EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 20. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1971, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 20
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1971, № 2

https://doi.org/10.3176/phys.math.1971.2.04

УДК 538.69 : 539.143.4

Э. КУНДЛА

К ТЕОРИИ ТРОЙНОГО ЯМР

Важной особенностью спектров тройного ЯМР является существование линий на частотах, отличных от частот внешних РЧ полей, т. е. комбинационных линий.

В [1] показано, что возмущение сильным частотно-модулированным РЧ полем одной части спектра слабосвязанных спиновых систем сопровождается появлением модуляции в другой части спектра. Теоретически это явление (передача модуляции через спин-спиновую связь) трактовалось [2] как тройной резонанс с двумя сильными возмущающими полями.

Теория В. Синивеэ и В. Салума [3] и эксперименты В. Быстрова [4] доказывают существование комбинационных линий в тройном резонансе со слабыми возмущениями.

Исследуя спектры тройного ЯМР при одном сильном возмущении, В. Быстров [5] наблюдал комбинационные частоты и в этом случае.

В зависимости от экспериментальных условий спектры тройного резонанса отличаются от спектров двойного ЯМР еще многими другими чертами [1–5].

В настоящей работе содержится теоретическое описание спектров, снятых в экспериментах с образцами из маловязкой изотропной жидкости, на которые воздействуют сильное $\vec{H}_2$ и слабое $\vec{H}_3$ возмущающие РЧ поля с фиксированными частотами ω_2 и ω_3, а частота ω_1 очень слабого измерительного поля $\vec{H}_1$ медленно развертывается для снятия спектра. Теория одного частного случая таких спектров изложена в [6].

1. Определения и условия эксперимента

Молекулярная система отдельных ядерных спинов $\overrightarrow{\mathbf{I}(i)}$ с положительными гиромагнитными отношениями γ_i находится во внешнем магнитном поле

$$\vec{H} = H_0\vec{k} + \vec{i}\sum_{\lambda=1}^{3} 2H_\lambda \cos(\omega_\lambda t + \varphi_\lambda). \tag{1.1}$$

Поскольку РЧ поле $\vec{H}_2$ сильное, то целесообразно провести решения кинетического уравнения матрицы плотности σ во вращающихся со скоростью $-\omega_2\vec{k}$ координатах, переход к которым достигается преобразованием

$$\mathbf{Q}_T = \mathbf{T}\mathbf{Q}\mathbf{T}^{-1}, \tag{1.2}$$

$$\mathbf{T} = \exp\{-i(\omega_2 t + \varphi_2)\sum_i \mathbf{I}_z(i)\}. \tag{1.3}$$

Базисом служат собственные функции $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$, ... оператора $\mathbf{H}_{0T}$

$$\mathbf{H}_{0T}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle. \tag{1.4}$$

Величины α, β, ... представляют энергетические уровни системы. $\mathbf{H}_{0T}$ содержит все не зависящие от времени члены спин-гамильтониана

$$\mathbf{H}_{0T} = \mathbf{H}_0 + \omega_2 \sum_i \mathbf{I}_z(i) + \mathbf{H}_{2T}, \tag{1.5}$$

где

$$\mathbf{H}_0 = 2\pi[\sum_i \nu_{0i}\mathbf{I}_z(i) + \sum_{i<j} J_{ij}\vec{\mathbf{I}}(i)\vec{\mathbf{I}}(j)], \tag{1.6}$$

$$\mathbf{H}_{2T} = \mathbf{D}_{+2} + \mathbf{D}_{-2}, \tag{1.7}$$

$$\nu_{0i} = -\gamma_i \frac{H_0}{2\pi}, \tag{1.8}$$

$$\mathbf{D}_{\pm\lambda} = -\frac{H_\lambda}{2}\mathbf{F}_\pm, \tag{1.9}$$

$$\mathbf{F}_\pm = \sum_i \gamma_i \mathbf{I}_\pm(i), \tag{1.10}$$

а J_{ij} — константа спин-спинового взаимодействия ядер i и j. В случае отсутствия сильного возмущения предпочтительным [3] является базис собственных функций оператора $\mathbf{H}_0$.

Матрица плотности определяется тремя последовательными этапами соответственно уменьшению величины возмущений

$$\sigma_T = \sigma_0 + \chi_T + \eta_T + \varrho_T. \tag{1.11}$$

Здесь σ_0 — равновесная больцмановская матрица плотности в магнитном поле $\vec{H}_0$. Используя упрощенное кинетическое уравнение [7], выпишем уравнения для остальных слагаемых

$$\frac{d(\sigma_0 + \chi_T)}{dt} + i[\mathbf{H}_{0T}, \sigma_0 + \chi_T] = \mathbf{\Gamma}(\chi_T), \tag{1.12}$$

$$\frac{d\eta_T}{dt} + i[\mathbf{H}_{0T} + \mathbf{H}_{3T}, \eta_T] = \mathbf{\Gamma}(\eta_T) - i[\mathbf{H}_{3T}, \sigma_0 + \chi_T], \tag{1.13}$$

$$\frac{d\varrho_T}{dt} + i[\mathbf{H}_{0T} + \mathbf{H}_{3T}, \varrho_T] = \mathbf{\Gamma}(\varrho_T) - i[\mathbf{H}_{1T}, \sigma_0 + \chi_T + \eta_T]. \tag{1.14}$$

Здесь

$$\mathbf{H}_{\lambda T} = \mathbf{D}_{+\lambda}e^{i(\Omega_\lambda t + \Phi_\lambda)} + \mathbf{D}_{-\lambda}e^{-i(\Omega_\lambda t + \Phi_\lambda)}, \tag{1.15}$$

$$\Omega_\lambda = \omega_\lambda - \omega_2, \tag{1.16}$$

$$\Phi_\lambda = \varphi_\lambda - \varphi_2. \tag{1.17}$$

В случае сильного сужения элементы релаксационной матрицы во вращающихся координатах выражаются следующей формулой [7]:

$$[\mathbf{\Gamma}(\sigma_T - \sigma_0)]_{\alpha\alpha'} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\sigma_T - \sigma_0)_{\beta\beta'}, \tag{1.18}$$

где релаксационные коэффициенты $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ выбираются в форме полуклассической теории Редфильда [8].

Понятия сильного, слабого и очень слабого РЧ полей используются нами соответственно в смысле следующих критериев:

$$|\gamma H_2| \gg |R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}|, \tag{1.19}$$

$$|\gamma H_3| \ll |\omega_{\alpha\alpha'}|, \quad |\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'}|, \tag{1.20}$$

$$|\gamma H_1| \ll |R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}|, \tag{1.21}$$

где $\omega_{\alpha\alpha'}$ — частота перехода между уровнями α и α'

$$\omega_{\alpha\alpha'} = \alpha' - \alpha. \tag{1.22}$$

Если $\mathbf{H}_0$ не имеет вырожденных уровней, то (1.19) гарантирует выполнение условия [7]

$$|\omega_{\alpha\alpha'}| \gg |R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}|. \tag{1.23}$$

Кроме условия (1.23), требуется отсутствие равночастотных переходов

$$|\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'}| \gg |R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}|. \tag{1.24}$$

Отметим, что условие (1.24) (отсутствие коллапса) ограничивает интенсивность $\vec{H}_2$ со стороны больших, а (1.19) — со стороны малых ее значений.

Предполагается также, что

$$|\Omega_1|,\ |\Omega_3| \gg |R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}|,\ |\gamma H_3|,\ |\gamma H_1|. \tag{1.25}$$

2. Наблюдаемые сигналы

Сигнал, индуцированный в катушке, направленной по y-оси, равен [9]

$$S = -K\frac{dt}{d}\,\mathrm{Sp}(\sigma \mathbf{F}_y). \tag{2.1}$$

В случае достаточно медленной развертки ω_1 и при фиксированных ω_2, ω_3 и H_λ $(\lambda = 0, 1, 2, 3)$ сигнал определяется стационарным значением σ.

В силу (1.19) стационарное решение (1.12) имеет вид [7]

$$\langle\alpha|\,\sigma_0 + \chi_T\,|\alpha'\rangle = P^0_\alpha \delta_{\alpha\alpha'}, \tag{2.2}$$

где величину P^0_α назовем населенностью уровня α.

Известно [10, 11], что при условиях (1.20), (1.23)—(1.25) возмущение $\vec{H}_3$ оказывает в первом приближении эффективное влияние на состояние спиновой системы лишь тогда, когда Ω_3 удовлетворяет условию резонанса для некоторого перехода $\alpha \longleftrightarrow \beta$

$$k\Omega_3 - \omega_{\alpha\beta} \approx 0, \quad k = \pm 1; \quad \omega_{\alpha\beta} > 0. \tag{2.3}$$

При этом от нуля отличаются все диагональные

$$\langle\alpha|\,\eta_T\,|\alpha\rangle = X^0_{\alpha\alpha} \tag{2.4}$$

и два недиагональных элемента матрицы η_T

$$\langle\alpha|\,\eta_T\,|\beta\rangle = X^k_{\alpha\beta} e^{ik(\Omega_3 t + \Phi_3)}, \tag{2.5}$$

$$\langle\beta|\,\eta_T\,|\alpha\rangle = \langle\alpha|\,\eta_T\,|\beta\rangle^*. \tag{2.6}$$

Для $X^0_{\alpha\alpha}$, $X^k_{\alpha\beta}$ верны решения М. Барфильда и Дж. Д. Бальдешвилера [10, 11].

Стационарное значение ϱ_T ищется в виде

$$\varrho_T = \sum_{k,l} Y^{k,l} e^{i[k(\Omega_3 t + \Phi_3) + l(\Omega_1 t + \Phi_1)]}, \quad k, l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots . \tag{2.7}$$

В силу условия (1.21) отклик системы на возмущение $\vec{H}_1$ в первом приближении является линейным

$$\langle\alpha|\,\varrho_T|\alpha\rangle = 0. \tag{2.8}$$

После подстановки (2.7) в (1.14) оказывается, что ϱ_T имеет отличные от нуля недиагональные элементы только тогда, когда Ω_1 удовлетворяет условию резонанса для некоторого перехода $\gamma \longleftrightarrow \delta$

$$l\Omega_1 - \omega_{\gamma\delta} \approx 0, \quad l = \pm 1; \quad \omega_{\gamma\delta} > 0. \tag{2.9}$$

Вследствие эрмитовости σ_T одновременно появляется два недиагональных элемента ϱ_T

$$\langle\delta|\,\varrho_T\,|\gamma\rangle = \langle\gamma|\,\varrho_T\,|\delta\rangle^*. \tag{2.10}$$

От взаимного расположения частот Ω_3 и Ω_1 на схеме энергетических уровней зависит количество отличных от нуля недиагональных элементов ϱ_T. Если выполнены (2.3) и (2.9) и среди уровней α, β, γ, δ имеется один общий, то от нуля отличаются члены $Y^{0,l}_{\gamma\delta}$, $Y^{k,l}_{\mu\nu}$ и $Y^{0,-l}_{\delta\gamma}$, $Y^{-k,-l}_{\nu\mu}$. Здесь (и в дальнейшем) $k = \pm 1$, $l = \pm 1$. Значения k, l зависят от знаков частот Ω_3 и Ω_1 в соответствии с (2.3) и (2.9), а μ, ν определяются из числа уровней α, β, γ, δ, не включающих общий уровень.

В случае отсутствия общего уровня среди α, β, γ, δ от нуля отличаются $Y^{0,l}_{\gamma\delta}$ и $Y^{0,-l}_{\delta\gamma}$.

Таким образом, в приемной катушке индуцируется несколько различных частот

$$S = S(\omega_2) + \sum_k S(\omega_2 + k\Omega_3) + \sum_{k,l} S(\omega_2 + k\Omega_3 + l\Omega_1). \tag{2.11}$$

Здесь $S(\omega_2)$ — сигнал на частоте сильного возмущения $\vec{H}_2$; $S(\omega_2 + k\Omega_3)$ являются сигналами двойного резонанса, они появляются при развертке ω_3 и изучены в [10]. В дальнейшем обратим внимание на сигналы тройного ЯМР $S(\omega_2 + k\Omega_3 + l\Omega_1)$, которые определяются выражением

$$\begin{aligned} S(\omega_2 + k\Omega_3 + l\Omega_1) &\sim (\omega_2 + k\Omega_3 + l\Omega_1) \times \\ &\times \{V^{k,l} \sin[(\omega_2 + k\Omega_3 + l\Omega_1)t + \varphi_2 + k\Phi_3 + l\Phi_1] - \\ &- U^{k,l} \cos[(\omega_2 + k\Omega_3 + l\Omega_1)t + \varphi_2 + k\Phi_3 + l\Phi_1]\}. \end{aligned} \tag{2.12}$$

Здесь $V^{k,l}$ и $U^{k,l}$ — линии поглощения и дисперсии на частоте детектирования $\omega_2 + k\Omega_3 + l\Omega_1$, выражения которых аналогичны соответствующим в [10].

Из вышеизложенного ясно, что при возмущении определенного перехода $\alpha \longleftrightarrow \beta$ РЧ полем $\vec{H}_3$ и при прохождении перехода $\gamma \longleftrightarrow \delta$ измерительным РЧ полем $\vec{H}_1$, могут реализоваться различные варианты расположения частот Ω_3 и Ω_1 на схеме энергетических уровней. Эти варианты могут отличаться

1) по знакам частот Ω_3 и Ω_1; назовем линию, появляющуюся при $\Omega_1 > 0$, нормальной, а при $\Omega_1 < 0$ — инверсированной линией данного перехода;

2) по конфигурации переходов $\alpha \longleftrightarrow \beta$, $\gamma \longleftrightarrow \delta$; если переходы связаны (имеется общий уровень), то различаем прогрессивную, частота связывающего перехода равна

$$\omega_{\mu\nu} = \omega_{\gamma\delta} + \omega_{\alpha\beta}, \tag{2.13}$$

и регрессивную конфигурацию

$$\omega_{\mu\nu} = \omega_{\gamma\delta} - \omega_{\alpha\beta}; \tag{2.14}$$

3) по частотам детектирования. При отсутствии общего уровня переходов $\alpha \longleftrightarrow \beta$, $\gamma \longleftrightarrow \delta$ можно детектировать спектральные линии на частоте измерительного поля ω_1 или на зеркальной частоте $2\omega_2 - \omega_1$.

При наличии общего уровня добавляется возможность детектирования на комбинационной частоте $\omega_{\text{комб}}$ или на зеркальной частоте $2\omega_2 - \omega_{\text{комб}}$.

В таблице перечислены линии, которые можно детектировать при наличии общего уровня у переходов $\alpha \longleftrightarrow \beta$, $\gamma \longleftrightarrow \delta$ и при фиксированной частоте $\Omega_3 > 0$. В таблицу не помещены зеркальные линии, хотя каждая линия в таблице, в общем, имеет зеркальную линию, которая появляется одновременно с табличной на частоте детектирования $2\omega_2 - \omega_{\text{табл}}$. Выражение формы зеркальной линии получается заменой фактора $\pm\langle\lambda|\mathbf{F}_{\mp}|\tau\rangle$ на $\mp\langle\lambda|\mathbf{F}_{\pm}|\tau\rangle$ в выражении формы соответствующей табличной линии.

Отметим, что инверсированной и зеркальной линией обладают только такие переходы, у которых $\langle\alpha|\mathbf{F}_{+}|\beta\rangle \neq 0$ и $\langle\alpha|\mathbf{F}_{-}|\beta\rangle \neq 0$. Известно, что при $\langle a|\mathbf{F}_{+}|b\rangle \neq 0$ обязательно $\langle a|\mathbf{F}_{-}|b\rangle = 0$, если $|a\rangle$, $|b\rangle$ собственные функции оператора $\mathbf{H}_0$. Следовательно, наличие инверсированных и зеркальных линий обусловлено исключительно влиянием сильного возмущения $\vec{H}_2$ (заметное изменение собственных функций).

Конфигурация	Знак частоты	Род линии	Частота детектирования	Выражение формы линии поглощения
Прогрессивная	$\Omega_1 > 0$,	Основная нормальная	ω_1	$\langle\delta|\mathbf{F}_{-}|\gamma\rangle \operatorname{Im}\langle\gamma|Y^{0,1}|\delta\rangle$
$\omega_{\mu\nu} = \omega_{\gamma\delta} + \omega_{\alpha\beta}$	$l = 1$	Комбинационная нормальная	$\omega_1 - \omega_2 + \omega_3$	$\langle\nu|\mathbf{F}_{-}|\mu\rangle \operatorname{Im}\langle\mu|Y^{1,1}|\nu\rangle$
	$\Omega_1 < 0$,	Основная инверсированная	ω_1	$-\langle\delta|\mathbf{F}_{+}|\gamma\rangle \operatorname{Im}\langle\gamma|Y^{0,-1}|\delta\rangle$
	$l = -1$	Комбинационная инверсированная	$\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$	$-\langle\nu|\mathbf{F}_{+}|\mu\rangle \operatorname{Im}\langle\mu|Y^{1,-1}|\nu\rangle$
Регрессивная	$\Omega_1 > 0$,	Основная нормальная	ω_1	$\langle\delta|F_{-}|\gamma\rangle \operatorname{Im}\langle\gamma|Y^{0,1}|\delta\rangle$
$\omega_{\mu\nu} = \omega_{\gamma\delta} - \omega_{\alpha\beta}$	$l = 1$	Комбинационная нормальная	$\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$	$\langle\nu|F_{-}|\mu\rangle \operatorname{Im}\langle\mu|Y^{-1,1}|\nu\rangle$
	$\Omega_1 < 0$,	Основная инверсированная	ω_1	$-\langle\delta|\mathbf{F}_{+}|\gamma\rangle \operatorname{Im}\langle\gamma|Y^{0,-1}|\delta\rangle$
	$l = -1$	Комбинационная инверсированная	$\omega_1 - \omega_2 + \omega_3$	$-\langle\nu|\mathbf{F}_{+}|\mu\rangle \operatorname{Im}\langle\mu|Y^{-1,-1}|\nu\rangle$

Комбинационные линии могут появляться только тогда, когда $\langle\alpha|\mathbf{F}_{\pm}|\beta\rangle \neq 0$, $\langle\beta|\mathbf{F}_{\pm}|\gamma\rangle \neq 0$ и $\langle\alpha|\mathbf{F}_{\pm}|\gamma\rangle \neq 0$. Среди собственных функций $\mathbf{H}_0$ таких троек не существует, поэтому в двойном резонансе со слабыми возмущениями комбинационных линий нет. Сильное возмущение открывает возможность появления комбинационных линий, но не является их причиной. Комбинационные линии вызываются тем, что слабое и очень слабое возмущения, взятые совместно, удовлетворяют условию резонанса для определенного перехода.

В случае слабосвязанных спиновых систем инверсированные и зеркальные линии появляются только в сильновозмущенной части спектра.

3. Формы детектируемых линий

3.1. Общий уровень отсутствует. С учетом (1.21), (1.23)—(1.25) и (2.9) из (1.4) получается

$$Y^{0,l}_{\gamma\delta} = \frac{(P^0 - P^0_\delta)\langle\gamma|\,\mathbf{D}_{(l)}\,|\delta\rangle T_{2\gamma\delta}[i + \Delta\Omega_1 T_{2\gamma\delta}]}{1 + (\Delta\Omega_1 T_{2\gamma\delta})^2}\left(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma} S^{k}_{\alpha\beta}\right). \qquad (3.1)$$

Здесь

$$\Delta\Omega_1 = l\Omega_1 - \omega_{\gamma\delta}, \tag{3.2}$$

а фактор эффекта Оверхаузера $O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}$, фактор насыщения $S^k_{\alpha\beta}$ и релаксационные параметры $T_{2\gamma\delta}$, $T^{\alpha\beta}_{1\beta\alpha}$ совпадают с соответствующими в [10].

Отношение линии поглощения к амплитуде линии двойного резонанса $V_{\gamma\delta}$, обусловленного полями $\vec{H}_2$ и $\vec{H}_1$, выражается следующим образом:

$$\frac{V^{0,l}_{\gamma\delta}}{V_{\gamma\delta}} = \frac{1}{1+(\Delta\Omega_1 T_{2\gamma\delta})^2}\left(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma} S^k_{\alpha\beta}\right). \tag{3.3}$$

Следовательно, РЧ поле $\vec{H}_3$ вызывает в линиях, не имеющих общего уровня с переходом $\alpha \longleftrightarrow \beta$, лишь изменение их интегральной интенсивности. По аналогии это называется эффектом Оверхаузера, вызванным $\vec{H}_3$. Эффект Оверхаузера зависит от знака Ω_3 $(S^{-1}_{\alpha\beta} \neq S^1_{\alpha\beta})$, но если

$$2\left|\langle\alpha|\, \mathbf{D}_{(3k)}\,|\beta\rangle\right|^2 T_{2\alpha\beta} T^{\alpha\beta}_{1\beta\alpha} \gg 1, \qquad (\Delta\Omega_3 T_{2\alpha\beta})^2, \tag{3.4}$$

то $S^k_{\alpha\beta} = 1$ и зависимость от знака Ω_3 отпадает.

Если $O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma} > 1$, то с увеличением возмущения $\vec{H}_3$ линия изменяет фазу на противоположную.

3.2. Общий уровень существует. Если общий уровень является нижним уровнем γ перехода, возмущаемого измерительным РЧ полем, то решение (1.14) имеет вид

$$Y^{0,l}_{\gamma\delta} = i\langle\gamma|\, \mathbf{D}_{(l)}\,|\delta\rangle \sum_{j=1}^{2} \frac{A_j}{\dfrac{1}{T_{2j}} + i(\Delta\Omega_1 \pm \alpha_j)}, \tag{3.5}$$

$$Y^{\pm k,l}_{\mu\nu} = i\langle\gamma|\, \mathbf{D}_{(l)}\,|\delta\rangle \sum_{j=1}^{2} \frac{B_j}{\dfrac{1}{T_{2j}} + i(\Delta\Omega_1 \pm \alpha_j)}. \tag{3.6}$$

Здесь

$$\frac{1}{T_{2j}} = \frac{1}{T_2} + \operatorname{Re}\delta_j, \tag{3.7}$$

$$\alpha_j = \frac{1}{2}\Delta\Omega_3 + \operatorname{Im}\delta_j, \tag{3.8}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_{2\gamma\delta}} + \frac{1}{T_{2\mu\nu}}\right), \tag{3.9}$$

$$A_1 = z^{\pm}(P_\gamma - P_\delta) - i\langle\alpha|\, \mathbf{D}_{(3k)}\,|\beta\rangle \left[\operatorname{Re}\frac{\langle\alpha|\, X^k\,|\beta\rangle}{\delta_2 - \delta_1} \pm i\operatorname{Im}\frac{\langle\alpha|\, X^k\,|\beta\rangle}{\delta_2 - \delta_1}\right], \tag{3.10}$$

$$A_2 = (1 - z^{\pm})(P_\gamma - P_\delta) + i\langle\alpha|\, \mathbf{D}_{(3k)}\,|\beta\rangle \left[\operatorname{Re}\frac{\langle\alpha|\, X^k\,|\beta\rangle}{\delta_2 - \delta_1} \pm i\operatorname{Im}\frac{\langle\alpha|\, X^k\,|\beta\rangle}{\delta_2 - \delta_1}\right], \tag{3.11}$$

$$B_1 = (1 - z^{\pm})\left[\operatorname{Re}\langle\alpha|\, X^k\,|\beta\rangle \pm i\operatorname{Im}\langle\alpha|\, X^k\,|\beta\rangle\right] - i\left[\operatorname{Re}\frac{\langle\alpha|\, \mathbf{D}_{(3k)}\,|\beta\rangle}{\delta_2 - \delta_1} \pm i\operatorname{Im}\frac{\langle\alpha|\, \mathbf{D}_{(3k)}\,|\beta\rangle}{\delta_2 - \delta_1}\right](P_\gamma - P_\delta), \tag{3.12}$$

$$B_2 = z^{\pm}[\operatorname{Re}\langle\alpha|\, X^k\, |\beta\rangle \pm i \operatorname{Im}\langle\alpha|\, X^k\, |\beta\rangle] + \\ + i\left[\operatorname{Re}\frac{\langle\alpha|\, \mathbf{D}_{(3k)}\, |\beta\rangle}{\delta_2-\delta_1} \pm i \operatorname{Im}\frac{\langle\alpha|\, \mathbf{D}_{(3k)}\, |\beta\rangle}{\delta_2-\delta_1}\right](P_\gamma - P_\delta), \tag{3.13}$$

$$z^+ = (z^-)^* = \frac{\delta_2 + i\frac{1}{2}\Delta\Omega_3 - \nu}{\delta_2-\delta_1}, \tag{3.14}$$

$$P_\gamma - P_\delta = (P^0_\gamma - P^0_\delta)\,(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma} S^k_{\alpha\beta}), \tag{3.15}$$

$$\nu = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_{2\gamma\delta}} - \frac{1}{T_{2\mu\nu}}\right), \tag{3.16}$$

а δ_j — корни уравнения

$$\delta^2 - \left(\nu - i\frac{1}{2}\Delta\Omega_3\right)^2 + |\langle\alpha|\, \mathbf{D}_{(3k)}\, |\beta\rangle|^2 = 0. \tag{3.17}$$

Верхние знаки выбираются при прогрессивной, нижние — при регрессивной конфигурации. В случае, когда общим является верхний уровень δ перехода, возмущаемого измерительным полем, перед выражением $Y^{\pm k,l}_{\mu\nu}$ формулы (3.6) следует поставить знак минус.

Таким образом, линия поглощения перехода, имеющего общий уровень с переходом, возмущаемым $\vec{H}_3$, состоит из двух компонентов

$$\frac{V^{0,l}_{\gamma\delta}}{V_{\gamma\delta}} = \sum_{j=1}^{2} \frac{T_{2j}}{T_{2\gamma\delta}} \frac{L_j + Q_j(\Delta\Omega_1 \pm \alpha_j)\,T_{2j}}{1 + (\Delta\Omega_1 \pm \alpha_j)^2 T^2_{2j}}, \tag{3.18}$$

где

$$L_j = \frac{\operatorname{Re} A_j}{P^0_\gamma - P^0_\delta}, \tag{3.19}$$

$$Q_j = \frac{\operatorname{Im} A_j}{P^0_\gamma - P^0_\delta}. \tag{3.20}$$

Одновременно с (3.18) можно детектировать сигнал от связывающего перехода $\mu \longleftrightarrow \nu$, линия поглощения которого также состоит из двух компонентов

$$\frac{V^{\pm k,l}_{\mu\nu}}{V_{\mu\nu}} = \frac{\langle\gamma|\, \mathbf{D}_{(l)}\, |\delta\rangle}{\langle\mu|\, \mathbf{D}_{(l)}\, |\nu\rangle} \sum_{j=1}^{2} \frac{T_{2j}}{T_{2\mu\nu}} \frac{M_j + R_j(\Delta\Omega_1 \pm \alpha_j)\,T_{2j}}{1 + (\Delta\Omega_1 \pm \alpha_j)^2 T^2_{2j}}, \tag{3.21}$$

где

$$M_j = \frac{\operatorname{Re} B_j}{P^0_\mu - P^0_\nu}, \tag{3.22}$$

$$R_j = \frac{\operatorname{Im} B_j}{P^0_\mu - P^0_\nu}. \tag{3.23}$$

Формы линий (3.18) и (3.21) — сложные. Кроме релаксационных коэффициентов, они зависят также от ряда экспериментальных параметров и в принципе могут иметь несколько экстремумов по обе стороны от нулевой линии.

3.3. Зависимость форм линий от величины и расстройки $\vec{H}_3$. Формы линий (3.18) и (3.21) выражены в амплитудных единицах соответствующих линий двойного ЯМР, поэтому от знака Ω_1 зависит только величина $\Delta\Omega_1$: увеличение ω_1 сопровождается уменьшением $|\Omega_1|$ при $\Omega_1 < 0$ и увеличением $|\Omega_1|$ при $\Omega_1 > 0$, т. е. движением частоты в разные стороны от точной настройки Ω_1. От знака Ω_3 форма линий зависит через посредство $\Delta\Omega_3$ и эффективной величины возмущения

$$H_{3eff} = \langle\alpha| D_{(3k)} |\beta\rangle. \tag{3.24}$$

В случае достаточно сильного возмущающего поля $\vec{H}_3$, когда выполняется (3.4) и

$$\frac{1}{2}\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}} \gg |\nu|, \tag{3.25}$$

основная линия (3.18) есть «чистый» дублет, т. е.:

$$Q_j = 0. \tag{3.26}$$

Компоненты в дублете отличаются полуширинами

$$\frac{1}{T_{21}} = \frac{1}{T_2} - \nu\frac{\Delta\Omega_3}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}}, \tag{3.27}$$

$$\frac{1}{T_{22}} = \frac{1}{T_2} + \nu\frac{\Delta\Omega_3}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}} \tag{3.28}$$

и амплитудами

$$L_1 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\Delta\Omega_3}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}}\right)(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}) \pm$$

$$\pm\frac{1}{2}\frac{T_{2\alpha\beta}}{T^{\alpha\beta}_{1\delta\gamma}}\frac{\Delta\Omega_3}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}}O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}, \tag{3.29}$$

$$L_2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\Delta\Omega_3}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}}\right)(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}) \mp$$

$$\mp\frac{1}{2}\frac{T_{2\alpha\beta}}{T^{\alpha\beta}_{1\delta\gamma}}\frac{\Delta\Omega_3}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}}O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}. \tag{3.30}$$

Резонансные частоты компонентов дублета

$$\omega'_1 = \omega_2 + l\omega_{\gamma\delta} \mp \frac{1}{2}l[\Delta\Omega_3 + \sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}], \tag{3.31}$$

$$\omega''_1 = \omega_2 + l\omega_{\gamma\delta} \mp \frac{1}{2}l[\Delta\Omega_3 - \sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}]. \tag{3.32}$$

При точной настройке ($\Delta\Omega_3 = 0$) основная линия является симметричной

$$L_1 = L_2 = \frac{1}{2}(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}) \tag{3.33}$$

с расщеплением $2|H_{3eff}|$. Расстройка Ω_3 вызывает изменение полуширин, смещение центра дублета, увеличение расщепления и асимметрию интенсивностей.

Центр дублета смещается при различных конфигурациях в противоположные направления. Это согласуется с известным правилом спинтиклинга [12, 13] и позволяет заключить, что в неоднородном поле компоненты прогрессивного дублета расширяются, а регрессивного — сужаются. Это свойство не зависит от знака величины Ω_1.

Изменение интенсивности компонентов основного сигнала в зависимости от $\Delta\Omega_3$ слагается из двух частей, первая из которых совпадает с соответствующим членом в теории тиклинга [12, 13].

Комбинационная линия (3.21) при условиях (3.4) и (3.25) также является дублетом компонентов лоренцевой формы, т. е.

$$R_j = 0. \tag{3.34}$$

Полуширины и резонансные частоты совпадают с этими величинами основной линии, однако амплитуды равны соответственно

$$M_1 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\Delta\Omega_3}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}}\right)\frac{T_{2\alpha\beta}}{2T^{\alpha\beta}_{1\nu\mu}}\frac{\Delta\Omega_3}{H_{3eff}}O^{\beta\alpha}_{\gamma\mu} \pm$$

$$\pm \frac{H_{3eff}}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}}\frac{P^0_\gamma - P^0_\delta}{P^0_\mu - P^0_\nu}\left(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}\right), \tag{3.35}$$

$$M_2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\Delta\Omega_3}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}}\right)\frac{T_{2\alpha\beta}}{2T^{\alpha\beta}_{1\nu\mu}}\frac{\Delta\Omega_3}{H_{3eff}}O^{\beta\alpha}_{\nu\mu} \mp$$

$$\mp \frac{H_{3eff}}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H^2_{3eff}}}\frac{P^0_\gamma - P^0_\delta}{P^0_\mu - P^0_\nu}\left(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}\right). \tag{3.36}$$

При точной настройке $\vec{H}_3$ комбинационная линия есть симметричный дублет с равной нулю интегральной интенсивностью

$$M_1 = -M_2 = \pm\left(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}\right)\frac{P^0_\gamma - P^0_\delta}{P^0_\mu - P^0_\nu}. \tag{3.37}$$

Интенсивности отдельных компонентов комбинационного дублета зависят как от величины, так и от знака расстройки $\Delta\Omega_3$. Напомним, что для получения $\Delta\Omega_3 > 0$ требуется при $\Omega_3 > 0$ увеличение частоты поля ω_3, а при $\Omega_3 < 0$ — ее уменьшение. Благодаря различной зависимости интенсивности компонентов от $\Delta\Omega_3$, симметричное распределение интенсивности дублета регрессивной конфигурации наступает при расстройке

$$|\Delta\Omega_3| = 2\left|H_{3eff}\right|\sqrt{\frac{1}{T_{2\alpha\beta}}\left(T^{\alpha\beta}_{1\beta\alpha}\frac{P^0_\gamma - P^0_\delta}{P^0_\alpha - P^0_\beta} - T^{\alpha\beta}_{1\delta\gamma}\right)} \tag{3.38}$$

в том случае, если величины $(P^0_\alpha - P^0_\beta)$ и $(P^0_\gamma - P^0_\delta)(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma})$ обладают одинаковыми знаками. При этом интегральная интенсивность комбинационной линии не равна нулю

$$M_1 = M_2 = \frac{1}{4}\frac{T_{2\alpha\beta}}{T^{\alpha\beta}_{1\beta\alpha}}\frac{\Delta\Omega_3}{H_{3eff}}\frac{P^0_\alpha - P^0_\beta}{P^0_\mu - P^0_\nu}. \tag{3.39}$$

Если знаки названных величин отличаются, то симметричное распределение наступает при (3.38) в случае прогрессивной конфигурации.

Характер изменения полуширин, смещения центра дублета и увеличения расщепления комбинационной линии в зависимости от $\Delta\Omega_3$ не отличается от соответствующих изменений в основной линии.

В случае, когда выполняется условие (3.25) (полуширины линий двойного ЯМР, соответствующего переходам $\gamma \longleftrightarrow \delta$ и $\mu \longleftrightarrow \nu$, мало отличаются друг от друга), но возмущение $\vec{H}_3$ слишком слабо для выполнения (3.4), полуширины и резонансные частоты как основной, так и комбинационной линий по-прежнему выражаются через формулы (3.27), (3.28), (3.31) и (3.32). Однако линии не образуют «чистых» дублетов

$$Q_1 = -Q_2 = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H_{3eff}^2}} \frac{1}{T_{1\delta\gamma}^{\alpha\beta}} O_{\delta\gamma} S_{\alpha\beta}^{k}, \tag{3.40}$$

$$R_1 = \pm \frac{1}{4}\left(1 + \frac{\Delta\Omega_3}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H_{3eff}^2}}\right) \frac{1}{T_{1\nu\mu}^{\alpha\beta}} \frac{1}{H_{3eff}} O_{\nu\mu}^{\beta\alpha} S_{\alpha\beta}^{k}, \tag{3.41}$$

$$R_2 = \pm \frac{1}{4}\left(1 - \frac{\Delta\Omega_3}{\sqrt{(\Delta\Omega_3)^2 + 4H_{3eff}^2}}\right) \frac{1}{T_{1\nu\mu}^{\alpha\beta}} \frac{1}{H_{3eff}} O_{\nu\mu}^{\beta\alpha} S_{\alpha\beta}^{k}. \tag{3.42}$$

Соответствующие выражения L_j и M_j получаются из (3.29), (3.30), (3.35) и (3.36) при замене всех $O_{\lambda\tau}^{\beta\alpha}$ на $O_{\lambda\tau}^{\beta\alpha} S_{\alpha\beta}^{k}$.

В случае точной настройки ($\Delta\Omega_3 = 0$) обе линии симметричны

$$Q_1 = -Q_2 = \frac{1}{2} \frac{P_\alpha^0 - P_\beta^0}{P_\gamma^0 - P_\delta^0} \frac{H_{3eff} T_{2\alpha\beta}}{1 + 2H_{3eff}^2 T_{2\alpha\beta} T_{1\beta\alpha}^{\alpha\beta}}, \tag{3.43}$$

$$R_1 = R_2 = \pm \frac{1}{2} \frac{P_\alpha^0 - P_\beta^0}{P_\mu^0 - P_\nu^0} \frac{H_{3eff} T_{2\alpha\beta}}{1 + 2H_{3eff}^2 T_{2\alpha\beta} T_{1\beta\alpha}^{\alpha\beta}}. \tag{3.44}$$

Интегральная интенсивность комбинационной линии равна нулю, а интегральная интенсивность основной линии отличается от интенсивности линии двойного резонанса за счет эффекта Оверхаузера, вызванного $\vec{H}_3$. Формы линий и расщепление зависят от дисперсионноподобных слагаемых, роль которых при ненасыщающем поле $\vec{H}_3$ оценивается величиной

$$\left|\frac{Q_j}{L_j}\right| = \left|\frac{R_j}{M_j}\right| = \frac{P_\alpha^0 - P_\beta^0}{P_\gamma^0 - P_\delta^0} H_{3eff} T_{2\alpha\beta}. \tag{3.45}$$

Максимальную амплитуду дисперсионноподобные слагаемые имеют при $|H_{3eff}| = \sqrt{\dfrac{1}{2T_{2\alpha\beta} T_{1\beta\alpha}^{\alpha\beta}}}$.

Очевидно, расщепление в комбинации с обращением определенных основных линий в [5] является следствием существования дисперсионноподобных слагаемых.

Характер смещения центров линий и изменения полуширин $1/T_{21}$,

$1/T_{22}$ компонентов в зависимости от $\Delta\Omega_3$ является прежним. Форма линий и расщепление зависят от $\Delta\Omega_3$ сложным образом. При расстройке

$$|\Delta\Omega_3| = |H_{3eff}| \sqrt{2\left[\frac{T^{\alpha\beta}_{1\beta\alpha}}{T^{\alpha\beta}_{1\delta\gamma}} - \frac{T^{\alpha\beta}_{1\beta\alpha}}{T_{2\alpha\beta}}\left(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}\right)\right]} \tag{3.46}$$

наступает симметричное распределение интенсивностей основной линии прогрессивной конфигурации, если $(1 - O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}\overset{k}{S}_{\alpha\beta})$ и $O^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}$ имеют одинаковые знаки. При различных знаках этих величин симметричное распределение наступает при регрессивной конфигурации.

4. Выводы

Из вышеизложенного вытекает, что спектр тройного ЯМР отличается (при перечисленных в пункте 1 ограничениях) от спектра двойного резонанса следующими чертами.

1. Интегральные интенсивности всех спектральных линий изменены.

2. Форма спектральной линии, соответствующей переходу, имеющему общий уровень с переходом, возмущаемым $\vec{H}_3$, в общем, сложная. Основная линия является симметричной при точной настройке $\vec{H}_3$, но в определенных условиях и при расстройке порядка $|H_{3eff}|$. В случае достаточно сильного возмущения $\vec{H}_3$ основная линия есть дублет лоренцевой формы.

3. В результате того, что возмущения $\vec{H}_3$ и $\vec{H}_1$ совместно удовлетворяют условию резонанса для связывающего перехода, открывается возможность детектировать одновременно с основным сигналом сигнал на частоте $\omega_{комб}$ или на зеркальной частоте $2\omega_2 - \omega_{комб}$.

4. При точной настройке $\vec{H}_3$ комбинационная линия симметрична по форме и интегральная интенсивность ее равна нулю. В случае расстройки $\vec{H}_3$ форма комбинационной линии сложная. Если возмущение $\vec{H}_3$ достаточно сильное, комбинационная линия состоит из двух компонентов лоренцевой абсорбционноподобной формы. В определенных условиях можно достичь симметричного распределения интенсивности при определенной расстройке $\vec{H}_3$. В этом случае интегральная интенсивность комбинационной линии не равна нулю.

На основе работы [5] можно заключить, что наша теория правильно предсказывает изменение интенсивностей всех основных линий и расщепление линий, соответствующих связанным переходам, а также величину их расщепления. Комбинационные частоты появляются в соответствии с теорией.

Неожиданным является эксперимент, в котором одна пара основных линий остается симметричной, а другая — несимметричной при $\Delta\Omega \neq 0$. В обеих парах одна линия соответствует прогрессивной, другая — регрессивной конфигурациям. При изменении знака $\Delta\Omega_3$ пары менялись ролью. В этом же эксперименте расщепление дублета в неоднородном поле не согласуется с конфигурацией.

Наконец, отметим, что хотя знак перед выражением $Y^{\pm k,l}_{\mu\nu}$ зависит от положения общего уровня, фаза комбинационной линии не зависит от абсолютного знака константы спин-спиновой связи.

Автор благодарен В. Быстрову за ознакомление с результатами экспериментов до публикации, В. Синивеэ за многочисленные консультации и М. Алла и Ю. Пускар за содержательные обсуждения в ходе работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson W. A., J. Chem. Phys., 37, 1373 (1962).
2. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., 42, 1199 (1965).
3. Sinivee V., ENSV TA Toimet., Füüs. Matem., 16, 444 (1967); Синивеэ В., Салум В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 49 (1968).
4. Bystrov V. F., J. Mol. Spectry, 28, 81 (1968); Быстров В. Ф., Ж. структ. хим., 10, 1005 (1969).
5. Bystrov V. F., J. Magn. Res., 3, 350 (1970).
6. Кундла Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 475 (1968).
7. Nageswara Rao B. D., Phys. Rev., 137, A467 (1965).
8. Redfield A. G., Advances in Magnetic Resonance, 1, Academic Press, N. Y., 1966.
9. Bloch F., Phys. Rev., 102, 104 (1956).
10. Кундла Э., Синивеэ В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 278 (1969).
11. Barfield M., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., 41, 2633 (1964).
12. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., 37, 2053 (1962).
13. Sinivee V., Molec. Phys., 17, 41 (1969).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/VII 1970

E. KUNDLA

TUUMSE MAGNETILISE KOLMIKRESONANTSI TEOORIAST

Kasutasime Wangsnessi-Blochi-Redfieldi kineetilist võrrandit väheviskoossete vedelike spektrite uurimiseks katses, kus proovi kiiritatakse tugeva, nõrga ja väga nõrga radiosagedusväljaga. Teooriast järeldub kombinatsioonsageduslike joonte esinemine spektris. Uurisime põhi- ja kombinatsioonjoonte kuju sõltuvust nõrga häirevälja suurusest ja sagedusest.

E. KUNDLA

ON THE THEORY OF NUCLEAR MAGNETIC TRIPLE RESONANCE

The Wangsness-Bloch-Redfield's kinetic equation is used for investigating the spectrum of nonviscous liquids in triple resonance experiments with strong, weak and very weak *rf*-fields. The theory predicts the presence of spectral lines with combined frequencies. The motion of forms of spectral lines with intensity and frequency of weak *rf*-field is investigated.