и условиям эксперимента: все спектральные линии должны быть достаточно удалены друг от друга (условия слабой релаксации). Условия применимости результатов [2] сформулированы в (I 1.13), (I 1.18), (I 2.13) и (I 2.15).

В настоящей работе исследуется один из случаев, когда недействительно решение Барфильда и Бальдешвилера, а именно, когда допускается существование двух близких по частоте переходов. Тем самым для наблюдаемых двух пар энергетических уровней (I 1.13) и (I 2.15) недействительны при выполнении условий (I 1.18) и (I 2.13) для всех уровней. Этим требованиям удовлетворяет, например, система $AX$ в экспериментах коллапс. Рассматривается только случай линейного отклика системы на измерительное рч поле $\vec{H}_1$.

В [3] также изучаются спектры системы $AX$ в условиях коллапса методом матрицы плотности. В этой работе, однако, не было получено алгебраическое выражение для сигнала. В связи с этим осталась нераскрытой сущность параметров сигнала и поэтому было трудно сделать общие предположения относительно его формы.

Все обозначения, на которые не указывается отдельно, совпадают с обозначениями в работе 1.

## 1. Условия решения кинетического уравнения

Поскольку возмущающие рч поле $\vec{H}_2$ по-прежнему удовлетворяет (I 1.12), можем и в настоящем случае использовать в качестве решения системы (I 1.15) решение (I 1.19), полученное Рао [4]. Отметим, что с $\vec{H}_2$ снято требование, фигурирующее в I, согласно которому $\vec{H}_2$ не должно вызывать равных или приблизительно равных разностей энергетических уровней $\mathbf{H}_{0T}$.

Аналогично I, найдя стационарное решение уравнения (I 1.16) в виде ряда (I 2.1), для элементов $\eta_T$ получим уравнение (I 2.4). Так как (I 1.18) и (I 2.13) действительны, то считаем отличными от нуля только те элементы $X^k$, при которых выполняется условие резонанса

$$k\Omega_1 - \omega_{\alpha\beta} \approx 0. \tag{1.1}$$

В силу (I 1.18) и (I 2.13) $X^0$ в первом приближении диагональна, а $X^k$, $k \neq 0$, не может иметь отличных от нуля диагональных элементов.

Введем параметр δ, характеризующий различие в частотах двух переходов

$$\delta = (\beta - \beta') - (\alpha - \alpha'). \tag{1.2}$$

При определенных $\alpha$, $\alpha'$, $\beta$, $\beta'$ этот параметр зависит от величины и частоты рч поля $\vec{H}_2$. Точный коллапс наступает при $\delta = 0$.
Если

$$|\delta| \approx |R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}|,$$

то одновременно выполняется условие резонанса двух матричных элементов гармоники $X^k$. Если среди уровней $\alpha$, $\alpha'$, $\beta$, $\beta'$ из (1.2) имеется один общий, то, кроме того, выполняется еще условие резонанса одного элемента $X^{2k}$. Поскольку в системе (I 2.4) отличными от нуля свободными членами обладают только уравнения $X^{\pm 1}$, то условие резонанса первой гармоники всегда должно выполняться. Из-за эрмитовости $\eta_T$ из системы (I 2.4) достаточно определить лишь элементы матриц $X^0$, $X^1$ и $X^2$.

## 2. Линейный отклик

Чтобы приближение линейного отклика было оправдано, измерительное рч поле $\vec{H}_1$ должно быть очень слабым:

$$|\gamma H_1| \ll |R_{\alpha\beta\lambda\tau}|. \tag{2.1}$$

В этом случае в системе (I 2.4) можно опустить члены $i[\mathbf{D}_{\pm 1}, X^{\mp 1}]$, как малые по сравнению с остальными. Тем самым в системе (I 2.4) теряется связь между уравнениями остальных гармоник и уравнениями $X^{\pm 1}$. Следовательно, отличные от нуля элементы могут иметь только $X^{\pm 1}$. Для интересующего нас расположения $\Omega_1$ получим тогда из (I 2.4) следующую систему уравнений:

| $X^1_{\alpha\alpha'}$ | $X^1_{\beta\beta'}$ | Свободный член |
|---|---|---|
| $\frac{1}{T_{2\alpha\alpha'}} + i\Delta$ | $R$ | $iP^0_{\alpha\alpha'}\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'}$ |
| $R$ | $\frac{1}{T_{2\beta\beta'}} + i(\Delta - \delta)$ | $iP^0_{\beta\beta'}\mathbf{D}_{+1\beta\beta'}$ |

(2.2)

Здесь

$$\Delta = \Omega_1 - \omega_{\alpha\alpha'}, \tag{2.3}$$

$$R = R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = R_{\beta\beta'\alpha\alpha'}, \tag{2.4}$$

$$P^0_{\alpha\alpha'} = P^0_\alpha - P^0_{\alpha'}. \tag{2.5}$$

С помощью

$$\Delta_1 = \Delta - \frac{\delta}{2}, \tag{2.6}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_{2\alpha\alpha'}} + \frac{1}{T_{2\beta\beta'}}\right), \tag{2.7}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_{2\alpha\alpha'}} - \frac{1}{T_{2\beta\beta'}}\right), \tag{2.8}$$

$$Z = \frac{1}{\tau} + i\frac{\delta}{2} \tag{2.9}$$

можно простыми вычислениями преобразовать решение системы (2.2) к следующему виду:

$$X^1_{\alpha\alpha'} = i\sum_{j=1}^{2} \frac{A_j}{\dfrac{1}{T_{2j}} + i(\Delta_1 - \nu_j)}, \tag{2.10}$$

$$X^1_{\beta\beta'} = i\sum_{j=1}^{2} \frac{B_j}{\dfrac{1}{T_{2j}} + i(\Delta_1 - \nu_j)}. \tag{2.11}$$

В (2.9), (2.10)

$$\frac{1}{T_{2j}} = \frac{1}{T_2} + \operatorname{Re}\alpha_j, \tag{2.12}$$

$$\nu_j = -\operatorname{Im}\alpha_j \tag{2.13}$$

и $\alpha_j$ определяется решением системы уравнений

$$\begin{cases} \alpha_1 + \alpha_2 = 0 \\ \alpha_1\alpha_2 = -(Z^2 + R^2). \end{cases} \tag{2.14}$$

Выбирая

$$\alpha_1 = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\tau} + i\frac{\delta}{2}\right)^2}, \tag{2.15}$$

$$\alpha_2 = -\sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\tau} + i\frac{\delta}{2}\right)^2}, \tag{2.16}$$

получаем

$$A_j = \frac{1}{2}\left[\left(1 + \frac{Z}{\alpha_j}\right)\pi_{\alpha\alpha'} + \frac{R}{\alpha_j}\pi_{\beta\beta'}\right], \tag{2.17}$$

$$B_j = \frac{1}{2}\left[\left(1 - \frac{Z}{\alpha_j}\right)\pi_{\beta\beta'} + \frac{R}{\alpha_j}\pi_{\alpha\alpha'}\right], \tag{2.18}$$

где

$$\pi_{\lambda\tau} = P^0_{\lambda\tau}\mathbf{D}_{+1\lambda\tau}. \tag{2.19}$$

В соответствии с (I 2.11), (2.10) и (2.11) получим следующее выражение для сигнала поглощения:

$$V_1 = \sum_{j=1}^{2} T_{2j}\frac{L_j + Q_j(\Delta_1 - \nu_j)T_{2j}}{1 + (\Delta_1 - \nu_j)^2 T_{2j}^2}, \tag{2.20}$$

где

$$L_j = \mathbf{F}_{-\alpha'\alpha}\operatorname{Re}A_j + \mathbf{F}_{-\beta'\beta}\operatorname{Re}B_j, \tag{2.21}$$

$$Q_j = \mathbf{F}_{-\alpha'\alpha}\operatorname{Im}A_j + \mathbf{F}_{-\beta'\beta}\operatorname{Im}B_j. \tag{2.22}$$

Отметим некоторые особенности сигнала $V_1$:

1. В общем случае сигнал $V_1$ (2.20) состоит из двух компонентов, каждый из которых, в свою очередь, есть сумма лоренцовых абсорбционноподобного и дисперсионноподобного слагаемых.
2. Полуширины и центры обоих компонентов различны.

3. Так как $\operatorname{Im}\alpha_1 = -\operatorname{Im}\alpha_2$ ,то имеет место симметрия в расположении обоих компонентов.

4. Один из компонентов имеет полуширину меньшую, другой — бо́льшую, чем $\frac{1}{T_2}$ (2.7).

5. При точном коллапсе ($\delta = 0$) величины $Z$, $\alpha_1$ и $\alpha_2$ — действительные. В этом случае

$$Q_j = 0.$$

Сигнал $V_1$ состоит из двух лоренцовых сигналов поглощения с совпадающими центрами и полуширинами соответственно

$$\frac{1}{T_{21}} = \frac{1}{T_2} + \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2}, \tag{2.23}$$

$$\frac{1}{T_{22}} = \frac{1}{T_2} - \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2}. \tag{2.24}$$

При этом

$$L_j = \frac{1}{2}\left[(L_\alpha + L_\beta) + \frac{Z}{\alpha_j}(L_\alpha - L_\beta) + \frac{R}{\alpha_j}(\mathbf{F}_{-\beta'\beta}\,\pi_{\alpha\alpha'} + \mathbf{F}_{-\alpha'\alpha}\,\pi_{\beta\beta'})\right], \tag{2.25}$$

где

$$L_\lambda = \mathbf{F}_{-\lambda'\lambda}\,\pi_{\lambda\lambda'}. \tag{2.26}$$

В дальнейшем рассмотрим случай

$$\frac{1}{T_{2\alpha\alpha'}} = \frac{1}{T_{2\beta\beta'}}, \tag{2.27}$$

$$\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'} = \mathbf{D}_{+1\beta\beta'} = d. \tag{2.28}$$

Из (2.15), (2.16) следует целесообразность отдельного анализа двух областей.

а) Область расщепления

$$\delta^2 > 4R^2. \tag{2.29}$$

В этом интервале из (2.12)—(2.16) получим

$$\nu_1 = -\nu_2 = -\frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 - 4R^2}, \tag{2.30}$$

$$\frac{1}{T_{21}} = \frac{1}{T_{22}} = \frac{1}{T_2}. \tag{2.31}$$

Кроме того,

$$L_1 = \frac{1}{2}\left[\left(1 + \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 - 4R^2}}\right)P^0_{\alpha\alpha'} + \left(1 - \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 - 4R^2}}\right)P^0_{\beta\beta'}\right](\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'}\mathbf{F}_{-\alpha'\alpha}), \tag{2.32}$$

$$L_2 = \frac{1}{2}\left[\left(1 - \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 - 4R^2}}\right)P^0_{\alpha\alpha'} + \left(1 + \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 - 4R^2}}\right)P^0_{\beta\beta'}\right](\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'}\mathbf{F}_{-\alpha'\alpha}), \tag{2.33}$$

$$Q_1 = -Q_2 = -\frac{R}{\sqrt{\delta^2 - 4R^2}}(P^0_{\alpha\alpha'} + P^0_{\beta\beta'})(\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'}\mathbf{F}_{-\alpha'\alpha}). \tag{2.34}$$

Таким образом, нарушение условий слабой релаксации сопровождается в области расщепления следующими эффектами:

1. Сигналы приближаются друг к другу. Теоретическое расщепление

$$\nu_2 - \nu_1 = \delta \sqrt{1 - \left(\frac{2R}{\delta}\right)^2}. \qquad (2.35)$$

2. Сигналы поглощения не являются лоренцовыми, а имеют несимметричную форму. При оценке вклада дисперсионноподобного слагаемого считаем $P^0_{\alpha\alpha'} = P^0_{\beta\beta'}$. Тогда

$$\left|\frac{Q_1}{L_1}\right| = \left|\frac{Q_2}{L_2}\right| = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\delta}{2R}\right)^2 - 1}}. \qquad (2.36)$$

3. Полуширины лоренцовых слагаемых в обоих сигналах одинаковы.
4. Интегральные интенсивности отдельных компонентов различны $(P^0_{\alpha\alpha'} \neq P^0_{\beta\beta'})$.

б) Область коллапса

$$\delta^2 < 4R^2. \qquad (2.37)$$

Поскольку в этом случае $\alpha_1$, $\alpha_2$ — величины реальные, то

$$\nu_1 = \nu_2 = 0, \qquad (2.38)$$

$$\frac{1}{T_{2\,1}} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - \delta^2}, \qquad (2.39)$$

$$\frac{1}{T_{2\,2}} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - \delta^2}. \qquad (2.40)$$

В соответствии с (2.17), (2.18), (2.21) и (2.22)

$$L_1 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{2R}{\sqrt{4R^2 - \delta^2}}\right)(P^0_{\alpha\alpha'} + P^0_{\beta\beta'})\,(\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'}\mathbf{F}_{-\alpha'\alpha}), \qquad (2.41)$$

$$L_2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{2R}{\sqrt{4R^2 - \delta^2}}\right)(P^0_{\alpha\alpha'} + P^0_{\beta\beta'})\,(\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'}\mathbf{F}_{-\alpha'\alpha}), \qquad (2.42)$$

$$Q_1 = -Q_2 = \frac{1}{2}\frac{\delta}{\sqrt{4R^2 - \delta^2}}\,(P^0_{\alpha\alpha'} - P^0_{\beta\beta'})\,(\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'}\mathbf{F}_{-\alpha'\alpha}). \qquad (2.43)$$

О сигнале поглощения можно заключить следующее:

1. В области коллапса сигнал $V_1$ есть также суперпозиция двух компонентов, каждый из которых состоит из лоренцовых абсорбционноподобного и дисперсионноподобного слагаемых.
2. Начиная с порога коллапса $|\delta| = 2R$, центры обоих компонентов совпадают (2.38), однако полуширины этих компонентов различны (2.39), (2.40).
3. Дисперсионноподобные слагаемые пропорциональны разности $P^{0'}_{\alpha\alpha'} - P^0_{\beta\beta'}$ (2.43). Роль их в сигнале оценивается величиной

$$\left|\frac{Q_1}{L_1}\right| = \left|\frac{Q_2}{L_2}\right| = \frac{\delta}{2R + \sqrt{4R^2 - \delta^2}}\,\frac{P^0_{\alpha\alpha'} - P^0_{\beta\beta'}}{P^0_{\alpha\alpha'} + P^0_{\beta\beta'}}. \qquad (2.44)$$

4. Так как в области коллапса $\frac{2R}{\sqrt{4R^2 - \delta^2}} > 1$, то абсорбционнопо-

добные слагаемые, как видно из (2.41) и (2.42), обладают противоположными знаками. В результате сигнал $V_1$ может расщепляться в дублет даже тогда, когда $P^0_{\alpha\alpha'} = P^0_{\beta\beta'}$.

5. При $\delta = 0$ (точный коллапс) $L_2 = 0$, $Q_1 = Q_2 = 0$ и сигнал $V_1$ — лоренцовый сигнал поглощения

$$V_1 = T_2^* \frac{P^0_{\alpha\alpha'} + P^0_{\beta\beta'}}{1 + \Delta^2 (T_2^*)^2} (\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'} \mathbf{F}_{-\alpha'\alpha}), \tag{2.45}$$

где

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + R. \tag{2.46}$$

Амплитуда его относится к сумме амплитуд коллапсирующих сигналов, как $\frac{1}{1 + RT_2}$. Интегральная интенсивность сигнала $V_1$ (2.45) равна сумме интегральных интенсивностей коллапсирующих сигналов.

## Выводы

Если в спектре существуют две достаточно близкие по частоте спектральные линии, то для этих линий не выполняются условия слабой релаксации. Поэтому их формы не описываются выражением, выведенным Барфильдом и Бальдешвилером [2]. Такая ситуация наступает в двойном резонансе при экспериментах коллапс.

Оказывается, что сигнал поглощения от интересующей нас части спектра является суперпозицией двух компонентов, каждый из которых есть сумма лоренцовых абсорбционноподобного и дисперсионноподобного слагаемых. Компоненты отличаются друг от друга и от сигналов без коллапса полуширинами и положениями центров. При точном коллапсе сигнал есть сумма двух лоренцовых сигналов поглощения с совпадающими центрами, но с различными полуширинами.

При выполнении условий (2.27), (2.28) можно, исходя из величины $\delta$, различать две области.

В области расщепления $V_1$ состоит из двух компонентов с различными центрами и с совпадающими полуширинами $\frac{1}{T_2}$ (2.7). Изменения в полуширинах, интегральных интенсивностях и положениях центров обоих компонентов нельзя объяснить только зависимостью величин $\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'}$, $\frac{1}{T_{2\alpha\alpha'}}$, $P^0_{\alpha\alpha'}$ от $H_2$, $\omega_2$.

В области коллапса центры обоих компонентов совпадают, а их полуширины различны. Поскольку абсорбционноподобные слагаемые обладают противоположными знаками, то сигнал может быть расщеплен в дублет даже в отсутствие дисперсионноподобных слагаемых при $P^0_{\alpha\alpha'} = P^0_{\beta\beta'}$.

При точном коллапсе сигнал $V_1$ — лоренцовый сигнал поглощения с полушириной $\frac{1}{T_2} + R$. Интегральная интенсивность его отличается от суммы интенсивностей коллапсирующих сигналов только в силу зависимости величин $\mathbf{D}_{+1\alpha\alpha'}$, $\frac{1}{T_{2\alpha\alpha'}}$, $P^0_{\alpha\alpha'}$ от $H_2$, $\omega_2$.

Если по какой-то причине $R=0$, то система (2.2) разлагается на два не связанных между собой уравнения, откуда $X^1_{\alpha\alpha'}$ и $X^1_{\beta\beta'}$ определяются в полном соответствии с [1,2]. Сигнал в этом случае состоит из двух лоренцовых сигналов поглощения с полуширинами $\frac{1}{T_{2\alpha\alpha'}}$, $\frac{1}{T_{2\beta\beta'}}$ и центрами в $\Delta=0$, $\Delta=\delta$. Если $\delta$ имеет величину порядка полуширины, то эти сигналы налагаются друг на друга.

Между результатами настоящей работы и теорией тиклинга [5] существует определенная аналогия, в основе которой лежит близкая форма уравнений: в обоих случаях сигналы выражаются в виде суперпозиции; в тиклинге существует порог расщепления в дублет, при коллапсе — порог, начиная с которого центры обоих компонентов совпадают. Однако в коллапсе и при $\delta$ ниже порога сигнал расщеплен в дублет.

Наконец, отметим, что описанные выше эффекты должны проявиться и при монорезонансе, если в спектре существуют близкие по частоте переходы.

Выражаю благодарность В. Синивеэ и Э. Липпмаа за постоянное внимание к данной работе и за обсуждение ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кундла Э., Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 278 (1969).
2. Barfield M., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **41**, 2633 (1964).
3. Freeman R., Ernst R. R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **46**, 1125 (1967).
4. Nageswara Rao B. D., Phys. Rev., 137, A467 (1965).
5. Sinivee V., Molec. Phys., 17, 41 (1969).

*Институт кибернетики*
*Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
27/II 1969

*E. KUNDLA*

## TUUMSE MAGNETILISE TOPELTRESONANTSI SPEKTRITEST TUGEVA HÄIRE PUHUL. II. KOLLAPS

Esitatakse spektrijoonte võrrandid kollapsi puhul.

*E. KUNDLA*

## ON THE NUCLEAR MAGNETIC DOUBLE RESONANCE SPECTRUM IN THE PRESENCE OF STRONG OSCILLATORY FIELD. II. DECOUPLING

The equations of the spectral lines in the decoupling experiments are obtained.