

Э. ЛИППМАА

О ПРИМЕНЕНИИ ДВОЙНОГО РЕЗОНАНСА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Эффекты, вызываемые в ядерной спин-системе возмущающими высокочастотными магнитными полями, могут быть разделены на три группы [1, 8]:

1. Возмущение спин-системы под влиянием дополнительного высокочастотного поля H_2 с изменением квантовых состояний, появлением новых уровней энергии [2, 3] и новых, ранее запрещенных переходов [4, 5, 9].

2. Отклонение населенностей уровней, непосредственно не возмущаемых полем H_2 , от равновесного значения и вызываемое этим изменение интенсивностей отдельных спектральных линий (ядерный эффект Оверхаузера) [6, 7, 8].

3. Влияние на времена жизни отдельных квантовых состояний (релаксационные эффекты).

В случае наблюдения спектра при помощи слабого, далекого от насыщения высокочастотного поля H_1 и возмущения отдельных линий или мультиплетов высокочастотным сигналом H_2 по мере увеличения напряженности поля H_2 наблюдаются следующие явления:

1. $2\pi |J| \gg |\gamma| H_2 > \frac{1}{T_2^*}$ — образование субмультиплетов (тик-линг) [5].

2. $2\pi |J| \approx |\gamma| H_2$ — усложнение спектра за счет появления новых линий [2].

3. $2\pi |J| \ll |\gamma| H_2$ — максимальное подавление спин-спиновой взаимодействия (коллапс) [10, 11].

Необходимым условием проявления ядерного эффекта Оверхаузера при отсутствии общих уровней энергии является различие продольных времен релаксации отдельных переходов в спин-системе. В благоприятных условиях ядерный эффект Оверхаузера может наблюдаться [7-9, 38] уже при низком значении напряженности поля H_2 , когда

$$4. \gamma^2 H_2^2 T_1 T_2^* \approx 1.$$

Каждый из перечисленных четырех методов открывает новые возможности для интерпретации сложных спектров ЯМР.

Образование субмультиплетов из спектральных линий, имеющих общие уровни энергии с линией, возмущаемой полем H_2 (режим 1), и ядерный эффект Оверхаузера применяются для определения взаимного расположения уровней энергии спин-системы [5, 7]. Эти методы, а также методы, основанные на применении промежуточной силы поля H_2 (режим 2), используются для точного определения химических сдвигов [12], для нахождения скрытых линий в сложных спектрах [13, 14] и для определения знаков констант косвенной спин-спиновой связи [15-18, 30, 31].

Режим 3 обеспечивает максимальное подавление спин-спинового взаимодействия и используется для упрощения спектра [4, 10], но ввиду существования остаточного расщепления [6, 9] требует для успешного применения дополнительной частотной модуляции поля H_2 [19]. Иногда этот метод используется как дополнительный упрощающий прием в тройном резонансе [20, 21].

Техника эксперимента

Каждый из перечисленных вариантов двойного резонанса требует различной напряженности высокочастотного поля (нужный диапазон превышает 60 дБ) и может быть осуществлен как разверткой магнитного поля, так и разверткой ω_1 («развертка частоты») или ω_2 («Индор» [22]). Легче всего реализуется первый метод.

Вторая частота получается за счет амплитудной модуляции магнитного поля [23, 24] или частоты [13]. Иногда применяется модуляция с подавлением несущей [25, 26], однополосная модуляция [27], частотная модуляция [20] и синтез частоты [10, 12, 26]. Развертка магнитного поля не приводит, однако, к достаточно ясным и однозначным изменениям в спектре. Магнитное поле может быть стабилизировано лишь суперстабилизатором.

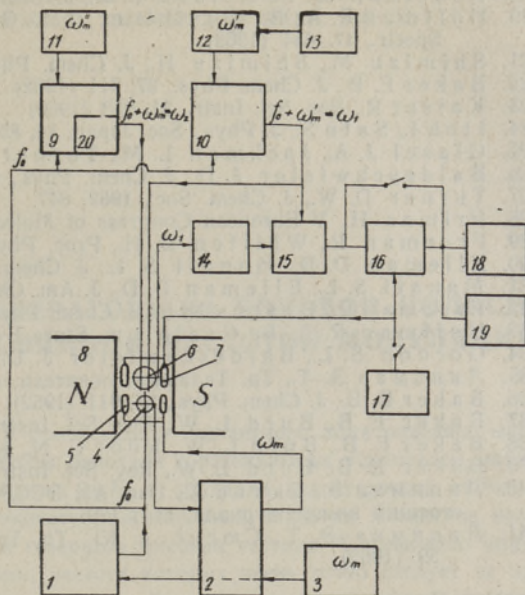
Оба метода частотной развертки требуют обязательного применения спин-стабилизатора. Обычно применяется схема Примаса [5, 28] с тремя [5, 7, 9] или двумя частотами модуляции [18, 29, 30]. Соответственно, модуляционными боковыми полосами являются либо H_1 и H_2 , либо только H_1 . Модуляционные методы получения стабилизированного поля H_2 трудно применимы, если для подавления спин-спинового взаимодействия [19], для изучения ядерного эффекта Оверхаузера [33] или релаксационных процессов [34] требуется дополнительная импульсная или частотная модуляция поля H_2 . Аналогичные трудности появляются и при исследовании двойного резонанса протонов с другими ядрами. В этих случаях, а также в протон-протонном двойном резонансе для получения H_1 и H_2 все больше применяют синтез нужных частот [14, 35–38]. Практически во всех случаях стабилизация осуществляется стабилизатором Примаса [28] или Бейкера [39] с недостаточным быстродействием [41]. Предложенный нами [35] принцип управления системой синтеза частот ω_1 (поле H_1) и ω_2 (поле H_2) сигналом от спин-генератора имеет в этом отношении преимущества.

Спектрометр для исследования двойного магнитного резонанса протонов на частоте 40 мГц

Спектрометр (см. рисунок) работает с двумя датчиками и состоит из канала стабилизации с фазово-синхронизированным спин-генератором [40] (1, 2, 3, 4, 5) и измерительного канала с двумя блоками синтеза частоты для получения измерительной частоты ω_1 (поле H_1) и возмущающей частоты ω_2 (поле H_2). Спектрометр может работать с разверткой измерительной частоты ω_1 , возмущающей частоты ω_2 или с одновременной разверткой ω_1 и ω_2 (что соответствует развертке магнитного поля). Низкочастотный генератор с линейной разверткой в диапазоне от 4,3 до 5,7 кГц подключается, соответственно, к блокам синтеза частоты 9, 10 или 1. Развертка не влияет на амплитуды высокочастотных полей H_1 и H_2 . Стабильность прибора определяется термическим дрейфом магнита IM-300 фирмы «JEOL» (Япония) и составляет около 0,1 гц за время снятия одного спектра. Спектрометр используется для иссле-

Блок-схема спектрометра:

1 — управляемый осциллятор спин-генератора; 2 — спин-генератор [40]; 3 — низкочастотный генератор; 4 — скрещенные катушки датчика спин-генератора; 5 — модуляционные катушки катушки спин-генератора; 6 — скрещенные катушки измерительной головки; 7 — модуляционные катушки; 8 — электромагнит IM-300 („JEOL“, Япония); 9 — блок синтеза частоты для получения ω_2 ; 10 — блок синтеза частоты для получения ω_1 ; 11 — низкочастотный генератор; 12 — управляемый низкочастотный генератор; 13 — генератор напряжения развертки; 14 — усилитель высокой частоты; 15 — высокочастотный фазовый детектор; 16 — низкочастотный фазовый детектор; 17 — генератор модуляционной частоты; 18 — самописец; 19 — осциллоскоп; 20 — импульсный модулятор.



дования образования субмультиплетов (тиклинг) и для подавления спин-спинового взаимодействия (коллапс). Результаты этих исследований будут опубликованы отдельно.

Выводы

1. Дается обзор методов двойного ядерного магнитного резонанса и применяемых спектрометров.

2. Описан универсальный спектрометр, позволяющий использовать все изложенные варианты двойного протон-протонного ядерного магнитного резонанса.

ЛИТЕРАТУРА

- Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **40**, 459 (1964).
- Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **34**, 718 (1961).
- Nageswara Rao B. D., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **37**, 2473 (1962).
- Bloom A. L., Shooley J. N., Phys. Rev., **97**, 1261 (1955).
- Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **37**, 2053 (1962).
- Bloch F., Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
- Kaiser R., J. Chem. Phys., **39**, 2435 (1963).
- Kuhlmann K., Baldeschwieler J. D., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1010 (1963).
- Anderson W. A., Freeman R., J. Chem. Phys., **37**, 85 (1962).
- Anderson W. A., Phys. Rev., **102**, 151 (1956).
- Абрагам А., Ядерный магнетизм, Изд. иностр. лит., М., 1963.
- Baldeschwieler J. D., Randall E. W., Chem. Rev., **63**, 81 (1963).
- Elvidge J. A., Jackman L. M., J. Chem. Soc., **1961**, 859.
- Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **39**, 806 (1963).
- Maher J. P., Evans D. F., Proc. Chem. Soc., **1961**, 208.
- Freeman R., Whiffen D. H., Mol. Phys., **4**, 321 (1961).
- Freeman R., Mol. Phys., **4**, 385 (1961).
- Freeman R., Mol. Phys., **5**, 499 (1962).

19. Anderson W. A., Nelson F. A., J. Chem. Phys., **39**, 183 (1963).
20. Hoffman R. A., Bo Gestblom, Salo Gronowitz, Sture Forsen, J. Mol. Spectr., **11**, 454 (1963).
21. Shimizu M., Shimizu H., J. Chem. Phys., **41**, 2329 (1964).
22. Baker E. B., J. Chem. Phys., **37**, 911 (1962).
23. Kaiser R., Rev. Sci. Instr., **31**, 963 (1960).
24. Itoh I., Sato S., J. Phys., Soc. Japan, **14**, 851 (1959).
25. Glasel J. A., Jackman L. M., Turner D. W., J. Chem. Soc., **1961**, 426.
26. Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **36**, 152 (1962).
27. Turner D. W., J. Chem. Soc., **1962**, 847.
28. Primas H., V European Congress of Molec. Spectr., Amsterdam, 1961.
29. Freeman R., Whiffen D. H., Proc. Phys. Soc., **79**, 794 (1962).
30. Elleman D. D., Manatt S. L., J. Chem. Phys., **36**, 2346 (1962).
31. Manatt S. L., Elleman D. D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1579 (1962).
32. Freeman R., Bhacca N. S., J. Chem. Phys., **38**, 1088 (1963).
33. Hoffman R. A., Bo Gestblom, Sture Forsen, J. Chem. Phys., **39**, 486 (1963).
34. Gordon S. L., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **41**, 571 (1964).
35. Липпмаа Э. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А 195, 65 (1962).
36. Baker E. B., J. Chem. Phys., **37**, 911 (1962).
37. Baker E. B., Burd L. W., Rev. Sci. Instr., **34**, 238 (1963).
38. Baker E. B., Burd L. W., Root G. N., Rev. Sci. Instr., **34**, 243 (1963).
39. Baker E. B., Burd L. W., Rev. Sci. Instr., **28**, 313 (1957).
40. Липпмаа Э., Сяугис А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук. См. настоящего номер журнала, стр. 129.
41. Липпмаа Э. Т., Сяугис А. Ю., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А 195, 59 (1962).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/I 1965

E. LIPPMAA

TOPELTRESONANTSI KASUTAMISEST TUUMARESONANTSSPEKTRITE ANALÜÜSIL

Antakse ülevaade topeltresonantsi efektidest, meetodeist ja võimalustest spektrite analüüsi lihtsustamise puhul ning kasutatavast aparatuurist.

E. LIPPMAA

USE OF NUCLEAR MAGNETIC DOUBLE RESONANCE IN THE ANALYSIS OF HIGH-RESOLUTION NMR SPECTRA

A universal proton-proton nuclear double resonance spectrometer must allow all possible techniques (field sweep, frequency sweep, INDOR) to be used with a broad (60 db) range of perturbing and measuring field strengths, to be spin-stabilized and as free from noise and spurious signals as possible. The amplitudes of the perturbing field H_2 and measuring field H_1 must be independent of their frequencies — a near impossibility with modulation methods. In some experiments H_2 must be available for further pulse or frequency modulation. For these reasons a 40 Mc spectrometer, stabilized by spin generator and using frequency synthesis to obtain H_1 and H_2 has been built. Until now the apparatus has been used for tickling and spin decoupling experiments with good results. The drift is about 0.1 cps/min, resolution $1.2 \cdot 10^{-8}$.