

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19  
 ФИЗИКА \* МАТЕМАТИКА. 1970, № 2

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1970.2.12>

Э. КУНДЛА

## О СПЕКТРАХ ЯМР ПРИ НАЛИЧИИ РАВНОЧАСТОТНЫХ ПЕРЕХОДОВ

В работах [1,2] на основании кинетического уравнения спиновой матрицы плотности изучаются спектральные линии монорезонанса. При этом предполагается выполнение условий слабой релаксации для всех энергетических уровней системы, т. е. требуется, чтобы независимый от времени гамильтониан не содержал ни вырожденных энергетических уровней, ни близких по частоте переходов между ними. Ноггл и де Больф [3,4] используют для описания релаксационных явлений в связанных спиновых системах кинетическое уравнение. Результаты их применимы либо в условиях слабой релаксации, либо для специальной формы релаксационной матрицы (при близких переходах  $ij, kl$  должно  $R_{ijkl} \ll R_{ijij}, R_{klkl}$ ).

В настоящей работе предпринята попытка решить кинетическое уравнение с целью описания формы спектральных линий в случае, когда условия слабой релаксации не выполнены. При этом на релаксационную матрицу не накладывается никаких ограничений. Рассматривается линейная реакция системы при наличии двух близких по частоте переходов.

### 1. Кинетическое уравнение

Равновесное состояние спиновой системы в постоянном магнитном поле  $\vec{H}_0$ , направленном по оси  $z$ , при не слишком низких температурах характеризуется матрицей плотности

$$\sigma_0 = \left[ 1 - \frac{H_0}{kT} \right] \frac{1}{N}, \quad (1.1)$$

где  $N$  — число собственных значений гамильтониана  $H_0$ .

$$H_0 = 2\pi \left[ \sum_i \nu_{0i} I_z(i) + \sum_{i < j} J_{ij} \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j) \right], \quad (1.2)$$

$$\nu_{0i} = -\gamma_i H_0 / 2\pi, \quad (1.3)$$

где  $\vec{I}(i)$ ,  $\gamma_i$  — спиновый вектор и гиромагнитное отношение ядра  $i$  соответственно.

Добавление рч поля  $\vec{H}_1$ , вращающегося в плоскости  $xy$ , изменяет состояние спиновой системы

$$\sigma = \sigma_0 + \chi. \quad (1.4)$$

При условии, что время корреляции движения решетки мало (невязкие жидкости),  $\chi$  удовлетворяет кинетическому уравнению [2]

$$\frac{d\chi}{dt} + i[\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t), \chi] = \Gamma(\chi) - i[\mathbf{H}_1(t), \sigma_0]. \quad (1.5)$$

Здесь

$$\mathbf{H}_1(t) = \mathbf{D}_+ e^{i\omega_1 t} + \mathbf{D}_- e^{-i\omega_1 t}, \quad (1.6)$$

$$\mathbf{D}_\pm = \pi \sum_i v_{1i} \mathbf{I}_\pm(i). \quad (1.7)$$

$\Gamma(\chi)$  — полуклассическая релаксационная матрица [5, 6].

В дальнейшем используем представление, в котором  $\mathbf{H}_0$  диагонален,

$$\mathbf{H}_0 |a\rangle = a |a\rangle. \quad (1.8)$$

В представлении (1.8) диагональна и  $\sigma_0$

$$\sigma_{0aa} = P_a^0. \quad (1.9)$$

Стационарное решение уравнения (1.5) будем искать в виде

$$\chi = \sum_k X^k e^{ik\omega_1 t}, \quad k = 0, \pm 1, \dots \quad (1.10)$$

$X^k$  не зависит от времени.

Подставляя (1.10) в (1.5), получаем систему уравнений, из которой можно определить  $X^k$ :

$$\begin{aligned} i(k\omega_1 - \omega_{ab}) X_{ab}^k + \sum_{cc'} R_{abcc'} X_{cc'}^k + i[\mathbf{D}_+, X^{k-1}]_{ab} + i[\mathbf{D}_-, X^{k+1}]_{ab} = \\ = i\delta_{k,1} (P_a^0 - P_b^0) \mathbf{D}_{+ab} + i\delta_{k,-1} (P_a^0 - P_b^0) \mathbf{D}_{-ab}, \end{aligned} \quad (1.11)$$

где

$$\omega_{ab} = b - a. \quad (1.12)$$

Поскольку

$$\omega_1 \gg |R_{abcc'}|, |\gamma H_1|, \quad (1.13)$$

то первый член в (1.11) велик по сравнению с остальными во всех случаях, кроме

$$k\omega_1 - \omega_{ab} \approx 0. \quad (1.14)$$

Поэтому в первом приближении считаем отличными от нуля только те матричные элементы  $X_{ab}^k$ , при которых выполнено условие резонанса (1.14).

В [1, 2] решается уравнение (1.11) при условии отсутствия вырожденных уровней и равночастотных переходов в гамильтониане (1.2), т. е. предполагается, что условия слабой релаксации

$$|\omega_{ab}| \gg |R_{abcc'}|, \quad (1.15)$$

$$|\omega_{ab} - \omega_{cd}| \gg |R_{abcc'}| \quad (1.16)$$

соблюдаются для всего спектра энергетических уровней  $\mathbf{H}_0$ . Однако часты случаи, когда условия (1.15), (1.16) не соблюдаются при определенных уровнях энергии. Мы будем решать уравнение (1.11) в случае, когда в спектре энергетических уровней существуют равночастотные переходы (для облегчения математических выкладок потребуем, чтобы их было два). Введем обозначение:

$$(a - b) - (c - d) = \delta, \quad (1.17)$$

$$|\delta| \approx |R_{abcd}|. \quad (1.18)$$



Два равночастотных перехода могут образовывать три различные конфигурации (рис. 1), обозначенные  $l = 0, l = 1$  и  $l = 2$ . Условие (1.16) не выполняется для уровней  $a, b, c, d$  из (1.17). Если среди  $a, b, c, d$  имеется общий уровень, то в случае  $l = 0$  не выполняется также и (1.15) для уровней  $b, d$  (уровень  $b, d$  является вырожденным).

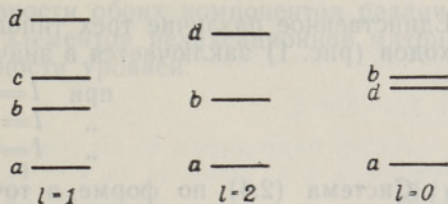


Рис. 1. Различные варианты расположения двух равночастотных переходов на спектре энергетических уровней.

### 2. Линейная реакция

При очень слабом рч поле  $\vec{H}_1$

$$|\gamma H_1| \ll |R_{abcc'}| \tag{2.1}$$

и в уравнении (1.11) можно пренебречь членами  $i[D_{\pm}, X^{k \neq 1}]$  как малыми высшего порядка по сравнению с остальными.

Учитывая (1.13) и (1.14), из (1.11) следует, что отличные от нуля диагональные элементы может иметь только  $X^0$ . Поскольку в системе (1.11) свободные члены отличны от нуля лишь в уравнении  $X^{\pm 1}$ , то резонансное условие первой гармоники всегда должно выполняться. Если частота  $\omega_1$  находится вблизи перехода  $ab$ , так что

$$\omega_1 - \omega_{ab} \approx 0, \tag{2.2}$$

то резонансное условие выполняется и для  $X_{cd}^1$ . Кроме того, в случае  $l = 2$  выполняется резонансное условие для  $X_{ad}^2$ , в случае  $l = 0$  — для  $X_{bd}^0$ . Но так как при (2.1) отсутствует связь между уравнениями  $X^{\pm 1}$  и остальными гармониками, то во всех случаях

$$\begin{aligned} \langle a | X^0 | a \rangle = \langle b | X^0 | d \rangle = 0, \\ \langle a | X^2 | d \rangle = 0 \end{aligned} \tag{2.3}$$

и единственными матрицами, обладающими отличными от нуля элементами, являются  $X^{\pm 1}$ . Таким образом, из (1.11) при линейной реакции получим следующую систему:

$X_{ab}^1$	$X_{gh}^1$	Свободный член
$\frac{1}{T_{2ab}} + i\Delta_1$	$R$	$i\pi_{ab}$
$R$	$\frac{1}{T_{2gh}} + i(\Delta_1 - \delta)$	$i\pi_{gh}$

(2.4)

Здесь

$$\Delta_1 = \omega_1 - \omega_{ab}, \tag{2.5}$$

$$R = R_{abgh} = R_{ghab}, \tag{2.6}$$

$$\pi_{ab} = (P_a^{0'} - P_b^0) D_{+ab}. \tag{2.7}$$

Единственное различие трех типов расположения равночастотных переходов (рис. 1) заключается в значении индексов  $g$  и  $h$ :

$$\begin{array}{lll} \text{при} & l=1 & g \equiv c, \quad h \equiv d; \\ & l=2 & g \equiv b, \quad h \equiv d; \\ & l=0 & g \equiv a, \quad h \equiv d. \end{array}$$

Система (2.4) по форме в точности совпадает с соответствующим уравнением работы [7], в которой рассматривается форма спектральных линий при экспериментах коллапс. Это совпадение не удивительно, так как в обоих случаях в независимом от времени гамильтониане имеем равночастотные переходы. Различие заключается в том, что при коллапсе гамильтониан не зависит от времени во вращающихся координатах и равночастотные переходы вызываются дополнительным радиочастотным возмущением, в то время как в настоящем случае расчеты ведутся в лабораторных координатах и используется только одно рч поле. Этим обусловлено различие в содержании соответствующих коэффициентов в системе (2.4) и в [7]. Кроме того, надо учитывать, что правила отбора операторов  $I_{\pm}$  в нашем случае отличаются от таковых в случае коллапса. Это отличие особенно важно при не очень слабых измерительных полях, когда  $X^2$  обладает отличными от нуля недиагональными элементами.

Уравнения, совпадающие по форме, имеют с математической точки зрения одинаковые решения. Таким образом, решение системы (2.4) получается из решения в [7] при соответствующем изменении смысла содержащихся в нем величин. Поэтому не будем повторять здесь решение [7], а отметим только вытекающие из него выводы.

### 3. Выводы

1. В общем случае сигнал поглощения от части спектра, содержащей равные расстояния (см. 1.18) между энергетическими уровнями, есть не просто сумма двух лоренцевых сигналов поглощения, а состоит из

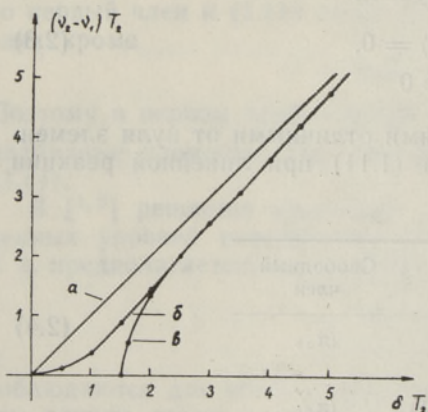


Рис. 2. Зависимость расстояния центров  $(v_2 - v_1)$  двух компонентов сигнала поглощения от  $\delta$ , вычисленная а) по теории «простых линий»;

б) при  $RT_2 = 0,75$  и  $\frac{1}{\tau} T_2 = 0,25$ ;

в) при  $RT_2 = 0,75$  и  $\frac{1}{\tau} T_2 = 0$ .

$$\text{Здесь } \frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_{2ab}} + \frac{1}{T_{2gh}} \right)$$

$$\text{и } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_{2ab}} - \frac{1}{T_{2gh}} \right).$$

двух компонентов, каждый из которых является суммой лоренцевых абсорбционноподобного и дисперсионноподобного слагаемых. Расположение центров (рис. 2) этих слагаемых не определяется только разницей энергетических уровней, как в случае «простых» линий [1, 2]. Полуширины слагаемых зависят, кроме «квазидиагональных» элементов релаксационной матрицы  $R_{abab}$ , еще от «перекрестного» элемента  $R_{abgh}$



и от  $\delta$  (1.17). Интегральные интенсивности обоих компонентов различным образом зависят от нескольких элементов релаксационной матрицы, от  $\delta$  и от двух различий населенности уровней.

2. При выполнении условий

$$\frac{1}{T_{2ab}} = \frac{1}{T_{2gh}}, \quad (3.1)$$

$$D_{+ab} = D_{+gh}, \quad (3.2)$$

по величине  $\delta$  можно выделить две области.

а) Область расщепления, где

$$4R^2 - \delta^2 < 0. \quad (3.3)$$

Здесь сигнал поглощения состоит из двух компонентов, центры которых находятся на расстояниях  $\Delta_1 = \frac{\delta}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 - 4R^2}$  и  $\Delta_1 = \frac{\delta}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 - 4R^2}$ .

Полуширины имеют в обоих компонентах одинаковые значения  $\frac{1}{T_{2ab}}$ .

Интенсивности абсорбционноподобных слагаемых отличаются друг от друга; дисперсионноподобные слагаемые равны по величине и имеют противоположные знаки.

б) Область совпадения, где

$$4R^2 - \delta^2 > 0. \quad (3.4)$$

Здесь центры обоих компонентов совпадают:  $\Delta_1 = 0$ . Полуширины

$\frac{1}{T_{21}} = \frac{1}{T_{2ab}} + \frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - \delta^2}$  и  $\frac{1}{T_{22}} = \frac{1}{T_{2ab}} - \frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - \delta^2}$  и интенсивности

абсорбционноподобных слагаемых отдельных компонентов отличаются. Величины дисперсионноподобных слагаемых, которые пропорциональны разнице  $\pi_{ab} - \pi_{gh}$ , равны. Кроме дисперсионноподобных слагаемых, противоположные знаки имеют и абсорбционноподобные слагаемые.

3. В случае

$$\delta = 0. \quad (3.5)$$

сигнал состоит только из двух лоренцевых сигналов поглощения, центры которых совпадают ( $\Delta_1 = 0$ ), а полуширины  $\frac{1}{T_{21}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_{2ab}} + \frac{1}{T_{2gh}} \right) +$

$+\sqrt{R^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{T_{2ab}} - \frac{1}{T_{2gh}} \right)^2}$  и  $\frac{1}{T_{22}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_{2ab}} + \frac{1}{T_{2gh}} \right) -$

$-\sqrt{R^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{T_{2ab}} - \frac{1}{T_{2gh}} \right)^2}$  и интенсивности отличаются.

4. При одновременном выполнении условий (3.1), (3.2) и (3.5) детектируется лоренцевый сигнал поглощения с полушириной

$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2ab}} + R$ . Интенсивность сигнала равна сумме интенсивностей «простых» линий от переходов  $ab$  и  $gh$ .

5. Если  $R_{abgh} \ll R_{abab}, R_{ghgh}$ , то сигнал есть сумма двух лоренцевых сигналов поглощения с полуширинами  $\frac{1}{T_{2ab}}, \frac{1}{T_{2gh}}$  и центрами в  $\Delta_1 = 0$  и  $\Delta_1 - \delta = 0$ .

Автор благодарен В. Синивеэ и Э. Липпмаа за многочисленные обсуждения и А. Оливсон за корректуру рукописи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bloch F., Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
2. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963.
3. Noggle J. H., J. Chem. Phys., **43**, 3304 (1965).
4. De Wolf M. I., Noggle J. H., J. Molec. Spectrosc., **19**, 112 (1966).
5. Redfield A. G., Advances in Magnetic Resonance, vol. 1, Academic Press, N. Y., 1965.
6. Hubbard P. S., Rev. Mod. Phys., **33**, 249 (1961).
7. Кундла Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **19**, 87 (1970).

Институт кибернетики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
26/V 1969

E. KUNDLA

#### TMR SPEKTRITEST SAMASAGEDUSLIKE ÜLEMINEKUTE OLEMASOLUL

Käsitletakse mono resonantsi spektrijoonte kuju juhul, kui energianivoode süsteemis esineb võrdseid vahesid.

E. KUNDLA

#### ON THE NMR SPECTRUM IN THE PRESENCE OF EQUAL TRANSITIONS

The forms of the spectral lines in the presence of equal transitions are investigated.