



УДК 539.143.43

В. С. ТУМАНОВ

К ТЕОРИИ ЯДЕРНОГО ЭФФЕКТА ОВЕРХАУЗЕРА В МНОГОСПИНОВЫХ СИСТЕМАХ (II)

В общем виде выведено линейризованное выражение для релаксационных членов, входящих в уравнение для населенности уровней и соответствующих межмолекулярной релаксации. Рассмотрены межмолекулярные дипольные релаксационные переходы для систем типа A_iX_k и найдены выражения для релаксационных членов, входящих в уравнения для продольных намагниченностей. Рассчитаны вероятности релаксационных переходов с учетом всех типов внутримолекулярной дипольной релаксации для системы A_3X , на этом примере обсуждаются трудности, которые могут возникнуть при анализе экспериментов по измерению парциального эффекта Оверхаузера.

В данной работе, являющейся продолжением [1], рассматривается влияние межмолекулярной релаксации на эффект Оверхаузера, а также обсуждаются трудности, которые могут возникнуть при анализе парциального эффекта Оверхаузера в многоспиновых системах. Те обозначения, которые специально не оговариваются, соответствуют обозначениям статьи [1].

Межмолекулярная дипольная релаксация

В некоторых экспериментах межмолекулярная релаксация может быть единственной причиной, влияющей на эффект Оверхаузера. Имеется в виду наблюдение эффекта на смеси веществ, когда накачка ведется на резонансной частоте молекул одного вида, а эффект наблюдается на частоте молекул другого вида [2, 3]. В других случаях, когда наблюдение ведется на одном веществе, межмолекулярная релаксация может влиять на эффект наряду с внутримолекулярной. В ранних работах по ядерной релаксации (см., например, [4]) предполагалось, что межмолекулярной релаксацией можно пренебречь по сравнению с внутримолекулярной. Однако авторы статьи [5] считают, что результат эксперимента по измерению эффекта Оверхаузера в CHFCl_2 можно интерпретировать только в предположении о значительной роли межмолекулярной релаксации. В [6] рассматривалось влияние межмолекулярной релаксации на интегральный эффект Оверхаузера в ацетальдегиде (система A_3X). Система, рассмотренная в [5], является двухспиновой. В [6] для анализа системы A_3X использовались результаты теории, развитой для двухспиновой системы. Справедливость такого перенесения результатов теории для двухспиновых систем на системы многоспиновые не была специально обоснована.

вана. В данном разделе рассматривается теория межмолекулярной релаксации в многоспиновых системах — выводится линеаризованное выражение для релаксационных членов в общем виде, которое может быть, в частности, использовано для расчета парциального эффекта, а затем выводятся релаксационные уравнения для продольных намагниченностей в случае систем типа $A_i X_k$.

Чтобы учесть межмолекулярную релаксацию, к правой части уравнения вида (1) статьи [1] для населенности n_q надо добавить слагаемые

$$\sum_{q', r, r'} (-n_q n_r G'_{qr, q'r'} + n_{q'} n_{r'} G'_{q'r', qr})/N, \quad (1)$$

где $G'_{qr, q'r'}$ — вероятность межмолекулярной дипольной релаксации с учетом суммирования по всем частицам, с которыми взаимодействует фиксированная частица; N — общее число частиц; индексы q или q' нумеруют состояния первой частицы, r, r' — состояния второй частицы, с которой взаимодействует первая. В выражение (1) введены факторы n_r/N и $n_{r'}/N$, определяющие вероятность нахождения второй частицы в состояниях r и r' . В экспериментах ЯМР величина kT обычно значительно превышает разности энергий, поэтому выражение (1) можно линеаризовать. Предварительно, используя условие детального равновесия

$$-n_q^0 n_r^0 G'_{qr, q'r'} + n_{q'}^0 n_{r'}^0 G'_{q'r', qr} = 0,$$

преобразуем выражение (1) к виду

$$\sum_{q', r, r'} (-n_q n_r + n_{q'} n_{r'} n_q^0 n_r^0 / n_{q'}^0 n_{r'}^0) G'_{qr, q'r'} / N. \quad (2)$$

Введем обозначение $n_q = \bar{n}(1 + \varepsilon_q)$, $n_r = \bar{n}(1 + \varepsilon_r)$, где \bar{n} — число частиц в нулевом приближении, равное N , деленному на число состояний; $\varepsilon_q, \varepsilon_r \ll 1$. Скобка в (2) вычисляется в первом приближении по ε , а $G'_{qr, q'r'}$ берется в нулевом приближении, в котором $G'_{qr, q'r'} \approx G'_{q'r', qr}$; нулевое приближение $G'_{qr, q'r'}$ обозначим $G_{qr, q'r'}$. В результате сумма (2) приобретает вид

$$\sum_{q', r, r'} (-f_q - f_r + f_{q'} + f_{r'}) G_{qr, q'r'} (\bar{n}/N), \quad (3)$$

где $f_q = n_q - n_q^0$ и т. д.

Рассмотрим частный случай — систему $A_i X_k$ (спины ядер равны $1/2$; $N/\bar{n} = 2^{i+k}$). Состояния q и r в подробной записи обозначим $q = (Im, I'm')$ и $r = (\bar{I} \bar{m}, \bar{I}' \bar{m}')$. В случае рассматриваемого дипольного взаимодействия возможны четыре варианта состояний q' и r'

$$1) q' = (\tilde{I}m + p, I'm'), r' = (\tilde{I} \bar{m} + \bar{p}, \bar{I}' \bar{m}'); p, \bar{p} = 0, \pm 1.$$

Этот вариант можно назвать А-А связью. Индексы $I'm'$ и $\bar{I}' \bar{m}'$, одинаковые в начальном и конечном состояниях, можно не выписывать

$$G_{Im, \bar{I} \bar{m}; \tilde{I}m+p, \tilde{I}' \bar{m}+\bar{p}}.$$

$$2) q' = (Im, \tilde{I}' m' + p), r' = (\bar{I} \bar{m}, \tilde{I}' \bar{m}' + \bar{p}) \quad (X-X \text{ связь}).$$

$$\text{Вероятность } G_{I'm', \bar{I}' \bar{m}'; \tilde{I}' m'+p, \tilde{I}' \bar{m}'+\bar{p}}.$$

$$3) q' = (\tilde{I}m + p, I'm'), r' = (\bar{I} \bar{m}, \tilde{I}' \bar{m}' + \bar{p}) \quad (A-X \text{ связь}).$$

$$G_{Im, \bar{I}' \bar{m}'; \tilde{I}m+p, \tilde{I}' \bar{m}'+\bar{p}}.$$

$$4) q' = (Im, \tilde{I}'m' + p), r' = (\tilde{I} \bar{m} + \bar{p}, \bar{I}' \bar{m}') \quad (X-A \text{ связь})$$

$$G_{I'm', \bar{I} \bar{m}; \tilde{I}'m'+p, \tilde{I} \bar{m}+\bar{p}}.$$

Используя эти варианты в сумме (3), можно в каждом конкретном случае рассчитать соответствующие вклады в парциальный эффект Оверхаузера.

В заключение раздела приведем релаксационные члены уравнений для M^A и M^X , характеризующие интегральный эффект Оверхаузера. Релаксационные члены могут быть получены применением к выражению (3) операций $\sum_{Im, I'm'}$ и $\sum_{Im, I'm'}$ (см. [1]). Методика расчета сумм та же, что и для случая внутримолекулярной релаксации [1]. Опуская эти расчеты, приведем результаты. Релаксационный член, соответствующий межмолекулярной релаксации, для намагниченности M^A имеет вид

$$(M_0^A - M^A)/T_A + (M_0^X - M^X)/T_{AX}, \quad (4)$$

$$1/T_A = 1/T_A^{(1)} + 1/T_A^{(2)}, \quad (5)$$

$$1/T_A^{(1)} = \frac{1}{2} \alpha^2 \sum_{n'} [K_{nn'}^{(1)}(\omega) + K_{nn'}^{(2)}(2\omega)], \quad (6)$$

$$1/T_A^{(2)} = \frac{1}{36} \beta^2 \sum_{n'} [K_{nn'}^{(0)}(\omega - \omega') + 18 K_{nn'}^{(1)}(\omega) + 9 K_{nn'}^{(2)}(\omega + \omega')], \quad (7)$$

$$1/T_{AX} = \frac{1}{36} \beta^2 (\gamma/\gamma') \sum_n [9 K_{nn}^{(0)}(\omega + \omega') - K_{nn}^{(0)}(\omega - \omega')]. \quad (8)$$

При выводе было использовано тождество $\sum_{Im, I'm'} 1 = 2^{i+k}$. $K^{(0)}$, $K^{(1)}$, $K^{(2)}$ являются обобщением функций $J^{(0)}$, $J^{(1)}$, $J^{(2)}$ [1] на случай межмолекулярной релаксации. В выражении (6) n и n' относятся к ядрам A ; в (7) и (8) n относится к ядрам A , n' — к ядрам X . $T_A^{(1)}$ возникает за счет варианта 1, $T_A^{(2)}$ и T_{AX} — за счет варианта 3, вклады от вариантов 2 и 4 равны нулю. Релаксационные члены, входящие в уравнение для M^X , нетрудно написать по аналогии. Из приведенных формул следует, что релаксационные члены для межмолекулярной релаксации совпадают по структуре с релаксационными членами для внутримолекулярной релаксации (этот вывод, разумеется, относится к интегральному эффекту.) Вклады от взаимодействий различных ядер являются аддитивными. Этот результат не является заведомо очевидным, так как при выводе существенно использовалось то обстоятельство, что ядра связаны между собой скалярной спин-спиновой связью.

Парциальный эффект Оверхаузера в системе A_3X при наличии внутримолекулярной $A-X$ релаксации

В статье [1] был проведен расчет парциального эффекта при условии независимой релаксации в каждой группе эквивалентных ядер. В данном разделе на примере системы A_3X выясняется, какие трудности могут

возникнуть при анализе результатов эксперимента в случае релаксационной связи между неэквивалентными ядрами. Как отмечалось [1], общие формулы для этого случая вряд ли могут быть выведены и поэтому для каждого варианта необходимо предварительно рассчитать вероятности релаксационных переходов, вводя для характеристики состояний соответствующие векторы состояний, характеризуемые определенными значениями спинов I_A и I_X и их проекций.

Векторы состояния системы A_3X обозначим $|i, \alpha\rangle = |i\rangle|\alpha\rangle$, $|i, \beta\rangle = |i\rangle|\beta\rangle$; $i=1, 2, \dots, 6$. α и β в данном разделе обозначают проекции спина $1/2$ и $-1/2$. $|i\rangle$ — обозначение для векторов состояния подсистемы A_3 $|I_A m_A\rangle$:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle, \quad |2\rangle = \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \quad |3\rangle = \left| \frac{3}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad |4\rangle = \left| \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle, \\ |5\rangle &= c_1 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + c_2 \left| \frac{1'}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \quad |6\rangle = c_1 \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle + \\ &+ c_2 \left| \frac{1'}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

При этом

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle &= |\alpha\alpha\alpha\rangle, \quad \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle), \\ \left| \frac{3}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle), \quad \left| \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle = |\beta\beta\beta\rangle, \\ \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\alpha\rangle - |\beta\alpha\alpha\rangle), \quad \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\beta\rangle - |\beta\alpha\beta\rangle), \\ \left| \frac{1'}{2} \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2|\alpha\alpha\beta\rangle - |\alpha\beta\alpha\rangle - |\beta\alpha\alpha\rangle), \\ \left| \frac{1'}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle - 2|\beta\beta\alpha\rangle). \end{aligned} \quad (10)$$

Отметим, что векторы вида (10) для произвольного числа частиц проще всего можно получить с помощью разложения Клебша — Гордана, последовательно присоединяя к системе по одному спину. $|5\rangle$ и $|6\rangle$ являются суперпозициями двух состояний, относящихся к одному и тому же значению энергии. Вероятности переходов, рассчитанные с этими суперпозициями, не зависят от коэффициентов c_1 и c_2 .

Не приводя подробностей расчетов, выпишем значения вероятностей дипольных переходов (см. обозначения в [1]). Эти вероятности удобно записать в виде матриц:

$$(D_{ii'}) = \kappa \begin{pmatrix} & 4 & 4 & 0 & 1 & 4 \\ 4 & & 0 & 4 & 2 & 3 \\ 4 & 0 & & 4 & 3 & 2 \\ 0 & 4 & 4 & & 4 & 1 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & & 0 \\ 4 & 3 & 2 & 1 & 0 & \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$(R_{i\alpha, i'\alpha}) = (R_{i\beta, i'\beta}) = \lambda \begin{pmatrix} & 3 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 3 & & 4 & 0 & 8/3 & 1 \\ 0 & 4 & & 3 & 1 & 8/3 \\ 0 & 0 & 3 & & 0 & 3 \\ 3 & 8/3 & 1 & 0 & & 3 \\ 0 & 1 & 8/3 & 3 & 3 & \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$(R_{i\alpha, i'\beta}) = \lambda \begin{pmatrix} 9 & 12 & 0 & 0 & 12 & 0 \\ 2 & 1 & 16 & 0 & 4 & 4 \\ 0 & 8/3 & 1 & 12 & 2/3 & 4 \\ 0 & 0 & 2 & 9 & 0 & 2 \\ 2 & 4 & 4 & 0 & 3 & 12 \\ 0 & 2/3 & 4 & 12 & 2 & 3 \end{pmatrix}, \quad R_{i\beta, i'\alpha} = R_{i'\alpha, i\beta}. \quad (13)$$

Матрицы (11) и (12) по определению не содержат диагональных элементов. Коэффициенты при матрицах равны

$$\kappa = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar \right)^2 J^{(1)}, \quad \lambda = \frac{1}{12} \left(\frac{3}{2} \gamma \gamma' \hbar \right)^2 J'^{(1)}, \quad (14)$$

$J^{(1)}$ относится к связи между эквивалентными ядрами, $J'^{(1)}$ — между неэквивалентными ядрами. При расчете учитывались соотношения

$$J^{(0)} : J^{(1)} : J^{(2)} = J'^{(0)} : J'^{(1)} : J'^{(2)} = 6 : 1 : 4$$

(см., например, [7] стр. 273).

С помощью матриц (11—13) можно рассчитать населенности энергетических уровней при тех или иных дополнительных предположениях. Мы не даем подобных расчетов, поскольку в данном случае нашей целью является обсуждение общей методики. Если, например, накачка дается с насыщением на одной из двух частот подспектра A_3 , то задача сводится к вычислению шести значений населенности. Если при этом играет роль только дипольная релаксация (т. е. можно ограничиться матрицами D и R), то выражения для населенности, а следовательно, и для интенсивностей линий подспектра X будут выражены через отношения полиномов шестой степени от κ и λ , которые можно привести к отношениям полиномов шестой степени от одного параметра κ/λ . Из сравнения с экспериментом можно определить значение κ/λ и проверить соотношения между интенсивностями наблюдаемых четырех линий. Это можно сделать, например, построив графическую зависимость четырех теоретических интенсивностей от κ/λ . Аналогичным образом можно поступить и в случае более сложных спектров $A_n X$. Однако задача усложняется, если требуется учесть не только дипольный, но и другие механизмы релаксации, например, взаимодействие с флуктуирующим полем. При этом сам расчет не представит каких-либо принципиальных затруднений, но результат будет зависеть уже от двух параметров, определение которых из сравнения с экспериментом может оказаться трудной задачей. Число параметров еще более возрастает, если накачка дается не с насыщением, а также в случаях спектров $A_i X_k$ ($k > 1$), когда требуется учесть дипольное взаимодействие между ядрами X . Кроме того, результат может зависеть и от параметров корреляции полей, действующих на ядра X (см. [1]). Таким образом, предпочтительными являются варианты, в которых преобладает лишь один тип релаксации, а накачка дается с насыщением. Наиболее оптимальный в этом отношении случай был рассчитан в статье [1].

В заключение автор выражает благодарность Ю. С. Константинову за полезные обсуждения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов В. С. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 5, 106, 1969.
2. Kaiser R. J. Chem. Phys., 42, 1838, 1965.
3. Поляков А. И., Яковлев Г. И. ЖЭТФ, 49, 760, 1965.
4. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. Phys. Rev., 73, 679, 1948.
5. Masker E. L., Maclean M. J. Chem. Phys., 42, 4254, 1965.
6. Hoffman R. A., Forsen S. J. Chem. Phys., 45, 2049, 1966.
7. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963.

Поступила в редакцию
13.10 1969 г.

Кафедра
радиотехники
