

LÜHIUURIMUSI * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Э. КУНДЛА

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ ТРОЙНОЙ РЕЗОНАНС
ПРИ ОДНОМ СИЛЬНОМ РАДИОЧАСТОТНОМ ВОЗМУЩЕНИИ

E. KUNDLA. TUUMNE MAGNETILINE KOLMIKRESONANTS ÜHE TUGEVA RAADIOSAGEDUSVALJA
PUHUL

E. KUNDLA. NUCLEAR MAGNETIC TRIPLE RESONANCE IN THE PRESENCE OF ONE STRONG
OSCILLATORY FIELD

Впервые влияние трех радиочастотных (рч) полей на вид ЯМР-спектра исследовалось Андерсоном и Фрименом [1].

Рассматривая проблему тройного резонанса со слабыми рч полями, В. Синивеэ и В. Салум [2] предсказали теоретически и Быстров [3] обнаружил экспериментально существование в определенных условиях сигналов на частотах, являющихся комбинацией частот внешних рч полей.

В настоящей работе исследовалось влияние дополнительного слабого рч поля \vec{H}_3 на спектр двойного резонанса, полученный при сильном рч поле \vec{H}_2 и очень слабом поле \vec{H}_1 . Теоретическое исследование проводилось на основе квантово-кинетического уравнения Блоха [4, 5] для случая сильного сужения и слабой релаксации в представлении, в котором диагональна не зависящая от времени часть \mathbf{H}_{0T} преобразованного во вращающейся системе координат спинового гамильтониана [5]. При этом ограничивались случаем отсутствия у \mathbf{H}_{0T} вырожденных энергетических уровней и равных разниц между ними.

При решении кинетического уравнения для матрицы плотности спиновой системы σ_T целесообразно учесть влияние каждого из трех полей в последовательности \vec{H}_2 , \vec{H}_3 и \vec{H}_1 и представить σ_T в виде

$$\sigma_T = \sigma_0 + \chi_T + \eta_T + \varrho_T. \quad (1)$$

Индекс T обозначает величины во вращающейся системе координат. σ_0 — равновесная матрица плотности в постоянном магнитном поле \vec{H}_0 при не слишком низких температурах.

Матрицы $\sigma_0 + \chi_T$ и η_T определяем как решения уравнений

$$\frac{d(\sigma_0 + \chi_T)}{dt} + i[\mathbf{H}_{0T}, \sigma_0 + \chi_T] = \Gamma(\chi_T), \quad (2)$$

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

Пренебрегая членом $i[\mathbf{H}_{1T}, \rho_T]$ (ввиду слабости поля \vec{H}_1), для ρ_T получаем уравнение

$$\frac{d\rho_T}{dt} + i[\mathbf{H}_{0T} + \mathbf{H}_{3T}, \rho_T] = \Gamma(\rho_T) - i[\mathbf{H}_{1T}, \sigma_0 + \chi_T + \eta_T]. \quad (4)$$

В (2)—(4) \mathbf{H}_{1T} и \mathbf{H}_{3T} — части гамильтониана, зависящие от времени и обусловленные соответственно рч полями \vec{H}_1 и \vec{H}_3 . Релаксационная матрица $\Gamma(\sigma_T - \sigma_0)$ выбрана в форме, принятой в полуклассической теории [5, 6].

Решение уравнения (2) получено в работе Рао [5] исходя из того, что стационарное решение $\sigma_0 + \chi_T$ не зависит от времени.

В условиях вне коллапса и отсутствия вырождения у \mathbf{H}_{0T} в качестве решения уравнения (3) можно принять решение, полученное в работе [7].

Поскольку уравнение (4) есть уравнение колебаний параметрического типа, коэффициенты которого зависят от времени с частотой Ω_i ($\Omega_i = \omega_i - \omega_2$, ω_i — частоты рч полей \vec{H}_i), то стационарное решение его ищется в виде двойного ряда

$$\rho_T = \sum_{k,l} Y^{k,l} e^{i(k\Omega_3 + l\Omega_1)t}, \quad (5)$$

$k, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

В данных условиях в первом приближении $Y^{k,l}$ не имеет ненулевых диагональных элементов. При отсутствии общего уровня между уровнями γ, δ , возбуждаемыми \vec{H}_{1T} , и α, β , возбуждаемыми \vec{H}_{3T} , ненулевые недиагональные элементы существуют лишь у $Y^{0,1}$ и $Y^{0,-1}$. Наличие общего уровня среди $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ при последовательном расположении частот Ω_1, Ω_3 на схеме энергетических уровней вызывает ненулевые недиагональные элементы у $Y^{1,1}, Y^{-1,-1}$, при параллельном расположении — у $Y^{-1,1}, Y^{1,-1}$ и у $Y^{0,1}, Y^{0,-1}$ (рис. 1). Каждый элемент матрицы плотности σ_T с частотой

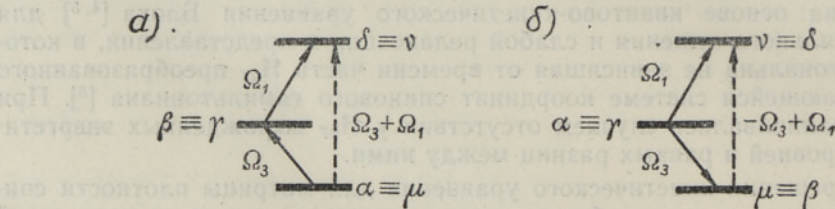


Рис. 1. Последовательное (а) и параллельное (б) расположение частот Ω_1 и Ω_3 на схеме энергетических уровней \mathbf{H}_{0T} .

той $k\Omega_3 + l\Omega_1$ может вызывать сигнал на частоте $\omega_2 + k\Omega_3 + l\Omega_1$. нас интересуют сигналы поглощения $V_{0,1}$ на частоте ω_1 и $V_{\pm 1,1}$ — на частоте $\omega_1 \mp \omega_2 \pm \omega_3$ (основной и комбинационный сигналы). При точной настройке Ω_3 и в случае $T_{2\nu\alpha} = T_{2\gamma\delta} = T_2$ они задаются выражениями

$$V_{0,1} = F_{\omega_1} \left[\frac{1}{2} \frac{P_{\gamma\delta} d_1 T_2 \pm d_1^{\pm} T_2^2 (\Delta\Omega_1 - d_3^{\pm}) \operatorname{Im} \eta_{T\alpha\beta}}{1 + (\Delta\Omega_1 - d_3^{\pm})^2 T_2^2} + \frac{1}{2} \frac{P_{\gamma\delta} d_1 T_2 \mp d_1^{\pm} T_2^2 (\Delta\Omega_1 + d_3^{\pm}) \operatorname{Im} \eta_{T\alpha\beta}}{1 + (\Delta\Omega_1 + d_3^{\pm})^2 T_2^2} \right], \quad (6)$$

$$V_{\pm 1,1} = F_{-\nu} \left[-\frac{1}{2} \frac{P_{\gamma\delta} d_1 T_2 \pm d_1^{\pm} T_2^2 (\Delta\Omega_1 - d_3^{\pm}) \operatorname{Im} \eta_{T\alpha\beta}}{1 + (\Delta\Omega_1 - d_3^{\pm})^2 T_2^2} + \frac{1}{2} \frac{P_{\gamma\delta} d_1 T_2 \mp d_1^{\pm} T_2^2 (\Delta\Omega_1 + d_3^{\pm}) \operatorname{Im} \eta_{T\alpha\beta}}{1 + (\Delta\Omega_1 + d_3^{\pm})^2 T_2^2} \right]. \quad (7)$$

В (6)—(7) верхние знаки относятся к последовательному, нижние — к параллельному расположению частот; μ, ν определяются из $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ в соответствии с общим уровнем. $P_{\gamma\delta}$ — разница населенностей уровней γ, δ с учетом диагональных элементов η_T ; $T_{2\alpha\beta}$ совпадают с соответствующими величинами в работе Рао [5]. Кроме того,

$$F_{\pm} = \sum_i \gamma_i I_{\pm}(i),$$

$$d_1 = -\frac{H_1}{2} \langle \gamma | F_+ | \delta \rangle,$$

$$d_1^+ = -\frac{H_1}{2} [\delta_{\beta\nu} \langle \mu | F_+ | \alpha \rangle - \delta_{\mu\alpha} \langle \beta | F_+ | \nu \rangle],$$

$$d_1^- = -\frac{H_1}{2} [\delta_{\alpha\nu} \langle \mu | F_+ | \beta \rangle - \delta_{\mu\beta} \langle \alpha | F_+ | \nu \rangle], \quad (8)$$

$$d_3^+ = -\frac{H_3}{2} [\delta_{\delta\nu} \langle \mu | F_+ | \gamma \rangle - \delta_{\mu\gamma} \langle \delta | F_+ | \nu \rangle],$$

$$d_3^- = -\frac{H_3}{2} [\delta_{\delta\nu} \langle \gamma | F_+ | \mu \rangle - \delta_{\mu\gamma} \langle \nu | F_+ | \delta \rangle],$$

$$\Delta\Omega_1 = \Omega_1 - (\delta - \gamma).$$

Здесь γ_i и $\vec{I}(i)$ — соответственно гиромангнитное отношение и спиновый вектор ядра i ; H_1, H_3 — амплитуды рч полей.

Из (6)—(7) видно, что дополнение двойного резонанса третьим рч полем сопровождается следующими эффектами:

1. Наличие общих уровней, кроме изменения интенсивностей основных сигналов (эффект Оверхаузера), влечет за собой появление комбинационных сигналов. Основной сигнал при этом расщепляется.

2. При отсутствии общих уровней среди возмущаемых полями \vec{H}_1 и \vec{H}_3 наблюдается лишь эффект Оверхаузера.

3. Комбинационные сигналы появляются одновременно с основными сигналами на частотах, соответствующих сигналам двойного резонанса того же соединения. Они обнаруживают резонансную зависимость от полей \vec{H}_1 и \vec{H}_3 . В варианте с тремя слабыми полями обнаруживается острорезонансная зависимость от всех трех полей [2, 3].

4. Выражение (6) при наличии общих уровней является суперпозицией двух компонент, каждая из которых есть алгебраическая сумма лоренцовых сигналов поглощения и дисперсии. При полном насыщении перехода, возмущенного полем \vec{H}_3 , составляющая дисперсии исчезает и расстояние между пиками «чистого» дублета равно $2|d_3^{\pm}|$.

В выражении комбинационного сигнала (7) одна из компонент суперпозиции взята со знаком «—».

5. Передача модуляции через спин-спиновую связь [1] возможна и тогда, когда одно из возмущающих полей слабое, при условии точной настройки его частоты. Кроме того, в отличие от метода Фримена—Андерсона, спектр на комбинационных частотах содержит лишь некоторые линии, выделенные из спектра двойного резонанса.

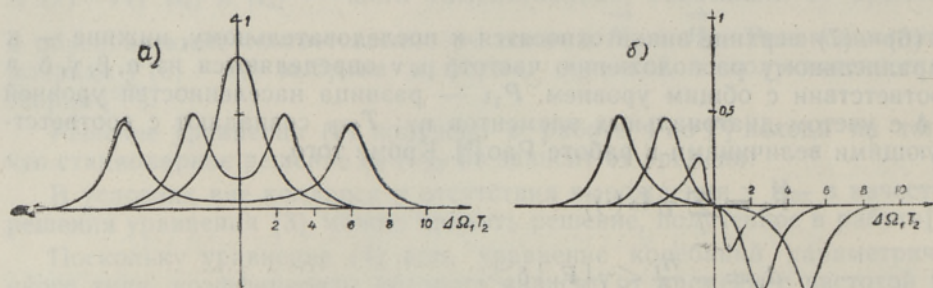


Рис. 2. Вычисленные на ЭЦВМ формы основного (а) и комбинационного (б) сигналов при $\frac{H_3}{2} \langle \alpha | F_+ | \beta \rangle$ в 5, 25, 50 раз больше $\frac{H_1}{2} \langle \gamma | F_+ | \delta \rangle$. Расположение частот параллельное; единица масштаба — амплитуда сигнала двойного резонанса того же перехода.

На рис. 2 приведен пример основного и комбинационного сигналов, вычисленных на ЭЦВМ.

Автор выражает благодарность В. Синивеэ и Э. Липпмаа за многочисленные содержательные консультации в ходе работы и В. Салум за помощь при машинных вычислениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson W. A., J. Chem. Phys., 37, 1373 (1962); Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., 42, 1199 (1965).
2. Sinivee V., ENSV TA Toimet., Füüs. Matem., 16, № 4, 444, (1967); Синивеэ В., Салум В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем, 17, № 1, 64 (1968).
3. Bystrov V. F., J. Mol. Spectr. (в печати).
4. Bloch F., Phys. Rev., 105, 1206 (1957).
5. Nageswara Rao B. D., Phys. Rev., 137, A467 (1965).
6. Hubbard P. S., Rev. Mod. Phys. 33, 249 (1961); Redfield A. G., Advances in Magnetic Resonance, vol. 1, Academic Press, New York, 1966.
7. Barfield M., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., 41, 2633 (1964).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/III 1968