EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1972, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1972, № 2

https://doi.org/10.3176/phys.math.1972.2.07

УДК 539.26

В. СИНИВЕЭ

МЕТОД БОКОВОЙ ПОЛОСЫ В СПЕКТРОСКОПИИ МНОГОЧАСТОТНОГО ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

В теории многочастотного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) решаются задачи о движении ядерных спинов в нескольких радиочастотных (РЧ) магнитных полях, перпендикулярных постоянному полю. Однако по техническим соображениям в ранних опытах по двойному резонансу применялось только одно РЧ поле, дополненное НЧ магнитными полями, направленными вдоль постоянного поля [1–3]. Р. Фримэн и Д. Х. Уифен [4] стали фиксировать частоту РЧ поля в нескольких килогерцах от области спектра, а постоянное поле модулировать двумя звуковыми частотами того же диапазона. В результате получались спектры двойного резонанса, совпадающие по виду с теми, которые получаются под действием двух соответствующих РЧ полей. Впоследствии метод Фримэна—Уифена (метод боковой полосы) широко распространился в спектроскопии многочастотного ЯМР.

В настоящей работе теоретически исследуется вопрос об эквивалентности метода боковой полосы и обычной постановки задачи в теории многочастотного ЯМР.

Теория метода модуляции магнитного поля развита на базе феноменологических уравнений Блоха многими авторами (см. обзор в [5]). В частности, случай нескольких частот модуляции рассмотрен в обзоре [6]. Эти результаты, однако, непосредственно не применимы в случае многоспиновых систем. М. Петтиг [7] рассматривал многоспиновые системы на базе уравнения Шредингера для случая одного поля модуляции (монорезонанс). В настоящей работе допускается произвольное (но конечное) число частот модуляции, а вычисления основываются на квантовокинетических уравнениях Редфильда [8].

I. Эквивалентная задача

1. Уравнение Редфильда. Рассмотрим опыт ЯМР, проведенный во внешнем магнитном поле

$$H_z = H_0 + \sum_{\lambda} h_\lambda \cos(\Omega_\lambda t + \varphi_\lambda), \tag{1}$$

$$H_x = 2H_r \cos \omega t. \tag{2}$$

Предполагая, что все ядерные спины исследуемого типа молекул (спиновая система) имеют положительное гиромагнитное отношение γ, учтем в последующем только левовращающуюся компоненту

$$H_{\pm} = H_x \pm iH_y = H_r \exp(\mp i\omega t) \tag{3}$$

линейно поляризованного РЧ поля (2). Предположим также, что спиновая система гомонуклеарная. Декартовы компоненты оператора суммарного спина системы обозначим $\hbar \mathbf{F}_x$, $\hbar \mathbf{F}_y$, $\hbar \mathbf{F}_z$. Соответственно

$$\mathbf{F}_{\pm} = \mathbf{F}_x \pm i\mathbf{F}_y. \tag{4}$$

В теории Редфильда [8] среднее поведение спиновой системы, взаимодействующей с внешним магнитным полем и с классически описываемым окружением (термостатом), описывается оператором плотности σ, удовлетворяющим кинетическому уравнению

$$\frac{d\sigma}{dt} + i[\mathbf{H}, \sigma] = \Gamma(\sigma - \sigma^0). \tag{5}$$

В случае внешнего поля (1), (3) гамильтониан спиновой системы имеет вид

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_r + \sum_{\lambda} \mathbf{H}_{\lambda}, \tag{6}$$

где

$$\mathbf{H}_{\lambda} = -\gamma h_{\lambda} \mathbf{F}_z \cos(\Omega_{\lambda} t + \varphi_{\lambda}), \tag{7}$$

$$\mathbf{H}_r = \mathbf{D}_+ \exp i\omega t + \mathbf{D}_- \exp -i\omega t, \tag{8}$$

$$\mathbf{D}_{\pm} = -\frac{1}{2}\gamma H_r \mathbf{F}_{\pm}. \tag{9}$$

Для дальнейшего существенно, что

$$[\mathbf{H}_0, \mathbf{F}_z] = [\mathbf{H}_{\lambda}, \mathbf{F}_z] = 0. \tag{10}$$

Если решение уравнения (5) найдено, то сигнал, индуцированный в направленной по оси y приемной катушке, вычисляется по формуле

$$S = -K\frac{d}{dt}(\operatorname{Im} M_+), \tag{11}$$

где

$$M_+ = M_x + iM_y = N\gamma\hbar \operatorname{Sp}(\sigma \mathbf{F}_+) \tag{12}$$

есть комплексная компонента вектора ядерной намагниченности; N — число спиновых систем в единице объема исследуемого раствора.

2. Эквивалентная формулировка. Покажем, что задача о движении спиновой системы в модулированном поле (1), (3) может быть сведена (в известном смысле) к задаче о движении спиновой системы в левовращающемся РЧ поле, частота которого модулирована согласно

$$\tilde{\omega} = \omega - \sum_{\lambda} \gamma h_{\lambda} \cos(\Omega_{\lambda} t + \varphi_{\lambda}). \tag{13}$$

С этой целью применим унитарное преобразование

$$\mathbf{T} = \exp(-i\alpha \mathbf{F}_z), \tag{14}$$

$$\alpha = -\sum_{\lambda} \beta_{\lambda} \sin(\Omega_{\lambda} t + \varphi_{\lambda}), \tag{15}$$

$$\beta_{\lambda} = \gamma h_{\lambda}/\Omega_{\lambda} \tag{16}$$

к оператору плотности и получим подобный оператор

$$\tilde{\sigma} = \mathbf{T}^{-1}\sigma\mathbf{T}. \tag{17}$$

Можно показать, что если 1) оператор взаимодействия спиновой системы с термостатом представить в виде скалярного произведения неприводимых тензоров термостата и неприводимых тензорных операторов спиновой системы, 2) термостат изотропен и 3) верны условия экстремного сужения, то

$$\mathrm{T}^{-1}\Gamma(\sigma-\sigma^0)\mathrm{T}=\Gamma(\tilde{\sigma}-\tilde{\sigma}^0). \tag{18}$$

С учетом (18) кинетическое уравнение для преобразованного оператора плотности (17) получается следующим:

$$\frac{d\tilde{\sigma}}{dt}+i[\mathrm{H}_0+\tilde{\mathrm{H}}_r,\ \tilde{\sigma}]=\Gamma(\tilde{\sigma}-\tilde{\sigma}^0), \tag{19}$$

где

$$\tilde{\mathrm{H}}_r=\mathrm{D}_+\exp i(\omega t+\alpha)+\mathrm{D}_-\exp[-i(\omega t+\alpha)]. \tag{20}$$

Легко видеть, что гамильтониан (20) соответствует левовращающемуся магнитному полю

$$\tilde{H}_\pm=H_r\exp[\mp i(\omega t+\alpha)], \tag{21}$$

имеющему частоту (13).

Поскольку след инвариантен относительно преобразования подобия с унитарным оператором (14), то

$$M_+=\tilde{M}_+\exp(i\alpha), \tag{22}$$

где

$$\tilde{M}_+=N\gamma\hbar\,\mathrm{Sp}(\tilde{\sigma}\mathrm{F}_+). \tag{23}$$

Итак, взамен уравнения (5) с гамильтонианом (6)—(9) можно решать уравнение (19) с гамильтонианом (20). При расчете наблюдаемого сигнала (11) следует, однако, вместо (12) пользоваться формулами (22), (23).

Оператор плотности (17) соответствует описанию спиновых состояний в системе координат, совершающей торсионные колебания вокруг оси z согласно закону (15). Величина α означает угол поворота по правилу правого винта. Если бы приемная катушка двигалась вместе с координатной системой, то она регистрировала бы величину $\tilde{M}_+$. Так как в действительности измеряется M_+, то получается дополнительная модуляция сигнала (22).

3. Разложение Якоби. В силу резонансного характера возбуждения спиновой системы РЧ полем полезно представить частотно-модулированное поле (21) в виде кратного тригонометрического ряда. Применяя с этой целью формулу Якоби [9]

$$\exp[\pm i\beta_\lambda\sin(\Omega_\lambda t+\varphi_\lambda)]=$$
$$=\sum_{n\lambda=-\infty}^{+\infty}J_{n\lambda}(\beta_\lambda)\exp[\pm in_\lambda(\Omega_\lambda t+\varphi_\lambda)] \tag{24}$$

к выражению (21), (15), имеем

$$\tilde{H}_\pm=\sum_{n1,n2,\ldots}\ldots\sum H_{n1n2\ldots}\exp[\mp i(\omega_{n1n2\ldots}t+\psi_{n1n2\ldots})], \tag{25}$$

где

$$H_{n1n2\ldots}=H_rJ_{n1}(\beta_1)J_{n2}(\beta_2)\ldots, \tag{26}$$

$$\omega_{n1n2\ldots}=\omega-\sum_\lambda n_\lambda\Omega_\lambda, \tag{27}$$

$$\psi_{n1n2\ldots} = -\sum_{\lambda} n_\lambda \Omega_\lambda. \qquad (28)$$

Разложению РЧ поля (25) соответствует разложение гамильтониана (20) по

$$\tilde{H}_r = \sum_{n1,n2,\ldots} \cdots \sum [\mathbf{D}_+^{n1n2\ldots} \exp i(\omega_{n1n2\ldots}t + \psi_{n1n2\ldots}) +$$

$$+ \mathbf{D}_-^{n1n2\ldots} \exp[-i(\omega_{n1n2\ldots}t + \psi_{n1n2\ldots})], \qquad (29)$$

где

$$\mathbf{D}_\pm^{n1n2\ldots} = -\frac{1}{2}\gamma H_{n1n2\ldots}\mathbf{F}_\pm. \qquad (30)$$

Аналогичное разложение формулы сигнала (22) дает

$$M_+ = \tilde{M}_+ \sum_{k1,k2\ldots} \cdots \sum J_{k1}(\beta_1) J_{k2}(\beta_2) \exp[-i \sum_\lambda k_\lambda(\Omega_\lambda t + \varphi_\lambda)]. \qquad (31)$$

Итак, вычисленный по (23) сигнал содержит все гармоники $\sum_\lambda k_\lambda \Omega_\lambda$, но с амплитудами, определяемыми произведением бесселевых функций $J_{k\lambda}(\beta_\lambda)$.

Стало быть, уравнение (19) соответствует, вообще говоря, сложному мультирезонансу. Идея метода боковых полос может быть приближенно верной, если

1) «лишние» составляющие в (25) или достаточно слабы, или не попадают в область спектра;

2) «лишние» составляющие в (31) или достаточно слабы, или не детектируются синхронным детектором приемника.

II. Метод боковой полосы

1. Первое приближение. Предположим для определенности, что частота ω лежит выше области резонансных частот спиновой системы ω_0 (области спектра), так что

$$\omega - \omega_0 \gg \gamma H_r. \qquad (32)$$

Пусть из частот (27) первые гармоники

$$\omega_\lambda = \omega - \Omega_\lambda \qquad (33)$$

попадают в область спектра. Частоты Ω_λ выбраны так, чтобы гармоники $\omega - 2\Omega_\lambda$ не попадали в область спектра. Однако комбинационные частоты (27), удовлетворяющие условию

$$\sum_\lambda n_\lambda = 1, \qquad (34)$$

попадают в область спектра. Учтем поэтому в разложении (25) те составляющие, которые удовлетворяют (34).

Поскольку в методе боковой полосы принимают

$$\beta_\lambda \ll 1, \qquad (35)$$

то учтем только первые члены в разложении бесселевых функций $J_n(\beta)$ по степеням β

$$J_n(\beta) \approx (n!2^n)^{-1}\beta^n, \quad n = 0, 1, \ldots, \qquad (36)$$

$$J_{-n}(\beta) = (-1)^n J_n(\beta). \qquad (37)$$

Среди амплитуд (26) наибольшую величину имеет компонента с частотой $\omega_{00\ldots} = \omega$, не влияющей на спиновую систему. Следующие по величине компоненты, удовлетворяющие (34), имеют индексы $n_1 = 1$, $n_2 = n_3 = \ldots = 0$. В этом (первом) приближении эффективное поле (25) имеет вид

$$\tilde{H}_{\pm}^{(1)} = \sum_{\lambda} H_{\lambda} \exp\left[\mp i(\omega_{\lambda} t - \varphi_{\lambda})\right], \tag{38}$$

где

$$H_{\lambda} = \frac{1}{2}\beta_{\lambda} H_r \tag{39}$$

и частоты ω_{λ} определяются по (33).

Используя приближение (36) в расчете формулы сигнала (31), учтем только компоненту $k_1 = k_2 = \ldots = 0$. Тогда

$$M_{+}^{(1)} = \tilde{M}_{+}. \tag{40}$$

Итак, первое приближение описывается уравнением (19) с гамильтонианом (29), содержащим только те составляющие, которые соответствуют полю (38). Сигнал вычисляется по формулам (11), (40) и (23), что в точности совпадает с задачей мультирезонанса с РЧ полями H_{λ}, $\lambda = 1, 2, \ldots$.

2. Второе приближение. Как мы видели, идея метода боковой полосы оправдывается в первом приближении. Оценим теперь эффективное РЧ поле (25) во втором приближении.

В силу (34) амплитуды (26), пропорциональные второй степени от β, не входят в эффективное поле второго приближения — его образуют амплитуды, пропорциональные третьей степени от β,

$$\tilde{H}_{\pm}^{(2)} = \sum_{\lambda}\sum_{\mu} H_{\lambda\mu} \exp\left[\mp i(\omega_{\lambda\mu} t + \psi_{\lambda\mu})\right] + \\ + \sum_{\lambda}\sum_{\mu}\sum_{\nu} H_{\lambda\mu\nu} \exp\left[\mp i(\omega_{\lambda\mu\nu} t + \psi_{\lambda\mu\nu})\right], \tag{41}$$

где

$$H_{\lambda\mu} = \frac{1}{8}\beta_{\lambda}^2 \beta_{\mu} H_r, \tag{42}$$

$$\omega_{\lambda\mu} = \omega - (2\Omega_{\lambda} - \Omega_{\mu}), \tag{43}$$

$$\psi_{\lambda\mu} = -(2\varphi_{\lambda} - \varphi_{\mu}) \tag{44}$$

и

$$H_{\lambda\mu\nu} = \frac{1}{8}\beta_{\lambda}\beta_{\mu}\beta_{\nu} H_r, \tag{45}$$

$$\omega_{\lambda\mu\nu} = \omega - (\Omega_{\lambda} + \Omega_{\mu} - \Omega_{\nu}), \tag{46}$$

$$\psi_{\lambda\mu\nu} = -(\varphi_{\lambda} + \varphi_{\mu} - \varphi_{\nu}). \tag{47}$$

Мешающее поле (41) будет малым по сравнению с действующим полем (38), если придерживаться достаточно малых значений β_{λ}. Согласно (39) полезно иметь H_r бо́льшим, чего можно добиться увеличивая в силу (32) значение Ω_{λ}.

Обычно применяют $\Omega_{\lambda}/2\pi = 2$ *кгц*. Принимая, например $\gamma H_r/2\pi = 100$ *гц*, нетрудно получить численную оценку амплитуд (42). Оказывается, что «опасными» (в смысле появления «лишних» компонентов РЧ поля) будут эксперименты типа коллапса с несколькими сильными РЧ полями. Так, в случае двух РЧ полей, имеющих амплитуды $\gamma H_1/2\pi = \gamma H_2/2\pi = 20$ *гц*, получается мешающее поле с частотой $2\omega_2 - \omega_1$ и амплитудой $\gamma H_{21}/2\pi = 0{,}8$ *гц*. Такое поле способно вызывать нелинейные эффекты типа тиклинга.

3. Ложные сигналы. Назовем гармонику сигнала (31) верной, если $k_1 = k_2 = \ldots = 0$, и ложной во всех остальных случаях. Ложные сигналы, налагающиеся на верные, искажают спектр. Узкополосный НЧ синхронный детектор отфильтровывает большинство ложных сигналов, однако некоторые ложные комбинационные частоты неизбежно налагаются на верные сигналы.

В случае двойного резонанса в ВЧ фазовый детектор поступают верные сигналы с частотами $\omega_1 = \omega - \Omega_1$ и $\omega_2 = \omega - \Omega_2$ и ложный сигнал с частотой $\omega_2 + (\Omega_2 - \Omega_1)$. На выходе ВЧ фазового детектора (управляемого частотой ω) ложный сигнал имеет частоту Ω_1, как и соответствующий верный сигнал. Итак, синхронный детектор (управляемый частотой Ω_1) выделяет также ложный сигнал. Если принять амплитуду верного сигнала с частотой ω_2 за единицу, то амплитуда ложного сигнала равна $\frac{1}{4}\beta_1\beta_2$. Степень искажения спектра зависит тогда от относительной интенсивности верных сигналов на частоте ω_1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Itoh J., Sato S., J. Phys. Soc. Japan, 14, 851 (1959).
2. Kaiser R., Rev. Sci. Instr., 31, 963 (1960).
3. Freeman R., Mol. Phys., 3, 435 (1960).
4. Freeman R., Whiffen D. H., Proc. Phys. Soc. (London), 79, 794 (1962).
5. Haworth O., Richards R. E., Prog. NMR Spectr., 1, 7 (1966).
6. Hoffman R. A., Forsen S., Prog. NMR Spectr., 1, 194 (1966).
7. Pettig M., Habilitätsschrift, Jena, 1967.
8. Redfield A. G., Adv. Magn. Reson., 1, 1 (1965).
9. Ватсон Д., Теория бесселевых функций, М., 1949.

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/X 1971

V. SINIVEE

KÜLGRIBAMEETODIST TUUMAMAGNETILISE MULTIRESONANTSI SPEKTROSKOOPIAS

Redfieldi kineetilisest võrrandist lähtudes analüüsitakse multiresonantsi spektroskoopias kasutatava magnetvälja helisagedusliku modulatsiooni meetodi ja mitut raadiosagedusvälja kasutava meetodi ekvivalentsust.

V. SINIVEE

SIDE-BAND METHOD IN THE SPECTROSCOPY OF NUCLEAR MAGNETIC MULTIPLE RESONANCE

The equivalence of generating perturbing fields for a multiple NMR experiment by audio-frequency magnetic field modulation method as compared to the direct use of several rf fields is analyzed on the basis of density matrix equations. By audiofrequencies used in conventional spectrometers observable non-equivalence of both methods is expected to occur in the experiments in which strong perturbing fields as well as at least three frequencies are used. The non-equivalence manifests itself by the appearence of additional perturbing fields and by the superposition of additional signals by the normal spectrum.