

Э. КУНДЛА

О СПЕКТРАХ ЯМР В ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Отклик системы ядерных спинов молекулы жидкости, помещенной в сильное постоянное магнитное поле, на радиочастотный (РЧ) импульс и спектр, полученный методом медленного прохождения (МП) со слабым РЧ полем (СМП), являются фурье-преобразованиями друг друга [1]. Регистрация спектров путем фурье-преобразования, накопленного за последовательные интервалы между РЧ импульсами сигнала свободной прецессии (фурье-спектроскопия), обладает определенными преимуществами перед методом МП [2]. Желательное уменьшение длительности интервалов может, однако, сопровождаться значительными изменениями в наблюдаемых спектрах, для устранения которых предложены различные модификации импульсного эксперимента [3-6].

Возможность искажений заставляет проявлять осторожность при интерпретации фурье-спектров и осуществлять в теории оценку последних. Теоретический анализ фурье-спектров в большинстве случаев проводится на основе уравнений Блоха [2, 5-8]. Известно, что для более строгого анализа СМП состояние спин-системы должно описываться оператором плотности. В то же время в теоретических работах по изучению отклика спин-системы на последовательность РЧ импульсов при помощи оператора плотности либо рассматриваются определенные модификации эксперимента [9-11], либо в них предполагается использование импульсов, слабо отклоняющих спин-систему от теплового равновесия [12]. Кроме того, в работах [9, 10] влияние релаксации учитывается феноменологически.

В настоящей работе для изучения фурье-спектров применяется кинетическое уравнение Вангснесса—Блоха—Редфильда, из формального решения которого получены выражения для спектральных линий частотного спектра при достаточно сильном постоянном магнитном поле и в отсутствие перекрывающихся спектральных линий.

1. Условия эксперимента и кинетическое уравнение

В промежутке времени от $-\infty$ до 0 и в интервалах между импульсами система отдельных ядерных спинов $\vec{I}(i)$ молекулы жидкости находится во внешнем однородном магнитном поле

$$\vec{H} = H_0 \vec{k}. \quad (1)$$

Во время РЧ импульсов внешнее магнитное поле содержит два компонента

$$\vec{H} = H_0 \vec{k} + i 2H_1 \cos \omega_1 t, \quad H_0 \gg H_1. \quad (2)$$

Изменение отклонения χ спинового оператора плотности σ от его значения при тепловом равновесии σ_0 в постоянном магнитном поле

$$\chi = \sigma - \sigma_0 \quad (3)$$

во вращающихся с частотой ω_1 координатах подчиняется уравнениям [13, 14]

$$\frac{d\chi_T}{dt} = -i\mathcal{L}_T \chi_T - i\mathcal{L}_T \sigma_0, \quad (4)$$

$$\frac{d\chi_T}{dt} = -(i\mathcal{L}_{0T} - \mathcal{R}) \chi_T, \quad (5)$$

причем уравнение (4) действительно во время РЧ импульсов, а (5) — в интервалах между импульсами. Индексом T обозначены величины, выраженные во вращающихся координатах. Действие супероператоров \mathcal{L}_T , \mathcal{L}_{0T} и \mathcal{R} на оператор Q определяется выражением

$$(\mathcal{K}Q)_{kl} = \sum_{m,n} \mathcal{K}_{klmn} Q_{mn}. \quad (6)$$

Элементы релаксационного супероператора \mathcal{R}_{klmn} являются редфильдовскими коэффициентами релаксации [15]. В случае сильного сужения значения \mathcal{R}_{Tklmn} во вращающейся системе координат совпадают со значениями \mathcal{R}_{klmn} в лабораторной системе координат [13]. Супероператоры \mathcal{L}_T и \mathcal{L}_{0T} образованы из гамильтонианов \mathbf{H}_T и \mathbf{H}_{0T} и единичного оператора \mathbf{I} с размерностью N , равной размерности \mathbf{H}_{0T} (и \mathbf{H}_T) согласно выражению

$$\mathcal{L}_j = \mathbf{H}_j \otimes \mathbf{1} - \mathbf{1} \otimes \mathbf{H}_j, \quad j = 0T, T. \quad (7)$$

При этом

$$\mathcal{C}_{klmn} = \mathbf{A}_{km} \mathbf{B}_{nl}, \quad \text{если } \mathcal{C} = \mathbf{A} \otimes \mathbf{B}; \quad (8)$$

$$\mathbf{H}_{0T} = \mathbf{H}_0 + \omega_1 \sum_i \mathbf{I}_z(i), \quad (9)$$

$$\mathbf{H}_T = \mathbf{H}_{0T} + \mathbf{H}_{1T}, \quad (10)$$

$$\mathbf{H}_0 = \sum_i \omega_{0i} \mathbf{I}_z(i) + \sum_{i < j} 2\pi J_{ij} \vec{\mathbf{I}}(i) \vec{\mathbf{I}}(j), \quad (11)$$

$$\mathbf{H}_{1T} = \sum_i h_i \mathbf{I}_x(i), \quad (12)$$

$$\omega_{0i} = -\gamma_i H_0, \quad (13)$$

$$h_i = -\gamma_i H_1, \quad (14)$$

$$\sigma_0 = \frac{1}{N} \mathbf{1} - q \mathbf{H}_0, \quad (15)$$

а обозначения γ_i , J_{ij} и $q = 1/kTN$ имеют общепринятый смысл [14].

Решения уравнений (4) и (5) определяют законы изменения χ_T во время i -го импульса и за время между i - и $(i+1)$ -м импульсами соответственно

$$\chi_T(t) = e^{-i(t-t_{b,i})\mathcal{L}_T} \chi_T(t_{b,i}) + [e^{-i(t-t_{b,i})\mathcal{L}_T} - \mathcal{E}] \sigma_0, \quad (16)$$

$$t_{b,i} < t < t_{e,i},$$

и

$$\chi_T(t) = e^{i(t-t_{e,i})(-i\mathcal{L}_{0T} + \mathcal{R})} \chi_T(t_{e,i}), \quad t_{e,i} < t < t_{b,i+1}. \quad (17)$$

Здесь \mathcal{E} — единичный супероператор; t_b , t_e — соответственно начало и конец импульсов. В целях упрощения дальнейших выкладок длительности всех импульсов и всех интервалов между ними принимаются равными соответственно τ и T (сек).

Пренебрежение членами релаксации в (4) опирается на предположение, что во время импульсов изменение состояния спин-системы полностью обусловлено внешними полями. Это оправдано в случае, когда

$$|h_i|, \frac{1}{\tau} \gg |\mathcal{R}_{klmn}|. \quad (18)$$

Кроме того, уравнение (4) содержит требование, чтобы интересующий компонент РЧ магнитного поля во время всех импульсов был направлен по оси x вращающейся системы координат, фаза которой определялась первым импульсом [14].

Так как последовательность импульсов является строго периодической и в начале первого импульса

$$\chi_T(t_{b,1}) = \chi_T(0) = 0, \quad (19)$$

то значение χ_T в конце n -го импульса определяется выражением

$$\chi_T(t_{e,n}) = (\mathcal{A}^{n-1} + \mathcal{A}^{n-2} + \dots + \varepsilon) \mathbf{B}, \quad (20)$$

где

$$\mathcal{A} = e^{-i\tau\zeta_T} e^{T(-i\zeta_{0T} + \mathcal{R})}, \quad (21)$$

$$\mathbf{B} = \chi_T(t_{e,1}) = (e^{-i\tau\zeta_T} - \varepsilon) \sigma_0. \quad (22)$$

В фурье-спектроскопии основной интерес представляет изменение состояния спин-системы в интервалах между импульсами в стационарном случае, т. е. в случае, когда законы изменения χ_T в n - и $(n+1)$ -м интервалах совпадают. Из (17) и (20) видно, что условием стационарности является неравенство

$$|\mathcal{A}_{ij}^n| \ll 1. \quad (23)$$

Из (17), (20) и (21) следует известный вывод о том, что в наступлении стационарного состояния важную роль играет длительность интервала T . При

$$T\mathcal{R}_{klmn} \ll -1 \quad (24)$$

состояние спин-системы всегда является стационарным (в отмеченном выше смысле). Тогда все импульсы в последовательности эквивалентны и влияние любого из них определяется выражением (22). Если условие (24) не выполняется, то стационарное состояние может наступить после определенного числа импульсов из последовательности.

2. Наблюдаемый спектр

Выражения (3), (20) и (17) формально определяют оператор плотности спин-системы в любых интервалах последовательности импульсов и, следовательно, допускают определение сигнала $S(t)$, индуцируемого в приемной катушке, направленной по оси y в лабораторной системе координат [13, 14]:

$$S(t) \sim -\frac{1}{2i} \frac{d}{dt} \{e^{-i\omega t} \text{Sp}(\sigma_T \mathbf{F}_+) - e^{i\omega t} \text{Sp}(\sigma_T \mathbf{F}_-)\}, \quad (25)$$

$$\mathbf{F}_{\pm} = \sum_i \gamma_i \mathbf{I}_{\pm}(i). \quad (26)$$

В стационарном случае во время всех интервалов в приемной катушке индуцируется сигнал

$$S(t) \sim \sum_k \sum_l \text{Im} \{ \mathbf{F}_{-kl} ([-i(\zeta_{0T} - \omega_1 \varepsilon) + \mathcal{R}] e^{t[-i(\zeta_{0T} - \omega_1 \varepsilon + \mathcal{H}\mathcal{R}) \gamma_{kl}^{st}]_{kl}}) \}. \quad (27)$$

Здесь эквивалентные моменты времени конца импульсов приняты за начало отсчета ($t_{e,i} = 0$), а χ_T^{st} есть значение χ_T в эти моменты времени

$$\chi_T^{st} = \mathcal{A}^n \mathbf{B} + \mathcal{A}^{n-1} \mathbf{B} + \dots + \mathbf{B}. \quad (28)$$

Преобразование

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^T S(t) e^{-i(\omega t + \Phi)} dt \quad (29)$$

дает выражение для частотного спектра наблюдаемого сигнала

$$\begin{aligned} S(\omega) \sim \sum_k \sum_l \operatorname{Im} \{ \mathbf{F}_{-lk} [-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1 \mathcal{E}) + \mathcal{R}] \times \\ \times [-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1 \mathcal{E} + \omega \mathcal{E}) + \mathcal{R}]^{-1} [e^{T[-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1 \mathcal{E} + \omega \mathcal{E}) + \mathcal{R}]} - \mathcal{E}] \chi_T^{st} \}_{kl} e^{-i\Phi} \} - \\ - i \sum_k \sum_l \operatorname{Re} \{ \mathbf{F}_{-lk} [-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1 \mathcal{E}) + \mathcal{R}] [-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1 \mathcal{E} + \omega \mathcal{E}) + \mathcal{R}]^{-1} \times \\ \times [e^{T[-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1 \mathcal{E} + \omega \mathcal{E}) + \mathcal{R}]} - \mathcal{E}] \chi_T^{st} \}_{kl} e^{-i\Phi} \}. \end{aligned} \quad (30)$$

Как видно из (30), частотный спектр является суперпозицией ряда компонентов, зависимость которых от частоты определяется главным образом зависимостью от частоты элементов супероператора $[-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1 \mathcal{E} + \omega \mathcal{E}) + \mathcal{R}]^{-1}$.

Если супероператор $[-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1 \mathcal{E}) + \mathcal{R}]$ является «диагональным» в базисе $|k\rangle, |l\rangle, \dots$, т. е. элементы его определяются выражением

$$[-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1 \mathcal{E}) + \mathcal{R}]_{hlmn} = (r_{kl} + i\Omega_{kl}) \delta_{km} \delta_{ln}, \quad (31)$$

то «диагональным» является также супероператор

$$[-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1 \mathcal{E} + \omega \mathcal{E}) + \mathcal{R}]_{hlmn}^{-1} = \frac{1}{r_{kl} + i(-\omega + \Omega_{kl})} \delta_{km} \delta_{ln}, \quad (32)$$

а частотный спектр записывается в виде

$$\begin{aligned} S(\omega) \sim - \sum_k \sum_l I_{kl} \left\{ \frac{r_{kl}}{r_{kl}^2 + (-\omega + \Omega_{kl})^2} E'_{kl} - \frac{-\omega + \Omega_{kl}}{r_{kl}^2 + (-\omega + \Omega_{kl})^2} E''_{kl} \right\} + \\ + i \sum_k \sum_l I_{kl} \left\{ \frac{-\omega + \Omega_{kl}}{r_{kl}^2 + (-\omega + \Omega_{kl})^2} E'_{kl} + \frac{r_{kl}}{r_{kl}^2 + (-\omega + \Omega_{kl})^2} E''_{kl} \right\}. \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь

$$E'_{kl} = \cos(\Phi + \varphi_{kl}) - e^{Tr_{kl}} \cos[T(-\omega + \Omega_{kl}) - (\Phi + \varphi_{kl})], \quad (34)$$

$$E''_{kl} = \sin(\Phi + \varphi_{kl}) + e^{Tr_{kl}} \sin[T(-\omega + \Omega_{kl}) - (\Phi + \varphi_{kl})], \quad (35)$$

$$\begin{aligned} I_{kl} = \{ [r_{kl} \operatorname{Re}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{st}) - \Omega_{kl} \operatorname{Im}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{st})]^2 + \\ + [r_{kl} \operatorname{Im}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{st}) + \Omega_{kl} \operatorname{Re}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{st})]^2 \}^{1/2}, \end{aligned} \quad (36)$$

$$\varphi_{kl} = \arctan \frac{r_{kl} \operatorname{Re}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{st}) - \Omega_{kl} \operatorname{Im}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{st})}{r_{kl} \operatorname{Im}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{st}) + \Omega_{kl} \operatorname{Re}(\mathbf{F}_{-lk} \chi_{Tkl}^{st})}. \quad (37)$$

Из формул (33)—(37) вытекают следующие свойства наблюдаемых частотных спектров.

1) Спектр $S(\omega)$ является суперпозицией, в которую каждая пара уровней, удовлетворяющих условию «диагональности» (31), вносит, в общем, два компонента. Число компонентов определяется правилами отбора для оператора F_- в «диагональном» базисе $|k\rangle, |l\rangle, \dots$.

2) Одна пара уровней k, l может обеспечить две линии в спектре только тогда, когда знаки Ω_{kl} и Ω_{lk} совпадают. В противном случае один из компонентов, соответствующий паре k, l , вызывает незначительный сдвиг нулевой линии.

3) Линии как в действительной, так и в мнимой части спектра состоят из суммы гармонически модулированных лоренцевых поглощенноподобных и дисперсионноподобных слагаемых, центры и полуширины которых определены соответственно величинами Ω_{kl} и r_{kl} . Если

$$Tr_{kl} \ll -1, \quad (38)$$

то модуляцией можно пренебречь.

4) Роль поглощенноподобных и дисперсионноподобных слагаемых зависит от фазы φ_{kl} , в общем, различной у разных компонентов суперпозиции. Отсюда следует, что изменением Φ невозможно одновременно добиться одинаковой формы всех линий в спектре.

Так как в случае СМП спектральные параметры связываются с элементами операторов в базисе собственных функций \mathbf{H}_0 (a -базис),

$$H_0|i\rangle = i|i\rangle, \quad i = a, b, \dots, \quad (39)$$

то целесообразно связать «диагональный» базис $|k\rangle, |l\rangle, \dots$ с a -базисом. Отметим, что собственные функции \mathbf{H}_0 и \mathbf{H}_{0T} совпадают, однако собственные значения их различны. Используя определения супероператоров, легко видеть, что

$$[-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1) + \mathcal{R}]_{abcd} = \begin{cases} i\omega_1 + \mathcal{R}_{aaaa}, & \text{если } a=b=c=d; \\ i\omega_{ab} + \mathcal{R}_{abab}, & \text{если } a=c \text{ и } b=d; \\ \mathcal{R}_{abcd}, & \text{если } a \neq c \text{ и } b \neq d. \end{cases} \quad (40)$$

При этом

$$\omega_{ab} = \omega_{Tab} - \omega_1 = -(a_T - b_T) - \omega_1. \quad (41)$$

Из (40) вытекает, что в случае достаточно сильного внешнего постоянного поля и в отсутствие перекрывающихся линий,

$$|\mathcal{R}_{abcd}| \ll |\omega_{ab} - \omega_{cd}|, \quad |\omega_{ab}|, \quad (42)$$

супероператор $[-i(\mathcal{L}_{0T} - \omega_1) + \mathcal{R}]$ является в первом приближении «диагональным» в a -базисе, т. е. базис $|k\rangle, |l\rangle, \dots$ совпадает с a -базисом.

Следовательно, при выполнении (42) число линий в фурье-спектрах совпадает с числом линий в СМП. Совпадают также параметры спектральных линий (полуширины и положения центров) в обоих спектрах

$$r_{kl} = r_{abab} = -\frac{1}{T_{2ab}}, \quad (43)$$

$$\Omega_{kl} = \omega_{ab}. \quad (44)$$

Отличаются, в общем случае, формы, интегральные интенсивности и амплитуды линий. При выборе подходящей фазы ($\Phi = -\varphi_{ab}$) и при достаточно больших интервалах (условие (38)) наблюдаемая форма линий a, b не отличается от соответствующей в СМП.

3. Спин-система, состоящая из одного спина $1/2$

Выберем в качестве базиса для разложения операторов и супероператоров операторы I_x , I_y , I_z и $\mathbf{1}$. В целях упрощения записи матричные элементы обозначим через M_i , \mathcal{K}_{ij} , где $i, j = 1, 2, 3, 4$ соответствуют I_x , I_y , I_z и $\mathbf{1}$.

Непосредственной проверкой с применением (6) и a -базиса можно убедиться, что если релаксация вызвана флуктуирующим магнитным полем, то действие всех супероператоров на оператор $\mathbf{1}$ дает в результате 0, а действие релаксационного супероператора \mathcal{R} на I_x , I_y и I_z сводится к умножению на константу \mathcal{R}_{abab} .

С учетом сказанного выше и коммутационных соотношений для операторов I_x , I_y , I_z и $\mathbf{1}$ необходимые для вычисления наблюдаемого сигнала операторы и супероператоры записываются в виде

$$\mathbf{B} = q\omega_0 \cos \varphi \begin{pmatrix} \sin \varphi (\cos H_{ef}\tau - 1) \\ \sin H_{ef}\tau \\ -\cos \varphi (\cos H_{ef}\tau - 1) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (45)$$

$$e^{t(-i\mathcal{L}_{0T} + \mathcal{R})} = e^{-\frac{t}{T_{2ab}}} \begin{pmatrix} \cos \delta t & -\sin \delta t & 0 & 0 \\ \sin \delta t & \cos \delta t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{\frac{t}{T_{2ab}}} \end{pmatrix}, \quad (46)$$

$$e^{-i\tau\mathcal{L}} = \begin{pmatrix} \sin^2 \varphi \cos H_{ef}\tau + \cos^2 \varphi & -\sin \varphi \sin H_{ef}\tau & -\cos \varphi \sin \varphi (\cos H_{ef}\tau - 1) & 0 \\ \sin \varphi \sin H_{ef}\tau & \cos H_{ef}\tau & -\cos \varphi \sin H_{ef}\tau & 0 \\ -\sin \varphi \cos \varphi (\cos H_{ef}\tau - 1) & \cos \varphi \sin H_{ef}\tau & \cos^2 \varphi \cos H_{ef}\tau + \sin^2 \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (47)$$

Здесь использованы обозначения

$$\delta = \omega_0 + \omega_1, \quad (48)$$

$$H_{ef} = \sqrt{\delta^2 + h^2}, \quad (49)$$

$$\varphi = \arctan \frac{\delta}{h}. \quad (50)$$

Супероператоры (46) и (47) вместе с (16) и (17) позволяют определить состояние спин-системы, содержащей один спин $1/2$ в различных экспериментах с изменяющимися интервалами и параметрами импульсов (за исключением фазы РЧ поля).

В стационарном случае частотный спектр (33) содержит одну линию с центром в ω_0 и полушириной $1/T_2 = 1/T_{2ab}$. Если учесть возможные интервалы как между моментами конца импульса и начала регистрации (t_1), так и между концом регистрации и началом следующего импульса (t_2), то вместо (34) и (35) имеем

$$E'_{ab} = e^{-\frac{t_1}{T_2}} \cos[\Delta t_1 - (\varphi_{ab} + \Phi)] - e^{-\frac{T-t_2}{T_2}} \cos[\Delta(T-t_2) - (\varphi_{ab} + \Phi)], \quad (51)$$

$$E''_{ab} = e^{-\frac{t_1}{T_2}} \sin[\Delta t_1 - (\varphi_{ab} + \Phi)] + e^{-\frac{T-t_2}{T_2}} \sin[\Delta(T-t_2) - (\varphi_{ab} + \Phi)], \quad (52)$$

где

$$\Delta = \omega_0 - \omega. \quad (53)$$

Далее, упрощая выражения (36) и (37) с учетом $|\omega_0| \gg \left| \frac{1}{T_2} \right|$, имеем

$$I_{ab} = \gamma \omega_0 \sqrt{(\chi_{T_1}^{st})^2 + (\chi_{T_2}^{st})^2}, \quad (54)$$

$$\varphi_{ab} = \arctan \frac{\chi_{T_2}^{st}}{\chi_{T_1}^{st}}. \quad (55)$$

Действительная и мнимая части имеют соответственно лоренцевую форму сигналов поглощения и дисперсии только при выборе подходящей фазы и выполнении условий

$$t_1 = 0, \quad T_2 \ll T - t_2. \quad (56)$$

При $T_2 \gg t_1$ интервал t_1 приводит к значительным искажениям только в далеких крыльях спектральной линии.

Если образец содержит несколько не связанных систем из спинов $1/2$, то изменением фазы можно, очевидно, добиться лоренцевой формы действительной и мнимой части $S(\omega)$ только для одной спин-системы, хотя условия (56) могут выполняться для всех таких систем. Естественно, амплитудные спектры

$$P(\omega) = \sqrt{\{\operatorname{Re}[S(\omega)]\}^2 + \{\operatorname{Im}[S(\omega)]\}^2}, \quad (57)$$

которые не зависят от разности $\varphi_{ab} = \Phi$, при выполнении (56) для всех спин-систем являются лоренцевыми.

1°. В случае точной настройки импульсов ($\delta = 0$)

$$\chi_{T_1}^{st} = 0. \quad (58)$$

Принимая $n = \infty$ при определении $\chi_{T_2}^{st}$, имеем

$$I_{ab} = \gamma \omega_0^2 \frac{(1 - e^{-\frac{T}{T_2}}) \sin h\tau}{1 - 2e^{-\frac{T}{T_2}} \cos h\tau + e^{-2\frac{T}{T_2}}}, \quad (59)$$

$$\varphi_{ab} = \frac{\pi}{2}. \quad (60)$$

Интересно отметить, что в случае, когда

$$-\frac{\pi}{3} < h\tau - 2k\pi < \frac{\pi}{3}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (61)$$

коэффициент I_{ab} с увеличением интервала не растет монотонно к своему предельному значению

$$I_{\text{пред}}(h\tau) = \gamma \omega_0^2 \sin h\tau, \quad (62)$$

соответствующему $T \gg T_2$, а обладает максимумом при длительности интервала

$$T = -T_2 \ln[1 - \sqrt{2(1 - \cos h\tau)}]. \quad (63)$$

Однако амплитудное значение наблюдаемой линии независимо от $h\tau$ не обладает максимумом, а с увеличением интервала монотонно возрастает.

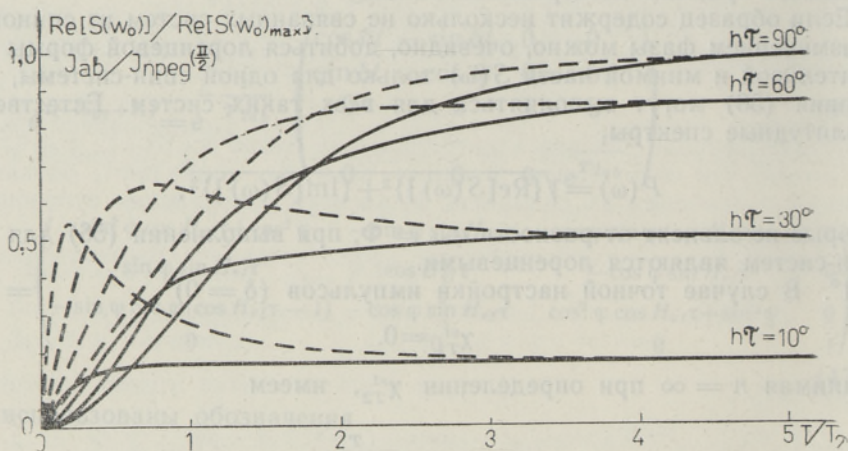
На рисунке приведены зависимости отношений $I_{ab}/I_{\text{пред}}(\pi/2)$ и $\text{Re}[S(\omega_0)]/\text{Re}[S(\omega_0)_{\text{max}}]$ от интервала T при различных значениях $h\tau$. При заданной длительности интервала T для импульсов с

$$h\tau = \arccos \frac{2e^{-\frac{T}{T_2}}}{1 + e^{-\frac{T}{T_2}}} \quad (64)$$

коэффициент I_{ab} и амплитуда $\text{Re}[S(\omega_0)]$ линий максимальны

$$I_{ab} = q\gamma\omega_0^2 \frac{1}{1 + e^{-\frac{T}{T_2}}}, \quad \text{Re}[S(\omega_0)] \sim q\gamma\omega_0^2 \frac{1 - e^{-\frac{T}{T_2}}}{1 + e^{-\frac{T}{T_2}}}, \quad (65)$$

что также иллюстрируется рисунком.



Зависимости отношений $\text{Re}[S(\omega_0)]/\text{Re}[S(\omega_0)_{\text{max}}]$ (—) и $I_{ab}/I_{\text{пред}}(\pi/2)$ (---) от интервала T , вычисленные при $t_1 = t_2 = 0$, $\Phi = -\pi/2$, $\delta = 0$, $n = \infty$.

2°. В случае $T \gg T_2$ и при расстройках $|\delta| > |h|$ максимальное значение I_{ab} обеспечивают импульсы, у которых

$$H_{ef}\tau = (2k+1)\pi, \quad k=0, 1, 2, \dots, \text{ т.е. тогда } I_{ab} = q\gamma\omega_0^2 \sin 2\varphi; \quad (66)$$

при расстройках $|\delta| \leq |h|$ — импульсы, у которых

$$H_{ef}\tau = 2k\pi + \arccos\left(\frac{\delta^2}{h^2}\right), \text{ т.е. тогда } I_{ab} = q\gamma\omega_0^2. \quad (67)$$

Если условие $T \gg T_2$ не выполняется, то зависимость длительности импульсов, обеспечивающей максимальное значение I_{ab} и амплитуды наблюдаемых линий, от величин δ , h и T много сложнее.

Автор благодарен А. Оливсон за обсуждение работы и В. Салум за помощь при машинных расчетах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lowe I. J., Norberg R. E., Phys. Rev., **107**, 46 (1957).
2. Ernst R. R., Anderson W. A., Rev. Sci. Instr., **37**, 93 (1966).
3. Becker E. D., Ferretti J. A., Farrar T. C., J. Am. Chem. Soc., **91**, 7784 (1969).
4. Allerhand A., Cochran D. W., J. Am. Chem. Soc., **92**, 4482 (1970).
5. Freeman R., Hill H. D. W., J. Magn. Resonance, **4**, 366 (1971).
6. Schwenk A., J. Magn. Resonance, **5**, 376 (1971).
7. Jones D. E., Sternlicht H., J. Magn. Resonance, **6**, 167 (1972). Jones D. E., там же, **6**, 183 (1972); там же, **6**, 191 (1972).
8. Waugh J. S., J. Mol. Spectrosc., **35**, 298 (1970).
9. Allerhand A., J. Chem. Phys., **44**, 1 (1966).
10. Tokuhiko T., Fraenkel G., J. Chem. Phys., **49**, 3998 (1968).
11. Vold R. L., Chan S. O., J. Magn. Resonance, **4**, 208 (1971).
12. Kaiser R., J. Magn. Resonance, **5**, 220 (1971).
13. Nageswara Rao B. D., Phys. Rev., **137**, A467 (1965).
14. Кундла Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **20**, 136 (1971).
15. Redfield A. G., Advances in Magnetic Resonance, **1**, Academic Press, N. Y., 1966.

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/1 1973

E. KUNDLA

TMR SPEKTRITEST FOURIER' SPEKTROSKOOPIAS

Wangsnessi-Blochi-Redfieldi kineetilist võrrandit kasutades uuritakse sagedusspektrit, mida Fourier' teisendusega saadakse impulsite vaheajal kogutavast spinsüsteemi reaktsioonist. Näidatakse, et see sagedusspekter on superpositsioon, millesse iga «diagonaalse» baasi energianivoode paar annab üldiselt kaks joont. Need jooned on harmooniliselt moduleeritud Lorentzi neeldumis- ja dispersioonikujuliste komponentide summad. Komponentide kaal summas sõltub faasist φ_{kl} , mis on üldiselt kõigil joontel erinev. Kui väline alalismagnetväli on tugev ja puuduvad kattuvad üleminekud, ühtib «diagonaalne» baas H_0 omafunktsioonide baasiga ning komponentide tsentrid ja poollaiused langevad kokku joonte vastavate suurustega aeglase läbimise spektris.

Esitatakse operaatorite ja superoperaatorite avaldised, mis võimaldavad uurida ühest $1/2$ -spinnist koosneva spinsüsteemi spektrit mitmesugustes TMR Fourier' spektroskoopia variantides.

E. KUNDLA

ON THE FOURIER TRANSFORM NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRUM

The Wangsness-Bloch-Redfield kinetic equation is used for investigating the spectrum of the Fourier transform NMR. It is shown that, in general, each pair of the energy level of the "diagonal" basic system functions yields two lines in the spectrum. Each line is a mixture of harmonically modulated absorption and dispersion mode components. Their respective relative weights depend on the phase φ_{kl} in general, different for different lines. If the external constant magnetic field is strong enough and there are no coinciding transitions in the spectrum, the "diagonal" system coincides with the system of the eigenfunctions of the spin Hamiltonian H_0 . At the same time, the number of the lines, the centre and the widths of the components are equal to the corresponding values in the slow-passage spectrum.

The operator and superoperator which may be used by investigating the spectrum of one $1/2$ spin are obtained.