

Э. КУНДЛА

УДК 538.69 : 539.143.4

## 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 супероператоров [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 АХ 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  $\tau$  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 намагни-

ченностью 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  $\sigma_0$  в высокотемпературном приближении [10]. Девияция  $\chi$  оператора плотности  $\sigma$  от равновесного  $\sigma_0$  определяется из кинетического уравнения ВБР, преобразованного во вращающиеся с частотой ВЧ поля  $\omega_1$  координаты. Величины во вращающейся координатной системе отмечаются индексом  $T$ .

Во время регистрации сигнала, т. е. с момента окончания второго импульса, изменение девииции  $\chi_T$  подчиняется уравнению

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

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

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

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

$$\dot{\chi}_T = - i\mathcal{L}_1 \chi_T - i\mathcal{L}_1 \sigma_0, \quad (3)$$

при этом ее начальным состоянием служит равновесное состояние  $\sigma_0$  в постоянном магнитном поле.

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

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

Здесь

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

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

$$h_{ki} = -\gamma_i H_k, \quad (7)$$

$\mathbf{H}_0$  — гамильтониан спин-системы в постоянном магнитном поле,  $H_k$  ( $k=1, 2$ ) — амплитуды ВЧ полей первого и второго импульсов, а  $\mathbf{I}(i)$  и  $\gamma_i$  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

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

Формальное решение уравнений (1) — (3) приводит к следующей за-

висимости состояния спин-системы от времени в интервале регистрации:

$$\chi_T(t) = e^{-t(i\Omega_0 - \Re)} \chi_T^{(0)}, \quad t \geq 0. \quad (9)$$

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

$$\chi_T^{(0)} = \{e^{-T(i\Omega_2 - \Re)} [e^{-i\tau\Omega_1} + (i\Omega_2 - \Re)^{-1}i\Omega_2 - \mathcal{E}] - (i\Omega_2 - \Re)^{-1}i\Omega_2\} \sigma_0, \quad (10)$$

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

Выражения (9) и (10) вместе с  $\sigma_0$  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  $|k\rangle, |l\rangle, \dots$  [10]

$$[-i(\Omega_0 - \omega_1 \mathcal{E}) + \Re]_{klmn} = (r_{kl} + i\Omega_{kl}) \delta_{km} \delta_{ln} \quad (11)$$

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

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

Здесь

$$I_{kl} = \{ [r_{kl} \operatorname{Re}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{(0)}) - \Omega_{kl} \operatorname{Im}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{(0)})]^2 + + [r_{kl} \operatorname{Im}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{(0)}) + \Omega_{kl} \operatorname{Re}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{(0)})]^2 \}^{1/2}, \quad (13)$$

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

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

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  $\varphi$  любую линию в спектре можно преобразовать к виду чистой линии поглощения или дисперсии. В случае определенного значения  $\varphi$  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

$$r_{kl} = \Re_{abab} = -\frac{1}{T_{2ab}}, \quad (16)$$

$$\Omega_{kl} = \omega_{ab}. \quad (17)$$

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

$$(i\Omega_2 - \Re)^{-1}i\Omega_2 = \varepsilon, \quad (18)$$

что приводит к выражению

$$\chi_T^0 = [e^{-T(i\Omega_2 - \Re)} e^{-i\tau\Omega_1} - \varepsilon] \sigma_0. \quad (19)$$

### 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:  $\chi_{T1,3}^{(0)}$ ,  $\chi_{T2,4}^{(0)}$

(A-линии) и  $\chi_{T1,2}^{(0)}$ ,  $\chi_{T3,4}^{(0)}$  (X-линии). На основе (16) и (17) в выражениях (13) и (14) будем пренебрегать членами, пропорциональными  $\Re_{abcd}$ . 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  $e^{\alpha\Re}$  ( $\Re = i\Omega_2 - \Re$ ,  $i\Omega_1$ ). Матрица супероператора  $\Re$  (и оператора  $\sigma_0$ ) в симметричном базисе приведена в [13], а матрицы  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  нетрудно установить с помощью определений (4) (см. приложение). Для избежания трудностей, связанных с нахождением суммы бесконечного ряда каждого матричного элемента  $e^{\alpha\Re}$  путем прямого применения матриц  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  и  $\Re$ , матрицу  $e^{\alpha\Re}$  будем определять через диагональную в симметричном базисе матрицу  $\Re_{\mathfrak{D}}$  [13]. В настоящей статье из-за отсутствия точного диагонализующего преобразования  $\mathfrak{D}$ ,  $\mathfrak{D}^{-1}$  использованы приближенные значения  $\Re_{\mathfrak{D}}$ ,  $\mathfrak{D}$  и  $\mathfrak{D}^{-1}$ . Поскольку последние зависят и от соотношений между величинами в  $\Re$ , следует рассмотреть разные варианты эксперимента.

Неселективный спин-локинг. Пусть оба импульса неселективны в смысле

$$|h_{hi}| \gg |\delta_i|, |I|, \left| \frac{1}{T_n} \right|, \quad k=1, 2; i=A, X; n=1, 2, \dots, 5. \quad (20)$$

Здесь приближенное значение  $\mathfrak{L}_{1\mathfrak{D}}$  определяется по аналогии с соответствующим значением в [13]: во-первых, диагоналируем  $\mathfrak{L}_1$  относительно  $h_{1i}$  и на основе (20) пренебрегаем недиагональными элементами в местах, где разность диагональных элементов порядка  $|h_{hi}|$ . Во-вторых, диагоналируем 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  $\delta_i$ .

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 диагоналируем ее относительно  $h_{2i}$  и на основе (20) проводим первое приближение. Далее, полученную матрицу диагоналируем относительно  $I$  и проводим второе приближение — пренебрегаем недиагональными элементами (величина их порядка  $|1/T_n|$ ) в местах, где разность диагональных элементов порядка  $l_2$ ,

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

Второе приближение гарантируется хорошей разрешенностью линий в спектре системы AX. Наконец, диагоналируем 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  $\delta_i$ .

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,

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

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

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

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

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

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

Если первый импульс не является 90-градусным, имеем

$$I_{ab}(T) \sim e^{-\frac{1}{T_2} T} [\sin^2 \gamma + e^{-\theta_1 T} \sin h_2 T (e^{-\theta_2 T} \sin h_2 T \cos^2 \gamma \mp$$

$$\mp \sin l_2 T \sin 2\gamma]^{1/2}, \quad (25)$$

$$\varphi_{ab} = \arctan \left[ - \frac{\sin \gamma \mp e^{-\Theta_1 T} \sin h_2 T \sin l_2 T \cos \gamma}{e^{-\Theta_1 T} \sin h_2 T \cos l_2 T \cos \gamma} \right]. \quad (26)$$

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

$$\Theta_1 = \frac{7}{34} \frac{1}{T_2}. \quad (27)$$

Если первый импульс мало отличается от 90-градусного,

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

и учитывается только первое приближение по  $\alpha$ , то

$$I_{ab}(T) \sim e^{-\frac{1}{T_2} T} (1 \pm e^{-\Theta_1 T} \alpha \sin h_2 T \sin l_2 T). \quad (28)$$

Селективный спин-локинг. Рассмотрим эксперимент, в котором второй импульс непосредственно воздействует на переходы только ядра  $X$ ,

$$|\delta_A| \gg |h_{2i}| \gg |\delta_X|, \quad |I|, \quad \left| \frac{1}{T_n} \right|, \quad i=A, X; \quad n=1, 2, \dots, 5. \quad (29)$$

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

В принципе первый импульс может быть и неселективным, т. е. может удовлетворяться условие (20). В этом случае матрица  $\exp(-it\mathcal{R}_1)$ , 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  $\exp[-T(i\mathcal{R}_2 - \Re)]$ .

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

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

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

где

$$\Theta_2 = \frac{3}{34} \frac{1}{T_2}. \quad (32)$$

При точном 90-градусном первом импульсе  $X$ -линии зависят от интервала  $T$  экспоненциально. Зависимость экспоненциальна также в первом приближении по  $\alpha$  при малом отклонении от  $90^\circ$ .

### 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 АХ 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:

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

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

Здесь

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

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:

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

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

## 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 saada-  
vaid TMR Fourier' spektreid. Ilmnes, et üldiselt pole spektraaljoonte amplituudide sõltu-  
vus *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 moduleeri-  
tud 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  $1/T_2$ .