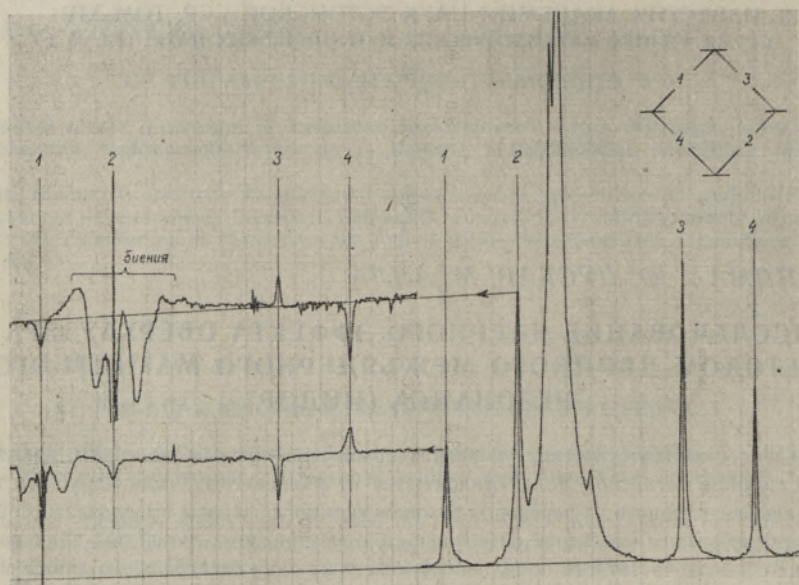


Э. ЛИППМАА, Ю. ПУСКАР, М. АЛЛА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯДЕРНОГО ЭФФЕКТА ОВЕРХАУЗЕРА МЕТОДОМ ДВОЙНОГО МЕЖЪЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ИНДОР)

Населенности энергетических уровней ядерной спин-системы молекулы, находящейся в постоянном магнитном поле, отклоняются от равновесных, если нарушить термическое равновесие одного из переходов резонансным поглощением высокочастотной энергии. Соответствующее изменение интенсивностей спектральных линий под влиянием возбуждающего высокочастотного поля, действующего на одну спектральную линию молекулы, вызвано так называемым ядерным эффектом Оверхаузера. Если релаксация ядерной спин-системы с решеткой не слишком сильна, то эффект наблюдается уже при низких мощностях высокочастотного поля, если только выполняется условие насыщения $\gamma^2 H_2^2 T_1 T_2 \geq 1$. Теория ядерного эффекта Оверхаузера выдвинута Блохом [1], который предложил также наглядный электрический аналог для объяснения этого эффекта. Эффект Оверхаузера наблюдается во всех экспериментах, где применяется селективное возмущение отдельных переходов в ЯМР-спектре, в частности, при определении взаимного расположения уровней энергии ядерной спин-системы методом тиклинга [2-4]. Некоторые работы специально посвящены исследованию и применению ядерного эффекта Оверхаузера [3, 5]. Последняя из названных работ осуществлена по методике двойного межъядерного магнитного резонанса (индор) [6], согласно которой высокочастотным полем H_1 следят за изменениями интенсивности одной линии спин-системы, насыщая по очереди все другие развертываемым высокочастотным полем H_2 .

Описанная методика исследования эффекта Оверхаузера требует очень хорошей стабильности спектрометра. Спектрометр с двумя образцами, стабилизированный спин-генератором [7], снабжен в связи с этим дополнительным стабилизатором по Примасу [2, 8], так что на образец действуют два высокочастотных поля H_1 и H_2 . При этом частота второго, насыщающего поля H_2 развертывается в пределах спектра для возмущения спектральных линий образца, а измерительное и стабилизирующее поле H_1 имеет расстройку около 5 кГц. Нужные частоты ω_1 и ω_2 генерируются в блоках синтеза частоты, причем частота ω_1 является общей для обоих каналов спектрометра [7]. Модулируя магнитное поле в пределах образца двумя низкочастотными токами с частотой около 5 кГц, можно получить на выходе спектрометра из двух низкочастотных фазовых детекторов два сигнала. Дисперсионный сигнал от внутреннего стандарта тетраметилсилана (ТМС) используется для стабилизации и подводится после усиления и фильтрации к модуляционным катушкам спин-генератора, а другой, абсорбционный сигнал, используется для записи спектра индор. На спектрах индор регистрируются только те пики, которые в условиях эксперимента проявляют ядерный эффект Оверхаузера. Положительные пики соответствуют положительному эффекту Оверхаузера, а отрицательные — отрицательному эффекту. Все другие спектральные



линии в спектрах индор не регистрируются. На рисунке представлен обычный спектр и спектры индор кислотного остатка коричной кислоты в этиловом эфире этой кислоты. Возмущающее поле действует на один из протонов двойной связи, которые образуют AB -систему, состоящую из двух дублетов (линии 1, 2, 3 и 4). При возмущении одной линии из четырех ядерный эффект Оверхаузера наблюдается у всех линий системы AB , как и следует из теории [1]. В спектре всегда регистрируются еще биения частот ω_1 и ω_2 , которые совпадают на возмущаемой спектральной линии и дают нулевые биения. При этом возникает своеобразная картина биений с боковыми полосами, которые могут быть обусловлены электрическими явлениями в фильтрах.

Из рисунка следует, что использование ядерного эффекта Оверхаузера, предложенное Кайзером [5] для выяснения взаимного расположения уровней энергии спин-системы, не всегда ведет к однозначному ответу. Несмотря на это, измерение ядерного эффекта Оверхаузера может дать ценные сведения о расположении энергетических уровней. Его преимущество заключается в очень высокой селективности, так как требуемая обычно амплитуда высокочастотного поля H_2 очень мала, меньше, чем в любом другом варианте двойного резонанса, в связи с чем можно исследовать очень близко расположенные линии. Исследование эффекта Оверхаузера между линиями, не имеющими общих уровней энергии [3], и межмолекулярного эффекта Оверхаузера [9] может дать дополнительные ценные сведения о структуре молекул и растворов. Кроме того, ядерный эффект Оверхаузера является ценным методом увеличения чувствительности спектрометрии ядер углерода-13 [10] и может быть использован для измерения релаксационных параметров Блоха [1].

Заключение

1. Разработана система для исследования ядерного эффекта Оверхаузера в спектрах протонов при помощи двойного межъядерного магнитного резонанса (индор).

2. Показано, что эффект Оверхаузера не может быть применен для однозначного определения расположения энергетических уровней спин-системы молекулы, но является ценным вспомогательным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bloch F., Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
2. Anderson W. A., Freeman R., J. Chem. Phys., **37**, 85 (1962).
3. Kuhlman K., Baldeschwieler G. D., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1010 (1963).
4. Липпмаа Э., Пускар Ю., Алла М., Сюгис А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 2, 306 (1965).
5. Kaiser R., J. Chem. Phys., **39**, 2435 (1963).
6. Baker E. B., J. Chem. Phys., **37**, 911 (1962).
7. Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 125 (1965).
8. Primas H., V European Congress of Molec. Spectr., Amsterdam, 1961.
9. Kaiser R., J. Chem. Phys., **42**, 1838 (1965).
10. Grant D. M., Paul E. G., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2984 (1964).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/V 1965

E. LIPPMAA, J. PUSKAR, M. ALLA

**TUUMSE OVERHAUSERI EFEKTI UURIMINE TUUMADEVAHELISE
TOPELTRESONANTSI (INDOR) MEETODIL**

Kasutades kahekordse spinstabilisatsiooniga spektromeetrit, uuriti kaneelhappe etüülestri oleniinsiid prootoneid. Selgus, et tuumne Overhauseri efekt esineb ka neil spekt-rijoontel, millel pole ühiseid nivoosid küllastatava joonega.

E. LIPPMAA, J. PUSKAR, M. ALLA

**INVESTIGATION OF NUCLEAR OVERHAUSER EFFECT BY THE USE OF
INTERNUCLEAR DOUBLE RESONANCE (INDOR)**

The nuclear Overhauser effect of the olefinic protons of ethyl cinnamate has been investigated with the use of a special spectrometer, incorporating a spin generator with two samples for fast-acting stabilization and a Primas-stabilizer for drift elimination. Since all the lines of the AB system investigated show an Overhauser effect, it appears that in this case the lines that have no energy levels in common with the perturbed line are also strongly affected by the perturbing field.