

## KIRJANDUS

1. Feng P. Y., Krotoszynski B. K., Nature, 188 (4748), 311 (1960).
2. Shuchowitzki A. A., Turkeltaub N. M., Fortschrittsberichte zur Gas-Chromatographie 1959, Akademie-Verlag, Berlin, 1961, S. 28.
3. Эйзен О. Г., Луйга П. О., Газовая хроматография (Тр. II Всесоюзн. конф.), «Наука», М., 1964, стр. 216.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Küberneetika Instituut

Saabus toimetusse  
17. III 1965

Э. ЛИППМАА, Ю. ПУСКАР, М. АЛЛА, А. СЮГИС

### ПРИМЕНЕНИЕ ДВОЙНОГО ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА СО СЛАБЫМ ВОЗМУЩАЮЩИМ ПОЛЕМ («ТИКЛИНГ») ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ВЗАИМНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ СПИН-СИСТЕМЫ. I

Для анализа спектров ЯМР, особенно при наличии сильной спин-спиновой связи в системе, очень важно знать расположение уровней энергии, т. е. установить соответствие между спектральными линиями и переходами в схеме энергетических уровней. Предложенный Фрименом и Андерсоном вариант двойного резонанса «тиклинг» [1] может быть с успехом использован для решения этой задачи.

Методика «тиклинг» заключается в воздействии на какую-либо спектральную линию радиочастотным полем  $H_2$ . При этом сила поля  $H_2$  должна быть такой, чтобы воздействию подвергался лишь один переход. Если теперь наблюдать спектр на другой частоте  $\omega_1$ , то обнаруживаются изменения в относительных интенсивностях линий, а некоторые одиночные линии переходят в дублет [2]. При этом расщепляются лишь те линии, которые имеют общие с возмущаемым переходом энергетические уровни. Воздействуя полем  $H_2$  последовательно на различные линии спектра, можно на основании возникающих при этом изменений в спектре построить диаграмму энергетических уровней.

Из сказанного следует, что использование методики «тиклинг» вызывает повышенные требования к аппаратуре, в частности, к стабильности постоянного поля  $H_0$  и частоты возмущающего радиочастотного поля  $H_2$ , ибо необходимо, чтобы в процессе эксперимента  $\omega_2$  не изменила своего положения относительно возмущаемой линии по крайней мере с точностью до нескольких десятых герца (стабильность  $\sim 2 \cdot 10^{-8}/\text{час}$ ).

Настоящая работа проведена на спектрометре ЯМР, созданном в секторе физики Института кибернетики Академии наук ЭССР [3]. Окончательная стабилизация частоты в этом спектрометре осуществляется с помощью спин-генератора [4].

Так как вещество, дающее стабилизирующий сигнал, находится в магнитном поле, несколько отличным от поля в исследуемом образце, необходимо учитывать изменение формы линии за счет термического дрейфа магнитного поля. В связи с этим требуемая стабильность достигалась лишь после длительной работы спектрометра.

В качестве исследуемого вещества был выбран акрилонитрил, чистота которого была проверена при помощи газового хроматографа ФВ-4 фирмы «Шендон». Как известно, три протона акрилонитрила образуют, следуя классификации Попла [5], систему АВС. Из сравнения спектров, снятых

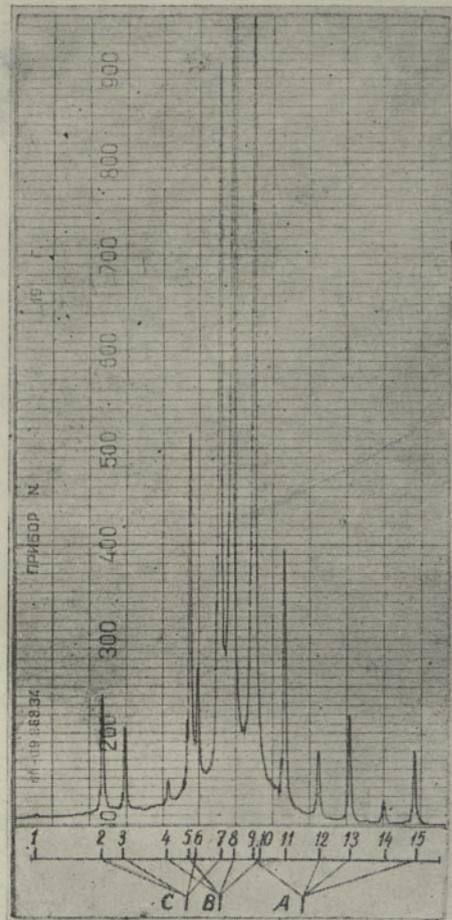


Рис. 1. Спектр ЯМР акрилонитрила на частоте 40 Мгц.

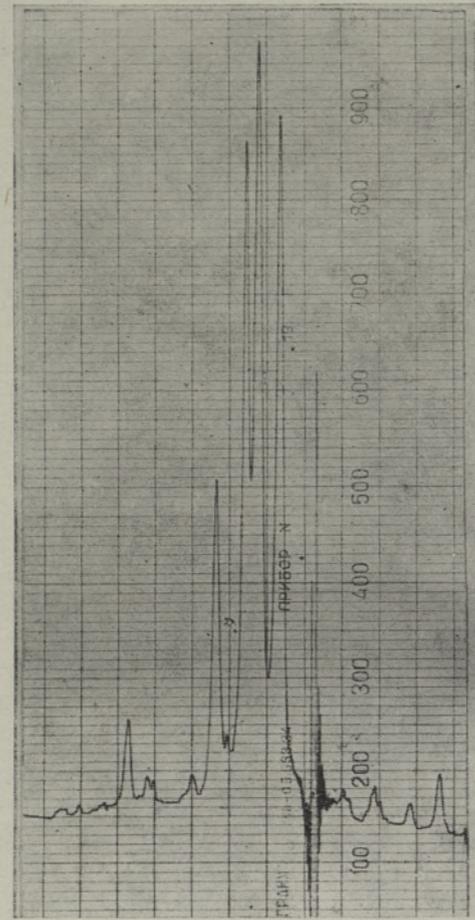


Рис. 2. Спектр двойного резонанса акрилонитрила на частоте 40 Мгц. Возмущающая частота  $\omega_2$  ( $H_2 = 2$  мс) установлена на линии 11.

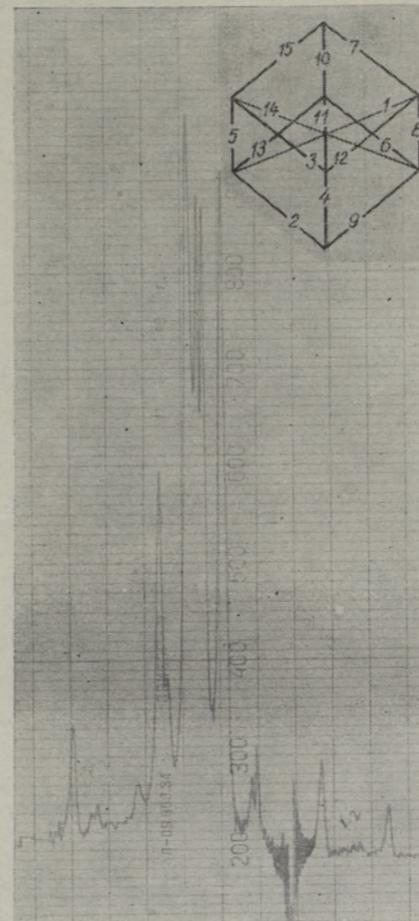


Рис. 3. Спектр двойного резонанса акрилонитрила на частоте 40 Мгц. Возмущающая частота  $\omega_2$  ( $H_2 = 2$  мс) установлена на линии 12.

Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней акрилонитрила.

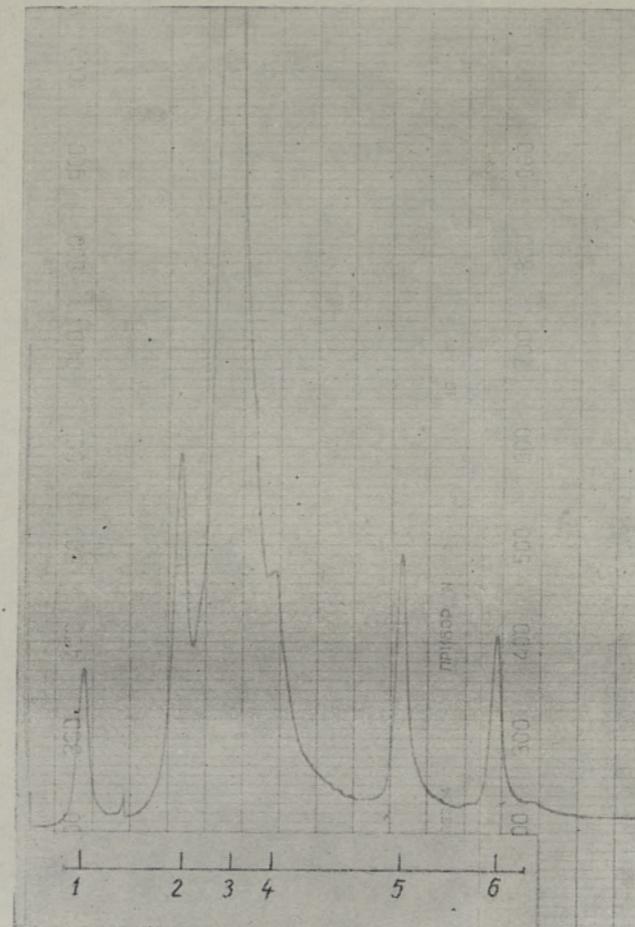


Рис. 5. Спектр ЯМР кислотного остатка этилового эфира коричной кислоты на частоте 40 Мгц.

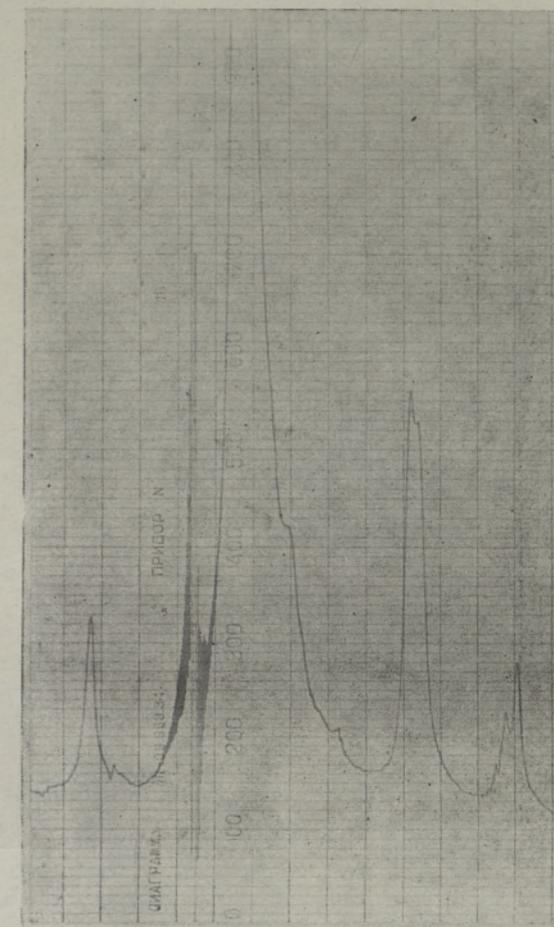
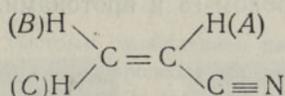


Рис. 6. Спектр двойного резонанса кислотного остатка этилового эфира коричной кислоты на частоте 40 Мгц. Возмущающая частота  $\omega_2$  ( $H_2 = 0,6$  мс) установлена на линии 2.

на частоте 40 Мгц (рис. 1) и 60 Мгц [6], видно, что относительные интенсивности линий 1, 11 и 14 в спектре на частоте 60 Мгц значительно снизились. Это позволило отнести их к комбинационным линиям, что согласуется с результатами ряда других исследователей [7-9].

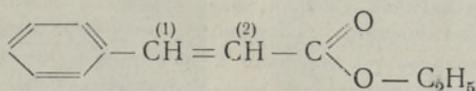
Нарисовав затем кубическую схему энергетических уровней и поместив туда одну комбинационную линию, например, 11 (см. рис. 4), воздействуем на данный переход полем  $H_2$ . Из спектра двойного резонанса видно (рис. 2), что расщепляются или изменяются линии 3, 4, 6, 12 и 13. Затем подвергается возмущению, например, линия 12 (рис. 3). При этом линии 3 и 4 снова оказываются расщепленными. Это значит, что линии 3, 11 и 12 должны пересекаться в одной вершине куба.

Проделав еще два аналогичных эксперимента, можно разместить все переходы в схеме энергетических уровней (см. рис. 4). Поскольку в данной схеме, очевидно, переходы одного ядра представлены в виде параллельных ребер куба, можем и для молекулы акрилонитрила найти линии, соответствующие каждому протону. Используя величины химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия; полученные Каstellано и Уо [7] и обозначая протоны в молекуле акрилонитрила следующим образом:



можно прийти к заключению, что линии 2, 3, 6 и 7 принадлежат протону С, линии 4, 5, 8 и 10 — протону В, а линии 9, 12, 13 и 15 — протону А.

Нужно отметить, что методика «тиклинг» вполне применима и для обнаружения некоторых сильно связанных групп в больших молекулах. Например, в области спектра, относящейся к кислотному радикалу этилового эфира коричной кислоты (рис. 5), линии 1, 2, 5 и 6 образуют систему АВ, в чем легко убедиться, рассматривая спектр «тиклинг» (рис. 6). Таким образом, эти линии принадлежат протонам 1 и 2.



Линия 6 системы АВ расщеплена лучше (случай  $\Lambda = 0$  в обозначении Фримена и Андерсона), и вследствие эффекта Оверхаузера ее интенсивность уменьшилась; линия 5 расщеплена хуже ( $\Lambda = 2$ ) и, соответственно, ее интенсивность увеличилась.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., 37, 2053 (1962).
2. Синивее В., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук, см. настоящий номер журнала, стр. 258.
3. Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук, № 1, 125 (1965).
4. Липпмаа Э., Сюгис А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук, № 1, 129, (1965).
5. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, М., ИЛ, 1962.
6. NMR Spectra Catalog, Varian Associates, 1962.
7. Castellano S., Waugh J. S., J. Chem. Phys., 34, 295 (1961).
8. Hoggood R. T., Mayo R. E., Goldstein J. H., J. Chem. Phys., 39, 2501 (1963).
9. Freeman R., J. Chem. Phys., 40, 3571 (1964).