EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1974, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1974, № 4

https://doi.org/10.3176/phys.math.1974.4.12

УДК 538.69:539.143.4

Э. КУНДЛА

О СПЕКТРАХ ЯМР СИСТЕМЫ AX В ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Импульсное возмущение с последовательным фурье-преобразованием отклика спин-системы служит одним из методов получения частотных спектров ЯМР [1]. Кроме того, определенные последовательности импульсов способны обеспечить информацию о релаксационных явлениях в спин-системах. Так, в [2] последовательность неселективных $180° - T - 90°$ импульсов применялась для изучения продольной релаксации протонов, в [3] — для изучения продольной релаксации ядер ^{13}C при одновременной развязке их от протонов. В [4, 5] с этой же целью использовались последовательности импульсов $90° - T - 90°$. Результаты экспериментов интерпретируются в большинстве случаев на основе феноменологических уравнений Блоха [5, 6]. В работах Р. Р. Эрнста с соавторами [7, 8] показано, однако, что в случае неравновесного состояния спин-системы в начале импульса относительные интенсивности линий фурье-спектра зависят от параметров импульса.

В данной работе для изучения фурье спектров системы AX использована теория [9], основанная на квантово-кинетическом уравнении Вангснесса—Блоха—Редфильда. Исходя из матрицы супероператора $\mathfrak{L}_T$ в определенном базисе спиновых операторов найдены приближенные матрицы $e^{-it\mathfrak{L}_T}$ в условиях неселективных импульсов, импульсов, прямо воздействующих на переходы одного ядра, и импульсов, прямо воздействующих на один переход. При определении матрицы супероператора $e^{t(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})}$ учитывается только диполь-дипольный механизм релаксации.

Полученные супероператоры дают возможность определить фурье-спектр системы AX в любых экспериментах с применением названных выше импульсов. В настоящей работе проанализируем параметры спектра в случае последовательности с достаточно длинными интервалами и в случае последовательности $180° - T - 90°$.

1. Общие положения

Наблюдаемый в фурье-спектроскопии частотный спектр $S(\omega)$ записывается при условиях, перечисленных в [9], в виде

$$S(\omega) \sim \sum_a \sum_b I_{ab} \left\{ \frac{T_{2ab}}{1+(\omega-\omega_{ab})^2 T_{2ab}^2} E'_{ab} - \frac{(\omega-\omega_{ab}) T_{2ab}^2}{1+(\omega-\omega_{ab})^2 T_{2ab}^2} E''_{ab} \right\} - \tag{1}$$
$$-i \sum_a \sum_b I_{ab} \left\{ \frac{(\omega-\omega_{ab}) T_{2ab}^2}{1+(\omega-\omega_{ab})^2 T_{2ab}^2} E'_{ab} + \frac{T_{2ab}}{1+(\omega-\omega_{ab})^2 T_{2ab}^2} E''_{ab} \right\},$$

где

$$E'_{ab}=\cos(\varphi+\varphi_{ab})-e^{-\frac{t_r}{T_{2ab}}}\cos[t_r(\omega-\omega_{ab})+(\varphi+\varphi_{ab})], \quad (2)$$

$$E''_{ab}=\sin(\varphi+\varphi_{ab})-e^{-\frac{t_r}{T_{2ab}}}\sin[t_r(\omega-\omega_{ab})+(\varphi+\varphi_{ab})], \quad (3)$$

$$I_{ab}=\omega_{ab}\{[\mathrm{Im}(\mathbf{F}_{-b,a}\chi_{Ta,b})]^2+[\mathrm{Re}(\mathbf{F}_{-b,a}\chi_{Ta,b})]^2\}^{1/2}, \quad (4)$$

$$\varphi_{ab}=\arctan\left\{-\frac{\mathrm{Im}(\mathbf{F}_{-b,a}\chi_{Ta,b})}{\mathrm{Re}(\mathbf{F}_{-b,a}\chi_{Ta,b})}\right\}. \quad (5)$$

Здесь t_r — интервал времени, за который регистрируется сигнал свободной прецессии ядерной намагниченности; $\chi_{Ta,b}$ — матричный элемент девиационного оператора, описывающего во вращающихся координатах отклонение спинового оператора плотности в момент начала регистрации сигнала свободной прецессии от равновесного. В случае записи матричных элементов операторов в виде $\mathbf{Q}_{a,b}$ под базисом подразумевается a-базис. При этом $a, b = 1, 2, 3, 4$ соответственно мультипликативным собственным функциям $\mathbf{H}_0$ $|\alpha\alpha>$, $|\alpha\beta>$, $|\beta\alpha>$ и $|\beta\beta>$.

Все не оговоренные специально обозначения соответствуют работе [9]. Девиационный оператор в конце i-го импульса задается, также согласно [9], выражением

$$\chi_T(t_{e,i})=e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}\chi_T(t_{b,i})+[e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}-\mathscr{E}]\sigma_0, \quad (6)$$

а в конце интервала между i- и $(i+1)$-м импульсами — выражением

$$\chi_T(t_{b,i+1})=e^{T(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})}\chi_T(t_{e,i}), \quad (7)$$

где τ и T — продолжительности i-го импульса и интервала между i- и $(i+1)$-м импульсами.

Величина девиационного оператора определяется при использовании разложения операторов и супероператоров по так наз. симметричному базису, т. е. базису из спиновых операторов (см. приложение I). При этом матричные элементы операторов и супероператоров обозначаются через $\mathbf{Q}_k$ и $\mathfrak{R}_{kl}$ $(k, l = 1, 2, \ldots, 16)$.

Из разложения оператора $\mathbf{F}_-$ по a-базису следует, что параметры наблюдаемых линий зависят от матричных элементов девиационного оператора $\chi_{T1,3}$, $\chi_{T2,4}$ (A-линии) и $\chi_{T1,2}$, $\chi_{T3,4}$ (X-линии).

Представлением базисных операторов симметричного базиса в a-базисе можно убедиться, что

$$\chi_{Ta,b}=\frac{1}{2}[\chi_{T2}+\chi_{T3}\pm(\chi_{T4}+\chi_{T5})], \qquad (a,b)=(1,3),(2,4). \quad (8)$$

$$\chi_{Ta,b}=\frac{1}{2}[\pm(\chi_{T11}+\chi_{T12})+\chi_{T13}+\chi_{T14}], \qquad (a,b)=(1,2),(3,4). \quad (9)$$

Знак «—» выбирается в случаях $(a, b) = (2{,}4)$, $(3{,}4)$.

2. О необходимых супероператорах

Так как

$$e^{\alpha\mathfrak{R}}=1+\frac{\alpha}{1!}\mathfrak{R}+\frac{\alpha^2}{2!}\mathfrak{R}^2+\ldots, \quad (10)$$

то матрицу супероператора $e^{\alpha\mathfrak{R}}$ в симметричном базисе можно определить исходя из матрицы супероператора $\mathfrak{R}$ в этом же базисе.

Матрица релаксационного супероператора $\mathfrak{R}$ в симметричном базисе устанавливается согласно определениям

$$(\mathfrak{R}\mathbf{Q}^{(k)})_{a,b}=\sum_{cd}\mathfrak{R}_{abcd}\mathbf{Q}^{(k)}_{c,d}, \tag{11}$$

$$\mathfrak{R}\mathbf{Q}^{(k)}=\sum_{l}f_l(\mathfrak{R}_{abcd})\,\mathbf{Q}^{(l)},\quad k,l=1,\ 2,\ \ldots,\ 16, \tag{12}$$

где $\mathfrak{R}_{abcd}$ — редфильдовские релаксационные коэффициенты в a-базисе, а $\mathbf{Q}^{(k)}$ и $\mathbf{Q}^{(k)}_{c,d}$ — базисные операторы симметричного базиса и их матричные элементы в a-базисе. При вычислении коэффициентов $\mathfrak{R}_{abcd}$ учитывается, как уже отмечалось, только диполь-дипольный механизм релаксации [10].

Помня, что, по существу [9],

$$\mathfrak{L}_k\mathbf{Q}=[\mathbf{H}_k,\mathbf{Q}],\quad k=0T,T, \tag{13}$$

нетрудно найти и матрицы супероператоров $\mathfrak{L}_{0T}$ и $\mathfrak{L}_T$ в симметричном базисе.

Выражения матричных элементов как равновесного оператора плотности σ_0, так и супероператоров $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{L}_{0T}$ и $\mathfrak{L}_T$ в симметричном базисе приведены в приложении II.

Ввиду трудностей, связанных с нахождением суммы бесконечного ряда для каждого матричного элемента $e^{\alpha\mathfrak{R}}$, вместо прямого применения (П3), (П4) и (П6), (П7) в (10) целесообразно определение $e^{\alpha\mathfrak{R}}$ с помощью соотношения

$$e^{\alpha\mathfrak{R}}=\mathfrak{D}e^{\alpha\mathfrak{R}_D}\mathfrak{D}^{-1}, \tag{14}$$

где $\mathfrak{R}_D$ — диагональная в симметричном базисе матрица,

$$\mathfrak{R}_D=\mathfrak{D}^{-1}\mathfrak{R}\mathfrak{D},\quad \mathfrak{D}\mathfrak{D}^{-1}=1. \tag{15}$$

К сожалению, точное алгебраическое определение матриц преобразования $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{D}^{-1}$ — весьма сложная задача, решение которой в общем виде не всегда удается. Поэтому в данной работе вместо точной величины матрицы $\mathfrak{R}_D$ используются ее приближенные значения.

Так, в случае $(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})$ приближенное значение $(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})_D$ вычисляется в два этапа. Во-первых, определяется преобразование $\mathfrak{D}_1$, $\mathfrak{D}_1^{-1}$, диагонализирующее $\mathfrak{L}_{0T}$, и вычисляется матрица $\mathfrak{D}_1^{-1}(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})\mathfrak{D}_1$. Затем производится приближение — пренебрегается в $\mathfrak{D}_1^{-1}(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})\mathfrak{D}_1$ недиагональными элементами, абсолютная величина которых мала по сравнению с абсолютной величиной разницы соответствующих диагональных элементов

$$|(\mathfrak{R}_{D_1})_{ij}|\ll|(\mathfrak{R}_{D_1})_{ii}-(\mathfrak{R}_{D_1})_{jj}|=\mathfrak{R}^{(ij)}. \tag{16}$$

Во-вторых, определяется преобразование $\mathfrak{D}_2$, $\mathfrak{D}_2^{-1}$, диагонализирующее приближенную матрицу $[\mathfrak{D}_1^{-1}(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})\mathfrak{D}_1]_a$, и вычисляется $\mathfrak{D}_2^{-1}[\mathfrak{D}_1^{-1}(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})\mathfrak{D}_1]_1\mathfrak{D}_2$. Полученная приближенная диагональная матрица используется в качестве $(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})_D$ для вычисления матрицы $e^{T(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})}$ на основе (14). При этом $\mathfrak{D}=\mathfrak{D}_1\mathfrak{D}_2$ и $\mathfrak{D}^{-1}=\mathfrak{D}_2^{-1}\mathfrak{D}_1^{-1}$.

Найденная таким образом матрица супероператора $e^{T(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})}$ приведена в приложении III. Этой матрицей пользуются для определения изменений девиационного оператора во время интервалов между импульсами.

По аналогичной схеме вычисляется и приближенная матрица супероператора $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$. Однако каждый вариант эксперимента требует при этом отдельных вычислений, так как соотношения величин в матрице $\mathfrak{L}_T$ зависят от конкретных условий эксперимента.

3. Неселективные импульсы

Неселективными называются импульсы, для которых

$$|h_i| \gg |\delta_i|, |J|, \quad i = A, X. \tag{17}$$

Приближенная диагональная матрица $\mathfrak{L}_{TD}$ в настоящем случае определяется также в два этапа. Во-первых, находится преобразование $\mathfrak{D}_1$, $\mathfrak{D}_1^{-1}$, диагонализирующее $\mathfrak{L}_T$ относительно h_i, и производится приближение. При этом, в силу (17), пренебрегается всеми недиагональными элементами $\mathfrak{D}_1^{-1}\mathfrak{L}_T\mathfrak{D}_1$, для которых величина $\mathfrak{K}^{(ij)}$ (16) порядка $|h_i|$.

Во-вторых, определяется преобразование $\mathfrak{D}_2$, $\mathfrak{D}_2^{-1}$, диагонализирующее приближенную матрицу $[\mathfrak{D}_1^{-1}\mathfrak{L}_T\mathfrak{D}_1]_a$. Полученная приближенная диагональная матрица используется при определении матрицы $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$. Элементы ее приведены в приложении IV.

Интересно отметить, что в результате приближения исчезает зависимость $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ от δ_i.

Матрицы (П2) и (П8) — (П11) позволяют, в соответствии с (6) и (7), вычислить χ_T, а тем самым и параметры наблюдаемых линий в разных режимах эксперимента с неселективными импульсами. В данной работе рассматриваются два варианта эксперимента.

а) Интервалы между импульсами достаточно длинные

$$T \gg T_i, \quad i = 1, 2, 3, 5. \tag{18}$$

Условие (18) обеспечивает равновесное состояние спин-системы в начале любого импульса, $\chi_T = 0$. С учетом

$$|\omega_{0i}| \gg |J|, \quad i = A, X, \tag{19}$$

в случае, когда момент начала регистрации совпадает с моментом конца импульса, имеем

$$I_{ab} = \frac{1}{2} q\gamma_i\omega_{0i}\omega_{ab}L_i, \tag{20}$$

$$\varphi_{ab} = \begin{cases} \varphi_i, & (ab) = (2\,3),\ (3\,4). \\ 180° - \varphi_i, & (ab) = (1\,3),\ (1\,2),\ i = A, X. \end{cases} \tag{21}$$

При этом

$$L_i = [(\sin\gamma\cos\gamma_1 \pm \sin\nu\cos\gamma\sin\gamma_1)^2 + (\cos\nu\sin\gamma\sin\gamma_1)^2]^{1/2}, \tag{22}$$

$$\varphi_i = \arctan\frac{\sin\gamma\cos\gamma_1 \pm \sin\nu\cos\gamma\sin\gamma_1}{\cos\nu\sin\gamma\sin\gamma_1}, \tag{23}$$

где знак «+» выбирается в случае A-линии, знак «—» в случае X-линии.

Из (21)—(23) следует:

1° Факторы, определяющие интенсивности A- и X-линий, в общем случае отличаются, $L_A \neq L_X$. Отличаются также углы φ_{ab} для всех линий.

2° В случае 90°-импульсов, $\gamma = 90°$, различие между факторами L_i исчезает. При этом также $\varphi_A = \varphi_X$.

3° Различие между факторами L_i исчезает также в случае короткого импульса

$$\frac{1}{\tau} \gg \frac{1}{2} \sqrt{(h_A - h_X)^2 + \frac{1}{4} I^2}, \tag{24}$$

когда $L_i = \sin\gamma$ и $\varphi_i = 90°$, и в случае

$$|h_A - h_X| \ll \left|\frac{1}{2} I\right|, \tag{25}$$

когда $L_i = \sin\gamma$, $\varphi_i = 90° - \frac{1}{4}\tau I$.

4° Отметим, что при достаточной величине ν и γ_1 все линии с одинаковым $L_i = \sin\nu \sin\gamma_1$ могут наблюдаться и при 180°-импульсах ($\gamma = 180°$).

б) Во-вторых, рассматривается последовательность $180° - T - 90°$, т. е. последовательность, в которой после первого 180°-импульса ($\gamma = 180°$) и интервала T следует 90°-импульс ($\gamma' = 90°$) (для различения параметры второго импульса отмечены штрихом). Регистрация сигнала свободной прецессии начинается в момент окончания второго импульса. Такой эксперимент широко используется для измерения времен спин-решеточной релаксации отдельных линий [2, 3, 5, 6]. При этом зависимость амплитуд наблюдаемых линий от интервала T предполагается экспоненциальной.

На основе выражений χ_{Tab}, полученных по настоящей методике с учетом условия

$$|\omega_{0A} - \omega_{0X}| \ll |\omega_{0A}|,\ |\omega_{0X}|, \tag{26}$$

можно заключить следующее.

1° В общем случае зависимость I_{ab} (а также φ_{ab}) от интервала T очень сложна и вместе с тем различна для разных линий. Эта зависимость содержит, кроме трех релаксационных констант T_1, T_2 и T_3, константу спин-спиновой связи I, величины расстроек δ_i, длительности импульсов и разности $h_A - h_X$, $h'_A - h'_X$.

2° В случае выполнения для первого импульса условия (25) зависимость I_{ab} от длительности интервала T несколько упрощается (выпадают члены, содержащие константу T_2).

3° Только в случае достаточно коротких импульсов (24) для всех линий имеем

$$I_{ab} = \frac{1}{2} q\gamma_i\omega_{0i}\omega_{ab}(1 - 2e^{-T/T_1}), \tag{27}$$

$$\varphi_{ab} = 90°, \tag{28}$$

т. е. амплитуды линий зависят от интервала T экспоненциально.

4. Импульсы, прямо воздействующие на переходы одного ядра

В настоящей работе для импульсов, прямо воздействующих на переходы одного ядра

$$|\delta_A| \gg |h_i| \gg |\delta_X|,\ |I|, \tag{29}$$

не удалось, к сожалению, найти матрицу $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ путем одного приближения. На первом этапе диагонализировалась матрица $\mathfrak{L}_T$ по отношению к δ_A. Затем проводилось первое приближение — пренебрегалось всеми недиагональными элементами, для которых величина $\mathfrak{K}^{(ij)}$ (16) порядка $|\delta_A|$. Вследствие этого отпадала зависимость $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ от h_A. На втором этапе оставшаяся матрица диагонализировалась относительно h_X и проводилось второе приближение, т. е. пренебрегалось всеми недиагональными элементами, для которых $\mathfrak{K}^{(ij)}$ (16) порядка $|h_X|$. Полученная после второго приближения матрица оказалась диагональной и использовалась для нахождения матрицы $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ в соответствии с (14) (приложение V). Отметим, что при втором приближении отпадает зависимость $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ от δ_X и I.

а) С помощью полученного супероператора в случае (18), т. е. при наблюдении отклика спин-системы на один импульс, имеем отличными от нуля только величины I_{ab}, относящиеся к X-линиям

$$I_{ab} = \frac{1}{2} q\gamma_x\omega_{ab}^2 \sin h_x\tau, \quad (ab) = (1\,2),\ (3\,4), \tag{30}$$

$$\varphi_{ab} = 90^\circ. \tag{31}$$

Следовательно, в настоящем приближении в спектре появляются только X-линии, амплитуды которых максимальны при 90°-импульсах ($h_X\tau = 90^\circ$).

б) В случае последовательности $180^\circ - T - 90^\circ$ A-линии в спектре также отсутствуют. Амплитуды X-линий в общем случае отличаются друг от друга, и зависимость их от интервала T содержит три релаксационные константы T_1, T_1' и T_5. В силу условия (19) оправдано пренебрежение членом, содержащим константу T_5. Тогда действительно

$$I_{ab} = \frac{1}{2} q\gamma_x\omega_{ab}^2 [1 - (e^{-T/T_1} + e^{-T/T'_1})], \quad (ab) = (1\,2),\ (3\,4), \tag{32}$$

откуда следует неэкспоненциальная зависимость амплитуд наблюдаемых линий от интервала T.

5. Импульсы, прямо воздействующие на один переход

Под импульсами, прямо воздействующими на один переход, подразумеваются импульсы, для которых

$$|\delta_A| \gg |I| \gg |h_i|,\ |\delta|. \tag{33}$$

Для определенности принято

$$\delta_X = \frac{1}{2} I + \delta. \tag{34}$$

В данном случае $\mathfrak{L}_T$ диагонализируется сначала по отношению к δ_i и I, затем производится приближение — пренебрегается всеми недиагональными элементами, для которых величина $\mathfrak{K}^{(ij)}$ (16), по крайней мере, порядка $|I|$. Полученная матрица диагонализируется относительно оставшихся недиагональных элементов (h_X) и используется для определения матрицы $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ в соответствии с (16) (приложение VI).

а) На основе расчетов, проведенных с помощью (П14) и (П15), можно утверждать, что спектр, полученный фурье-преобразованием отклика спин-системы на один импульс, состоит из одной линии

$$I_{34}=\frac{1}{2}q\gamma_x\omega_{34}^2\sin\nu\sqrt{\sin^2\gamma+\cos^2\nu(1-\cos\gamma)^2}, \tag{35}$$

$$\varphi_{34}=\arctan\left[-\frac{\sin\gamma}{\cos\nu(1-\cos\gamma)}\right]. \tag{36}$$

В случае расстроек, при которых $\nu\geqslant 45°$, амплитуда линии максимальна при $\cos\gamma=-\frac{\cos^2\nu}{\sin^2\nu}$. Если же $\nu<45°$, то амплитуда максимальна при $\gamma=180°$. В случае точной настройки ($\delta=0$) амплитуда максимальна при $\gamma=90°$.

б) В случае последовательности $180°-T-90°$ зависимость характеристик единственной линии в спектре (I_{34} и φ_{34}) от интервала T, в общем, сложна и содержит, кроме параметров обоих импульсов (δ, h_X, δ', h'_X), четыре релаксационные константы T_1, T'_1, T_2 и T_5.

Даже в случае $\delta=\delta'=0$ зависимость амплитуды наблюдаемой линии от интервала T не является экспоненциальной и содержит три релаксационные константы

$$I_{34}=\frac{1}{2}q\gamma_x\omega_{34}^2\left\{1-\left[\frac{1}{2}(e^{-T/T_1}+e^{-T/T'_1})+e^{-T/T_5}\right]\right\}. \tag{37}$$

Если же

$$|h_X|\gg|\delta|\neq 0,$$
$$|h'_X|\gg|\delta'|\neq 0,$$

то величина I_{34} в первом приближении также описывается выражением (37), т. е. амплитуда линии не чувствительна к малым расстройкам импульсов.

Заключение

Применение общей теории фурье-спектров [9] к различным частным случаям связано с громоздкими вычислениями по двум этапам: во-первых, при нахождении матрицы релаксационного супероператора $\mathfrak{R}$ данного релаксационного механизма в определенном операторном базисе и, во-вторых, при определении матриц супероператоров $e^{T(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})}$ и $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ исходя из матриц супероператоров $-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R}$ и $\mathfrak{L}_T$. Однако применимость полученных супероператоров в различных экспериментальных ситуациях можно рассматривать как положительное их свойство. В зависимости от обстоятельств эти вычисления (или их часть) могут быть выполнены вычислительными машинами.

В настоящей статье приведены матрицы $-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R}$ и $\mathfrak{L}_T$, а также приближенные значения $e^{T(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})}$ и $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$, позволяющие изучать фурье-спектры системы AX в случае диполь-дипольного механизма релаксации в разных вариантах эксперимента.

Применение приближенных матриц $e^{T(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})}$ и $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ к последовательностям импульсов $180°-T-90°$ позволило выяснить следующее:

зависимость амплитуд наблюдаемых линий от интервала T является экспоненциальной с релаксационной константой T_1 только в случае применения неселективных импульсов (17), длительность которых достаточно мала (24);

в случае импульсов, прямо воздействующих на переходы одного ядра (29), в спектре появляются две линии, зависимость амплитуд которых от интервала есть сумма двух экспонент с релаксационными константами T_1 и T'_1 (32);

в случае импульсов, прямо воздействующих на один переход (33), в спектре появляется одна линия, зависимость амплитуды которой от интервала содержит три экспоненты с релаксационными константами T_1, T'_1 и T_5 (37).

Приложения

I. Симметричный базис.

В качестве базиса для разложения операторов и супероператоров используются следующие спиновые операторы и единичный оператор 1 в очередности:

$\mathbf{I}_z$, $\mathbf{I}_x$, $i\mathbf{I}_y$, $2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_z$, $2i\mathbf{I}_y\mathbf{S}_z$, $2i\mathbf{I}_x\mathbf{S}_y$, $-2\mathbf{I}_y\mathbf{S}_y$, $2\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z$, $2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_x$, $2i\mathbf{I}_y\mathbf{S}_x$, $2i\mathbf{I}_z\mathbf{S}_y$, $2\mathbf{I}_z\mathbf{S}_x$, $i\mathbf{S}_y$, $\mathbf{S}_x$, $\mathbf{S}_z$, $\mathbf{1}$.

При этом $\mathbf{I}_k = \mathbf{I}_k(A)$, $\mathbf{S}_k = \mathbf{I}_k(X)$.

В этом базисе матрицы всех супероператоров симметричны

$$\mathfrak{R}_{kl} = \mathfrak{R}_{lk}. \tag{П1}$$

II. а) Матричные элементы равновесного оператора плотности σ_0 в симметричном базисе:

$$\sigma_{0k} = \begin{cases} -q\omega_{0A}, & k=1. \\ -\dfrac{1}{2}qI, & k=8. \\ -q\omega_{0X}, & k=15. \\ \dfrac{1}{4}, & k=16. \\ 0 & \text{при остальных значениях } k. \end{cases} \tag{П2}$$

Здесь $I = 2\pi J$.

б) Матричные элементы супероператора $\mathfrak{R}$ в симметричном базисе:

$$\mathfrak{R}_{kk} = \begin{cases} -\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{1}{T_1} + \dfrac{1}{T'_1}\right), & k=1, 15. \\ -\dfrac{1}{T_2}, & k=2,\ 3,\ 4,\ 5,\ 11,\ 12,\ 13,\ 14. \\ -\dfrac{1}{T_3}, & k=6,\ 7,\ 9,\ 10. \\ -\dfrac{1}{T_5}, & k=8. \\ 0, & k=16. \end{cases} \tag{П3}$$

$$\mathfrak{R}_{kl} = \begin{cases} -\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T'_1}\right), & (kl) = (1\,15). \\ -\dfrac{1}{T_4}, & (kl) = (6\,10),\ (7\,9). \\ 0 & \text{при остальных значениях } k,\ l. \end{cases} \tag{П4}$$

При этом $(kl) = (mn)$ означает $k = m$, $l = n$.
Кроме того,

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{T_1}=\Re_{1144}-\Re_{1111}=\Re_{4411}-\Re_{4444}=\frac{5}{2}\cdot 2\tau_C a^2 f,\\
&\frac{1}{T'_1}=\Re_{2233}-\Re_{2222}=\Re_{3322}-\Re_{3333}=\frac{5}{6}\cdot 2\tau_C a^2 f,\\
&\frac{1}{T_2}=-\Re_{1212}=-\Re_{1313}=-\Re_{2424}=-\Re_{3434}=\frac{17}{12}\cdot 2\tau_C a^2 f,\\
&\frac{1}{T_3}=-\frac{1}{2}(\Re_{1414}+\Re_{2323})=\frac{13}{12}\cdot 2\tau_C a^2 f,\\
&\frac{1}{T_4}=-\frac{1}{2}(\Re_{1414}-\Re_{2323})=\frac{5}{12}\cdot 2\tau_C a^2 f,\\
&\frac{1}{T_5}=\Re_{1144}=1\cdot 2\tau_C a^2 f.
\end{aligned}
\tag{П5}
$$

Релаксационные коэффициенты вычислены по формулам

$$\Re_{aa'bb'}=\frac{1}{2}J_{aba'b'}+\frac{1}{2}J_{a'b'ab}-\delta_{a'b'}\frac{1}{2}\sum_c J_{cbca}-\delta_{ab}\frac{1}{2}\sum_c J_{cb'ca'},$$

$$J_{aba'b'}=2\tau_C\sum_q\langle|F^q|^2\rangle\langle a|\mathbf{A}^q|b\rangle\langle a'|\mathbf{A}^q|b'\rangle.$$

$\mathbf{A}^q$, F^q соответствуют [10] и

$$a=-\frac{3}{2}\gamma_A\gamma_X\hbar,$$

$$\langle|F^0|^2\rangle:\langle|F^1|^2\rangle:\langle|F^2|^2\rangle=6:1:4,\quad \langle|F^1|^2\rangle=f.$$

в) Матричные элементы суперoccператоров $\mathfrak{L}_T$ и $\mathfrak{L}_{0T}$ в симметричном базисе:

$$\mathfrak{L}_{Tkk}=0,\quad k=1,\ 2,\ \ldots,\ 16. \tag{П6}$$

$$
\mathfrak{L}_{Tkl}=\begin{cases}
-h_A, & (kl)=(1\ 3),\ (5\ 8),\ (7\ 11),\ (10\ 12).\\
\delta_A, & (kl)=(2\ 3),\ (4\ 5),\ (6\ 7),\ (9\ 10).\\
\frac{1}{2}I, & (kl)=(2\ 5),\ (3\ 4),\ (11\ 14),\ (12\ 13).\\
\delta_X, & (kl)=(6\ 9),\ (7\ 10),\ (11\ 12),\ (13\ 14).\\
-h_X, & (kl)=(4\ 6),\ (5\ 7),\ (8\ 11),\ (13\ 15).\\
0 & \text{при остальных значениях } k,\ l.
\end{cases}
\tag{П7}
$$

Здесь

$$\delta_A=\omega_{0A}+\omega_1,$$
$$\delta_X=\omega_{0X}+\omega_1.$$

Матричные элементы суперoператора $\mathfrak{L}_{0T}$ получаются из (П6), (П7) с учетом $h_A = h_X = 0$.

III. Матричные элементы супероператора $e^{T(-i\mathfrak{L}_{0T}+\Re)}$ в симметричном базисе:

$$[e^{T(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})}]_{kk}=\begin{cases}\frac{1}{2}(e^{-T/T_1}+e^{-T/T'_1}), & k=1,\ 15.\\ e^{-T/T_2}\cos\alpha_A\cos\beta, & k=2,\ 3,\ 4,\ 5.\\ e^{-T/T_3}\cos\alpha_A\cos\alpha_X, & k=6,\ 7,\ 9,\ 10.\\ e^{-T/T_5}, & k=8.\\ e^{-T/T_2}\cos\alpha_X\cos\beta, & k=11,\ 12,\ 13,\ 14.\\ 1, & k=16.\end{cases} \tag{П8}$$

$$[e^{T(-i\mathfrak{L}_{0T}+\mathfrak{R})}]_{kl}=\begin{cases}\frac{1}{2}(e^{-T/T_1}-e^{-T/T'_1}), & (kl)=(1\ 15).\\ -ie^{-T/T_2}\sin\alpha_m\cos\beta, & (kl/m)=(2\ 3/A),\ (4\ 5/A),\\ & (11\ 12/X),\ (13\ 14/X).\\ -e^{-T/T_2}\sin\alpha_m\sin\beta, & (kl/m)=(2\ 4/A),\ (3\ 5/A),\\ & (11\ 13/X),\ (12\ 14/X).\\ -ie^{-T/T_2}\cos\alpha_m\sin\beta, & (kl/m)=(2\ 5/A),\ (3\ 4/A),\\ & (11\ 14/X),\ (12\ 13/X)\\ -ie^{-T/T_3}\sin\alpha_A\cos\alpha_X, & (kl)=(6\ 7),\ (9\ 10).\\ -ie^{-T/T_3}\cos\alpha_A\sin\alpha_X, & (kl)=(6\ 9),\ (7\ 10).\\ -e^{-T/T_3}\sin\alpha_A\sin\alpha_X, & (kl)=(6\ 10),\ (7\ 9).\\ 0 & \text{при остальных значениях } k,\ l\end{cases} \tag{П9}$$

Здесь $(kl/m)=(np/r)$ также означает $k=n$, $l=p$, $m=r$.

$$\beta=\frac{1}{2}TI; \quad \alpha_m=T\delta_m; \quad m=A, X.$$

IV. Матричные элементы супероператора $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ в симметричном базисе в случае неселективных импульсов:

$$[e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}]_{kk}=\begin{cases}\cos\gamma\cos\gamma_1+(-1)^k\sin\nu\sin\gamma\sin\gamma_1, & k=1,\ 3,\ 4,\ 6.\\ 1-\cos^2\nu\sin^2\gamma_1, & k=2,\ 14.\\ \cos^2\gamma-\sin^2\gamma_1, & k=5,\ 11.\\ \cos^2\gamma-\sin^2\nu\sin^2\gamma_1, & k=7,\ 8.\\ 1, & k=9,\ 16.\\ \cos\gamma\cos\gamma_1-(-1)^k\sin\nu\sin\gamma\sin\gamma_1, & k=10,\ 12,\ 13,\ 15.\end{cases} \tag{П10}$$

$$[e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}]_{kl}=\begin{cases}i[\sin\gamma\cos\gamma_1+m\sin\nu\cos\gamma\sin\gamma_1], & (kl/m)=(1\ 3/1),\\ & (4\ 6/-1),\ (10\ 12/1),\\ & (13\ 15/-1).\\ \cos\nu\sin\gamma\sin\gamma_1, & (kl)=(1\ 4),\ (3\ 6),\\ & (10\ 13),\ (12,\ 15).\\ -i\cos\nu\cos\gamma\sin\gamma_1, & (kl)=(1\ 6),\ (3\ 4),\\ & (10\ 15),\ (12\ 13).\\ mi\frac{1}{2}\cos\nu\sin2\gamma_1, & (kl/m)=(2\ 5/-1),\\ & (2\ 11/1),\ (5\ 14/1),\\ & (11\ 14/-1).\\ m\frac{1}{2}\cos2\nu\sin^2\gamma_1, & (kl/m)=(2\ 7/-1),\\ & (2\ 8/1),\ (7\ 14/1),\\ & (8\ 14/-1).\\ i\frac{1}{2}[\sin2\gamma-m\sin\nu\sin2\gamma_1], & (kl/m)=(5\ 7/1),\\ & (5\ 8/-1),\ (7\ 11/-1),\\ & (8\ 11/1).\\ \cos^2\nu\sin^2\gamma_1, & (kl)=(2\ 14).\end{cases}$$

$$\begin{cases} \cos^2\gamma-\cos^2\gamma_1, & (kl)=(5\ 11).\\ -(\sin^2\gamma-\sin^2\nu\sin^2\gamma_1), & (kl)=(7\ 8).\\ 0 & \text{при остальных значениях } k,\ l. \end{cases} \tag{П11}$$

При этом

$$\gamma=\tau h=\tau\frac{1}{2}(h_A+h_X);\quad \gamma_1=\tau h_1=\tau\frac{1}{2}\sqrt{(h_A-h_X)^2+\frac{1}{4}I^2};$$

$$\nu=\arctan\frac{h_A-h_X}{\frac{1}{2}I}.$$

V. Матричные элементы супероператора $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ в симметричном базисе в случае импульсов, прямо воздействующих на переходы одного ядра:

$$[e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}]_{kk}=\begin{cases} 1, & k=1,\ 12,\ 14,\ 16.\\ \cos\delta_A\tau, & k=2,\ 3,\ 9,\ 10.\\ \cos\delta_A\tau\cos h_X\tau, & k=4,\ 5,\ 6,\ 7.\\ \cos h_X\tau, & k=8,\ 11,\ 13,\ 15. \end{cases} \tag{П12}$$

$$[e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}]_{kl}=\begin{cases} -i\sin\delta_A\tau, & (kl)=(2\ 3),\ (9\ 10).\\ -i\sin\delta_A\tau\cos h_X\tau, & (kl)=(4\ 5),\ (6\ 7).\\ i\cos\delta_A\tau\sin h_X\tau, & (kl)=(4\ 6),\ (5\ 7).\\ \sin\delta_A\tau\sin h_X\tau, & (kl)=(4\ 7),\ (5\ 6).\\ i\sin h_X\tau, & (kl)=(8\ 11),\ (13\ 15).\\ 0 & \text{при остальных значениях } k,\ l. \end{cases} \tag{П13}$$

VI. Матричные элементы супероператора $e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}$ в симметричном базисе в случае импульсов, прямо воздействующих на один переход:

$$[e^{-i\tau\mathfrak{L}_T}]_{kk}=\begin{cases} 1, & k=1,\ 16.\\ \cos\theta\left[\cos\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\lambda}{2}+\cos\nu\sin\frac{\gamma}{2}\sin\frac{\lambda}{2}\right], & k=2,\ 3,\ 4,\ 5.\\ \cos\theta\left[\cos\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\lambda}{2}-\cos\nu\sin\frac{\gamma}{2}\sin\frac{\lambda}{2}\right], & k=6,\ 7,\ 9,\ 10.\\ \frac{1}{2}[1+\cos^2\nu+\sin^2\nu\cos\gamma], & k=8,\ 15.\\ \frac{1}{2}[\cos\gamma+\cos\lambda], & k=11,\ 13.\\ \frac{1}{2}[\sin^2\nu+\cos^2\nu\cos\gamma+\cos\lambda], & k=12,\ 14, \end{cases} \tag{П14}$$

$$\begin{cases} -i\sin\theta\left[\cos\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\lambda}{2}+\right. \\ \left.+m\cos\nu\sin\frac{\gamma}{2}\sin\frac{\lambda}{2}\right], & (kl/m)=(23/1),\ (45/1),\ (67/-1),\ (9\ 10/-1).\\ \sin\theta\left[\cos\frac{\gamma}{2}\sin\frac{\lambda}{2}+\right. & (kl/m)=(24/-1), \end{cases}$$

$$
[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau\Omega_T}]_{kl}=\left|\begin{array}{ll}
+m\cos\nu\sin\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\lambda}{2}\Big], & (35/-1),\ (6\ 10/1),\ (7\ 9/1). \\
-\mathrm{i}\cos\theta\Big[\cos\frac{\gamma}{2}\sin\frac{\lambda}{2}+ & (kl/m)=(25/-1), \\
+m\cos\nu\sin\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\lambda}{2}\Big], & (34/-1),\ (6\ 9/1),\ (7\ 10/1). \\
-\mathrm{i}\sin\nu\sin\frac{\gamma}{2}\sin\theta\sin\frac{\lambda}{2}, & (kl)=(26),\ (37),\ (4\ 10),\ (5\ 9). \\
\sin\nu\sin\frac{\gamma}{2}\cos\theta\sin\frac{\lambda}{2}, & (kl)=(27),\ (36),\ (49),\ (5\ 10). \\
\sin\nu\sin\frac{\gamma}{2}\sin\theta\cos\frac{\lambda}{2}, & (kl)=(29),\ (3\ 10),\ (4\ 7),\ (5\ 6). \\
\mathrm{i}\sin\nu\sin\frac{\gamma}{2}\cos\theta\cos\frac{\lambda}{2}, & (kl)=(2\ 10),\ (3\ 9),\ (4\ 6),\ (5\ 7).\quad (\text{П}15) \\
m\mathrm{i}\frac{1}{2}\sin\nu\sin\gamma, & (kl/m)=(8\ 11/1),\ (8\ 13/-1),\ (11\ 15/-1),\ (13\ 15/1). \\
m\frac{1}{4}\sin2\nu(1-\cos\gamma), & (kl/m)=(8\ 12/1),\ (8\ 14/-1),\ (12\ 15/-1),\ (14\ 15/1). \\
\frac{1}{2}\sin^2\nu(1-\cos\gamma), & (kl)=(8\ 15). \\
-\mathrm{i}[\cos\nu\sin\gamma-\sin\lambda], & (kl)=(11\ 12),\ (13\ 14). \\
\frac{1}{2}[\cos\gamma-\cos\lambda], & (kl)=(11\ 13). \\
\mathrm{i}[\cos\nu\sin\gamma-\sin\lambda], & (kl)=(11\ 14),\ (12\ 13). \\
-\frac{1}{2}[\sin^2\nu+\cos^2\nu\cos\gamma-\cos\lambda], & (kl)=(12\ 14). \\
0 & \text{при остальных значениях } k,\ l.
\end{array}\right. \qquad (\text{П}15)
$$

При этом

$$
\nu=\arctan\frac{h_X}{\delta};\quad \gamma=\tau h=\tau\sqrt{\delta^2+h_X^2};\quad \theta=\tau\delta_A;\quad \lambda=\tau(I+\delta).
$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ernst R. R., Anderson W. A., Rev. Sci. Instr., 37, 93 (1966).
2. Vold R. L., Waugh J. S., Klein M. P., Phelps D. E., J. Chem. Phys., 48, 3831 (1968).
3. Freeman R., Hill H. D. W., J. Chem. Phys., 53, 4103 (1970).
4. Freeman R., Hill H. D. W., J. Chem. Phys., 54, 3367 (1971).
5. Lalanne P., Andrieux A., Lemanceau B., Lussan C., Ber. Bunsenges. phys. Chem., 75, 275 (1971).
6. Jones D. E., J. Magn. Resonance, 6, 191 (1971).
7. Ernst R. R., Proc. First Specialized "Colloque Ampère". Kraków, 1973.
8. Schäublin S., Höhener A., Ernst R. R., to be published.
9. Кундла Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 22, 267 (1973).
10. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963.

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/IV 1974

E. KUNDLA

AX SÜSTEEMI TMR SPEKTRITEST FOURIER' SPEKTROSKOOPIAS

Artiklis kasutatakse *AX* süsteemi spektrite uurimiseks Wangsnessi-Blochi-Redfieldi kineetilisele võrrandile baseeruvat TMR Fourier' spektrite teooriat [Кундла Э., Изв. АН ЭССР. Физ. Матем. 22, 267 (1973)]. Leitakse vajalike superoperaatorite ligikaudsed maatriksid juhtudeks, kui süsteemi häiritakse mitteselektiivsete impulssidega, impulssidega, mis otseselt mõjutavad ühe tuuma üleminekuid, või impulssidega, mis otseselt mõjutavad ühte üleminekut. Arvestatakse ainult diipol-diipolset relaksatsioonimehhanismi. Saadud superoperaatorite rakendamisel impulsside jadale $180^\circ - T - 90^\circ$ ilmneb, et joonte amplituudid sõltuvad intervallist T eksponentsiaalselt ainult küllalt lühikeste mitteselektiivsete impulsside puhul. Ülejäänud juhtudel sisaldab amplituudide mitteeksponentsiaalne sõltuvus T-st vastavalt kahte ja kolme relaksatsioonikonstanti.

E. KUNDLA

ON THE FOURIER TRANSFORM NMR SPECTRUM OF *AX* SYSTEM

The theory of FT NMR spectrum [Кундла Э., Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 22, 267 (1973)], based on the Wangsness-Bloch-Redfield kinetic equation, is used for investigating the spectrum of AX system. The approximate forms of matrices of all superoperators required for calculations in cases of nonselective rf pulses, pulses disturbing transitions of one nucleus, and pulses disturbing one transition only, are obtained. Only the dipole-dipole mechanism of relaxation is taken into account. It is shown by using the obtained superoperators with series of $180^\circ - T - 90^\circ$ pulses that the amplitudes of the observed lines depend on T exponentially only in the case of short nonselective pulses. In the rest of the cases the formula for the nonexponential dependence of amplitudes of T contains correspondingly two or three coefficients of relaxation.