EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 26. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1977, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 26
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1977, № 1

УДК 538.69 : 539.143.4

Э. КУНДЛА

О ФУРЬЕ-СПЕКТРАХ ЯМР ЖИДКОСТЕЙ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ СПИН-ЛОКИНГ

Времена поперечной релаксации отдельных спектральных линий в сложном спектре ЯМР могут быть определены из реакции спин-системы на последовательность импульсов Карра—Парселла [1,2]. Для этой же цели используют и т. н. эксперименты спин-локинг [3]. Последние позволяют определять также скорости химического обмена [4,5], различия в химическом сдвиге и во времени жизни обменивающихся ядер в разных положениях [6] и константы спин-спиновой связи между резонансным и быстро релаксирующим нерезонансным ядрами [7].

Подготовка состояния спин-системы к спин-локингу может осуществляться двумя способами: применением адиабатического полупрохождения [4,5,8] или применением 90-градусного импульса [3,9]. При интерпретации результатов эксперимента, как правило, предполагается экспоненциальное уменьшение намагниченности с постоянной времени $T_{1\rho}$ во время спин-локинга. Во многих случаях $T_{1\rho}$ принимается равным T_2.

В настоящей статье на основе кинетического уравнения Вангснесса—Блоха—Редфильда (ВБР) теоретически изучаются спектры жидкостей в экспериментах спин-локинг. Применением метода суперооператоров [10] получено формальное решение проблемы в случае импульсной подготовки состояния спин-системы. Выведенные общие формулы используются для изучения зависимости амплитуд спектральных линий от длительности спин-локинга в системе AX с внутримолекулярным диполь-дипольным механизмом релаксации. Анализируются два варианта эксперимента спин-локинг: 1) ВЧ поле действует непосредственно на переходы обоих ядер и 2) ВЧ поле действует непосредственно на переходы только одного ядра.

1. Описание эксперимента и определение состояния спин-системы

Рассматриваемый эксперимент проводится по следующей схеме: в момент $t=0$ спин-система, находящаяся при равновесной поляризации в постоянном магнитном поле (z-направление), подвергается воздействию ВЧ импульса продолжительностью τ с вектором $\mathbf{H}_1$, направленным по оси x. В момент окончания первого импульса на спин-систему накладывается второй ВЧ импульс продолжительностью T с вектором $\mathbf{H}_2$, направленным по оси y (спин-локинг). Частотный спектр получается Фурье-преобразованием напряжения, индуцируемого ядерной намагниченностью в приемной катушке после окончания второго импульса. В это время спин-система находится в постоянном магнитном поле, а приемная катушка идет по оси y. Следовательно, для определения параметров наблюдаемого спектра необходимо знать изменение состояния спин-системы во времени с момента окончания второго импульса.

Для описания состояния спин-системы используется, как обычно, оператор плотности $\sigma(t)$ и предполагается, что равновесное состояние в постоянном магнитном поле описывается оператором σ_0 в высокотемпературном приближении [10]. Девиация χ оператора плотности σ от равновесного σ_0 определяется из кинетического уравнения ВБР, преобразованного во вращающиеся с частотой ВЧ полей ω_1 координаты. Величины во вращающейся координатной системе отмечаются индексом T.

Во время регистрации сигнала, т. е. с момента окончания второго импульса, изменение девиации χ_T подчиняется уравнению

$$\dot{\chi}_T = -(\mathrm{i}\mathfrak{L}_0 - \mathfrak{R})\chi_T. \tag{1}$$

Здесь ее начальным состоянием является, естественно, состояние спин-системы в момент окончания второго импульса. Во время воздействия второго импульса девиация изменяется согласно уравнению

$$\dot{\chi}_T = -(\mathrm{i}\mathfrak{L}_2 - \mathfrak{R})\chi_T - \mathrm{i}\mathfrak{L}_2\sigma_0, \tag{2}$$

где ее начальным значением является девиация в момент окончания первого импульса. Изменение девиации во время воздействия первого импульса описывается уравнением

$$\dot{\chi}_T = -\mathrm{i}\mathfrak{L}_1\chi_T - \mathrm{i}\mathfrak{L}_1\sigma_0, \tag{3}$$

при этом ее начальным состоянием служит равновесное состояние σ_0 в постоянном магнитном поле.

Супероператоры $\mathfrak{L}_k$ в уравнениях (1)—(3) учитывают влияние внешних магнитных полей на состояние спин-системы

$$\mathfrak{L}_k\mathbf{Q} = [\mathbf{H}_T + \mathbf{H}_{kT}, \mathbf{Q}], \quad k=0,\ 1,\ 2. \tag{4}$$

Здесь

$$\mathbf{H}_T = \mathbf{H}_0 + \omega_1 \sum_i \mathbf{I}_z(i), \tag{5}$$

$$\mathbf{H}_{kT} = \sum_i h_{ki}[\delta_{k1}\mathbf{I}_x(i) + \delta_{k2}\mathbf{I}_y(i)], \tag{6}$$

$$h_{ki} = -\gamma_i H_k, \tag{7}$$

$\mathbf{H}_0$ — гамильтониан спин-системы в постоянном магнитном поле, H_k ($k = 1,\ 2$) — амплитуды ВЧ полей первого и второго импульсов, а $\mathbf{I}(i)$ и γ_i имеют общепринятый смысл. Влияние релаксационных процессов учитывается супероператором $\mathfrak{R}$, компонентами которого являются редфильдовские релаксационные коэффициенты $\mathfrak{R}_{abcd}$ [11]. В условиях сильного сужения значения релаксационных коэффициентов в лабораторной и во вращающейся системах координат совпадают [12].

Использование кинетического уравнения в форме (3) оправдано только тогда, когда изменение состояния спин-системы во время воздействия первого импульса обусловлено влиянием в основном внешних полей. Релаксационными процессами можно пренебречь при выполнении условия

$$|h_{1i}|,\quad \frac{1}{\tau} \gg |\mathfrak{R}_{abcd}|. \tag{8}$$

Формальное решение уравнений (1)—(3) приводит к следующей зависимости состояния спин-системы от времени в интервале регистрации:

$$\chi_T(t) = e^{-t(i\mathfrak{L}_0 - \mathfrak{R})}\chi_T^{(0)}, \qquad t \geqslant 0. \tag{9}$$

В последнем соотношении за начало отсчета времени выбран момент конца спин-локинга, $\chi_T^{(0)}$ — значение девиации в этот момент

$$\chi_T^{(0)} = \{e^{-T(i\mathfrak{L}_2 - \mathfrak{R})}[e^{-i\tau\mathfrak{L}_1} + (i\mathfrak{L}_2 - \mathfrak{R})^{-1} i\mathfrak{L}_2 - \mathcal{E}] - (i\mathfrak{L}_2 - \mathfrak{R})^{-1} i\mathfrak{L}_2\}\sigma_0, \tag{10}$$

а $\mathcal{E}$ является единичным супероператором.

Выражения (9) и (10) вместе с σ_0 определяют состояние спин-системы и позволяют тем самым, в принципе, вычислять наблюдаемый частотный спектр.

2. О частотном спектре

В рассматриваемом эксперименте наблюдаемый частотный спектр $S(\omega)$ получается Фурье-преобразованием сигнала, индуцируемого в приемной катушке, направленной по оси y лабораторной системы координат. Используя т. н. диагональный базис $|k>, |l>, \ldots$ [10]

$$[-i(\mathfrak{L}_0 - \omega_1\mathcal{E}) + \mathfrak{R}]_{klmn} = (r_{kl} + i\Omega_{kl})\,\delta_{km}\delta_{ln} \tag{11}$$

и определенный выше оператор плотности, можно представить частотный спектр в виде суперпозиции линий лоренцевой формы

$$S(\omega) \sim$$

$$\sim -\sum_{k,l} I_{kl}\left\{\frac{r_{kl}}{r_{kl}^2 + (\Omega_{kl} - \omega)^2}\cos(\varphi_{kl} + \varphi) - \frac{\Omega_{kl} - \omega}{r_{kl}^2 + (\Omega_{kl} - \omega)^2}\sin(\varphi_{kl} + \varphi)\right\} -$$

$$-i\sum_{k,l} I_{kl}\left\{\frac{\Omega_{kl} - \omega}{r_{kl}^2 + (\Omega_{kl} - \omega)^2}\cos(\varphi_{kl} + \varphi) + \frac{r_{kl}}{r_{kl}^2 + (\Omega_{kl} - \omega)^2}\sin(\varphi_{kl} + \varphi)\right\}. \tag{12}$$

Здесь

$$I_{kl} = \{[r_{kl}\,\mathrm{Re}\,(\mathbf{F}_{-lk}\chi_{T\,kl}^{(0)}) - \Omega_{kl}\,\mathrm{Im}\,(\mathbf{F}_{-lk}\chi_{T\,kl}^{(0)})]^2 +$$

$$+ [r_{kl}\,\mathrm{Im}\,(\mathbf{F}_{-lk}\chi_{T\,kl}^{(0)}) + \Omega_{kl}\,\mathrm{Re}\,(\mathbf{F}_{-lk}\chi_{T\,kl}^{(0)})]^2\}^{1/2}, \tag{13}$$

$$\varphi_{kl} = \arctan\frac{r_{kl}\,\mathrm{Re}\,(\mathbf{F}_{-lk}\chi_{T\,kl}^{(0)}) - \Omega_{kl}\,\mathrm{Im}\,(\mathbf{F}_{-lk}\chi_{T\,kl}^{(0)})}{r_{kl}\,\mathrm{Im}\,(\mathbf{F}_{-lk}\chi_{T\,kl}^{(0)}) + \Omega_{kl}\,\mathrm{Re}\,(\mathbf{F}_{-lk}\chi_{T\,kl}^{(0)})}, \tag{14}$$

$$\mathbf{F}_{\pm} = \sum_i \gamma_i \mathbf{I}_{\pm}(i). \tag{15}$$

Следовательно, каждой паре уровней диагонального базиса, в общем, соответствует в спектре один элемент, который является суммой лоренцевых поглощенноподобного и дисперсионноподобного слагаемых. Действительное число элементов в спектре определяется числом ненулевых элементов оператора $\mathbf{F}_-$ в диагональном базисе. Изменением фазы φ любую линию в спектре можно преобразовать к виду чистой линии поглощения или дисперсии. В случае определенного значения φ только одна линия имеет правильную форму.

Если постоянное магнитное поле достаточно сильно и спектр собственных значений $\mathbf{H}_0$ лишен близких уровней, то в первом приближении диагональный базис будет совпадать с базисом из собственных функций $\mathbf{H}_0$ (a-базисом) [10], т. е. мы можем записать

$$r_{kl}=\mathfrak{R}_{abab}=-\frac{1}{T_{2ab}}, \tag{16}$$

$$\Omega_{kl}=\omega_{ab}. \tag{17}$$

В этом случае число линий в спектре, а также положение их центров и естественные ширины совпадают с таковыми спектра медленного прохождения со слабым ВЧ полем. Вместе с тем интенсивности и амплитуды линий в спектре спин-локинга сложным образом зависят от параметров обоих импульсов, от параметров спин-системы и от механизма релаксации. Для определения амплитуд (и интенсивностей) линий требуется вычисление девиации $\chi_T^{(0)}$ из уравнения (10). Это вычисление намного упрощается, если оправдано приближение

$$(\mathrm{i}\mathfrak{L}_2-\mathfrak{R})^{-1}\mathrm{i}\mathfrak{L}_2=\mathscr{E}, \tag{18}$$

что приводит к выражению

$$\chi_T^0=[\mathrm{e}^{-T(\mathrm{i}\mathfrak{L}_2-\mathfrak{R})}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau\mathfrak{L}_1}-\mathscr{E}]\sigma_0. \tag{19}$$

3. Система *AX*

В случае использования эксперимента спин-локинг для измерения времен релаксации необходимо теоретически предсказать, как зависят амплитуды спектральных линий от длительности интервала спин-локинга (от остальных параметров импульсов) и от релаксационных параметров. На основе выражений (12), (13) и (10) или (19) трудно установить характер этой зависимости. Во всяком случае нет никаких оснований считать ее простой.

Рассмотрим эту зависимость для системы *AX* с учетом лишь механизма внутримолекулярной диполь-дипольной релаксации. Анализ проведем аналогично изучению системы *AX* в [13], т. е. будем считать, что a-базис — диагональный. Матричные элементы операторов в этом базисе обозначаются как $Q_{a,b}$, где $a, b = 1, 2, 3, 4$ соответствуют мультипликативным собственным функциям $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$ и $|\beta\beta\rangle$. В [13] показано, что амплитуды спектральных линий зависят от следующих матричных элементов девиационного оператора: $\chi^{(0)}_{T1,3}$, $\chi^{(0)}_{T2,4}$ (A-линии) и $\chi^{(0)}_{T1,2}$, $\chi^{(0)}_{T3,4}$ (X-линии). На основе (16) и (17) в выражениях (13) и (14) будем пренебрегать членами, пропорциональными $\mathfrak{R}_{abcd}$. Оператор $\chi_T^{(0)}$ определим путем разложения операторов и супероператоров по т. н. симметричному базису [13], а в целях сокращения выкладок воспользуемся выражением (19). (Необходимые элементы $\chi_T^{(0)}$ в a-базисе выражены через элементы $\chi_T^{(0)}$ симметричного базиса в [13].) При этом необходимо знание матриц супероператоров $\mathrm{e}^{\alpha\mathfrak{K}}$ ($\mathfrak{K}=\mathrm{i}\mathfrak{L}_2-\mathfrak{R}$, $\mathrm{i}\mathfrak{L}_1$). Матрица супероператора $\mathfrak{R}$ (и оператора σ_0) в симметричном базисе приведена в [13], а матрицы $\mathfrak{L}_1$ и $\mathfrak{L}_2$ нетрудно установить с помощью определений (4) (см. приложение). Для избежания трудностей, связанных с нахождением суммы бесконечного ряда каждого матричного элемента $\mathrm{e}^{\alpha\mathfrak{K}}$ путем прямого применения матриц $\mathfrak{L}_1$, $\mathfrak{L}_2$ и $\mathfrak{R}$, матрицу $\mathrm{e}^{\alpha\mathfrak{K}}$ будем определять через диагональную в симметричном базисе матрицу $\mathfrak{K}_{\mathfrak{D}}$ [13]. В настоящей статье из-за отсутствия точного диагонализирующего преобразования $\mathfrak{D}, \mathfrak{D}^{-1}$ использованы приближенные значения $\mathfrak{K}_{\mathfrak{D}}$, $\mathfrak{D}$ и $\mathfrak{D}^{-1}$. Поскольку последние зависят и от соотношений между величинами в $\mathfrak{K}$, следует рассмотреть разные варианты эксперимента.

Неселективный спин-локинг. Пусть оба импульса неселективны в смысле

$$|h_{ki}| \gg |\delta_i|,\ |I|,\ \left|\frac{1}{T_n}\right|, \quad k=1,2;\ i=A,X;\ n=1,\ 2,\ \ldots,\ 5. \tag{20}$$

Здесь приближенное значение $\mathfrak{L}_{1\mathfrak{D}}$ определяется по аналогии с соответствующим значением в [13]: во-первых, диагонализируем $\mathfrak{L}_1$ относительно h_{1i} и на основе (20) пренебрегаем недиагональными элементами в местах, где разность диагональных элементов порядка $|h_{ki}|$. Во-вторых, диагонализируем полученную приближенную матрицу и используем ее для получения приближенной матрицы $\exp(-i\tau\mathfrak{L}_1)$. Интересно отметить, что вследствие приближения отпадает зависимость $\exp(-i\tau\mathfrak{L}_1)$ от δ_i.

Процедура получения приближенной матрицы $\exp[-T(i\mathfrak{L}_2-\mathfrak{R})]$ отличается от описанной выше незначительно. Сначала симметризуем матрицу $i\mathfrak{L}_2-\mathfrak{R}$, затем диагонализируем ее относительно h_{2i} и на основе (20) проводим первое приближение. Далее, полученную матрицу диагонализируем относительно I и проводим второе приближение — пренебрегаем недиагональными элементами (величина их порядка $|1/T_n|$) в местах, где разность диагональных элементов порядка l_2,

$$l_k=\frac{1}{2}\sqrt{(h_{kA}-h_{kX})^2+\frac{1}{4}I^2}, \quad k=1,\ 2. \tag{21}$$

Второе приближение гарантируется хорошей разрешенностью линий в спектре системы AX. Наконец, диагонализируем оставшуюся матрицу и с ее помощью определяем приближенное значение $\exp[-T(i\mathfrak{L}_2-\mathfrak{R})]$. При этом $\mathfrak{D}$ и $\mathfrak{D}^{-1}$ содержат четыре различных преобразования. Здесь также отпадает зависимость от δ_i.

Оказывается, что амплитуды (и фазы) наблюдаемых спектральных линий сложным образом зависят от длительности интервала T. Эта зависимость различна для разных линий и содержит, наряду с параметрами обоих импульсов, все релаксационные коэффициенты $1/T_n$.

Если первый импульс 90-градусный,

$$\gamma=\tau_1 h_1=\pi/2; \quad h_k=\frac{1}{2}(h_{kA}+h_{kX}), \quad k=1,\ 2, \tag{22}$$

то амплитуды всех линий зависят от интервала спин-локинга T экспоненциально с постоянной времени

$$\frac{1}{T_2}\left(\frac{1}{T_2}=-\mathfrak{R}_{1212}=-\mathfrak{R}_{1313}=-\mathfrak{R}_{2424}=-\mathfrak{R}_{3434}\right),\ \text{т. е.}$$

$$I_{ab}(T)\sim e^{-\frac{1}{T_2}T}. \tag{23}$$

Отметим, что для выполнения (23) наряду с (22) должны выполняться следующие три условия:

$$\frac{1}{\tau}\gg|l_1|; \quad |h_{kA}-h_{kX}|\ll\left|\frac{1}{2}I\right|, \quad k=1,\ 2. \tag{24}$$

Если первый импульс не является 90-градусным, имеем

$$I_{ab}(T)\sim e^{-\frac{1}{T_2}T}\left[\sin^2\gamma+e^{-\Theta_1 T}\sin h_2T\,(e^{-\Theta_1 T}\sin h_2T\cos^2\gamma\mp\right.$$

$$\mp \sin l_2T \sin 2\gamma)]^{1/2}, \tag{25}$$

$$\varphi_{ab} = \arctan\left[-\frac{\sin\gamma \mp e^{-\Theta_1 T}\sin h_2T \sin l_2T\cos\gamma}{e^{-\Theta_1 T}\sin h_2T\cos l_2T\cos\gamma}\right]. \tag{26}$$

Здесь верхние знаки относятся к случаю $a=1$ и

$$\Theta_1 = \frac{7}{34}\frac{1}{T_2}. \tag{27}$$

Если первый импульс мало отличается от 90-градусного,

$$\gamma = \frac{\pi}{2} + \alpha, \qquad |\alpha| \ll 1$$

и учитывается только первое приближение по α, то

$$I_{ab}(T) \sim e^{-\frac{1}{T_2}T} \quad (1 \pm e^{-\Theta_1 T}\alpha \sin h_2T \sin l_2T). \tag{28}$$

С е л е к т и в н ы й с п и н - л о к и н г. Рассмотрим эксперимент, в котором второй импульс непосредственно воздействует на переходы только ядра X,

$$|\delta_A| \gg |h_{2i}| \gg |\delta_X|, \ |l|, \ \left|\frac{1}{T_n}\right|, \ i=A, X; \quad n=1, 2, \ldots, 5. \tag{29}$$

Приближенная матрица $\exp[-T(i\mathfrak{L}_2 - \mathfrak{R})]$ определяется аналогично предыдущему случаю. После симметризации $i\mathfrak{L}_2 - \mathfrak{R}$ диагонализируем ее относительно δ_A и проводим первое приближение. На этом этапе отпадает зависимость от h_{2A}. Полученную матрицу диагонализируем относительно h_{2X} и проводим второе приближение. В результате этого отпадает зависимость приближенного $\exp[-T(i\mathfrak{L}_2 - \mathfrak{R})]$ от δ_X, l и $1/T_4$.

В принципе первый импульс может быть и неселективным, т. е. может удовлетворяться условие (20). В этом случае матрица $\exp(-i\tau\mathfrak{L}_1)$, будет, естественно, совпадать с матрицей, определенной выше. Селективный подготовительный импульс удовлетворяет условию типа (29) и потому определение матрицы, описывающей его влияние на состояние спин-системы, аналогично использованному при определении матрицы $\exp[-T(i\mathfrak{L}_2 - \mathfrak{R})]$.

Оба способа подготовки спин-системы к спин-локингу различаются лишь тем, что при использовании первого в спектре могут появиться наряду с X-линиями еще две A-линии, а при использовании второго — нет. Для X-линии в обоих случаях получается

$$I_{ab}(T) \sim e^{-\frac{1}{T_2}T} \quad [\sin^2\gamma + e^{-2\Theta_2 T}\sin^2 h_{2X}T\cos^2\gamma]^{1/2}, \tag{30}$$

$$\varphi_{ab} = \arctan\left(-\frac{\sin\gamma}{e^{-\Theta_2 T}\sin h_{2X}T\cos\gamma}\right), \tag{31}$$

где

$$\Theta_2 = \frac{3}{34}\frac{1}{T_2}. \tag{32}$$

При точном 90-градусном первом импульсе X-линии зависят от интервала T экспоненциально. Зависимость экспоненциальна также в первом приближении по α при малом отклонении от 90°.

Заключение

Теоретически изучены Фурье-спектры жидкостей в экспериментах спин-локинг в случае импульсной подготовки состояния спин-системы.

Выяснено, что при достаточно сильном постоянном магнитном поле центры и параметры полуширины линий в спектрах спин-локинг совпадают с соответствующими величинами в спектре медленного прохождения при условии отсутствия перекрывания линий в последнем. Линии спектра спин-локинг являются суммами лоренцевых поглощенноподобных и дисперсионноподобных компонентов. Изменением фазы только одна линия может быть приведена к чистой форме поглощения или дисперсии одновременно.

Формулы (10) и (13) не позволяют, в общем, предполагать простую экспоненциальную зависимость амплитуд спектральных линий от длительности интервала спин-локинг. Все же в системе AX с внутримолекулярным диполь-дипольным механизмом релаксации эта зависимость экспоненциальна, если только подготовительный импульс является 90-градусным. В противном случае вышеотмеченная зависимость содержит один или два гармонически модулированных экспоненциальных члена, временная константа которых отличается от $1/T_2$ в пределах 10—20%.

Алгебраическое определение зависимости амплитуд линий от длительности интервала спин-локинг из основных выражений (10) и (13) связано с трудоемкими вычислениями и нет уверенности в том, что оно вообще выполнимо без привлечения многократных приближений.

Приложение

1. Матричные элементы супероператора $\mathfrak{L}_1$ в симметричном базисе:

$$\mathfrak{L}_{1kl}=\mathfrak{L}_{1lk},$$

$$\mathfrak{L}_{1kl}=\begin{cases} -h_{1A}, & (k,l)=(1,3), \quad (5,8), \quad (7,11), \quad (10,12). \\ \delta_A, & (k,l)=(2,3), \quad (4,5), \quad (6,7), \quad (9,10). \\ \frac{1}{2}I, & (k,l)=(2,5), \quad (3,4), \quad (11,14), \quad (12,13). \\ \delta_X, & (k,l)=(6,9), \quad (7,10), \quad (11,12), \quad (13,14). \\ -h_{1X}, & (k,l)=(4,6), \quad (5,7), \quad (8,11), \quad (13,15). \\ 0, & \text{в остальных случаях } k\leqslant 1. \end{cases}$$

Здесь

$$I=2\pi J; \qquad \delta_i=\omega_{0i}+\omega_1; \qquad i=A,X.$$

2. Матричные элементы супероператора $\mathfrak{L}_2$ в симметричном базисе. Матрица супероператора $\mathfrak{L}_2$ получается из матрицы $\mathfrak{L}_1$, если в последней принять $h_{1A}=h_{1X}=0$ и прибавить к ней матрицу $\mathfrak{L}_2'$ со следующими ненулевыми элементами:

$$\mathfrak{L}'_{2kl}=\begin{cases} -ih_{2A}, & (k,l)=(1,2). \\ ih_{2A}, & (k,l)=(4,8), \quad (6,11), \quad (9,12). \\ -ih_{2X}, & (k,l)=(4,9), \quad (5,10), \quad (8,12). \\ ih_{2X}, & (k,l)=(14,15). \end{cases}$$

$$\mathfrak{L}'_{2kl}=-\mathfrak{L}'_{2lk}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Vold R. L., J. Chem. Phys., **56**, 3210 (1972).
2. Vold R. L., Vold R. R., Simon H. E., J. Magn. Resonance, **11**, 283 (1973).
3. Solomon I., C. R. Acad. Sci., **248**, 92 (1959).
4. Meiboom S., J. Chem. Phys., **34**, 375 (1961).
5. Sykes B. D., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 949 (1969).
6. Deverell C., Morgan R. E., Strange J. H., Mol. Phys., **18**, 553 (1970).
7. Morgan R. E., Strange J. H., Mol. Phys., **17**, 397 (1969).
8. Neely J. W., Krugh T. R., J. Magn. Resonance, **9**, 84 (1973).
9. Freeman R., Hill H. D. W., J. Chem. Phys., **55**, 1985 (1971).
10. Кундла Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **22**, 267 (1973).
11. Redfield A. G., Advances in Magnetic Resonance, **1**, Academic Press, N. Y., 1966.
12. Nageswara Rao B. D., Phys. Rev., **137**, A467 (1965).
13. Кундла Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **23**, 396 (1974).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/IV 1976

E. KUNDLA

VEDELIKE TMR FOURIER' SPEKTRITEST SPIN-LOCKING-KATSES

On teoreetiliselt uuritud nn. *spin-locking*-katses impulssettevalmistuse puhul saadavaid TMR Fourier' spektreid. Ilmnes, et üldiselt pole spektraaljoonte amplituudide sõltuvus *spin-locking*'i intervallist eksponentsiaalne, küll aga on see nii sisemolekulaarse dipool-dipoolse relaksatsioonimehhanismiga AX-süsteemi puhul, kui ettevalmistav impulss on 90°. Teistsuguse impulsi korral sisaldab see sõltuvus mitu harmooniliselt moduleeritud eksponentsiaalset liiget. Viimaste ajakonstandid erinevad $1/T_2$-st.

E. KUNDLA

ON NMR FOURIER SPECTRA OF LIQUIDS IN SPIN-LOCKING EXPERIMENTS

The NMR Fourier spectra of liquids obtained in the spin-locking experiments with pulse preparing are investigated theoretically.

It appears that the line amplitudes do not depend, in general, on the spin-locking interval exponentially. In the cases of the *AX* system with intramolecular dipole-dipole relaxation mechanism this dependence, however, is exponential only if the preparation pulse is a 90° one. When the preparation pulse is not a 90°-pulse, then the above-mentioned dependence contains several harmonically modulated exponential terms whose time constants differ from $1/T_2$.